

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Etude expérimentale et numérique du comportement  
viscoplastique des polymères à l'échelle nanométrique par nano-  
indentation instrumentée**

BOULMAIZ El Mahdi

MIMOUNI Asma

Sous la direction de :

Dr. A.MOKHTARI & Dr. A.KASSER

Présenté et soutenu publiquement le 06 juillet 2019

**Composition du Jury**

Président	M.LARIBI	Professeur	ENP
Examineur	M.CHITROUB	Professeur	ENP
Examineur	M.DJEGHLAL	Professeur	ENP
Promoteurs	A.KASSER	Docteur	ENP
	A.MOKHTARI	Docteur	CRTI

ENP 2019



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Etude expérimentale et numérique du comportement  
viscoplastique des polymères à l'échelle nanométrique par nano-  
indentation instrumentée**

BOULMAIZ El Mahdi

MIMOUNI Asma

Sous la direction de :

Dr.A.MOKHTARI & Dr.A.KASSER

Présenté et soutenu publiquement le 29 juin 2019

**Composition du Jury**

Président	M.LARIBI	Professeur	ENP
Examineur	M.CHITROUB	Professeur	ENP
Examineur	M.DJEGHLAL	Professeur	ENP
Promoteurs	A.KASSER	Docteur	ENP
	A.MOKHTARI	Docteur	CRTI

ENP 2019

## **DEDICACES**

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes chers parents, pour tous les sacrifices qu'ils ont faits et tous le soutien qu'ils ont offert tout au long de mes études. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A mon frère, pour ses encouragements, qu'il trouve ici l'expression de ma haute gratitude*

*A tous les membres de ma famille*

*A tous mes amis*

*BOULMAIZ El Mahdi*

## **DEDICACES**

*A mes chers parents, pour tous les sacrifices qu'ils ont faits et tous le soutien qu'ils ont offert tout au long de mes études. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A tous les membres de ma famille, pour leurs encouragements, qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude*

*A tous mes amis*

*MIMOUNI Asma*

## REMERCIEMENTS

*Nous remercions, en premier lieu, notre Seigneur et créateur Dieu le clément et miséricordieux qui a bien voulu nous donner la force et le courage pour effectuer le présent travail.*

*Nous sommes sincèrement reconnaissants envers nos deux promoteurs Dr. A.MOKHTARI et Dr. A.KASSER de nous avoir encadré et nous tenons à les remercier pour leur nombreux conseils.*

*Nous remercions également Pr. M.LARIBI pour avoir accepté de présider notre jury de soutenance.*

*Nous remercions Pr. M.CHITROUB et Pr. M. Djeghlal d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi Dr. Nabil KHERROUBA et l'ensemble du personnel du Centre de Recherche en Technologies Industrielles*

*MIMOUNI Asma*

*BOULMAIZ El Mahdi*

## ملخص

غالبًا ما يستخدم اختبار المسافة البادئة المعيارية لقياس الصلابة، أو معامل يونغ، باستخدام بروتوكول اختبار بسيط نسبيًا (على سبيل المثال، شحنة يتبعها تفريغ). إن تحليل قياسات المسافة البادئة النانوية التي تم جمعها على البوليمرات باستخدام طريقة أوليفر وفار لا يجعل من الممكن تقييم معامل يونغ بشكل صحيح. إن معامل المرونة المقدر أعلى بعدة مرات من القيمة الصحيحة، هذا الذي يعرقل إمكانية الوصف المحلي للخصائص الميكانيكية للبوليمرات. لهذا يتم إجراء تحليل متعمق لتأثير اللزوجة في هذا العمل. ويتم كذلك اقتراح طريقة جديدة لتحديد منطقة تأثير اللزوجة واستخراج معامل المرونة للبوليمرات. الكلمات المفتاحية: اللزوجة ، المسافة البادئة النانوية ، البوليمرات ، معامل يونغ.

## Abstract

The instrumented indentation test is often used to measure the hardness, H or Young's modulus, E, using a relatively simple test protocol (i.e. a charge followed by a discharge). The analysis of the Nano indentation measurements collected on polymers using the Oliver and Pharr method does not make it possible to correctly evaluate the Young's modulus. The estimated modulus of elasticity is several times greater than the appropriate one, this compromises the possibility of local characterization of polymers. An in-depth analysis of the influence of viscosity is attempted in this work. A new approach is proposed to delimit the area of influence of the viscosity and extract only the elastic contact that can be used to measure the Young's modulus of the polymers.

**Keywords:** viscoelasticity, viscoplasticity, nano-indentation, polymers, Young's modulus.

## Résumé

L'essai d'indentation instrumentée est souvent utilisé pour mesurer la dureté, H ou le module de Young, E, à l'aide d'un protocole d'essai relativement simple (i.e. une charge suivie d'une décharge). L'analyse des mesures de nano-indentation collectées sur des polymères au moyen de la méthode d'Oliver et de Pharr ne permet pas d'évaluer correctement le module de Young. Le module d'élasticité estimé est plusieurs fois supérieur à celui qui convient, ce qui compromet la possibilité d'une caractérisation des polymères à l'échelle locale. Une analyse en profondeur de l'influence de la viscosité est tentée dans ce travail. Une nouvelle approche est proposée pour délimiter la zone d'influence de la viscosité et extraire seulement le contact élastique qui peut être utilisé pour mesurer le module de Young des polymères.

**Mots clés :** viscoélasticité, viscoplasticité, nano-indentation, polymères, module de Young.

# TABLES DES MATIERES

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale..... 15

## Partie I : Synthèse bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur les polymères

I.1	Introduction .....	19
I.2	Classification des polymères .....	21
I.2.1	Selon l'origine .....	21
I.2.2	Selon la nature chimique .....	21
I.2.3	Selon l'architecture .....	22
I.2.3.a	Polymères linéaires .....	22
I.2.3.b	Polymères ramifiés .....	23
I.2.3.c	Polymères réticulés .....	23
I.2.3.d	Polymères amorphes et polymères cristallisés .....	24
I.2.4	Selon le comportement thermique .....	25
I.3	Propriétés des polymères.....	26
I.3.1	Propriétés physiques .....	26
I.3.2	Propriétés thermiques .....	26
I.3.3	Propriétés mécaniques .....	27
I.3.3.a	Viscoélasticité .....	27
I.3.3.b	Limite élastique .....	27
I.3.3.c	Plasticité des polymères .....	29
I.4	Modélisation du comportement des polymères.....	30
I.4.1	Modèles mécaniques rhéologiques .....	30
I.4.1.a	Modèle de Maxwell.....	31

### Chapitre II : Méthode de nano-indentation instrumentée

II.1	Introduction .....	34
II.2	Essai de nano-indentation.....	35
II.3	Géométries d'indenteurs .....	39
II.3.1	Indenteur Berkovich .....	39

II.3.2	Indenteur sphérique .....	40
II.3.3	Indenteur conique .....	41
II.4	Méthodes de caractérisation à l'échelle nanométrique.....	42
II.4.1	Méthode de Dorner et Nix .....	42
II.4.2	Méthode de Field et Swain .....	44
II.4.3	Méthode d'Oliver et Pharr .....	48
II.4.4	Méthode de Feng & Ngan .....	53
II.5	Conclusion.....	53

## **Partie II : Etude expérimentale et numérique du comportement mécanique des polymères**

### **Chapitre III : Protocole expérimental**

III.1	Introduction .....	56
III.2	Matériaux utilisés .....	56
III.2.1	Polypropylène .....	56
III.2.2	Acide Polylactique.....	56
III.2.3	Polyéthylène Téréphtalate .....	57
III.2.4	Acrylonitrile Butadiène Styrène .....	57
III.3	Préparation de échantillons .....	58
III.3.1	Eprouvettes PP.....	58
III.3.2	Eprouvettes PLA.....	59
III.2.3	Eprouvettes PET .....	60
III.2.4	Eprouvettes ABS .....	60
III.4	Essais de nano-indentation .....	60
III.4.1	Principe de fonctionnement de l'indenteur.....	62
III.4.2	Execution de l'essai.....	63
III.4.3	Mode opératoire.....	63
III.4.4	Correspondance entre les échelles de duretés.....	63
III.5	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	64
III.5.1	Le système micro-levier-pointe : principales caractéristiques.....	65
III.5.2	Le système de détection.....	66
III.5.3	Le scanner et la céramique piézoélectrique .....	67
III.6	Logiciel Abaqus .....	67
III.6.1	Les modules du logiciel .....	68

## Chapitre IV : Etude du comportement des polymères à l'échelle locale

IV.1	Introduction .....	71
IV.2	Extraction des propriétés élastiques des polymères PP, PLA, ABS et PET .....	71
IV.3	Résultat de l'AFM.....	75
IV.4	Influence du temps de décharge .....	75
IV.5	Influence du temps de maintien à $F_m$ .....	77
IV.6	Extraction des paramètres viscoélastiques du Polypropylène.....	79
IV.6.1	Temps de maintien de 30s .....	80
IV.6.2	Temps de maintien de 300s .....	83
IV.6.3	Temps de maintien de 600s .....	84
IV.6.4	Temps de maintien de 900s .....	85
IV.7	Correction du module de Young avec la méthode de Feng & Ngan.....	87
IV.8	Nouvelle approche pour le calcul du Module de Young.....	88
IV.8.1	Essais simples avec temps de maintien .....	90
IV.8.2	Essai simples avec variation du temps de décharge .....	91
IV.8.3	Essais simples avec temps de maintien et variation du temps de décharge .....	92
IV.9	Simulation numérique .....	93
IV.10	Conclusion.....	95
	Conclusion générale .....	96
	Références bibliographiques .....	98
	Annexe 1 .....	101
	Annexe 2 .....	102
	Annexe 3 .....	104

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau IV. 1: Les paramètres du fluage à $t=30s$ .....	82
Tableau IV. 2: Les paramètres du fluage à $t=300s$ .....	83
Tableau IV. 3: Les paramètres du fluage à $t=600s$ .....	85
Tableau IV. 4: Les paramètres du fluage à $t=900s$ .....	86

## LISTE DES FIGURES

Figure. I. 1: Extraction du latex naturel. ....	19
Figure. I. 2: Polymères linéaires ; a) homopolymère, b) copolymère statistique, c) copolymère alterné, d) copolymère séquencé. ....	22
Figure. I. 3: (a) Homopolymère ramifié et (b) copolymère ramifié. ....	23
Figure. I. 4: Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.....	24
Figure. I. 5: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé. ....	25
Figure. I. 6: Les principaux groupes de polymères. ....	26
Figure. I. 7: Comportements typiques des polymères. ....	28
Figure. I. 8: Configuration du modèle de Maxwell.....	31
Figure. I. 9: Représentation graphique du test de fluage pour un matériau, dont le comportement peut être représenté par le modèle de Maxwell.....	32
Figure. I. 10: Représentation graphique du test de relaxation pour un matériau, dont le comportement peut être représenté par le modèle de Maxwell.....	32
Figure II. 1: Essai de micro dureté Vickers.....	35
Figure II. 2: Courbe charge –déplacement .....	36
Figure II. 3: Pour un cycle complet charge-décharge avec un indenteur sphérique : (a) schéma de l'indenteur et de la surface de l'échantillon. (b) courbe charge-déplacement correspondante pour un échantillon élasto-plastique montrant la fois la réponse à la charge et à la décharge .	37
Figure II. 4: Illustration schématique des définitions d'aire de contact développée et projetée lors d'un essai de nano-indentation.....	38
Figure II. 5: Géométrie d'une pointe d'indentation de type Berkovich et de l'empreinte résiduelle due à ce type d'indenteur.....	40
Figure II. 6: Géométrie d'une pointe d'indentation sphérique et de l'empreinte résiduelle due à ce type d'indenteur.....	41
Figure II. 7: Géométrie d'une pointe d'indentation conique et de l'empreinte résiduelle due à ce type d'indenteur. ....	42
Figure II. 8: Représentation schématique du processus d'indentation illustrant le recouvrement de déformation après décharge.....	43

Figure II. 9: Courbe de charge-décharge typique issue d'indentation, méthode de Doerner et Nix. ....	43
Figure II. 10: Représentation schématique d'une courbe typique de décharges partielles pour un matériau élasto-plastique.....	45
Figure II. 11: Représentation schématique d'une indentation réalisée à l'aide d'un indenteur sphérique et de l'empreinte résiduelle correspondante.....	46
Figure II. 12: Représentation schématique du processus d'indentation illustrant les différents déplacements considérés par la méthode d'Oliver et Pharr .....	49
Figure II. 13: Courbe de charge-décharge typique issue d'indentation, méthode d'Oliver et Pharr. ....	51
Figure III. 1: Eprouvette en Polypropylène.....	59
Figure III. 2: Eprouvette en PLA. ....	59
Figure III. 3: Eprouvette en PET.....	60
Figure III. 4: Eprouvette en ABS. ....	60
Figure III. 5: Dispositif de nano-indentation « Anton Paar ».....	61
Figure III. 6: Géométrie de l'indenteur Berkovich. ....	62
Figure III. 7: Schéma de principe d'un nano-indenteur et d'une courbe de nano-indentation. ....	62
Figure III. 8: Correspondances entre les échelles de dureté.....	64
Figure III. 9: (a) Microscope à force atomique AFM et (b) Schéma de principe du microscope à force atomique. ....	65
Figure III. 10: (a) schématique d'un microlevier, (b) Point triangulaire du microlevier et (c) Modèle (ressort) du levier AFM.....	66
Figure III. 11: Représentation schématique du photo-détecteur à quatre quadrants (A, B, C, D).....	67
Figure III. 12: Structure d'une analyse sous Abaqus. ....	68
Figure IV. 1: Courbes charge-décharge obtenues de l'essai de nano-indentation sur les polymères thermoplastiques ; (a) polypropylène, (b) PLA, (c) PET et (d) ABS. ....	72
Figure IV. 2: Cartographie de l'empreinte obtenue des mesures AFM pour la nano-indentation à $P_{max} = 100mN$ à la surface du polypropylène. ....	75
Figure IV. 3: Hystérésis d'indentation en fonction du temps de décharge. ....	76

Figure IV. 4: Déplacements sous maintien à la force maximale en fonction du temps ( $t_1=30s$ , $t_2=300s$ , $t_3=600s$ , $t_4=900s$ , $t_5=1200s$ ), obtenus des essais d'indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS.....	78
Figure IV. 5: Variation du module de Young en fonction des temps de maintien obtenue des essais de nano-indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS.....	79
Figure IV. 6: Schéma du modèle de Maxwell.....	80
Figure IV. 7: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps. ....	81
Figure IV. 8: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps. ....	83
Figure IV. 9: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps. ....	84
Figure IV. 10: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps. ....	86
Figure IV. 11: Comparaison des modules de Young obtenus par les deux méthodes d'Oliver & Pharr et de Feng & Ngan pour l'essai de nano-indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS. ....	87
Figure IV. 12: Représentation schématique de la sous-estimation de rayon de contact en présence du pile-up.....	88
Figure IV. 13: Illustration de l'analyse d'une courbe charge-déplacement pour le PP.....	89
Figure IV. 14: Courbes charge-décharge et variation du module de Young en fonction de la profondeur pour des essais simples.....	90
Figure IV. 15: Courbes charge-décharge et variation du module de Young en fonction de la profondeur pour différentes vitesses de décharge sans temps de maintien.....	91
Figure IV. 16: Courbes charge-décharge et variation du module de Young en fonction de la profondeur pour différentes vitesses de décharge avec temps de maintien. ....	92
Figure IV. 17: Maillage du polypropylène.....	94
Figure IV. 18: Evaluation des champs de contraintes de Von Mises.....	94
Figure IV. 19: Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation. ....	95

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Symbole</b>	<b>Description</b>
$\alpha$	Coefficient de Loubet
$\beta$	Angle d'attaque d'un indenteur conique
$\varepsilon_i$	Vecteur de déformations
$\varepsilon$	Déformation
$\varepsilon$	Constante géométrique pour le calcul de $h_c$ (O&P)
$\sigma$	Contrainte
$\sigma_y$	Limite d'élasticité (polymères)
$\sigma_i$	Vecteur de contraintes
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\nu_i$	Coefficient de Poisson de l'indenteur
$\omega$	Demi-angle d'ouverture d'un indenteur conique
$a$	rayon de contact
$A_d$	Aire de contact développé
$A_p$	Aire de contact projetée
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
AFM	Microscopie à force atomique
$E$	Module de Young
$E_r$	Module de Young réduit
$E_i$	Module de Young de l'indenteur
$F$	Force appliquée
$F_m$	Force appliquée maximale
$\dot{F}$	La vitesse de décharge
$G$	Module de cisaillement
$H$	Dureté

HM	Dureté Meyer
$h_m$	Profondeur de pénétration maximale
$h_p$	Profondeur de l'empreinte résiduelle
$h_c$	Profondeur de contact
$h_e$	Déplacement due à l'élasticité du matériau
$h_s$	Déplacement de la surface autour de l'indenteur
$\dot{h}$	Vitesse d'enfoncement de l'indenteur à la fin du maintien
K	Module d'élasticité isostatique
PP	Polypropylène
PLA	Acide polylactique
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
R	Rayon de l'indenteur
$R_r$	Rayon de l'empreinte résiduelle
S	Raideur
$S_e$	Raideur corrigée
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_f$	Température de fusion

## INTRODUCTION GENERALE

L'essai de l'indentation instrumentée (en particulier la nano-indentation) consiste à appliquer progressivement une charge sur la surface d'un matériau par le biais d'une pointe rigide (de type Berkovich, sphérique etc...). L'avantage de cette technique est de pouvoir mesurer simultanément la pénétration de cette pointe dans le matériau, en fonction de la charge appliquée, et de déterminer localement quelques propriétés mécaniques telles que le module de Young et la dureté du matériau. Ainsi, l'indentation instrumentée est devenue aujourd'hui une technique capitale dans la caractérisation mécanique des matériaux qu'ils soient métalliques ou non métalliques. Néanmoins, si le principe de la nano-indentation est simple, l'exploitation des données expérimentales en termes des paramètres intrinsèques reste complexe. En effet, les modèles de dépouillement des données sont généralement établis pour des matériaux avec des hypothèses de décharge élastique et d'indenteur rigide parfait.

La caractérisation mécanique des polymères à l'échelle nanométrique pourrait être un outil utile en science des polymères pour plusieurs raisons. Par exemple, la cartographie des propriétés mécaniques locales est possible sur des échantillons caractérisés par une variation de composition, ainsi que l'hétérogénéité induite par la solidification au cours du traitement ou la morphologie complexe des échantillons. La nano-indentation est un outil puissant à cette fin, mais la technique fait actuellement face à certains défis. Il est en effet tout à fait connu que les mêmes procédures utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques des métaux ou de la céramique ne permettent pas la mesure correcte des propriétés mécaniques des polymères [1]. Les raisons de ce problème se trouvent généralement dans l'empilement qui modifie la surface de contact par rapport à celle calibrée sur le matériau standard, ou dans la nature viscoélastique des polymères, qui influence la courbe de décharge et ne permet même pas dans de nombreuses circonstances son ajustement selon la procédure conventionnelle [2]. Pour cette dernière raison, par exemple, les chercheurs essayent généralement d'effectuer des nano-indentations à des taux de mesure élevés [3].

La partie de décharge d'une courbe de nano-indentation, c'est-à-dire un graphique de la décharge appliquée,  $F$ , par rapport à la profondeur de pénétration,  $h$ , est supposée montrer simplement le comportement élastique du matériau. Sneddon [4] a suggéré une solution pour la pénétration des corps rigides. Cette solution est caractérisée par des géométries simples, dans un demi-espace élastique dans la limite de la théorie classique de l'élasticité, c'est-à-dire des déformations réversibles. Oliver et Pharr[2]ont utilisé les relations de Sneddon pour

développer une procédure pour estimer le module de Young de l'échantillon à partir de la pente de la partie de décharge d'une courbe de force obtenue en indentant un matériau avec un pénétrateur conique en se basant sur l'hypothèse que le déchargement initial devrait être dominé par la reprise élastique. Cette procédure consiste en une double calibration pour estimer la conformité de la machine et la fonction de zone de contact à partir de la profondeur de contact. Des corrections apportées à la procédure Oliver et Pharr (O&P) pour un pénétrateur sphérique ont également été introduites par Field et Swain [5].

Ces modèles appliqués sur les polymères se trouvent confrontés à de sérieux problèmes, comme le comportement visqueux. Nous avons donc pour objectif d'effectuer une étude de ce comportement sur 4 polymères et le quantifier afin de trouver une nouvelle approche, relativement simple, permettant de déterminer avec plus de précision les propriétés mécaniques des polymères à l'échelle locale.

Pour répondre à cette problématique, le manuscrit est organisé en 4 chapitres

- Le premier chapitre donne un aperçu général sur les polymères, leur classification, leur comportement ainsi que sur les modèles rhéologiques
- Le second chapitre présente une synthèse sur l'avancé de la technique de nano-indentation instrumentée ainsi que sur les méthodes de calculs des propriétés mécaniques utilisées dans cette dernière.
- Le troisième chapitre est consacré au protocole expérimental dans lequel nous allons décrire les polymères étudiés (PP, PLA, PET et ABS), l'appareillage utilisé (nano-indenteur, AFM) et le logiciel de simulation(Abaqus).
- Le quatrième chapitre est consacré à l'exploitation des résultats obtenus, ainsi que les interprétations et une discussion sur ces résultats. Nous essayerons d'expliquer (ou de relier) les comportements du module de Young  $E$  et de la dureté  $H$  obtenus par changement du temps de maintien et de la vitesse de décharge ensuite nous proposons une nouvelle méthode de calcul pour obtenir des résultats du module de Young proche de ceux de la littérature. Enfin nous avons réalisé une simulation numérique de l'essai de nano-indentation qui confirme les résultats obtenus par la méthode proposée.

---

# Partie I

---

**Synthèse bibliographique**

---

# Chapitre I

---

**Généralités sur les polymères**

## I.1 Introduction

Dans le passé, des matériaux de base durable, comme la pierre, le bronze et le fer, ont déterminé la culture humaine mais également des matières plus éphémères telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans notre société. Pour répondre à la demande croissante de certains de ces matériaux et améliorer par la même occasion leurs précieuses propriétés, la science et l'industrie ont développé de nouveaux produits dont les matières plastiques qui présentent de nombreuses propriétés uniques, parfois inégalables.

Les premiers plastiques sont d'origine naturelle et des matières premières non fossiles (comme le pétrole). Le premier plastique qui fut manipulé par l'homme est le latex (figure I.1) La sève extraite de l'arbre d'origine américaine « *Castilla elastica* » est encore utilisée de nos jours. En effet la sève (latex), subissait deux transformations majeures : une purification suivie d'une solidification de la phase plastifiante. La purification, première étape de la transformation, consiste à séparer le latex en deux phases (phase aqueuse composée d'eau et une phase de polymère).



**Figure. I. 1: Extraction du latex naturel.**

Les matières plastiques sont légères mais robustes, ne rouillent pas, se brisent moins vite que d'autres matériaux et n'ont pas besoin d'être peintes. Elles sont résistantes aux intempéries et faciles à travailler, peuvent prendre n'importe quelle forme, faite sur mesure, et assurent une bonne isolation.

Les industries de la construction, de l'automobile, alimentaire et du matériel médical sont parmi les plus grands consommateurs de ces nouveaux matériaux. Les matières plastiques ont remplacé avantageusement en quantité les 'produits naturels' dans diverses applications, ce qui représente souvent un avantage pour l'environnement [6].

Avant de préciser les grandes familles de polymères, il est intéressant de rappeler la définition d'un polymère. Le terme « polymère » est défini comme un enchaînement d'unités structurales répétitives, l'unité de répétition dans le polymère étant le monomère, ce dernier est une molécule composée principalement de carbone et d'hydrogène. Le terme macromolécule, désignant de grandes molécules, est souvent utilisé pour désigner un enchaînement de monomères [7].

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux types de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle :

- La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Un oligomère constitué de moins de 30 unités, est d'abord généré, avant d'évoluer vers le stade de polymère. Cette voie de synthèse représente à elle seule plus de 90 % de la production mondiale des matières plastiques.
- La polymérisation par étapes connue aussi sous le nom de polycondensation, au cours de laquelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Elle représente moins de 10 % de la production mondiale des matières plastiques. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée : matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée, etc.

Une chaîne polymère est caractérisée par son degré de polymérisation, qui est le nombre de motifs monomères la constituant, et par sa masse molaire, qui est le produit de la masse molaire d'un motif par le nombre de motifs. Le polymère est alors caractérisé par sa

distribution de masses molaires et par ses masses molaires moyennes en nombre et en masse, respectivement définies par [8] :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{I.1})$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (\text{I.2})$$

où  $n_i$  est le nombre de macromolécules de masse molaire  $M_i$ .

## I.2 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres :

### I.2.1 Selon l'origine

On peut classer les polymères en trois groupes [9] :

- Les polymères naturels : sont issus des règnes végétal ou animal ex : cellulose, amidon, la soie naturel...etc.
- Les polymères artificiels : sont obtenus par modification chimique de polymère naturel ex : nitrocellulose.
- Les polymères synthétiques : totalement issus du génie de l'Homme.

### I.2.2 Selon la nature chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en :

- Homopolymères : qui ne possèdent qu'une seule unité.
- Copolymères : qui possèdent plusieurs unités.

### I.2.3 Selon l'architecture

Selon Tomalia [10], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles :

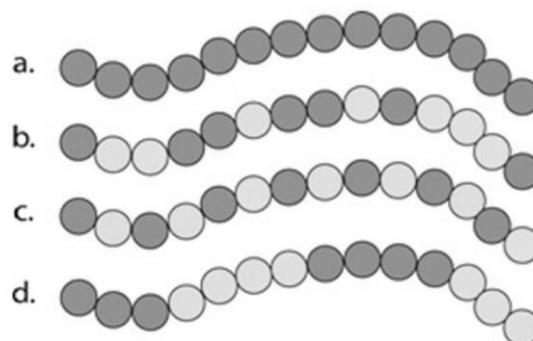
#### I.2.3.a. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le comportement du matériau devient rigide.

Lorsque la température est élevée, au voisinage de la température de fusion, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement visqueux (comportement viscoélastique/ou viscoplastique).

