



**HAL**  
open science

# Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice

Antoine Perriot

► **To cite this version:**

Antoine Perriot. Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice. Mécanique [physics.med-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00112005

**HAL Id: tel-00112005**

**<https://theses.hal.science/tel-00112005>**

Submitted on 6 Nov 2006

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

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

N° d'ordre : 000

# THÈSE

présentée

devant l'Université de Paris VI

pour obtenir

le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI  
Spécialité : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

par

Antoine PERRIOT

Titre de la thèse :

**Nanoindentation de couches minces  
déposées sur substrat de verre de silice**

Soutenue le 21 Décembre 2005 devant la commission d'examen

M. :	Georges	CALAS	Président
M. :	Stéphane	ROUX	Directeur de thèse
M. :	Eric	FELDER	Rapporteur
M. :	Bernard	HEHLEN	Rapporteur
M. :	Bernard	CHAMPAGNON	Examineur
M. :	Eric	LE BOURHIS	Examineur

*À toutes celles et tous ceux qui se sont efforcés,  
pendant plus de trois ans, de comprendre  
ce qu'il y a de passionnant à faire de  
tout petits trous dans du verre...*

# Remerciements

Malgré trois années d'études dans une école d'ingénieur dans laquelle "on apprend surtout intensivement à ne rien faire" et la constante avance de phase de mes cordes vocales par rapport à mon cerveau, Stéphane ROUX a bien voulu m'accepter au sein du laboratoire Surface du Verre et Interfaces et même prendre la responsabilité d'être mon directeur de thèse. Pour cela comme pour le reste, je lui exprime ma gratitude.

Le travail effectué au cours de ces trois années n'aurait pas été possible sans l'encadrement conjoint de Etienne BARTHEL et Damien VANDEMBROUCQ. Ils ont été les roues stabilisatrices de mon petit vélo, toujours présents et disponibles sans jamais être envahissants. Je les en remercie. J'ai beaucoup appris à leur contact, et pas seulement en sciences.

Cette thèse s'est effectuée dans le cadre d'un contrat CIFRE. Je me dois donc de remercier Saint-Gobain Recherche pour son soutien matériel. Je remercie en particulier René GY, Géraldine DUISIT et Stéphanie PELLETIER pour leur suivi régulier de mes travaux et leurs suggestions et conseils souvent judicieux.

Eric FELDER et Bernard HEHLEN m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter mon manuscrit ; Georges CALAS, Bernard CHAMPAGNON et Eric LE BOURHIS celui d'être examinateurs. Je les sais tous grés de leurs remarques pertinentes qui m'ont permis, du moins l'espère-je, d'améliorer ce memoire. Je remercie en particulier Bernard CHAMPAGNON pour avoir eu à coeur de couper court à l'insidieuse rumeur portant sur ma consommation de diamants...

Les différents travaux présentés ici le sont dans le cadre de ma thèse. Ils n'en demeurent pas moins le résultat de collaborations fructueuses. La quasi-totalité des mesures en spectroscopie Raman ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (CNRS/UCB-Lyon I). Plus encore que pour m'avoir fait bénéficier de leur savoir-faire et de leur matériel, je tiens à les remercier pour leur accueil. Mes remerciements vont en particulier à Laurent GROVALET pour sa maîtrise du pinceau-un-poil, à Valérie MARTINEZ et Arnaud CEREYON pour m'avoir laisser squatter leur bureau, et à Julien de BONFILS, Micheline BOUDEULLE, Valeria CALIFANO, Françoise CHAMPION, Abdès EL-HASSOUNI, Christine MARTINET, Nadège OLLIER, Gérard PANCZER et Dominique VOUAGNER pour leurs contributions respectives aux souvenirs inoubliables que j'ai gardé de mes séjours à Lyon. Je remercie aussi tous les gens de SGR qui ont apporté leur pierre à ces travaux : la plupart des expériences de mécanique n'auraient pas pu être réalisées sans le secours des "Castors Seniors" de TPV (Eric "Riri" BODIOT, Serge "Vava" VALLADEAU et Laurent "Lolo" CARDINAL) et de Didier LE COUVIOUR ; les expériences sur la luminescence du Chrome III doivent énormément à Gilles QUEREL, Simone DI PIERRO, Sophie PAPIN ainsi qu'à l'équipe de Minéralo-

---

gie. Je remercie également Alfonso SAN MIGUEL et Sylvie LE FLOCH du Laboratoire de Physique des Matériaux Condensés et des Nanostructures (CNRS/UCB-Lyon I). Le savoir-faire du premier m'a évité de lancer la mode du diamant jetable, la seconde m'a donné accès à la presse Belt du laboratoire, le seul dispositif expérimental que je sache être aussi un appareil de musculation. Je remercie enfin Mehdi FIRDAOUSS pour sa contribution essentielle à la programmation du modèle de loi de comportement élastoplastique de la silice amorphe et à divers résultats présentés dans ce mémoire. J'ai peu de base de comparaison pour pouvoir affirmer qu'il a été un stagiaire exceptionnel. Honnêtement, je préfère me dire qu'il ne l'a pas été et ce faisant m'illusionner sur la possibilité d'encadrer un jour un stagiaire du même calibre.

Une thèse est comme une course en solitaire qu'on fait à plusieurs en même temps. Mes pensées vont donc à mes compagnons d'(in)fortune. Je remercie d'abord Laurence SERREAU qui a partagé mon bureau pendant ces trois ans et dont les oreilles ont souffert le martyr alors que je massacrais avec entrain et ma voix de crécelle le répertoire de Nick Cave. Merci aussi aux deux Bretons qui m'ont montré la Voie : Olivier KERJAN (le vrai) et Renaud BRIARD (le faux). Il y aurait beaucoup trop à raconter ici, notamment des histoires de discussions scientifiques autour d'un ballon de football américain. Merci enfin aux thésards qui ont suivi (parfois trop brièvement) : Mehdi TALAMALI pour sa patience à l'égard de mes plaisanteries fines (?) sur la Nouvelle-France, Adrian DINESCU pour son improbable, mais délicieux, Klug aux pommes et Nicolas CHEMIN pour ses aphorismes dignes d'un Pierre Desproges.

L'état dans lequel on achève un thèse dépend aussi largement de l'ambiance dans laquelle on travaille. J'ai heureusement bénéficié d'un environnement très chaleureux. J'en remercie Frau Doktor Muriel BEAUVAIS, Davy DALMAS, Caroline HEITZ, Anne LE LARGE de — PINQUIER, Pascal "Lena" NAEL, Elin SØNDERGÅRD et, malgré leurs désertions, Daniel ABRIOU et Michaela KLOTZ. Je remercie aussi tous les stagiaires qui, par leur présence, ont contribué à la vie du laboratoire pendant ces trois ans : Véronique, Alice, Antoine, Anne, Thomas, Alexandra, Leurs Saintetés (?) Jean-Paul et Benoît, Lena, "Tanze Samba mit mir" Volker et Fabrice. Merci aussi à Bob pour son ballon qui aura été, pour nous autres thésards, ce que la marche à pied était aux disciples d'Aristote. Je remercie aussi au même titre les gens de SGR qui ont rendu ces trois ans agréables. Je pense en particulier aux membres du service TPV et du groupe Physique de la Fusion, mais c'est loin d'être exhaustif.

Enfin, derrière tout thésard qui survit à l'enfer des expériences qui ratent, des théories qui tournent à la métaphysique et des publications qu'on n'arrive pas à écrire ou à faire publier, il y a une famille et des amis toujours prêts, toujours là. Je remercie en particulier Anne-Claire LESCOFFIT, qui a eu à cœur de me supporter (et aussi de me soutenir) au jour le jour tout au long de cette aventure. Pendant trois années, elle s'est efforcée, sans succès, de comprendre mon enthousiasme à "faire des nano-trous dans des petits bouts de verre".

---

---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Contact élastique sur un substrat revêtu</b>	<b>3</b>
<b>1 L'indentation de matériaux massifs ou revêtus élastoplastiques - Mesure des propriétés élastiques et plastiques</b>	<b>5</b>
1.1 Rappels de mécanique des milieux continus . . . . .	5
1.2 L'indentation sphérique élastique d'un matériau massif — Le contact de Hertz . . . . .	8
1.2.1 Définition du problème . . . . .	8
1.2.2 Les principaux résultats du contact de Hertz . . . . .	8
1.3 Indentation instrumentée de matériaux massifs élastoplastiques — La méthode de Oliver et Pharr . . . . .	10
1.3.1 Dispositif et protocole expérimental . . . . .	10
1.3.2 Hypothèses de la méthode de Oliver et Pharr . . . . .	13
1.3.3 Les trois équations d'Oliver et Pharr . . . . .	14
1.3.4 Limitations de la méthode d'Oliver et Pharr et prise en compte de corrections . . . . .	16
1.4 Indentation sur des systèmes revêtus . . . . .	18
1.4.1 Résultats empiriques . . . . .	18
1.4.2 Modélisations du module équivalent . . . . .	20
<b>2 Modélisation du contact élastique sur un substrat revêtu - Méthode des champs annexes</b>	<b>23</b>
2.1 Fonction de Green d'un substrat revêtu . . . . .	23
2.2 Méthode des champs annexes . . . . .	25
2.2.1 Définition des champs annexes . . . . .	25
2.2.2 Intérêt de la méthode . . . . .	26

---

---

2.3	Application au cas de l'indentation élastique conique sur un substrat revêtu	27
2.3.1	Position du problème dans le cas général	27
2.3.2	Particularisation au cas du chargement conique de Sneddon	28
2.3.3	Implémentation numérique du modèle	30
2.3.4	Ajustement des paramètres de réglage numériques	31
2.4	Validation expérimentale de l'algorithme	34
2.4.1	Dispositif expérimental	34
2.4.2	Caractérisation des systèmes revêtus considérés	35
2.4.3	Résultat de la simulation	37
2.5	Comparaison avec les résultats d'une modélisation éléments finis	37
2.6	Conclusion	39
<b>3</b>	<b>Contact élastique sur un substrat revêtu : Module effectif du système</b>	<b>41</b>
3.1	Influence du désaccord de module film/substrat sur le module équivalent du système revêtu	41
3.1.1	Présentation des résultats	41
3.1.2	Interprétation	44
3.1.3	Modèle de Gao étendu	46
3.2	Influence du désaccord de coefficient de Poisson film/substrat sur le module équivalent du système revêtu	47
3.2.1	Influence du coefficient de Poisson	47
3.2.2	Interprétation	47
3.3	Bilan des calculs	53
<b>4</b>	<b>Contact élastique sur un substrat revêtu : Le problème du rayon de contact réel</b>	<b>55</b>
4.1	Substrats revêtus et relation entre pénétration et rayon de contact	55
4.1.1	Définition du système homogène équivalent	55
4.1.2	Le problème du rayon de contact équivalent homogène	56
4.2	Détermination de la gamme de validité de la méthode d'Oliver et Pharr lors de l'indentation d'un substrat revêtu	57
4.2.1	Définition de la pénétration réduite	57
4.2.2	Evolution de la pénétration réduite au cours de l'indentation	58
4.2.3	Conséquences sur l'utilisation de la méthode d'Oliver et Pharr	63
4.3	Généralisation de la relation pénétration/rayon de contact au cas substrat revêtu	65
4.3.1	Approximation sur la raideur équivalente	65
4.3.2	Méthode "Sans Intermédiaire Equivalent Homogène"(SIEH) - Application en géométrie conique	66
4.3.3	Limitations induites par la plasticité	66
4.4	Approche numérique autocohérente	69
4.5	Conclusion	69
<b>5</b>	<b>Résumé synthèse de la partie contact élastique revêtu</b>	<b>71</b>

---

<b>II</b>	<b>Plasticité des verres silicatés – Caractérisation et modélisation</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Généralités sur le comportement mécanique des verres silicatés</b>	<b>75</b>
6.1	Comportement élastoplastique des verres silicatés : un problème d'échelle . . .	75
6.2	Résultats expérimentaux sur le comportement élastoplastique des verres . . .	77
6.2.1	Les verres silicatés : des matériaux “anormaux” . . . . .	77
6.2.2	Verres normaux et verres anormaux . . . . .	78
6.2.3	Caractérisation empirique et numérique de la densification du verre de silice . . . . .	81
6.3	Approche mécanique du problème . . . . .	82
6.3.1	Rappels sur la modélisation du comportement plastique des matériaux	82
6.3.2	A la recherche d'un critère de plasticité pour les verres silicatés . . .	85
6.4	Microspectroscopie Raman et silice amorphe densifiée . . . . .	90
6.4.1	Rappels sur la spectroscopie Raman . . . . .	90
6.4.2	Rappels sur la structure des verres d'oxydes simples . . . . .	92
6.4.3	Interprétation du spectre Raman de la silice amorphe . . . . .	93
6.4.4	Comment fabriquer une nanojauge de déplacement avec un laser ? . . .	96
<b>7</b>	<b>Caractérisation du comportement plastique de la silice amorphe par microspectroscopie Raman</b>	<b>99</b>
7.1	Cartographie des champs de densité résiduelle dans un échantillon de silice amorphe indentée . . . . .	99
7.1.1	Protocole expérimental . . . . .	99
7.1.2	Résultats . . . . .	102
7.1.3	Comparaisons avec les prédictions du modèle de Lambropoulos . . .	105
7.2	Caractérisation de l'écrouissage de la silice amorphe par microspectroscopie Raman . . . . .	107
7.2.1	Fonctionnement d'une cellule enclume-diamant . . . . .	108
7.2.2	Principe de la mesure . . . . .	110
7.2.3	Protocole expérimental . . . . .	110
7.2.4	Resultats . . . . .	112
7.3	Bilan des expériences . . . . .	113
<b>8</b>	<b>Modélisation par éléments finis du comportement élastoplastique de la silice amorphe</b>	<b>115</b>
8.1	Modélisation du comportement plastique de la silice amorphe . . . . .	115
8.1.1	Définition d'un modèle avec écrouissage . . . . .	115
8.1.2	Prise en compte de l'écrouissage . . . . .	117
8.1.3	Adaptations du modèle pour la simulation par éléments finis . . . .	118
8.2	Description de l'algorithme . . . . .	119
8.2.1	Présentation de UMAT . . . . .	120
8.2.2	Structure de l'algorithme . . . . .	121
8.2.3	Vérification de l'algorithme . . . . .	121
8.3	Simulation EF d'une indentation . . . . .	124



---

8.3.1	Description du maillage . . . . .	125
8.3.2	Résultats et commentaires . . . . .	126
8.4	Conclusion . . . . .	127
<b>9</b>	<b>Influence de la densification sur le module élastique de la silice</b>	<b>129</b>
9.1	Propriétés élastiques de la silice amorphe et densification . . . . .	129
9.2	Evolution du module réduit de la silice amorphe avec sa densité . . . . .	131
9.2.1	Fabrication d'échantillons densifiés à haute pression et haute température . . . . .	132
9.2.2	Evaluation de la densité des échantillons . . . . .	133
9.2.3	Caractérisation en nanoindentation des échantillons densifiés . . . . .	135
9.3	Conclusion . . . . .	137
<b>10</b>	<b>Caractérisation du comportement plastique de verres silicosodocalciques</b>	<b>139</b>
10.1	Caractérisation par microspectroscopie Raman de la densification d'un verre silicosodocalcique . . . . .	140
10.1.1	Verre silicosodocalcique densifié et spectroscopie Raman . . . . .	140
10.1.2	Verre silicosodocalcique et micro-jauge Raman . . . . .	141
10.2	Verre silicosodocalcique densifié et luminescence de l'ion Chrome III . . . . .	143
10.2.1	Rappels sur le phénomène de luminescence . . . . .	143
10.2.2	Luminescence de l'ion Chrome III en solution dans un verre complexe	145
10.3	Cartographie avec l'ion Chrome III de la densification résiduelle dans des échantillons de verre de bouteille indentés . . . . .	147
10.3.1	Protocole expérimental . . . . .	147
10.3.2	Résultats . . . . .	148
10.4	Interprétation . . . . .	148
10.4.1	Considérations sur les courbes iso-indicateur . . . . .	148
10.4.2	Conversion des cartes isocritère en cartes de densité . . . . .	151
10.5	Conclusion . . . . .	152
<b>11</b>	<b>Synthèse des résultats</b>	<b>155</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>156</b>
<b>A</b>	<b>Détails sur la modélisation du contact élastique sur un substrat revêtu</b>	<b>161</b>
A.1	Prise en compte de la complaisance de l'indenteur dans le calcul de la fonction de Green du système . . . . .	161
A.2	Expressions adimensionnées pour d'autres formes usuelles d'indenteurs axi-symétriques . . . . .	162
A.2.1	Indentation sphérique . . . . .	162
A.2.2	Le poinçon plat . . . . .	164
A.3	Prise en compte de l'adhésion . . . . .	165
A.3.1	Principe de la prise en compte . . . . .	166
A.3.2	Comparaison avec la littérature . . . . .	168

---

---

<b>B</b>	<b>Considerations sur les champs annexes</b>	<b>171</b>
<b>C</b>	<b>Détails sur les calculs analytiques associés à l'algorithme UMAT</b>	<b>175</b>
C.1	Première plastification et algorithme de rappel . . . . .	175
C.2	Détermination du multiplicateur plastique . . . . .	176
C.3	Calcul de la matrice Jacobienne du système . . . . .	178

---



# Introduction

L'industrie verrière a énormément évolué depuis l'époque où la rivalité entre François Ier et son cousin Charles Quint portait aussi sur la taille de leurs carreaux de fenêtre respectifs. Aujourd'hui le verre tend à n'être plus qu'un support transparent, la vraie valeur ajoutée des produits verriers provenant de plus en plus des couches minces déposées à leur surface. Ces dernières apportent au verre des fonctionnalités supplémentaires par rapport à sa simple transparence : verre autonettoyant grâce au dépôt d'une couche de  $\text{TiO}_2$ , verre "bas-émissif" par l'ajout d'un empilement de couches d'argent, ...

La valeur ajoutée des produits se trouvant dans ces revêtements, l'évaluation de leur tenue mécanique et, plus largement, de leurs propriétés mécaniques se révèle cruciale. Il est alors nécessaire de disposer d'essais mécaniques appropriés pour caractériser des systèmes dont l'épaisseur varie typiquement entre quelques microns et quelques dizaines de nanomètres. La méthode la plus employée pour ce faire est la nanoindentation instrumentée. Elle consiste en l'application progressive d'une force mesurée sur une surface par le biais d'une pointe dure (sphère, pyramide, tétraèdre...). En mesurant simultanément la pénétration de cette pointe dans la surface, on peut obtenir une information sur les propriétés élastiques et plastiques d'un échantillon.

Malheureusement, si le principe de base de la mesure est simple (ici appliquer une force avec une pointe et mesurer la pénétration), l'exploitation des résultats expérimentaux en termes de paramètres physiques intrinsèques se révèle ardue et nécessite des modèles mécaniques complexes. Dans le cas de la nanoindentation d'un substrat de verre revêtu d'un film, les réponses élastiques et plastiques des deux sous-systèmes contribuent à la réponse mécanique globale du système. Pour obtenir une exploitation satisfaisante des résultats d'une telle expérience, il est nécessaire d'acquérir une meilleure compréhension de chacune des contributions précédemment mentionnées.

C'est dans cette optique que notre étude s'organise autour de deux axes principaux :

- Dans une première partie, nous nous intéressons au problème du couplage mécanique entre un film et son substrat lors d'une indentation élastique. Après avoir présenté dans le chapitre 1 les modèles actuellement utilisés pour analyser les données issues des expériences de nanoindentation sur des substrat nus et revêtus, nous introduisons une approche semi-analytique du problème au chapitre 2. Utilisant les équations ainsi établies, nous construisons un algorithme de calcul permettant de simuler de façon efficace le contact élastique entre un indenteur axisymétrique quelconque et un substrat revêtu avec une adhésion film/substrat parfaite. Nous commentons au chapitre 3 les résultats obtenus sur l'évolution de la raideur équivalente du système
-

en fonction du rayon du contact. En utilisant les résultats obtenus sur la relation entre la pénétration et le rayon de contact, nous montrons au chapitre 4 que les méthodes classiques d'analyse des données tirées d'expériences de nanoindentation introduisent une erreur systématique sur le rayon du contact. Nous proposons deux approches pour essayer de corriger cette erreur. Nous présentons une synthèse des résultats de cette partie au chapitre 5.

- Dans une seconde partie, nous nous intéressons au comportement plastique des verres silicatés. En effet, le verre exhibe un comportement plastique lorsqu'il est sollicité à l'échelle du micron. Nous rappelons au chapitre 6 les résultats principaux touchant à l'observation empirique et aux précédents travaux de modélisation relatifs au comportement élastoplastique des verres. Nous nous concentrons sur la silice amorphe, choisie comme système modèle, et nous présentons comment utiliser la microspectroscopie Raman comme une microjauge de déformation. Dans le chapitre 7, nous obtenons une cartographie partielle du champ de déformation plastique obtenu lors de l'indentation d'un échantillon de silice amorphe. En utilisant la microjauge Raman, nous mettons aussi en évidence et nous caractérisons un phénomène d'écrouissage dans la silice amorphe. Forts de ces deux résultats, nous montrons que ce phénomène joue un rôle important devant être pris en compte lors de la modélisation du comportement élastoplastique de la silice amorphe. Au chapitre 8, nous montrons comment nos résultats expérimentaux peuvent être utilisés pour établir une modélisation par éléments finis du comportement élastoplastique de la silice amorphe. Au chapitre 9, nous présentons quelques résultats sur l'évolution du module élastique de la silice amorphe en fonction de sa densité. Au chapitre 10, nous montrons comment l'utilisation de la réponse en luminescence d'une microsonde structurale (ici l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ ) permet d'étendre à des verres plus complexes les méthodes de cartographie et de mesure de l'écrouissage développées précédemment pour la silice amorphe. Nous synthétisons nos résultats au chapitre 11.
-

## Première partie

# Contact élastique sur un substrat revêtu

---



---

# Chapitre 1

## L'indentation de matériaux massifs ou revêtus élastoplastiques - Mesure des propriétés élastiques et plastiques

Dans ce chapitre, nous introduisons l'indentation de matériaux massifs ou revêtus. Nous présentons les travaux fondateurs de Hertz dans le domaine du contact et nous introduisons les principes et le protocole de la méthode d'Oliver et Pharr, ainsi que quelques modifications suggérées au cours de la dernière décennie. Nous présentons ensuite l'effet de l'ajout d'un film sur les propriétés mécaniques mesurées par indentation avec la méthode d'Oliver et Pharr. Nous introduisons enfin les modèles les plus connus pour modéliser l'évolution de la réponse élastique des systèmes revêtus sous un indenteur.

### 1.1 Rappels de mécanique des milieux continus

Si l'on considère un matériau isotrope homogène soumis à une sollicitation mécanique (mettons une traction simple), on constate qu'il est possible de définir deux étapes de comportement différentes (Cf. figure 1.1) :

- Dans un premier temps, la déformation du matériau est réversible et proportionnelle à la contrainte subie : on parle de comportement "élastique linéaire". La relation entre la contrainte appliquée,  $\underline{\underline{\sigma}}$ , et la déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  subie par le matériau dépend alors exclusivement de deux paramètres intrinsèques au matériau, le module de Young,  $E$ , et le coefficient de Poisson,  $\nu$ , compris entre -1 et 0.5, par le biais de la loi de Hooke :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1 + \nu}{E} \underline{\underline{\sigma}} - \frac{\nu}{E} Tr(\underline{\underline{\sigma}}) \underline{\underline{I}} \quad (1.1)$$

où  $\underline{\underline{I}}$  est la matrice unité et  $Tr(\underline{\underline{\sigma}})$  est la trace du tenseur des contraintes.

- Dans un second temps, au-delà d'une contrainte seuil  $\sigma_0^Y$ , dite "limite d'élasticité", une déformation irréversible dite "plastique",  $\underline{\underline{\varepsilon}}^p$ , s'ajoute à la déformation élastique réversible,  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{el}$ . De plus, on constate souvent que la limite d'élasticité d'un matériau
-



évolue en fonction de la déformation plastique subie par ce dernier ( $\sigma^Y = \sigma^Y(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)$ ). Ce phénomène est appelé "écrouissage".

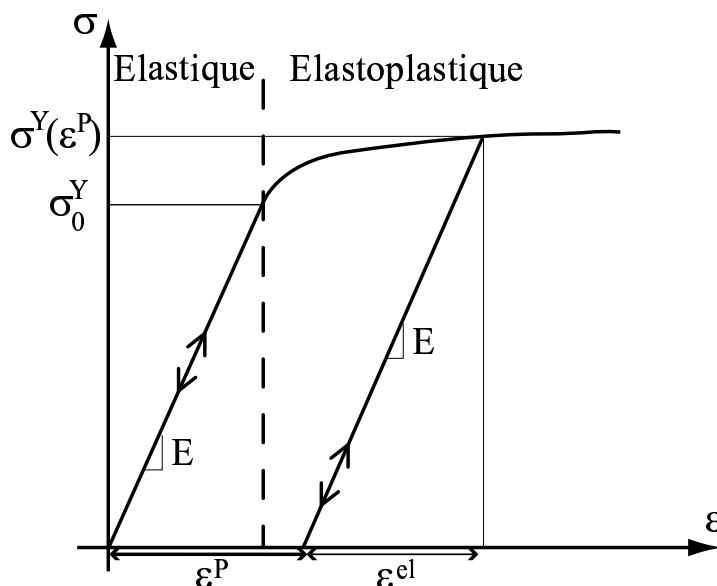


FIG. 1.1 – Courbe contrainte/déformation issue d'un essai de traction simple. Tant que la contrainte de traction appliquée au matériau reste inférieure à la limite d'élasticité  $\sigma_0^Y$ , le matériau adopte un comportement élastique. Au-delà, il se déforme plastiquement.

Dans le but de caractériser le comportement plastique des matériaux, les minéralogistes ont introduit la notion de dureté : si un matériau A raye un matériau B, alors A est plus dur que B <sup>1</sup>. Mais cette définition restant encore largement fonction de la géométrie du contact, les métallurgistes ont établi des essais normalisés d'indentation. Il s'agit d'appliquer, par le biais d'une pointe supposée indéformable et de géométrie connue, un chargement normal à la surface du matériau à étudier. Il existe de nombreuses géométries possibles. Les plus utilisées sont recensées en figure 1.2. On définit alors formellement la dureté  $H$  du matériau comme le rapport de la force  $P$  appliquée sur l'aire projetée  $A$  de l'empreinte résiduelle obtenue après déchargement :

$$H = \frac{P}{A} \quad (1.2)$$

La dureté ainsi définie est donc homogène à une contrainte.

Cependant, cette méthode se révèle assez difficile à utiliser pour caractériser le comportement d'un matériau massif. En effet, la mesure effectuée met en jeu à la fois des effets élastiques et des effets plastiques et ne permet pas d'accéder directement aux paramètres intrinsèques du matériau. Pour dépasser le stade de la comparaison des tailles d'empreintes, il est donc nécessaire d'établir une meilleure modélisation du contact.

<sup>1</sup>Ainsi le diamant est plus dur que le verre par exemple.

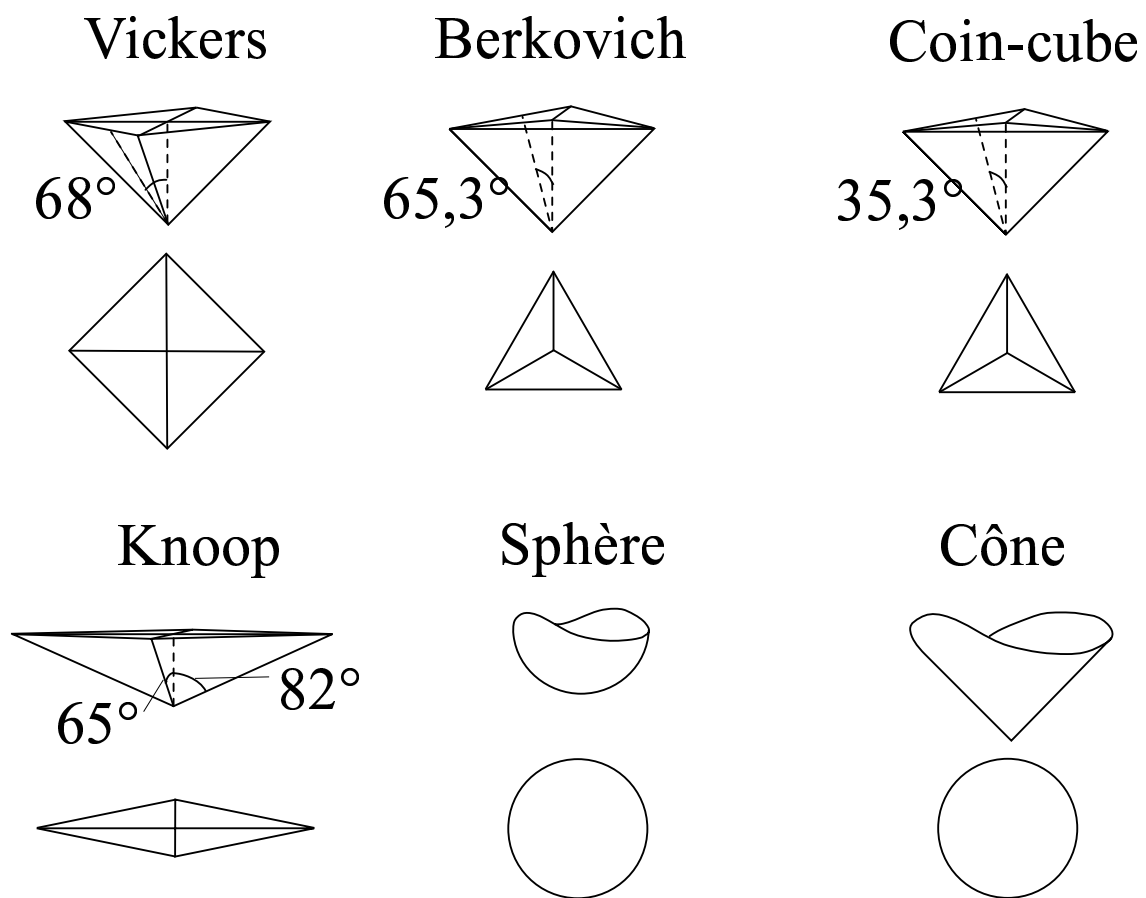


FIG. 1.2 – Les différentes pointes d'indentation normalisées.

## 1.2 L'indentation sphérique élastique d'un matériau massif — Le contact de Hertz

En 1882, Hertz résoud le problème du contact élastique entre deux corps paraboloidaux [1]. Il démontre notamment que, dans le cadre de l'élasticité linéaire infinitésimale, ce problème se ramène à celui d'un contact sphère rigide/plan. Nous nous restreindrons ici à ce dernier cas. Nous rappelons la position du problème et les résultats essentiels que nous commenterons brièvement.

### 1.2.1 Définition du problème

Soit un demi-espace élastique  $\mathcal{E}$  de module élastique  $E$  et de coefficient de Poisson  $\nu$ . Soit un indenteur sphérique, de rayon  $R$ , rigide. On suppose que la sphère est au contact du plan et qu'elle est soumise à une force totale  $P$  dirigée vers  $\mathcal{E}$  normalement à sa surface. Il n'y a ni frottement ni adhésion entre la sphère et le demi-espace. Le problème est axisymétrique et peut donc être décrit dans le plan  $(O, \vec{e}_r, \vec{e}_z)$  (Cf. figure 1.3)

Comme il ne peut y avoir interpénétration des deux corps et comme la sphère est rigide, la surface de  $\mathcal{E}$  se défléchit afin que l'énergie élastique stockée dans le matériau soit égale au travail mécanique généré par la force  $P$ . On introduit donc  $u(r)$  le déplacement normal de la surface et  $q(r)$  la contrainte normale qui lui est appliquée. On introduit de plus  $\delta$  la pénétration de la sphère dans le demi-espace  $\mathcal{E}$ , définie comme  $u(0)$ , et  $a$  le rayon de contact entre la sphère et la surface de  $\mathcal{E}$ . On peut constater que les conditions aux limites de ce problème sont mixtes. En effet, on a :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \forall r \leq a, & u(r) = \delta - \frac{r^2}{2R} \quad \text{Le déplacement est défini sous le contact} \\ \forall r \geq a, & q(r) = 0 \quad \text{La contrainte est définie hors du contact} \end{array} \right. \quad (1.3)$$

Hertz cherche alors à définir  $u(r)$  et  $q(r)$  sur toute l'interface et à en tirer les relations entre  $a$ ,  $P$  et  $\delta$ .

### 1.2.2 Les principaux résultats du contact de Hertz

Dans le cadre de l'élasticité linéaire infinitésimale et sous l'hypothèse que les contraintes appliquées sur le matériau sous l'indenteur soient purement normales, Hertz établit les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall r \leq a, \quad u(r) = \delta - \frac{r^2}{2R} \\ \forall r \geq a, \quad u(r) = -\frac{a}{\pi R} \sqrt{r^2 - a^2} + \frac{2}{\pi R} \left( \frac{r^2}{2} - a^2 \right) \arcsin\left(\frac{a}{r}\right) \end{array} \right. \quad (1.4)$$


---

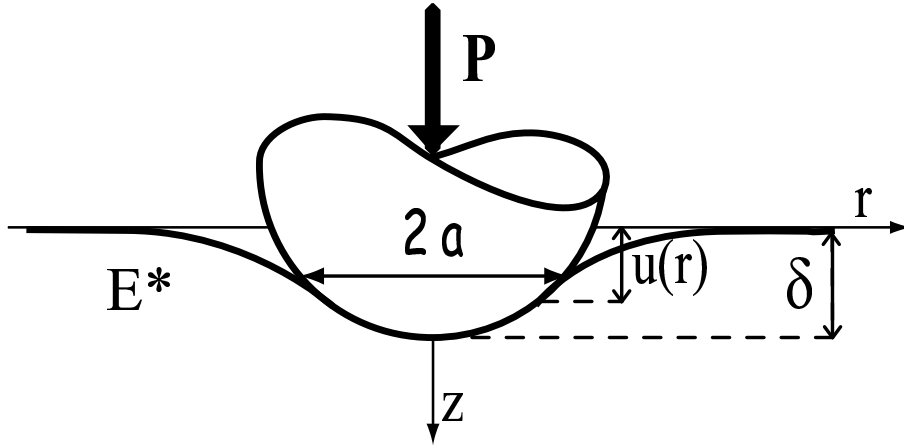


FIG. 1.3 – Schéma du contact sphère rigide/plan ou contact de Hertz

$$\begin{cases} \forall r \leq a, & q(r) = \frac{3}{2} \frac{P}{\pi a^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \\ \forall r \geq a, & q(r) = 0 \end{cases} \quad (1.5)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (1.6)$$

$$P = \frac{4}{3} \frac{E^*}{R} a^3 \quad (1.7)$$

où  $E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}$  est appelé module réduit du matériau.

On peut formuler sur ces relations les commentaires suivants :

- La longueur caractéristique du contact est le rayon de contact  $a$ , comme le montrent (1.6) et (1.7).
- On constate que les paramètres décrivant les propriétés mécaniques sont absentes de l'expression (1.6). Contrairement à ce que l'on pourrait croire, ceci ne signifie pas que cette formule traduit une relation purement géométrique qui serait valide quelque soit le solide étudié. Elle est obtenue par le biais d'une condition géométrique (la fonction de surface de l'indenteur) et d'une condition sur les propriétés élastiques du demi-espace  $\mathcal{E}$  (son homogénéité).
- En utilisant les équations (1.6) et (1.7), il est possible de déterminer le module réduit du matériau à partir de la courbe charge/déplacement, à condition que celui-ci reste élastique. Ce dernier point constitue une limitation conséquente à l'application expérimentale des relations établies par Hertz. C'est dans le but de relaxer cette limitation que Oliver et Pharr ont établi leur méthode.

## 1.3 Indentation instrumentée de matériaux massifs élastoplastiques — La méthode de Oliver et Pharr

La méthode d'Oliver et Pharr [2] est actuellement la méthode la plus utilisée pour analyser les résultats d'indentation<sup>2</sup>. En utilisant les travaux de Sneddon [4], ils proposent de découpler contribution élastique et contribution plastique, de façon à pouvoir se placer dans des conditions dans lesquelles l'approximation du comportement élastique est possible. Le point clé de leur méthode est de pouvoir déterminer le rayon  $a$  de la zone de contact à partir des seuls paramètres expérimentalement observables. Nous présentons tout d'abord le dispositif expérimental de nanoindentation. Nous introduisons ensuite les hypothèses de la méthode d'Oliver et Pharr et les équations qui la constituent. Nous présentons ensuite quelques cas de limitations de cette méthode et les modifications suggérées pour contourner les problèmes qui y sont associés.

### 1.3.1 Dispositif et protocole expérimental

#### (a) Dispositif expérimental

Dès lors que l'on cherche à réaliser une expérience de nanoindentation, il devient difficile, pour des raisons d'échelle, d'accéder directement à des paramètres importants, le rayon de la zone de contact par exemple. On ne peut en fait accéder directement qu'à trois grandeurs expérimentales. Deux d'entre elles sont évidentes : il s'agit de la force appliquée  $P$  et de la pénétration  $\delta$ . La troisième est la raideur du contact  $S$ , définie comme la dérivée de la force  $P$  par rapport à la pénétration  $\delta$  lors d'une décharge infinitésimale de l'indenteur. Ce sont ces trois observables que le dispositif de nanoindentation instrumentée vise à mesurer.

La figure 1.4 montre une représentation schématique d'un dispositif de nanoindentation<sup>3</sup>. Son principe est assez simple. La force  $P$  est appliquée par induction, ce qui permet de suivre sa valeur par le biais du courant circulant dans la bobine. Un capteur capacitif permet d'accéder à la mesure du déplacement absolu de la tête d'indentation au bout de laquelle se situe la pointe d'indentation. On obtient ainsi des données brutes de force et de déplacement. Pour obtenir la pénétration à partir des données de déplacement, il faut pouvoir déterminer la position initiale de la surface de l'échantillon, de façon à pouvoir obtenir une courbe d'indentation exploitable (voir figure 1.5). Pour ce faire, on fixe un seuil en raideur de contact qui, lorsqu'il est dépassé, indique que la pointe a atteint la surface de l'échantillon.

On obtient ainsi une courbe du type de celle présentée en figure 1.5, donnant l'évolution de la force appliquée en fonction de la pénétration de la pointe d'indentation dans la surface de l'échantillon. A la décharge, la force s'annule pour une valeur de pénétration

---

<sup>2</sup>Au moins pour des matériaux ne présentant pas un retour élastique trop faible. Dans le cas contraire, on préférera la méthode dite de Loubet [3].

<sup>3</sup>Il s'agit ici du nanoindenteur XP<sup>©</sup> (MTS Nano Instruments, TN, USA).

---

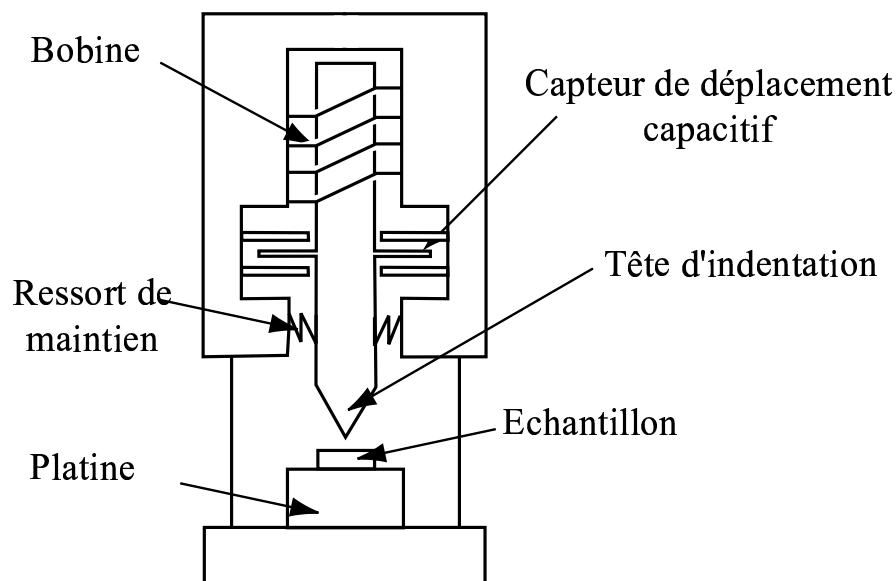


FIG. 1.4 – Représentation schématique du dispositif expérimental de nanoindentation.