La température à laquelle se produit ce changement de comportement s'appelle la température de transition vitreuse.

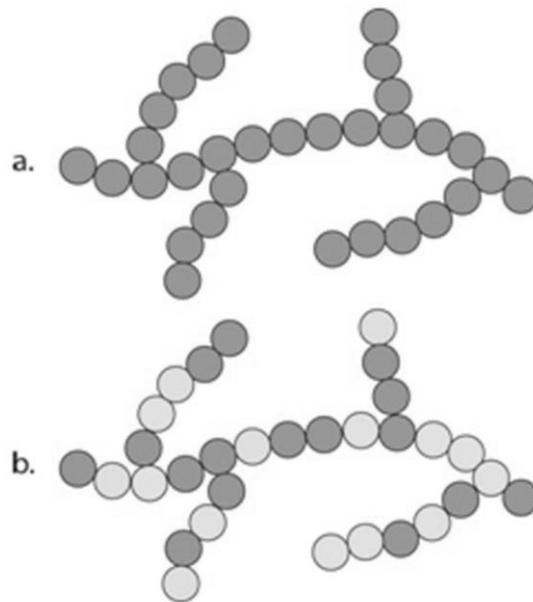
La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure I.2 donne différents exemples de polymères linéaires.



**Figure. I. 2: Polymères linéaires ; a) homopolymère, b) copolymère statistique, c) copolymère alterné, d) copolymère séquencé [11].**

### I.2.3.b. Polymères ramifiés

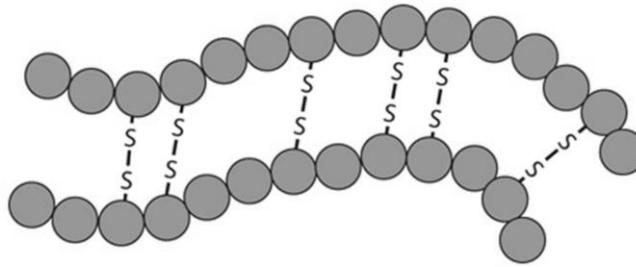
Un polymère ramifié est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes de chaînes. Des chaînes homo-polymériques ou co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure I.3). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.



**Figure. I. 3: (a) Homopolymère ramifié et (b) copolymère ramifié [11].**

### I.2.3.c. Polymères réticulés

Les polymères réticulés sont obtenus à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire (figure. I.4). Ils sont réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. Les liaisons chimiques sont formées suivant les différentes directions de l'espace (structure tridimensionnelle) au cours d'une polymérisation qui conduit à la formation d'un réseau.

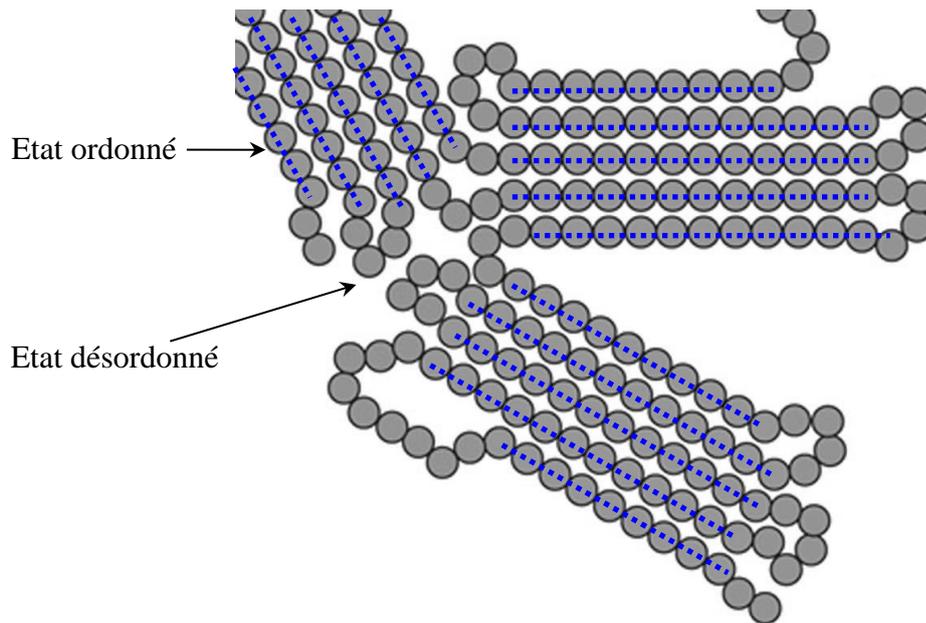


**Figure. I. 4: Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes [11].**

#### **I.2.3.d. Polymères amorphes et polymères cristallisés**

Les polymères amorphes sont des polymères composés de chaînes macromoléculaires pouvant être organisées de façon aléatoire dans l'espace. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Les polymères peuvent être complètement amorphes ou mélangés à la fois aux régions amorphes et cristallines (figure I.5). Les polymères amorphes possèdent des propriétés mécaniques et physiques très différentes en raison de leur structure et de leur température. En dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les polymères amorphes présentent des propriétés vitreuses, dures et cassantes. Au fur et à mesure que la température augmente, les polymères amorphes forment des liaisons croisées et présentent des propriétés élastiques.  $T_g$  est définie comme la température à laquelle le polymère devient mou en raison du mouvement moléculaire coordonné à longue distance. Le latex de caoutchouc naturel et le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) sont de bons exemples de polymères amorphes dont la  $T_g$  est inférieure à la température ambiante.



**Figure. I. 5: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [11].**

#### I.2.4 Selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types (figure I.6):

- Les thermoplastiques : ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes.
- Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo-durcies ou thermo-rigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.

- Les élastomères: ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [12].

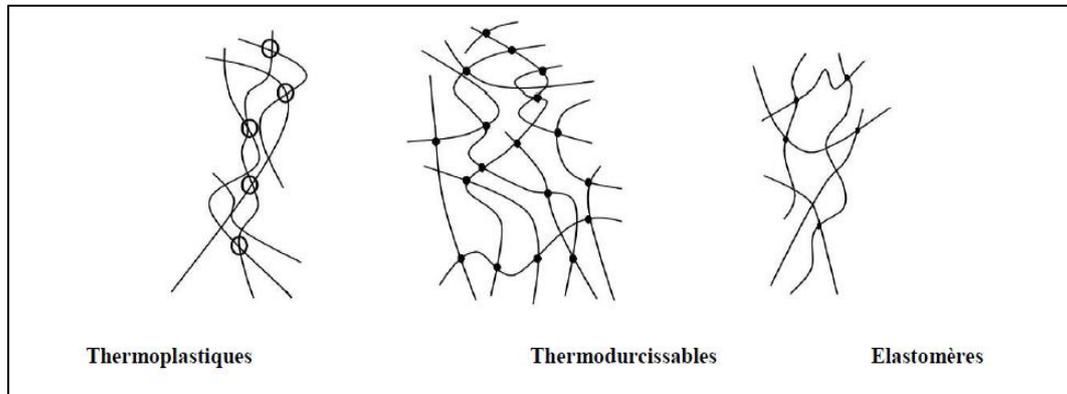


Figure. I. 6: Les principaux groupes de polymères [12].

### I.3 Propriétés des polymères

#### I.3.1. Propriétés physiques

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matériaux polymériques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

- La masse volumique : La masse volumique des polymères est peu élevée, c'est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.
- En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction/masse volumique), certains polymères sont en fait bien supérieurs à des matériaux métalliques.
- La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

#### I.3.2. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse " $T_g$ " et la température de fusion " $T_f$ " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion

importante autre que l'enchevêtrement. Les températures caractéristiques d'un seul et même polymère peuvent alors être classées de la façon suivante :

*Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.*

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [13].

### **I.3.3. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur. Autrement dit, est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé ? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs.

#### **I.3.3.a. Viscoélasticité**

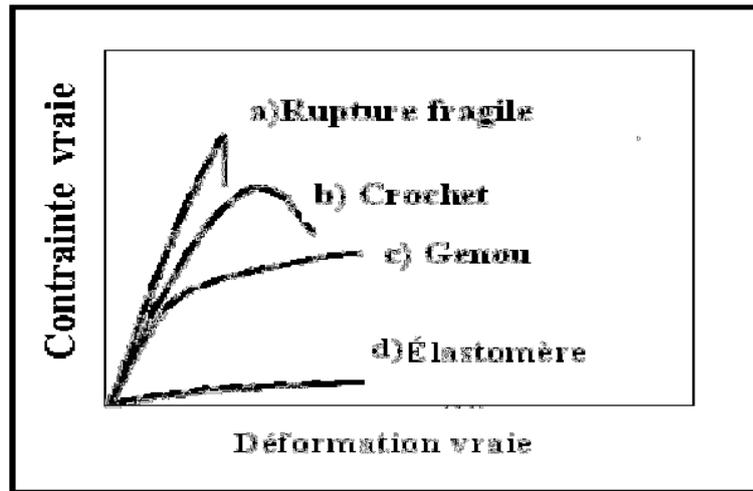
La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, faisant l'hypothèse que la viscoélasticité est linéaire, c'est à dire que le comportement du solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément, cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. D'une manière schématique on peut résumer le comportement viscoélastique en traçant la courbe de déformation en fonction du temps du solide élastique, du liquide visqueux et du corps viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à une charge constante.

#### **I.3.3.b. Limite élastique**

Certains polymères ne présentent pas de limite élastique évidente. C'est le cas des polymères fragiles pour lesquels l'échantillon rompt au cours du stade viscoélastique, ou bien des élastomères, caractérisés par leur comportement hyper-élastique. Lorsqu'une limite

élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cent, elle se manifeste :

- Soit sous la forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie ;
- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.



**Figure. I. 7: Comportements typiques des polymères [14].**

Le premier cas est appelé « crochet » (caractéristique de certains polymères amorphes), le second « genou » (polymères semi-cristallins en général ainsi que quelques polymères amorphes). L'amplitude du crochet est extrêmement sensible à l'histoire thermomécanique du matériau. En effet, il peut être entièrement supprimé par un cyclage plastique du matériau, tout en étant susceptible d'être restauré après un recuit à une température proche de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Il est en outre très sensible à la vitesse de sollicitation, pouvant ainsi disparaître dans le cas d'essais très lents. Cet adoucissement au seuil d'écoulement plastique ne peut être dû à un effet d'orientation et les causes de son apparition doivent être cherchées au niveau des modifications structurales plus fines. Ce maximum de contrainte est souvent choisi, par convention, comme seuil de plasticité. Dans le cas d'un genou, on choisit la limite élastique au point où la courbe s'écarte de la droite élastique initiale d'un pourcentage spécifié. Dans les deux cas, nous noterons  $\sigma_y$  la valeur de la limite élastique. De nombreux auteurs se sont intéressés à la limite élastique des polymères, tant en ce qui concerne ses aspects phénoménologiques (critères de plasticité) que son interprétation

microstructurale. En tout état de cause, une certaine ambiguïté subsiste au niveau de la limite élastique, la part de la déformation viscoélastique à recouvrance lente étant difficile à déterminer. La seule certitude est que, une fois passé le seuil que nous venons de définir, la déformation reste majoritairement irréversible à l'échelle du temps de l'essai.

### **I.3.3.c. Plasticité des polymères**

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micro-domaines déformés qui autorisent, suivant les matériaux, des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation.

La phase cristalline se comporte comme tout cristal à la différence que certain système de glissement sont interdits par la présence de la molécule qui est plus ou moins parallèle à un axe de la maille.

Cette plasticité des processus donne à la « plasticité » des polymères des caractéristiques que nous résumerons ici :

1. Forte sensibilité à la température et à la vitesse de sollicitation ; c'est-à-dire que le seuil est d'autant plus élevé que la vitesse est grande ou la température est basse,
2. L'existence de transition « ductile/fragile », car tous les processus de plasticité locaux ne conduisent pas à une même ductilité apparente, ces transitions seront visibles :
  - Soit en température ;
  - Soit en vitesse ;
  - Soit avec le mode de chargement, tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes de tenseur des contraintes ; ainsi le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement. Notons qu'un chargement triaxial peut fragiliser les polymères.
3. La dépendance des surfaces de charge avec le terme de pression hydrostatique ou, d'autre terme, la dépendance du seuil de plasticité envers le mode de sollicitation (plus élevé en compression qu'en traction par exemple).

4. L'existence de variation de volume en cours de déformation plastique, ce qui a une répercussion forte sur la modélisation du comportement des polymères.

Durant sa phase de déformation plastique, le polymère, peut être le siège d'un durcissement structural, associé à l'orientation moléculaire et à la texture du cristal (quand il existe) voir à la cristallisation induite par la déformation. Il peut être aussi le siège de processus d'endommagement [14].

## **I.4 Modélisation du comportement des polymères**

La construction des modèles de comportement non linéaire des matériaux comporte deux volets : l'étude des propriétés rhéologiques et la définition de la forme des équations pour un chargement tridimensionnel. La rhéologie, étude des écoulements, permet de relier les contraintes, les déformations, et leurs dérivées, et caractérise la nature des comportements. Certains comportements fondamentaux ont été identifiés. Chacun va se caractériser ici par une brique élémentaire. Les comportements les plus complexes se bâtissent ensuite à partir de celles-ci en formant des assemblages qui seront décrits dans ce qui suit. La conception d'un modèle complet nécessite enfin le choix d'une généralisation qui permet de passer de l'étude sous chargement uni-axial à celle des chargements multiaxiaux.

### **I.4.1. Modèles mécaniques rhéologiques**

Dans la plupart des cas il est très difficile de statuer sur une loi de comportement bien particulière quand on étudie un matériau. Pour les matériaux polymériques, par exemple, le comportement élastique dépend du temps avec lequel on effectue l'expérience. Les modèles analogiques appelés aussi modèles rhéologiques, représentent le comportement mécanique d'un polymère à l'état viscoélastique sous forme imagée. Ils donnent une représentation phénoménologique facilitant la compréhension de l'étude du comportement du matériau.

Ces modèles mécaniques ne permettent pas une interprétation au niveau du mouvement des molécules. Ils donnent seulement des représentations mathématiques du comportement viscoélastique. Citons par exemple le modèle de Maxwell.

### I.4.1.a. Modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell est constitué d'un ressort et d'un amortisseur assemblés en série (figure I.8). Il décrit le comportement viscoélastique d'un matériau fluide.



**Figure. I. 8: Configuration du modèle de Maxwell [15].**

Nous pouvons écrire les équations constitutives en contrainte (Équation I.3) et en déformation (Équation I.4) :

$$\sigma(t) = \eta_3 \frac{d\varepsilon_3(t)}{dt} = E_1 \cdot \varepsilon_1(t) \quad (\text{I.3})$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1(t) + \varepsilon_3(t) \quad (\text{I.4})$$

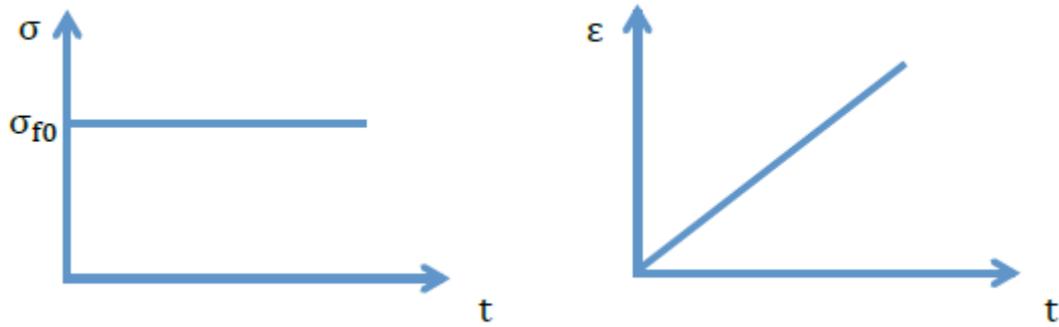
Avec  $\varepsilon_1(t)$  et  $\varepsilon_3(t)$  les déformations du ressort et de l'amortisseur à l'instant  $t$ , respectivement,  $\eta_3$  est la viscosité de l'amortisseur et  $E_1$  est l'élasticité du ressort. Nous pouvons en déduire l'équation d'opérateur, Équation (I.5), qui est la description mathématique du comportement d'un matériau répondant au modèle de Maxwell :

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{E_1}{\eta_1} \sigma(t) = E_1 \frac{d\varepsilon_1(t)}{dt} \quad (\text{I.5})$$

Lors d'un test de fluage,  $\sigma(t)$  est maintenue constante à  $\sigma_{f0}$ , on peut déduire que la déformation d'un matériau répondant à la loi de Maxwell doit être une droite (l'équation (I.6) et la figure I.9).

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_{f0}}{\eta_3} t + C \quad (\text{I.6})$$

avec  $C$  une constante



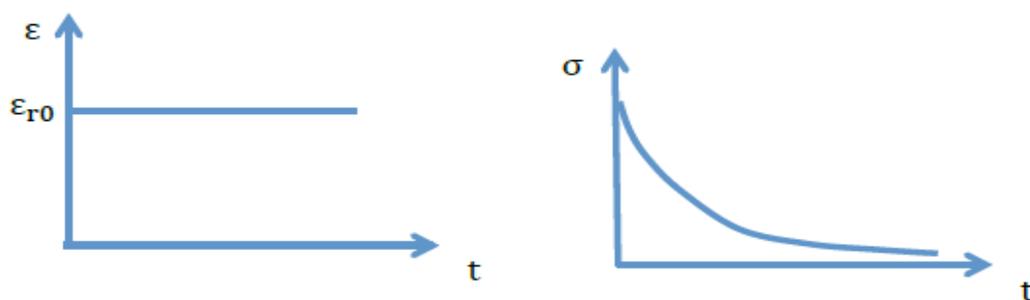
**Figure. I. 9: Représentation graphique du test de fluage pour un matériau, dont le comportement peut être représenté par le modèle de Maxwell [15].**

Lors d'un test de relaxation,  $\varepsilon(t)$  est maintenue constante à  $\varepsilon_{r0}$ , on peut déduire que la contrainte évolue exponentiellement avec un temps de relaxation  $\tau$  (l'équation (I.7) et la figure I.10). Le modèle de Maxwell peut simuler la relaxation de la contrainte.

$$\sigma(t) = C e^{-t/\tau_M} \quad (I.7)$$

avec  $\tau_M$  le temps de relaxation du modèle de Maxwell en s, calculé d'après l'équation (I.8)

$$\tau_M = \frac{\eta_3}{E_1} \quad (I.8)$$



**Figure. I. 10: Représentation graphique du test de relaxation pour un matériau, dont le comportement peut être représenté par le modèle de Maxwell [15].**

---

# Chapitre II

---

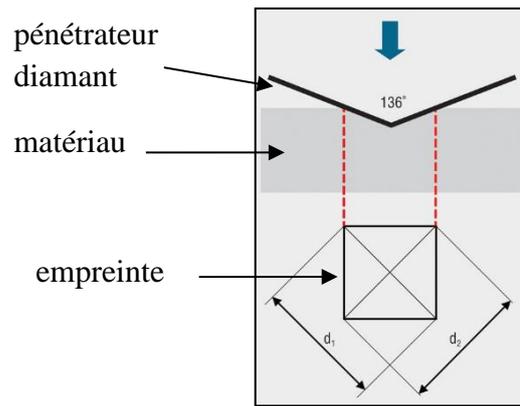
**Méthode de nano-indentation instrumentée**

## II.1 Introduction

Les tests de dureté sont un des moyens les plus utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau. Un test d'indentation conventionnel consiste à mesurer la résistance locale d'un matériau à la déformation plastique. La dureté n'est pas une propriété mécanique intrinsèque du matériau mais une grandeur conventionnelle. Il existe différentes conventions de tests dureté (Vickers, Brinell, Knoop, Rockwell...) basés sur le même principe consistant à enfoncer un poinçon (généralement en diamant) dans un milieu en appliquant un effort  $F$  connu, puis de le retirer après un certain temps. Après suppression de la charge, une empreinte résiduelle subsiste dans le matériau. La dureté conventionnelle (au sens de Vickers ou Brinell) est définie comme l'équivalent de la pression moyenne sous le pénétrateur diamant c'est à dire comme le rapport de l'effort maximal appliqué  $F_m$  sur l'aire de contact  $A$  donné par l'équation (II.1).

$$H = \frac{F_m}{A} \quad (\text{II.1})$$

Dans des tests de dureté et de micro dureté conventionnels (Vickers, Brinell), cette aire de contact développée est déterminée en mesurant les longueurs des deux diagonales ( $d_1$  et  $d_2$ ) d'une empreinte laissée dans le matériau de l'échantillon par l'introduction d'un pénétrateur diamant (figure II.1), Les diagonales de l'empreinte sont lues de manière optique afin de déterminer la dureté à partir d'une formule. Aux éventuelles erreurs dues à l'appareillage, vient donc s'ajouter une potentielle erreur de mesure de l'utilisateur, notamment lorsque la taille de l'empreinte devient trop faible pour être observée au microscope optique.



**Figure II. 1: Essai de micro dureté Vickers.**

Cependant, une empreinte de quelques microns de largeur est plus difficile à mesurer de façon optique. De plus, il devient nécessaire de mesurer la dureté non pas après le test, mais directement lors de l'essai lui-même, afin de déterminer les propriétés du matériau sous charge [16]. En effet, si on indente un caoutchouc qui est supposé très mou, l'empreinte après test disparaît. Par définition, la dureté du caoutchouc serait donc infinie, ce qui n'a pas de sens physique. C'est pour ces deux raisons que de nouvelles machines ont été créées il y a 40 ans. Avec ces appareils, la force verticale appliquée sur le pénétrateur diamant et son déplacement sont mesurés en continu lors de l'essai. Le déplacement est ensuite utilisé pour calculer la surface de l'empreinte sous charge, cette technique est nommée indentation instrumentée.

La nano-indentation instrumentée a été développée depuis les années 1980 du fait de l'apparition de nouveaux matériaux liés aux NEMS et MEMS (respectivement Nano et Micro Electro-Mechanical Systems), et notamment des films minces, requérant des profondeurs d'indentation très faibles.

## II.2 Essai de nano-indentation

La nano-indentation est un test d'indentation dans lequel la profondeur de pénétration est mesurée (en nanomètres) en continu lors de l'application de la charge. En dehors de l'échelle de déplacement, la caractéristique distinctive de la plupart des essais de nano-indentation est la mesure indirecte de la zone de contact (zone réelle où se fait le contact indenteur-matériau étudié). Dans les tests d'indentation classiques, la zone de contact est calculée à partir de mesures des dimensions de l'empreinte résiduelle à la surface de

l'échantillon après la décharge. Dans les essais de nano-indentation, la surface de contact est déterminée de façon indirecte à partir de la connaissance de la géométrie de l'indenteur et de la profondeur de pénétration.

Au cours d'un essai d'indentation instrumentée, la force ainsi que le déplacement de l'indenteur dans le matériau sont continûment enregistrés, puis représentés sur une courbe force-pénétration. Cette courbe d'indentation représente un cycle de charge-décharge, non superposées lorsque l'essai laisse une empreinte permanente en surface (figure II.2). La première partie est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur. Celle-ci se termine lorsque l'indenteur atteint sa charge maximale  $F_m$  ou sa pénétration maximale  $h_m$ . La deuxième partie représente la courbe de décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur. L'analyse d'un cycle permet d'obtenir un grand nombre d'informations. Certaines d'entre elles sont accessibles par simple lecture sur la courbe d'indentation : la profondeur de pénétration totale  $h_m$  et la profondeur de l'empreinte résiduelle  $h_p$  ( $h_p$  pour « permanent depth »).

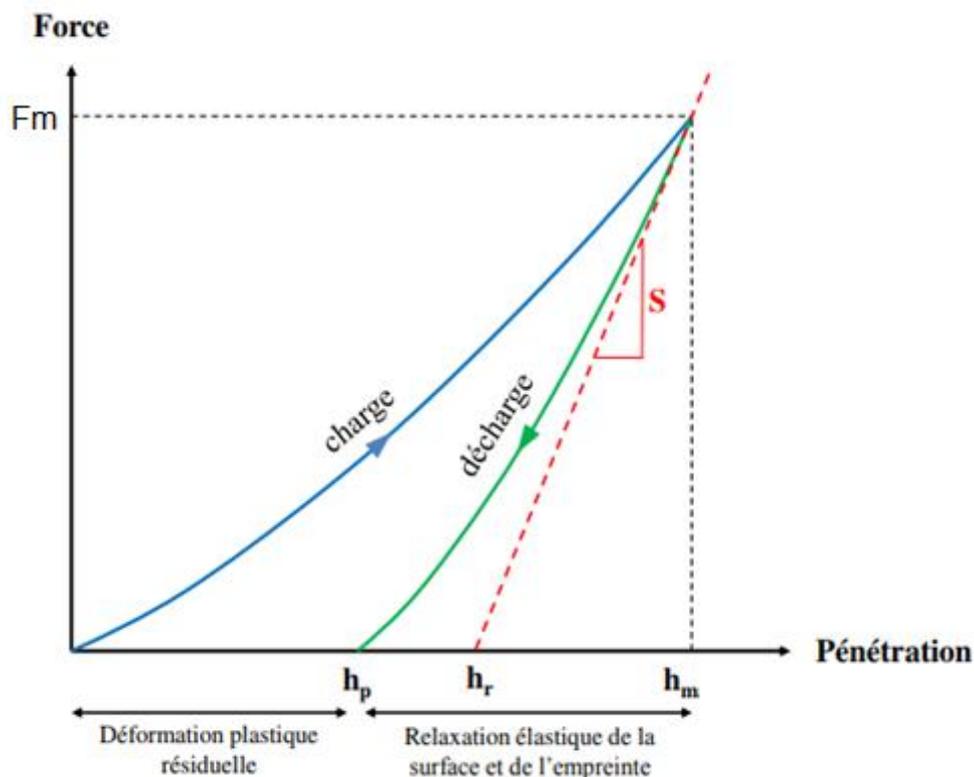
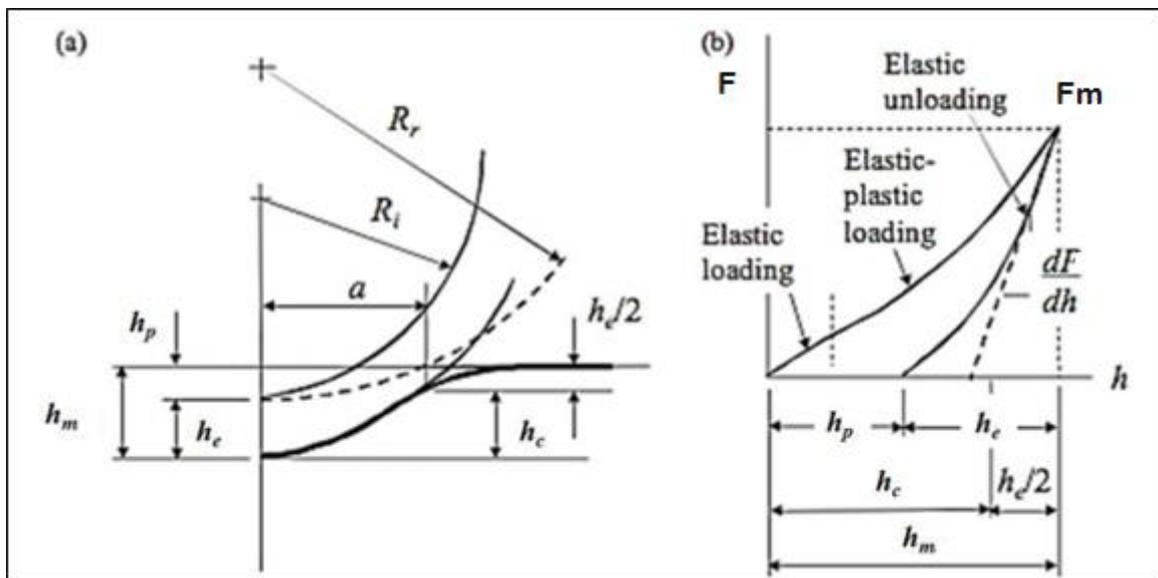


Figure II. 2: Courbe charge –déplacement [17].