$h_f$  comprise entre 0 et  $\delta$  : c'est la profondeur de l'indent laissé dans l'échantillon<sup>4</sup>. Pour avoir accès à la raideur du contact, deux méthodes distinctes peuvent être utilisées : la méthode de mesure de la raideur à la décharge ou la méthode de mesure continue de la raideur de contact.

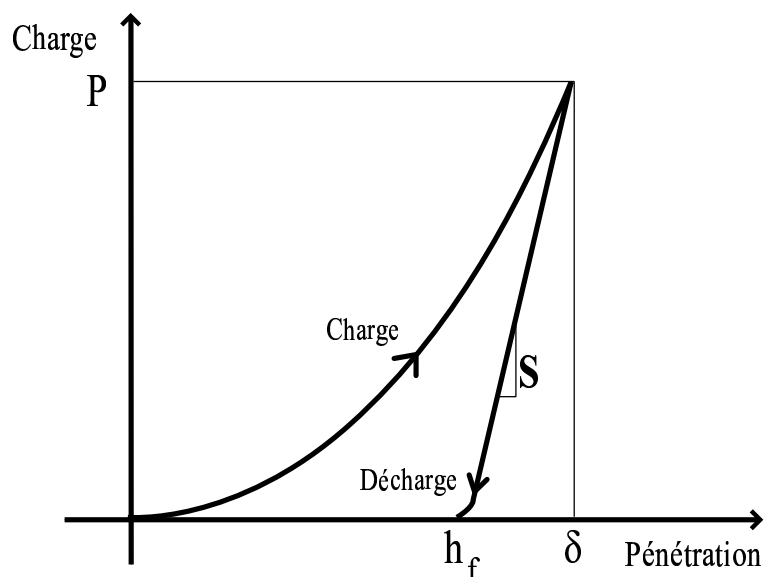


FIG. 1.5 – Exemple de courbe d'indentation.

<sup>4</sup>On définit alors le retour élastique d'un matériau au cours de son indentation comme la proportion de la pénétration qui est élastique, soit  $(\delta - h_f)/\delta$ .

### (b) Mesure de la raideur de contact à la décharge

L'idée de la mesure de la raideur de contact à la décharge est simple : il s'agit de mesurer la pente de la partie décharge de la courbe d'indentation à la charge maximale. Pour ce faire, Oliver et Pharr [2] proposent d'ajuster la courbe de décharge par une loi de puissance du type :

$$P = B(\delta - h_f)^m \quad (1.8)$$

Il est alors facile d'évaluer par un simple calcul de dérivation la raideur du contact au point de charge maximale à :

$$S = Bm(\delta - h_f)^{(m-1)} \quad (1.9)$$

On a ainsi accès au triplet  $\{P; S; \delta\}$ . Cette approche présente une importante limitation, liée au fait que l'on n'utilise finalement qu'un seul point de la courbe. Si l'on cherche à obtenir des mesures à différentes profondeurs, il faut alors réaliser plusieurs essais successifs.

### (c) Méthode Continuous Stiffness Measurement (CSM)

C'est ce problème d'efficacité que vise à résoudre l'approche par mesure continue de la raideur. On avait déjà accès à  $P$  et  $\delta$  sur toute la courbe de charge et de décharge, il s'agit maintenant d'accéder à la raideur de contact  $S$  sur la même gamme de points expérimentaux. Le principe de la méthode consiste à ajouter au chargement en rampe appliqué sur l'échantillon un chargement sinusoïdal de très faible amplitude [5]. Cela revient en fait à effectuer en chaque point de la courbe de chargement une décharge infinitésimale.

Considérons l'effet d'un chargement sinusoïdal de très faible amplitude sur l'échantillon. Comme le déplacement de la pointe s'effectue exclusivement à la verticale, le problème est simplement modélisable par un oscillateur harmonique amorti (voir figure 1.6) :

$$m\ddot{\delta} + (D_{ind} + D_{éch})\dot{\delta} + (K_{rs} + (K_{bâti}^{-1} + S^{-1})^{-1})\delta = F_0 e^{i\omega t} \quad (1.10)$$

avec  $m$  la masse de la tête d'indentation,  $D_{ind}$  (resp.  $D_{éch}$ ) l'amortissement de l'indenteur (resp. de l'échantillon),  $K_{rs}$  (resp.  $K_{bâti}$ ) la raideur des ressorts de soutien (resp. du bâti),  $S$  la raideur du contact et  $F_0$  (resp.  $\omega$ ) l'amplitude (resp. la pulsation propre) de la sollicitation sinusoïdale.

Par un calcul assez classique, en cherchant  $\delta$  sous la forme  $\delta_0 e^{i\omega t + \phi}$ , où  $\delta_0$  est l'amplitude de la réponse du système et  $\phi$  son déphasage, on aboutit à :

$$S = \left( \frac{1}{\frac{F_0}{\delta_0} \cos \phi - (K_{rs} - m\omega^2)} - \frac{1}{K_{bâti}} \right)^{-1} \quad (1.11)$$

Comme  $F_0$  et  $\omega$  sont imposés et  $\delta_0$  et  $\phi$  mesurés, l'étalonnage préalable de  $K_{rs}$ ,  $m$  et  $K_{bâti}$  permet d'accéder à la raideur du contact en tout point. Il suffit en pratique de filtrer

---

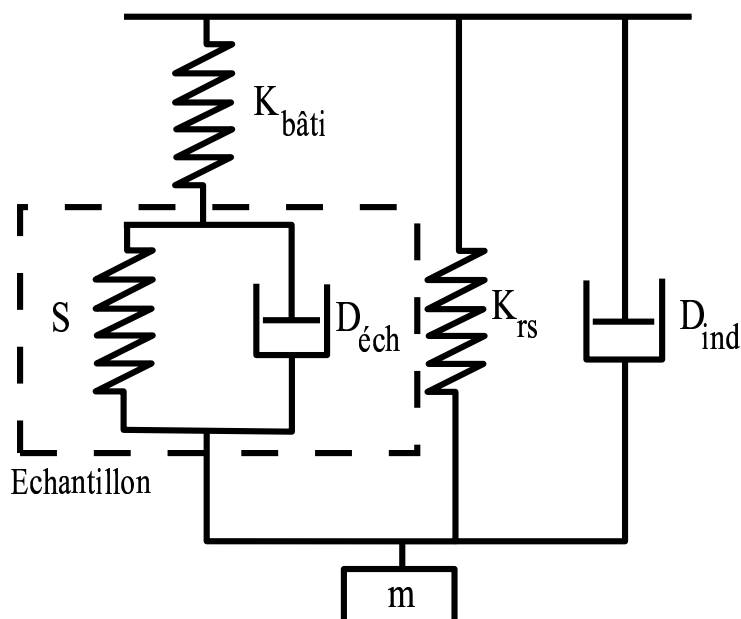


FIG. 1.6 – Représentation de la réponse dynamique du nanoindenteur en contact avec l'échantillon soumis à une sollicitation sinusoïdale de faible amplitude.

la composante sinusoïdale de la réponse du système par le biais d'un filtre sélecteur de fréquence (lock-in).

On obtient ainsi la valeur de  $\{P; S; \delta\}$  tout au long de l'essai, ce qui permet un suivi continu de l'évolution des propriétés mécaniques de la surface.

### 1.3.2 Hypothèses de la méthode de Oliver et Pharr

L'objectif de la méthode d'Oliver et Pharr [2] consiste essentiellement à pouvoir séparer les contributions élastique et plastique à la réponse du système. Ainsi, il devient possible de traiter la partie élastique à l'aide des équations analytiques fournies par Hertz, Sneddon, ...

Oliver et Pharr font les deux hypothèses suivantes :

- La décharge infinitésimale d'un indenteur axisymétrique quelconque est décrite par les mêmes équations que la décharge d'un poinçon plat de même aire de contact (Voir figure 1.7). En effet, si on considère la raideur du contact,  $S$ , on obtient :

$$S = 2aE^* \quad (1.12)$$

où  $a$  est le rayon du contact. Dans le cas d'un contact purement élastique, cette équation est toujours valable<sup>5</sup>. L'idée ici consiste à dire que, même si l'échantillon a subi une déformation plastique, la décharge infinitésimale est de nature purement élastique et donc l'équation (1.12) s'applique.

<sup>5</sup>Cette relation est indépendante de la géométrie axisymétrique de l'indenteur.



Le grand intérêt de cette formule est que, bien qu'établie initialement pour des indenteurs axisymétriques, son utilisation pour des indenteurs pyramidaux tels que les pointes Vickers ou Berkovich [6, 7, 8] induit des erreurs inférieures à 5%. Dans la pratique, on assimile souvent un indenteur pyramidal à son cône équivalent, défini comme étant celui dont la section possède la même aire de contact  $A$  à toute distance du sommet de la pointe. Ainsi, une pointe Berkovich est équivalente à un indenteur conique de demi-angle au sommet  $\omega = 70,3^\circ$ . Le rayon du cône équivalent d'un indenteur pointu non axisymétrique est alors défini comme  $a = \sqrt{A/\pi}$ , où  $A$  est la surface de la zone de contact<sup>6</sup>.

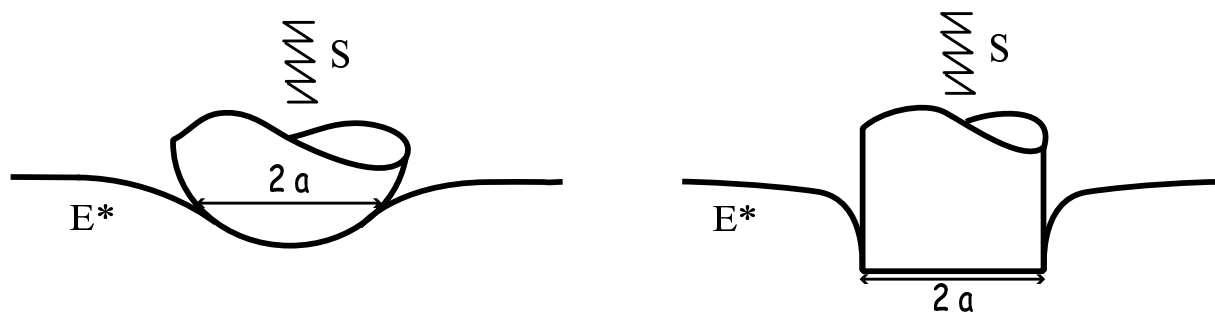


FIG. 1.7 – La décharge infinitésimale d'un indenteur de forme quelconque équivaut à la décharge infinitésimale d'un poinçon plat de même rayon de contact

- La déflexion  $h_s$  de la surface à l'extérieur de la zone de contact est supposée de nature purement élastique (Voir figure 1.8). Evidemment valide elle-aussi dans le cas d'un contact purement élastique, cette hypothèse est, dans le cas d'un contact élastoplastique, d'autant plus vraie que l'on considère un point de la surface éloigné de la zone plastique. Dans ce dernier cas, cela revient à supposer que la déformation plastique est confinée sous le contact. Oliver et Pharr se placent donc dans le cas d'un matériau homogène, élastoplastique linéaire et font l'hypothèse que le comportement plastique du matériau indenté est de type sink-in, par opposition au pile-up (figure 1.9). Ce dernier se caractérise en effet par la formation de bourrelets plastiques autour de la pointe, rendant ainsi invalide l'hypothèse d'une déflexion élastique hors du contact (voir § 1.3.4).

### 1.3.3 Les trois équations d'Oliver et Pharr

La méthode d'Oliver et Pharr se compose de trois équations. La première est en fait une réécriture de (1.12) :

$$E^* = \frac{S}{2\beta a} \quad (1.13)$$

où  $\beta$  est un coefficient correcteur de l'ordre de 1 qui compense la non-axisymétrie de l'indenteur<sup>7</sup>. Cette équation fournit le module réduit du matériau, à partir de la raideur

---

<sup>6</sup>Par la suite, sauf précision contraire, on assimilera toujours un indenteur conique non-axisymétrique à son cône équivalent, en ajoutant au besoin des coefficients correcteurs.

<sup>7</sup>Si l'indenteur n'est pas axisymétrique,  $a$  est le rayon de contact du cône équivalent

---

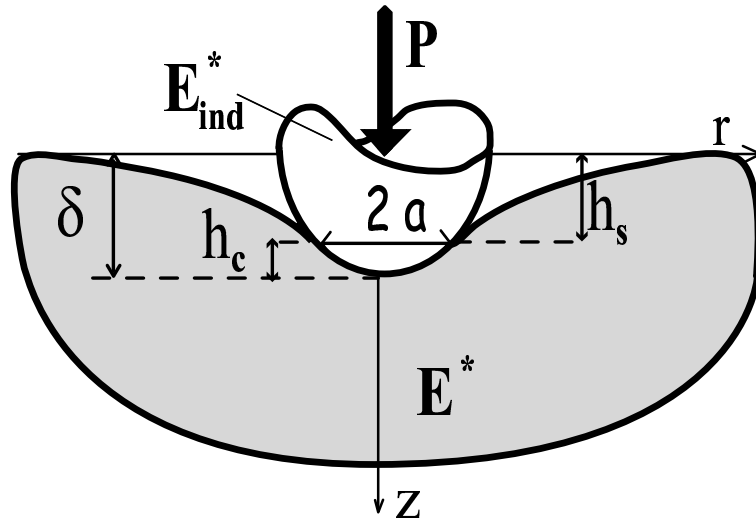


FIG. 1.8 – Représentation schématique des grandeurs introduites par Oliver et Pharr

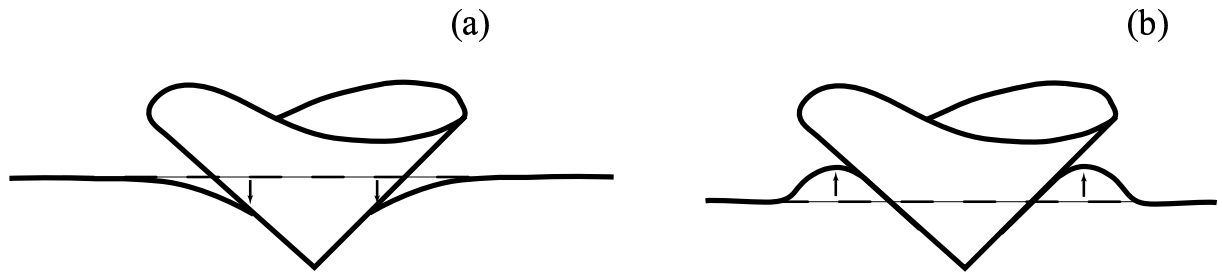


FIG. 1.9 – Représentation schématique des comportements de type sink-in (a) ou pile-up (b)

$S$  du contact (observable expérimentale) et du rayon de contact  $a$  qui est une inconnue du problème.

La seconde équation a justement pour objet de déterminer le rayon de contact. Oliver et Pharr introduisent la hauteur  $h_c$  sur laquelle l'indenteur est en contact avec la surface du matériau et la hauteur  $h_s$  qui traduit la déflexion élastique du matériau. Par définition de ces deux grandeurs et de la pénétration  $\delta$  (voir figure 1.8), ils écrivent à :

$$h_s = \delta - h_c \quad (1.14)$$

Sous l'hypothèse que  $h_s$  est élastique, on obtient l'équation suivante :

$$h_c = \delta - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (1.15)$$

où  $\varepsilon$  est un paramètre traduisant la géométrie de la pointe ( $\varepsilon = 0.75$  pour une sphère et  $\varepsilon = \frac{2}{\pi}(\pi - 2)$  pour un cône). Il est alors facile, connaissant la géométrie de la pointe d'indentation, de déduire la valeur du rayon de contact  $a$  à partir de celle de  $h_c$ . La contri-

bution plastique à la pénétration est donc bien prise en compte, mais elle est supposée se retrouver entièrement dans  $h_c$ .

Enfin, Oliver et Pharr évaluent la dureté  $H$  du matériau par le biais de la formule suivante :

$$H = \frac{P}{\pi a^2} \quad (1.16)$$

On notera toutefois que cette définition peut fournir une valeur différente de celle obtenue par la méthode classique qui consiste à faire le rapport de la force appliquée sur la surface de l'empreinte résiduelle. En effet, cette définition de la dureté prend en compte à la fois la déformation plastique mais aussi la déformation élastique à la charge considérée. De fait, la dureté d'Oliver et Pharr tient plus de la pression élastoplastique moyenne dans le contact que de la dureté minéralogique.

### 1.3.4 Limitations de la méthode d'Oliver et Pharr et prise en compte de corrections

On vient de voir que la méthode d'Oliver et Pharr repose sur un certain nombre d'hypothèses, qui ne sont pas toujours valides. Nous présentons rapidement quelques problèmes limitant l'utilisation de la méthode d'Oliver et Pharr telle que nous venons de la présenter et les adaptations qui ont été suggérées pour y remédier.

#### (a) Problème du pile-up

Comme on l'a vu au §1.2, le paramètre clé de tout contact sur un matériau massif est le rayon de la zone de contact. Dans le cas de la méthode d'Oliver et Pharr,  $a$  est évalué sous l'hypothèse d'un comportement en sink-in. Or, le phénomène de pile-up se rencontre couramment dans la pratique lorsque l'on s'intéresse à des matériaux très mous. On se heurte alors au fait que le rayon de contact est sous-évalué par (1.15) (voir figure 1.10). Cette erreur induit une surestimation conséquente des valeurs du module réduit  $E^*$  (proportionnel à  $a$ ) et surtout de la dureté  $H$  (proportionnelle à  $a^2$ ) [9].

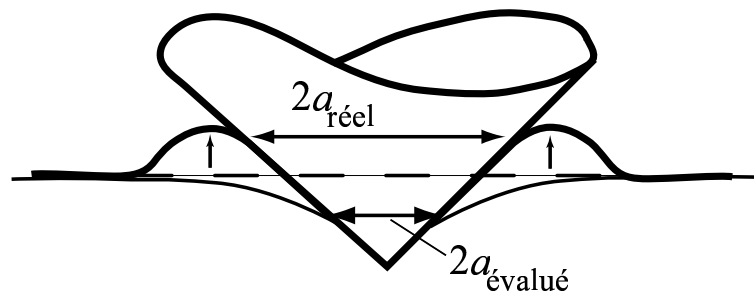


FIG. 1.10 – Représentation schématique de l'erreur sur le rayon de contact induite par la présence de pile-up. Alors que le rayon de contact est  $a_{réel}$ , l'utilisation de (1.15) suppose un phénomène de sink-in. Le rayon de contact est alors évalué égal à  $a_{évalué}$

---

Une étude basée sur des simulations de l'indentation par méthode des éléments finis [10] a cependant montré que, dans le cas des indentations coniques, 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. Dans le cas où le phénomène de pile-up n'est pas négligeable, il est possible d'évaluer l'aire de contact à la charge maximale en imageant l'empreinte résiduelle de l'indent après décharge [9, 11]. Le problème de telles approches est le même que celui de la mesure de la raideur de contact par la méthode de la décharge : une courbe d'indentation ne fournit qu'un unique point de mesure. Diverses pistes de recherche sont actuellement explorées avec pour objectif de pouvoir effectuer des mesures tout au long du chargement [12, 13, 14].

### (b) Problème de la forme effective de l'indenteur

L'autre hypothèse faite par Oliver et Pharr porte sur la décharge infinitésimale de l'indenteur considérée comme assimilable à la décharge infinitésimale du même indenteur obtenue sur un matériau purement élastique. Le problème est que cette approche néglige un point important. Si le contact élastique est non-conforme, la déformation plastique subie par l'échantillon se traduit par la perte de cette non-conformité. La décharge de l'indenteur n'est donc plus décrite par le contact de la pointe sur un demi-espace, mais par le contact d'un indenteur sur une surface déjà déformée (voir figure 1.11).

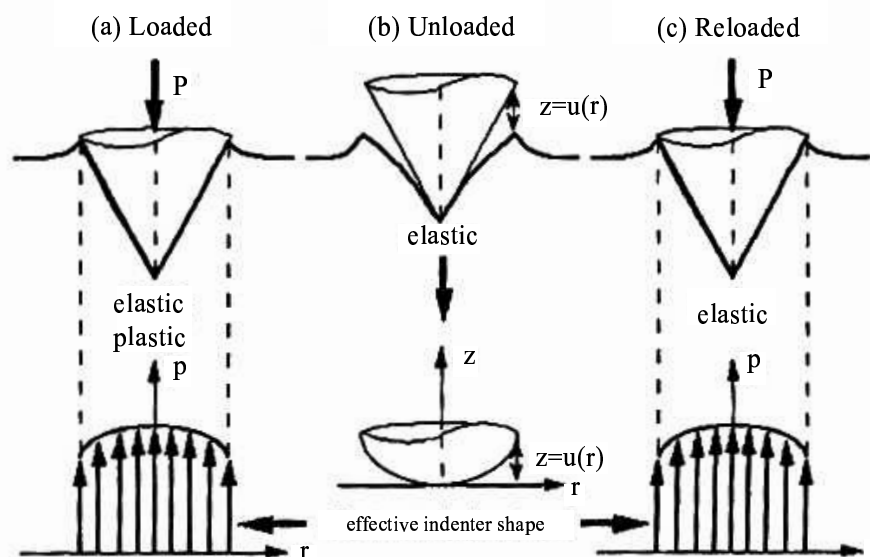


FIG. 1.11 – Représentation schématique (tirée de [15]) des concepts utilisés pour introduire la notion de forme effective de l'indenteur. Lors de la décharge, l'indenteur n'est déjà plus en contact non-conforme avec l'échantillon du fait de la présence de l'indent. Le contact peut se ramener à un contact non-conforme, mais avec un indenteur de forme différente.

En reprenant les calculs développés par Sneddon [4] dans le cas du contact conique, différents auteurs [16, 17, 18] ont montré que le contact conforme entre l'indenteur et le substrat massif déformé pouvait être interprété en terme de contact entre le substrat

non-déformé et un indenteur de forme effective différente de la forme réelle de l'indenteur. La correction à apporter porte alors sur la valeur du paramètre géométrique  $\varepsilon$ . Ainsi, on a :

$$\varepsilon = m \left( 1 - \frac{2\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)}(m-1) \right) \quad (1.17)$$

où  $m$  est le même paramètre que celui introduit dans l'ajustement de la courbe de décharge utilisé pour évaluer la raideur de contact par la méthode de la décharge (Eq.(1.8)). Dans la pratique, l'effet de cette correction est assez faible, dans la mesure où la variation de  $\varepsilon$  est comprise entre 0.74 et 0.8.

### (c) Non-idéalité de la pointe et coefficient de Poisson

Par l'introduction d'un paramètre  $\beta$  dans l'équation (1.13), Oliver et Pharr cherchent à corriger le fait que les pointes pyramidales (Berkovich, Vickers,...) ne sont pas idéalement axisymétriques. Les valeurs qu'ils proposent dans la publication décrivant leur méthode [2] sont tirées de travaux précédents [19] où elles sont évaluées au moyen de simulations par éléments finis. Depuis de nombreux auteurs se sont intéressés à l'évaluation de ce paramètre [20, 21]. Leurs travaux ont montré une certaine dépendance de la valeur de  $\beta$  avec le coefficient de Poisson du matériau indenté. Les variations du paramètre  $\beta$  dans le cas d'un indenteur aussi courant que l'indenteur Berkovich semble cependant comprises entre 1.02 et 1.08 [15]. Il s'agit donc ici de corrections dont l'ordre de grandeur reste assez petit devant les incertitudes de mesure.

## 1.4 Indentation sur des systèmes revêtus

L'indentation instrumentée, couplée avec une méthode correcte d'analyse des données expérimentales, permet une caractérisation satisfaisante des propriétés mécaniques d'un matériau massif. Cette méthode trouve notamment son intérêt dans l'étude d'échantillons trop petits ou trop fragiles pour que des essais plus standards (traction uniaxiale, flexion 4 points, ...) puissent être réalisés. L'application la plus courante de cette méthode expérimentale reste néanmoins la caractérisation mécanique de revêtements minces de surface. On se heurte cependant rapidement au problème de l'épaisseur finie du revêtement. Nous présentons ici les résultats obtenus empiriquement lors de l'indentation d'un substrat revêtu et leur interprétation.

### 1.4.1 Résultats empiriques

Tant que la taille caractéristique du contact (i.e. le rayon de la zone de contact) reste très petite devant l'épaisseur du film, on peut modéliser le système comme un matériau

---

film massif. Dans la pratique, ce n'est cependant plus possible dès lors que l'on considère un film mince.

Ainsi, Doerner et Nix [22] ont obtenu, en appliquant la méthode d'Oliver et Pharr sur un système revêtu d'un film mince, une évolution du module réduit mesuré au cours du chargement, appelé module équivalent réduit. Cette évolution est illustrée par la figure 1.12 dans le cas d'un verre sodocalcique revêtu d'un film de silanes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. On peut distinguer trois étapes distinctes dans le chargement :

- A faible pénétration, le module réduit du substrat revêtu est constant et égal à celui du film. Le système se comporte donc de la même façon que s'il s'agissait d'un échantillon massif homogène constitué du matériau du film.
- A très forte pénétration, le module réduit du substrat revêtu est encore constant mais cette fois égal à celui du substrat. Le système se comporte exactement comme s'il s'agissait d'un échantillon de substrat nu<sup>8</sup>.
- Dans une gamme intermédiaire de pénétration, le module réduit du système augmente continument avec la pénétration, effectuant une transition entre la zone "film massif" et la zone "substrat nu".

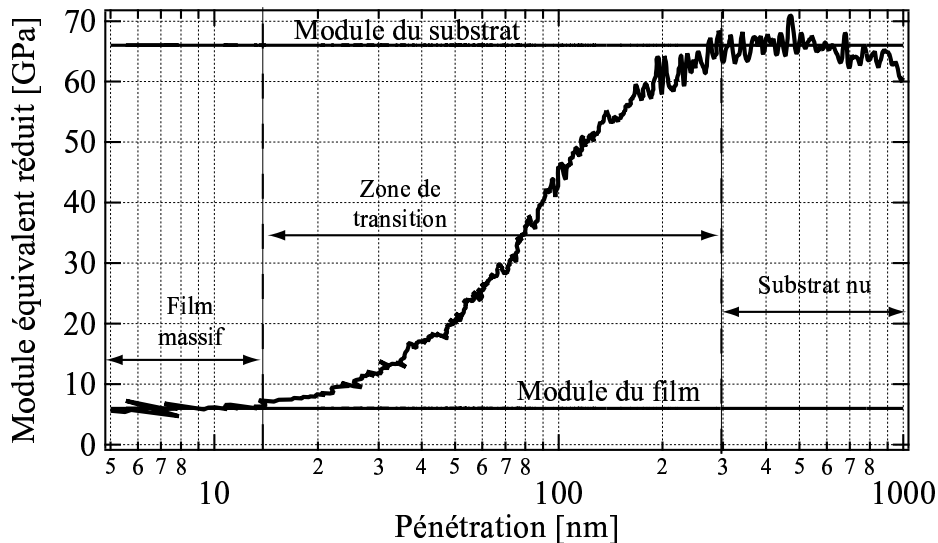


FIG. 1.12 – Evolution avec du module équivalent réduit obtenu par la méthode d'Oliver et Pharr sur un verre sodocalcique revêtu d'un film de silanes de quelques centaines de nanomètres au cours d'une nanoindentation Berkovich. Pour de très faibles pénétrations, le module réduit du système est celui du film. A mesure que la pénétration augmente, le module du système augmente pour atteindre le module du substrat à forte pénétration.

L'interprétation de ce phénomène est en fait assez simple. Dans un premier temps, à faible pénétration, le rayon  $a$  du contact reste petit devant les dimensions du film et donc

<sup>8</sup>La légère décroissance observée à très forte pénétration peut être attribuée à des phénomènes de fissuration, notamment entre le film et le substrat, qui tendent à réduire la rigidité composite du système film/substrat.

le système se comporte comme le film massif. A mesure que le rayon du contact croît, la contribution du substrat à la déformation devient de plus en plus importante. Comme ici le substrat est plus raide que le film, la raideur composite de l'ensemble croît. Enfin, à très fort rayon de contact, la contribution du substrat à la raideur du système devient très grande devant celle du film, dont l'influence devient négligeable. Cette interprétation met en relief un point important, à mesure que l'épaisseur du film diminue, la zone "film massif" devient de plus en plus réduite. Il arrive assez fréquemment, lorsque l'on cherche à étudier un revêtement très fin, que l'on n'y ait simplement pas accès. Il devient alors nécessaire de pouvoir extraire, à partir de la zone de transition, les propriétés mécaniques du film.

### 1.4.2 Modélisations du module équivalent

Si la modélisation du comportement du substrat revêtu dans les zones "film massif" et "substrat nu" ne pose pas de problème, la description de l'évolution des contributions relatives du film et du substrat au cours de l'indentation se révèle assez complexe. On cherche en général à modéliser le module équivalent réduit du substrat revêtu sous la forme d'une loi de mélange du type :

$$E_{eq}^* = E_{sub}^* + (E_{film}^* - E_{sub}^*)\Phi(a/t) \quad (1.18)$$

où  $a$  est le rayon de contact,  $t$  l'épaisseur du film et  $E_{film}^*$  (resp.  $E_{sub}^*$ ) le module réduit du film (resp. du substrat). Le but des différents modèles est alors de proposer une fonction  $\Phi$  rendant compte de l'expérience. On peut classer les modèles proposés en trois grandes familles : les modèles empiriques, les modèles analytiques approchés et les modèles semi-numériques. Nous nous limiterons ici et dans toute la suite de cette étude à des contacts de nature purement élastique.

#### (a) Modèles empiriques

On peut rassembler dans cette catégorie tous les modèles proposant de prendre pour  $\Phi$  une fonction simple permettant d'ajuster graphiquement la forme de la courbe  $E_{eq}^* = f(a/t)$ . On citera parmi ceux-ci le modèle exponentiel, pour lequel on a :

$$E_{eq}^* = E_{sub}^* + (E_{film}^* - E_{sub}^*)e^{-\alpha a/t} \quad (1.19)$$

et le modèle de Doerner et Nix [22] :

$$\frac{1}{E_{eq}^*} = \frac{1}{E_{film}^*} + \left( \frac{1}{E_{sub}^*} - \frac{1}{E_{film}^*} \right) e^{-\alpha t/a} \quad (1.20)$$

Dans les deux cas, on dispose d'un paramètre ajustable  $\alpha$  sans réelle signification physique. Ces modèles sont donc faciles à utiliser [23] mais on peut s'interroger sur leur fiabilité.

---

### (b) Modèles analytiques approchés

C'est pour cette raison que des travaux ont été menés pour modéliser analytiquement le contact sur un substrat revêtu. Les équations mises en jeu étant cependant complexes, certains auteurs ont cherché à résoudre le problème de façon approchée. L'approche la plus connue du problème est celle de Gao et coll. [24].

En utilisant une approche perturbative sur l'énergie élastique, tout en conservant le champ de déformation obtenu dans le cas du système homogène, Gao et coll. aboutissent aux lois de mélange suivantes :

$$\nu_{eq} = \nu_{sub} + (\nu_{film} - \nu_{sub}) \left[ \frac{2}{\pi} \arctan(t/a) + \frac{t}{\pi a} \ln \left( \frac{1 + (t/a)^2}{(t/a)^2} \right) \right] \quad (1.21)$$

et

$$\begin{aligned} \mu_{eq} = & \mu_{sub} + (\mu_{film} - \mu_{sub}) \\ & \times \left[ \frac{2}{\pi} \arctan(t/a) + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left( (1-2\nu)(t/a) \ln \frac{1 + (t/a)^2}{(t/a)^2} - \frac{t/a}{1 - (t/a)^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.22)$$

où  $\nu_{eq}$  et  $\mu_{eq} = E/2(1 + \nu_{eq})$  sont respectivement le coefficient de Poisson et le module de cisaillement équivalent du substrat revêtu,  $\nu_{film}$  et  $\mu_{film}$  (resp.  $\nu_{sub}$  et  $\mu_{sub}$ ) le coefficient de Poisson et le module de cisaillement du film (resp. du substrat),  $a$  le rayon de contact et  $t$  l'épaisseur du film. Enfin, d'après le détail des calculs [24],  $\nu$  est le coefficient de Poisson du système homogène avant perturbation duquel provient le champ de déformation. Gao et coll. insistent sur la faible influence de la valeur prise par  $\nu$  sur (1.22). L'utilisation pratique qui en est faite par Menčík et coll. [23] résoud quant à elle le problème de façon plus simple :  $\nu_{film}$  est supposé égal à  $\nu_{sub}$ . De la sorte, (1.21) n'a plus de raison d'être et (1.22) devient :

$$\begin{aligned} E_{eq}^* = & E_{sub}^* + (E_{film}^* - E_{sub}^*) \\ & \times \left[ \frac{2}{\pi} \arctan(t/a) + \frac{1}{2\pi(1-\nu_{sub})} \left( (1-2\nu_{sub})(t/a) \ln \frac{1 + (t/a)^2}{(t/a)^2} - \frac{t/a}{1 - (t/a)^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.23)$$

Des études numériques par éléments finis [24] et expérimentales [23] valident ce modèle pour des contrastes de modules inférieurs à 2 ( $0.5 < E_{sub}^*/E_{film}^* < 2$ ).

Une approche assez similaire mais moins utilisée dans la pratique est celle de Yoffe [25], où cette fois les perturbations portent sur les champs de contraintes afin d'assurer une condition d'adhésion parfaite à l'interface film/substrat.

Enfin, une troisième approche est celle développée par Bec et coll. [11]. Considérant d'une part que le système film/substrat peut être modélisé par des raideurs en série, ils supposent ces raideurs données par  $S_{sub} = 2aE_{sub}^*$  et  $S_{film} = aE_{film}^*\pi a/t$ . Ils écrivent alors que :

$$S_{eq}^{-1} = (f(a)S_{film})^{-1} + (g(a)S_{sub})^{-1} \quad (1.24)$$

où  $f$  et  $g$ , recherchées sous la forme  $1 + ka^n$ , doivent garantir que, si le film est très épais ou possède les mêmes propriétés élastiques que le substrat, on retrouve bien  $S_{eq} = S_{film}$ .



Ils aboutissent alors à :

$$\frac{1}{2aE_{eq}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{2t}{\pi a}\right)\pi \frac{a^2}{t} E_{film}} + \frac{1}{2a\left(1 + \frac{2t}{\pi a}\right)E_{sub}} \quad (1.25)$$

Cette modélisation marche d'autant mieux que le film possède un module réduit petit devant celui du substrat.

### (c) Modèles semi-numériques

On vient de le voir, les modèles approchés fournissent des formules simples à utiliser, mais qui ne sont malheureusement valides que sur certaines gammes de contrastes de modules. Une approche alternative consiste à pousser les calculs analytiques aussi loin que possible et à résoudre numériquement les équations qui ne pourraient pas être traitées analytiquement.

Un bon exemple de ce type d'approche est la modélisation proposée par Schwartz [26], sur la base des travaux de Fabrikant [27]. En utilisant une approche du type méthode des images, il propose une écriture complète des champs de contrainte et de déplacement dans l'ensemble d'un substrat revêtu sous la forme de sommes de séries infinies. Cette approche est utilisée pour simuler un contact sphérique sur un substrat revêtu et en tirer les propriétés mécaniques du film [28]. Cependant cette approche semble souffrir d'instabilités numériques dès lors que le rapport  $a/t$  devient supérieur à 1 [29].

C'est cette dernière orientation que nous allons poursuivre dans la suite de cette étude. En utilisant une approche mathématique basée sur la fonction de Green du substrat revêtu, nous allons chercher à modéliser le contact élastique sur un substrat revêtu de façon semi-numérique (voir chapitre 2). Disposant de cet outil, nous allons étudier les effets des variations de contrastes de modules et de coefficients de Poisson sur la réponse composite du substrat revêtu (voir chapitre 3 et 4).

---

## Chapitre 2

# Modélisation du contact élastique sur un substrat revêtu - Méthode des champs annexes

Dans ce chapitre, pour modéliser le contact élastique non-adhésif d'un indenteur axisymétrique non-rigide sur un substrat revêtu, nous réutilisons les champs annexes  $g$  et  $\theta$  introduits par Huguet, Haiat et Barthel pour décrire le contact adhésif sur un substrat homogène, élastique [30] ou viscoélastique [31]. L'utilisation de ces fonctions annexes nous permet de nous affranchir partiellement de la mixité des conditions aux limites associées à tout problème de contact (voir §1.2.1).

Nous tirons des relations ainsi obtenues un algorithme permettant de calculer numériquement avec une grande efficacité les observables expérimentales du contact (la force appliquée  $P$ , la pénétration  $\delta$  et la raideur  $S$  du contact — cf. §1.3) pour toute valeur donnée du rapport entre le rayon de contact  $a$  et l'épaisseur  $t$  du revêtement [32]. Par souci de clarté, nous nous limitons ici au cas de l'indenteur conique afin d'illustrer la démarche adoptée, notamment la construction de l'algorithme. Le cas des géométries sphérique et plane ainsi que les détails de certains calculs sont présentés en annexe A. L'algorithme décrit est enfin validé expérimentalement et numériquement.

### 2.1 Fonction de Green d'un substrat revêtu

Soit un système mécanique composé d'un substrat — demi-espace isotrope élastique homogène — revêtu d'un film isotrope élastique homogène d'épaisseur  $t$  (figure 2.1). On note  $E_{sub}$  et  $\nu_{sub}$  (resp.  $E_{film}$  et  $\nu_{film}$ ) le module élastique et le coefficient de Poisson du substrat (resp. du film). On suppose une adhésion parfaite entre le substrat et le film.

Considérons maintenant que ce système est soumis à un chargement axisymétrique sans friction ni adhésion de la part d'un indenteur de module élastique  $E_{ind}$  et de coeffi-

---

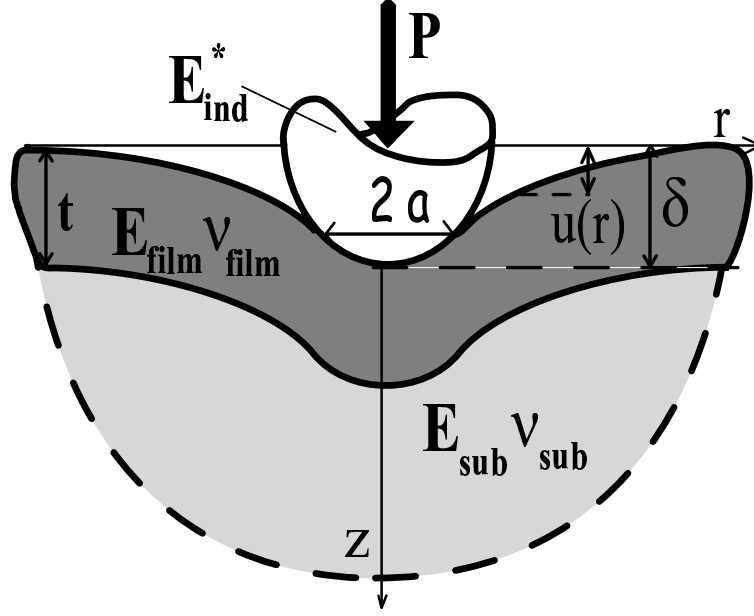


FIG. 2.1 – Représentation schématique du système mécanique considéré

cient de Poisson  $\nu_{ind}$ . En utilisant la transformation de Hankel<sup>1</sup>, Li et Chou [33] ont établi, dans le cas d'un indenteur rigide, la fonction de Green  $\mathcal{C}$  du système (voir figure 2.2), qui caractérise la réponse du système à une sollicitation ponctuelle. Par produit de convolution, vient une relation entre la contrainte normale  $q(r)$  appliquée en surface de la couche (comptée positive lorsqu'elle est compressive) et le déplacement  $u(r, z)$  en tout point du système (compté positif quand il est dirigé vers l'intérieur du système). En particulierisant cette expression à la surface du film ( $z = 0$ ), on obtient :

$$u(r, 0) = u(r) = \int_0^{\infty} dk \bar{q}(k) J_0(kr) \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \quad (2.1)$$

où :

$$\mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) = \frac{2}{E_{film}^*} \frac{1 + 4bkt e^{-2kt} - ab e^{-4kt}}{1 - (a + b + 4b(kt)^2) e^{-2kt} + ab e^{-4kt}}$$

$$a = \frac{\alpha\gamma_3 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_3}, \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1}, \quad \alpha = \frac{E_{film}(1 + \nu_{sub})}{E_{sub}(1 + \nu_{film})}, \quad \gamma_1 = 3 - 4\nu_{film} \text{ et } \gamma_3 = 3 - 4\nu_{sub}$$

$E_{film}^*$  étant le module réduit du film, défini comme  $E_{film}/(1 - \nu_{film}^2)$  et  $\bar{q}$  la transformée de Hankel de  $q$  d'ordre 0. On se réfère de façon synthétique aux caractéristiques élastiques des deux sous-systèmes par le biais de  $\langle E \rangle$ .

<sup>1</sup>La transformation de Hankel d'ordre  $n$  est une transformation intégrale dont la fonction noyau est  $r J_n(r)$ , où  $J_n(r)$  est la fonction de Bessel du premier type d'ordre  $n$ . Elle constitue l'équivalent de la transformation de Fourier en géométrie cylindrique. L'inversion d'une transformée de Hankel s'effectue comme suit :

$$\bar{f}^n(k) = \int_0^{\infty} dr r J_n(kr) f(r) \Leftrightarrow f(r) = \int_0^{\infty} dk k J_n(kr) \bar{f}^n(k)$$

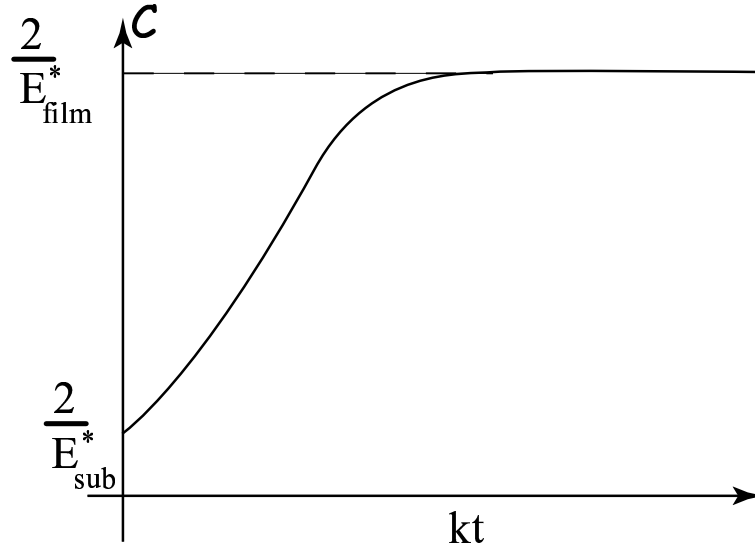


FIG. 2.2 – Représentation schématique de la fonction de Green du substrat revêtu, dans le cas d'un indenteur rigide

Cette relation reste presque inchangée lorsque l'on relaxe la contrainte sur la rigidité de l'indenteur (Voir annexe A). Seule change l'expression de la fonction  $C$  qui devient alors :

$$C(k, \langle E \rangle, t) = \frac{2}{E_{ind}^*} + \frac{2}{E_{film}^*} \frac{1 + 4bkt e^{-2kt} - ab e^{-4kt}}{1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + ab e^{-4kt}} \quad (2.2)$$

La connaissance de la contrainte appliquée  $q$  en tout point de la surface du système permet donc la détermination complète la déflexion  $u(r)$  de la surface. Malheureusement, les problèmes d'indentation sont caractérisés par des conditions aux limites mixtes (cf. §1.2.1) : la contrainte appliquée  $q$  n'est connue qu'à l'extérieur de la zone de contact (où elle est fixée par les forces d'interaction de surface) ; sous la zone de contact, on ne connaît que la déflexion  $u$ . Ainsi que le constatèrent Li et Chou , l'utilisation directe de l'équation (2.1) s'avère impossible, bien qu'elle soit analytiquement exacte. C'est pour contourner cette difficulté que nous introduisons les champs annexes  $g$  et  $\theta$ .

## 2.2 Méthode des champs annexes

### 2.2.1 Définition des champs annexes

Dans le but de modéliser le contact adhésif de sphères viscoélastiques, Barthel et Haiat [31], à la suite de travaux de Sneddon [34], ont introduit les champs annexes  $g$  et  $\theta$  définis respectivement comme les transformées de Fourier en cosinus de  $\bar{q}(k)$  et de  $k\bar{u}(k)$  :

$$g(s) = \int_0^\infty dk \bar{q}(k) \cos(ks) \quad (2.3)$$

$$\theta(s) = \int_0^\infty dk k \bar{u}(k) \cos(ks) \quad (2.4)$$

En utilisant la transformation de Hankel, on peut alors réécrire l'équation (2.1) comme suit<sup>2</sup> :

$$k \bar{u}(k) = \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \bar{q}(k) \quad (2.5)$$

En appliquant la transformation de Fourier en cosinus à cette équation, on fait apparaître les champs annexes :

$$\theta(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty g(r) \left( \int_0^\infty dk \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \cos(kr) \cos(ks) \right) dr \quad (2.6)$$

### 2.2.2 Intérêt de la méthode

Si on considère les différents cas-limites de systèmes homogènes (matériaux semblables pour le film et le substrat,  $t = 0$  ou  $t \rightarrow +\infty$ ) les équations (2.5) et (2.6) deviennent :

$$k \bar{u}(k) = \frac{2}{E^*} \bar{q}(k) \quad (2.7)$$

$$\theta(s) = \frac{2}{E^*} g(s) \quad (2.8)$$

où  $\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_{syst}^*} + \frac{1}{E_{ind}^*}$ , avec  $E_{syst}^* = E_{sub}^*$  ou  $E_{film}^*$  selon le cas de figure.

On retrouve ainsi les expressions introduites par Huguet et Barthel [30]. On dispose ainsi d'une relation locale entre  $g$  et  $\theta$ . Cependant, on a pour l'instant seulement réécrit les équations de Li et Chou [33] sans résoudre le problème de la mixité des conditions aux limites. Ce dernier problème se résout en explicitant dans (2.3) et (2.4) l'écriture des transformées de Hankel. En utilisant les propriétés de la fonction de Bessel  $J_0$ , on obtient :

$$g(s) = \int_s^\infty dr \frac{r q(r)}{\sqrt{r^2 - s^2}} \quad (2.9)$$

$$\theta(s) = \frac{d}{ds} \int_0^s dr \frac{r u(r)}{\sqrt{s^2 - r^2}} \quad (2.10)$$

Les bornes de l'intégrale sont alors telles que  $g$  (resp.  $\theta$ ) ne dépend de  $q(r)$  (resp.  $u(r)$ ) que pour  $r \geq s$  (resp.  $r \leq s$ ). Ainsi,  $g$  est entièrement défini hors du contact et  $\theta$  sous le contact. On résout ainsi le problème de la mixité des conditions aux limites.

---

<sup>2</sup> $\bar{q}$  est homogène à une contrainte. Quant à  $k \bar{u}(k)$ , elle est homogène à une déformation,  $k$  étant homogène à l'inverse d'une longueur. Il est donc rassurant de retrouver que ces deux grandeurs sont reliées linéairement par une grandeur de dimension inverse à celle d'un module élastique (voir (1.1)).

---

On voit alors tout l'intérêt de cette approche dans le cas du matériau homogène : on passe des variables réelles du contact (la contrainte normale  $q$  et la déflexion  $u$  de la surface) aux champs annexes par de simples transformations intégrales analytiquement inversibles et la relation entre  $g$  et  $\theta$  est locale et linéaire (Eq.(2.8)). Ainsi, à partir de  $q$ , on calcule  $g$  hors du contact et on en déduit  $\theta$ , et donc  $u$ , dans cette zone. De même, à partir de  $u$ , on détermine  $\theta$  sous le contact, et on en déduit  $g$  puis  $q$ .

En principe (Cf. annexe B), des champs annexes qui assurent une résolution analytique du problème du contact sur substrat revêtu peuvent être définis de façon semblable à  $g$  et  $\theta$ . Cependant, leur calcul explicite se révèle difficile. Nous sommes donc contraints ici d'utiliser  $g$  et  $\theta$ . Ces champs permettent toujours de contourner la mixité des conditions aux limites et leur relation est bien évidemment toujours linéaire. Malheureusement elle cesse d'être locale. Dans la pratique, on garde la grande liberté de passage entre  $g$  et  $q$  et  $\theta$  et  $u$ , mais le passage de  $g$  à  $\theta$  passe par une équation intégrale. Résoudre le problème du contact sur un substrat revêtu revient donc simplement à l'inversion de (2.6). Pour ce faire, nous recourrons à une approche numérique, pour laquelle (2.6) est bien mieux conditionnée que (2.1).

## 2.3 Application au cas de l'indentation élastique conique sur un substrat revêtu

### 2.3.1 Position du problème dans le cas général

Considérons maintenant l'équation (2.6) dans le cadre d'une indentation élastique sur un substrat revêtu. Nous ne faisons pour l'instant aucune hypothèse supplémentaire sur l'indenteur, déjà supposé convexe et axisymétrique. Nous considérons que le contact entre l'indenteur et le système est sans frottement ni adhésion. Cependant, cette dernière peut être réintroduite ultérieurement (Voir annexe A).

Les conditions aux limites de ce problème s'expriment alors comme suit :

$$\begin{cases} \forall r \leq a, & u(r) = \delta - h(r) \\ \forall r \geq a, & q(r) = 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

avec  $a$  le rayon de la zone de contact et  $h$  la fonction de forme de l'indenteur. Il est cependant à noter que ce type de chargement, qui ne prend en compte que la composante normale du déplacement de la surface ne rend pas compte de l'exacte forme de l'indenteur conique [21]. Quelques corrections du second ordre seraient donc à prendre en compte pour une modélisation idéale du contact.

Si on prend en compte l'hypothèse de contact non-adhésif, on obtient, en utilisant l'équation (2.9) :

$$\forall r > a, g(r) = 0 \quad (2.12)$$

L'équation (2.6) devient alors :

$$\theta(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^a g(r) \left( \int_0^\infty dk \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \cos(kr) \cos(ks) \right) dr \quad (2.13)$$

On peut faire ici deux constatations. La première concerne l'interprétation physique de (2.13), qu'on peut réécrire comme suit :

$$\theta(s) = \underbrace{\frac{2}{E_{film}^*} g(s)}_{\text{Film seul}} + \underbrace{\frac{2}{\pi} \int_0^a g(r) \left( \int_0^\infty dk \left( \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) - \frac{2}{E_{film}^*} \right) \cos(kr) \cos(ks) \right) dr}_{\text{Effet du substrat}} \quad (2.14)$$

Considérons le second membre de cette égalité. Si le second terme est négligeable devant le premier, on retrouve l'équation (2.8) appliquée au cas du film. On retrouve alors la réponse mécanique d'un système massif composé exclusivement du matériau du film. Le second terme, qui est croissant lorsque  $t$  décroît et tend vers  $\left( \frac{2}{E_{sub}^*} - \frac{2}{E_{film}^*} \right) g(s)$  lorsque  $t \rightarrow 0$ , rend donc compte de l'effet de substrat. On retrouve ainsi l'idée que la réponse d'un système à une sollicitation mécanique est celle du film seul auquel s'ajoute un effet de substrat [22], idée à la base de l'approche de la modélisation faite par Yoffe [25] dans le cas particulier de l'indentation par un poinçon plat d'un substrat revêtu.

La seconde se rapporte à la façon de résoudre numériquement cette équation. Notre problème d'indentation se ramène en fait à la résolution d'une équation intégrale de Fredholm de deuxième type :

$$g(s) = \frac{E_{film}^*}{2} \theta(s) + \left( -\frac{E_{film}^*}{\pi} \right) \int_0^a dr g(r) K(r, s)$$

où  $\theta$  et  $K$  sont connues et  $g$  est l'inconnue à déterminer. La fonction  $g$  étant connue à l'extérieur de la zone de contact<sup>3</sup>, il reste à la définir sous le contact. Une fois  $g$  connue partout, il est facile d'en déduire  $q$  en tout point de la surface et donc les champs de déplacement dans tout le matériau grâce aux travaux de Li et Chou [33]. Si on s'intéresse de plus près à  $K$ , qui est entièrement déterminée par les propriétés mécaniques et géométriques du système étudié, elle peut être facilement calculée par le biais d'un algorithme de Transformation de Fourier Rapide (TFR). Il suffit alors de discrétiser cette équation continue et de résoudre par une simple inversion l'équation matricielle issue de cette discrétisation.

### 2.3.2 Particularisation au cas du chargement conique de Sneddon

Jusqu'à présent nous n'avons fait aucune hypothèse sur la forme exacte de l'indenteur. Nous particularisons ici au cas de l'indenteur conique. Dans ce cas, sous le contact, le

---

<sup>3</sup>Car on l'a de fait supposée nulle en considérant un contact non-adhésif.

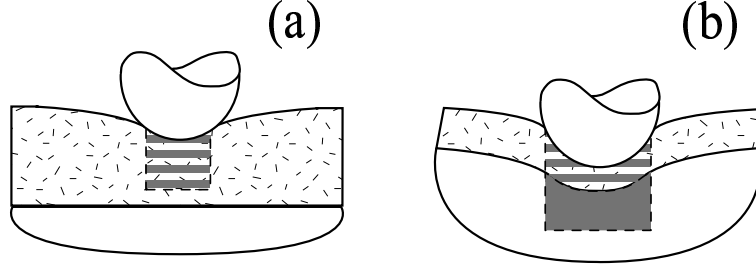


FIG. 2.3 – Illustration du volume “élastiquement actif”. Dans le cas où le rayon  $a$  du contact est petit devant l’épaisseur  $t$  du film (a), le volume “élastiquement actif” est entièrement contenu dans le film, donc la réponse globale du système est celle du film seul. Dans le cas contraire (b), le volume “élastiquement actif” n’est que partiellement contenu dans le film, le substrat contribue à la réponse mécanique du système, et ce d’autant plus que  $a/t$  est important.

déplacement normal est donné par  $u(r) = \delta - r/\tan(\omega)$ , où  $\omega$  est le demi-angle au sommet du cône [4]. En utilisant la définition de  $\theta$ , on obtient alors :

$$\forall s \leq a, \theta(s) = \delta - \frac{\pi s}{2 \tan(\omega)} \quad (2.15)$$

Adimensionnons maintenant les variables du contact. La longueur caractéristique dans le cas d’une indentation homogène est le rayon  $a$  de la zone de contact, ainsi que le montre la théorie de Hertz. Dans le cas du substrat revêtu, on introduit une nouvelle longueur caractéristique : l’épaisseur  $t$  du film. Il apparaît donc assez naturel d’introduire le rapport  $a/t$  dans nos équations. En effet, on constate que  $ta^2/a^3$  est une estimation du rapport du volume “élastiquement actif” situé dans le film au volume “élastiquement actif” total<sup>4</sup> (voir figure 2.3). Nous introduisons donc les grandeurs adimensionnées suivantes :

$$\rho \equiv \frac{r}{a}; \varsigma \equiv \frac{s}{a}; \tau \equiv \frac{t}{a}; \eta \equiv ka \quad (2.16)$$

On adimensionne alors les autres grandeurs présentes dans l’équation (2.13) par leur valeur dans le cas limite où le système revêtu est assimilable à un système homogène constitué par le matériau du film. On introduit ainsi :

$$\Delta \equiv \frac{2\delta \tan(\omega)}{\pi a} \quad (2.17)$$

$$\mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \equiv \frac{E_{film}^*}{2} \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) - 1 \quad (2.18)$$

<sup>4</sup>Il est évident que cette notion de volume “élastiquement actif” est à strictement parler un abus de langage étant donné que les effets d’un chargement élastique ne s’annulent qu’à l’infini. Cependant, on constate bien en observant les équations établies par Hertz puis Sneddon que l’énergie stockée dans le matériau lors d’un contact élastique est toujours proportionnelle à  $a^3$ . Le volume “élastiquement actif” est donc ce volume dans lequel est stockée la plus grande partie de l’énergie.



$$G(\rho) \equiv \frac{4 \tan(\omega) g(r)}{\pi a E_{film}^*} \quad (2.19)$$

L'équation (2.13) s'écrit alors :

$$\begin{array}{l} \text{Forme de l'indenteur} \\ \forall \varsigma \leq 1, \overbrace{\Delta - \varsigma} = \underbrace{G(\varsigma)}_{\text{Film seul}} + \overbrace{\frac{2}{\pi} \int_0^1 G(\rho) \left( \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta\rho) \cos(\eta\varsigma) \right) d\rho}_{\text{Effet de substrat}} \end{array} \quad (2.20)$$

De plus, on peut montrer [30] que la force  $P$  appliquée sur le système est reliée à  $g$  par :

$$P = 4 \int_0^\infty g(r) dr \quad (2.21)$$

On effectue donc l'adimensionnement suivant :

$$\Pi = \frac{4 \tan(\omega)}{\pi a^2 E_{film}^*} P = 4 \int_0^1 d\rho G(\rho) \quad (2.22)$$

On peut aussi définir un module équivalent propre à la géométrie conique [32]. Cependant cela ne présente pas d'intérêt réel, car le module équivalent mesuré par le biais de la raideur du contact est celui du même système indenté par un poinçon plat de même rayon de contact  $a$  [7, 8].

### 2.3.3 Implémentation numérique du modèle

Approchons l'équation (2.20) en discrétisant  $[0; 1]$  en  $N$  intervalles égaux. Nous introduisons alors les notations discrétisées  $\varsigma_i = i/N$  et  $\rho_j = j/N$ . Sous réserve que  $N$  soit suffisamment grand, on peut approcher l'intégrale sur  $\rho$  par une somme discrète. On obtient alors par la méthode des trapèzes :

$$\Delta - \varsigma_i = G(\varsigma_i) + \frac{1}{N\pi} G(0) K(\varsigma_i, 0, \langle E \rangle, \tau) + \frac{1}{N\pi} G(1) K(\varsigma_i, 1, \langle E \rangle, \tau) + \frac{2}{N\pi} \sum_{j=1..N-1} G(\rho_j) K(\varsigma_i, \rho_j, \langle E \rangle, \tau) \quad (2.23)$$

avec  $K(\varsigma, \rho, \langle E \rangle, \tau) = \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta\rho) \cos(\eta\varsigma)$ .

L'indenteur considéré n'est pas plan<sup>5</sup>, donc le champ de contrainte est continu en

---

<sup>5</sup>Il s'agit d'une différence importante entre les indenteurs plans et non-plans. Dans le cas des indenteurs non-plans, on doit assurer la continuité de la contrainte entre l'intérieur et l'extérieur du contact. Cela impose  $q(r = a^-) = 0$ , et donc  $g(a^-) = 0$ . Dans le cas du poinçon plat, il y a une discontinuité de  $q$ , et par conséquent de  $g$ , en  $r = a$ . Cela induit que  $g(a^-) \neq g(a^+) = 0$ , et donc un traitement numérique légèrement différent détaillé en annexe A.

---

$r = a$ . Nous tirons donc de l'équation (2.12) que  $G(1) = 0$ . Donc, pour une valeur donnée de  $\tau$  — c'est-à-dire pour un rayon de contact  $a$  donné — il nous faut résoudre un système  $(N + 1) \times (N + 1)$  dont les inconnues sont les  $N$  valeurs restantes du champ  $G$  et la pénétration normalisée  $\Delta$ . On peut alors réécrire (2.23) comme suit :

$$-\varsigma_i = G(\varsigma_i) + \frac{1}{N\pi} G(0) K(\varsigma_i, 0, \langle E \rangle, \tau) + \frac{2}{N\pi} \sum_{j=1..N-1} G(\rho_j) K(\varsigma_i, \rho_j, \langle E \rangle, \tau) - \Delta \quad (2.24)$$

ce qui s'écrit matriciellement :

$$\begin{pmatrix} -\varsigma_0 \\ -\varsigma_1 \\ \vdots \\ -\varsigma_{N-1} \\ -\varsigma_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{N\pi} K_{00} & \frac{2}{N\pi} K_{01} & \dots & \frac{2}{N\pi} K_{0(N-1)} & -1 \\ \frac{1}{N\pi} K_{10} & 1 + \frac{2}{N\pi} K_{11} & \dots & \frac{2}{N\pi} K_{1(N-1)} & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{N\pi} K_{(N-1)0} & \frac{2}{N\pi} K_{(N-1)1} & \dots & 1 + \frac{2}{N\pi} K_{(N-1)(N-1)} & -1 \\ \frac{1}{N\pi} K_{N0} & \frac{2}{N\pi} K_{N1} & \dots & \frac{2}{N\pi} K_{N(N-1)} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(0) \\ G(1) \\ \vdots \\ G(N-1) \\ \Delta \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

La résolution numérique de notre problème passant par la détermination de  $\Delta$  et de  $G$  sur  $[0;1]$ , le problème se résume donc au calcul et à l'inversion d'une matrice. Le calcul est effectué par le biais d'un algorithme de Transformée de Fourier Rapide (TFR)<sup>6</sup> [35]. Quant à l'inversion, elle peut être réalisée efficacement avec un algorithme de décomposition LU [35]. Une fois  $G$  obtenue, on peut déduire  $\Pi$  de (2.22). Le module équivalent est calculé dans la configuration équivalente en poinçon plat (Cf. Eq. (A.22)), de façon à rendre compte du module effectivement obtenu expérimentalement lors d'un essai de nanoindentation.

### 2.3.4 Ajustement des paramètres de réglage numériques

La numérisation de l'expression (2.20) telle que nous venons de la décrire, introduit trois paramètres propres à notre algorithme auxquels il convient d'affecter une valeur :

- D'une part, la discrétisation de l'équation intégrale que nous cherchons à résoudre introduit  $N$ , le nombre de pas de cette discrétisation.
- D'autre part, l'algorithme de TFR consiste en un échantillonnage astucieux reposant

---

<sup>6</sup>En effet, on a :

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta\rho_j) \cos(\eta\varsigma_i) \\ &= \frac{1}{2} \left[ \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta(\rho_j - \varsigma_i)) + \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta(\rho_j + \varsigma_i)) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ \tilde{\mathcal{Z}}^c(\rho_j - \varsigma_i, \langle E \rangle, \tau) + \tilde{\mathcal{Z}}^c(\rho_j + \varsigma_i, \langle E \rangle, \tau) \right] \end{aligned}$$

où  $\tilde{f}^c(x)$  est la transformée de Fourier en cosinus de la fonction  $f$  prise en  $x$ .

entre autres sur une approximation du type :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(r) \cos(kr) dr &= \int_0^B f(r) \cos(kr) dr + \int_B^\infty f(r) \cos(kr) dr \\ &\simeq \sum_{i=0}^m f\left(\frac{iB}{m}\right) \cos\left(k\frac{iB}{m}\right) + \underbrace{\int_B^\infty f(r) \cos(kr) dr}_{\rightarrow 0} \end{aligned}$$

On est donc amené à introduire  $B$ , la valeur de coupure de l'échantillonnage, et  $n_{ech}$ , l'exposant du taux échantillonnage, tel que  $m = 2^{n_{ech}}$ .

L'ajustement de ces trois paramètres se révèle crucial. En effet, si les valeurs qui leur sont affectées ne vérifient pas les approximations sous-tendues par la numérisation, les simulations fournissent des résultats faux.

Si on considère les paramètres à régler, on constate que l'on a en fait deux types de problèmes à régler : des problèmes de taux d'échantillonnage ( $N$  et  $n_{ech}$ ) et un problème de coupure ( $B$ ).

Illustrons le réglage des taux d'échantillonnage dans le cas d'un substrat revêtu avec un contraste de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 10$  et  $\nu_{film} = \nu_{sub} = 0.25$ . On fixe une valeur de  $B$  telle que  $\mathcal{Z}(B, \langle E \rangle, \tau) / \mathcal{Z}(0, \langle E \rangle, \tau)$  soit inférieur à  $10^{-15}$ . Cette valeur est en fait une valeur glissante, fonction linéaire croissante<sup>7</sup> de  $a/t$ . On fait alors progressivement croître les valeurs de  $n_{ech}$  et  $N$  jusqu'à ce que la valeur du module réduit équivalent, obtenue à l'aide de (A.22), ne varie plus de plus de 1% en relatif. La figure 2.4 présente l'évolution de la valeur de  $\mathcal{E}_{eq}^*(E_{sub}^*/E_{film}^* = 10, \nu_{film} = \nu_{sub} = 0.25, a/t = 100)$  en fonction de  $N$ . La figure 2.5 présente l'évolution de la valeur de  $\mathcal{E}_{eq}^*(E_{sub}^*/E_{film}^* = 10, \nu_{film} = \nu_{sub} = 0.25, a/t = 100)$  en fonction de  $n_{ech}$ . On obtient alors  $N = 800$  et  $n_{ech} = 16$ .

On vérifie alors que, avec ces réglages, si on se place dans le cas limite où  $\nu_{film} = 0.5$ , la fonction  $G[a/t](r)$ <sup>8</sup> ne converge plus vers  $G_{substrat nu}(r)$  lorsque  $a/t \rightarrow +\infty$ . La figure 2.6(a) illustre ce phénomène. Le problème s'exprimant dans l'espace réel par une erreur à des valeurs de  $r$  faibles, il provient d'un problème aux fortes valeurs de  $k$  dans l'espace réciproque. On est donc amené à augmenter la valeur de  $B$  jusqu'à  $3000 a/t$ , la décroissance de  $\mathcal{Z}$  étant plus lente<sup>9</sup>. Pour que la numérisation de la fonction noyau  $K$  ne perde pas en qualité à cause de cette augmentation de la valeur de coupure, il faut augmenter  $n_{ech}$  jusqu'à 20 pour conserver  $E_{eq}^*$  dans une bande de plus ou moins 0.5%.  $N$  reste quant à

---

<sup>7</sup>Ce résultat est trivial, car  $\mathcal{Z}$  est fonction de  $\tau = t/a$ .

<sup>8</sup>Il s'agit ici de la fonction  $G(r)$  qui est obtenue par le biais de notre algorithme pour une valeur donnée de  $a/t$ .

<sup>9</sup>Cet état de fait se comprend assez bien. Si le film est incompressible, il ne peut accommoder les déformations que par cisaillement [36], ce qui amène la zone élastiquement active à être plus grande pour une même valeur de  $a/t$  et donc déplace le comportement composite en faveur du substrat, et donc la fréquence de coupure vers des valeurs plus élevées (voir figure 2.2).

---

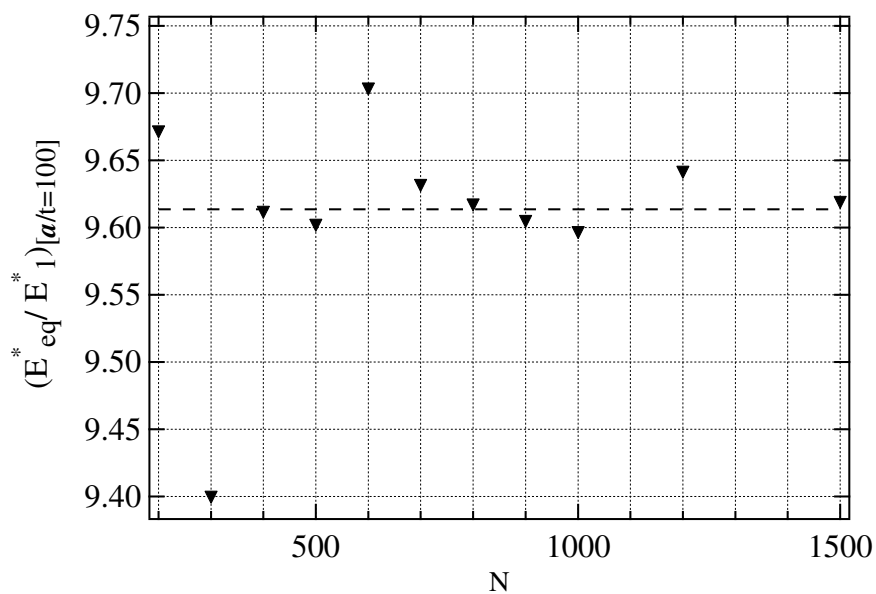


FIG. 2.4 – Evolution de  $\mathcal{E}_{eq}^*$  ( $E_{sub}^*/E_{film}^* = 10, \nu_{film} = \nu_{sub} = 0.25, a/t = 100$ ) en fonction de  $N$ .

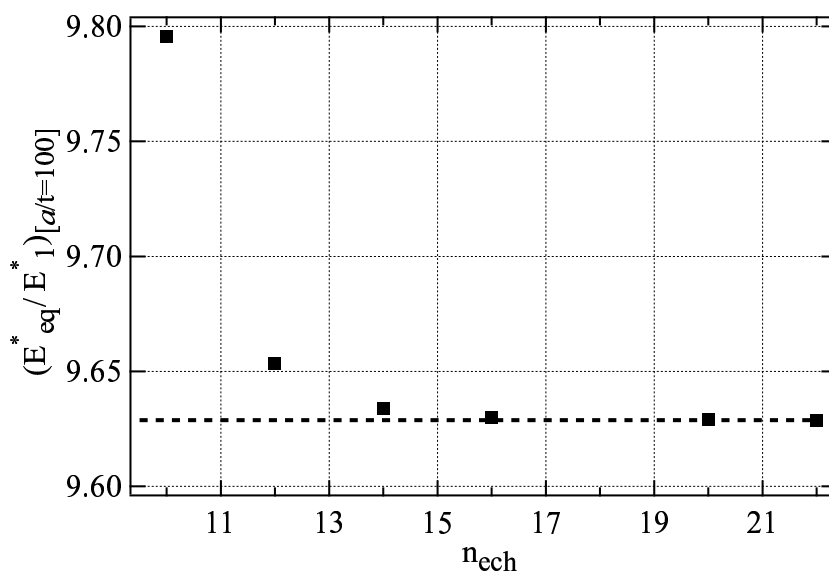


FIG. 2.5 – Evolution de  $\mathcal{E}_{eq}^*$  ( $E_{sub}^*/E_{film}^* = 10, \nu_{film} = \nu_{sub} = 0.25, a/t = 100$ ) en fonction de  $n_{ech}$ .

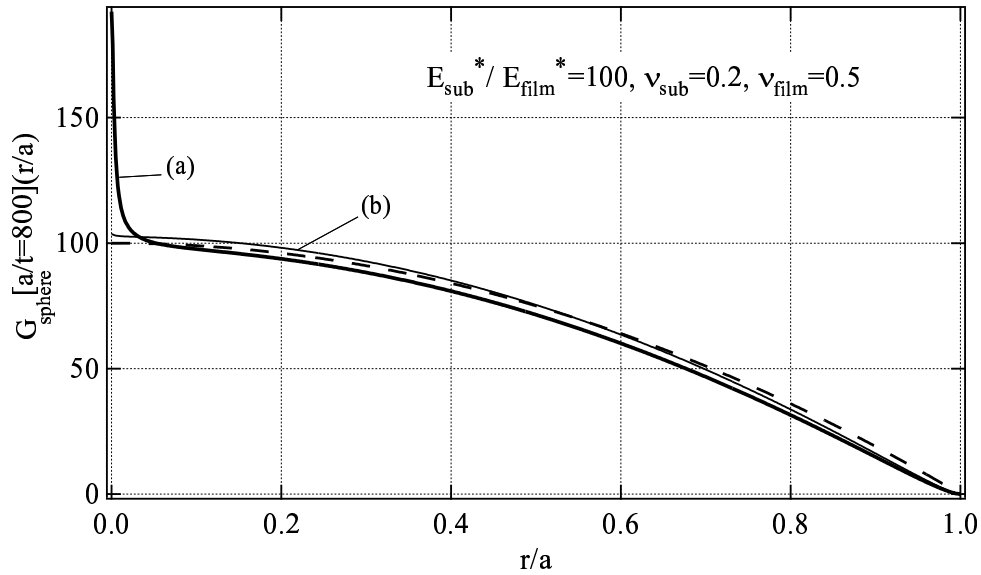


FIG. 2.6 – Evolution de la fonction  $G[a/t](r)$  selon la valeur de  $Bt/a$ . (a) présente la courbe obtenue pour  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 100$ ,  $\nu_{film} = 0,5$ ,  $\nu_{sub} = 0.2$  et  $a/t = 800$  avec une valeur de  $B$  trop faible —traits pleins— contrastée avec la courbe limite vers laquelle elle devrait tendre —en pointillés— qui correspond au contact sur substrat nu. (b) montre le résultat obtenu en augmentant la valeur de  $B$ . Ce dernier est satisfaisant.

lui inchangé. Au final, on établit les réglages suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} B = 3000 \frac{a}{t} \\ n_{ech} = 20 \\ N = 800 \end{array} \right.$$

## 2.4 Validation expérimentale de l’algorithme

Cette validation expérimentale a été réalisée sur la base de résultats expérimentaux fournis par E. Gacoin, A. Châteauminos et Ch. Frétygn du LPPMD (CNRS/ESPCI).

### 2.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé en figure 2.7. Son principe est simple. On applique sur un système revêtu une force  $P$  connue par le biais de la lentille sphérique, constituée d’un verre de module élastique  $E_{ind}^* = 84.6$  GPa (données du fabricant). Par transparence au travers de la lentille, on a directement accès au rayon  $a$  du contact. On pourra alors comparer l’évolution expérimentale de la force appliquée avec le rayon de contact à celle simulée avec l’algorithme présenté précédemment.

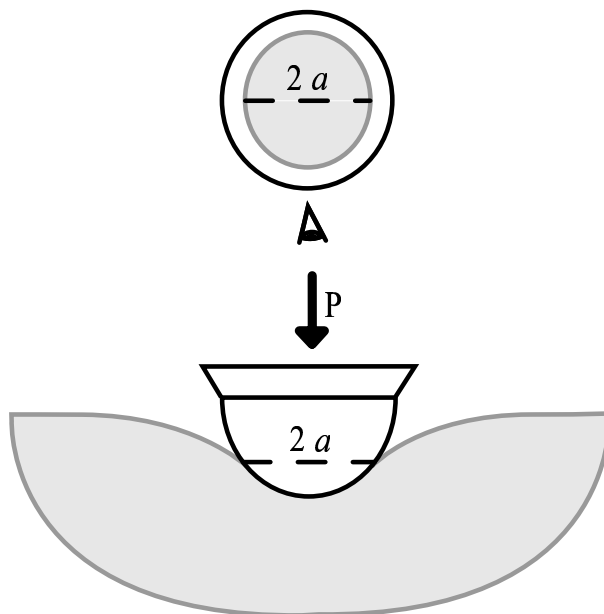


FIG. 2.7 – Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour vérifier la validité de la modélisation réalisée

Comme notre algorithme est élastique, on cherche un système revêtu très élastique, de façon à ce que la contribution de la plasticité à la force appliquée soit la plus faible possible. De plus, on cherche à valider notre approche dans le cas d'un système avec fort contraste de module<sup>10</sup>. On choisit donc de s'intéresser à des substrats de verre plat revêtus de films de copolymère isobutylmétacrylate—*n*-butylmétacrylate de différentes épaisseurs. Ces différents systèmes sont indentés par des lentilles sphériques de rayons de courbure différents. On obtient ainsi des systèmes dont le contraste de module est supérieur à 10. De plus, l'absence presque systématique d'empreinte plastique observable optiquement témoigne d'une faible contribution de la plasticité à la réponse globale du système.

## 2.4.2 Caractérisation des systèmes revêtus considérés

La caractérisation du module réduit du verre se fait par nanoindentation avec une pointe Berkovich. La mesure est réalisée avec un nanoindenteur MTS XP<sup>®</sup> et les résultats sont analysés à l'aide de la méthode d'Oliver et Pharr, les verres silicatés exhibant peu de pile-up, ce qui les rend bien adaptés à cette méthode. On obtient alors  $E_{sub}^* = 79$  GPa. Son coefficient de Poisson  $\nu_{sub}$  est estimé à 0.2.

La caractérisation du matériau du revêtement est réalisée par le biais d'une indentation hertzienne sur une couche massive de 10 mm d'épaisseur. On mesure l'évolution de la force

<sup>10</sup>La raison pour ce choix est explicitée au chapitre 4.

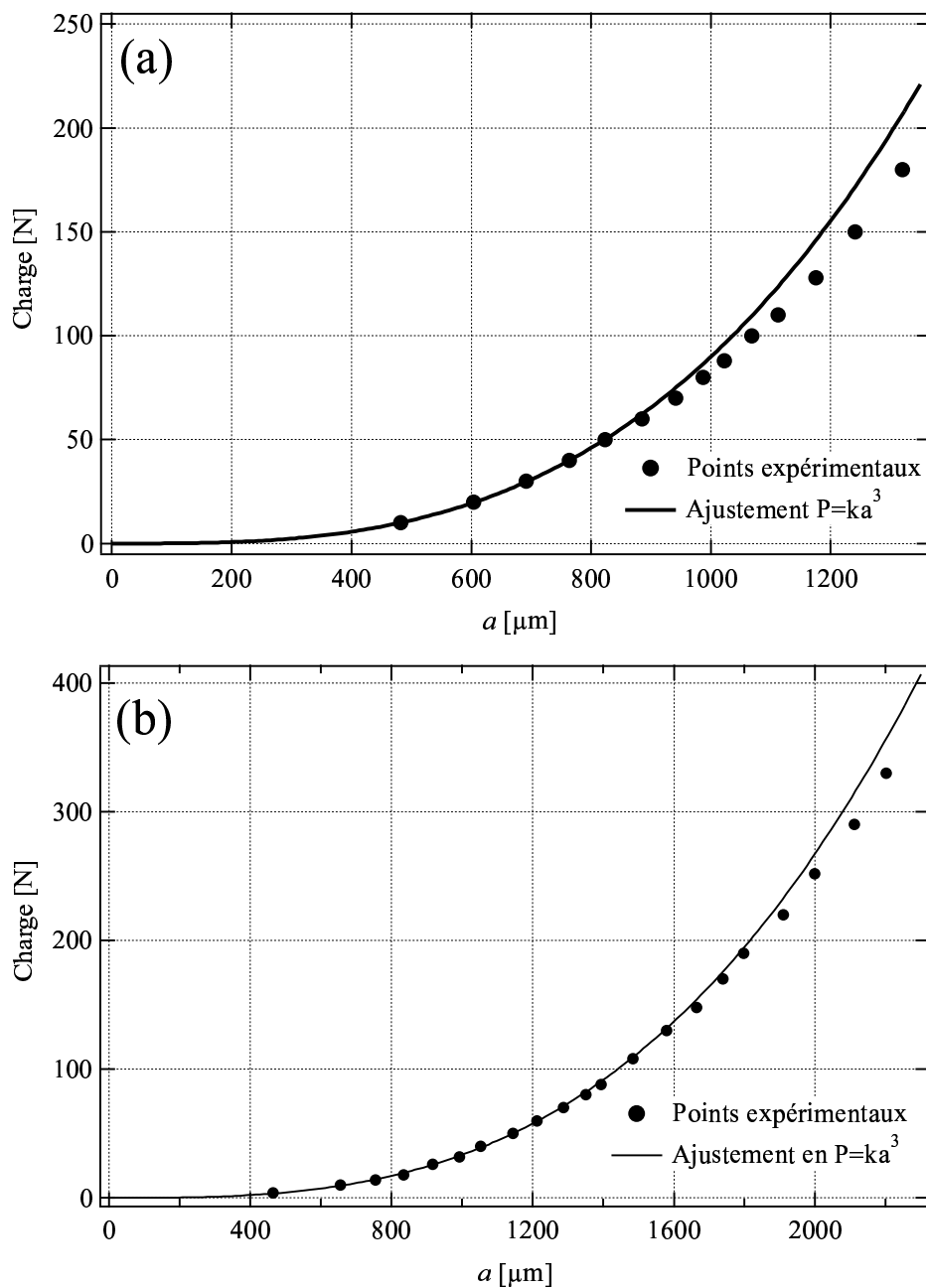


FIG. 2.8 – Evolution de la force appliquée  $P$  en fonction du rayon de contact  $a$  obtenue avec une lentille de rayon de courbure de 20.7 mm (a) ou 51.8 mm (b) sur un film de copolymère isobutylmétacrylate–n-butylmétacrylate de 10 mm d'épaisseur

appliquée en fonction du rayon du contact, en utilisant alors successivement deux lentilles de rayons respectifs égaux à 20.7 et 51.8 mm. Les résultats sont présentés en figures 2.8(a) et (b). En utilisant l'équation (1.7), on peut alors déduire la valeur de  $E_{film}^*$ . On ne prend cependant en compte que les valeurs de force obtenues pour des rayons de contact inférieurs à 1 mm. Cela permet à la fois de limiter les effets de la plasticité et l'influence du porte-échantillon sur la mesure. On en déduit une valeur de module réduit  $E_{film}^*$  comprise entre 1,31 et 1,41 GPa. La  $T_g$  du copolymère étant d'environ 55°C, son coefficient de Poisson est évalué à 0,4<sup>11</sup>.