D'autres données moins accessibles nécessitent une analyse plus approfondie de la courbe charge-déplacement. En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximale  $F_m$ , et en considérant l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, il est possible d'obtenir l'enfoncement  $h_r$ . A partir de la tangente à la courbe de décharge, nous pouvons aussi déterminer la raideur de contact  $S$  entre l'indenteur et l'échantillon. L'enfoncement de la ligne de contact par rapport à la surface initiale est désigné par  $h_s$ . La quantité  $h_m - h_p$  est la relaxation élastique totale à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte au cours de la décharge. Toute la difficulté réside dans la décorrélation de la relaxation ayant lieu sous l'empreinte de celle provenant de la relaxation de surface, c'est-à-dire qu'il s'agit de déterminer la profondeur sous contact ou profondeur vraie  $h_c$  à charge maximale.

$$h_c = h_m - h_s \text{ avec } h_s = \varepsilon \frac{F_m}{S} \quad (\text{II.2})$$

Ces données ont été reportées sur la figure II.3 pour un indenteur sphérique :

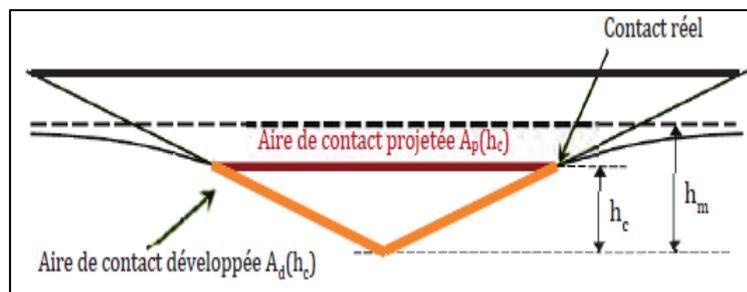


**Figure II. 3: Pour un cycle complet charge-décharge avec un indenteur sphérique : (a) schéma de l'indenteur et de la surface de l'échantillon. (b) courbe charge-déplacement correspondante pour un échantillon élasto-plastique montrant la fois la réponse à la charge et à la décharge [18].**

La détermination des propriétés mécaniques nécessite le calcul de l'aire de contact pour toute profondeur d'indentation  $h$ . Pour cela, la géométrie de la pointe d'indenteur doit être parfaitement définie comme une fonction de  $h$  (fonction d'aire). L'aire de contact peut être définie de deux façons, soit comme la surface de l'indenteur en contact avec l'échantillon (aire de contact développée  $A_d$ ), soit comme la surface correspondant à la projection de l'aire de contact développée sur la surface de l'échantillon (aire de contact projetée  $A_p$ ) (figure II.4).

En exprimant l'aire de contact en fonction de la profondeur maximale d'indentation  $h_m$  on est conduit à une surestimation de l'empreinte résiduelle, c'est pourquoi l'aire de contact est plus rigoureusement exprimée en fonction de  $h_c$ , la profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon.

On observe sur la figure II.4 une déflexion de la surface sous la charge d'indentation qui correspond à un phénomène d'enfoncement (ou « sink-in »).



**Figure II. 4: Illustration schématique des définitions d'aire de contact développée et projetée lors d'un essai de nano-indentation.**

La détermination précise de l'aire de contact réelle est fondamentale lors d'un essai de nano-indentation, car elle a une forte influence sur les calculs de dureté et de module d'indentation. Cela requiert une bonne connaissance de la géométrie de l'indenteur donnée par une méthode de calibration spécifique prenant en compte la déviation de la géométrie réelle de l'indenteur par rapport à celle de l'indenteur idéal (un exemple de telle calibration sera montré dans un prochain paragraphe).

Du fait des faibles efforts auxquels sont réalisés les essais nano-indentation, le déplacement total mesuré est la somme du déplacement de l'échantillon et de celui de l'indenteur. Cela induit que la raideur calculée lors des essais prend en compte la rigidité de l'échantillon et celle de la machine. C'est pourquoi la rigidité de la machine doit être un paramètre parfaitement connu.

De la même façon, le module  $E_r$  ainsi calculé est un module global comprenant l'élasticité de l'indenteur et celle du matériau testé. On définit donc en nano-indentation le module réduit  $E_r$  de la façon suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (\text{II.3})$$

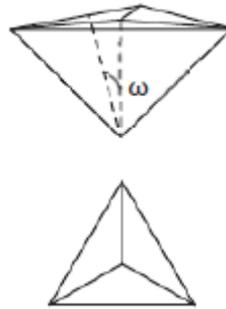
Où  $E_i$  et  $\nu_i$  sont respectivement les modules d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'indenteur (généralement en diamant). En supposant le coefficient de Poisson  $\nu_s$  de l'échantillon connu, il est donc possible de remonter au module d'indentation  $E_s$  du matériau (« s » faisant référence à « sample » ou « spécimen » en anglais, ce qui signifie éprouvette en français).

### II.3 Géométries d'indenteurs

L'indenteur est en général fabriqué en diamant du fait de la haute dureté et du haut module d'élasticité de ce matériau, ce qui permet d'éviter que la pointe soit endommagée par des phénomènes irréversibles tels que la plasticité durant l'essai. L'importance de la détermination exacte de la fonction d'aire a été évoquée plus tôt, or il faut noter que l'aire de contact dépend de la profondeur d'indentation mais aussi et surtout de la géométrie de la pointe.

#### II.3.1. Indenteur Berkovich

Un indenteur de type Berkovich est une pyramide à base triangulaire ayant la particularité d'avoir la même fonction d'aire, soit la même relation entre l'aire de contact projetée  $A_p$  et la profondeur de contact  $h_c$ , qu'un Vickers (figure II.5).



**Figure II. 5: Géométrie d'une pointe d'indentation de type Berkovich et de l'empreinte résiduelle due à ce type d'indenteur.**

Larsson et al [19] ont comparé grâce à une étude par éléments finis l'utilisation de pointes Berkovich et Vickers pour des calculs de dureté en nano-indentation instrumentée. Ils ont ainsi démontré que les deux types d'indenteur donnaient des résultats proches, ce qui valide l'utilisation de pointes Berkovich en nano-indentation. L'indenteur Berkovich est préféré à une pointe Vickers en indentation instrumentée car, à faible échelle, il est plus aisé de manufacturer une pyramide à base triangulaire qu'une pyramide à base carrée.

L'angle total de pointe  $\omega_T$  d'un indenteur Berkovich est de  $142,3^\circ$ , et  $\omega$ , l'angle entre l'axe de la pyramide et les 3 faces, est égal à  $65,3^\circ$ . L'aire de contact projetée s'écrit de la façon suivante :

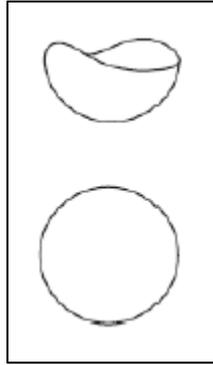
$$A_p = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \omega \quad (\text{II.4})$$

Ce qui donne, dans l'hypothèse d'un indenteur Berkovich parfait :

$$A_p = 324.5h_c^2 \quad (\text{II.5})$$

### II.3.2. Indenteur sphérique

Les indenteurs sphériques sont généralement préférés dans le cas de matériaux mous. Si l'effort appliqué est faible, ils produisent majoritairement des déformations élastiques (figure II.6). A plus fortes charges d'indentation, les déformations produites sont plutôt de type élasto-plastique, permettant l'étude de la plasticité ou de l'écrouissage dans la transition élastique-plastique.



**Figure II. 6: Géométrie d'une pointe d'indentation sphérique et de l'empreinte résiduelle due à ce type d'indenteur.**

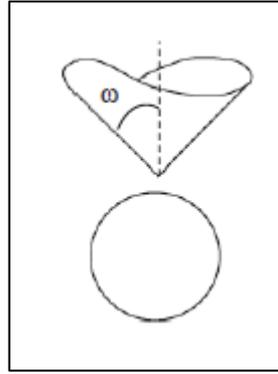
Leur fonction d'aire est simple, elle dépend de  $R$ , le rayon de pointe de l'indenteur

$$A_p = 2 \pi h_c R \quad (\text{II.6})$$

Il est cependant difficile de manufacturer des indenteurs sphériques de faible diamètre ( $< 1 \mu\text{m}$ ), c'est pourquoi il est fréquent d'utiliser des indenteurs Berkovich émoussés, en émettant l'hypothèse que l'usure rend la pointe sphérique.

### II.3.3. Indenteur conique

Ce sont aussi des indenteurs très difficiles à manufacturer à faible échelle. Ils sont principalement utilisés en modélisation de la nano-indentation, du fait de leur axis-symétrie et qu'à la différence des Berkovich, ces indenteurs ne créent pas de complications dues à des concentrations de contrainte au périmètre de l'indenteur (figure II.7).



**Figure II. 7: Géométrie d'une pointe d'indentation conique et de l'empreinte résiduelle due à ce type d'indenteur.**

Ils sont caractérisés par l'angle de pointe  $\omega$  entre l'axe de l'indenteur et la surface extérieure. L'aire de contact projetée pour un indenteur conique s'exprime alors comme suit

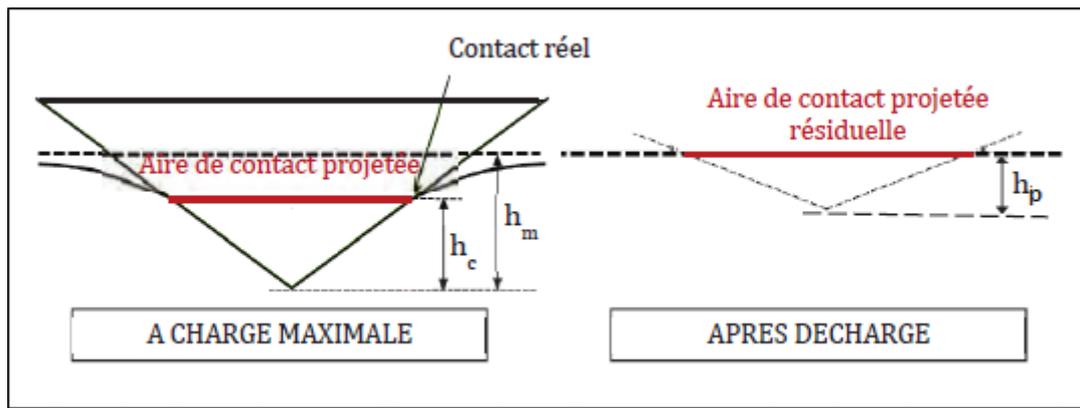
$$A_p = \pi h_c^2 \tan^2 \omega \quad (\text{II.7})$$

Il a été mentionné plus tôt que les propriétés mécaniques locales des matériaux testés peuvent être déduites de la courbe d'indentation. Différentes méthodologies d'analyse des courbes ont ainsi vu le jour, quelques une d'entre elles sont présentées ici.

## II.4 Méthodes de caractérisation à l'échelle nanométrique

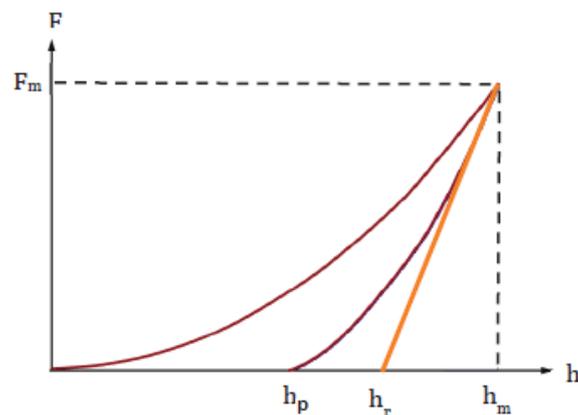
### II.4.1. Méthode de Doerner et Nix

La méthode de Doerner et Nix [20] propose un modèle de calcul de la dureté et du module d'indentation à partir de la courbe de décharge. Cette méthode repose sur la décomposition du déplacement total de l'indenteur dans le matériau en un déplacement élastique et un déplacement plastique. Ce modèle a été développé pour une pointe Berkovich, la dureté calculée par cette méthode pourra donc être comparée à une dureté Vickers. Pour ce calcul, il est nécessaire de déterminer ce que les auteurs nomment « profondeur plastique » définie comme la profondeur de l'indenteur en contact avec le matériau sous chargement et qui correspond donc au  $h_c$  défini précédemment (figure II.8).



**Figure II. 8: Représentation schématique du processus d'indentation illustrant le recouvrement de déformation après décharge.**

La profondeur plastique peut être obtenue graphiquement à partir de la courbe d'indentation. Le principe est de tracer une droite tangente au premier tiers de la courbe de décharge à partir de la charge maximale  $F_m$  et de l'extrapoler jusqu'à charge nulle (figure II.9). L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses est définie comme la profondeur plastique  $h_c$ . Cette méthode suppose que l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau reste constante durant l'initiation de la décharge.



**Figure II. 9: Courbe de charge-décharge typique issue d'indentation, méthode de Doerner et Nix.**

La dureté selon la méthode de Doerner et Nix est calculée suivant l'équation (II.1), en considérant  $F_m$  l'effort maximal, facilement obtenu à partir de la courbe de charge/décharge et

$A_p$  l'aire de contact projetée. La fonction d'aire considérée est celle d'un indenteur Berkovich idéal (équation II.5).

Concernant le calcul du module d'indentation, ce modèle repose sur l'hypothèse suivante : si l'indenteur reste en contact avec l'échantillon durant les premières étapes de la décharge, le comportement élastique peut être modélisé comme celui d'un poinçon cylindrique à bout plat indentant un solide élastique. Ceci permet d'adopter la solution de Sneddon [4] pour la déformation élastique d'un matériau élastique isotrope sous l'action de ce type d'indenteur. En rapportant l'aire projetée en contact avec l'indenteur à l'aire du poinçon plat, on obtient une relation entre le module d'indentation et la raideur à la décharge  $S$ .

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p} \quad (\text{II.8})$$

Où  $A_p$  est l'aire projetée pour indenteur Berkovich idéalement parfait,  $E_r$  le module réduit, prenant en compte la non-rigidité de l'indenteur (équation II.3).

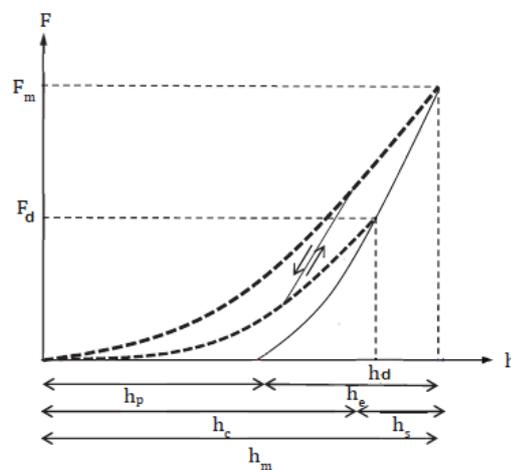
Cette méthode permet donc de remonter au module d'indentation de l'échantillon  $E_S$  depuis la courbe de décharge, sous l'hypothèse que l'indenteur reste en contact avec l'échantillon durant le premier tiers de la décharge. Cela a pu sembler réaliste lors de l'indentation des métaux, mais cette hypothèse n'est pas valable pour tous types de matériaux.

#### II.4.2. Méthode de Field et Swain

Field et Swain ont soumis une autre méthode d'analyse des courbes d'indentation, développée pour un indenteur sphérique [5]. Au lieu de considérer la pente au stade initial de la décharge, les auteurs proposent une méthode consistant en une succession de décharges partielles espacées par des pas discrets tout au long de l'indentation.

Field et Swain présentent leur modèle comme applicable à tout type de matériau présentant un comportement élastique, plastique ou élasto-plastique. Ce modèle est seulement limité par le fait que le rayon de contact entre l'indenteur et l'échantillon doit être inférieur au

rayon de pointe de l'indenteur. Le principe de la technique de décharges partielles consiste en la distinction entre les comportements élastique et plastique du matériau, de façon à se placer dans des conditions où l'approximation élastique est possible. Cela afin d'utiliser la théorie de Hertz et d'en déduire les contributions élastique et plastique. L'équilibre des forces est supposé à chaque pas d'indentation, dû aux forces de réaction de la déformation élastique du matériau entourant l'indenteur. Cette technique permet de plus de calculer la dureté et le module d'indentation à chaque pas (à chaque décharge) en fonction de la profondeur de pénétration.

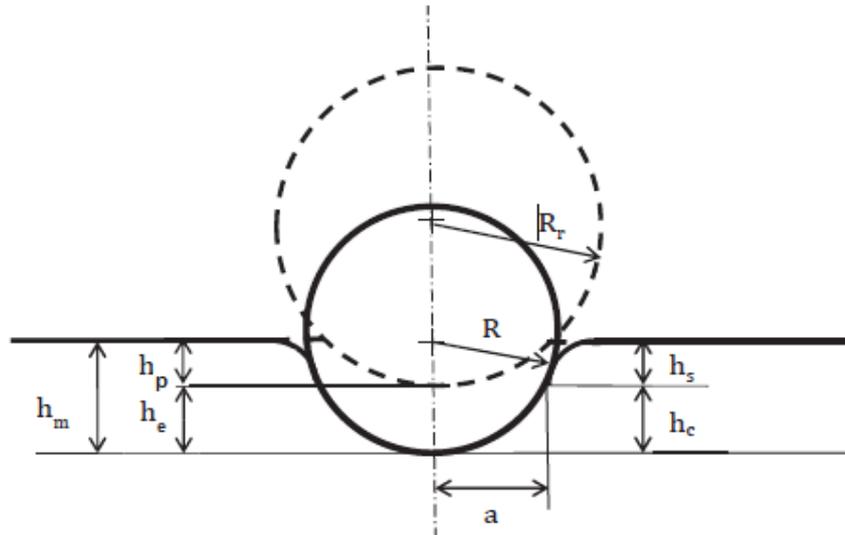


**Figure II. 10: Représentation schématique d'une courbe typique de décharges partielles pour un matériau élasto-plastique [5].**

Les auteurs considèrent l'application d'un effort  $F_m$  par un indenteur sphérique, entraînant une réponse élastique aux faibles charges, et des déformations élasto-plastiques pour des efforts plus élevés. En considérant qu'il n'y a aucune relaxation plastique durant la décharge d'une indentation ayant entraîné des déformations plastiques, une empreinte résiduelle de profondeur  $h_p$  demeure à la surface du matériau, une fois la décharge achevée (figure II.10). Si l'effort  $F_m$  est appliqué à nouveau, le chargement est purement élastique avec une profondeur élastique  $h_e$  :

$$h_e = h_m - h_p \quad (\text{II.9})$$

L'empreinte résiduelle due à un indenteur sphérique est elle aussi sphérique avec un rayon  $R_r$  légèrement supérieur au rayon  $R$  de l'indenteur (figure II-11).



**Figure II. 11: Représentation schématique d'une indentation réalisée à l'aide d'un indenteur sphérique et de l'empreinte résiduelle correspondante [5].**

Field et Swain considèrent que cette empreinte résiduelle est déjà présente à la fin de la décharge partielle, et que la charge partielle suivante a lieu sur cette empreinte préformée. La charge partielle a lieu depuis la fin de la décharge jusqu'à une charge  $F_m$ , charge partielle maximale. A cet effort  $F_m$ , les auteurs décomposent la profondeur de pénétration maximale  $h_m$  en une déflexion élastique  $h_s$  et une profondeur de contact  $h_c$  (figure II-11):

$$h_m = h_c + h_s \quad (\text{II.10})$$

Les auteurs font l'hypothèse que la distance séparant la surface de l'échantillon au cercle de contact (profondeur  $h_s$ ) est égale à la moitié de la profondeur élastique  $h_e$  (résultat retrouvé par Oliver et Pharr [21] dans le cas d'une indentation sphérique) :

$$h_s = \frac{h_e}{2} \quad (\text{II.11})$$

Les expressions du module d'indentation et de la dureté dépendent du rayon de contact  $a$  avec :

$$a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2} \quad (\text{II.12})$$

Il est donc nécessaire de déterminer la profondeur de contact  $h_c$ , or, d'après les équations (II.9), (II.10) et (II.11), la profondeur de contact dépend de la profondeur totale d'indentation et de la profondeur résiduelle de l'empreinte :

$$h_c = \frac{h_m + h_p}{2} \quad (\text{II.13})$$

Le paramètre  $h_c$  ne pouvant pas être déterminé expérimentalement, Field et Swain proposent de le calculer à partir de deux paramètres obtenus à partir de la courbe de charge-décharge:  $h_m$  et  $h_d$  (profondeur à la fin de la décharge partielle). On considère deux points expérimentaux :  $F_m$  et  $F_d$ , et on suppose que la décharge entre ces deux points est purement élastique, la théorie de l'élasticité de Hertz peut donc être appliquée:

$$h_m - h_p = \left(\frac{3}{4RE_r^2}\right)^{1/3} F_m^{2/3} \quad (\text{II.14})$$

Et :

$$h_d - h_p = \left(\frac{3}{4RE_r^2}\right)^{1/3} F_d^{2/3} \quad (\text{II.15})$$

On obtient donc le rapport :

$$\frac{h_m - h_p}{h_d - h_p} = \left(\frac{F_m}{F_d}\right)^{2/3} \quad (\text{II.16})$$

d'où :

$$h_p = \frac{h_s \left(\frac{F_m}{F_d}\right)^{2/3} - h_m}{\left(\frac{F_m}{F_d}\right)^{2/3} - 1} \quad (\text{II.17})$$

Connaissant  $h_p$ , il est possible de calculer la profondeur de contact (cf. équation (II-14)), d'en déduire l'aire de contact  $A_p$  et donc de déterminer :

- La dureté Meyer, calculée comme la pression moyenne sur l'aire de contact projetée

$$HM = \frac{F_m}{\pi a^2} \quad (\text{II.18})$$

- Le module réduit

$$E_r = \frac{3}{4} \frac{F_m}{a(h_m - h_p)} \quad (\text{II.19})$$

La méthode de Field et Swain permet donc le calcul de la dureté et du module d'indentation dans le cas d'une pointe sphérique. Il a été montré [21] [22] que dans le cas d'un contact élastique avec un indenteur sphérique les modèles d'Oliver et Pharr et de Field et Swain sont équivalents. La principale différence entre ces deux méthodes est que Field et Swain modélisent seulement un couple de données (la charge maximale et un pourcentage de la décharge) en se basant sur l'équation de Hertz alors qu'Oliver et Pharr fittent une série de données par la pente initiale de décharge. Cette dernière méthode est donc plus chronophage mais plus stable que celle de Field et Swain.

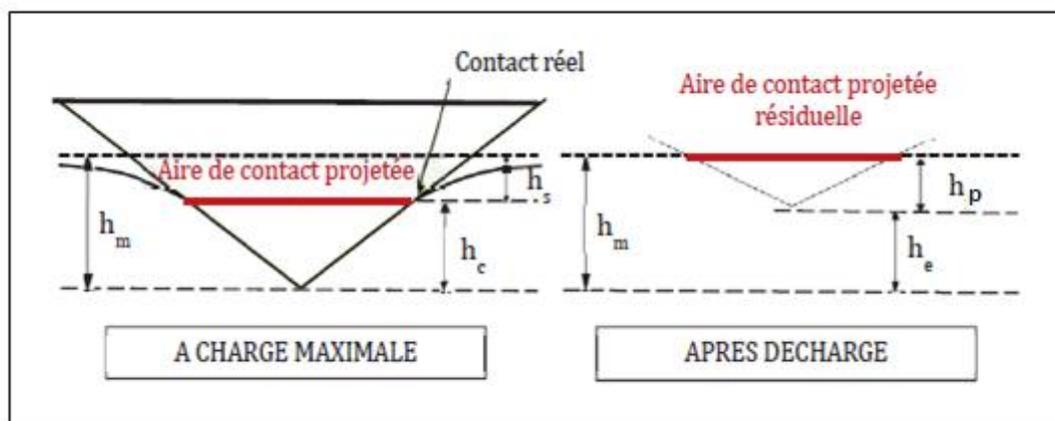
### II.4.3. Méthode d'Oliver et Pharr

La méthode d'Oliver et Pharr [2] est sans doute la plus utilisée des trois méthodes d'analyse présentées ici, elle propose une amélioration de la méthode de Doerner et Nix. Les

auteurs ont remarqué que, lors d'un essai de nano-indentation, la courbe de décharge est rarement, voire jamais, linéaire mais que le comportement lors de la décharge était mieux décrit par une loi de type puissance :

$$F = B_{OP}(h - h_p)^{m_{op}} \quad (\text{II.20})$$

Où  $F$  est la charge instantanée,  $h$  la profondeur d'indentation,  $h_p$  la profondeur résiduelle d'indentation (profondeur de l'empreinte résiduelle) et  $B_{OP}$  une constante ajustable en fonction des données expérimentales. Le paramètre  $m_{OP}$  est obtenu en fittant le stade initial de la courbe de décharge (entre 98% et 40% de la charge maximale) par la loi de type puissance donnée par l'équation (II.20). Ces observations mettent en cause l'hypothèse d'assimilation de la géométrie du Berkovich à celle du poinçon plat faite par Doerner et Nix. Il est nécessaire, préalablement à l'étude, de définir les déplacements particuliers considérés (figure II.12).