### 2.4.3 Résultat de la simulation

Les propriétés des deux matériaux du système revêtu étant connues, on peut simuler l'évolution de la force appliquée  $P$  en fonction du rapport  $a/t$  associé aux paramètres de l'expérience. Dans un premier temps, on néglige l'influence de la raideur finie de l'indenteur. On a ainsi obtenu la courbe marquée avec des triangles présentée sur la figure 2.9. On constate que, si elle est assez proche du nuage de points expérimentaux, l'accord est assez peu satisfaisant pour les valeurs les plus importantes de  $a/t$ .

Cet écart est dû au fait qu'on suppose l'indenteur rigide. Or ici l'indenteur et le substrat ont sensiblement le même module réduit. Donc, à mesure que le rayon de contact, et donc que la contribution du substrat à la rigidité équivalente du système revêtu, augmente, l'approximation "indenteur rigide" devient de moins en moins valide. Si on prend en compte les propriétés mécaniques de l'indenteur, on obtient la courbe marquée de disques pleins. L'accord entre modèle et expérience est cette fois bien meilleur. Cette constatation met en évidence l'importance ainsi que la difficulté de la prise en compte pratique de la complaisance de l'indenteur lorsque celui-ci ne peut être considéré comme rigide.

## 2.5 Comparaison avec les résultats d'une modélisation éléments finis

Dans la cadre d'une étude sur la modélisation du contact adhésif sur un substrat revêtu (avec en vue des applications au traitement des données de SFA [37] et d'AFM [38]), Sridhar et coll. [39, 40] présentent une étude par simulation éléments finis du contact d'une sphère rigide sur un substrat revêtu. Ils proposent un ajustement empirique pour différents systèmes. La figure 2.10 rapporte les fonctions empiriques tirées de leurs publications [38] dans le cas où le contraste entre film et substrat est très élevé et le film est incompressible.

Ces résultats sont comparés aux résultats fournis par notre algorithme de calcul. L'accord obtenu est très satisfaisant, même pour des film incompressibles et des désaccords de modules très élevés. Il est à noter que notre approche ne coûte pas plus cher en temps de calcul que si le film avait un coefficient de Poisson bien plus bas et le problème de maillage

---

<sup>11</sup>Il s'agit d'une valeur raisonnable pour ce type de polymère à une température inférieure à sa  $T_g$ .

---



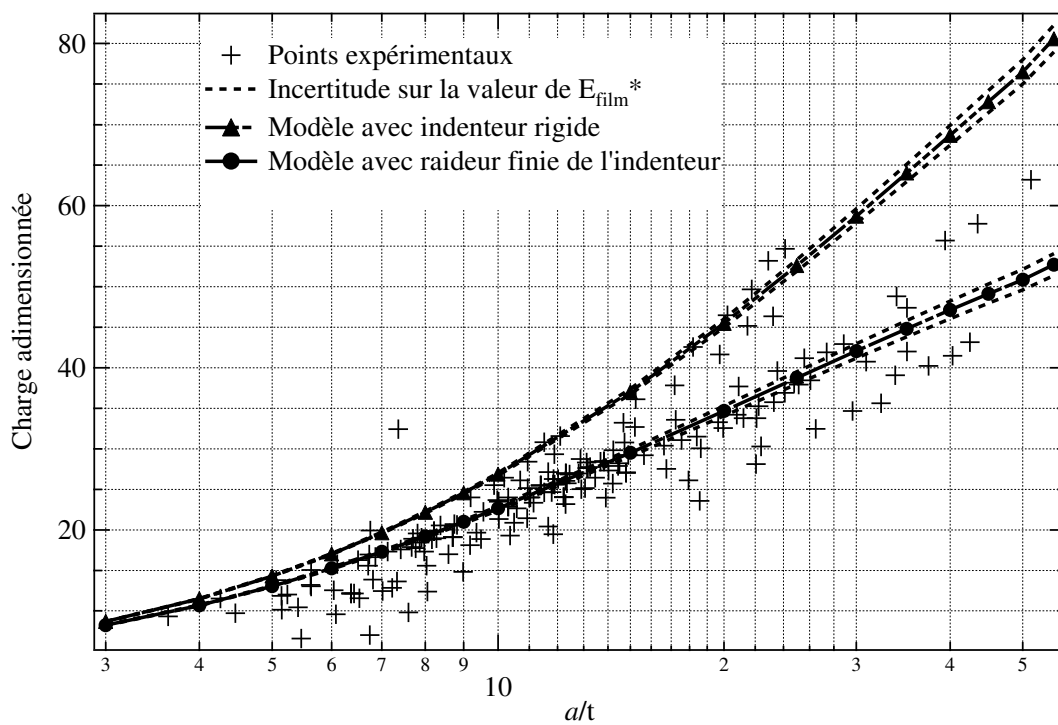


FIG. 2.9 – Comparaison de l'évolution simulée de la force appliquée  $P$  en fonction du rayon de contact  $a$  avec les points expérimentaux obtenus au cours de différents essais sur des films de différentes épaisseurs.

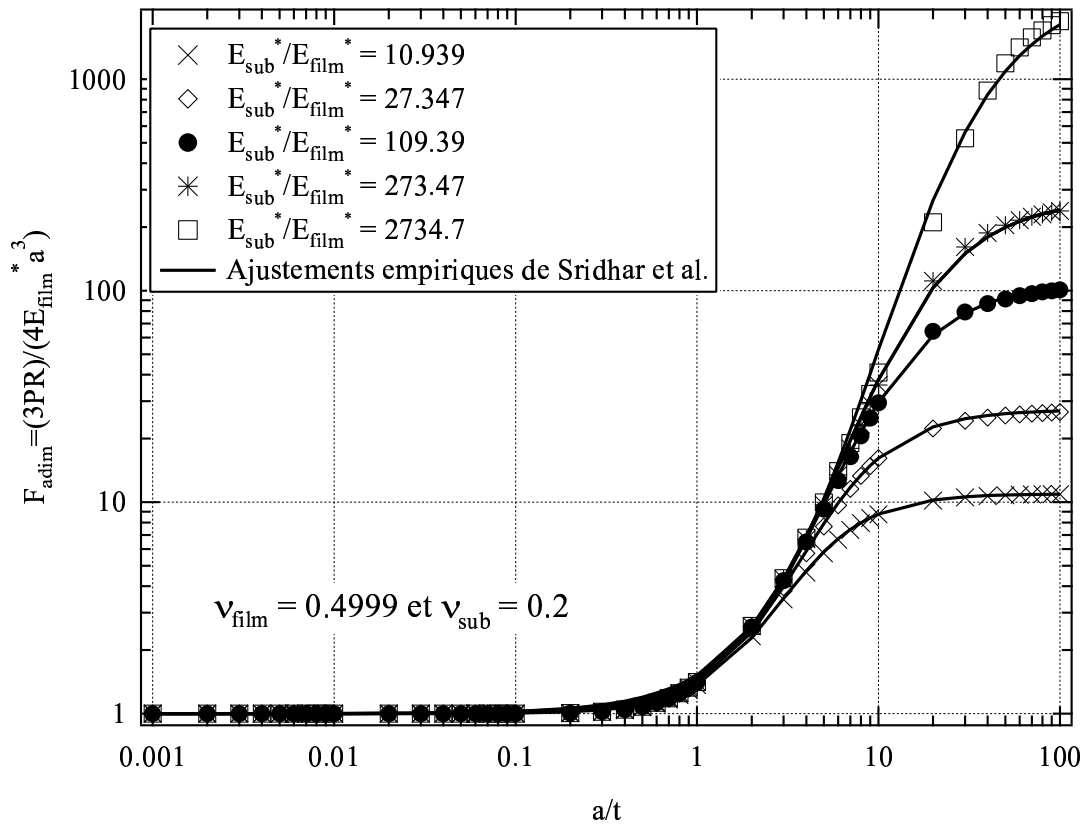


FIG. 2.10 – Comparaison de l'évolution de la force appliquée  $P$  en fonction du rapport  $a/t$  simulée par notre algorithme et par méthodes éléments finis par Sridhar et coll. [40]. Les résultats obtenus sont concordants, malgré un film de coefficient de Poisson très proche de 0.5.

(crucial lors d'un calcul par éléments finis d'un contact sur un matériau incompressible) ne se pose pas.

De plus, comme nous l'avons montré plus haut, la prise en compte de la raideur de l'indenteur peut être faite sans le moindre surcoût. Ce n'est pas le cas d'une approche par éléments finis qui se révèle suffisamment coûteuse pour que Sridhar et coll. [38, 40] se limitent à une approximation par module équivalent pour effectuer cette prise en compte.

## 2.6 Conclusion

Nous avons donc établi, en utilisant un formalisme développé par Huguet, Haiat et Barthel [30, 31] pour décrire le contact adhésif sur un substrat homogène, un algorithme permettant de simuler le contact élastique entre un indenteur quelconque axisymétrique et un substrat revêtu quelconque. Cet algorithme a été validé expérimentalement et comparé à des résultats de calculs par éléments finis présentés dans la littérature.

Au cours des chapitres suivant, nous allons utiliser cet algorithme pour analyser l'évo-

lution des observables expérimentales en fonction des caractéristiques mécaniques et géométriques du système étudié. Le chapitre 3 sera consacré au comportement du module équivalent du système revêtu, qui est le paramètre associé à l'équation (1.13) de la méthode d'Oliver et Pharr. Le chapitre 4 sera quant à lui consacré au rayon  $a$  du contact, associé à l'équation (1.15) de la méthode d'Oliver et Pharr.

---

## Chapitre 3

# Contact élastique sur un substrat revêtu : Module effectif du système

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux résultats de nos calculs relatifs au comportement du module équivalent d'un substrat revêtu. Dans un premier temps, nous décrivons et commentons l'influence du désaccord de module entre film et substrat sur l'évolution du module équivalent. Nous nous intéressons ensuite à l'effet du coefficient de Poisson du film, avec une attention particulière pour le cas du film incompressible.

### 3.1 Influence du désaccord de module film/substrat sur le module équivalent du système revêtu

Pour étudier l'influence du désaccord de module entre film et substrat sur l'évolution du module équivalent du système au cours d'un contact élastique, nous avons réalisé des calculs systématiques pour différents désaccords compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2$ . Afin de nous affranchir dans un premier temps des effets de coefficient de Poisson, nos calculs ont été réalisés pour des films et des substrats de coefficients de Poisson tous égaux à 0,25. Nous présentons les résultats obtenus et nous les comparons avec le modèle de Gao et coll. [24]. Nous interprétons enfin nos résultats à la lumière de cette comparaison.

#### 3.1.1 Présentation des résultats

Nous cherchons ici à comparer des évolutions de modules équivalents réduits obtenus pour des systèmes avec des contrastes de module<sup>1</sup> compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2$ . Si l'on veut pouvoir comparer ces évolutions, étant donné la grande variété de contrastes de modules d'un substrat revêtu à un autre, il nous faut procéder à un adimensionnement approprié. Si on reprend l'expression (1.18), on voit que, empiriquement, on peut toujours décrire

---

<sup>1</sup>Dans la mesure où les coefficients de Poisson du film et du substrat sont égaux, le rapport des modules réduits ( $E_{sub}^*/E_{film}^*$ ) est strictement égal au rapport des modules élastiques ( $E_{sub}/E_{film}$ ).

---

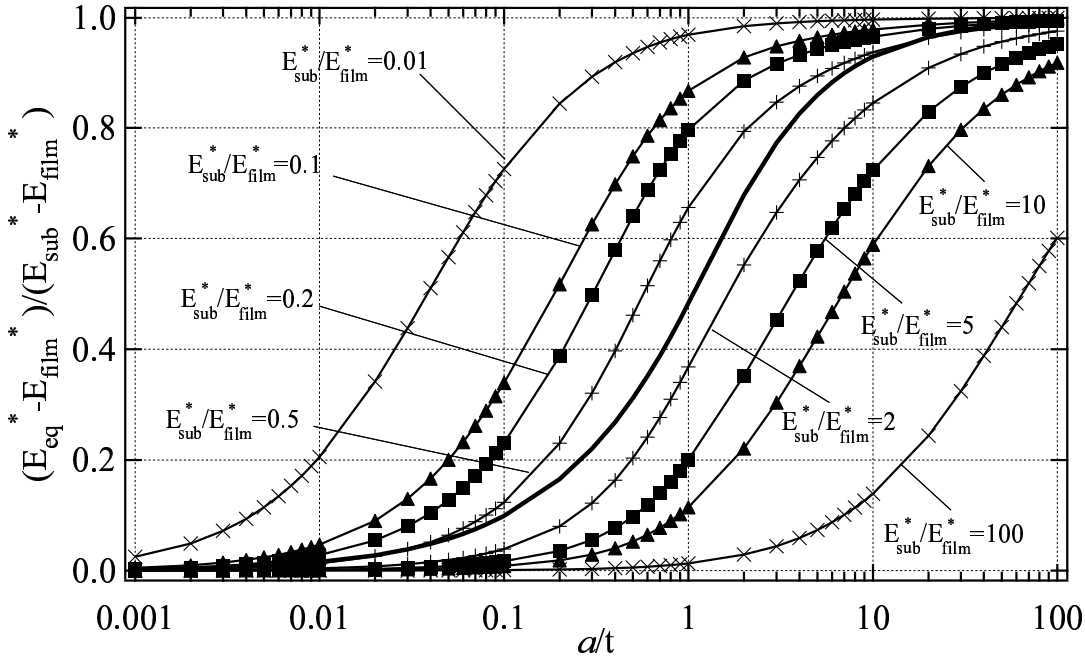


FIG. 3.1 – Evolution du rapport  $(E_{eq}^* - E_{film}^*) / (E_{sub}^* - E_{film}^*)$  en fonction du rapport  $a/t$  pour différents rapports de modules  $E_{sub}^* / E_{film}^*$  compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2$ . Ces évolutions — courbes avec marqueurs — sont comparées avec celle fournie par le modèle de Gao et coll. [24]. Les courbes ont des allures semblables mais sont décalées les unes par rapport aux autres et par rapport à la fonction de Gao : si le film est plus raide (resp. compliant) que le substrat sur lequel il est déposé, le début de la zone de transition est décalé vers de plus faibles (resp. fortes) valeurs de  $a/t$ . Ce décalage est d’autant plus marqué que le contraste de module entre film et substrat est élevé.

l’évolution du module équivalent réduit par le biais d’une loi du type :

$$E_{eq}^* = E_{film}^* + (E_{sub}^* - E_{film}^*)\Phi(a/t) \quad (3.1)$$

où la fonction de mélange  $\Phi$  est toujours comprise entre 0 et 1. C’est cette fonction  $\Phi$  que l’on cherche à modéliser car c’est elle qui décrit la transition entre le régime “film massif” ( $\Phi(a/t) = 0$ ) et le régime “substrat nu” ( $\Phi(a/t) = 1$ ). Au travers de l’évolution des rapports  $(E_{eq}^* - E_{film}^*) / (E_{sub}^* - E_{film}^*)$ , la figure 3.1 présente donc de manière synthétique l’évolution des différentes fonctions  $\Phi$  associées aux différents rapports de modules équivalents réduits en fonction du rapport  $a/t$ .

On constate tout d’abord que toutes les courbes ont la même allure, quel que soit par ailleurs le désaccord de module du système. Cette forme est proche de la fonction  $\Phi$  qui est obtenue dans le cadre du modèle proposé par Gao et coll. [24] (Eq. (1.23)). En particulier, lorsque le contraste de module diminue, les courbes calculées par notre algorithme convergent vers la courbe donnée par le modèle de Gao.

Ce dernier résultat apparaît plus clairement si l’on considère la figure 3.2. Celle-ci présente les fonctions  $\Phi$  calculées dans le cas de contrastes de modules compris entre 0.5

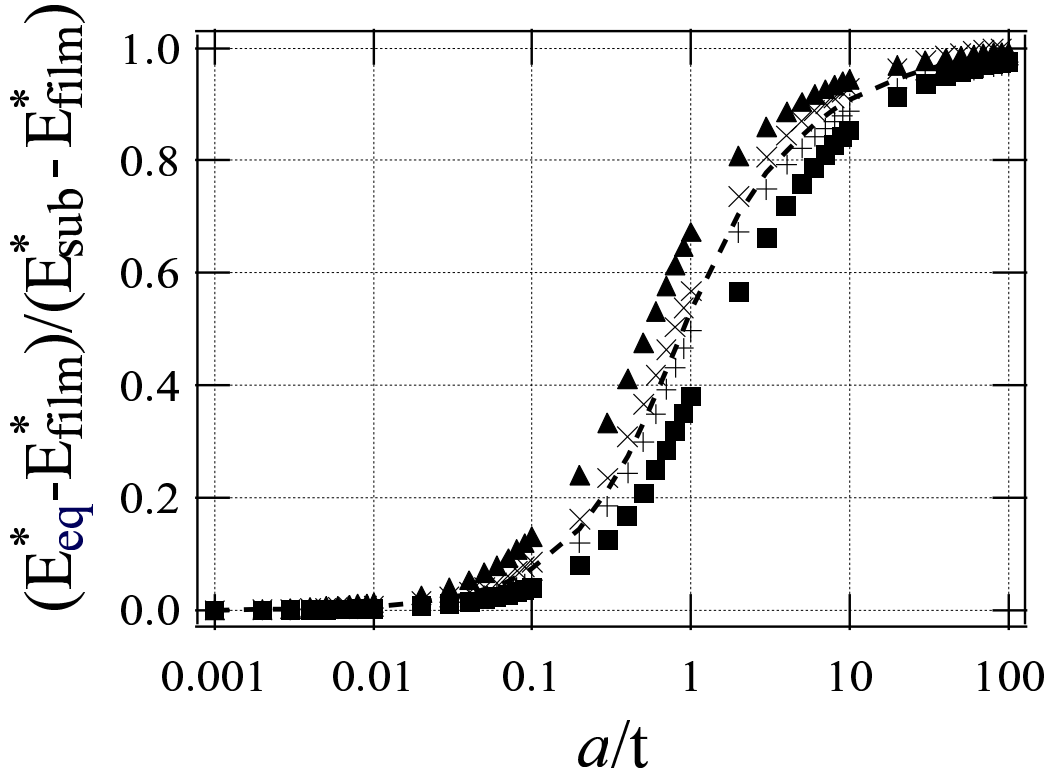


FIG. 3.2 – Evolution simulée du module équivalent réduit en fonction du rapport  $a/t$  pour un désaccord de module de 0.5 ( $\blacktriangle$ ), 0.9 ( $\times$ ), 1.1 ( $+$ ) et 2 ( $\blacksquare$ ). On constate que, dans cette gamme de valeurs, nos résultats sont proche de ceux obtenus avec le modèle de Gao (figuré en traits gras pointillés). De plus, la valeur de  $a/t$  pour laquelle débute la zone de transition dans le cadre du modèle de Gao est plus grande (resp. plus petite) que celle obtenue dans le cas de revêtements plus rigides (resp. plus complaisants) que leur substrat. Ce résultat était attendu, étant donné que le modèle de Gao suppose un champ de contrainte similaire à celui obtenu dans le cas d'un substrat nu.

et 2, en fonction du rapport  $a/t$ . On constate un assez bon accord entre nos résultats, figurés par des marqueurs, et le modèle de Gao, présenté en pointillés. On vérifie le résultat des calculs par éléments finis validant numériquement (1.23) dans le cas de contrastes de module compris entre 0.5 et 2.

La seule différence conséquente entre les différentes fonctions de mélange (celles que nous avons calculées comme celle donnée par Gao et coll.) porte sur la position des zones de transition associées aux systèmes simulés. Dans le cas d'un revêtement plus raide que son substrat, la zone de transition est décalée vers de plus faibles valeurs de  $a/t$  par rapport à la zone de transition fournie par le modèle de Gao. Au contraire, si le film est plus complaisant que son substrat, ce décalage s'effectue vers des valeurs plus importantes de  $a/t$ . Ce décalage apparaît d'autant plus marqué que le désaccord de module est important.

### 3.1.2 Interprétation

Comme nous l'avons présenté précédemment, les résultats analytiques de Gao et coll. (Eqs.(1.21), (1.22) et (1.23)) ont été obtenus par une approche perturbative à partir du système homogène. Les champs de contraintes et de déformations mis en oeuvre derrière ce calcul sont donc les mêmes que ceux obtenus pour un système homogène. Pourtant, un substrat revêtu est loin d'être homogène. Ainsi, si le film est plus complaisant que le substrat, il aura tendance à accomoder une part plus importante de la déformation, induisant une contribution du film à la réponse globale du système plus forte qu'elle ne le serait dans le cas où le système serait homogène : la zone de transition entre le régime "film massif" et le régime "substrat massif" sera donc décalée vers des rayons de contact plus élevés. A l'inverse, si le film est plus raide que le substrat, le substrat tendra à accomoder une part plus importante de la déformation du système, induisant un décalage de la zone de transition vers des valeurs de  $a/t$  plus petites.

Dès lors il n'y a rien de surprenant à constater que la fonction  $\Phi$  de Gao délimite une frontière entre les systèmes couches raides sur substrats complaisants et les systèmes couches complaisantes sur substrats raides. Cette fonction décrit au final comment sont réparties les contributions relatives à la raideur d'un système film/substrat où le film et le substrat ont les mêmes propriétés mécaniques (voir figure 3.3). Il est dès lors tout à fait normal que lorsque le contraste de module diminue, les fonctions  $\Phi[E_{sub}^*/E_{film}^*](a/t)$  convergent vers la fonction de Gao.

De façon synthétique, on peut dire que, pour des coefficients de Poisson donnés, les fonctions  $\Phi[E_{sub}^*/E_{film}^*](a/t)$  sont obtenues à partir de la fonction de Gao par une "translation"<sup>2</sup> de la zone de transition qui "favorise" la contribution de la composante la plus complaisante du système<sup>3</sup>.

Ce résultat met en défaut la règle dite des "10%", ou du moins son application à la détermination des propriétés élastiques d'un film mince. Cette règle empirique indique que, lors de l'indentation d'un substrat revêtu, tant que la pénétration reste inférieure à 10% de l'épaisseur  $t$  du film, la réponse du système est celle du film seul. Or il apparaît assez clairement que, pour des systèmes films raides sur substrat complaisant avec un contraste de module suffisamment élevé ( $0.2 < E_{sub}^*/E_{film}^* < 0.5$  par exemple), cette règle est mise en défaut. Cette approche empirique peut notamment mener à des erreurs conséquentes dans le cas de substrats revêtus de couches raides, en particulier si la raideur de contact est mesurée par décharge<sup>4</sup>.

---

<sup>2</sup>Le mot translation est mis entre guillemets car la figure 3.1 est présenté en coordonnées semi-logarithmiques.

<sup>3</sup>Si c'est le substrat (resp. le film) qui est le plus complaisant, la transition commence à de plus faibles valeurs de  $a/t$  (resp. à de plus fortes valeurs de  $a/t$ ), ce qui laisse une zone "substrat nu" (resp. "film massif") plus importante.

<sup>4</sup>En effet, dans ce cas on ne dispose pas automatiquement de l'évolution de  $(E_{eq}^* - E_{film}^*)/(E_{sub}^* - E_{film}^*)$  avec  $a/t$ . Il est donc possible de croire effectuer une mesure en régime "film nu" alors que le système est déjà dans la zone de transition.

---

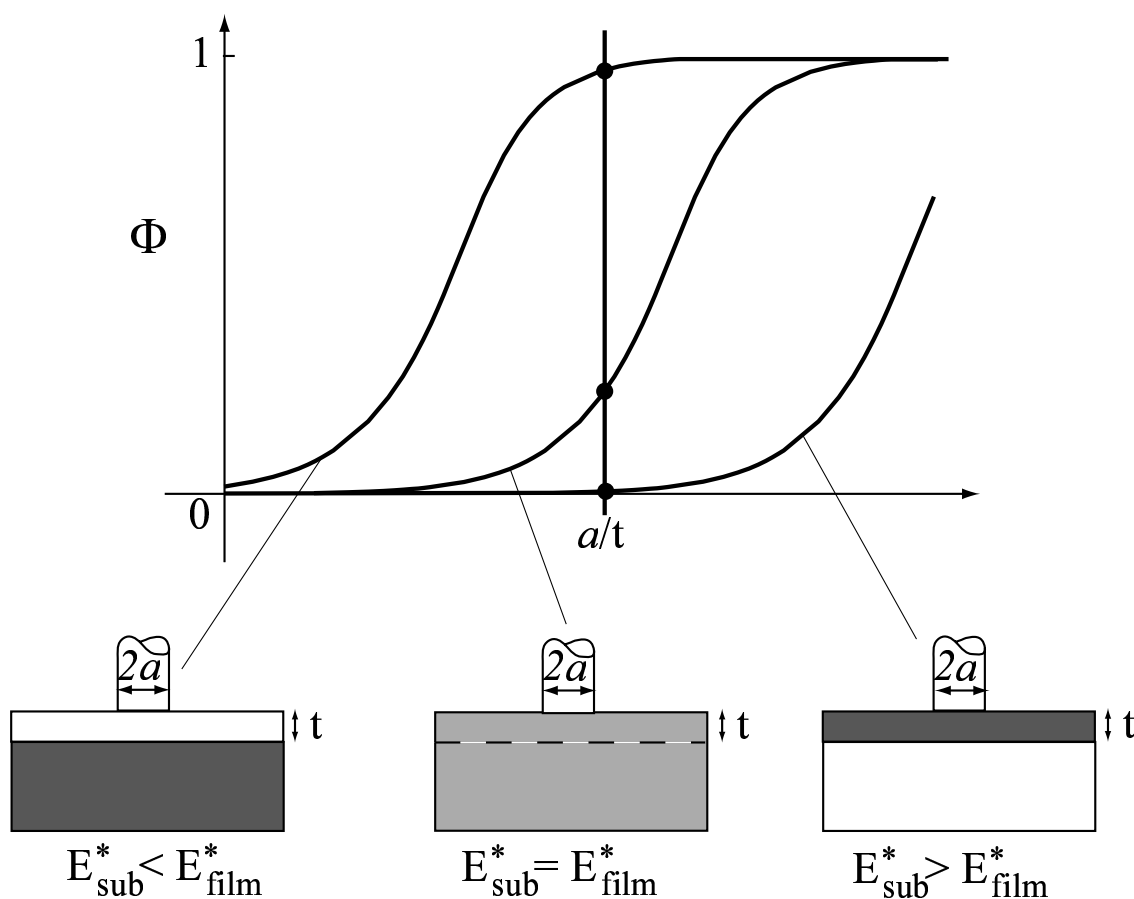


FIG. 3.3 – Représentation schématique de l'interprétation du décalage de la position de la zone de transition par rapport au modèle de Gao. La fonction de Gao est obtenue sur la base des champs de contraintes et déformations observé dans un matériau homogène. Dans le cas de systèmes revêtus avec un contraste de module marqué, la déformation est préférentiellement accomodée dans le matériau le plus complaisant. Ainsi pour une valeur donnée de  $a/t$ , dans le cas du modèle de Gao, film et substrat contribueront tous deux à la raideur du système, alors que dans le cas d'un substrat raide revêtu d'un film complaisant (resp. dans le cas d'un substrat complaisant revêtu d'un film raide) le film (resp. le substrat) fournira la plus grande part de la contribution à la raideur. Comme par ailleurs la contribution du substrat est croissante avec le rapport  $a/t$ , on obtient un décalage de la zone de transition avec cependant une certaine identité de forme des fonctions  $\Phi[E_{sub}^*/E_{film}^*]$ .



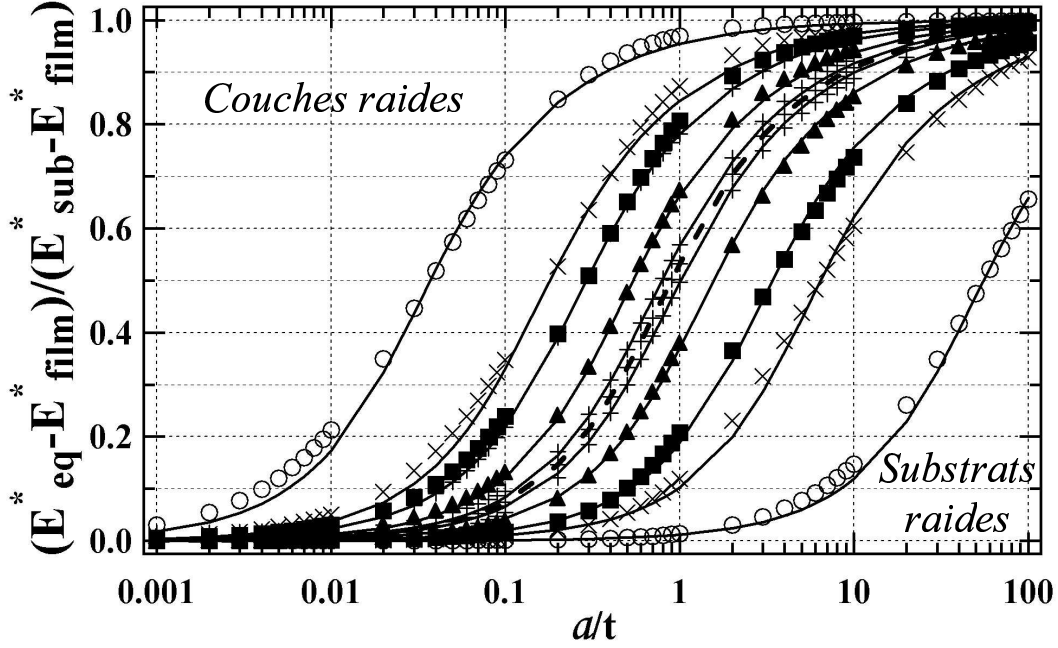


FIG. 3.4 – Evolution de  $(E_{eq}^* - E_{film}^*) / (E_{sub}^* - E_{film}^*)$  en fonction de  $a/t$  pour différents rapports de modules. La fonction de Gao est présentée en pointillés. Les résultats de nos calculs sont présentés par les marqueurs. Les désaccords de modules sont respectivement de 1.1 (+), 2 (▲), 5 (■), 10 (×) et 100 (○). Les lignes pleines figurent les ajustements obtenus par translation de la fonction de Gao.

### 3.1.3 Modèle de Gao étendu

La figure 3.1 mettant en évidence que les courbes  $((E_{eq}^* - E_{film}^*) / (E_{sub}^* - E_{film}^*); a/t)$  issues de nos calculs ont des formes assez semblables à celle de la fonction de Gao, il semble intéressant de rechercher un ajustement qui étende la fonction de Gao sur une gamme de valeur plus élevée. On recherche alors le paramètre de “translation”  $x_0$  tel que :

$$\frac{E_{eq}^* - E_{film}^*}{E_{sub}^* - E_{film}^*} = \Phi_{Gao} \left( \frac{a}{tx_0} \right) \quad (3.2)$$

L’ajustement présenté en figure 3.4, réalisé pour  $\nu_{film} = \nu_{sub} = 0.25$  nous fournit la relation suivante :

$$\ln \left( \frac{E_{sub}^*}{E_{film}^*} \right) = -0.0408 + 1.3034 \ln(x_0) - 0.0437 \ln(x_0)^2 \quad (3.3)$$

On peut alors envisager d’utiliser une approche de type autocohérent pour déconvoluer une courbe expérimentale  $(E_{eq}^*; a/t)$ . Dans le cas où les coefficients de Poisson du film et du substrat sont proches.

## 3.2 Influence du désaccord de coefficient de Poisson film/substrat sur le module équivalent du système revêtu

Dans les résultats que nous venons de présenter, nous avons volontairement exclu les effets de coefficient de Poisson du champ de notre étude. Or, il existe un certain nombre d'applications pratiques où le coefficient de Poisson du film est plus élevé que celui du substrat. Un revêtement polymère sur un substrat de verre constitue un bon exemple de ce cas de figure. Nous explorons ici de façon un peu plus systématique l'effet d'un écart de coefficient de Poisson. Pour ce faire, nous calculons de façon systématique l'évolution du module équivalent réduit pour des rapports de module variant entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  avec un coefficient de Poisson du film  $\nu_{film}$  compris entre 0.1 et 0.5, le coefficient de Poisson  $\nu_{sub}$  du substrat étant fixé<sup>5</sup> à 0.2.

### 3.2.1 Influence du coefficient de Poisson

Les figures 3.5 et 3.6 présentent les résultats de nos calculs respectivement dans le cas de films plus raides et plus complaisants que leur substrat.

Dans le cas des films raides, on n'observe pas d'effet notable du changement de coefficient de Poisson du film. Pour des désaccords de module compris entre 0.01 et 0.2, l'évolution est similaire. Pour un rapport de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 0.5$ , on observe que l'augmentation du coefficient de Poisson du film induit un léger décalage de la zone de transition vers des valeurs plus élevées de  $a/t$ .

Dans le cas des films complaisants, le changement de coefficient de Poisson induit des changements conséquents sur l'évolution de la raideur équivalente du système avec le rapport  $a/t$ . On constate en fait deux phénomènes distincts :

- Si la position du début de la zone de transition reste inchangée, sa taille varie avec le coefficient de Poisson du film. Ainsi, plus le film possède un coefficient de Poisson élevé et plus la transition entre le régime ‘film massif’ et le régime ‘substrat nu’ est rapide. L'écart entre le cas du film incompressible<sup>6</sup> et les autres cas est d'ailleurs croissant avec le contraste de module.
- Dans le cas du film incompressible, et pour les plus petit contrastes de module, on observe un phénomène surprenant : le module équivalent réduit du système peut être plus élevé que le module réduit du plus raide des deux matériaux (voir figure 3.6(a) et (b)). Cet effet s'estompe cependant assez rapidement.

### 3.2.2 Interprétation

Les résultats que nous obtenons sont en fait ici la composition de trois phénomènes.

---

<sup>5</sup>Le coefficient de Poisson du substrat est de l'ordre de celui d'un verre sodocalcique.

<sup>6</sup> $\nu_{film}=0.5$ .

---

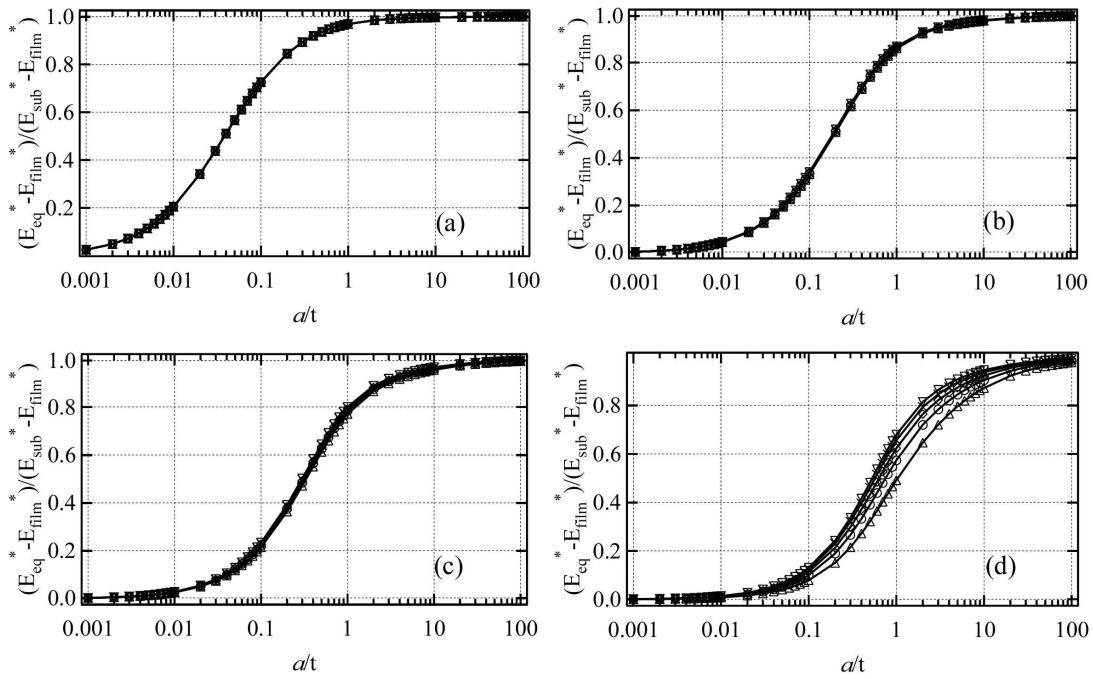


FIG. 3.5 – Evolution du rapport  $E_{eq}^*/E_{film}^*$  en fonction de  $a/t$  pour des désaccords de module de (a) 0.01, (b) 0.1, (c) 0.2 et (d) 0.5 et pour des coefficients de Poisson du film de 0.1 ( $\nabla$ ), 0.2 ( $\times$ ), 0.3 ( $\diamond$ ), 0.4 ( $\circ$ ) et 0.5 ( $\triangle$ ). Le coefficient de Poisson du substrat est fixé et égal à 0.2. L'effet d'une variation de coefficient de Poisson du film sur la raideur équivalente du système est faible.

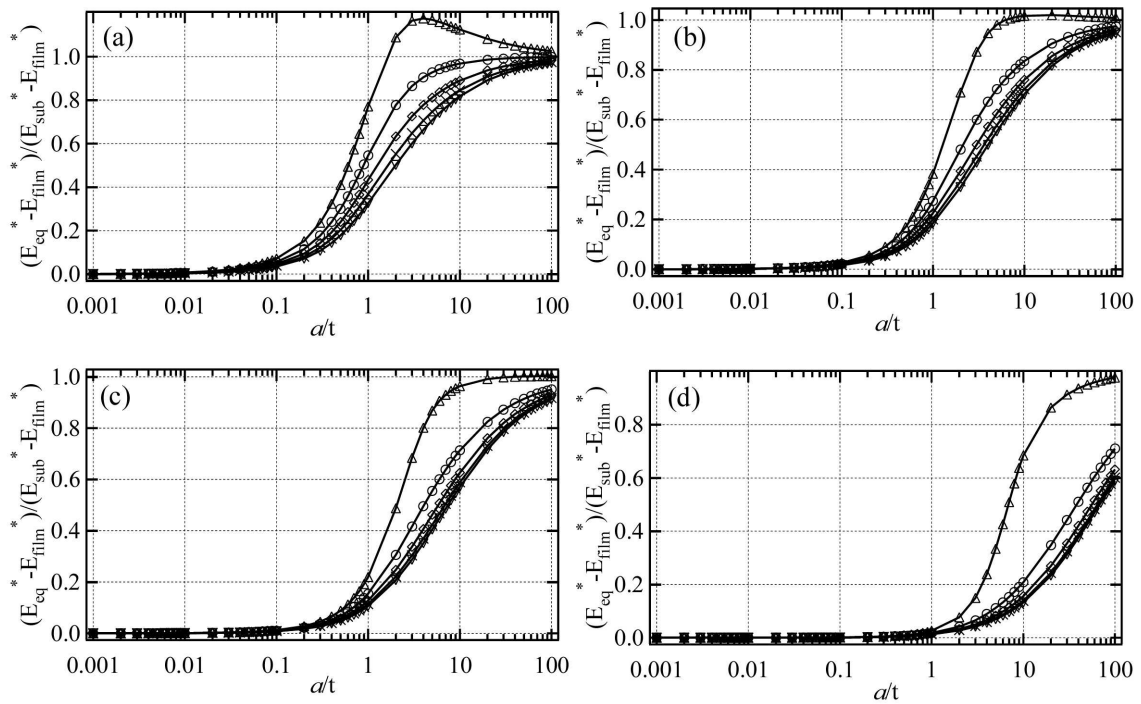


FIG. 3.6 – Evolution du rapport  $E_{eq}^*/E_{film}^*$  en fonction de  $a/t$  pour des désaccords de module de (a) 2, (b) 5, (c) 10 et (d) 100 et pour des coefficients de Poisson du film de 0.1 ( $\nabla$ ), 0.2 ( $\times$ ), 0.3 ( $\diamond$ ), 0.4 ( $\circ$ ) et 0.5 ( $\triangle$ ). Le coefficient de Poisson du substrat est fixé et égal à 0.2.