**Figure II. 12: Représentation schématique du processus d'indentation illustrant les différents déplacements considérés par la méthode d'Oliver et Pharr [2].**

On considère que la profondeur totale de pénétration  $h_m$  est la somme de  $h_c$ , la profondeur de contact, et de  $h_s$ , le déplacement de la surface autour de l'indenteur (déflexion élastique).

$$h_m = h_c + h_s \quad (\text{II.21})$$

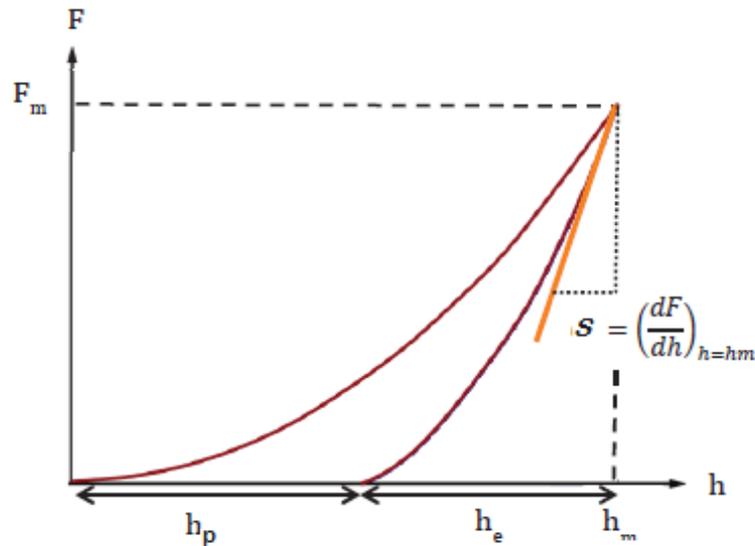
Après décharge, on note  $h_p$  la profondeur finale de l'empreinte résiduelle et  $h_e$  le déplacement dû à la réponse élastique du matériau, la somme de ces deux déplacements étant égale à la profondeur maximale atteinte lors de l'indentation :

$$h_m = h_p + h_e \quad (\text{II.22})$$

Le principe de cette méthode est de calculer la raideur  $S$  non plus durant le premier tiers de la décharge mais en un point, à la charge maximale (Figure II.13). La raideur  $S$  est donc obtenue en dérivant l'équation (II.8) et en l'évaluant à la profondeur maximale d'indentation  $h_m$  :

$$S = \left(\frac{dF}{dh}\right)_{h=h_m} = m_{OP} B_{OP} (h_m - h_p)^{m_{OP}-1} \quad (\text{II.23})$$

Les auteurs font l'hypothèse que les déformations apparaissant lors de la charge sont de nature élasto-plastiques, mais que lors de la décharge seule les déplacements élastiques sont recouverts, la profondeur résiduelle correspond donc au déplacement plastique généré par l'indentation. La méthode ne devrait donc pas être valable pour des matériaux présentant de la plasticité inverse, cependant Pharr et Bolshakov [23] ont montré via des simulations éléments finis que les déplacements dus à la plasticité inverse sont généralement négligeables.



**Figure II. 13: Courbe de charge-décharge typique issue d'indentation, méthode d'Oliver et Pharr [23].**

L'expression de la fonction d'aire est nécessaire aussi bien au calcul du module d'indentation que de la dureté. Or celle-ci varie en fonction de la profondeur de contact  $h_c$ . Cette profondeur n'étant pas directement mesurable, il faut donc l'exprimer en fonction de grandeurs qui le sont. A partir des équations (II.21) et (II.22), il est possible de réexprimer la profondeur de contact  $h_c$  nécessaire au calcul de l'aire de contact :

$$h_c = h_m - h_s \quad (\text{II.24})$$

Seule la profondeur maximale étant mesurable expérimentalement, il faut donc déterminer  $h_s$ . Pour cela Oliver et Pharr considèrent que la déflexion  $h_s$  de la surface à l'extérieur de la zone de contact est purement élastique. On se place donc ici dans le cas d'un matériau homogène, élasto-plastique, linéaire. A partir des équations de Sneddon [4], et en supposant l'effet de « pile-up » négligeable, les auteurs établissent la formule suivante :

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{F_m}{S} \quad (\text{II.25})$$

où  $\varepsilon$  est un terme lié à la géométrie de la pointe :  $\varepsilon = 2(\pi - 2)/\pi$ , soit  $\varepsilon = 0.72$ , pour un indenteur conique,  $\varepsilon = 0.75$  pour un paraboloid de révolution (valeur devenue standard pour les pointes Berkovich) et  $\varepsilon = 1$  pour une sphère ou un poinçon plat. Par la suite le terme  $\varepsilon$  a été relié au paramètre  $m_{OP}$  [24].

Oliver et Pharr reprennent l'expression du module réduit utilisé par Doerner et Nix (équation II.8) en y ajoutant un paramètre  $\beta$  représentant la non-axisymétrie de l'indenteur:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_P}} \quad (\text{II.26})$$

Il faut noter que le terme  $\beta$  n'apparaît que dans la revue publiée en 2004 [21], les auteurs n'en faisant pas mention dans l'article original de 1992. Ce terme sans unité, préconisé par King [25], est égal à 1 dans le cas des petites déformations d'un matériau élastique indenté par un poinçon rigide axisymétrique de profil homogène. En réalité les pointes ne sont jamais parfaitement axisymétriques, et de nombreuses valeurs de  $\beta$  ont été proposées dans la littérature pour un indenteur Berkovich la plus utilisée étant celle évaluée par King :  $\beta = 1,034$ .

Les auteurs montrent que l'équation (II.26) est valable pour toute géométrie d'indenteur, dans le cas de contact élastiques et élasto-plastiques, et que les phénomènes de « pile up » ou de « sink-in » n'ont aucune influence sur cette expression. La définition de la dureté par Oliver et Pharr est la même que celle proposée par Doerner et Nix. La dureté obtenue par ce calcul peut dévier d'un traditionnel calcul de dureté Vickers, notamment dans le cas d'un important recouvrement élastique durant la décharge. En effet l'aire considérée ici est l'aire de contact projetée sous charge, et non l'aire de l'empreinte résiduelle après chargement. La dureté au sens de Oliver et Pharr (et Doerner et Nix) prend en compte les déformations élastiques et plastiques, elle tient donc plus d'une pression élasto-plastique moyenne du contact d'indentation que de la dureté macroscopique classique.

#### II.4.4. Méthode Feng & Ngan

Afin de prendre en compte les effets de la viscosité sur la mesure par indentation, certains auteurs ont proposé des améliorations au modèle d'Oliver et Pharr. Ainsi, Feng et Ngan [26,27] ont montré que la raideur élastique  $S$  devait être corrigée afin d'éliminer l'effet du fluage dans le traitement des courbes selon l'équation :

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S} + \frac{\dot{h}}{\dot{F}} \quad (\text{II.27})$$

Où  $S$  est la pente de la courbe  $F-h$  mesurée au début de la décharge,  $\dot{h}$  est la vitesse d'enfoncement de l'indenteur à la fin du maintien de la charge (juste avant la décharge) et  $\dot{F}$  est la vitesse de décharge (ici imposée à l'aide de l'appareil), ensuite ils ont suivi la même procédure de calcul  $q$ 'Oliver et Pharr mais en utilisant la nouvelle raideur  $S_e$ .

## II.5 Conclusion

La nano-indentation est une technique récente. L'interprétation des courbes d'indentation a fait des progrès sensibles dans la dernière décennie. Néanmoins, beaucoup de progrès restent à accomplir dans la compréhension des essais d'indentation. Cela est particulièrement vrai pour les polymères où leur comportement mécanique particulièrement complexe ne facilite pas le travail. En effet, le comportement mécanique des polymères reste insuffisamment compris au regard des enjeux socio-économiques. La technique de nano-indentation se révèle prometteuse à condition que ses données expérimentales puissent être interprétées sans ambiguïté. L'objectif de ce mémoire est d'essayer de mieux comprendre les essais d'indentation, dans le cas des matériaux polymériques, de manière à pouvoir déduire des courbes d'indentation le plus de grandeurs mécaniques possibles avec la plus grande cohérence possible.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à la détermination des propriétés mécaniques des polymères.

---

# Partie II

---

**Etude expérimentale et numérique du  
comportement mécanique des polymères**

---

# Chapitre III

---

**Protocole expérimental**

### III.1 Introduction

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement viscoélastique des polymères par la nano-indentation instrumentée. Pour ce faire nous devons réaliser des essais pour déterminer les propriétés mécaniques locales, ainsi que les effets qu'ont les temps de maintiens et les vitesses de décharges sur ces propriétés. Dans ce chapitre nous présenterons les différents polymères étudiés et l'appareillage utilisé pour la réalisation des essais. Nous détaillerons aussi les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour analyser ces essais.

Tous les essais ont été réalisés au niveau du centre de recherche de technologies industrielles (CRTI).

### III.2 Matériaux utilisés

#### III.2.1. Polypropylène

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique de grande diffusion. Sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques. Son développement exceptionnel au cours des dernières décennies est dû à une amélioration constante des procédés industriels de fabrication, et à ses propriétés intéressantes. Le polypropylène est utilisé dans presque tous les secteurs et en particulier dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

Caractéristiques du PP (voir annexe 1)

- La composition chimique :  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ ,
- Coefficient de poisson  $\nu=0.4$
- Module de Young :  $1.5 \text{ GPa} \leq E \leq 2 \text{ GPa}$
- Densité :  $0.89 - 0.91 \text{ g/cm}^3$

#### III.2.2. Acide Polylactique

L'acide polylactique, désigné sous l'acronyme PLA, est un polymère d'origine biologique par opposition aux polymères d'origine fossile plus courants. Bio-assimilable et bio-dégradable, l'acide polylactique est utilisé dans l'industrie alimentaire pour des emballages de

denrées sensibles tels que les œufs mais aussi dans l'industrie pharmaceutique pour certains comprimés.

Caractéristique du PLA (voir annexe 3)

- La composition chimique :  $(C_3H_4O_2)_n$
- Le coefficient de poisson :  $\nu=0.4$
- Le module de Young :  $E=2,35 \text{ GPa}$
- La densité :  $1,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

### III.2.3. Polyéthylène Téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un produit de polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol.

Les polyesters linéaires ont d'abord été utilisés essentiellement pour la fabrication de fibres textiles (tergal, diolen...) ou de films (mylar, terphane...). Mais la tendance actuelle est de développer leurs applications en tant que matières plastiques techniques pour les industries mécaniques et électriques, en raison de leurs propriétés.

Caractéristique du PET (voir annexe 4)

- La composition chimique :  $(C_{10}H_8O_4)_n$
- Le coefficient de poisson :  $\nu=0.4$
- Le module de Young :  $E= 2 \text{ GPa}$
- La densité :  $1,29 - 1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

### III.2.4. Acrylonitrile Butadiène Styène

L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est un polymère amorphe fabriqué par émulsion ou polymérisation en masse d'acrylonitrile et de styrène en présence de polybutadiène. Présentant une bonne tenue aux chocs, Il est à la fois relativement rigide, léger et peut être moulé. Ce qui en fait un matériau idéal pour l'électroménager (cafetières ...), la téléphonie, le matériel informatique et le jouet. C'est aussi le plastique utilisé pour la confection de Lego.

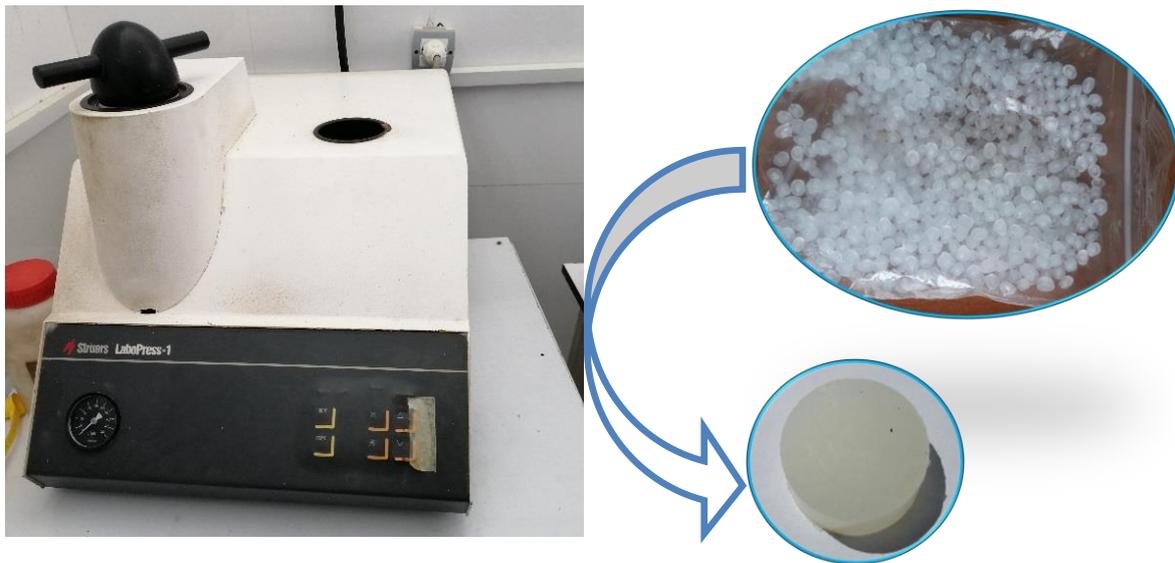
Caractéristique de l'ABS (voir annexe 1)

- La composition chimique :  $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$
- Le coefficient de poisson :  $\nu=0.4$
- Le module de Young :  $E=2,04 \text{ GPa}$
- La densité :  $1,01 - 1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

### III.3 Préparation des échantillons

#### III.3.1. Eprouvettes PP

La technique de moulage par compression a été appliquée pour la fabrication des éprouvettes PP (figure III.1). Cette technique a été effectuée en deux étapes. Dans la première étape, les grains de polypropylène ont été chauffés jusqu'à la température  $T=180^\circ\text{C}$  et maintenue jusqu'à la fusion de tous les grains. En seconde étape, après fusion des grains, la résine fondue a été introduite dans le moule, puis un chargement de compression à faible taux de pression est maintenue pendant 10 minutes. Les éprouvettes obtenues, ont été laissées à la température ambiante pour se refroidir puis encore une semaine à cette même température avant de subir les tests mécaniques.



**Figure III. 1: Eprouvette en Polypropylène.**

### III.3.2. Eprouvettes PLA

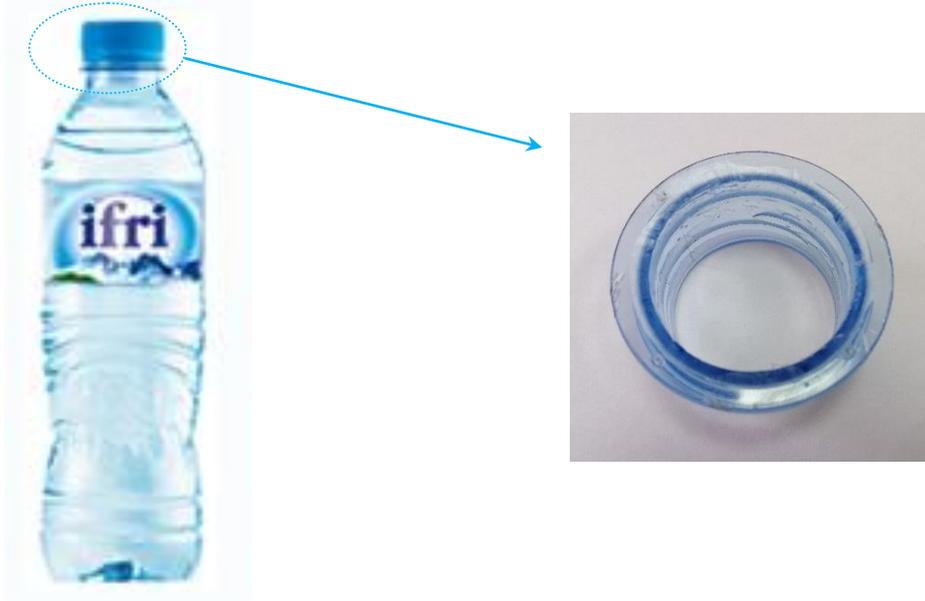
La même procédure a été effectuée pour obtenir l'éprouvette du PLA (figure III.2)



**Figure III. 2: Eprouvette en PLA.**

### III.3.3. Eprouvettes PET

Les éprouvettes en PET ont été découpées de la bouteille d'eau de « IFRI » (figure III.3).



**Figure III. 3: Eprouvette en PET.**

### III.3.4. Eprouvettes ABS

Les éprouvettes en ABS ont été découpées de la carcasse d'une imprimante (figure III.4).

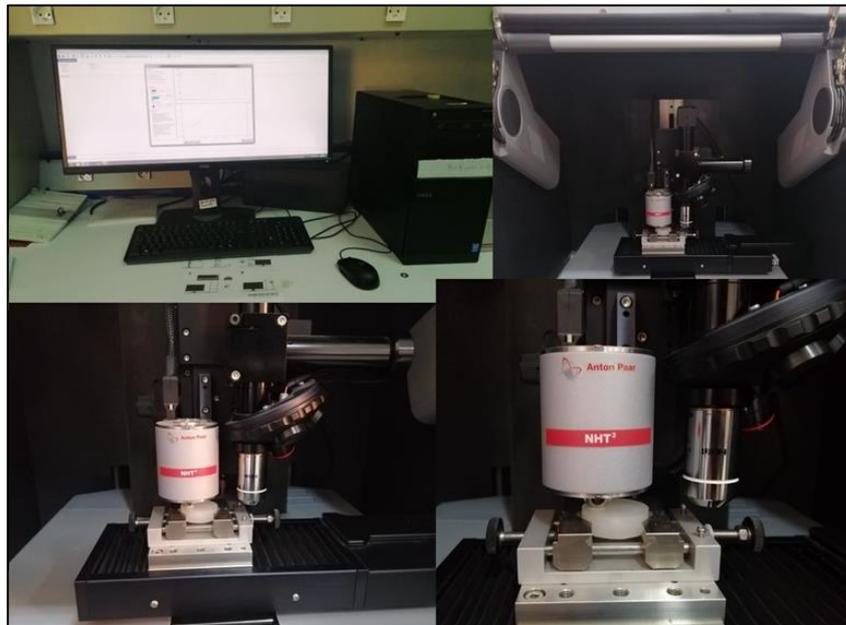


**Figure III. 4: Eprouvette en ABS.**

## III.4 Essais de nano-indentation

Les essais de nano-indentation ont tous été réalisés avec un nano-indenteur NHT<sup>3</sup> de marque Anton Paar (Figure III.5). Ils permettent de mesurer les propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique (nm). Cet essai est fonction de plusieurs facteurs dont les principaux

sont : la déformation élastique et plastique, la géométrie de pénétrateur, ses propriétés mécaniques et la charge qui est impliquée. La dureté  $H$  est mesurée par le rapport de la charge maximale appliquée  $F_m$  sur  $A_p$ . La mesure en mode continu de l'aire  $A_p$  de contact pénétrateur- échantillon permettra également de mesurer le module de rigidité de la surface indentée. L'indenteur instrumentée permet de tracer la courbe  $F=F(h)$  (figure III.7). La pente  $dF/dh$  du retour élastique de l'indenteur est proportionnelle au module de Young du matériau testé, qui peut être calculé moyennant un étalonnage de rigidité de l'appareil. Le module de nano indentation présente une résolution théorique en effort de  $0,04 \mu\text{N}$  et une résolution en déplacement de  $0,04 \text{ nm}$ . La charge maximale de l'effort est de  $500 \text{ mN}$ .



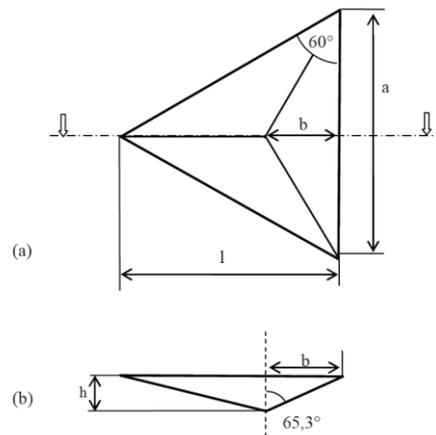
**Figure III. 5: Dispositif de nano-indentation « Anton Paar ».**

Les indenteurs utilisés sont la pointe de type Berkovich et de type sphérique, ayant les caractéristiques suivantes

- Matériau de l'indenteur : Diamant
- Module de Young :  $E_i=1000 \text{ GPa}$
- Coefficient de Poisson :  $\nu_i=0.1$
- Rayon de l'indenteur sphérique :  $R_i=200\mu\text{m}$

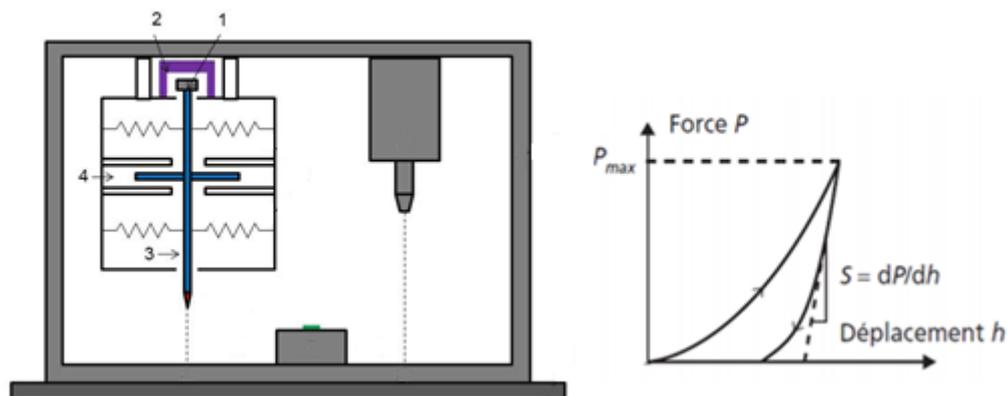
L'indenteur de pointe Berkovich est une pyramide à trois faces, dont la base est un triangle équilatéral. Les faces ont une inclinaison de  $65,3^\circ$  par rapport à l'axe vertical. La fonction d'aire  $A(h)$  d'un indenteur Berkovich parfait, c'est-à-dire l'aire projetée en fonction de la distance  $h$  depuis la pointe, peut être calculée, géométriquement, comme suit:

$$A(h) = \frac{al}{2} \quad (\text{III.1})$$



**Figure III. 6: Géométrie de l'indenteur Berkovich.**

#### III.4.1. Principe de fonctionnement de l'indenteur



**Figure III. 7: Schéma de principe d'un nano-indenteur et d'une courbe de nano-indentation.**

La figure III.7 représente le schéma de fonctionnement interne de l'indenteur NHT3. Une bobine (1) insérée dans un aimant (2) permet d'appliquer une force  $F$ . Suite au passage d'un courant à l'intérieur de la bobine, une force électromagnétique est induite et transmise à

l'axe de la colonne (3), permettant son déplacement vertical  $h$ . Le contrôle en déplacement se fait indirectement à l'aide d'une boucle d'asservissement et la colonne est directement contrôlée en force. Un capteur capacitif (4) constitué de trois plaques parallèles soumises à un champ électrique qui assure la mesure du déplacement. La mesure du déplacement vertical et de la force à la décharge, permet de déterminer la raideur du contact  $S$  qui est une caractéristique des propriétés élastiques des matériaux mis en jeu dans le contact.

#### **III.4.2. Exécution de l'essai**

On emploie pour l'exécution de l'essai un dispositif qui est suffisamment rigide et stable. L'essai doit être fait sans choc et sans vibrations, autrement les résultats seront erronés. L'éprouvette doit être installée sur un support rigide du dispositif pendant l'action de la charge. Les essais se font par pénétration de l'indenteur dans la matière.

L'épaisseur de l'éprouvette doit être suffisamment importante pour qu'aucune trace d'une déformation ne soit visible sur la surface opposée à celle de l'application de la charge. D'après une règle générale, l'épaisseur minimale est au moins dix fois supérieure à la profondeur de l'empreinte.

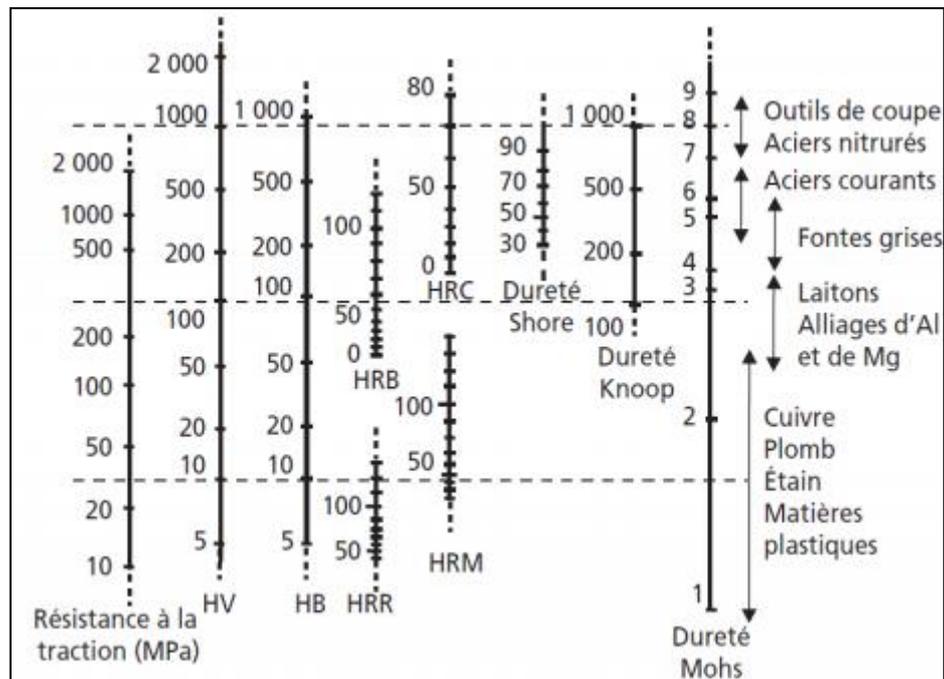
#### **III.4.3. Mode Opératoire**

- Préparer la surface à tester ;
- Placer l'indenteur adéquat (indenteur sphérique/ou Berkovich) ;
- Régler la charge et les paramètres d'essai ;
- Placer l'éprouvette sur son support (de révolution ou plate) ;
- Appliquer la charge de l'essai en appuyant sur la manette ;
- Retirer la charge ;
- Lire les valeurs de dureté et du module de Young correspondantes ;
- Pour la précision de la mesure : effectuer au moins 3 reprises pour chaque essai.

#### **III.4.4. Correspondance entre les échelles de dureté**

La dureté est une caractéristique complexe, qui dépend à la fois de la limite d'élasticité et du comportement plastique du matériau testé. Les techniques pour la mesurer reposent sur des bases tribologiques très différentes. Il ne peut donc exister que des correspondances

empiriques entre les différentes échelles. La figure III.8 en est un exemple. On y trouve également une autre correspondance très approximative :  $HV = 0.3R_m$  [MPa].

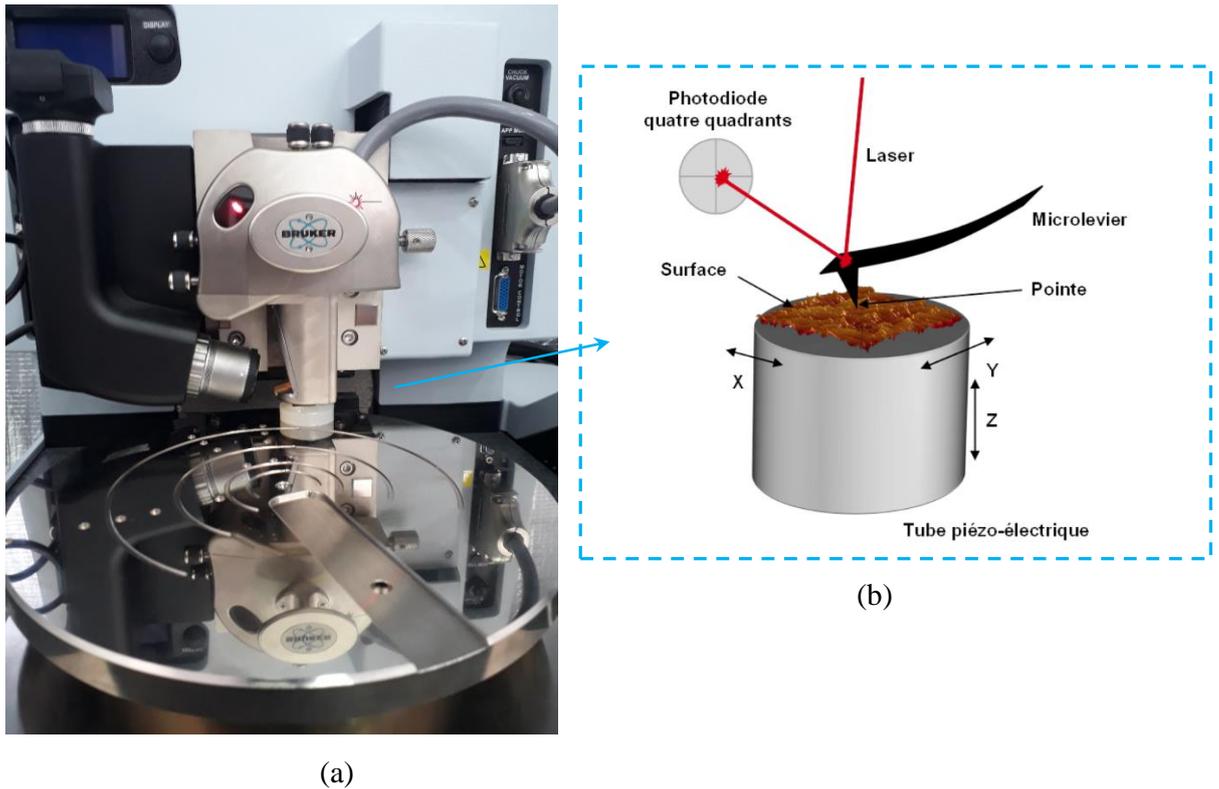


**Figure III. 8: Correspondances entre les échelles de dureté.**

### III.5 Microscope à force atomique (AFM)

La figure III.9 représente le Microscope à force atomique (AFM) qui permet de visualiser les topographies des empreintes résiduelles après l'essai d'indentation. Cette technique est basée sur le principe de balayage de la surface par une pointe fine.

La compréhension du principe de fonctionnement de l'AFM est nécessaire à l'obtention de bons résultats ainsi qu'à l'analyse des images représentant la topographie de la surface. Les échantillons sont déposés sur un scanner piézoélectrique assurant son déplacement dans les trois directions de l'espace  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Une sonde (ou pointe), encastrée à l'extrémité d'un micro-levier est en interaction avec la surface de l'échantillon. Un faisceau lumineux issu d'une diode laser est focalisé à l'extrémité du micro-levier puis réfléchi via un miroir vers des photodiodes. Lors du balayage de la surface par la sonde, le point d'incidence du faisceau sur la photodiode se déplace engendrant une différence dans les courants collectés sur les quadrants de la photodiode. Ces variations nous renseignent sur la déflexion, voire la torsion du levier.



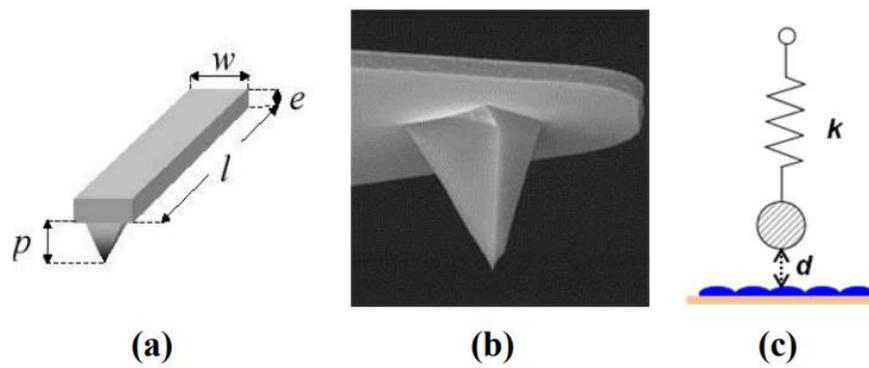
**Figure III. 9: (a) Microscope à force atomique AFM et (b) Schéma de principe du microscope à force atomique [28].**

### III.5.1. Le système micro-levier-pointe : principales caractéristiques

Les micro-leviers utilisés en Microscope à force atomique sont généralement en silicium ou en nitrure de silicium suivant l'application à laquelle ils sont affectés. Un micro-levier d'AFM est constitué d'un support et d'un levier sur lequel est fixée la sonde (figures III.10a et III.10b). Les micro-leviers ont une longueur comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Ils sont modélisés par un ressort (figure III.10c) caractérisés par des constantes de raideur  $k$  pouvant aller de quelques centièmes à quelques dizaines de N/m suivant leurs caractéristiques géométriques. La raideur  $k$  peut être exprimée par la relation :

$$k = \frac{wEe^3}{4l^3} \quad (\text{III.2})$$

où  $E$  est le module d'élasticité du matériau (en  $\text{N.m}^{-2}$ ),  $w$  est la largeur,  $l$  est la longueur et  $e$  est l'épaisseur du micro-levier.



**Figure III. 10: (a) schématique d'un microlevier, (b) Point triangulaire du microlevier et (c) Modèle (ressort) du levier AFM.**

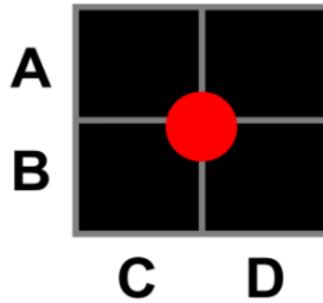
La déflexion du levier liée à son interaction avec la surface de l'éprouvette permet de mesurer la force d'interaction entre la pointe du levier et la surface de l'échantillon,  $F$ , en équilibre avec la force de rappel du ressort. Cette force  $F$  est alors proportionnelle à la constante de raideur du levier  $k$  suivant la loi de Hooke :

$$F=k.d \quad (\text{III.3})$$

où  $d$  est la déflexion vertical du levier.

### III.5.2. Le système de détection

Le système de détection est composé d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique, appelée « photo-détecteur quatre quadrants » (formé de quatre photodiodes). Le photo-détecteur permet de définir avec précision la position et l'intensité du spot lumineux réfléchi au bout du micro-levier. Les quatre quadrants A, B, C et D permettent de mesurer les déflexions verticales et latérales (ou torsions) qui sont déduites de l'expression des valeurs des signaux  $(A+B)-(C+D)$  et  $(A+C)-(B+D)$  respectivement (figure III.11).



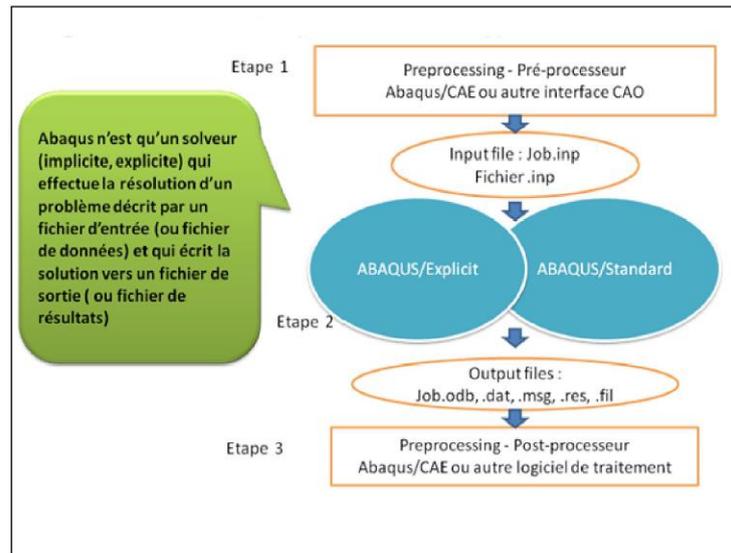
**Figure III. 11: Représentation schématique du photo-détecteur à quatre quadrants (A, B, C, D).**

### **III.5.3. Le scanner et la céramique piézoélectrique**

Le déplacement du levier dans les trois directions ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) est contrôlé par table de haute précision : le scanner composé de céramiques piézoélectriques. Suivant le montage utilisé, le système piézoélectrique peut piloter le déplacement de la pointe, de l'échantillon ou des deux suivant les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . L'étape de calibration est indispensable pour éviter ces phénomènes de dérive ou de non linéarité.

## **III.6 Logiciel Abaqus**

Abaqus est un code de calcul par la méthode des éléments finis créé en 1978. Il est avant tout un logiciel de simulation de problèmes très variés en mécanique. Simuler la réponse physique des structures soumises à des chargements, des températures, des impacts ou autres conditions extérieures, Il est connu et répandu, en particulier pour ses traitements performants de problèmes non-linéaires [29]. Abaqus se compose de deux schémas d'intégration : ABAQUS/Standard, ABAQUS/Explicit



**Figure III. 12: Structure d'une analyse sous Abaqus [30].**

### III.6.1. Les modules du logiciel Abaqus

La réalisation complète d'un jeu de données s'effectue après un passage successif dans les modules suivant :

- Module part : Ce module qu'est définie la géométrie des entités du modèle
- Module Property : On y définit les propriétés du ou des matériaux (des parties déformables du modèle) et la masse des corps rigides si nécessaire.
- Module Assembly : Il s'agit de créer une instance à partir des entités que vous avez définies dans le module Part.
- Module Step : C'est ici qu'on choisit, dans le cas d'études de crash ou d'impact, le module « Dynamic explicit ». On remarquera au passage les nombreuses autres possibilités qui sont offertes par ce code de calcul.
- Module Interaction : Grâce ce module, il est possible de spécifier toutes les interactions entre les différentes parties et régions du modèle, qu'elles soient mécaniques, thermiques ou autres. Il faut savoir qu'ABAQUS ne prend en compte

que les interactions explicitement définies, la proximité géométrique n'étant pas suffisante.

- **Module Load** : Le module Load permet de spécifier tous les chargements, conditions limites et champs. IL faut savoir que les chargements et le conditions limites sont dépendants des steps, par exemple une force est appliquée au step 1 mais inactive au step 2.
- **Module Mesh** : Mesh contient tous les outils nécessaires pour générer un maillage élément fini sur un assemblage.
- **Module JoB** : Le « lancement » du calcul est classique. Après avoir lancé le calcul, vous pouvez suivre l'évolution du procès en cliquant sur Monitor : vous pouvez ainsi avoir en temps réel l'évolution des incréments de chargement et apprécier la convergence des calculs.
- **Module visualization** : Visualization est un module qui affiche tous les résultats de la pièce soit contrainte ou déformation.
- **Module sketch** : Sketch permet de créer des formes bidimensionnelles qui ne sont pas associés à un objet. Il peut être utilisé pour des extrusions par exemple.

---

# Chapitre IV

---

**Etude du comportement des polymères à  
l'échelle locale**

## IV.1 Introduction

L'essai d'indentation instrumentée est souvent utilisé pour mesurer la dureté,  $H$  ou le module de Young,  $E$ , à l'aide d'un protocole d'essai relativement simple (i.e. une charge suivie d'une décharge). Pour extraire de l'essai d'indentation des grandeurs caractéristiques de comportements plus complexes tels que la viscoplasticité ou la dépendance au temps (fluage), il est nécessaire d'établir des protocoles d'essai adéquats. Dans ce chapitre, nous présentons les essais de nano-indentation effectués sur des polymères thermoplastiques en vue de développer et valider une approche d'essai d'indentation utile à la caractérisation des polymères à l'échelle nanométrique et notamment la dépendance du comportement au temps. Les essais menés sur un appareil « Anton Paar », ont permis de mettre en évidence les difficultés liées à la surestimation des propriétés mécaniques.

## IV.2 Extraction des propriétés élastiques des polymères PP, PLA, PET et ABS

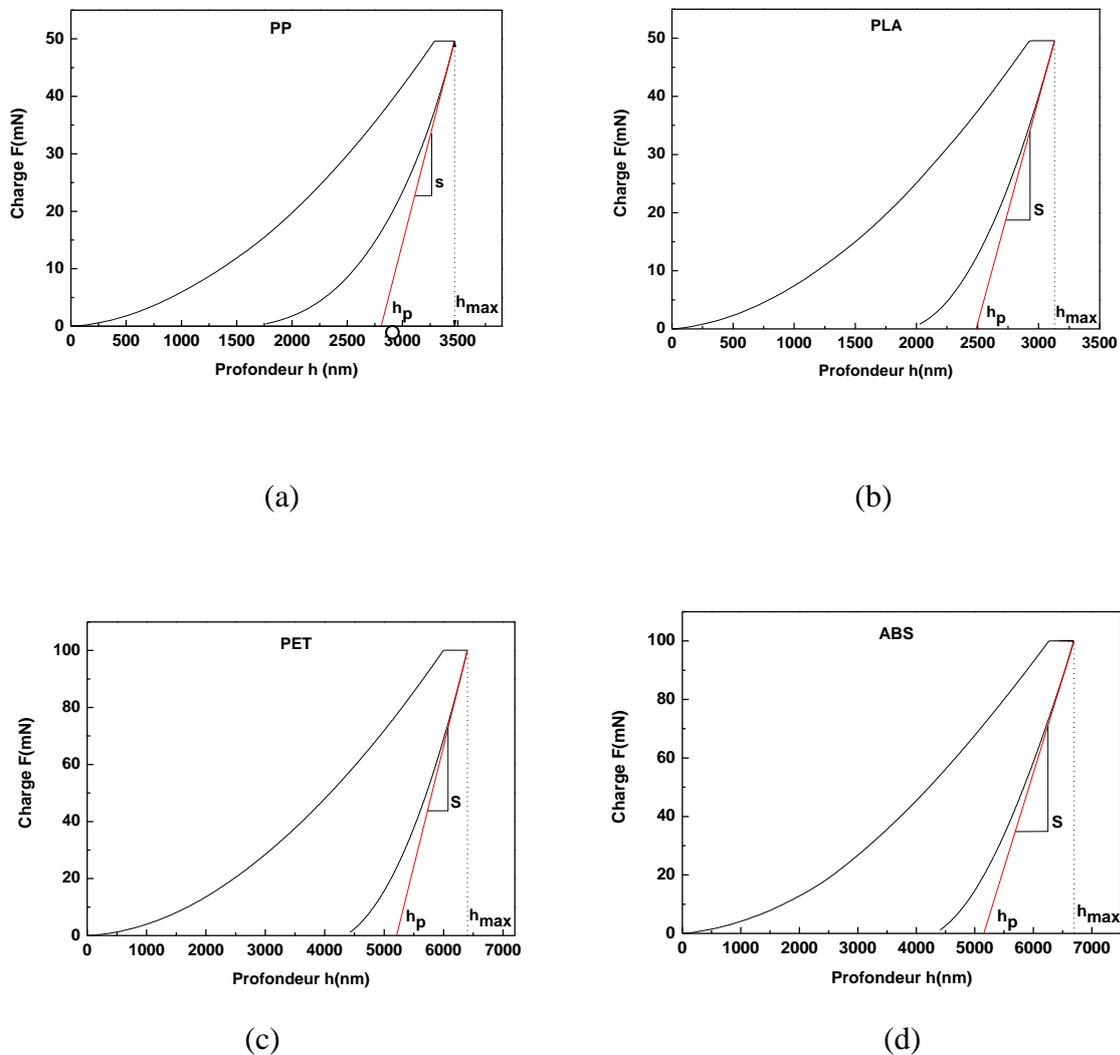
Durant un test d'indentation, un système d'acquisition enregistre la force appliquée  $F$  en fonction de la profondeur  $h$  de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors des essais charge-décharge. L'essai d'indentation instrumentée permet de déterminer le module de Young du matériau testé, en plus de la mesure de la dureté.

Le besoin de connaître les caractéristiques mécaniques des polymères à l'échelle locale a conduit à la réalisation de nombreux essais de nano-indentation sur différents polymères. L'essai de nano-indentation est l'essai le plus utilisé actuellement pour la caractérisation du comportement des matériaux à l'échelle nanométrique en raison de sa facilité de traitement et d'analyse des résultats. Pratiquement, cet essai permet de déterminer le module élastique, la dureté et la limite élastique par la méthode inverse.

La figure IV.1 représente les courbes caractéristiques en indentation des polymères PP, PLA, PET et ABS. Pour de faibles profondeurs, les thermoplastiques révèlent un comportement à la fois élastique et visqueux. Si les deux aspects sont présents, on parle alors de la déformation viscoélastique, dans ce cas le phénomène est réversible. Puis la réponse devient irréversible à partir du seuil d'écoulement.

La déformation plastique intervient à partir du seuil de plasticité. Ce dernier est difficile à évaluer du fait du caractère viscoélastique. Une façon de contourner cette difficulté et d'obtenir un couplage entre les deux aspects, on parle alors de déformation viscoplastique.

La déformation plastique correspond à une transformation importante dans la structure des polymères. On observe dans un premier temps un alignement des chaînes amorphes suivi par un alignement des lamelles cristallines. Dans un second temps, il y a rupture des lamelles les plus grosses et les plus imparfaites. Cette étape s'accompagne d'un réarrangement des zones cristallines par rapport aux zones amorphes, qui favorise la formation de nouvelles cristallites (écrouissage).



**Figure IV. 1: Courbes charge-décharge obtenues de l'essai de nano-indentation sur les polymères thermoplastiques ; (a) polypropylène, (b) PLA, (c) PET et (d) ABS.**

Pour déterminer la raideur de contact  $S$  par la méthode de "Oliver & Pharr", nous traçons la charge appliquée en fonction de la profondeur mesurée moins la profondeur résiduelle ( $h_m - h_p$ ). Comme il est reporté dans la figure IV.1a, les données suivent bien la loi de puissance de la relation suivante :

$$P = B(h - h_p)^m \quad (\text{IV.1})$$

A partir de ces données de mesure, la raideur  $S$  et la profondeur  $h_c$  ont été calculées en utilisant la méthode d'Oliver et Pharr [23] comme suit :

$$S = \left( \frac{dF}{dh} \right)_{h=h_m} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{AN : } S^{\text{PP}} = 74.6 \text{ mN}/\mu\text{m} \quad , \quad S^{\text{PLA}} = 77.2 \text{ mN}/\mu\text{m}$$

$$S^{\text{PET}} = 84 \text{ mN}/\mu\text{m} \quad , \quad S^{\text{ABS}} = 64.8 \text{ mN}/\mu\text{m}$$

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{F}{S} \quad (\text{IV.3})$$

avec  $\varepsilon = 0.73$  (indenteur de Berkovich)

$$\text{AN : } h_c^{\text{PP}} = 2.982 \mu\text{m} \quad , \quad h_c^{\text{PLA}} = 2.657 \mu\text{m}$$

$$h_c^{\text{PET}} = 5.533 \mu\text{m} \quad , \quad h_c^{\text{ABS}} = 5.570 \mu\text{m}$$

Une fois la profondeur de contact calculée, nous pouvons maintenant calculer l'aire de contact  $A_p$  à l'aide de la relation suivante :

$$A_p = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \omega \quad (\text{IV.4})$$

avec  $\omega = 65.27^\circ$  (indenteur de Berkovich)

$$\text{AN : } A_c^{\text{PP}} = 290.96 \mu\text{m}^2 \quad , \quad A_c^{\text{PLA}} = 173.093 \mu\text{m}^2$$

$$A_c^{\text{PET}} = 750.10 \mu\text{m}^2 \quad , \quad A_c^{\text{ABS}} = 759.96 \mu\text{m}^2$$

Le module réduit est calculé par la relation suivante :

$$E_r = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\pi} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (\text{IV.5})$$

avec  $\beta = 1.034$  (indenteur de Berkovich)

$$\text{AN : } E_r^{\text{PP}} = 4.42 \text{ GPa} \quad , \quad E_r^{\text{PLA}} = 5.03 \text{ GPa}$$

$$E_r^{\text{PET}} = 2.62 \text{ GPa} \quad , \quad E_r^{\text{ABS}} = 2.01 \text{ GPa}$$

Pour calculer le module de Young, il faut connaître le coefficient de poisson et les caractéristiques mécaniques de l'indenteur, et on utilise la relation :

$$E_r = \left[ \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (\text{IV.6})$$

avec  $E_i = 1000 \text{ GPa}$  et  $\nu_i = 0.1$  (respectivement le module de Young et coefficient de Poisson de l'indenteur). Le coefficient de Poisson des polymères PP, PLA, PET et ABS est égal à  $\nu = 0.4$ .

$$\text{AN : } E^{\text{PP}} = 4.04 \text{ GPa} \quad , \quad E^{\text{PLA}} = 4.24 \text{ GPa}$$

$$E^{\text{PET}} = 2.21 \text{ GPa} \quad , \quad E^{\text{ABS}} = 1.77 \text{ GPa}$$

La nano-dureté  $H$  des polymères PP, PLA, PET et ABS s'écrit:

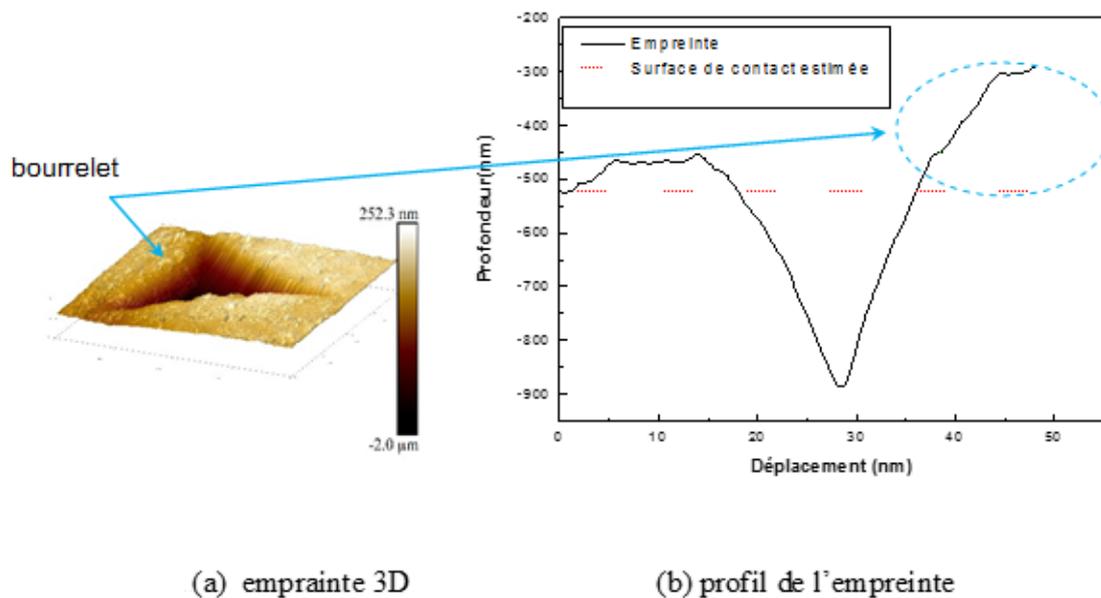
$$H = \frac{F}{A_p} \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{AN : } H^{\text{PP}} = 172.41 \text{ MPa} \quad , \quad H^{\text{PLA}} = 288.86 \text{ MPa}$$

$$H^{\text{PET}} = 133.31 \text{ MPa} \quad , \quad H^{\text{ABS}} = 131.58 \text{ MPa}$$

### IV.3 Résultats de l'AFM

La figure (IV.2) montre la topographie de profondeur résiduelle obtenue des mesures AFM pour la nano-indentation à charge maximale,  $F_m = 100\text{mN}$  à la surface du polypropylène. Aucune fissure n'a été détectée sur la surface du PP. Un « bourrelet » est observé aux bords de l'empreinte compte tenu de la déformation plastique.