---

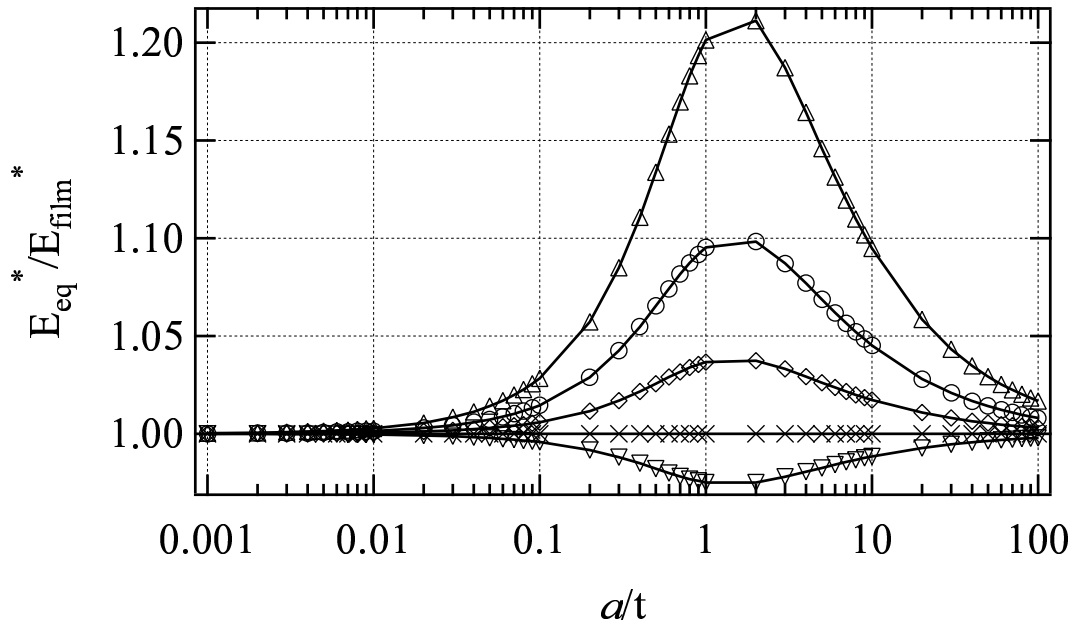


FIG. 3.7 – Evolution du rapport  $E_{eq}^*/E_{film}^*$  en fonction de  $a/t$  pour un système avec accord des modules réduits mais désaccord des coefficients de Poisson. Le coefficient de Poisson du film est pris égal à 0.1 ( $\nabla$ ), 0.2 ( $\times$ ), 0.3 ( $\diamond$ ), 0.4 ( $\circ$ ) ou 0.5 ( $\triangle$ ). Le coefficient de Poisson du substrat est fixé et égal à 0.2.

Le premier de ces phénomènes est la tendance naturelle du système revêtu à redistribuer la déformation préférentiellement dans le système le plus complaisant. Dans le cas du film raide sur substrat, comme le substrat est plus complaisant, la déformation est très rapidement accommodée par ce dernier. Le coefficient de Poisson du film ne peut donc avoir qu'un effet faible sur la réponse mécanique globale du système dans le cas d'un substrat plus complaisant que son revêtement.

Le second phénomène est bien mis en évidence lorsque l'on considère un système composé d'un film et d'un substrat de même module réduit mais pourvus de coefficients de Poisson différents. Ce cas est présenté par la figure 3.7. Dans le cas où le coefficient de Poisson du film est égal à celui du substrat, on retrouve le cas du matériau homogène. Par contre, si le coefficient de Poisson du film est plus petit (resp. plus grand) que celui du substrat, le module équivalent réduit du système passe par un minimum (resp. un maximum) inférieur (resp. supérieur) au module de chacun des deux matériaux. Cet effet, obtenu même en l'absence d'écart de module réduit entre le film et son substrat, est à l'origine du dépassement observé dans le cas du film incompressible pour le système présenté en figure 3.6(a).

En fait, si on reprend les calculs de Gao et coll. [24], on constate que le rapport qui décrit le contraste de raideur entre film et substrat n'est pas un rapport de modules réduits mais un rapport de modules de cisaillement. On retrouve aussi ce résultat dans l'expression de la fonction de Green du substrat revêtu (voir Eq. 2.1) où le paramètre  $\alpha$  est en fait le rapport entre le module de cisaillement du film sur celui du substrat. Dans

le cas que nous considérons ici ( $E_{film}^* = E_{sub}^*$  mais  $\nu_{film}^* \neq \nu_{sub}^*$ , on peut écrire que :

$$\frac{\mu_{sub}}{\mu_{film}} = \frac{E_{sub}^*(1 - \nu_{sub})}{E_{film}^*(1 - \nu_{film})} = \frac{1 - \nu_{sub}}{1 - \nu_{film}} \quad (3.4)$$

On vérifie bien alors que, si le coefficient de Poisson du film est plus élevé que celui du substrat, le rapport  $\mu_{sub}/\mu_{film}$  sera supérieur à 1. On obtient alors un système qui tend à se comporter comme si le film était plus complaisant que le substrat, d'où l'augmentation de module équivalent réduit. A l'inverse, dans le cas où le coefficient de Poisson du film est plus faible que celui du substrat, le module de cisaillement du film est plus élevé et donc le module réduit du système décroît dans un premier temps. Comme la limite pour un très grand rayon de contact est un comportement type "substrat nu", au-delà d'un certain rapport  $a/t$  le module équivalent réduit du substrat revêtu commence à se rapprocher de 1 de nouveau, ce qui explique la présence d'un maximum (resp. d'un minimum) de module équivalent réduit lorsque le coefficient de Poisson du film est plus élevé (resp. plus faible) que celui du substrat. Ce phénomène est bien sûr d'autant plus faible que le contraste de module est élevé (le film étant plus complaisant que son substrat). Cela explique pourquoi il n'est observé que<sup>7</sup> pour le calcul effectué avec un rapport de module réduit de 2.

Le dernier phénomène est relatif à l'effet du coefficient de Poisson sur le module d'incompressibilité  $B$ . Ce dernier est relié au coefficient de Poisson par la formule suivante :

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (3.5)$$

On voit alors bien que le module d'incompressibilité augmente avec le coefficient de Poisson et qu'il est infini pour  $\nu = 0.5$ . Si le coefficient de Poisson augmente, le module d'incompressibilité augmentant, la part de la déformation accommodée en cisaillement tend à augmenter au détriment de la part accommodée en compression volumétrique. Si on considère une géométrie film sur substrat, l'augmentation de la part de la déformation accommodée en cisaillement se traduit par une augmentation de la taille radiale de la zone élastiquement active, notamment au niveau de l'interface. Donc pour un même rapport de modules réduits, plus le coefficient de Poisson est élevé et plus, à une valeur donnée de  $a/t$ , le substrat "perçoit" un rayon de contact important, ce qui a tendance à augmenter la contribution du substrat. Ce phénomène est en fait visible sur la fonction de Green du système. La figure 3.8 présente les différentes fonctions de Green obtenues pour différentes valeurs de coefficient de Poisson pour le film, avec un contraste de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 10$  et un coefficient de Poisson du substrat  $\nu_{sub} = 0.2$ . On observe que plus le coefficient de Poisson du film est élevé, plus la gamme de valeurs de  $k$  sur laquelle  $\mathcal{C}$  prend la valeur de  $2/E_{sub}^*$  est étendue.  $k$  étant proportionnel à  $t/a$ , cette constatation implique que le régime "substrat nu" sera obtenu pour des valeurs de  $a/t$  d'autant plus faibles que le coefficient de Poisson du film sera élevé.

Une implication pratique de ce résultat est que, pour des systèmes revêtus où le film est très peu compressible et très complaisant devant son substrat, la zone de transition est

---

<sup>7</sup>Si on regarde attentivement la figure 3.6(b), on observe un léger maximum local du module équivalent réduit pour  $a/t$  compris entre 10 et 11.

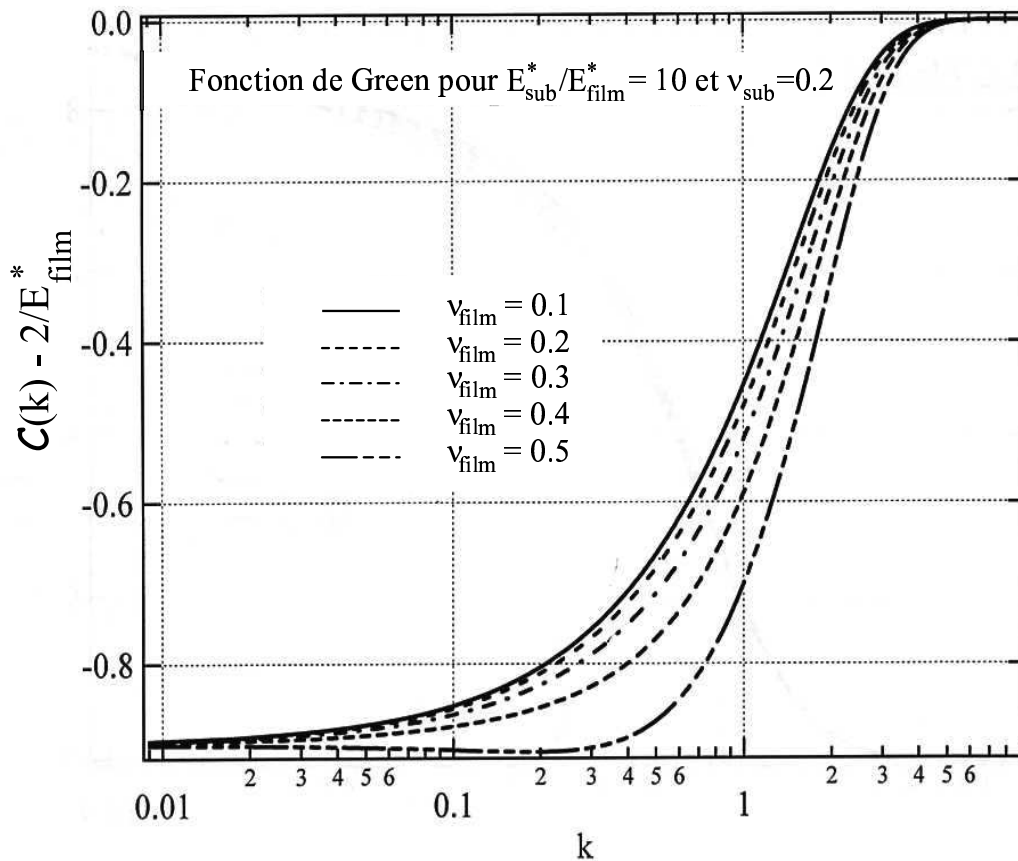


FIG. 3.8 – Fonctions de Green calculées pour différents coefficients de Poisson de film sur un substrat revêtu, avec un contraste de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 10$  et un coefficient de Poisson du substrat  $\nu_{sub} = 0.2$ . Plus le coefficient de Poisson est élevé, plus la zone de la fonction de Green associée à la réponse du film ( $C(k) - 2/E_{film}^* = 0.9$ ) s'étend sur une large gamme de valeurs de  $k$ . Cela implique que la réponse du substrat seul sera observée pour des valeurs plus faibles de  $a/t$ .

très réduite avec une augmentation très rapide du module équivalent réduit. Ce phénomène peut avoir des conséquences importantes sur l'évaluation du module du film à partir de l'évolution du module équivalent réduit avec  $a/t$ . En effet, la plupart des modèles permettant la déconvolution des contributions respectives du film et du substrat au module équivalent réduit négligent l'effet d'un contraste de coefficient de Poisson sur la réponse mécanique du substrat revêtu. L'utilisation de ces modèles sur des substrats très raides revêtus très complaisants et presque incompressibles peut aboutir à une augmentation apparente du module réduit du film au cours de l'indentation. Une partie de l'effet-enclume (forte augmentation du module réduit de couches de polymères confinées au cours d'une indentation) mesuré par Roche et coll. [41] provient peut-être de ce phénomène.

### 3.3 Bilan des calculs

Nos calculs nous ont permis de mettre en évidence un certain nombre de points importants sur la dépendance du module équivalent réduit d'un substrat revêtu vis à vis des propriétés élastiques du film et du substrat.

L'inhomogénéité des propriétés mécaniques du substrat revêtu implique que la zone de transition entre le régime "film massif" et le régime "substrat nu" est déplacée de façon à favoriser le matériau le plus complaisant : si le film est plus complaisant (resp. plus raide) que le substrat, la zone de transition débute pour des valeurs de  $a/t$  plus grandes (resp. plus petites) que celle fournie par le modèle de Gao. Ce résultat invalide la règle des "10%".

L'effet d'un désaccord de coefficient de Poisson est négligeable sauf dans deux cas de figure :

- si le contraste de module est faible et le contraste de coefficient de Poisson important, le module équivalent réduit du système peut ponctuellement apparaître plus élevé que le module réduit du matériau le plus raide.
- si le contraste de module est très fort (le film étant plus complaisant que le substrat) et si le film est proche de l'incompressibilité, la zone de transition entre le régime "film massif" et le régime "substrat nu" est fortement réduite et le module équivalent réduit du système augmente très brutalement. Cet effet peut donner l'impression, si on analyse l'évolution du module équivalent réduit à l'aide de modèles ne rendant pas compte de cet effet, que le module réduit du film augmente brutalement et fortement lorsqu'il est confiné.





## Chapitre 4

# Contact élastique sur un substrat revêtu : Le problème du rayon de contact réel

Dans ce chapitre, nous considérons les résultats relatifs au comportement du rayon de contact lors de l'indentation d'un substrat revêtu. Pour ce faire, nous introduisons la notion de système équivalent homogène (SEH) et la pénétration réduite  $\Delta$ , définie comme le rapport entre la pénétration expérimentale et la pénétration qui serait obtenue au même rayon de contact, si le système était homogène.

En étudiant l'évolution de ce paramètre, nous montrons que l'utilisation de la méthode d'Oliver et Pharr, comme de toute méthode basée sur des équations établies pour un système homogène, induit une erreur systématique sur la mesure du rayon de contact, même en l'absence de plasticité. Cette erreur se répercute ensuite sur l'évaluation du module du film. Nous montrons que cette erreur croît avec le contraste de module.

Nous présentons ensuite une méthode permettant une correction partielle de cette erreur dans le cas d'un contact élastique en n'utilisant que les observables expérimentales. Nous montrons aussi les limitations induites par la plasticité.

### 4.1 Substrats revêtus et relation entre pénétration et rayon de contact

#### 4.1.1 Définition du système homogène équivalent

Commençons par un rappel sur la méthode d'Oliver et Pharr. En pratique, la méthode d'Oliver et Pharr permet de calculer un module réduit  $E^*$  et un rayon de contact  $a$  à partir d'un triplet d'observables  $\{P; S; \delta\}$ , dans le cas d'un système *homogène*. Utiliser la méthode d'Oliver sur un système revêtu revient donc à traiter chaque triplet  $\{P; S; \delta\}$  comme issu d'un essai d'indentation sur un système homogène de module réduit  $E_{eq}^*$ .

---

Définissons alors le système équivalent homogène comme étant le système de même raideur de contact  $S$  nécessitant l'application de la même force  $P$  pour atteindre la même pénétration  $\delta$  que le substrat revêtu étudié. La figure 4.1 met en parallèle un système revêtu en cours d'indentation et le système équivalent homogène associé. Il est évident que le système équivalent homogène est a priori différent pour chaque triplet  $\{P, S, \delta\}$ <sup>1</sup>.

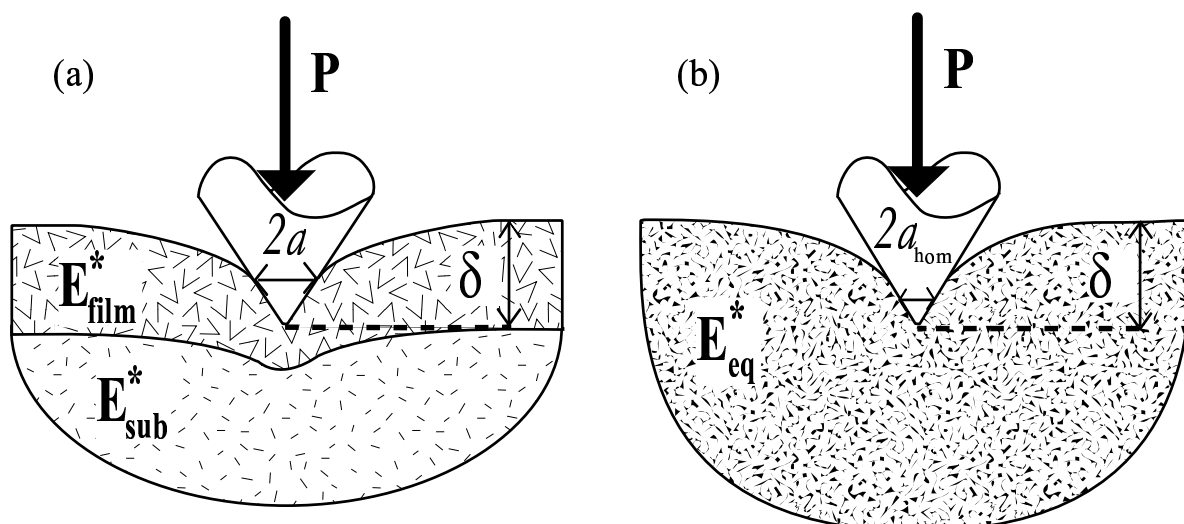


FIG. 4.1 – Représentation schématique d'un système revêtu en cours d'indentation (a) et du système équivalent homogène (b) associé à cette étape du chargement. On ne dispose a priori d'aucune information sur la relation entre le rayon  $a$  du contact et le rayon  $a_{hom}$  du système équivalent homogène.

### 4.1.2 Le problème du rayon de contact équivalent homogène

Cette représentation soulève une question sur l'application de la méthode d'Oliver et Pharr à l'indentation d'un système revêtu. En effet, si la relation entre le module équivalent  $E_{eq}^*$ , le rayon de contact  $a$  et la raideur du contact est toujours valide<sup>2</sup>, on peut s'interroger sur la validité de l'équation (1.14). Explicitons notre problème : appliquer la méthode d'Oliver et Pharr à un système revêtu revient à étudier non pas le système réel mais le système équivalent homogène. Sous les hypothèses d'Oliver et Pharr, on peut donc écrire :

$$h_c(a_{hom}) = \delta - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (4.1)$$

où  $a_{hom}$  est le rayon du contact du système équivalent homogène.

Or, lorsque l'on applique la méthode d'Oliver et Pharr à un système revêtu, on écrit :

$$h_c(a) = \delta - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (4.2)$$

<sup>1</sup>Tout du moins dans la zone de transition. En effet, il est assimilable au film massif (resp. au substrat nu) à faible rayon de contact (resp. à fort rayon de contact).

<sup>2</sup>Essentiellement parce que cette relation ne traduit que la définition ad hoc de  $E_{eq}^*$ .

ce qui revient implicitement à écrire<sup>3</sup> :

$$a_{hom} = a \quad (4.3)$$

On est en droit de s'interroger sur la validité de la relation (4.3), qui n'a aucune justification physique a priori. Dans les zones de réponse "film massif" et "substrat nu", le système revêtu étant assimilable à un système homogène, cette relation semble raisonnable. Cela est moins évident dans la zone de transition. Nous allons donc utiliser les résultats de nos calculs pour déterminer la gamme de validité de la relation (4.3) dans le cas élastique.

## 4.2 Détermination de la gamme de validité de la méthode d'Oliver et Pharr lors de l'indentation d'un substrat revêtu

### 4.2.1 Définition de la pénétration réduite

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2, notre programme de calcul utilise le rapport  $a/t$  comme une entrée. Donc, pour tester la validité de la relation (4.3) dans le cas élastique, on est amené à considérer un autre système équivalent homogène que celui introduit par la méthode d'Oliver et Pharr. Pour ce faire, supposons que nous disposons d'un nanoindenteur capable de mesurer la force appliquée  $P$ , la raideur  $S$  du contact, le rayon  $a$  du contact mais pas la pénétration  $\delta$ . On introduit alors assez naturellement le système homogène équivalent ayant, sous la même charge et à la même raideur, le même rayon de contact. Ce système équivalent est représenté en figure 4.2.

De la même façon que précédemment, on est alors amené à distinguer a priori la pénétration réelle  $\delta$  et la pénétration homogène équivalente  $\delta_{hom}$ . On peut alors écrire :

$$\delta_{hom} = h_c(a) + \varepsilon \frac{P}{S} \quad (4.4)$$

Mais en appliquant brutalement la méthode d'Oliver et Pharr, on est amené à écrire :

$$\delta = h_c(a) + \varepsilon \frac{P}{S} \quad (4.5)$$

ce qui revient à supposer a priori que :

$$\delta_{hom} = \delta \quad (4.6)$$

Le paramètre  $\Delta$ , défini comme le rapport entre la pénétration réelle  $\delta$  et la pénétration équivalente homogène  $\delta_{hom}$  pour le même rayon de contact  $a$ , est un des paramètres de

---

<sup>3</sup>La fonction de surface  $h_c$  est bijective.

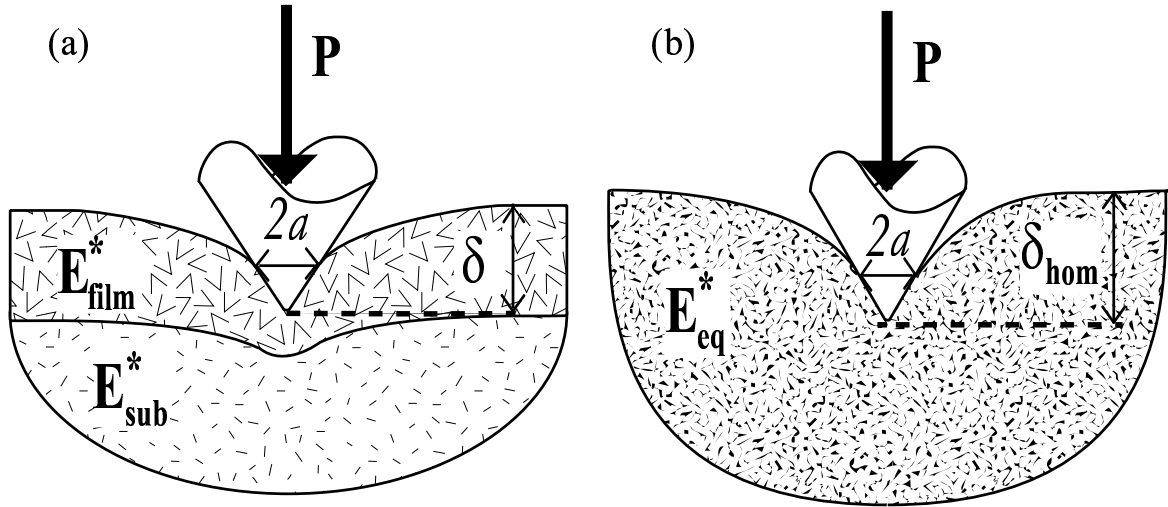


FIG. 4.2 – Représentation schématique d'un système revêtu en cours d'indentation (a) et du système équivalent homogène (b) associé au triplet  $\{P, S, a\}$ . On n'a cette fois aucune information a priori sur la relation entre la pénétration  $\delta$  et la pénétration  $\delta_{hom}$  du système équivalent homogène.

sortie de notre programme (Cf. chapitre 2). C'est l'évolution de ce paramètre<sup>4</sup> en fonction de différents contrastes de module  $E_{sub}^*/E_{film}^*$  et différents rapports  $a/t$  que nous allons donc maintenant considérer.

## 4.2.2 Evolution de la pénétration réduite au cours de l'indentation

La figure 4.3 présente l'évolution de  $\Delta$  en fonction du rapport  $a/t$ . La figure 4.3(a) présente cette évolution dans le cas de systèmes couches complaisantes sur substrats raides, alors que la figure 4.3(b) présente le cas de films raides sur substrats complaisants. Dans les deux cas, les lignes pointillées figurent la géométrie sphérique (échelle de droite), alors que les traits pleins correspondent à la géométrie conique (échelle de gauche).

Les courbes  $(\Delta; a/t)$  obtenues pour les deux géométries sont similaires pour un même système. En fait, on peut presque obtenir un jeu de courbes à partir de l'autre par le biais de la fonction affine suivante :

$$\Delta^{sphere} - 1 = \kappa (\Delta^{cone} - 1) \quad (4.7)$$

où  $\kappa$  vaut environ 1.37. Dans la mesure où ces courbes correspondent à la relation  $\delta - a$ , elles sont à rapprocher de la relation  $h_c(a) = \delta - \varepsilon P/S$  de la méthode d'Oliver et Pharr (voir §1.3). Dans le cas du solide homogène, la forme de la relation est la même à un facteur géométrique près  $\varepsilon$ ; il semble donc raisonnable que l'identité de forme à un

<sup>4</sup>Trivialement, si  $\delta = \delta_{hom}$ , alors la relation biunivoque entre  $a$  et  $\delta$  est la même pour le système réel et pour le système équivalent homogène. Donc,  $\delta = \delta_{hom} \Leftrightarrow a = a_{hom}$ .

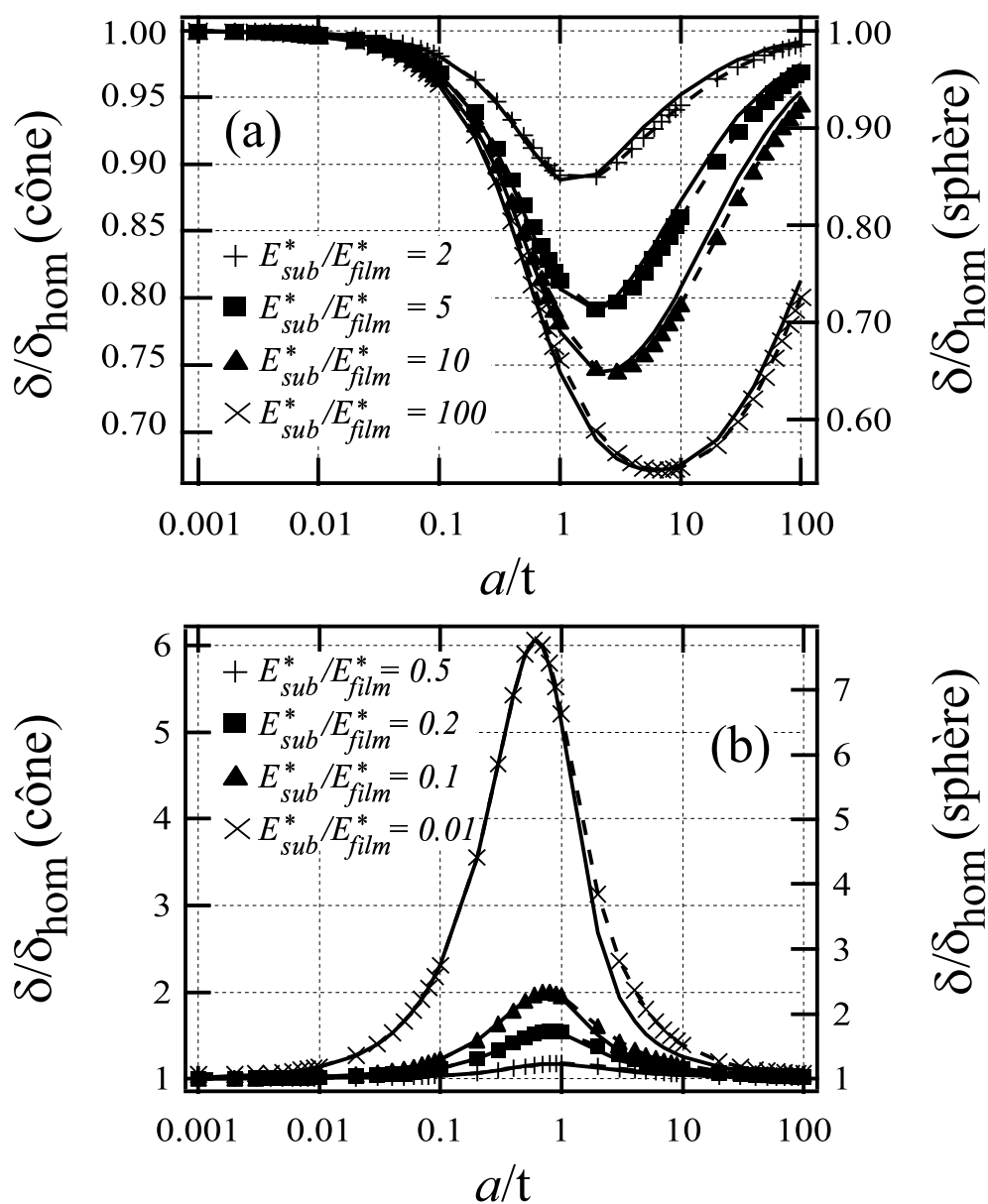


FIG. 4.3 – Evolution du rapport entre la pénétration  $\delta$  obtenue sur un substrat revêtu par une couche plus complaisante (resp. plus raide) et la pénétration homogène équivalente  $\delta_{hom}$  (a) (resp. (b)). La courbe en pointillés (resp. en traits pleins) correspond à une géométrie sphérique (resp. conique). Les marqueurs indiquent la valeur du rapport des modules réduits. Les coefficients de Poisson des deux matériaux ont été pris égaux à 0.25. Plus le contraste de module est important et plus la relation entre  $\delta$  et  $a$  s'écarte de celle obtenue pour un système homogène (caractérisée par  $\delta/\delta_{hom} = 1$ ). En appliquant l'équation (4.2), le rayon de contact est sous-estimé (resp. surestimé).

facteur géométrique près soit conservée. Le facteur  $\kappa$  de redimensionnement doit donc être considéré comme un facteur géométrique.

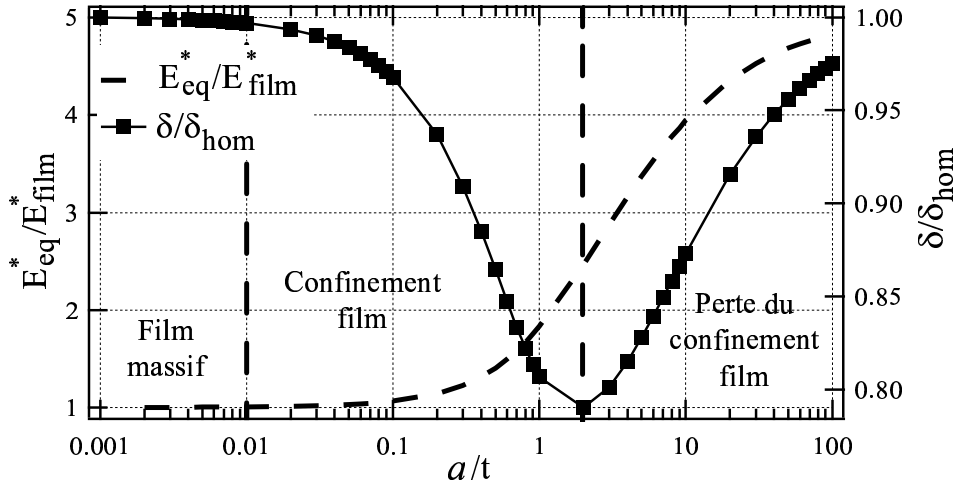


FIG. 4.4 – Evolution comparée du module équivalent réduit adimensionné  $E_{eq}^*/E_{film}^*$  (pointillés) et de la pénétration réduite  $\delta/\delta_{hom}$  (trait plein et marqueurs) en fonction du rapport  $a/t$  pour un système avec un contraste de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 5$ . On peut diviser le chargement en 4 étapes détaillées figure 4.5 — dont seules les trois premières apparaissent ici.

Considérons nos résultats sous l'angle de la validité de la relation (4.6). Tant que  $\Delta \simeq 1$ , (4.3) et (4.6) sont valides. Au contraire dès que  $\Delta$  s'éloigne de la valeur 1, les deux relations perdent leur validité.

La figure 4.3 montre que la relation ad hoc entre  $\delta$  et  $\delta_{hom}$  (resp. entre  $a$  et  $a_{hom}$ ) devient invalide pour un intervalle de valeurs de  $a/t$  intermédiaires. La largeur de cet intervalle, ainsi que l'amplitude de l'écart maximal au comportement homogène, augmente avec le désaccord de module entre le film et le substrat. Au contraire pour des valeurs très faibles ou très élevées de  $a/t$ , on observe que le système équivalent représente bien le système réel. On retrouve ainsi le fait qu'à très faible rayon de contact (resp. à très fort rayon de contact) le comportement d'un substrat revêtu est celui du film massif (resp. du substrat nu). A mesure que l'effet du substrat (resp. du film) devient négligeable, la nature du contact sur substrat revêtu se rapproche continument de celle d'un contact sur matériau massif <sup>5</sup>.

<sup>5</sup>Ce résultat avait déjà été introduit au chapitre 2 dans le cas des faibles valeurs de  $a$  (Cf. §2.3.1). Lorsque le rayon de contact  $a$  tend vers 0, l'équation (2.14) peut alors se réécrire :

$$\theta(s) = \frac{2}{E_{film}^*}g(s) + \underbrace{\frac{2}{\pi} \int_0^a g(r) \left( \int_0^\infty dk \left( C(k, \langle E \rangle, t) - \frac{2}{E_{film}^*} \right) \cos(kr) \cos(ks) \right) dr}_{\rightarrow 0} \quad (4.8)$$

$$\rightarrow \frac{2}{E_{film}^*}g(s)$$

Une relation similaire est obtenue en séparant (2.13) en un terme de contact sur le substrat nu et une contribution du film qui tend vers 0 lorsque  $t$  tend vers zéro.

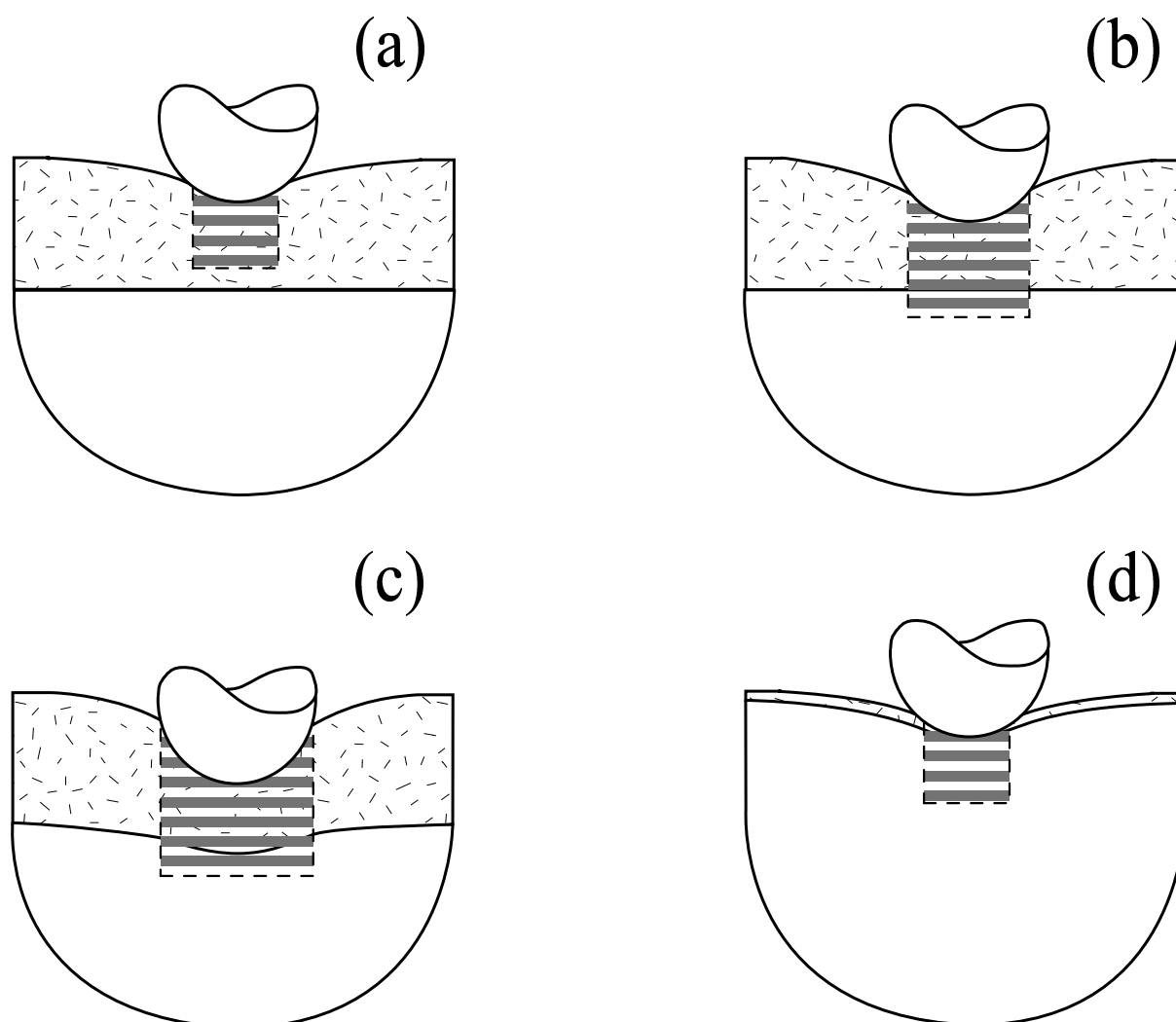


FIG. 4.5 – Représentation schématique des quatre phases d'un chargement non-plan (ici sphérique) sur un substrat revêtu par un film plus compliant. Tant que le rayon du contact reste petit devant l'épaisseur du film, le système revêtu se comporte comme un système homogène (a) et est assimilable à son système homogène équivalent. La relation (4.2) est donc valide. Lorsque le rayon de contact commence à ne plus être négligeable devant l'épaisseur du film, la répartition des contributions relatives du film et du substrat à la pénétration totale dans le système diffère de celle qui aurait lieu dans le système homogène équivalent (b). En effet, le film accomode plus de déformation que n'en accomode le même volume du système homogène équivalent. La relation entre le rayon de contact  $a$  et la pénétration  $\delta$  n'est alors plus donnée par la relation (4.2), qui devient de plus en plus invalide à mesure que le rayon de contact croît. Lorsque le rayon de contact devient suffisamment élevé, le substrat commence à rattraper le retard accumulé sur le film en terme de contribution relative à la déformation (c). La relation (4.2), bien que toujours invalide, tend à l'être de moins en moins. Lorsque le rayon de contact devient très grand devant l'épaisseur du film, alors le système revêtu se comporte comme le substrat nu (d) et est donc de nouveau assimilable à son système homogène équivalent. La relation (4.2) devient à nouveau valide.



Intéressons-nous maintenant à l'interprétation physique de ce résultat. Dans le cas des films plus complaisants que leur substrat,  $\Delta < 1$  signifie que la pénétration réelle est plus faible que la pénétration observée sur le système homogène équivalent pour le même rayon de contact  $a$ . Donc, si on raisonne à pénétration constante (Cf. figure 4.1), on aura un rayon de contact réel plus grand que le rayon de contact du système homogène équivalent. Inversement, dans le cas des films plus rigides que leur substrat,  $\Delta > 1$  implique que le rayon de contact sur le système réel est plus petit que celui obtenu sur le système homogène équivalent.

Considérons plus en détail le déroulement d'un chargement élastique sur un substrat revêtu. Plaçons-nous par exemple dans le cas d'un substrat revêtu d'un film de module réduit 5 fois plus faible, représenté figure 4.4. On peut alors séparer le chargement en quatre étapes distinctes :

- Tant que le rayon de contact  $a$  reste petit devant l'épaisseur  $t$  du film, le comportement du système est celui du film massif (Figure 4.5(a)). Le module réduit équivalent du système est alors celui du film ( $E_{eq}^* = E_{film}^*$ ) et le système équivalent homogène se confond avec le système réel ( $\delta = \delta_{hom}$ ).
- Lorsque le rayon de contact devient suffisant pour que le champ de déformation induit par l'indentation atteigne l'interface, le problème de la répartition de la déformation se pose. Comme les déformations peuvent être accommodées par le substrat et/ou le film, ce dernier, ici plus complaisant, accommode alors une part plus importante de la déformation totale que le même volume du système équivalent homogène n'en accomode (Figure 4.5(b)). L'inhomogénéité des propriétés mécaniques du substrat revêtu se traduit donc ici par une différence entre le champ de déformation dans le substrat revêtu et celui dans le système homogène équivalent<sup>6</sup>. Le résultat de cette redistribution de la déformation, qui se trouve alors largement "confinée" dans le film, est la perte de validité des relations (4.3) et (4.6). Cela aboutit à un phénomène de pile-up *élastique* dans le cas du substrat revêtu d'un film plus complaisant<sup>7</sup>, associé à une sous-évaluation du rayon de contact réel  $a$  abusivement assimilé à  $a_{hom}$  par le biais de (4.2) ( $\delta < \delta_{hom}$  et le rapport décroît).
- Avec l'augmentation du chargement et donc de la zone élastiquement active, le substrat commence à son tour à devoir accomoder des déformations importantes. Il commence donc à rattraper, en terme de participation à la déformation totale, le retard accumulé sur le film (Figure 4.5(c)). Cela induit une diminution progressive de l'écart entre le système réel et le système équivalent homogène ( $\delta < \delta_{hom}$  et le rapport croît).
- Enfin, une fois que le rayon de contact  $a$  est suffisamment important, le système revêtu se comporte comme le substrat nu. On retrouve alors un comportement de matériau homogène. La relation (4.3) redevient valide.

<sup>6</sup>C'est d'ailleurs cette modification que traduit le calcul perturbatif réalisé par Gao et coll. [24].

<sup>7</sup>Et inversement à un problème de sink-in *élastique* dans le cas du substrat revêtu par un film plus raide.

### 4.2.3 Conséquences sur l'utilisation de la méthode d'Oliver et Pharr

Ce résultat est lourd de conséquences sur l'application de la méthode d'Oliver et Pharr<sup>8</sup> sur des substrats revêtus. En effet, le paramètre-clé de cette méthode est le rayon de la zone de contact, ainsi que le montre l'intérêt porté aux problématiques du pile-up [9, 10, 11, 14, 42]. La valeur du rayon de contact est le paramètre par lequel sont redimensionnées la raideur  $S$  (pour obtenir le module équivalent) et la force  $P$  (pour obtenir la dureté).

Dans la pratique, on utilise la nanoindentation pour évaluer les propriétés mécaniques de revêtements et de film minces. Dans le cas de revêtements épais, il est possible d'accéder à des rayons de contact  $a$  suffisamment faibles pour extraire directement ces propriétés de la zone film massif. Dans ce cas, la méthode d'Oliver et Pharr se révèle valide. Cependant, lorsqu'il s'agit d'évaluer les propriétés mécaniques de films d'épaisseur caractéristique de l'ordre de la centaine de nanomètres, il devient plus difficile d'accéder à la zone "film massif". On est alors amené à utiliser des modèles pour découpler les contributions relatives du film et du substrat à la raideur mesurée du système. Tous les modèles existants réalisent cette déconvolution à partir de l'évolution du module réduit équivalent  $E_{eq}^*$  en fonction du rapport  $a/t$ . L'erreur commise lors de l'utilisation systématique de l'équation (4.2) est donc d'une double nature, illustrée par la figure 4.6 dans le cas d'un film cent fois plus complaisant que le substrat<sup>9</sup> :

- Une erreur directe sur la valeur de  $E_{eq}^*$  évaluée à chaque point de mesure. Cette erreur découle de l'équation (1.13) et est du même ordre de grandeur que l'erreur sur  $a$ . Elle est représentée par les marqueurs en sablier. La courbe marquée avec des sabliers représente l'évolution de la valeur du module réduit, en tenant compte de l'erreur sur le rayon de contact, en fonction de la vraie valeur de  $a/t$ .
- Une erreur indirecte liée aux méthodes d'identification du module réduit du film par des approches type loi de mélange. Ces modélisations du contact sont souvent établies analytiquement pour des poinçons plats [24], cas où  $a$  est un paramètre géométrique (et donc connu) indépendant de la pénétration. On utilise alors des modèles pour ajuster la courbe  $E_{eq}^*(a/t) = f(a/t)$ . L'erreur commise sur  $a$  se répercute non seulement sur l'ordonnée de ce graphe — c'est ce que nous venons d'appeler l'erreur directe — mais aussi sur son abscisse. La figure 4.6 présente en marqueurs carrés l'erreur relative totale (directe + indirecte) commise sur le module réduit équivalent. La courbe en traits pleins marquée de carrés représente la courbe  $E_{eq}^*(a_{hom}/t) = f(a_{hom}/t)$  qui est usuellement confondue avec la courbe  $E_{eq}^*(a/t) = f(a/t)$  (figurée en traits pleins).

On constate donc que les méthodes du type Oliver et Pharr génèrent, lorsqu'elles sont employées sur des systèmes revêtus, une erreur systématique sur la valeur du rayon de contact liée à l'assimilation abusive du système réel à son système homogène équivalent. Cependant, au vu des résultats présentés en figure 4.3 et en considérant que d'autres

---

<sup>8</sup>Comme des autres méthodes de traitement [3] basées sur des équations établies pour des matériaux homogènes.

<sup>9</sup>Ce qui correspond à un système du type revêtement polymère sur substrat de verre.

---

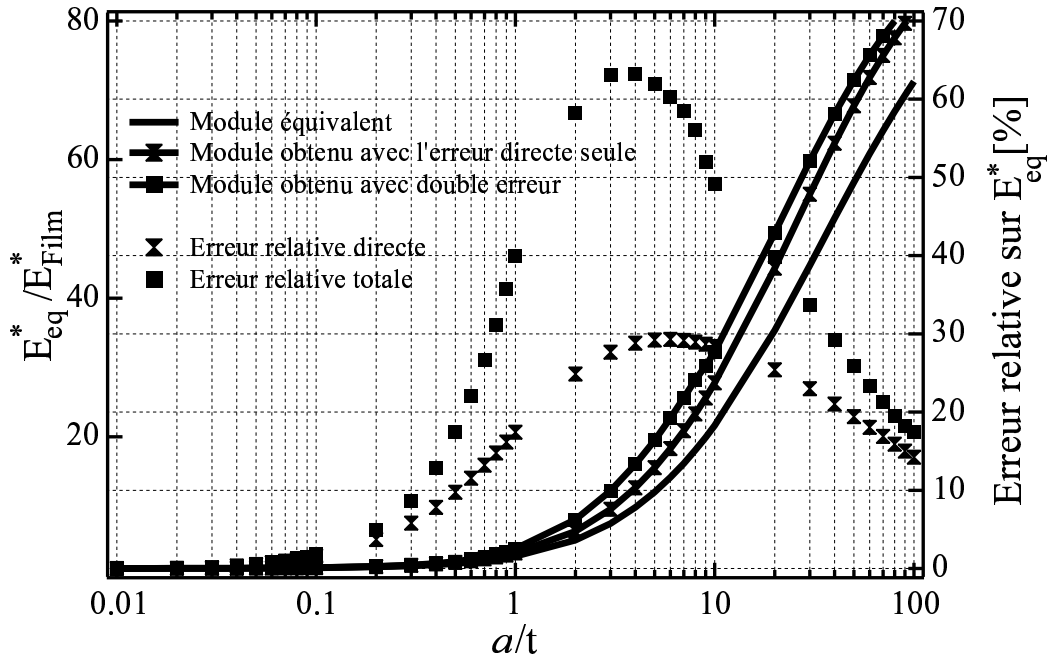


FIG. 4.6 – Représentation des deux types d’erreur induites sur la détermination de la courbe  $E_{eq}^*(a/t) = f(a/t)$  par la confusion entre le rayon de contact réel et le rayon de contact du système équivalent homogène. Il s’agit ici de l’indentation d’un substrat (avec  $\nu_{sub} = 0.2$ ) revêtu par un film 100 fois plus compliant (avec un coefficient  $\nu_{film} = 0.4$ ). La courbe  $E_{eq}^*(a/t) = f(a/t)$  réelle est tracée en traits pleins. Une première erreur, dite erreur directe, porte sur  $E_{eq}^*(a/t)$  qui est évalué égal à  $E_{eq}^*(a_{hom}/t)$ . Cette erreur, du même ordre de grandeur que celle portant sur  $a$ , est figurée par les marqueurs en sabliers. La courbe  $E_{eq}^*(a_{hom}/t) = f(a/t)$  associée à cette erreur est figurée par le trait plein marqué de sabliers. Une seconde erreur sur la courbe  $E_{eq}^*(a/t) = f(a/t)$  est commise sur l’axe des abscisses en confondant  $a$  et  $a_{hom}$ . L’erreur totale (directe+indirecte) est figurée par les marqueurs carrés. La courbe  $E_{eq}^*(a_{hom}/t) = f(a_{hom}/t)$  est tracée ne trait plein et marquée de carrés. Lorsque  $a/t$  devient supérieure à 0.3 (soit une valeur de  $a$  de 30 nm pour un film de 100 nm d’épaisseur) l’erreur commise sur la courbe devient supérieure à 10 %.

sources d'incertitude expérimentale sont inhérentes à un essai d'indentation, l'erreur sur  $a$  n'est pas nécessairement cruciale.

Si on considère comme tolérable une incertitude de 10% sur la valeur du module réduit équivalent, on peut considérer que la relation (4.2) est valide pour un contraste de modules inférieur à un facteur 2 (i.e.  $0.5 \leq E_{eq}^*/E_{film}^* \leq 2$ ). Les travaux de Menčík [23] ont montré que sur cette zone le modèle de Gao [24] était applicable. De plus, si le revêtement est suffisamment épais le module réduit du film peut être obtenu directement à partir de la zone film massif. On a vu que sur cette zone, la relation (4.2) était aussi valable.

Par contre, la caractérisation de films minces (d'épaisseur de l'ordre de 100 nm voire moins) et ayant un fort désaccord de module avec leur substrat posera des problèmes. L'erreur provenant d'une assimilation abusive du système réel et du système équivalent homogène, une généralisation de l'équation (4.2) est donc nécessaire pour pouvoir appliquer de façon satisfaisante la méthode d'Oliver et Pharr (et ses équivalents) à de tels systèmes. En effet, si les effets de pile-up/sink-in de nature plastique peuvent être évalués en tenant compte du rayon de l'indent après décharge, cela est impossible pour ce qui est du phénomène que nous venons de décrire dans la mesure où il est purement élastique et donc réversible.

### 4.3 Généralisation de la relation pénétration/rayon de contact au cas substrat revêtu

Le problème de définition du rayon de contact que nous venons de détecter demande à être résolu dans le cas de films avec un fort désaccord de module par rapport à leur substrat. On a cependant vu au chapitre précédent que dans le cas des revêtements plus raides que le substrat, la zone de transition entre le régime film pur et substrat pur est déplacée vers les faibles valeurs de  $a/t$ . Il sera donc assez difficile d'accéder à la zone de transition (où se posera le problème de l'évaluation de  $a$ ) et ce d'autant plus que le désaccord de module sera élevé. Au final, les systèmes où il serait le plus crucial de corriger la méthode d'Oliver et Pharr sont ceux où le problème de correction ne se posera pas car ils ne fourniront pas d'accès à la zone de transition. On se concentre donc dans la suite sur les substrats revêtus de films minces plus complaisants.

#### 4.3.1 Approximation sur la raideur équivalente

Dans le cas de films très complaisants par rapport à leur substrat, Bec et coll. [11] ont proposé de considérer le substrat revêtu comme un système de raideurs en série. Si on pose  $S_{sub}$  (resp.  $S_{film}$ ) la raideur et  $\delta_{sub}$  (resp.  $\delta_{film}$ ) la contribution du substrat (resp. du film) à la pénétration globale  $\delta$ , la contribution relative du film à la déformation du système soumis à une force  $P$  est donnée par :

$$\frac{\delta_{film}}{(\delta_{sub} + \delta_{film})} = \frac{\delta_{film}}{\delta} = \frac{1}{S_{film}} \frac{P}{\delta} \quad (4.9)$$


---

Dans le cas où  $S_{film} \ll S_{sub}$ ,  $S \simeq S_{film}$ , avec  $S$  la raideur équivalente du système film/substrat. Cette approximation est valide dans le cas de films très complaisants devant leur substrat, pour des valeurs de  $a/t$  petites. Le rapport  $\delta_{film}/\delta$  constituant une évaluation de la non-homogénéité de la contribution des deux sous-systèmes à la déformation globale du système, il s'apparente à la pénétration adimensionnée  $\Delta = \delta/\delta_{hom}$ . On se propose alors de rechercher une dépendance de  $\Delta$  vis-a-vis du rapport  $P/S\delta$ .

### 4.3.2 Méthode “Sans Intermédiaire Equivalent Homogène”(SIEH) - Application en géométrie conique

Dans l'optique d'une généralisation de l'équation (2), nous recherchons une relation telle que  $\Delta = 1$  pour un contact élastique homogène. Dès lors, cela revient à prendre<sup>11</sup> :

$$\frac{\delta}{\delta_{hom}} = \frac{P/S\delta}{(P/S\delta)|_{hom}} \quad (4.10)$$

$$= \frac{2P}{S\delta} \quad (\text{dans le cas d'un contact élastique conique}) \quad (4.11)$$

Cette dernière équation se réécrit :

$$\delta_{hom}(a) = \frac{\pi}{2} \frac{a}{\tan \omega} = \frac{S\delta^2}{2P} \quad (4.12)$$

Cette expression met clairement en évidence l'intérêt de cette approche : d'une part le terme de droite s'exprime en fonction des observables expérimentales, d'autre part le terme de gauche est uniquement fonction du rayon  $a$  du contact et du demi-angle au sommet  $\omega$  de l'indenteur. La relation est donc indépendante de l'épaisseur  $t$  ainsi que des propriétés élastiques du film.

Alors que l'approximation “raideurs en série” n'est a priori valable que pour des films très complaisants par rapport au substrat, il apparaît que la relation (4.12) reste une bonne approximation de l'évolution calculée de la pénétration réduite même pour de faibles contrastes de modules. Elle reste même très satisfaisante pour des films dotés de coefficients de Poisson élevés<sup>12</sup> (Voir figure 4.7). De plus, de façon générale, dans le cas de films plus complaisants que le substrat, l'erreur relative commise sur le rayon de contact en utilisant l'équation (4.12) est inférieure à celle commise en utilisant la méthode d'Oliver et Pharr.

### 4.3.3 Limitations induites par la plasticité

Le principal problème de l'approche que nous venons de présenter est qu'elle suppose un comportement parfaitement élastique. Cela se révèle assez illusoire, en particulier dans

---

<sup>11</sup>On rappelle que dans le cas de la géométrie conique on a  $P/(S\delta) = 1/2$

<sup>12</sup>Lorsque le coefficient de Poisson est élevé, le module de compressibilité du matériau devient comparable, voire plus élevé, que le module de cisaillement. Cela conduit le film à accommoder la déformation préférentiellement en cisaillement, ce qui est assez peu compatible avec l'approximation “raideurs en série”.

---

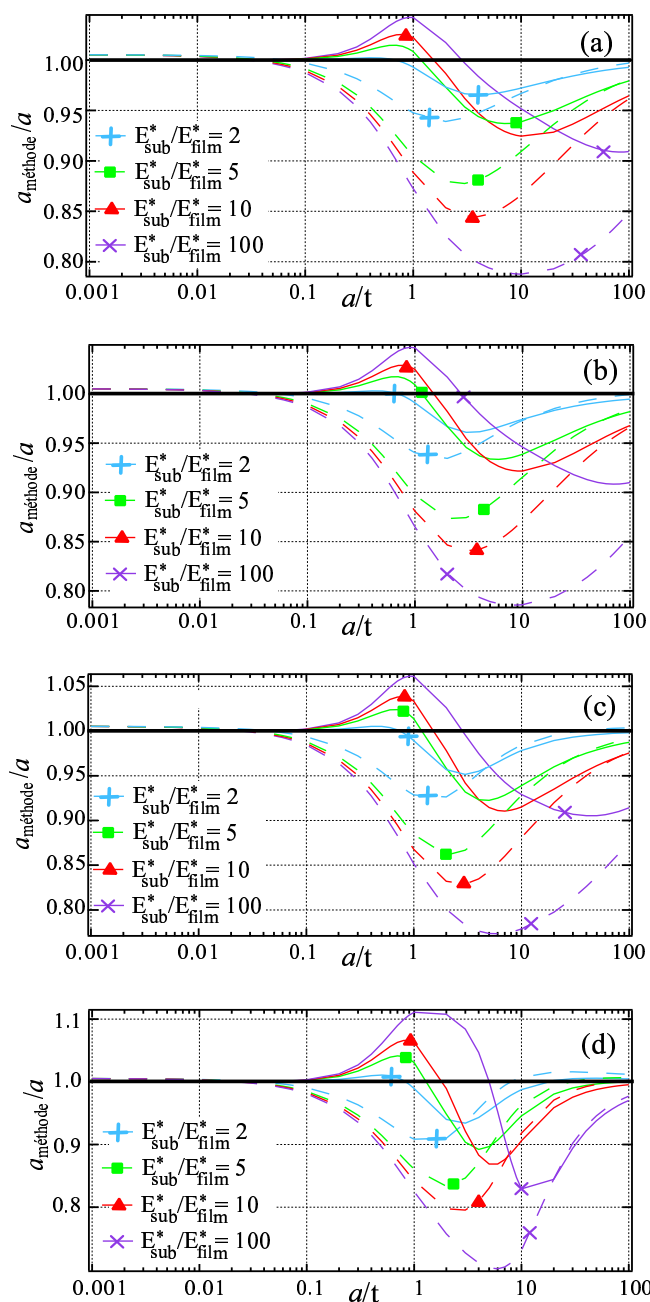


FIG. 4.7 – Evolution du rayon de contact évalué par la méthode d'Oliver et Pharr et la méthode SIEH rapportée au rayon de contact réel dans le cas d'un contact conique. Les pointillés figurent la méthode d'Oliver et Pharr. Les traits pleins représentent la méthode SIEH. Chaque couleur est associée à un contraste particulier des modules réduits. Le coefficient de Poisson du substrat est fixé à 0.2. Le coefficient de Poisson du film est égal à 0.2(a), 0.3(b), 0.4(c) ou 0.5(d). Le but de chaque approche est d'être le plus proche possible de la ligne noire en trait gras ( $a_{\text{méthode}} = a$ ). La méthode SIEH évalue globalement mieux le rayon de contact que la méthode de Oliver et Pharr. Elle reste satisfaisante même pour des contrastes de module faibles et des coefficients de Poisson élevés.

le cas de la géométrie conique où la contribution plastique est loin d'être négligeable.

Ainsi, dans le cas d'un matériau homogène, le paramètre sans dimension  $2P/S\delta$  devrait être constant et égal à 1. La figure 4.8 fait apparaître dans le cas de deux systèmes homogènes distincts (silice amorphe et verre silico-sodo-calcique) que le paramètre  $2P/S\delta$ , si il est raisonnablement constant (aux effets du défaut de pointe<sup>13</sup> près), est différent de 1. On observe que plus le matériau a un retour élastique élevé et plus la valeur de la constante est proche de 1. Ceci est assez raisonnable étant donné qu'on se rapproche alors des hypothèses du modèle.

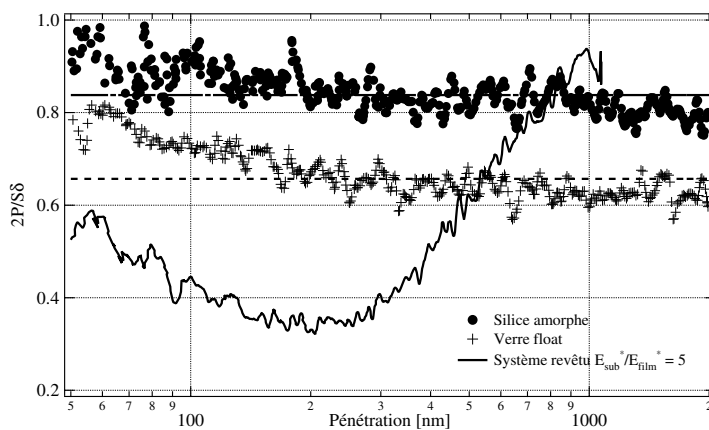


FIG. 4.8 – Evolution expérimentale du rapport  $2P/S\delta$  lors de l'indentation Berkovich de silice amorphe (●), de verre sodocalcique (+) et d'un verre borosilicaté revêtu d'un film mésoporeux d'environ 300 nm avec un rapport  $E_{sub}^*/E_{film}^* \simeq 5$ . Les deux matériaux massifs ont des rapports qui varient peu alors que le rapport du système revêtu présente une variation plus importante. Il passe notamment par un minimum. On retrouve qualitativement les formes obtenues dans les calculs élastiques.

Dans le cas du système revêtu, on observe que le rapport  $2P/S\delta$  varie plus fortement. Elle passe notamment par un minimum local pour des pénétrations proches de l'épaisseur du film (ici 300 nm environ). On retrouve bien l'allure en cloche des courbes présentées par la figure 4.7. Cependant, là encore, les valeurs numériques ne sont pas en accord avec le cas élastique pur. Ce n'est là encore pas surprenant. En effet, si  $S$  reste raisonnablement inchangé par l'ajout de plasticité,  $P$  et  $\delta$  sont eux différents. Au final, le rapport  $2P/S\delta$  est toujours inférieur à ce qu'il serait dans le cas purement élastique.

Cette approche reste donc en l'état assez limitée. Cependant, comme les trois systèmes semblent présenter les même types de problèmes (un rapport  $2P/S\delta$  expérimental d'autant plus inférieur au rapport théorique obtenu dans le cas d'un système purement élastique que le système est mou), on peut envisager de chercher à limiter l'effet de la plasticité de façon empirique. En effet, on peut chercher à étudier, pour différents systèmes massifs présentant un comportement type sink-in en indentation, l'écart au cas théorique en fonction d'un

<sup>13</sup>Eux aussi négligés par notre approche

paramètre quantifiant l'importance relative de la plasticité, comme par exemple le retour élastique.

## 4.4 Approche numérique autocoherente

Puisque l'on dispose d'un algorithme de calcul efficace, on peut envisager de l'utiliser pour résoudre de façon autocoherente le problème du contact élastique sur un substrat revêtu. Expérimentalement, on dispose de trois observables  $P_{exp}$ ,  $S_{exp}$ ,  $\delta_{exp}$ . Dans le cas d'un système revêtu, le problème réside essentiellement dans la caractérisation du revêtement, le substrat étant toujours considéré comme connu. Si l'on considère alors l'algorithme de calcul détaillé au chapitre 2, parmi tous les paramètres d'entrée, seuls trois sont donc inconnus : le rapport  $a/t$ , le module réduit du film  $E_{film}^*$  et son coefficient de Poisson  $\nu_{film}$ .

Le problème à résoudre s'écrit donc, d'un point de vue formel :

$$\begin{cases} P_{exp} &= P[a, E_{film}^*, \nu_{film}] \\ S_{exp} &= 2aE_{eq}^*[a, E_{film}^*, \nu_{film}] \\ \delta_{exp} &= \delta[a, E_{film}^*, \nu_{film}] \end{cases} \quad (4.13)$$

On peut alors construire un algorithme de traitement autocoherent utilisant notre algorithme de simulation du contact élastique pour tirer à la fois module et coefficient de Poisson du système d'une indentation sphérique. Cette direction semble prometteuse et reste à explorer.

## 4.5 Conclusion

En utilisant notre algorithme de calcul, nous avons montré que même dans le cas idéal d'un contact de nature purement élastique, la méthode d'Oliver et Pharr est invalide. Etant basée sur des équations établies dans le cas d'un contact sur matériau massif, elle ne peut rendre compte de l'inhomogénéité des contributions respectives du film et du substrat à la déformation globale du système. De ce fait, dans le cas de systèmes revêtus avec un contraste de module supérieur à 2, une erreur est commise sur le rayon de contact qui, en raison de sa nature purement élastique, ne peut être corrigée par des mesures a posteriori comme cela se fait parfois pour le pile-up. Nous avons proposé deux approches pour améliorer l'évaluation du rayon de la zone de contact dans le cas de contacts élastiques. Leur emploi est en l'état limité par la présence de plasticité. La poursuite de cette étude devra donc s'attacher à contourner cet obstacle.





## Chapitre 5

# Résumé synthèse de la partie contact élastique revêtu

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la modélisation du contact élastique normal sur un substrat revêtu.

Nous avons établi un modèle mi-analytique mi-numérique permettant une simulation efficace du contact élastique sur un substrat revêtu. Notre approche permet la prise en compte de la raideur finie de l'indenteur et d'éventuelles forces de surface sans le moindre surcoût numérique. Elle peut aussi modéliser en parallèle toute forme d'indenteur axisymétrique, plan ou non-plan.

Nous avons ensuite utilisé cet algorithme pour modéliser le contact élastique sur un substrat revêtu. Nous avons ainsi montré que, sur l'évolution du module équivalent réduit d'un système revêtu, la position de la zone de transition était fortement dépendante du contraste de module entre le film et le substrat. Ainsi, plus le film est rigide par rapport au substrat et plus la transition entre le régime film et le régime substrat se produit à un faible rayon de contact, à épaisseur du film donnée. Ce résultat montre à quel point la règle des 10 % peut être invalide dans le cas de films plus rigides que leur substrat. Nous avons proposé un modèle permettant un ajustement des courbes de module équivalent réduit sur une large gamme de contrastes de module. Ce modèle consiste simplement en une translation du modèle de Gao de façon à prendre en compte la dépendance de la position de la zone de transition en fonction du contraste de module.

Nos simulations ont aussi montré l'influence du coefficient de Poisson du film sur le module équivalent réduit du système. Celle-ci ne se fait sentir que dans deux cas de figures. Si le contraste de module entre film et substrat est faible, un désaccord de coefficient de Poisson peut amener le module équivalent réduit à être supérieur (resp. inférieur) au module réduit du matériau le plus raide (resp. le plus complaisant). Si le film est très complaisant devant son substrat et très peu compressible, la zone de transition entre le régime "film massif" et le régime "substrat nu" peut être très petite. L'utilisation de modèles du module équivalent réduit ne tenant pas compte du coefficient de Poisson du film peut conduire à interpréter l'augmentation brusque de raideur de contact d'un verre revêtu d'un polymère comme étant due à une forte augmentation des propriétés élastiques

---

du film.

Nos simulations ont aussi mis en évidence une erreur systématique lors de l'utilisation de la méthode d'Oliver et Pharr pour analyser les données obtenues par nanoindentation sur un substrat revêtu. Cette méthode, comme toute autre méthode d'analyse des données de nanoindentation basée sur des équations modélisant un contact sur matériau massif, introduit une sous-évaluation (resp. une surévaluation) de la valeur du rayon de contact lorsque le film est plus compliant (resp. rigide) que le substrat. Nous avons montré dans le cas d'un contact conique élastique que le suivi du nombre adimensionné  $2P/S\delta$  (où  $P$  est la force appliquée,  $\delta$  la pénétration et  $S$  la raideur du contact) permettait une évaluation plus fiable du rayon de contact. La plasticité limite cependant l'utilisation pratique de cette approche.

---

## Deuxième partie

### Plasticité des verres silicatés – Caractérisation et modélisation

---



## Chapitre 6

# Généralités sur le comportement mécanique des verres silicatés

Dans ce chapitre, nous introduisons le comportement plastique des verres silicatés, plus particulièrement de la silice amorphe, que nous choisissons comme matériau modèle dans la suite de cette étude. Nous réalisons une synthèse des données bibliographiques existantes sur ce comportement.

Après quelques éléments sur les critères de plasticité, nous présentons les travaux déjà existants sur la modélisation mécanique du comportement plastique des verres.

Enfin, après quelques rappels sur la diffusion Raman et la structure des verres d'oxydes, nous montrons que la microspectroscopie Raman constitue un outil adapté à la caractérisation de la déformation plastique dans la silice amorphe.

### 6.1 Comportement élastoplastique des verres silicatés : un problème d'échelle

On sépare généralement les matériaux en deux classes en fonction de leur réponse à une sollicitation mécanique en traction simple :

- Les matériaux ductiles, qui sont caractérisés par la présence d'un comportement élastoplastique avant la rupture (voir figure 6.1(a)). Les matériaux métalliques sont un bon exemple de matériaux ductiles.
- Les matériaux fragiles, qui sont caractérisés par l'absence de déformation irréversible avant la rupture (voir figure 6.1(b)). Les verres silicatés sont en général considérés comme les matériaux fragiles par excellence.

Les verres n'exhibant pas de déformations irréversibles avant rupture lors d'un essai de traction simple, l'expression "plasticité des verres silicatés" semble paradoxale. Cela est dû au fait que cette séparation entre matériaux ductiles et matériaux fragiles est *arbitraire*. Elle dépend en effet de l'échelle caractéristique de la sollicitation mécanique appliquée au matériau [43]. Considérons une sollicitation mécanique de dimension caractéristique  $a$

---

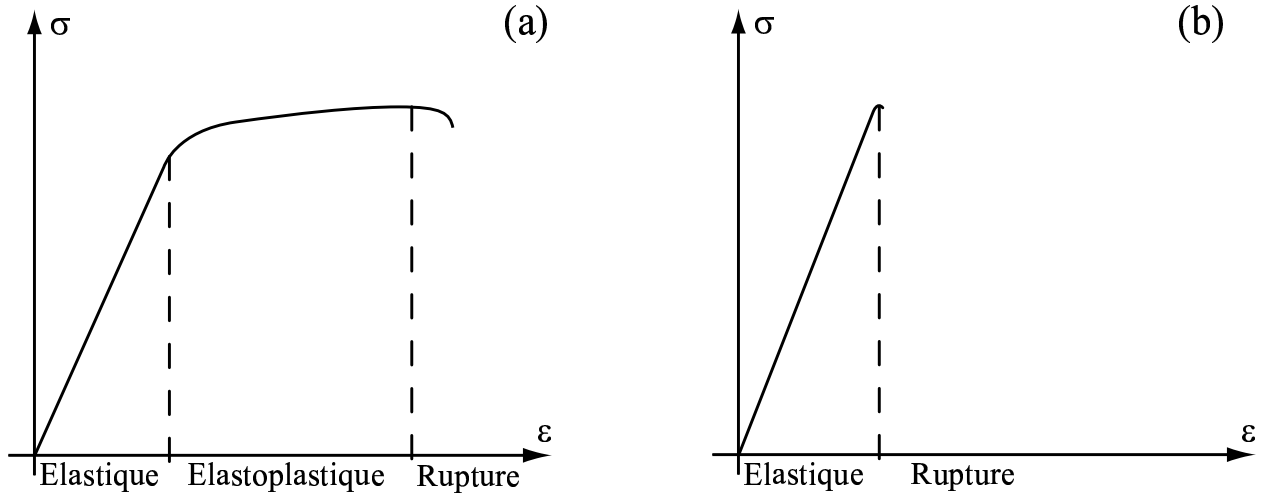


FIG. 6.1 – Comparaison entre les courbes de traction simple obtenues pour un matériau ductile (a) et pour un matériau fragile (b).

(par exemple, une indentation réalisée avec un rayon de contact  $a$ ). Si on note  $E_p$  l'énergie dissipée plastiquement et  $E_f$  l'énergie dissipée par fissuration, sous cette sollicitation, on aura :

$$\begin{cases} E_p \propto Ha^3 \\ E_f \propto \mathcal{G}_c a^2 \end{cases} \quad (6.1)$$

où  $H$  est la densité volumique d'énergie dissipée dans le matériau plastifié (grossièrement assimilable à la dureté du matériau [44]) et  $\mathcal{G}_c$  la densité surfacique d'énergie nécessaire à la création d'un incrément de surface lors de la fissuration [45, 46].

On peut alors définir une taille caractéristique  $a^* \propto \mathcal{G}_c/H$  telle que  $E_p(a^*) = E_f(a^*)$ . Alors, si la taille caractéristique  $a$  de la sollicitation mécanique appliquée à un système est supérieure à  $a^*$ ,  $E_p(a) > E_f(a)$ , donc la fissuration nécessite moins d'énergie que la dissipation plastique pour être activée. Le matériau adopte alors un comportement fragile. Au contraire, si  $a$  est inférieure à  $a^*$ , il exhibe un comportement ductile<sup>1</sup>. On retrouve ainsi une dimension caractéristique proche la définition de la fragilité  $B$  de Lawn et Marshall [47]. Celle-ci est définie comme le rapport de la dureté  $H$  à la tenacité  $K_I^c$  — facteur d'intensité de contrainte minimal provoquant une fissure [48]. Comme  $K_I^c = E^* \mathcal{G}_c$ , on a  $a^* \propto H/(EB^2)$ . On retrouve bien l'idée que plus un matériau est fragile (i.e. plus  $B$  est grand) et plus la taille en-deçà de laquelle le matériau est ductile est petite. Ainsi, à une échelle de l'ordre de quelques microns, les verres ont un comportement élastoplastique. La figure 6.2 illustre ce comportement en présentant un indent “coin-cube” obtenu sur un échantillon de silice amorphe IDD (Saint-Gobain Quartz) après une pénétration maximale de 1  $\mu\text{m}$ .

<sup>1</sup>Une application dans le cas de la silice amène à une valeur de  $a^*$  de l'ordre du nanomètre, alors que l'on peut obtenir des déformations plastiques à des échelles plus importantes, jusqu'à la dizaine de micron. D'autres phénomènes interviennent dont cette approche simple ne rend pas compte.

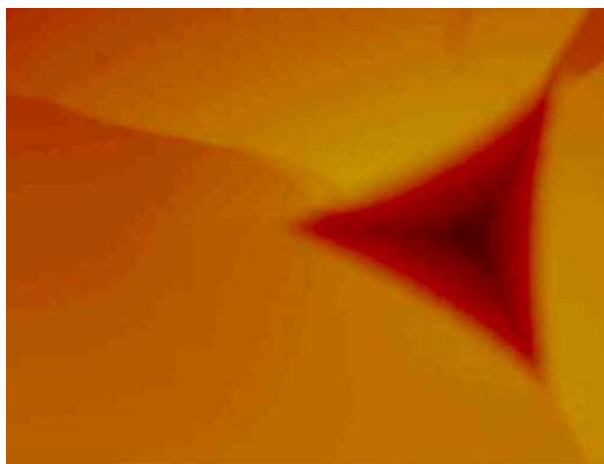


FIG. 6.2 – Image AFM d'un indent “coin-cube” de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur effectué sur un échantillon de silice amorphe. La présence d'une importante déformation élastoplastique caractérise un comportement ductile du matériau.

## 6.2 Résultats expérimentaux sur le comportement élastoplastique des verres

Dans cette partie, nous présentons une synthèse des résultats expérimentaux les plus importants sur le comportement élastoplastique des verres silicatés. Notre objectif est de souligner les points qui nous permettront ultérieurement de proposer une modélisation mécanique du phénomène. Nous nous concentrons plus particulièrement sur la silice amorphe, qui nous servira, dans les chapitres suivants, de système modèle.

### 6.2.1 Les verres silicatés : des matériaux “anormaux”

En raison de la nature fragile des verres silicatés, leur fracture [45, 46, 49, 50] a toujours fait l'objet de plus de travaux que leur comportement élastoplastique. Si ce comportement, mis en évidence par Taylor [51] en 1949, a été moins étudié, c'est qu'il n'est pas possible d'utiliser sur les verres les méthodes classiques de caractérisation mécanique (traction simple, flexion...). Ce problème est d'autant plus limitant que le comportement plastique des verres est assez différent de celui des matériaux cristallins.

Dans les matériaux cristallins, la déformation plastique observée macroscopiquement résulte de la mise en mouvement de dislocations<sup>2</sup> au sein du réseau cristallin (Cf. figure 6.3) [52]. Ce phénomène est à l'origine des deux caractéristiques principales de l'écoulement plastique dans les matériaux cristallins :

- La contrainte-seuil pour obtenir une déformation plastique est une contrainte-seuil de mise en mouvement des dislocations. Seule la partie déviatorique (cisaillement)

---

<sup>2</sup>On appelle dislocation des défauts cristallographiques “ponctuels” concentrés le long d'une ligne de grande extension en comparaison de la taille des défauts —laquelle est de quelques distances interatomiques.



de la contrainte rentre en ligne de compte.

- La propagation des dislocations laisse le réseau cristallin globalement inchangé. L'écoulement plastique dans les cristaux est donc à volume constant.

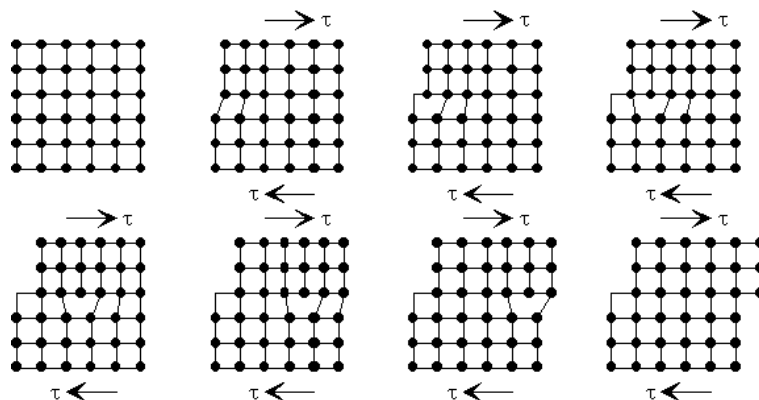


FIG. 6.3 – Représentation schématique du phénomène de glissement d'une dislocation coin. Ce phénomène microscopique est à l'origine des déformations plastiques à l'échelle macroscopique.

Or les verres sont des amorphes. Ils sont désordonnés à longue distance [53], ce qui interdit l'existence des dislocations comme dans les matériaux cristallins. La conséquence directe de cet état de fait est qu'il n'existe plus de raison physique pour que l'écoulement plastique d'un verre soit indépendant de la pression hydrostatique appliquée [54] et à volume constant [55].

De plus, à cause de leur procédé de fabrication, les verres sont thermodynamiquement des liquides figés. Une conséquence immédiate de cette nature est que leur densité est moindre que celle des cristaux de même composition chimique (voir figure 6.4). Les verres disposent donc d'un volume libre plus important que les cristaux. Leur écoulement plastique est alors assez semblable qualitativement à celui des matériaux poreux [56, 57] : plus le volume libre est élevé et plus la déformation plastique est accommodée par la densification du matériau [58]. Ce phénomène a été mis en évidence par mesure directe sur les échantillons [59, 60] et par mesures indirectes utilisant l'indice de réfraction du verre [55]. Cette accommodation par densification d'une partie de la déformation plastique subie par les verres silicatés est à l'origine de la séparation des verres en deux catégories.