**Figure IV. 2: Cartographie de l'empreinte obtenue des mesures AFM pour la nano-indentation à  $P_{max} = 100\text{mN}$  à la surface du polypropylène.**

Dans le cas des polymères, la surface de contact obtenue de l'essai d'indentation est rarement égale à la surface de contact réelle d'indentation.

### IV.4 Influence du temps de décharge

L'allure des hystérésis moyennes (figure IV.3) indique clairement une dépendance du comportement des polymères PP, PLA, PET et ABS à la cinématique de descente en force choisie. En effet, des déplacements plus importants sous charge sont obtenus avec des temps plus longs (i.e. à vitesse plus lente). Ce type de réponse est caractéristique du comportement viscoélastique des matériaux étudiés ici. Les comportements à la décharge presque similaires

entre les différents temps menant à une faible évolution des modules réduits avec le temps de charge. En effet, au regard des portions supérieures des courbes de décharge, l'aire de contact projetée  $A_p$  augmente légèrement avec le temps tandis que la rigidité de contact semble indépendante de celui-ci. Tout cela semble témoigner d'une compensation globale du déplacement entre la phase de charge et la phase de fluage.

On peut constater également que lorsque le temps de décharge est rapide, le segment de déchargement de la courbe F-h semble élastique sans l'apparence d'un nez. Cependant, lorsque le temps de décharge est long, on peut constater que le déplacement continue à augmenter brièvement après le début du déchargement et qu'il traverse un maximum continu à une charge dépassant la charge maximale avant de diminuer. En d'autres termes, un nez dans les courbes de déchargement F-h s'est produit. Dans le cas du PP le nez est plus visible par rapport aux autres polymères donc c'est le plus visqueux.

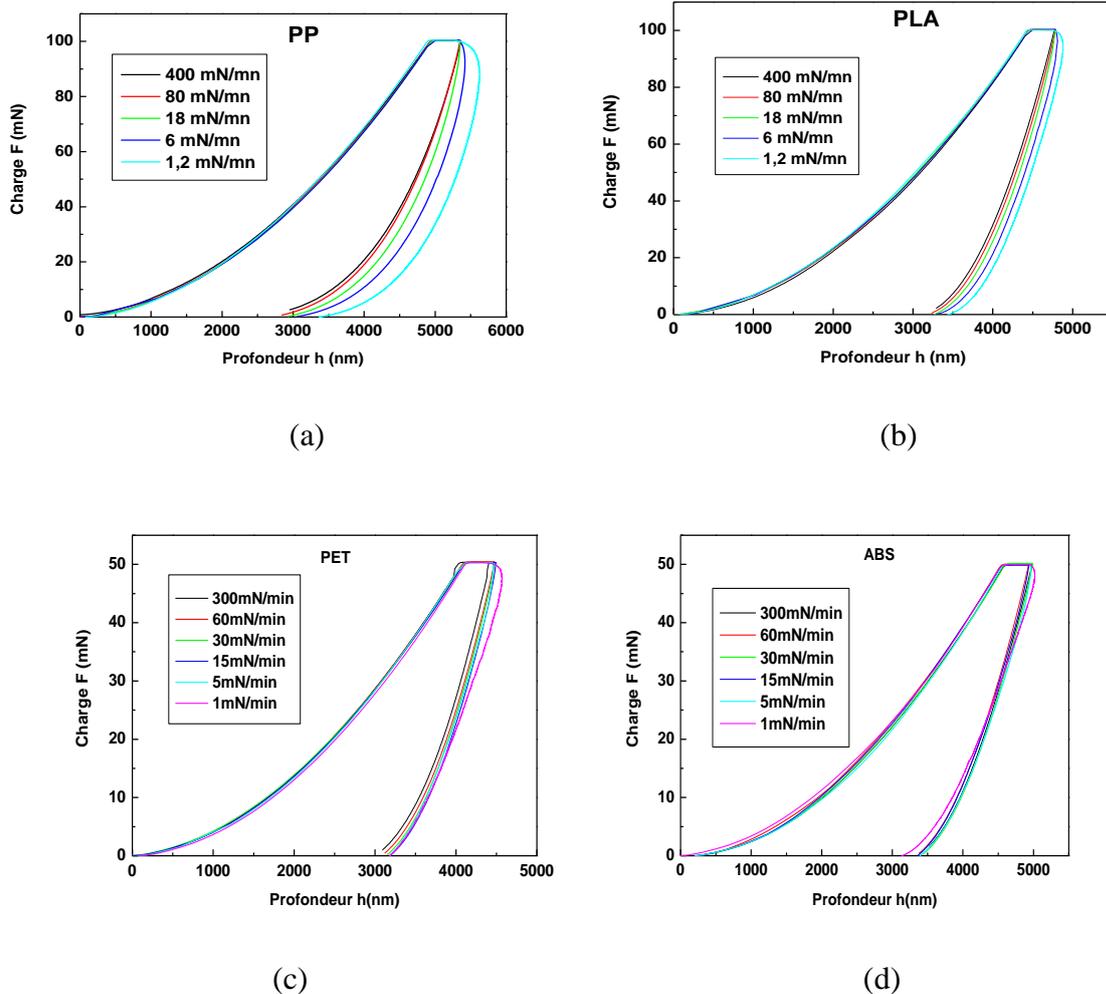
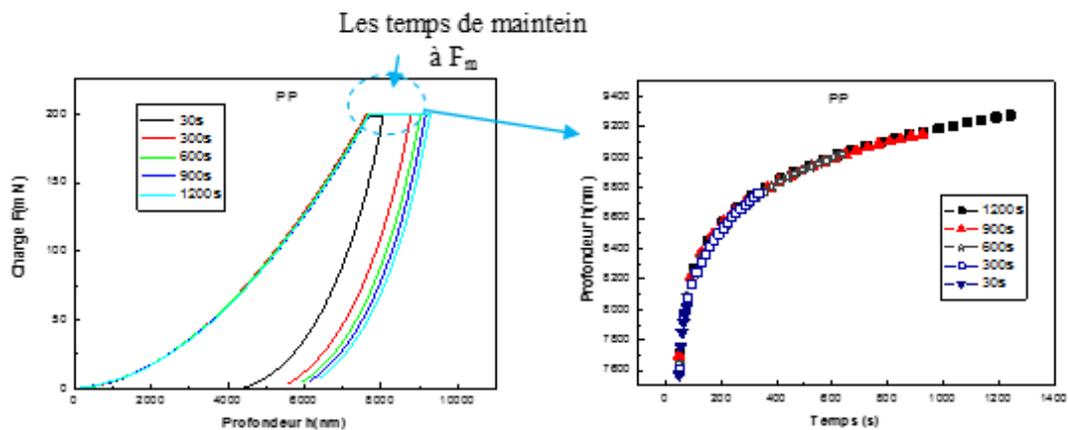


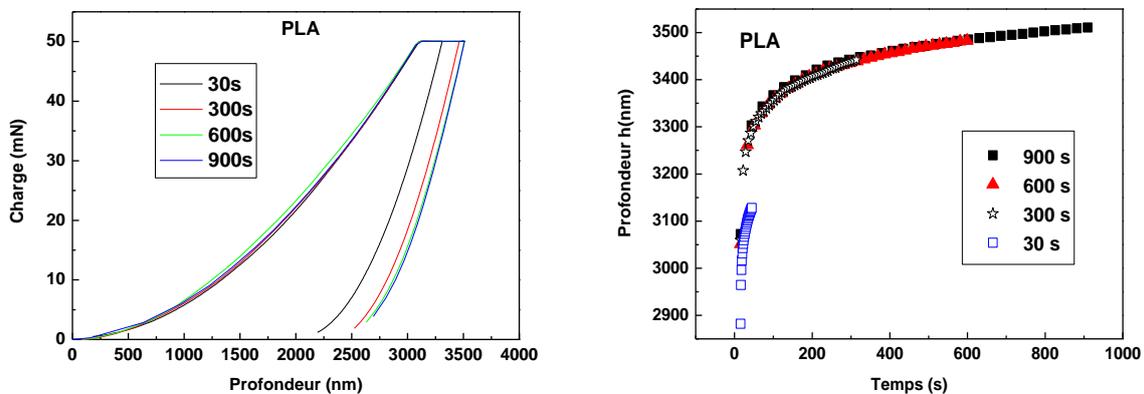
Figure IV. 3: Hystérésis d'indentation en fonction du temps de décharge.

### IV.5 Influence du temps de maintien à $F_m$

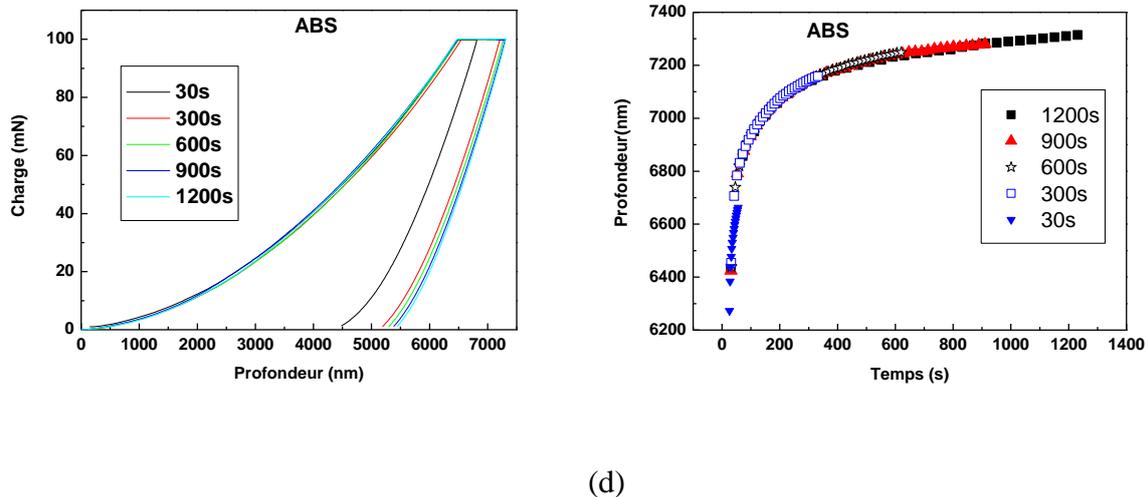
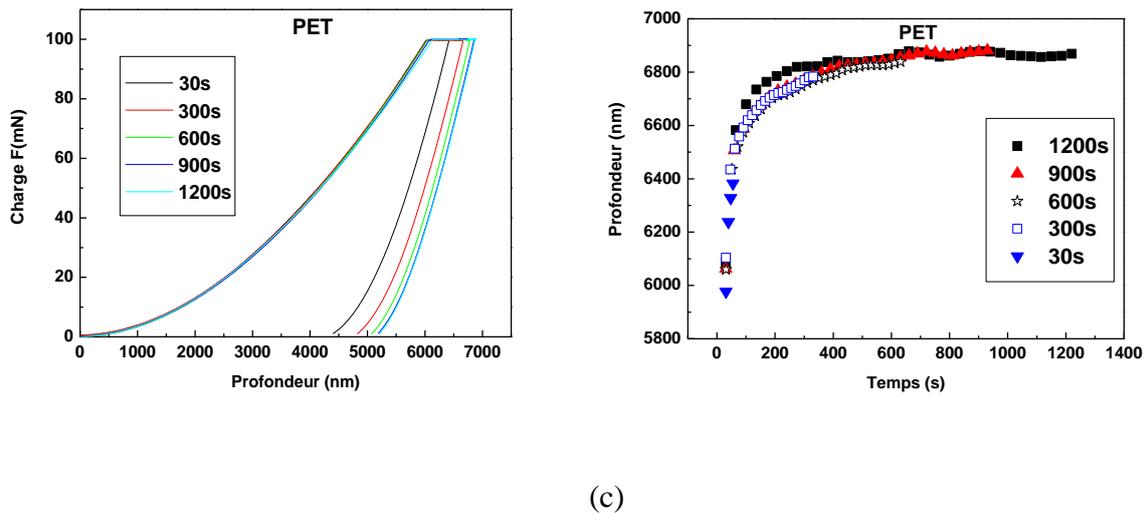
Cette partie de l'étude permet d'appréhender la dépendance du comportement des polymères PP, PLA, PET et ABS sous indentation vis-à-vis du temps de fluage (figure IV.4). Ces polymères ont une très grande capacité à s'allonger sous le fluage, l'augmentation de ce dernier est responsable de la variation de la profondeur de contact  $h_c$ , et donc de l'aire de contact projetée  $A_p$ . Le module d'indentation diminue donc avec l'allongement de la phase de fluage. En conséquence, une surévaluation des propriétés mécaniques, et plus particulièrement des modules, pourrait survenir si le temps de maintien n'est pas bien choisi dans l'objectif de limiter cette partie visqueuse.



(a)

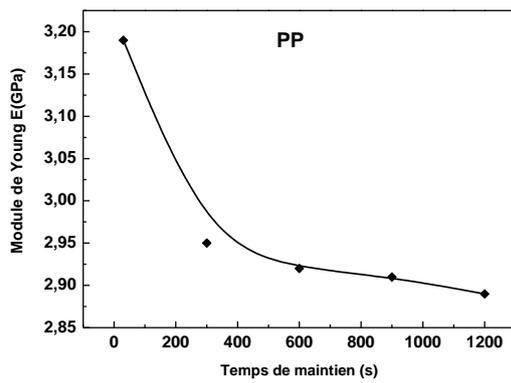


(b)

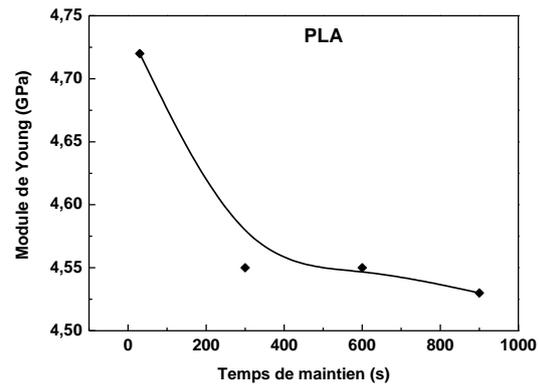


**Figure IV. 4: Déplacements sous maintien à la force maximale en fonction du temps ( $t_1=30s$ ,  $t_2=300s$ ,  $t_3=600s$ ,  $t_4=900s$ ,  $t_5=1200s$ ), obtenus des essais d'indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS.**

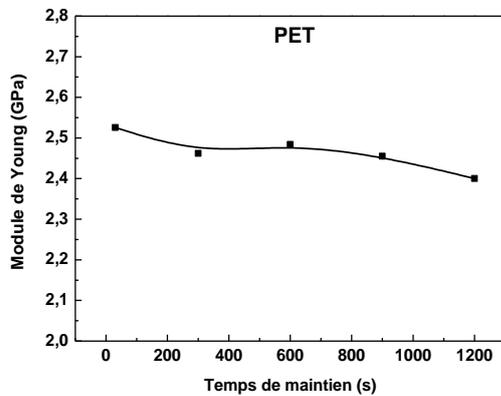
Les courbes (figure IV.5) représentent la variation du module de Young en fonction des temps de maintien, obtenus des essais d'indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS. Le module d'indentation diminue donc avec l'allongement de la phase de fluage, qui est en accord avec l'équation (IV.5). Les polymères amorphes (ABS et PET) présentent des modules constants pendant les temps de maintien contrairement aux polymères semi-cristallins (PP et PLA).



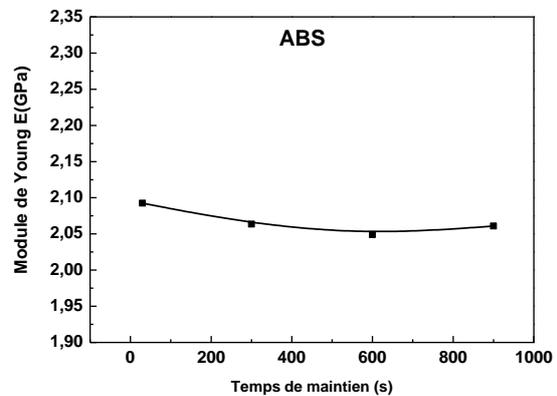
(a)



(b)



(c)



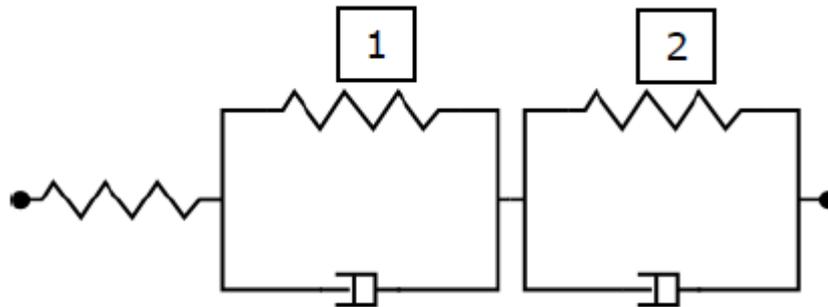
(d)

**Figure IV. 5: Variation du module de Young en fonction des temps de maintien obtenue des essais de nano-indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS.**

#### IV.6 Extraction des paramètres viscoélastiques du polypropylène

L'indenteur sphérique est utilisé pour déterminer les propriétés viscoélastiques des polymères. L'une des principales raisons de ces mesures tient au fait qu'avec un pénétrateur sphérique, des déformations essentiellement viscoélastiques peuvent être obtenues. Le problème de contact est résolu en utilisant les équations d'Hertz bien connues et en déterminant les constantes viscoélastiques du matériau faciles à calculer.

Les paramètres de fluage ont été calculés au palier du temps de maintien à la charge maximale  $F_m$ .



**Figure IV. 6: Schéma du modèle de Maxwell [31].**

La formule analytique de fluage est donnée :

$$h^3(t) = B_0 - B_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - B_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{IV.8})$$

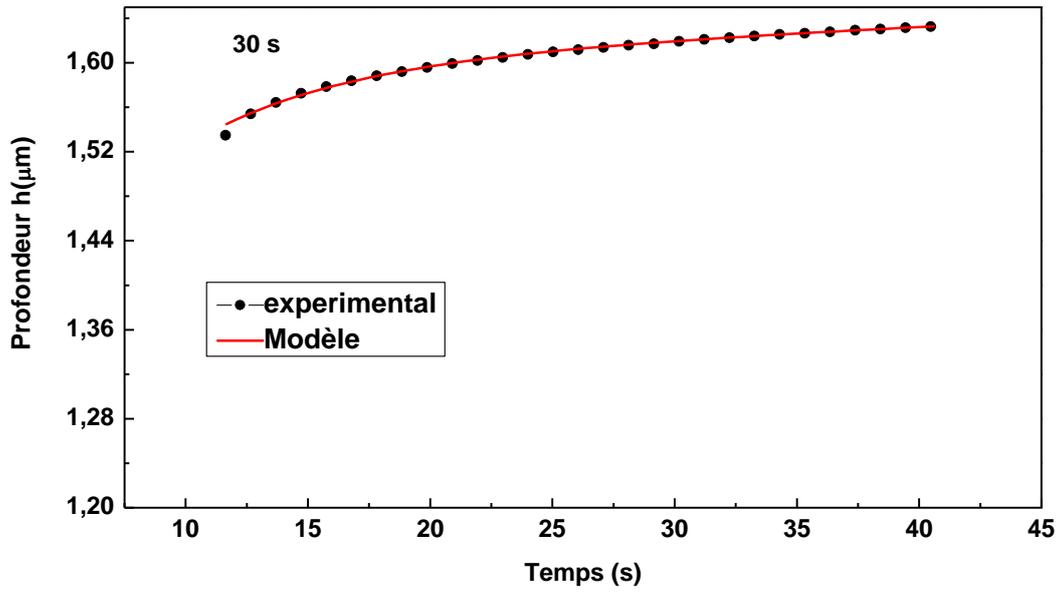
Dans notre cas, nous avons procédé en appliquant une force constante avec un indenteur sphérique de rayon  $R=200\mu\text{m}$ , à différents temps de maintiens ( $t=30\text{s}$ ,  $300\text{s}$ ,  $600\text{s}$  et  $900\text{s}$ ).

Pour chaque essai nous avons trouvé à l'aide du logiciel OriginLab une courbe qui a la même allure que celle des valeurs expérimentales, l'équation de cette courbe est de la même forme que l'équation (IV.8) et qui nous sert d'équation modèle.

Par identification nous déterminons les paramètres de l'équation modèle pour chaque essai, pour en déduire les propriétés viscoélastiques du PP :

#### **IV.6.1. Temps de maintien de 30s**

La figure IV.7 montre l'évolution de la profondeur en fonction du temps de maintien  $t=30\text{s}$  à la surface du polypropylène.



**Figure IV. 7: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps.**

L'équation du modèle à  $t=30s$  est donnée

$$h = 1.68392 - 0.66765 \exp\left(-\frac{t}{4.30216}\right) - 0.12644 \exp\left(-\frac{t}{44.57673}\right) \quad (\text{IV.9})$$

Calcul du facteur géométrique

$$F_G = 3/(8\sqrt{R}) \quad (\text{IV.10})$$

$$F_G = 3/(8\sqrt{2 * 10^{-4}}) = 26.5$$

Calcul du Ramp correction factors

$$RCF_1 = \frac{\tau_1}{t_R} \left[ \exp\left(\frac{t_R}{\tau_1}\right) - 1 \right] \quad (\text{IV.11})$$

$$RCF_1 = 5.16094948$$

$$RCF_2 = \frac{\tau_2}{t_R} \left[ \exp\left(\frac{t_R}{\tau_2}\right) - 1 \right] \quad (\text{IV.12})$$

$$RCF_2 = 1.14270794$$

Calcul des constantes de l'équation de complaisance

**Tableau IV. 1: Les paramètres du fluage à t=30s.**

$C_0 = \frac{B_0}{F_G F_m}$	$C_0 = 1.27$	(IV.13)
$C_1 = \frac{B_1}{F_G F_m RCF_1}$	$C_2 = 8.35 * 10^{-2}$	(IV.14)
$C_2 = \frac{B_2}{F_G F_m RCF_2}$	$C_2 = 8.35 * 10^{-2}$	(IV.15)
$G_0 = \frac{1}{2(C_0 - C_1 - C_2)}$	$G_0 = 4.59 * 10^{-1}$	(IV.16)
$G_\infty = \frac{1}{2C_0}$	$G_\infty = 3.94 * 10^{-1}$	(IV.17)

Module de cisaillement :

$$G^v = 2G_\infty(1 - \nu) \quad (IV.18)$$

$$G^v = 0.55111172 \text{ GPa}$$

Module de Young

$$E = 2G^v(1 + \nu) \quad (IV.19)$$

$$E = 1.433 \text{ GPa}$$

Module d'élasticité isostatique

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (IV.20)$$

$$K = 1.19407 \text{ GPa}$$

### IV.6.2. Temps de maintien de 300s

La figure IV.8 montre l'évolution de la profondeur en fonction du temps de maintien  $t=300s$ . à la surface du polypropylène

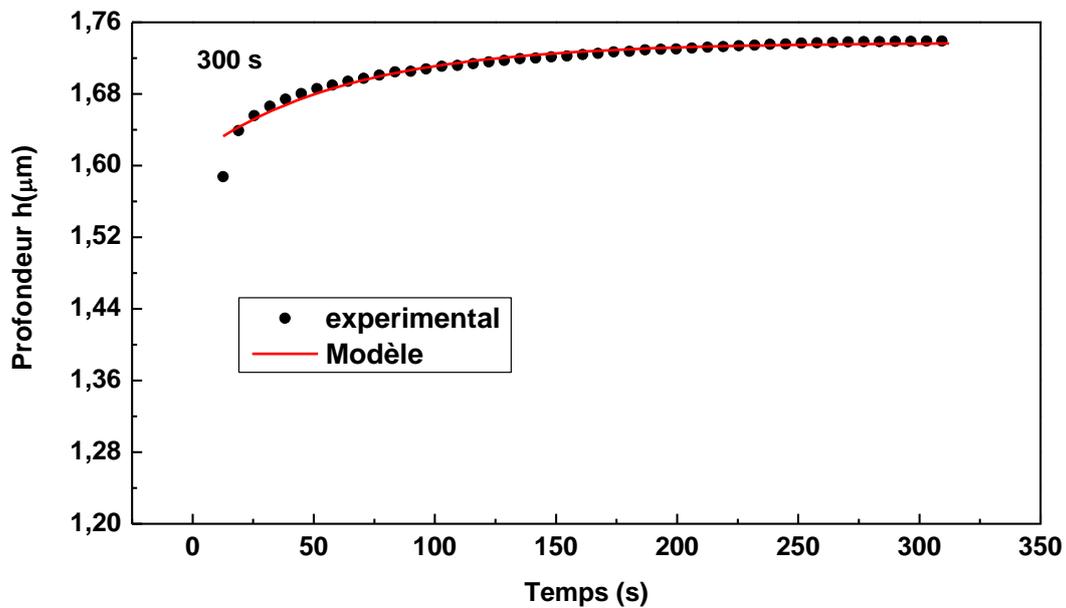


Figure IV. 8: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps.

L'équation du modèle après fitting est donnée

$$h = 1.66254 - 0.06372 \exp\left(-\frac{t}{64.17401}\right) - 0.06372 \exp\left(-\frac{t}{62.33197}\right) \quad (\text{IV.21})$$

Tableau IV. Les paramètres du fluage à  $t=300s$

Tableau IV. 2: Les paramètres du fluage à  $t=300s$ .