### 6.2.2 Verres normaux et verres anormaux

Selon leur comportement en indentation, on différencie les verres normaux des verres anormaux :

- Les verres normaux présentent des modes de fissuration semblables à ceux obtenus sur un métal<sup>3</sup> : des fissures médianes (voir figure 6.5(a)) et radiales (voir figure 6.5(b)). Cette similarité avec les matériaux cristallins est liée à la faible propension de ces verre à densifier [61, 62]. Ils accommodent l'essentiel de leur déformation par

<sup>3</sup>Ce qui justifie leur appellation, l'indentation ayant initialement été utilisée sur des métaux.

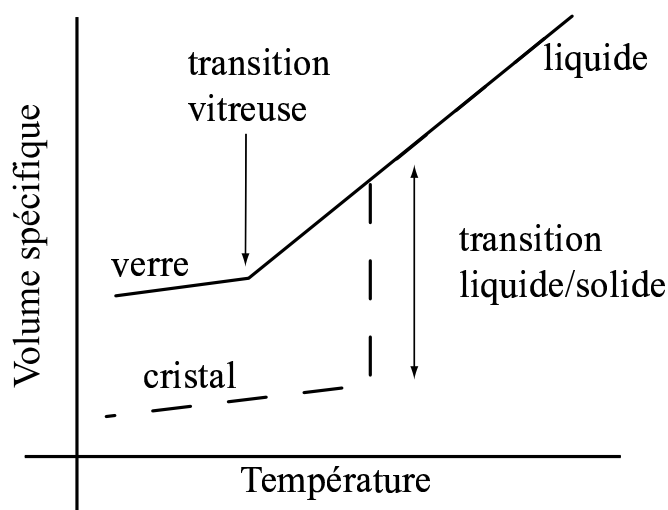


FIG. 6.4 – Evolution du volume spécifique d'un matériau avec la température. La courbe en trait plein montre cette évolution pour un liquide subissant une transition vitreuse : le solide alors obtenu est un verre. La courbe en pointillés montre la même évolution pour le même liquide subissant cette fois une transition liquide/solide : on obtient alors un cristal. On observe que le cristal a toujours un volume spécifique plus faible (i.e. une densité plus élevée) que le verre de même composition.

le biais de cisaillement très localisé, ce qui est indiqué par la présence des lignes de glissements [62] (voir figure 6.6(a)).

- Lors de l'indentation des verres anormaux, apparaissent au contraire des fissures dites en cône de Hertz (voir 6.5(c)). Ces dernières n'apparaissent en microindentation que pour des contacts de type sphère/plan<sup>4</sup>. C'est cette constatation qui amené Hagan à associer ce phénomène à la tendance naturelle de cette catégorie de verre à densifier fortement [62, 63] : la forte densification ayant lieu sous la pointe revient à émousser l'indenteur pointu, ce qui rend le champ de contraintes, hors de la zone plastifiée, plus proche de celui obtenu lors d'une indentation sphérique. Ainsi, les verres très anormaux accomodent la majeure partie de leurs déformations par le biais de densification [64, 65] (voir figure 6.6(b)).

On constate donc que les comportements mécaniques des verres silicatés sont à la fois très différents en apparence, mais très proches dans le type de processus microscopiques mis en jeu. La différence se fait essentiellement sur la proportion de la déformation qui est accomodée par densification du matériau, qui est assez bien corrélée avec la densité du verre considéré non-densifié : plus un verre est dense, plus son volume libre est faible [67] et plus sa marge de densification est réduite [58]. Dès lors, si on cherche à caractériser de façon systématique le comportement élastoplastique des verres silicatés, il sera plus facile de débiter avec un verre silicaté le plus anormal, c'est-à-dire le moins dense, possible afin que les caractéristiques propres des comportements plastiques des verres (densification et sensibilité de la limite d'élasticité à la pression hydrostatique) soient les plus marquées possibles. C'est pour cela que nous allons maintenant nous concentrer sur le verre de

<sup>4</sup>D'où son nom...

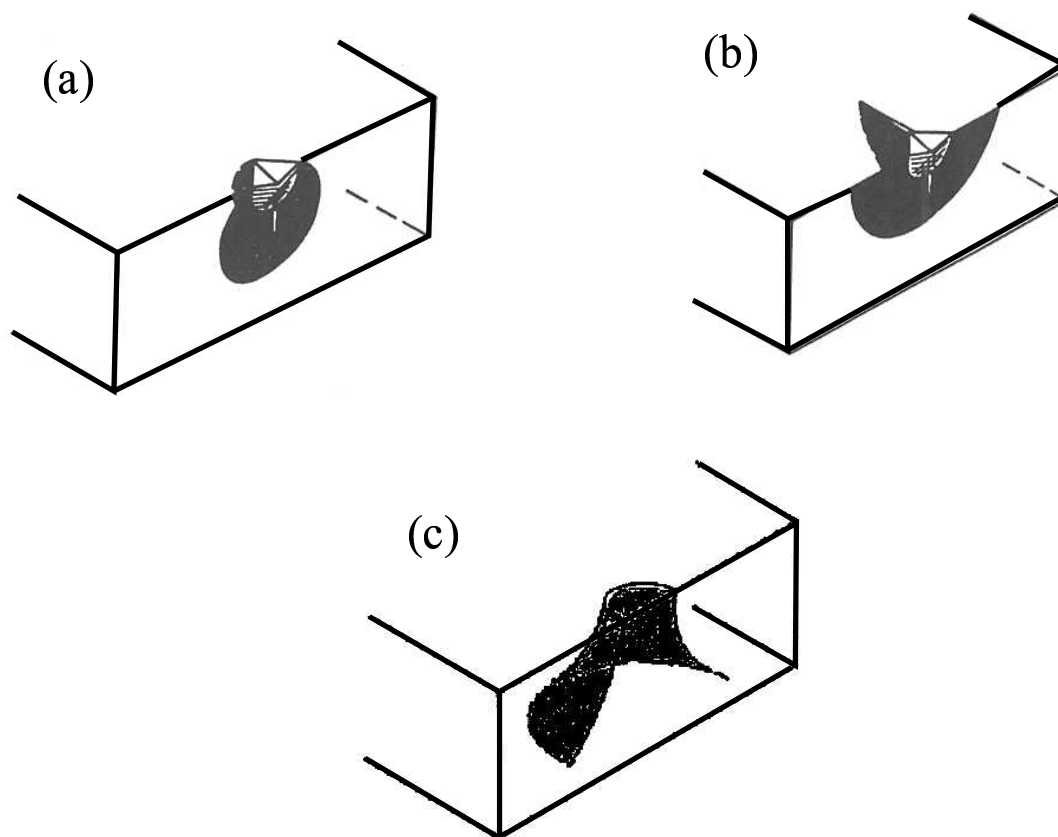


FIG. 6.5 – Représentation schématique [66] de différents types de fissures observées lors de l'indentation de verres silicatés : fissures médianes (a), radiales (b) et en cône de Hertz (c).

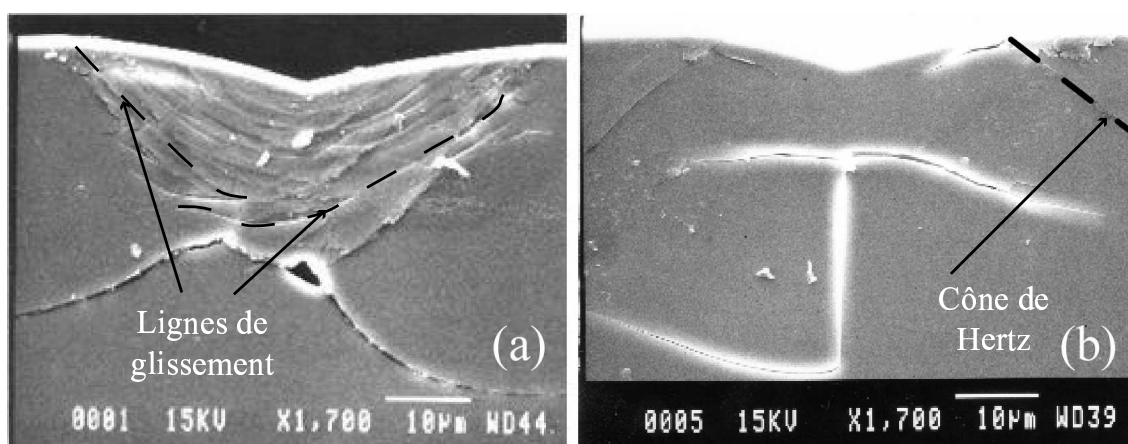


FIG. 6.6 – Coupes de zones indentées pour deux verres différents : un verre normal (a) — verre float silicosodocalcique — et un verre anormal (b) — silice amorphe.

silice qui présente le double intérêt d'avoir la plus forte propension à la densification et la composition chimique la plus simple de tous les verres silicatés.

### 6.2.3 Caractérisation empirique et numérique de la densification du verre de silice

La silice amorphe (de densité  $2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est le plus anormal des verres silicatés ayant un intérêt industriel. Le phénomène de densification mécanique prend dans ce matériau des proportions importantes.

La littérature contient de nombreuses études expérimentales du phénomène de densification de la silice amorphe. Les premières mesures systématiques ont été effectuées avec des chargements en pression et température par le biais de presses Belt<sup>5</sup> [59, 68, 69, 70, 71]. Ces travaux ont montré que, pour un même niveau de pression appliquée, plus le cisaillement est élevé, plus la densification est importante [59]. De même, plus la température à laquelle le chargement est appliqué est élevée<sup>6</sup>, plus la densification est importante [59, 69, 70, 71]. La densification maximale rapportée par ces auteurs est de 20% [70].

A température ambiante, l'obtention d'échantillons macroscopiques de silice amorphe densifiée mécaniquement de façon quasistatique se révèle impossible. L'étude de la silice densifiée à température ambiante passe alors par l'indentation [51, 55, 58, 61, 62, 63, 64, 65, 72, 73, 74, 75, 76, 77] ou l'utilisation d'une cellule enclume-diamant [54, 78, 79, 80, 81]. Les résultats de ces expériences ont confirmé que l'addition de cisaillement au chargement facilitait la densification [81]. L'usage de différentes spectroscopies (Raman [54] ou Brillouin [78, 79, 82]) lors d'essais de chargement en enclume-diamant<sup>7</sup> a mis de plus en évidence que, sous un chargement purement hydrostatique, le phénomène de densification s'amorçait à une pression d'environ 9-10 GPa et qu'il saturait vers 20-25 GPa. La montée ultérieure à des pressions plus élevées n'induit plus la moindre hystérèse [79, 82].

Le problème a aussi été étudié sous l'angle de la dynamique moléculaire. Tse et coll. [83] ont présenté une modélisation du phénomène de densification mécanique dans la silice amorphe sous un chargement hydrostatique. Ils ont mis en évidence un phénomène de saturation de la densification au-delà de 20 GPa de pression hydrostatique appliquée. Cependant leur chargement reste réversible jusqu'à des pressions de 15 GPa. Ces résultats, quoique à considérer avec réserve en raison de la forte dépendance des résultats de MD vis à vis du potentiel atomique choisi, rendent compte en ordre de grandeur des observations expérimentales. Cependant, l'utilisation de la dynamique moléculaire reste assez limitée en terme de volume matériel considéré et de gamme de chargements simulables. Elle est donc plus à même de répondre aux problématiques relatives à la détermination des phénomènes physiques microscopiques présidant à cette déformation macroscopique. En effet, les phénomènes microscopiques à l'origine de la densification sont encore obscurs. Une théorie assez répandue consiste à considérer qu'il s'agit d'une transformation amorphe-amorphe [84, 85, 86, 87], une conformation basse densité se transformant progressivement et de façon localisée, sous l'effet de la pression, en une conformation haute densité. La

---

<sup>5</sup>Il s'agit d'un système permettant un chargement haute pression haute température sur des échantillons millimétriques. Le dispositif est décrit plus amplement au chapitre 9.

<sup>6</sup>Sous réserve qu'elle reste suffisamment basse pour qu'aucun phénomène de recristallisation n'ait lieu.

<sup>7</sup>Il s'agit d'un chargement purement hydrostatique. Le fonctionnement d'une CED est décrit plus en détail au chapitre 7.

---

“dé-densification” observée après recuit [59, 77] serait alors la transition inverse.

Comme nous nous intéressons ici essentiellement à la modélisation du comportement mécanique de la silice amorphe pour des applications macroscopiques, nous adoptons une approche utilisant le formalisme développé pour modéliser la plasticité en mécanique des milieux continus.

## 6.3 Approche mécanique du problème

Après quelques brefs rappels de mécanique des milieux continus, on formalise les résultats présentés précédemment sous la forme d’un critère de plasticité. On présente enfin une analyse critique des travaux précédents portant sur cette modélisation.

### 6.3.1 Rappels sur la modélisation du comportement plastique des matériaux

Dans le cadre de l’approximation des milieux continus, tout chargement appliqué à un élément de matière peut être représenté par un tenseur d’ordre 2 et de dimension 3 appelé tenseur des contraintes<sup>8</sup>, traditionnellement noté  $\underline{\underline{\sigma}}$ . Cependant tous les matériaux ne réagissent pas de la même manière à un chargement semblable. Ainsi, comme on l’a rappelé, on peut imposer un chargement hydrostatique élevé sur un métal sans le plastifier, alors qu’un verre densifie irréversiblement sous le même chargement. Il convient alors de représenter le comportement d’un matériau par le biais d’un critère, dit critère de plasticité, qui nous indiquera, pour un chargement donné, si le matériau subit une déformation plastique ou s’il reste élastique.

Considérons le tenseur des contraintes. Il compte 9 composantes et il est symétrique. Dans un repère orthonormal quelconque, il compte donc 6 composantes distinctes : 3 termes diagonaux et trois termes extra-diagonaux. Si on se place dans le repère des contraintes principales<sup>9</sup>, on obtient un tenseur diagonal. Cela revient à dire que le tenseur des contraintes peut être décrit, si on fait abstraction de son orientation, par seulement trois paramètres. Parmi ces trois paramètres, on choisit la trace du tenseur. D’une part, c’est un invariant tensoriel<sup>10</sup> et, d’autre part, il correspond à l’objet physique qu’est la composante hydrostatique du chargement<sup>11</sup>. Les deux autres composantes correspondent à la composante en cisaillement<sup>12</sup> du chargement. On définit alors une norme pour ramener ces deux paramètres à un scalaire, comme c’est le cas pour la pression hydrostatique. Les deux normes les plus employées sont la norme de Tresca, définie comme le maximum

---

<sup>8</sup>Cela correspond à une matrice carrée d’ordre 3.

<sup>9</sup>Cela revient à diagonaliser la matrice  $3 \times 3$  et à se placer dans le repère orthonormal associé à ses vecteurs propres. Cette opération est toujours possible pour une matrice symétrique.

<sup>10</sup>Un invariant tensoriel est un opérateur qui à une matrice associe un scalaire qui est indépendant du repère orthonormal dans lequel le tenseur est écrit.

<sup>11</sup>En effet, la composante hydrostatique d’un chargement s’écrit  $p = -\frac{1}{3}Tr(\underline{\underline{\sigma}})$ .

<sup>12</sup>On appelle alors  $\underline{\underline{S}}$  la partie déviatorique du chargement définie par  $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{\sigma}} - \frac{1}{3}Tr(\underline{\underline{\sigma}})\underline{\underline{I}}$ .

---

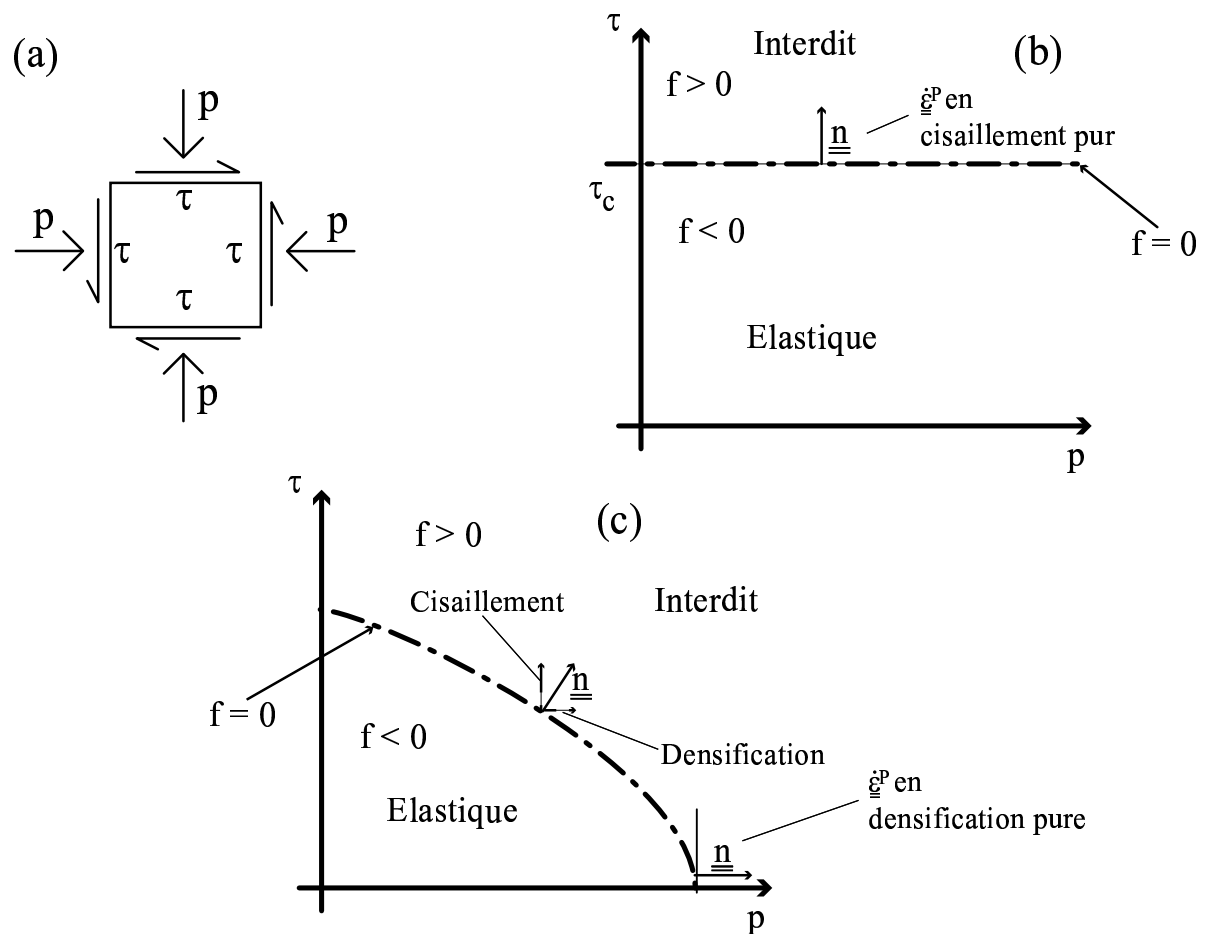


FIG. 6.7 – Exemples de critère de plasticité. L'état de chargement du matériau d'un volume arbitrairement petit peut être décomposé en une pression hydrostatique  $p$  et un cisaillement équivalent  $\tau$  (a). Dans le cas d'un matériau cristallin, on utilise souvent le critère de von Mises (b). Il est cependant inadapté pour décrire la densification des verres sous un chargement purement hydrostatique. Un critère prenant en compte le couplage pression/cisaillement est nécessaire pour décrire correctement le comportement plastique des verres silicatés (c).

de cisaillement, et la norme de von Mises,  $J(\underline{\sigma})$ , qui est en fait le second invariant tensoriel<sup>13</sup>. Si on note  $\tau$  le scalaire représentant le cisaillement, alors on peut associer à tout chargement un couple  $(p;\tau)$ .

Considérons maintenant le plan  $p$ — $\tau$ . A tout état de chargement d'un volume de matière arbitrairement petit correspondra un et un seul point du plan  $(p;\tau)$ . On définit alors le critère de plasticité comme le lieu de tous les états de chargement du matériau induisant une déformation plastique. Dans le cas d'un matériau élastoplastique<sup>14</sup> on sépare alors le plan  $(p;\tau)$ , et donc les états de chargement du système, en deux parties : les états de chargement élastiques à l'intérieur de la surface et les états de chargement interdits à l'extérieur. Si le point de fonctionnement du système (i.e. son état courant de chargement) est situé en-deçà de la surface critique, alors les contraintes subies par le système n'induisent pas d'écoulement plastique : le système a un comportement élastique, décrit par la loi de Hooke (Eq. (1.1)). Dans le cadre de la description élastoplastique que nous avons choisi d'utiliser dans la suite, les états de chargement situés à l'extérieur de la surface critique ne peuvent être atteints<sup>15</sup> par le système.

Illustrons brièvement le formalisme associé. Dans le cas des cristaux, on sait que la plasticité s'active lorsque le cisaillement appliqué au matériau devient suffisamment élevé pour mettre en mouvement les dislocations. On peut écrire formellement cette condition comme suit [88] :

$$f(\underline{\sigma}) = J(\underline{\sigma}) - \tau_c = 0 \quad (6.2)$$

où  $J(\underline{\sigma})$  est l'invariant de von Mises, qui décrit l'intensité du cisaillement, et  $\tau_c$  le cisaillement-seuil induisant la plasticité. Dans le plan  $(p;\tau)$ , on peut représenter cette condition comme la surface d'équation  $f(\underline{\sigma}) = 0$ , c'est à dire par une droite horizontale d'ordonnée à l'origine  $\tau_c$  (Voir figure 6.7(b)). Ainsi, si  $f(\underline{\sigma}) < 0$ , alors  $J(\underline{\sigma}) < \tau_c$  et le système est élastique ; lorsque  $f(\underline{\sigma}) = 0$ , l'intensité  $J(\underline{\sigma})$  du cisaillement dans le matériau atteint sa valeur critique  $\tau_c$ , autorisant le matériau à s'écouler plastiquement.

Si le critère de plasticité décrit l'état de chargement nécessaire pour générer un écoulement plastique au sein du matériau, il ne fournit aucune information a priori sur la direction de cet écoulement. C'est à cette fin qu'on introduit, de façon générale, un potentiel  $g(\underline{\sigma})$  tel que :

$$d\underline{\underline{\varepsilon}}^P = d\lambda^P \frac{\partial g(\underline{\sigma})}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = d\lambda^P \underline{\underline{n}} \quad (6.3)$$

où  $d\lambda^P$  est appelé multiplicateur plastique et sa valeur, positive ou nulle, est imposée par l'énergie plastique dissipée.

Sous l'hypothèse que le matériau considéré est standard<sup>16</sup>, on suppose que la direction

---

<sup>13</sup>On définit  $J(\underline{\sigma})$  par la relation  $J(\underline{\sigma}) = \sqrt{\frac{3}{2}\underline{\underline{S}} : \underline{\underline{S}}}$ . C'est un invariant tensoriel, il ne dépend donc pas du repère dans lequel on écrit le tenseur  $\underline{\underline{\sigma}}$ .

<sup>14</sup>Un matériau élastoplastique peut expérimenter des déformations réversibles et irréversibles, mais toutes sont instantanément obtenues lors de l'application d'une contrainte. Lorsque le temps commence à rentrer en ligne de compte, on parle de comportement viscoélastique ou viscoplastique.

<sup>15</sup>Par contre ces états de chargement peuvent être atteints par le système si le matériau considéré a un comportement viscoplastique.

<sup>16</sup>Un matériau standard respecte le principe du travail plastique maximal ou principe de Hill. Ce dernier

---

d'écoulement est normale à la surface du critère plastique<sup>17</sup>. On peut alors traduire cette hypothèse en écrivant  $g(\underline{\sigma}) = f(\underline{\sigma})$ . On peut alors déduire la direction d'écoulement plastique du matériau à partir du critère de plasticité. Celle-ci est normale à la surface critique :

$$d\underline{\varepsilon}^P = d\lambda^P \frac{\partial f(\underline{\sigma})}{\partial \underline{\sigma}} = d\lambda^P \underline{n} \quad (6.4)$$

Dans le cas du critère de von Mises en plasticité associée,  $\underline{n}$  est parallèle à l'axe  $\tau$ , donc la déformation plastique est un cisaillement pur.

On observe enfin que la plupart des matériaux voient leur limite d'élasticité évoluer à mesure que leur niveau de déformation plastique augmente. On appelle ce phénomène l'écrouissage. Il s'écrit formellement en ajoutant une dépendance du critère plastique envers un ou plusieurs paramètres d'état du système. On utilise souvent la déformation plastique équivalente subie par le matériau<sup>18</sup>,  $\overline{\varepsilon}^P$ . L'écrouissage se traduit graphiquement par un déplacement (on parle alors d'écrouissage cinématique) ou une expansion (on parle alors d'écrouissage isotrope) de la surface critique dans le plan  $p-\tau$ .

### 6.3.2 A la recherche d'un critère de plasticité pour les verres silicatés

#### (a) Détermination du cadre d'un critère de plasticité pour la silice amorphe

Considérons maintenant les résultats empiriques obtenus sur la silice amorphe dans l'optique de déterminer la forme de son critère de plasticité. Les principales caractéristiques à considérer sont les suivantes :

1. La silice amorphe densifie irréversiblement sous un chargement hydrostatique d'environ 10 GPa.
2. L'ajout de cisaillement à un niveau de pression hydrostatique donné amplifie le phénomène de densification.
3. Le phénomène de densification de la silice amorphe sature lorsque la densité de l'échantillon s'est accrue d'environ 20%.

De plus, en l'absence d'information expérimentale sur le potentiel plastique  $g(\underline{\sigma})$ , on est naturellement amené à supposer, au moins dans un premier temps, que la plasticité de la silice amorphe est associée. Pour rendre compte de 1., il faut que le critère plastique choisi ait un point d'intersection avec l'axe des pressions au voisinage de  $p=10$  GPa. De plus, sous un chargement purement hydrostatique, la déformation plastique ne peut être que volumétrique. Comme l'hypothèse d'un comportement plastique associé impose (6.4), la tangente à la surface critique au point d'intersection avec l'axe des pressions doit être

---

énonce que l'état de contrainte qui provoque un écoulement plastique est celui qui y développe le plus important travail plastique.

<sup>17</sup> Cela revient à supposer  $\underline{\nabla}g = \underline{\nabla}f$

<sup>18</sup>  $\overline{\varepsilon}^P = \sqrt{\frac{2}{3}} (\underline{\underline{\varepsilon}}^P : \underline{\underline{\varepsilon}}^P)$

---



verticale dans le plan  $p$ — $\tau$ . Ainsi la direction d'écoulement est bien horizontale, traduisant une déformation purement volumétrique sous un chargement hydrostatique.

2. impose que le critère soit dépendant de  $p$  et de  $\tau$  avec des dérivées partielles par rapport à  $p$  et à  $\tau$  de mêmes signes. Ainsi, en partant d'une situation élastique donnée, on pourra atteindre la surface critique soit en ajoutant du cisaillement, soit en ajoutant de la pression hydrostatique.

Enfin, la densification n'excédant pas 20%, il faut, une fois cette valeur atteinte, que le critère de plasticité évolue pour devenir un critère associé sans densification (type von Mises) ou bien que la plasticité cesse d'être associée <sup>19</sup>.

Donc, on peut résumer les conditions portant sur  $f(\underline{\sigma})$  comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(\underline{\sigma}) = \phi(p, \tau) - Y \\ \frac{\partial \phi}{\partial p} \frac{\partial \phi}{\partial \tau} > 0 \\ f(p = 10 \text{ GPa}; J(\underline{\sigma}) = 0) \simeq 0 \\ Tr(\underline{\varepsilon}^P) \leq 0.2 \end{array} \right. \quad (6.5)$$

On trouve dans la littérature deux approches successives visant à résoudre ce problème. La forme du critère plastique est essentiellement la même. La différence principale provient de la modélisation de l'évolution de ce critère plastique et des méthodes expérimentales utilisées pour ajuster les paramètres du modèle.

### (b) Le modèle de Imaoka et Yasui

La première proposition de critère de plasticité pour la silice amorphe est due à Imaoka et Yasui [73, 74]. Pour prendre en compte l'influence de la pression hydrostatique sur la contrainte limite d'écoulement en cisaillement, ils ont proposé le critère plastique suivant :

$$f(\underline{\sigma}) = -\frac{3}{2}\alpha Tr(\underline{\sigma}) + \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right) (J(\underline{\sigma}) - Y) \quad (6.6)$$

où  $\alpha \in [-2/3; 0]$  est appelé facteur de densification et  $Y$  est la limite d'élasticité donnée par le critère de von Mises (Cf. (6.2)). Lorsque  $\alpha$  est égal à 0, le critère  $f(\underline{\sigma})$  devient le critère de von Mises. Au contraire, lorsque  $\alpha = -2/3$ , on obtient un critère de plasticité totalement indépendant de la composante cisaillement du chargement : la valeur du paramètre  $\alpha$  permet de rendre compte de la nature plus ou moins anormale du verre. Ce critère permet de rendre compte de la densification du matériau sous un chargement purement hydrostatique (1.) et du fait que le cisaillement facilite la densification (2.). Le comportement des verres silicatés est de plus supposé élastoplastique avec écrouissage isotrope (décrit par un module d'écrouissage,  $H'$ , constant).

<sup>19</sup>Rappelons ici qu'aucune raison physique n'impose que le matériau soit standard. Donc, l'hypothèse de normalité de la plasticité de la silice amorphe n'est rien de plus qu'une hypothèse de départ.

Les cinq paramètres du comportement modélisé sont obtenus comme suit :

- le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  sont tirés de mesures expérimentales directes.
- $H'$ , qui est supposé constant, est évalué à partir de mesures haute-pression haute-température [68, 89]. On peut émettre quelques réserves sur l'exploitation qui est faite de ces mesures. La première réside dans la faible information disponible sur la géométrie du chargement appliqué. Celui-ci est considéré uniaxial par les auteurs alors que ce n'est pas le cas<sup>20</sup>. La deuxième réserve porte sur la valeur constante du module d'écroutissage  $H'$ . Une telle valeur ne peut pas rendre compte de l'existence d'un phénomène de saturation de la densification.
- $\alpha$  et  $Y$  sont évalués par analyse inverse en comparant la dureté et la hauteur du pile-up obtenus expérimentalement par indentation avec les résultats d'une simulation par éléments finis.

Leurs résultats mettent en évidence que le facteur de densification  $\alpha$  obtenu dans le cas de verres normaux est bien plus faible que celui obtenu dans le cas de verre anormaux. Malheureusement, leurs résultats interdisent une contribution de la densification à la déformation globale qui soit supérieure à 45%, ce qui semble assez peu compatible avec les résultats de Kurkjian et coll. [64], qui attribuent l'essentiel de la déformation observée dans la silice amorphe à la densification. Ces observations sont renforcées par des résultats récents de Yoshida et coll. [77] qui ont observé, sur des échantillons de silice amorphe indentée, une reprise de volume de 92 % après recuit. Cette reprise est interprétée comme correspondant à la relaxation de la densification [59], signifiant que la densification contribuerait pour 92 % à la déformation plastique de la silice amorphe en indentation. Au bilan l'approche par analyse inverse proposée par Imaoka et Yasui est très intéressante, mais leurs résultats semblent sous-estimer la part prise par le mécanisme de densification dans la déformation plastique des verres silicatés.

### Le modèle de Lambropoulos

Pour essayer de remédier à ce problème, qui se pose notamment dans le cas de la silice amorphe, Lambropoulos et coll. [90] ont mené une étude similaire<sup>21</sup>. Ils proposent de réécrire (6.6) comme suit :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}) = -\frac{1}{3}Tr(\underline{\underline{\sigma}}) + \zeta\tau_e - \sigma_0 \quad (6.7)$$

où  $\tau_e = \sqrt{\frac{1}{2}\underline{\underline{S}} : \underline{\underline{S}}}$ ,  $\zeta > 0$  et  $\sigma_0$  correspondent respectivement au  $\alpha$  et au  $Y$  de Imaoka et Yasui. On retrouve l'idée que la contrainte seuil est une combinaison linéaire de la pression hydrostatique et du cisaillement appliqué. Dans cette première étude, Lambropoulos et coll. supposent un comportement élastoplastique avec un écroutissage constant

<sup>20</sup>La technique presse Belt est détaillée au chapitre 9. Le point important ici est que l'échantillon est placé dans un cylindre censé assurer une distribution de pression plus homogène que dans un simple essai uniaxial.

<sup>21</sup>Nous prenons ici la liberté d'appeler ce modèle "modèle de Lambropoulos" car il a été élaboré au sein d'une équipe de l'Université de Rochester animée par Lambropoulos [90, 91, 92, 93, 94, 95]

(comme Imaoka et Yasui). Cependant, les paramètres du critère sont évalués sur la base d'expériences dans lesquelles la géométrie de chargement est un peu mieux connue. Les résultats obtenus servent à interpréter qualitativement les résultats d'une expérience de polissage sur un échantillon de silice amorphe.

Afin d'affiner l'ajustement des paramètres expérimentaux et d'obtenir un modèle plus quantitatif, Shorey et coll. [91] puis Xin et Lambropoulos [92] adoptent une approche en analyse inverse en utilisant comme critère-test la courbe de charge/décharge obtenue lors de la nanoindentation d'un échantillon de silice amorphe. Le critère considéré est une réécriture de (6.7) :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}) = -\frac{\alpha}{3}Tr(\underline{\underline{\sigma}}) + (1 - \alpha)\tau_e - Y \quad (6.8)$$

où  $\alpha \in [0; 1]$  et  $Y$  jouent un rôle équivalent à ceux des paramètres du même nom dans le modèle de Imaoka et Yasui, sans avoir bien évidemment les mêmes valeurs numériques. Le modèle pris en compte semble cette fois plastique parfait<sup>22</sup> et associé. Les résultats de leurs simulations permettant cependant de rendre compte de la saturation de la densification, nous supposons que l'écoulement plastique devient dissocié au moins après une certaine valeur de densification<sup>23</sup>.

Dans le cadre de ce modèle et de cette approche, Xin et Lambropoulos [92] proposent les valeurs suivantes :  $\alpha = 0.6$  et  $Y = 5.43$  GPa. La simulation par éléments finis d'une nanoindentation de 500 nm sur un matériau décrit par (6.8) avec les ajustements proposés leur permet de fournir une carte de la densité au sein de la zone indentée présentée en figure 6.8. On observe que celle-ci est densifiée de façon homogène à 20%.

#### (d) Nécessité d'une information expérimentale locale

Ces deux approches du problème soulèvent une question relative à la source d'information expérimentale utilisée pour valider les paramètres de la loi de comportement : quelle est la généralité d'une loi de comportement identifiée à partir d'une simple courbe d'indentation ou d'un profil d'indent, alors que l'indentation induit un chargement par nature inhomogène ?

En effet, une approche en analyse inverse requiert des données expérimentales résolues spatialement. Or, la pénétration et la force appliquée ne fournissent pas une information résolue spatialement ; elles ne sont en fait que la manifestation d'effets locaux cumulés. Ainsi la force appliquée est l'intégrale des contraintes locales appliquées sur la surface et la pénétration est l'intégrale des déformations selon l'axe  $O\vec{z}$ . Dans le cas d'une sollicitation homogène, l'homogénéité même du chargement impose une relation biunivoque entre les observables expérimentales intégrales et leurs équivalents locaux. Malheureusement, un

---

<sup>22</sup>La disparition de l'écrouissage est ici motivée par la pauvreté relative des données expérimentales permettant l'évaluation de cet écrouissage.

<sup>23</sup>En effet, en utilisant le même logiciel que Xin et Lambropoulos, ABAQUS, et en supposant un matériau standard avec un critère plastique donné par (6.8), il nous a été impossible de rendre compte de la saturation. Si on n'impose pas une limite supérieure de densification, la première couche d'éléments finis accomode toute la déformation plastique jusqu'à ce que le niveau de déformation deviennent trop élevé pour que ABAQUS continue à fonctionner...

---

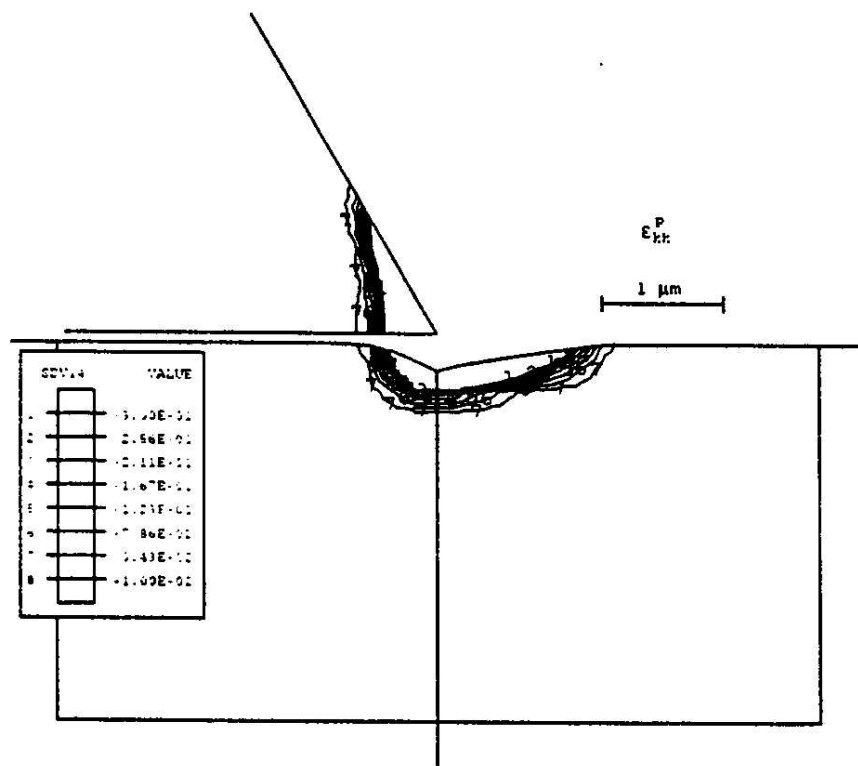


FIG. 6.8 – Cartographie simulée de la densité résiduelle après une nanoindentation de 500 nm sur un échantillon de silice amorphe. Ces résultats sont obtenus en utilisant le modèle de Xin et Lambropoulos [92]. La zone plastifiée est densifiée de 20 % de façon homogène.

essai d'indentation est loin d'être homogène. L'information fournie par les observables intégrales est convoluée par rapport à l'information que fourniraient les observables locales. L'accord entre la simulation EF et une courbe d'indentation constitue donc une condition nécessaire, mais non suffisante, à la validation d'un jeu de paramètres pour un modèle. Il ne garantit en aucun cas que le modèle proposé rendra compte du comportement du matériau dans des conditions de chargement différentes (rayure, polissage...).

Il serait donc très intéressant de pouvoir appliquer l'approche de Xin et Lambropoulos [92] avec des champs de déformation spatialement résolus. Puisque les simulations par EF peuvent nous fournir une information simulée résolue spatialement, il nous reste à trouver un moyen de mesurer de façon locale les déformations dans la silice amorphe au cours de sa plastification. Les méthodes classiques de caractérisation mécanique des matériaux étant inapplicables à cette échelle, il convient d'utiliser des méthodes alternatives. Grâce à sa résolution spatiale de l'ordre du micron [96], la microspectroscopie Raman est parfaitement adaptée pour être l'une d'entre elles.

## 6.4 Microspectroscopie Raman et silice amorphe densifiée

Après quelques rappels sur les principes de la diffusion Raman et la structure des verres d'oxydes simples, nous montrons que la microspectroscopie Raman constitue un bon moyen d'acquérir une information expérimentale localement résolue sur les champs de déformation résiduels consécutifs à une indentation dans la silice amorphe.