Ramp Correction factors	$RCF_1 = 1,09823248$ $RCF_2 = 1,097620049$
-------------------------	---

Constantes de la fonction de complaisance	$C_0 = 1.31$ $C_1 = 4,38 * 10^{-02}$ $C_2 = 4.38 * 10^{-2}$ $G_0 = 4.09 * 10^{-1}$ $G_{\infty} = 3.82 * 10^{-1}$
Module de Young	:  $E = 1.389 \text{ GPa}$
Module de cisaillement	$G^v = 0,534216127 \text{ GPa}$
Module d'élasticité isostatique	$K = 1.1575 \text{ GPa}$

#### IV.6.3. Temps de maintien de 600s

La figure IV.9 montre l'évolution de la profondeur en fonction du temps de maintien  $t=600s$ ,

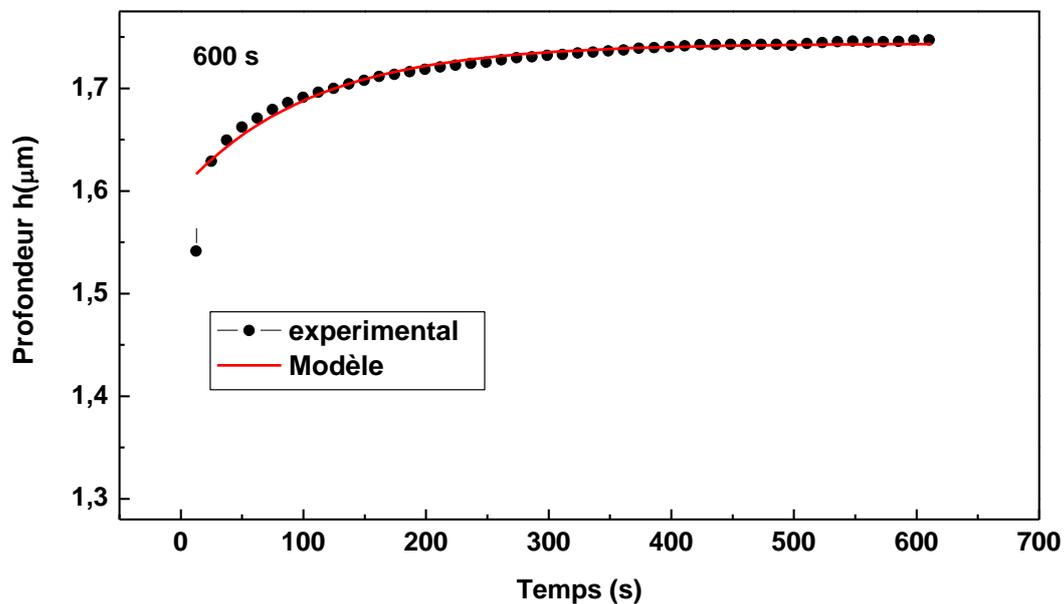


Figure IV. 9: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps.

L'équation du modèle après fitting est donnée

$$h = 1.74363 - 0.07159 \exp\left(-\frac{t}{105.89225}\right) - 0.07159 \exp\left(-\frac{t}{105.89225}\right) \quad (\text{IV.22})$$

Tableau IV. Les paramètres du fluage à t=600s

**Tableau IV. 3: Les paramètres du fluage à t=600s.**

Ramp Correction factors :	$RCF_1 = 1,057031957$ $RCF_2 = 1,057032214$
Constantes de la fonction de complaisance	$C_0 = 1.32$ $C_1 = 5.11 * 10^{-02}$ $C_2 = 5.11 * 10^{-2}$ $G_0 = 4.12 * 10^{-1}$ $G_\infty = 3.80 * 10^{-1}$
Module de Young	$E = 1.389 \text{ GPa}$
Module de cisaillement	$G^v = 0,53226754 \text{ GPa}$
Module d'élasticité isostatique	$K = 1.1532 \text{ GPa}$

#### IV.6.4. Temps de maintien de 900s

La figure (IV.10) montre l'évolution de la profondeur en fonction du temps de maintien t=900s,

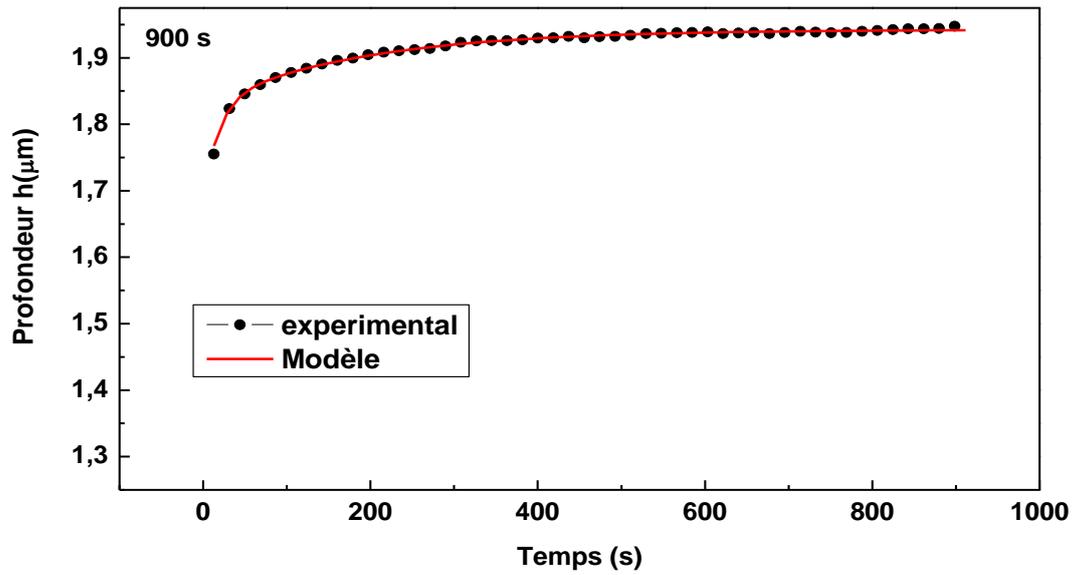


Figure IV. 10: Courbes des valeurs expérimentales et du modèle de profondeur en fonction du temps.

L'équation du modèle après fitting est donnée

$$h = 1.94239 - 0.14548 \exp\left(-\frac{t}{17.48707}\right) - 0.11321 \exp\left(-\frac{t}{185.97911}\right) \quad (\text{IV.23})$$

Tableau IV. 4: Les paramètres du fluage à t=900s.

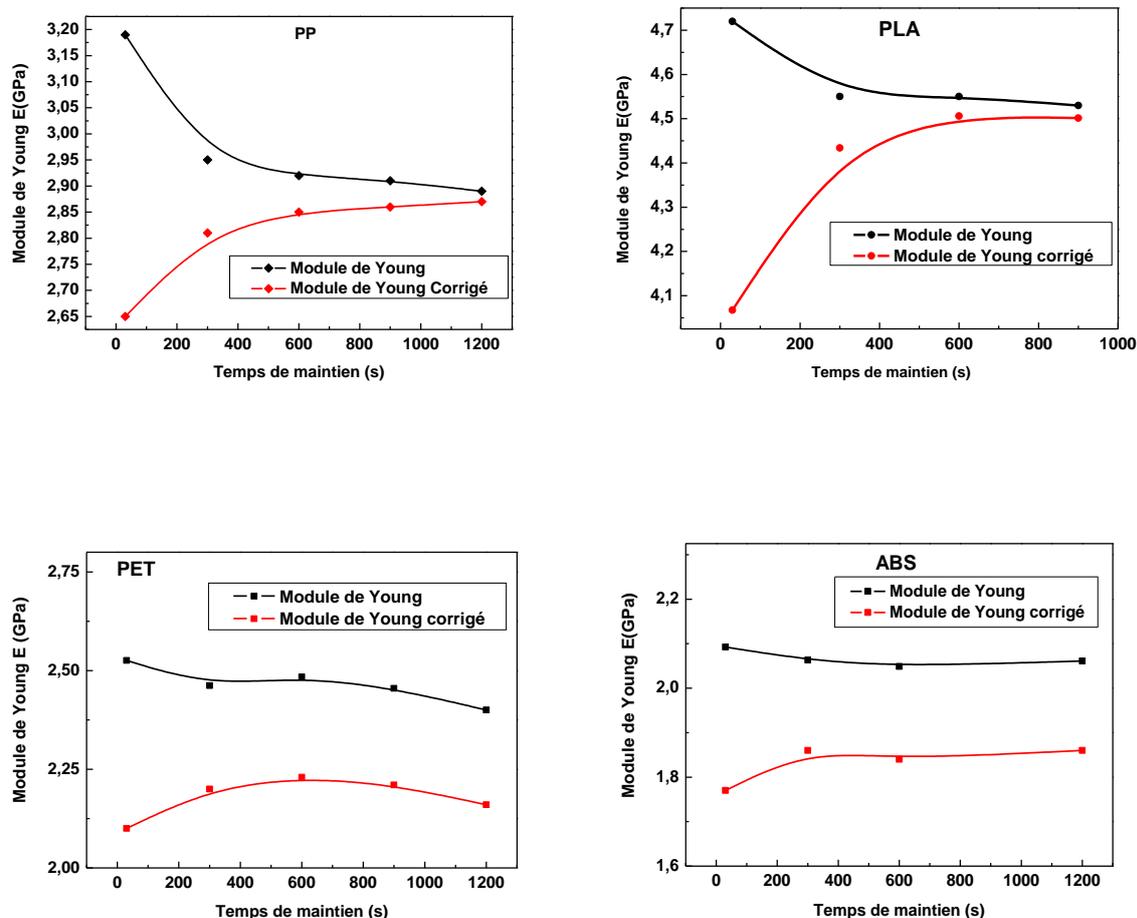
Ramp Correction factors :	$RCF_1 = 1,420786902$ $RCF_2 = 1,031957051$
Constantes de la fonction de complaisance	$C_0 = 1.47$ $C_1 = 7.72 * 10^{-02}$ $C_2 = 8.27 * 10^{-2}$ $G_0 = 3.83 * 10^{-1}$ $G_{\infty} = 3.41 * 10^{-1}$
Module de Young	$E = 1.242 \text{ GPa}$
Module de cisaillement	$G^v = 0,477801909 \text{ GPa}$

Module d'élasticité isostatique

$$K = 1.0352 \text{ GPa}$$

#### IV.7 Correction du module de Young avec la méthode Feng & Ngan

Afin de prendre en compte les effets de la viscosité sur la mesure par indentation, nous avons appliqué la méthode de Feng & Ngan qui ont montré que la raideur élastique  $S$  devait être corrigée afin d'éliminer l'effet du fluage dans le traitement des courbes.

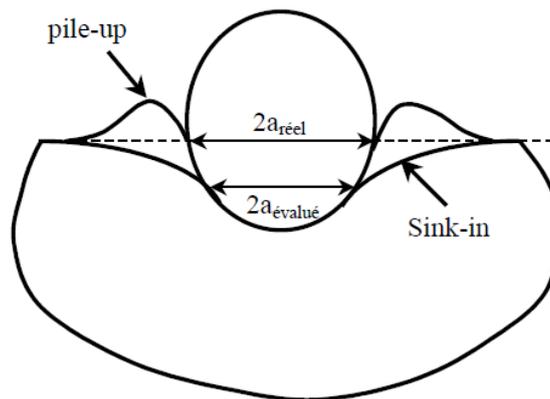


**Figure IV. 11: Comparaison des modules de Young obtenus par les deux méthodes d'Oliver & Pharr et de Feng & Ngan pour l'essai de nano-indentation sur les polymères PP, PLA, PET et ABS.**

Nous avons remarqué d'après la figure IV.11 que la méthode de Feng & Ngan ne corrige les valeurs du module de Young que lorsque le temps de maintien est court, en augmentant ce dernier, les valeurs du module convergent vers celles obtenues par la méthode d'Oliver & Pharr.

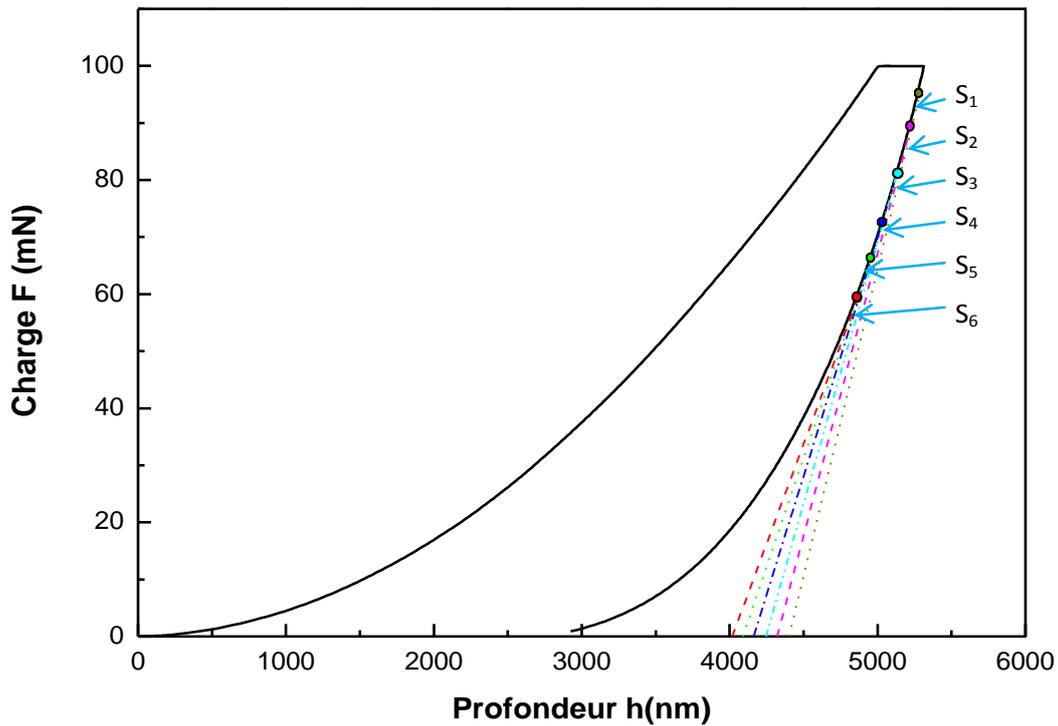
### IV.8 Nouvelle approche pour le calcul du module de Young

Après avoir corrigé le module de Young avec la méthode de Feng & Ngan, nous avons obtenu des résultats peu satisfaisants, le module ne correspondant pas aux valeurs retrouvées dans la littérature. Ceci est dû au fait que la méthode d'Oliver et Pharr considère seulement le comportement en « sink-in », alors qu'on rencontre couramment dans la pratique le phénomène de « pile-up » (formation de bourrelets plastique autour de la pointe) lorsqu'on s'intéresse à des matériaux très mous (figure IV.12). Cela induit une surestimation conséquente de la valeur du module de Young  $E$  (proportionnel à  $a$ ) et surtout de la dureté  $H$  (proportionnelle à  $a$ ) [32]. Dans le cas de l'indentation avec une pointe Berkovich, Oliver et Pharr ont montré par la méthode des éléments finis que si le retour élastique reste supérieur à 30% ou si un phénomène non-négligeable d'écroutissage a lieu, le phénomène de pile-up reste négligeable [20].



**Figure IV. 12: Représentation schématique de la sous-estimation de rayon de contact en présence du pile-up.**

Nous avons décidé d'analyser la courbe de décharge en calculant des pentes en plusieurs points. Ces points sont compris entre  $98\%F_m$  et  $10\%F_m$ , nous utiliserons par la suite ces raideurs dans le calcul des modules de Young et des profondeurs qui leurs correspondent. La procédure est illustrée sur la figure IV.13.



**Figure IV. 13: Illustration de l'analyse d'une courbe charge-déplacement pour le PP.**

En dessinant des tangentes qui sont par définition :

$$S_1 = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{90\%F_m}, \quad S_2 = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{75\%F_m}$$

$$S_3 = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{60\%F_m}, \quad S_4 = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{45\%F_m}$$

$$S_5 = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{30\%F_m}, \quad S_6 = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{15\%F_m}$$

Les figures IV.14, IV.15 et IV.16 représentent les variations des modules calculés (E1, E2, E3, E4, E5, E6) à partir des raideurs ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  et  $S_6$ ) en fonction des profondeurs de l'indenteur obtenues des courbes de décharge. Les valeurs finales des modules calculés des pentes correspondent aux modules de la littérature des polymères PP, PET et ABS.

IV.8.1. Essais simples avec temps de maintien

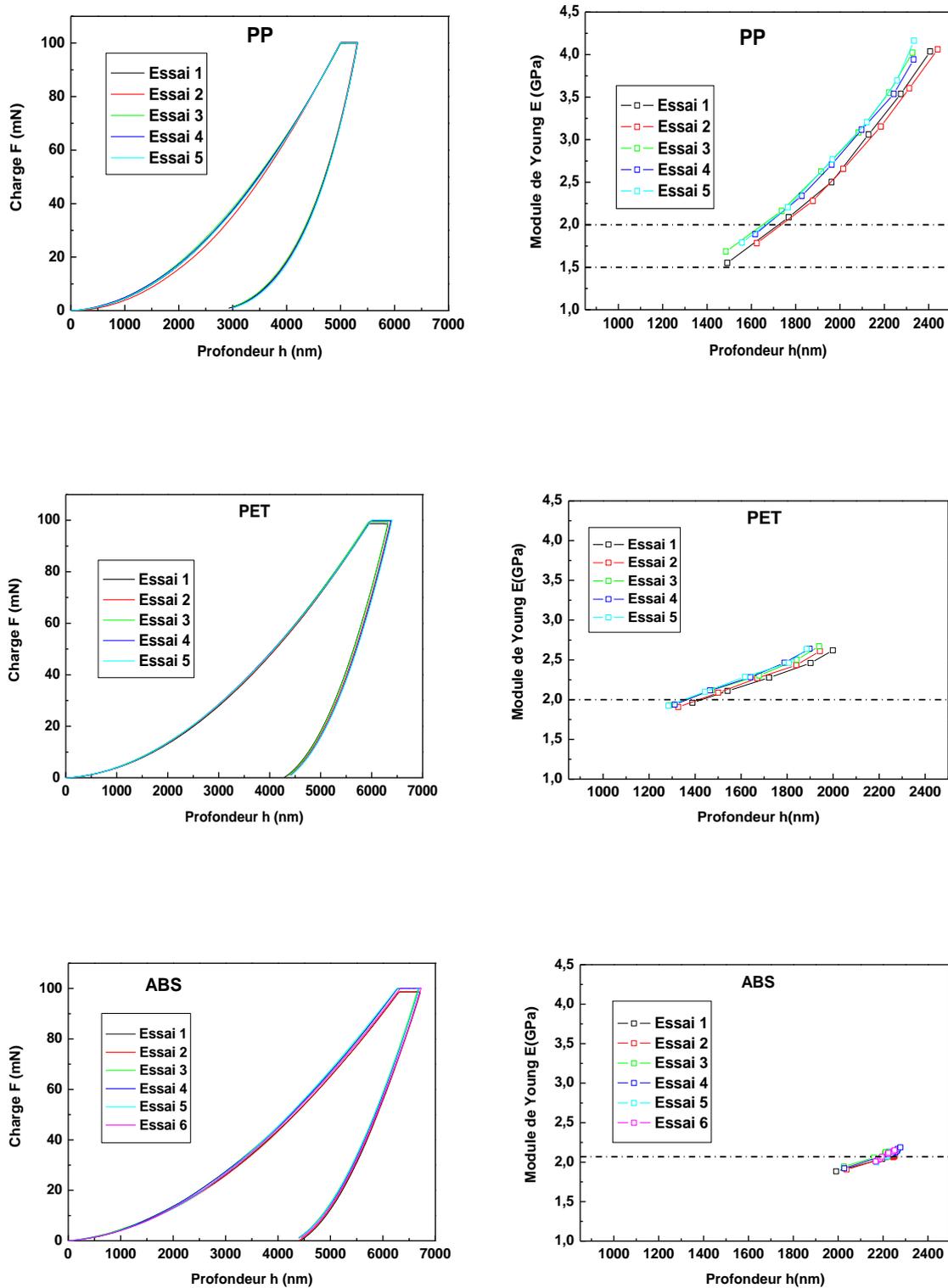


Figure IV. 14: Courbes charge-décharge et variation du module de Young en fonction de la profondeur pour des essais simples.

IV.8.2. Essais simples avec variation du temps de décharge

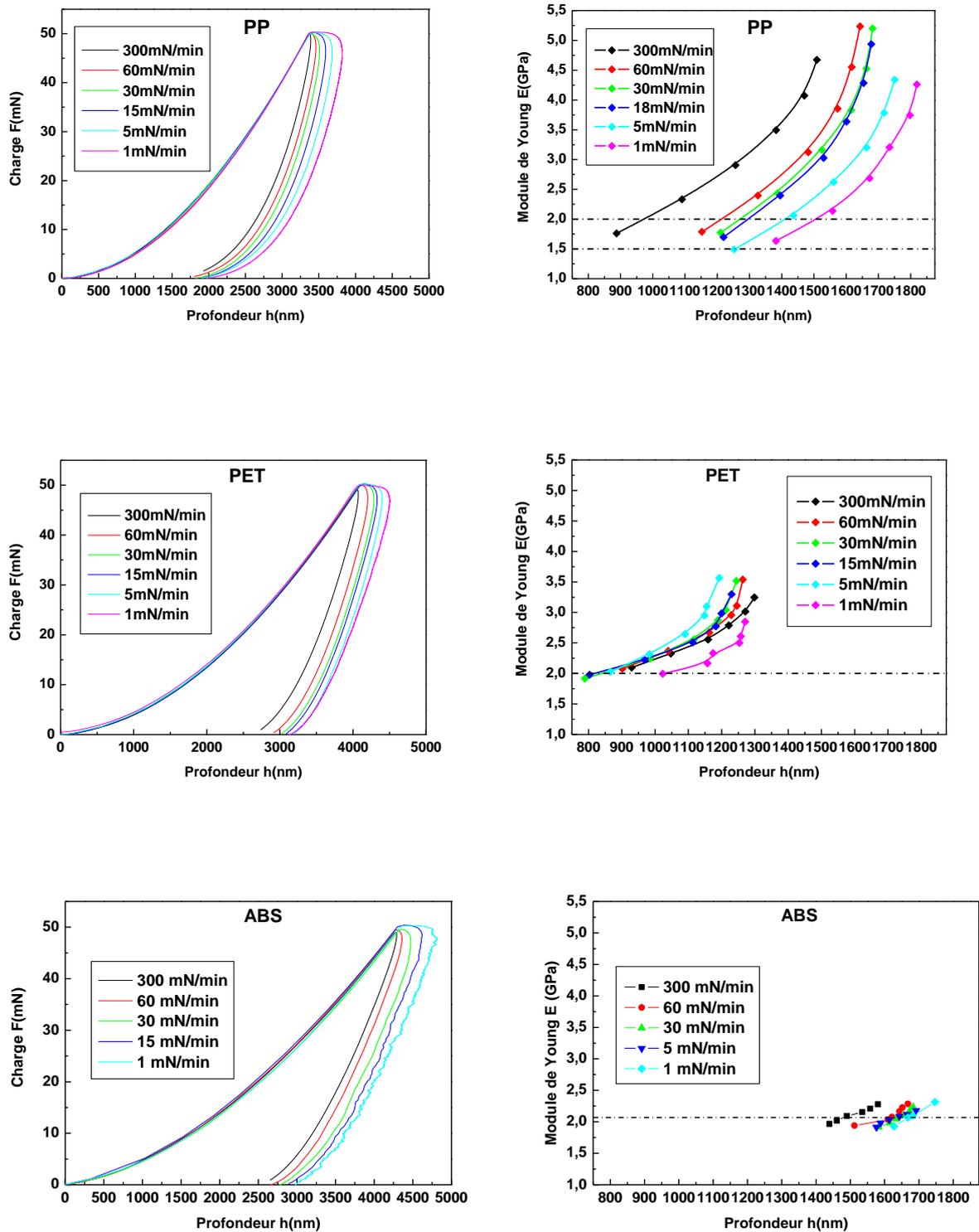


Figure IV. 15: Courbes charge-décharge et variation du module de Young en fonction de la profondeur pour différentes vitesses de décharge sans temps de maintien.

IV.8.3. Essais simples avec temps de maintien et variation du temps de décharge

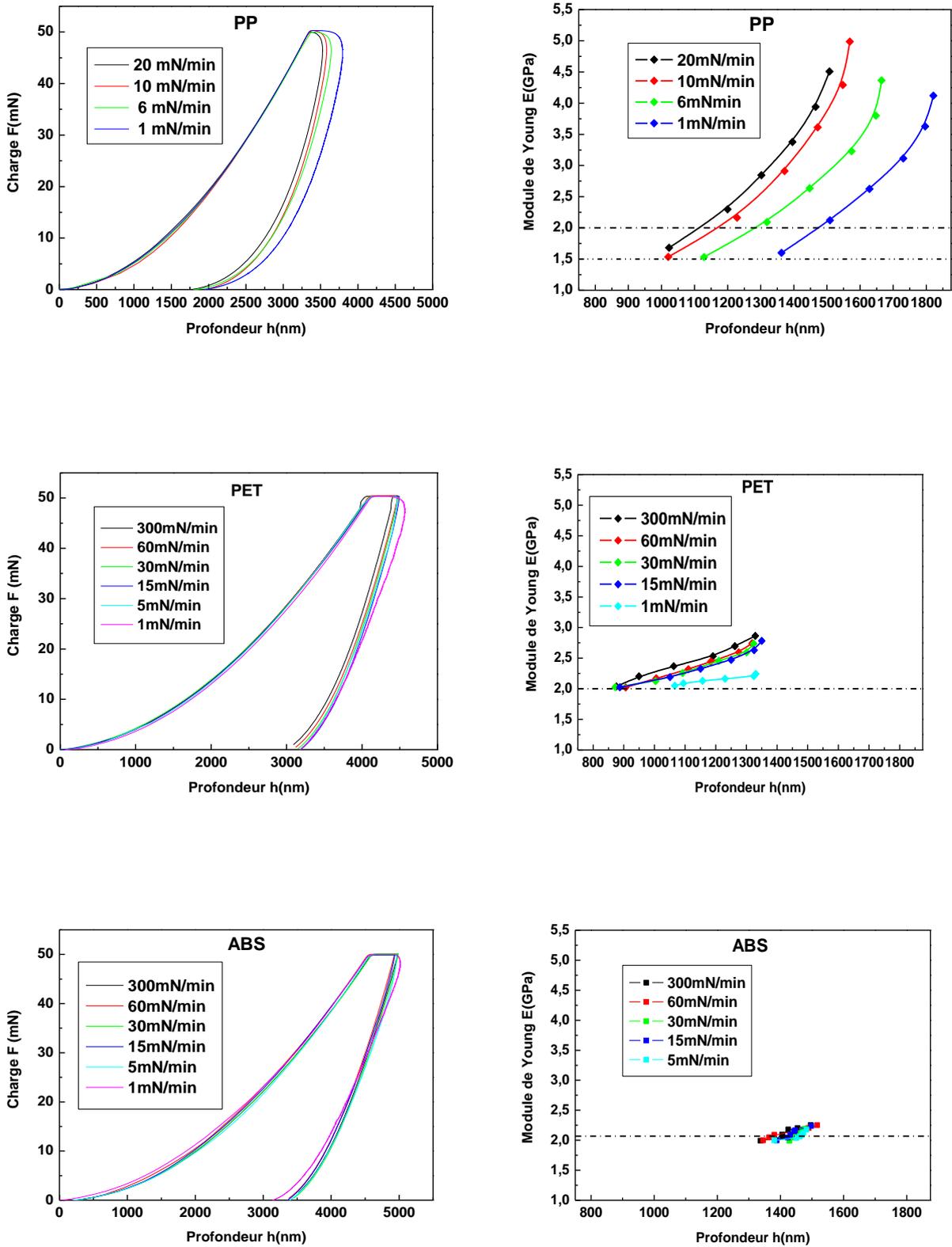


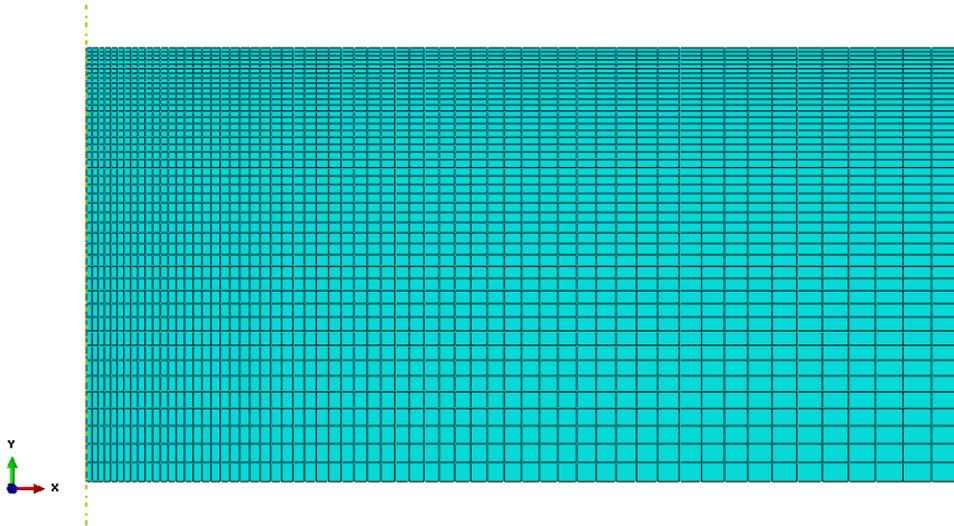
Figure IV. 16: Courbes charge-décharge et variation du module de Young en fonction de la profondeur pour différentes vitesses de décharge avec temps de maintien.

Les résultats obtenus par notre approche montrent que pour obtenir des valeurs satisfaisantes du module de Young, l'équation d'Oliver & Pharr doit être appliquée après un certain taux de décharge, ce taux varie selon la viscosité du polymère, plus il est visqueux plus le taux diminue, i.e. la méthode s'applique à la fin de la décharge.

#### **IV.9 Simulation numérique**

La simulation numérique réalisée à l'aide du code éléments finis Abaqus, a été ajoutée à la partie expérimentale afin de compléter et de valider la nouvelle approche proposée dans le paragraphe IV.8. Dans cette partie, un modèle axisymétrique 2D a été utilisé pour des raisons de simplicité car les rapports de la littérature indiquent qu'il existe une différence négligeable entre les résultats obtenus à partir des simulations axisymétriques en deux dimensions et l'expérience [33]. Un indenteur conique, rigide, d'angle au sommet  $70,3^\circ$  a été utilisé pour permettre d'obtenir une empreinte dont l'aire est équivalente à celle obtenue en faisant une indentation expérimentale avec un indenteur Berkovich.

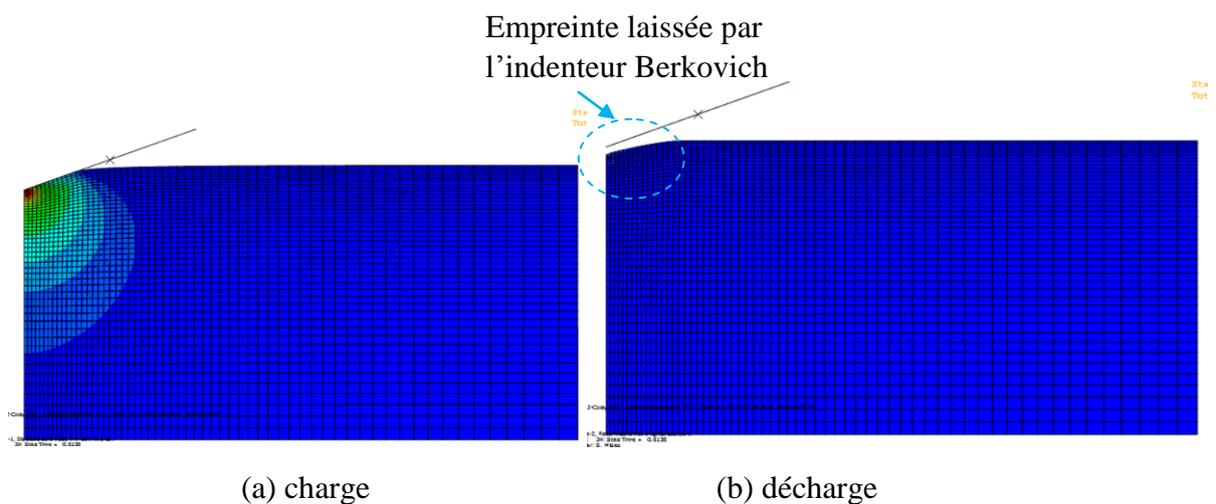
La matrice Polypropylène est modélisée par un comportement élasto-plastique. La zone directement située sous l'indenteur est plus finement maillée que le reste de l'échantillon sur une longueur 10 fois plus grande que le déplacement de l'indenteur, ce qui permet de modéliser au mieux le contact et d'augmenter la précision sur le résultat de la simulation. Le maillage est progressivement plus grossier en s'éloignant de la zone indentée, permettant de diminuer le nombre d'éléments et donc de réduire les temps de calculs. Le modèle comporte 2700 éléments linéaires quadrilatéraux et 2806 nœuds.



**Figure IV. 17: Maillage du polypropylène.**

L'essai simulé a un profil de charge-décharge sans temps de maintien avec une force maximale de 50 mN. Les nœuds appartenant à la surface inférieure de la partie de l'échantillon modélisée sont encastés et le déplacement se fait uniquement selon l'axe des Y.

La figure IV.18 présente les résultats des champs de contraintes de Von Mises obtenus de la simulation numérique sur la surface du polypropène.



**Figure IV. 18: Evaluation des champs de contraintes de Von Mises.**

#### IV.10 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats des tests de nano-indentation utilisés pour caractériser les polymères thermoplastiques à l'échelle nanométrique. Plusieurs séries de tests d'indentation ont été réalisées pour apporter plus de détails sur la façon dont les caractéristiques mécaniques sont influencées. Malgré la large utilisation de la méthode Oliver et Pharr, cette dernière n'est pas applicable aux polymères thermoplastiques, en raison de leur comportement viscoélastique particulier dans des conditions courantes, c'est-à-dire qu'il présente à la fois les propriétés d'un solide élastique et celles d'un fluide visqueux. Les résultats numériques sont proches de ceux de l'expérimental obtenus avec la nouvelle approche comme le montre la figure IV.19, la tangente de la courbe de décharge numérique à la charge maximale est parallèle à celle de la courbe de décharge expérimentale à environ 30% de la charge maximale. Ce point correspond à la valeur à partir de laquelle, on peut avoir le contact élastique de la surface du polymère.

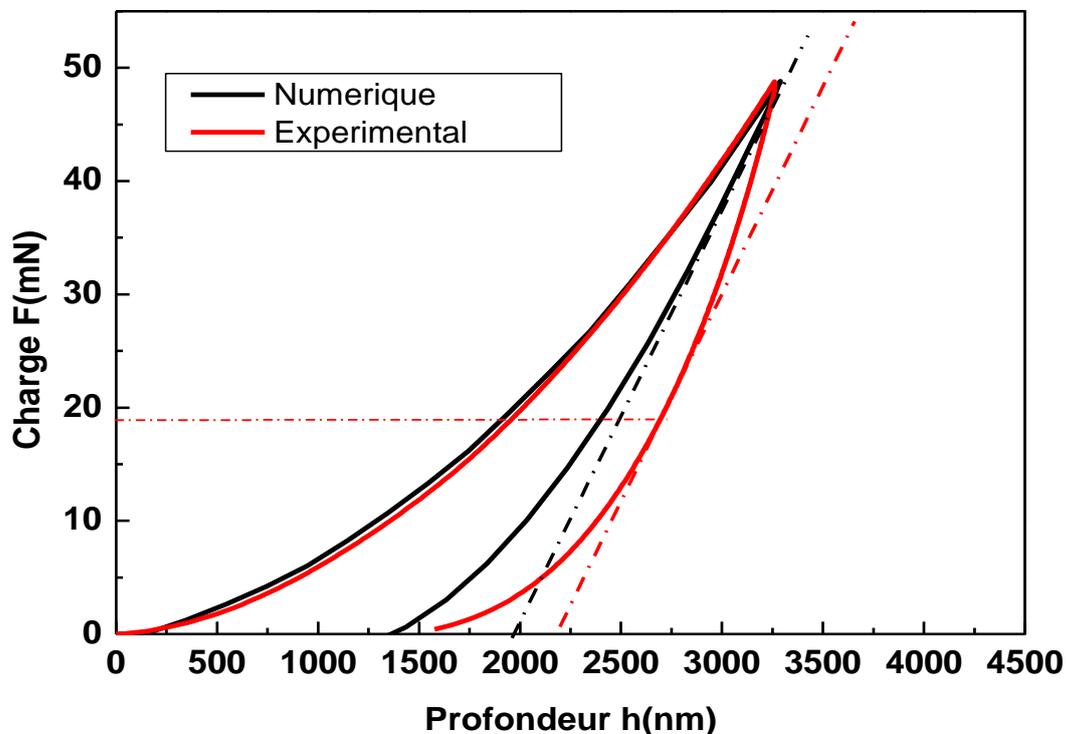


Figure IV. 19: Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation.

## CONCLUSION GENERALE

L'essai de nano-indentation a été largement utilisé pour mesurer les propriétés mécaniques locales. Bien que cet essai soit caractérisé par une simplicité de mise en œuvre, son interprétation mécanique pose toujours problème surtout lorsque le matériau présente un comportement mécanique trop complexe. Dans le cas de l'indentation des polymères, les méthodes de dépouillement et d'interprétation sont en constante évolution et suscitent toujours de grands efforts pour que les courbes d'indentation soient suffisamment bien comprises et exploitées avec pertinence. Nous avons présenté à travers ce mémoire notre contribution à la détermination des propriétés mécaniques locales des polymères thermoplastiques en utilisant la technique de nano-indentation.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais de nano-indentation sur le PP, PLA, PET et ABS, les résultats obtenus ont mis en évidence l'influence du temps de maintien (fluage) et de la vitesse de sollicitation sur la réponse mécanique du matériau. Ces polymères ont en effet une très grande capacité à se déformer sous charge constante car ils ont une propriété particulière qui est la viscoélasticité. Cette dernière est très marquée dans le cas du PP, Nous avons donc réalisé une analyse de viscoélasticité en incorporant le modèle de Maxwell, pour interpréter cet effet. Nous avons également constaté qu'un nez pouvait apparaître dans la courbe de déchargement lorsque le taux de déchargement est faible ou quand le polymère est très visqueux. Quand un nez apparaît, on constate également que la charge à laquelle il se produit décroît de façon linéaire avec le taux de déchargement.

L'analyse des courbes profondeur-temps a révélé que l'augmentation du temps de maintien à  $F_m$  est responsable de l'augmentation de l'aire de contact projetée  $A_p$ , et le module d'indentation diminue donc avec l'allongement de la phase de fluage. En effet, le module réduit calculé contient à la fois la réponse élastique du matériau et sa réponse visqueuse à faible temps de maintien. En conséquence, une surévaluation des propriétés mécaniques, et plus particulièrement du module de Young. En conclusion la méthode Oliver et Pharr ne permet pas d'estimer la valeur correcte du module de Young des polymères. Cette marge d'erreur est généralement attribuée aux effets d'empilement et à la viscoélasticité. Nous avons montré dans notre travail que même la correction apportée par Feng & Ngan ne donne pas des résultats satisfaisants étant donné que les valeurs du module de Young ne sont toujours pas proches des valeurs retrouvées dans la littérature.

Nous avons donc pensé à une nouvelle approche en se basant sur la méthode d'Oliver et Pharr pour estimer des valeurs plus exactes du module de Young. Contrairement à cette dernière cette approche n'évalue pas la courbe de déchargement des résultats de nano-indentation au début du déchargement mais après un certain taux de décharge. Ce point en fait correspond au point à partir duquel le nez de viscosité s'annule. Nous avons donc calculé les pentes de six différentes tangentes aux points compris entre 90% et 10% de la charge maximale pour obtenir six valeurs du module de Young. Nous avons constaté que plus on s'approche de la fin de décharge plus la valeur du module d'élasticité s'approche des valeurs obtenues par essais de traction classiques.

Au final la réalisation du modèle numérique nous a permis de renforcer l'exactitude de notre approche. En effet nous avons simulé un comportement purement élastique pour lequel la viscosité ne pose aucun problème, et pour lequel la méthode d'Oliver et Pharr parvient à estimer la valeur exacte du module de Young. En dessinant la pente du modèle numérique au début de la décharge, celle-ci est parallèle à la pente de la courbe de décharge issue d'un essai de nano-indentation expérimental mais à une charge inférieure à la charge maximale (30% de  $F_m$ ). Cette valeur correspond à la valeur à partir de laquelle nous avons obtenu des résultats proches de ceux de la littérature.

## Références bibliographique

- [1] Yang, S; Zhang, Y.W.; Zeng, K. Theoretical Considerations and a Mathematical Model for the Analysis of the Biomechanical Response of Human Keratinized Oral Mucosa. *Journal of Applied Physics*. 2004, 95, 3655.
- [2] Oliver, W.C; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus, *Journal of Materials Research*, 1992, 7, 1564-1583.
- [3] Hochstetter, G; Jimenez, A; Loubet, J. L. Mechanical Characterization of Polymers on a Nanometer Scale through Nanoindentation. A Study on Pile-up and Viscoelasticity. *Journal of Macromolecular Science*. 1999, 38, 681.
- [4] Sneddon, I.N. Relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Sciences*, 1965, 3, 47-57.
- [5] Field, J.S. Swain, M.V. A simple predictive model for spherical indentation, *Journal of Materials Research*, 1993, 8, 297-306.
- [6] LADJABI, H. Etude Expérimentale du Comportement Mécanique des Polymères. 66 p. Mémoire de Magistère : Matériaux avancés : Annaba, Université Badji Mokhtar : 2011.
- [7] RONCIN, A. Étude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire : Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants. 241 p. Thèse de Doctorat : Polymères : Pau, Université de PAU et des Pays de l'Adour : 2011.
- [8] SEYNI, A. Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage. 164 p. Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et Environnement : Toulouse, Université De Toulouse : 2008.
- [9] GHORZI, W. Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. 18 p. Mémoire de Licence : Physique des polymères : Tlemcene, Université Abou Bekr Belkaid : 2012.
- [10] TOMALIA, D.A. J. FRECHET, M .J. Dendrimers and other Dendritic Polymers, Ed. Wiley, New York, 2001.
- [11] WEISS, P. La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2010
- [12] METHIA, A. REZZOUG, M.A. Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD, 95 p. Mémoire de Master : Génie de l'environnement : Bejaia, Université Abderrahmane Mira : 2017.

- [13] ATMANI, A. Comportement mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium (PEHD 5502/caco3). 57 p. Mémoire de Master : Mécanique avancée : Annaba, Université Badji Mokhtar : 2017.
- [14] FERHOUM, R. Etude Expérimentale et Modélisation Numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique. 151 p. Thèse de Doctorat : Génie Mécanique : Tizi-Ouzou, Université Mouloud Mammeri : 2012.
- [15] LIANG, F. Caractérisation et modélisation du comportement rhéologique des boues résiduaires urbaines concentrées, 161 p. Thèse de Doctorat : Génie des procédés et de l'Environnement : Albi, École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux : 2016.
- [16] TABOR, D. The hardness of metals. Oxford : Oxford University Press, 2000.
- [17] FIZANNE, C. Evaluation par nano-indentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane super-élastiques et à mémoire de forme. 168 p. Thèse de Doctorat : Science des Matériaux : Rennes, INSA Rennes : 2015.
- [18] FISHER-CRIPPS, A.C. Nano-indentation, Springer, New-York, 2011.
- [19] LARSSON, P.-L. GIANNKOPOUOS, A.E. SODERLUND, E. ROWCLIFFE, D.J. VESTERGAARD, R. Analysis of Berkovich indentation, International Journal of Solids and Structures, 1996, 33, 221-248.
- [20] DOERNER, M.F. NIX, W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, Journal of Materials Research, 1986, 1, 601-609.
- [21] OLIVER, W.C. PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, Journal of Materials Research, 2004, 19, 3-20.
- [22] FISHER-CRIPPS, A.C. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing, Vacuum, 2000, 58, 569-585.
- [23] PHARR, G.M. BOLASHAKOV, A. Understanding nanoindentation unloading curves, Journal of Materials Research, 2002, 17, 2660-2671.
- [24] WOIRGARD, J. DARGENTON, J.-C. TROMAS, C. AUDURIER, V. A new technology for nano-hardness measurements: principle and applications, Surface and Coatings Technology, 1998, 100-101, 103-109.
- [25] KING, R.B. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal of Solids and Structures, 1987, 23, 1657-1664.
- [26] NGAN A.H.W., WANG H.T., TANG B., SZE K.Y., Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation, International Journal of Solids Structures, 2005, 42, 1831-1846.

- [27] TANG B., NGAN A.H.W., Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials, *Journal of Materials Research*, 2003, 18, 1141-1148.
- [28] <http://physique.unice.fr/sem6/2016-2017/PagesWeb/PT/Surfaces/nuafm.html>
- [29] ROZICHI, P. Formation ABAQUS ; Université de Nantes. France 2007.
- [30] MEFTEH, K. Cours : Introduction général au logiciel Abaqus université de Biskra. 2013.
- [31] Manuel d'indentation (voir annexe 2).
- [32] HERTZ, H. On hardness Verch Ver Beforderung Gewerbe Fleisses, 1881, 61 410. Translated and reprinted in English. In Hertz's miscellaneous papers. London: Macmillan & Co, 1896 [chapter 6].
- [33] LICHINCHI, M. LENARDI, C. HAUPT, J. VITALI, R. Simulation of Berkovich nano-indentation experiments on thin films using finite element method. *Thin Solid Films*, 1998. 312:240-8.

# Annexe 1

## DENSITY

Polymers <sup>1</sup>		$\rho$ (Mg/m <sup>3</sup> )
Elastomer	Butyl Rubber	0.9 - 0.92
	EVA	0.945 - 0.955
	Isoprene (IR)	0.93 - 0.94
	Natural Rubber (NR)	0.92 - 0.93
	Neoprene (CR)	1.23 - 1.25
	Polyurethane Elastomers (elPU)	1.02 - 1.25
Thermoplastic	Silicone Elastomers	1.3 - 1.8
	ABS	1.01 - 1.20
	Cellulose Polymers (CA)	0.98 - 1.3
	Ionomer (I)	0.93 - 0.96
	Nylons (PA)	1.12 - 1.14
	Polycarbonate (PC)	1.14 - 1.21
	PEEK	1.3 - 1.32
	Polyethylene (PE)	0.939 - 0.96
	PET	1.29 - 1.4
	Acrylic (PMMA)	1.16 - 1.22
	Acetal (POM)	1.39 - 1.43
	Polypropylene (PP)	0.89 - 0.91
	Polystyrene (PS)	1.04 - 1.05
	Polyurethane Thermoplastics (tpPU)	1.12 - 1.24
	PVC	1.3 - 1.58
Thermoset	Teflon (PTFE)	2.14 - 2.2
	Epoxies	1.11 - 1.4
	Phenolics	1.24 - 1.32
	Polyester	1.04 - 1.4

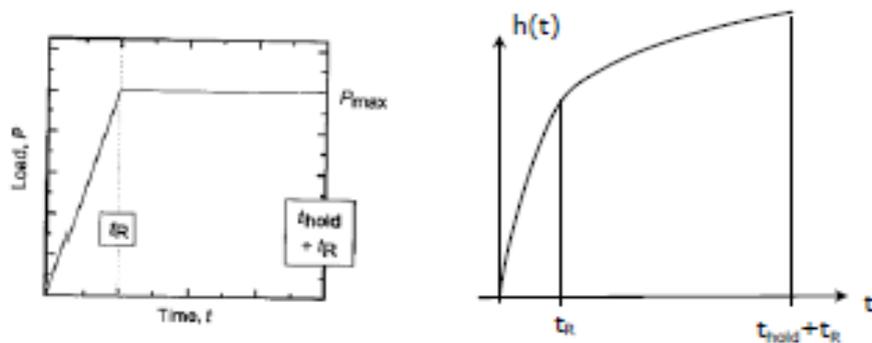
### Modulus of Elasticity - Young Modulus for some common Materials

Material	Young's Modulus (Modulus of Elasticity) - E -		Ultimate Tensile Strength - S <sub>u</sub> - (10 <sup>8</sup> N/m <sup>2</sup> , MPa)	Yield Strength - S <sub>y</sub> - (10 <sup>8</sup> N/m <sup>2</sup> , MPa)
	(10 <sup>8</sup> psi)	(10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> , GPa)		
ABS plastics		294	40	
Acrylic		3.2	70	
Aluminum	10.0	69	110	95
Aluminium Bronze		120		
Antimony	11.3			
Aramid		70 - 112		
Beryllium (Be)	42	287		
Bismuth	4.6			
Bone, compact		18	170 (compression)	
Polyimide		2.5	85	
Polypropylene, PP		1.5 - 2	40	
Polystyrene, PS		3 - 3.6	40	
Potassium				
Rhodium	42			
Rubber, small strain		0.01 - 0.1		
Rapahine		4.5		
Selenium	8.4			
Silicon	16	130 - 186		
Silicon Carbide		450		3440
Silver	10.5			
Sodium				

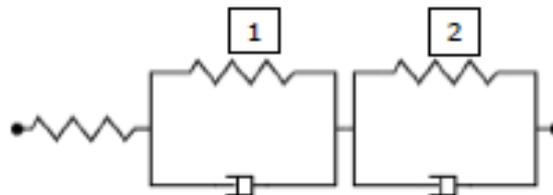
## Annexe 2

### 7.10.3 CREEP ANALYSIS

This analysis is used to determine the viscoelastic properties from the creep curve (pause at constant force) with a sphere only.



Example for the case of 2 elements



The material response can be described with the following creep function:

$$(1) \quad J(t) = C_0 - C_1 \exp(-t/\tau_1) - C_2 \exp(-t/\tau_2)$$

Then the indentation depth follows the below equation:

$$(2) \quad h^{3/2}(t) = B_0 - B_1 \exp(-t/\tau_1) - B_2 \exp(-t/\tau_2)$$

(for 1 element the constant terms are B0 and B1 whereas for 3 elements there are B0, B1, B2 et B3)

The analysis performs a fit of the indentation depth  $h(t)$  between  $t_R$  and  $(t_{hold} + t_R)$  using the equation (2) giving the fit parameters of  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $\tau_1$  et  $\tau_2$

Then the results are calculated using the following equations:

$$(3) \quad F_0 = 3/(8\sqrt{R}) \quad \text{tip Geometry Factor, where R is sphere radius}$$

$$(4) \quad RCF_1 = \frac{\tau_1}{t_R} [\exp(t_R/\tau_1) - 1] \quad \text{Ramp Correction Factor}$$

$$(5) \quad RCF_2 = \frac{\tau_2}{t_R} [\exp(t_R/\tau_2) - 1]$$

(6)  $C_0 = \frac{B_0}{F_m F_G}$  where  $F_m$  is the max. test force

(7)  $C_1 = \frac{B_1}{F_m F_G \cdot RCF_1}$

(8)  $C_2 = \frac{B_2}{F_m F_G \cdot RCF_2}$

(9)  $G_0 = \frac{1}{2(C_0 - C_1 - C_2)}$

(10)  $G_\infty = \frac{1}{2C_0}$

(11)  $G' = 2G_\infty(1 - \nu)$  shear modulus - where  $\nu$  is the tested material Poisson's ratio

(12)  $E = 2G'(1 + \nu)$  elastic modulus

(13)  $K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$  bulk modulus

## Annexe 3

### Propriétés mécaniques du PLA

<u>Propriétés mécaniques (*)</u>	<u>Moulage par injection</u>		<u>Impression 3D</u>	
	Valeur type	Méthode d'essai	Valeur type	Méthode d'essai
Module en traction	-	-	2346,5 MPa	ISO 527 (1 mm/min)
Limite d'élasticité à la traction	-	-	49,5 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Limite de rupture à la traction	-	-	45,6 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Allongement à la limite d'élasticité	-	-	3,3 %	ISO 527 (50 mm/min)
Allongement à la rupture	-	-	5,2 %	ISO 527 (50 mm/min)
Résistance à la flexion	-	-	103,0 MPa	ISO 178
Module de flexion	-	-	3150,0 MPa	ISO 178
Résistance au choc Izod, éprouvette entaillée (à 23 °C)-	-	-	5,1 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180
Résistance au choc Charpy (à 23 °C)	-	-	-	-
Dureté	-	-	83 (Shore D)	Duromètre