### 6.4.1 Rappels sur la spectroscopie Raman

#### (a) Approche classique

Soit un rayonnement électromagnétique  $\underline{E} = \underline{E}_0 \cos(\nu t)$  en interaction avec un système ne disposant que d'un mode de vibration propre de fréquence  $\nu_S$  tel que  $\nu_S \ll \nu$ . Le moment dipolaire électrique  $\underline{P}$  induit par ce champ dans le système est exprimé par la relation :

$$\underline{P} = \underline{\underline{\alpha}} \underline{E} \quad (6.9)$$

où  $\underline{\underline{\alpha}}$  est le tenseur de polarisabilité du système considéré. Supposons que le mode de vibration considéré du système induit une perturbation de la matrice de polarisabilité. Le développement au premier ordre de  $\alpha_{ij}$  montre que le terme du premier ordre de la perturbation est proportionnel à  $\cos(\nu_S t)$ . Le champ diffusé étant proportionnel au

---

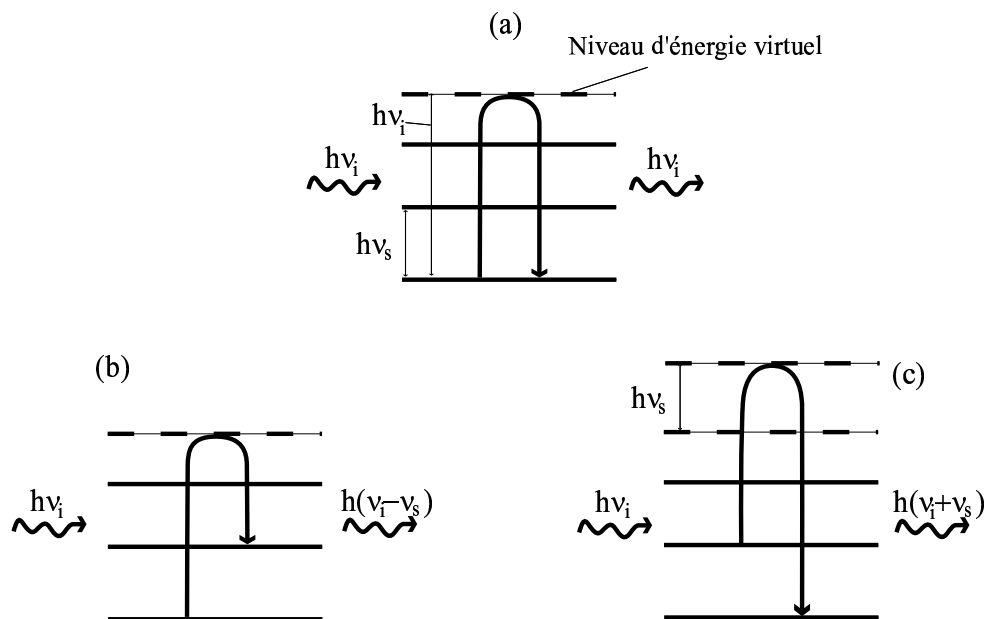


FIG. 6.9 – Représentation schématique de l'interprétation énergétique des diffusion Rayleigh (a), Raman Stokes (b) et anti-Stokes (c)

moment dipolaire induit du système, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \underline{E}^{diff} \propto & \overbrace{\underline{\alpha}^0 E_0 \cos(\nu t)}^{\text{Diff. Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \underline{\alpha}^1 E_0 \cos((\nu - \nu_S)t)}_{\text{Diff. Raman Stokes}} + \overbrace{\frac{1}{2} \underline{\alpha}^1 E_0 \cos((\nu + \nu_S)t)}^{\text{Diff. Raman anti - Stokes}} \\
 & (6.10)
 \end{aligned}$$

On retrouve alors dans l'expression du champ diffusé trois termes. Le premier correspond à une diffusion élastique : c'est la diffusion Rayleigh. Les deux autres correspondent à des diffusions inélastiques. C'est l'existence de ces diffusions inélastiques que l'on appelle effet Raman [97]. L'une correspond à un rayonnement de fréquence plus faible que le champ incident : c'est la diffusion Raman Stokes. L'autre est associée à un champ diffusé de fréquence supérieure à celle du champ incident : c'est l'effet Raman anti-Stokes.

### (b) Interprétation énergétique

Si un photon incident a une fréquence très élevée devant la fréquence propre du mode de vibration considéré, il n'est pas possible que ce photon soit absorbé en permettant au système d'effectuer une transition vers un état plus excité. Le système passe alors par un état d'énergie virtuel duquel il doit immédiatement relaxer.

Dans le cas de la diffusion Rayleigh (Figure 6.9(a)), le système, initialement au repos, est excité dans un niveau d'énergie virtuel  $h\nu_i$  et relaxe immédiatement en réémettant un photon  $h\nu_i$  dans une direction aléatoire. Dans le cas de la diffusion Raman Stokes

(Figure 6.9(b)), l'excitation du niveau virtuel  $h\nu_i$  se fait de la même façon que dans le cas de la diffusion élastique, mais le système ne revient pas à son état fondamental et relaxe vers un niveau excité d'énergie  $h\nu_S$  : la fréquence du photon diffusé  $h(\nu_i - \nu_S)$  est donc inférieure à celle du photon incident. Dans le cas de la diffusion Raman anti-Stokes (Figure 6.9(c)), le système avec lequel interagit le photon incident est déjà dans l'état excité  $h\nu_S$ . La transition se fait alors vers un niveau virtuel d'énergie  $h(\nu_i + \nu_S)$ . La relaxation se fait ensuite vers l'état fondamental par l'émission d'un photon  $h(\nu_i + \nu_S)$  de fréquence supérieure à celle du photon incident.

En pratique, l'analyse spectroscopique du rayonnement obtenu par diffusion Raman nous permet d'accéder à certains modes propres de vibration du système étudié<sup>24</sup>. L'intérêt de cette méthode de caractérisation réside dans la longueur d'onde des sources laser utilisées pour fournir le rayonnement incident, qui permet une résolution standard à l'échelle du micron-cube.

### 6.4.2 Rappels sur la structure des verres d'oxydes simples

Contrairement aux solides cristallins, les solides amorphes sont caractérisés par une absence d'ordre à longue distance. Le modèle utilisé pour décrire les verres d'oxydes, et notamment les verres silicatés, est le modèle du "réseau continu aléatoire"<sup>25</sup>. Il décrit les verres d'oxydes comme constitué d'unités structurales élémentaires (dans le cas du verre de silice, il s'agit d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$ ) chacune ordonnée de façon à respecter les règles cristallographiques. Le désordre n'apparaît alors qu'à plus grande distance du fait d'une désorientation de ces unités structurales les unes par rapport aux autres. La figure 6.10 présente une illustration de ce principe. La figure 6.10(a) présente une structure cristalline hexagonale plane. Le motif structural de ce cristal est représenté en figure 6.10(b). En préservant cet élément structural et en autorisant un degré de liberté sur l'angle entre deux éléments, on obtient la structure amorphe présentée figure 6.10(c).

Une structure en "réseau continu aléatoire" est donc ordonnée à courte distance (à l'échelle d'un élément structural isolé) mais désordonnée à longue distance (à l'échelle du matériau). A moyenne distance, le matériau s'organise en cycles, appelés anneaux [98]. On évalue la taille de ces anneaux en fonction du nombre d'éléments structuraux inclus. La taille de chacun des anneaux présents dans la structure représentée figure 6.10(c) est indiquée. Les structures cristallines tendent à n'avoir qu'un seul voire deux types d'anneaux<sup>26</sup>, reproduits à l'infini en raison du caractère périodique de leur structure. Dans le cas de verres, la distribution statistique des populations d'anneaux est plus large. Ainsi, des calculs de dynamique moléculaire portant sur la silice amorphe [99] ont montré que des anneaux de petites tailles (3 ou 4 tétraèdres) et de grandes tailles (plus de 9

---

<sup>24</sup>Tous les modes de vibrations ne sont pas actifs en Raman.

<sup>25</sup>Il est évident que depuis Zachariasen [53] en 1932, la description de la structure des verres a progressé, notamment par le biais de diverses techniques spectrométriques. Cette description cependant, analogue au modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène, nous permet de nous placer à un niveau de description suffisant pour introduire et interpréter les bandes de vibrations du spectre Raman de la silice amorphe.

<sup>26</sup>Ainsi, le quartz compte des anneaux à 6 et 8 tétraèdres en proportion 2/3—1/3 alors que la cristobalite, autre forme cristalline de la silice, n'est composée que d'anneaux à 6 tétraèdres [98].

---

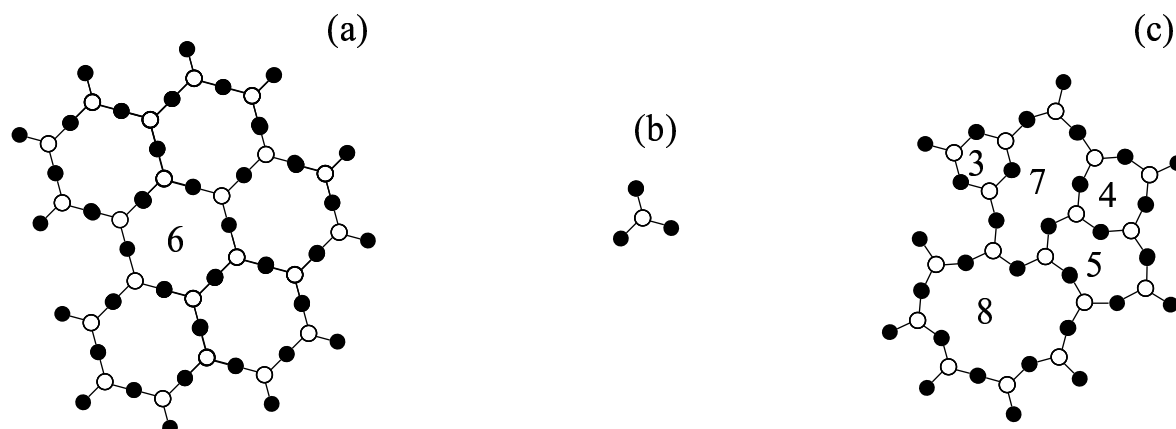


FIG. 6.10 – Illustration schématique du modèle du “réseau continu aléatoire” dans le cas d’un composé  $A_2B_3$ . En n’autorisant qu’une liberté de rotation des éléments structuraux (b) les uns par rapport aux autres, on passe d’une structure hexagonale plane (a) à une structure amorphe (c).

tétraèdres) existaient, même si les anneaux dont la taille est proche de 6 tétraèdres sont les plus probables (Voir figure 6.11). Par exemple, les anneaux à 3 tétraèdres représentent 1% de la population des anneaux d’un verre de silice non-densifié. Enfin, des auteurs ont montré que la densification de la silice amorphe s’accompagne naturellement d’une évolution de la distribution de la population des anneaux [86, 100, 101].

### 6.4.3 Interprétation du spectre Raman de la silice amorphe

#### (a) Spectre de la silice non densifiée

Considérons maintenant le spectre Raman de la silice amorphe non-densifiée entre 200 et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , présenté en traits pleins sur la figure 6.12. Dans cette zone, on distingue 4 bandes :

- Entre 200 et  $600\text{ cm}^{-1}$ , on trouve une bande asymétrique dont le pic se situe à environ  $440\text{ cm}^{-1}$ . Il s’agit de la bande principale. Elle est communément<sup>27</sup> attribuée à un mode de vibration du réseau vitreux associé à une élongation longitudinale des angles Si-O-Si [98] (Voir figure 6.13(a)). Cette bande constitue un bon indicateur de la distribution des angles Si-O-Si au sein de l’échantillon considéré [80].
- Vers 490 et  $605\text{ cm}^{-1}$ , on observe deux pics fins. Appelés pics de défaut  $D_1$  et  $D_2$  à cause de leur origine longtemps inexplicée, ils ont finalement été attribués respectivement à des modes de vibrations propres des anneaux à 4 et 3 tétraèdres (voir figure 6.13(b)) [103].
- Entre 800 et  $900\text{ cm}^{-1}$  se trouve la bande dite bande à  $800\text{ cm}^{-1}$ . Son attribution à un ou plusieurs modes de vibrations reste encore controversée [104, 105, 106, 107].

<sup>27</sup>Un autre interprétation considère la bande principale, ou bande R, comme la résultante de modes de vibrations propres des anneaux de taille supérieure à 5 tétraèdres [102].



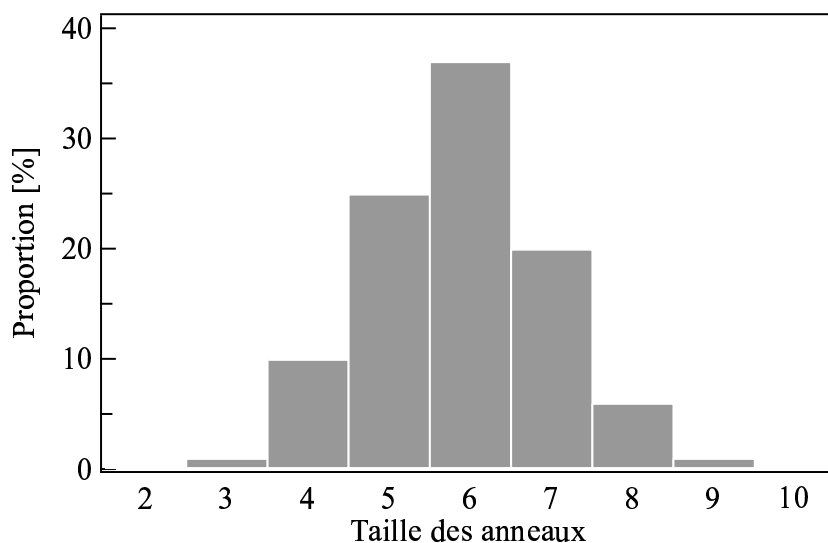


FIG. 6.11 – Représentation de la distribution de la population des anneaux dans la silice amorphe, sur la base de calculs de dynamique moléculaire réalisés par Jin et coll.[99].

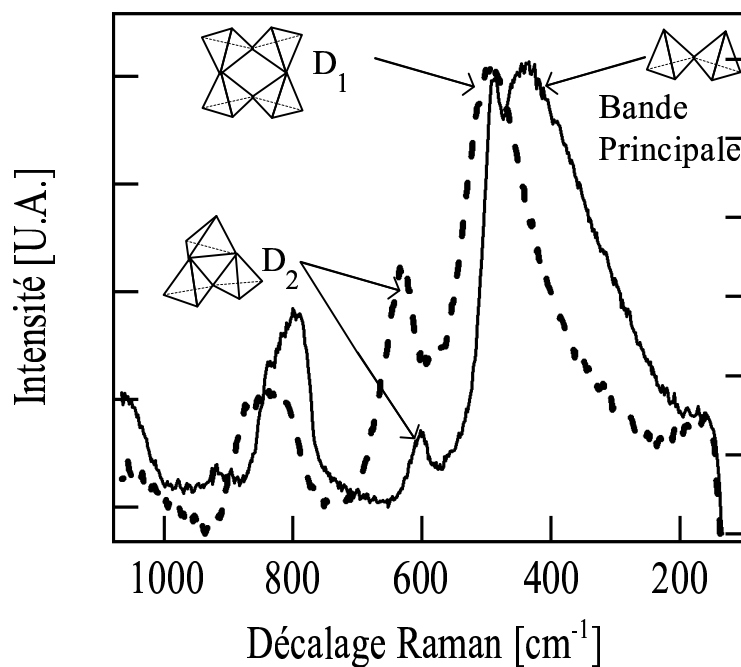


FIG. 6.12 – Spectre Raman de la silice amorphe. Le spectre en traits pleins a été obtenu avec un échantillon de densité  $2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le spectre en pointillés correspond à un échantillon de silice densifié mécaniquement.

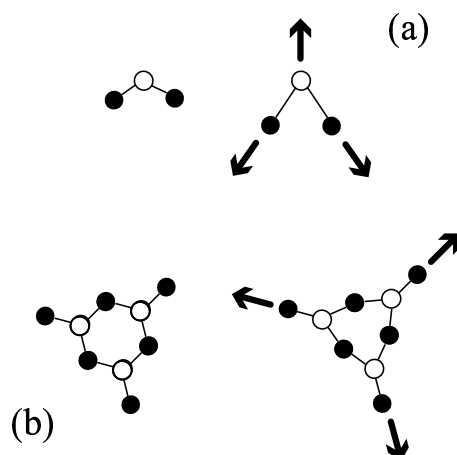


FIG. 6.13 – Représentation schématique des modes de vibrations associés aux bandes obtenues dans le spectre Raman de la silice amorphe. La bande principale est associée à une élongation symétrique de l'angle Si-O-Si (a), les pics de défaut  $D_1$  et  $D_2$  à des modes de respiration des anneaux à 3 et 4 tétraèdres. On présente ici le cas de  $D_2$  (b).

### (b) Effet de la densification sur le spectre de la silice amorphe

La figure 6.12 présente aussi en pointillés le spectre d'un échantillon de silice amorphe très densifié. On peut constater que l'augmentation de la densité a bien eu un effet sur le spectre Raman de l'échantillon. Avec une densification croissante :

- La bande principale se décale vers les hautes fréquences, au point de se confondre avec la bande  $D_1$ . Ce décalage peut être interprété en terme de frustration du mode de vibration d'élongation symétrique des angles Si-O-Si associé à cette bande<sup>28</sup>. En effet, plus l'échantillon est dense, plus les angles Si-O-Si sont en moyenne fermés et plus les fréquences associées à leur vibration sont élevées [108, 109].
- Les pics de défaut  $D_1$  et  $D_2$  se sont aussi décalés vers les hautes fréquences, la réduction du volume libre dans l'échantillon induisant aussi une frustration des modes de respiration de ces anneaux [103]. De plus, on constate que leur intensité a crû considérablement (particulièrement en ce qui concerne  $D_2$ ) en comparaison de celle des autres bandes. Ce phénomène peut être interprété comme une augmentation de proportion des anneaux de petite taille au sein de la population des anneaux. Cette interprétation est cohérente avec des résultats de dynamique moléculaire [100]. Elle ne fait cependant pas l'unanimité. En fait, selon le potentiel utilisé dans les calculs de dynamique moléculaire, on obtient soit une augmentation, soit une diminution [85, 101] de la proportion des anneaux de petite taille.
- La bande à  $800\text{ cm}^{-1}$ , quant à elle, devient symétrique.

Il existe donc bien une corrélation qualitative entre la densification de la silice amorphe et son spectre Raman. Restent à obtenir des corrélations plus quantitatives entre les

<sup>28</sup>L'interprétation reste la même dans le cas où l'on considère la bande principale comme une bande enveloppe pour différents modes propres des anneaux [102]. Seule change en fait la nature des vibrations mises en jeu.

variations d'intensités et de position des bandes et la densité moyenne de la zone sondée.

#### 6.4.4 Comment fabriquer une nanojauge de déplacement avec un laser ?

##### (a) Choisir le bon marqueur spectroscopique

Les trois bandes décrites se modifiant au cours de la densification, quel type d'indicateur choisir ? On peut immédiatement éliminer la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$ . Bien que présentant l'avantage d'être très décorrélée des deux autres, l'absence d'une interprétation clairement définie des modes auxquels elle correspond rend périlleuse son utilisation en tant qu'indicateur de densité.

Considérons la bande principale. Sa position est extrêmement sensible à la densité de l'échantillon. Ainsi, elle est utilisée dans la littérature pour réaliser un suivi de la température fictive d'échantillons de silice amorphe [110, 111, 112]. Elle présente cependant deux inconvénients. Tout d'abord, elle devient difficile à déconvoluer du pic  $D_1$  lorsque la densité commence à être élevée [54, 60]. De plus, Michalske et coll. [113] ont montré que la position de cette bande était très sensible à un chargement élastique. Or, on observe toujours au voisinage d'un indenteur un phénomène de contraintes résiduelles élastiques [114], induites par les déformations plastiques dans le matériau.

Restent les pics  $D_1$  et  $D_2$ . Leurs variations d'intensité sont clairement associées à une modification structurale irréversible du matériau lors de sa densification. De plus, leurs positions sont très largement indépendantes de l'intensité des déformations élastiques. Ce dernier point se révèle intéressant notamment pour le pic  $D_2$  qui est assez décorrélé de la bande principale [113].

##### (b) La sonde de Sugiura et coll.

Sugiura et coll. [60] ont proposé une corrélation entre la densification d'un échantillon de silice amorphe et le déplacement du pic  $D_2$  obtenu par spectroscopie Raman sur cet échantillon. De leur travail, nous tirons la relation :

$$0.143 \log_{10} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) = \log_{10} \left( \frac{\nu}{\nu_0} \right) \quad (6.11)$$

où  $\nu_0$  (resp.  $\rho_0$ ) et  $\nu$  (resp.  $\rho$ ) sont respectivement la position du pic  $D_2$  (resp. la densité de l'échantillon) avant et après densification. Cette mesure prend en compte les contributions plastiques et élastiques, mais à moins d'énormes contraintes résiduelles élastiques, la contribution des contraintes résiduelles d'indentation doit être négligeable<sup>29</sup>.

---

<sup>29</sup>Un traitement rapide des résultats de Michalske permet de montrer qu'au premier ordre le décalage du pic  $D_2$  d'un échantillon de silice amorphe est fonction de la variation du volume de l'échantillon, indifféremment du fait que cette densification soit plastique ou élastique. On peut se livrer à un calcul

---

### (c) Un indicateur plastique semi-qualitatif

Afin de vérifier cette dernière affirmation, nous nous proposons d'introduire un autre indicateur de densité basé sur la proportion des anneaux. On a vu que la proportion d'anneaux de petite taille était a priori croissante avec la densité, ce qui se traduisait par une augmentation relative de l'intensité des pics  $D_1$  et  $D_2$ . Des études ont déjà été menées sur la corrélation entre densification et intensité relative sous ces pics [116]. Cependant, les corrélations ayant été établies pour des niveaux de densification bien plus faibles que ceux que nous atteignons ici, elles ne sont pas utilisables. On peut cependant imiter cette approche.

Dans le même article où ils proposent leur corrélation graphique, Sugiura et coll. [60] présentent quelques spectres d'échantillons densifiés par choc dont la densité a pu être mesurée macroscopiquement. La figure 6.14 montre l'évolution du rapport entre la hauteur du pic  $D_2$  et celle du pic  $D_1$  en fonction de la densité de l'échantillon, ainsi qu'une corrélation linéaire. La corrélation obtenue est la suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -0.0616 + 0.3945 \frac{H(D_2)}{H(D_1)} \quad (6.13)$$

Insistons sur le point que, d'une part, cet ajustement est grossier et, d'autre part, le rapport des hauteurs de pic ne constitue pas à proprement parler un rapport d'intensité et donc de population<sup>30</sup>. Il s'agit simplement ici de fournir un indicateur semi-qualitatif et indépendant à la fois des contraintes résiduelles et de l'indicateur de Sugiura et coll., afin de contrôler la cohérence des résultats fournis par le déplacement de  $D_2$ . Le seul indicateur de variation de population acceptable serait le rapport des aires sous les pics, ce qui se révèle difficile à définir lorsque  $D_1$  et la bande principale se confondent.

Nous disposons désormais d'un moyen de mesurer de façon locale une composante du champ de déformation plastique de la silice amorphe. Utilisons-le pour obtenir les informations qui nous manquent sur la forme des champs de déformation lors d'un essai

---

simple. En appliquant l'opérateur  $\text{Tr}()$  sur la loi de Hooke, on obtient :

$$\text{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}) = \frac{E}{(1-2\nu)} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}) \quad (6.12)$$

Une application numérique simple dans le cas de la silice amorphe montre qu'une variation élastique du volume du matériau de 1% nécessite un chargement élastique dont le terme hydrostatique aurait une intensité de 350 MPa. En raison du caractère fragile du matériau, un tel niveau de contrainte serait inévitablement relaxé par la propagation de fissures post-indentatoires. Les mesures de contraintes élastiques résiduelles réalisées par Zeng et Rowcliffe [114] sur un verre silico-sodo-calcique au voisinage d'un indenteur de 45 N n'atteignent pas cette intensité : les valeurs les plus élevées obtenues —certes à 200  $\mu\text{m}$  d'un indenteur de 60  $\mu\text{m}$  de demidiagonale— atteignent les 200 MPa pour la composante compressive et 35 MPa pour la composante en tension, sachant qu'il existe en plus une surface libre. Comme les contraintes résiduelles dans la silice amorphe sont bien plus faibles que dans les verres normaux [115], autant dire que la contribution des contraintes résiduelles élastiques au déplacement du pic  $D_2$  sont de l'ordre de la perturbation dans le cas d'une indentation sur de la silice amorphe.

<sup>30</sup>D'autant plus que la relation entre intensité des pics de défaut et proportion des anneaux associés au sein de la population totale des anneaux est loin d'être simplement linéaire [117].

---

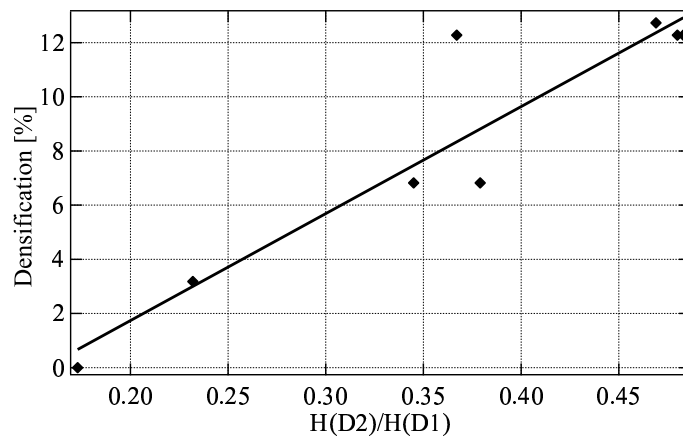


FIG. 6.14 – Evolution du rapport entre les hauteurs des pics  $D_2$  et  $D_1$  en fonction de la densification subie par des échantillons de verre densifiés mécaniquement [60]. On propose un ajustement linéaire. L'indicateur ainsi obtenu est seulement semi-quantitatif car le rapport de hauteur n'est pas un rapport d'intensité des bandes et car l'ajustement n'est fait que sur la gamme [0 ;12%].

d'indentation et sur l'écroissage de la silice amorphe.

## Chapitre 7

# Caractérisation du comportement plastique de la silice amorphe par microspectroscopie Raman

Dans ce chapitre, nous utilisons la “jauge Raman” décrite au chapitre précédent pour cartographier localement le champ de densité résiduel dans la silice amorphe après indentation. En plus de cette caractérisation partielle du champ de déformation local dans le matériau, nous montrons que cette jauge de déformation permet d’accéder à une partie de l’information nécessaire pour caractériser le comportement en écrouissage de la silice amorphe.

### 7.1 Cartographie des champs de densité résiduelle dans un échantillon de silice amorphe indentée

Le travail de cartographie présenté dans la suite a été réalisé en collaboration avec Valérie Martinez, Christine Martinet et Bernard Champagnon du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, CNRS/UCBL-I. Ces travaux ont fait l’objet d’une publication [118].

#### 7.1.1 Protocole expérimental

La réalisation de cette cartographie impose deux limitations contraires :

- d’une part, on cherche à obtenir un échantillon dont la taille permette de réaliser une cartographie par microspectroscopie Raman. Il faut donc que la zone densifiée étudiée ait une taille caractéristique d’au moins un ordre de grandeur supérieure à la taille caractéristique du volume excité par microspectroscopie Raman. Cette dernière dépend de la longueur d’onde du laser utilisé (par l’intermédiaire des dimensions du “beam-waist”). Elle est trop importante pour que l’on puisse réaliser
-

une caractérisation résolue spatialement sur un nanoindent purement élastoplastique (de taille caractéristique  $1\ \mu\text{m}$ ). Il est cependant possible de réaliser une telle caractérisation sur des microindents. Sous réserve que les effets de la microfissuration<sup>1</sup> du matériau sur le champ de déformation du matériau soient négligeables, les champs de densité obtenus sur un microindent sont aussi riches en information que ceux qui seraient obtenus sur un nanoindent exempt de toute fissuration.

- d'autre part, nous devons minimiser la fissuration, afin d'assurer l'intégrité physique de notre échantillon.

Au final, la charge de 2 kg se révèle le meilleur compromis pour un indenteur Vickers.

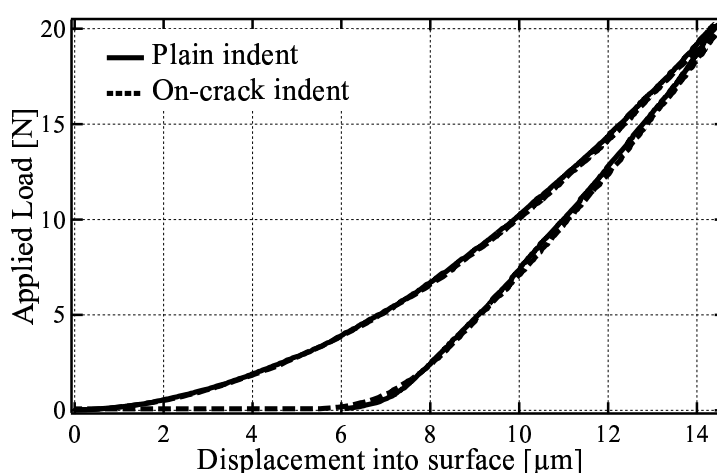


FIG. 7.1 – Comparaison des courbes d'indentation obtenues sur un échantillon massif (trait plein) de silice amorphe et sur une fissure préalablement obtenue par double torsion dans le même échantillon (pointillés). On observe que les courbes se superposent raisonnablement. L'effet de la fissure au niveau de la réponse mécanique du système est donc négligeable.

### (a) Préparation des échantillons

A partir de plaques de silice amorphe (Saint-Gobain Quartz, IDD), de dimensions  $10 \times 10 \times 0.4\ \text{cm}^3$ , deux types d'échantillons ont été réalisés. Une première série d'indents Vickers de 2 kgf a été réalisée en surface de l'échantillon. Ces indents nous ont fourni un accès à des vues de dessus de la zone densifiée.

Une seconde série d'indents Vickers de 2 kg a été réalisée pour obtenir des vues de coupe de la zone densifiée. Dans un premier temps, en utilisant une rayure faite en surface de l'échantillon comme défaut d'amorçage (Figure 7.2(a)), nous avons propagé une fissure sous-critique dans nos plaques de silice amorphe en utilisant un dispositif de double-torsion (Figure 7.2(b)). Puis, nous avons effectué une indentation Vickers de 2 kg sur ces fissures

<sup>1</sup>La question de l'effet de la macrofissuration de l'échantillon est clairement tranchée par la figure 7.1. En effet, si l'effet de la fissuration macroscopique était important, on observerait sur l'une ou l'autre des courbes d'indentation des paliers associés à la chute brutale de rigidité causée par la fissuration.

(Figure 7.2(c)). Afin de minimiser les perturbations mécaniques dues à la présence de la fissure, nous avons effectué un chargement symétrique, en positionnant une des diagonales de la pyramide Vickers sur la fissure. Les courbes d'indentation obtenues pour des indents faits sur le matériau massif et sur la fissure, présentées en figure 7.1, se superposent, montrant ainsi que la présence de la fissure n'a pas perturbé de façon notable la réponse du matériau à l'indentation. Enfin, la rupture de l'échantillon ainsi indenté est achevée grâce au dispositif de double-torsion. Ce procédé complexe se révèle nécessaire car il est très difficile, en raison des contraintes élastiques résiduelles, de faire propager une fissure au travers d'un indent.

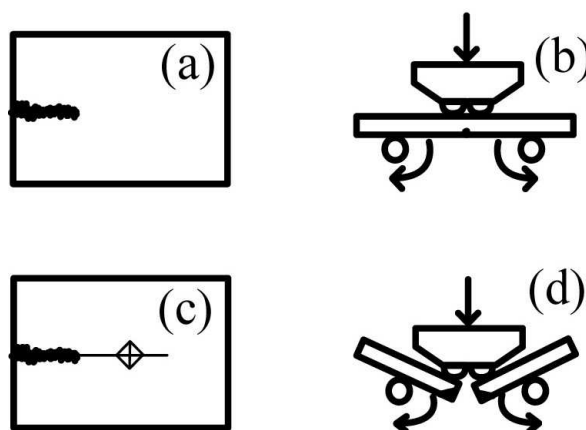


FIG. 7.2 – Description du protocole expérimental permettant l'obtention de coupes de la zone indentée. En utilisant une rayure comme défaut d'amorçage (a), on fait croître en mode sous-critique une fissure dans l'échantillon, avec l'aide d'un dispositif de double torsion (b). On réalise une indentation symétrique sur cette fissure (c). Le propagation de la fissure est ensuite achevée par double-torsion (d). On obtient ainsi deux coupes symétriques de la zone indentée.

## (b) Cartographie Raman de la zone densifiée

Nos cartes de densité ont été obtenues à l'aide d'un microspectroscopie Raman RM1000 (Renishaw), incluant un laser Ar de longueur d'onde 514 nm et de puissance 30 mW. L'objectif utilisé était un objectif  $\times 100$ . Le laser a été focalisé en surface. La plupart des cartographies a été réalisée sans dispositif confocal. Une cartographie a été répétée avec le dispositif confocal et a donné des résultats similaires à ceux obtenus précédemment<sup>2</sup>. La zone étudiée en utilisant le dispositif confocal étant d'environ  $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ , l'accord obtenu entre les vues de dessus et de coupe (voir plus loin) nous permettent d'évaluer les volumes sondés à un maximum d'environ  $2 \times 2 \times 5 \mu\text{m}^3$ .

<sup>2</sup>La densification évaluée ayant globalement augmenté de 1 à 2% selon les lignes de niveau, la différence n'est pas vraiment significative. Elle est en effet de l'ordre de l'incertitude de la mesure (évaluée à  $\pm 1\%$ ). On remarquera cependant que son sens est en accord avec la plus faible profondeur du volume sondé lors de l'utilisation d'un dispositif confocal.



Après avoir vérifié les symétries de la zone densifiée avec quelques séries de profils [119], nous avons réalisé les cartographies de surface comme suit :

- Pour les cartes de vues de dessus des échantillons, nous avons cartographié un huitième de la zone indentée pour trois indents. Pour chaque indent, nous avons collecté 12 spectres situés aux noeuds d'un maillage de  $10\ \mu\text{m}$  de pas. Ce maillage lâche a été choisi en raison du temps d'accumulation nécessaire pour obtenir un signal ayant un rapport signal sur bruit satisfaisant (1500 s) et de la nécessité d'une refocalisation du faisceau en surface manuelle à chaque point de mesure. La figure 7.3(a) présente ce maillage.
- Pour les cartes de la vue de section, nous avons effectué des mesures en 42 points espacés d'une distance de  $5\ \mu\text{m}$ , comme présenté en figure 7.4(a). Des mesures supplémentaires ont été réalisées sous la surface, de façon à obtenir des résultats à comparer avec ceux obtenus sur les vues de dessus. Pour chaque spectre, le signal Raman a été accumulé pendant 900 s.

### 7.1.2 Résultats

On a utilisé le décalage du pic  $D_2$  pour estimer la densité de chacun des volumes sondés, grâce à la relation (6.11). Une cartographie en vue de dessus de la zone indentée, représentative des résultats ainsi obtenus est présentée Fig. 7.3(b). Une carte en coupe de la zone indentée, représentative des résultats ainsi obtenus est présentée Fig. 7.4(b).

Comme on l'a dit au chapitre 6, la position du pic  $D_2$  dépend de la densité globale et non de la seule densification plastique de l'échantillon. Pour pallier ce problème, nous avons introduit un second indicateur basé sur les variations d'amplitude relative de  $D_2$ . Cet indicateur, quoique qualitatif, permet d'obtenir des lignes d'iso-densification de nature purement plastique. Une carte représentative en vue de dessus (resp. en vue de coupe) obtenue en utilisant ce critère est présentée en Fig. 7.3(c) (resp. Fig. 7.4(c)).

On constate tout d'abord que l'on a une bonne cohérence entre les cartes obtenues avec les deux indicateurs. Qualitativement, les lignes de niveaux sont semblables, ce qui renforce l'idée que la contribution élastique est négligeable auprès de la densification plastique. De plus, même si l'indicateur basé sur le rapport de hauteur est quantitativement approximatif, on observe un bon accord des valeurs obtenues. La densification mesurée sous la pointe de l'indenteur varie entre 16% et 20%. Ces résultats sont du même ordre que la valeur de 20% fournie par la littérature [92] pour la saturation du processus de densification. On constate de plus que les résultats obtenus sur la diagonale de la vue de dessus sont cohérents avec ceux obtenus pour les mesures subsurfaciques effectuées sur la vue de coupe<sup>3</sup>.

Si on considère la carte obtenue en vue de dessus, on observe que la densification est très anisotrope : à une distance égale du centre de l'indent, la densification est bien plus

---

<sup>3</sup>Si l'on considère les mesures subsurfaciques effectuées sur la section et celles prises sur la diagonale de l'indent en vue de dessus, les contraintes résiduelles élastiques ne sont pas les mêmes. Trivialement, on dispose d'une surface libre de plus dans le premier cas. La cohérence des résultats obtenus confirme donc que la contribution des contraintes résiduelles élastiques est négligeable.

---

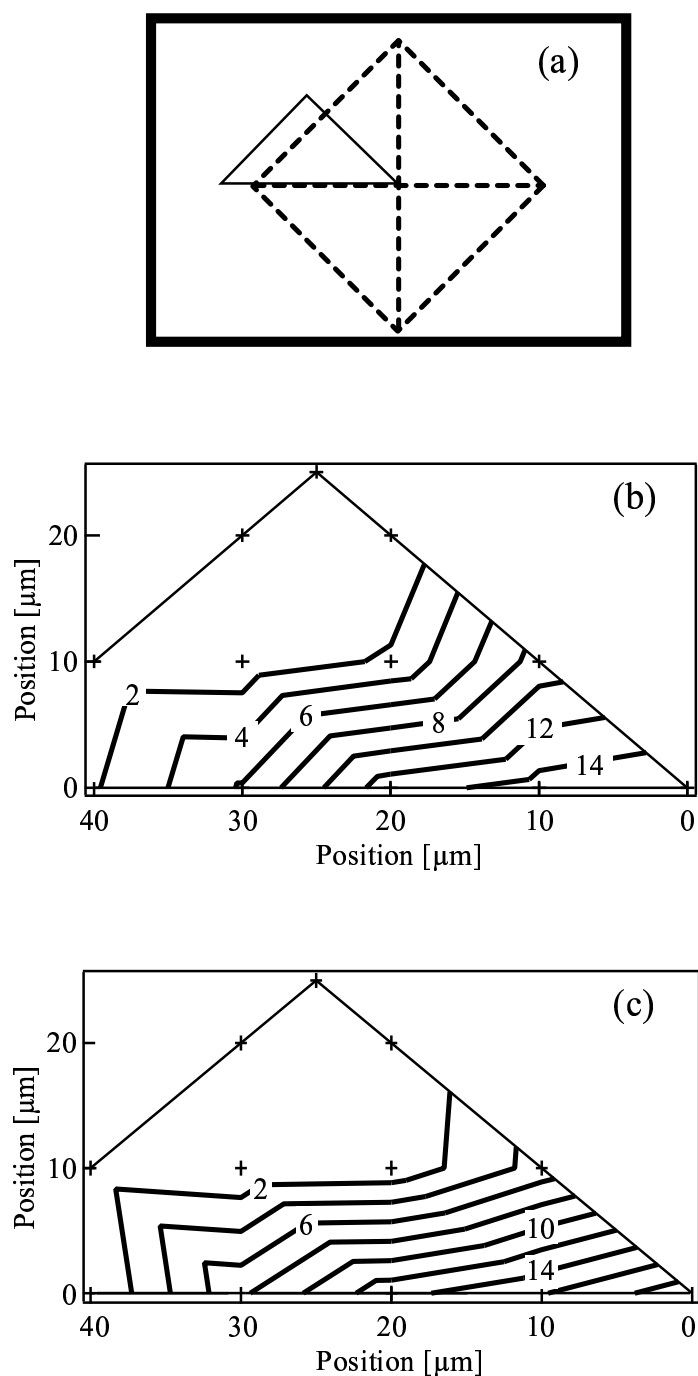


FIG. 7.3 – Carte de la densité résiduelle sur un huitième de la vue de dessus de la zone indentée (a). Les lignes de densification présentées en (b) (resp.(c)) sont obtenues en utilisant la position (resp. l'amplitude relative) de la bande  $D_2$ . Le centre de l'indent est à l'origine du repère. Les croix foncées figurent les positions où un spectre a été mesuré. Les traits noirs représentent les lignes d'iso-densification. Les valeurs numériques indiquent la densification évaluée en pourcent.

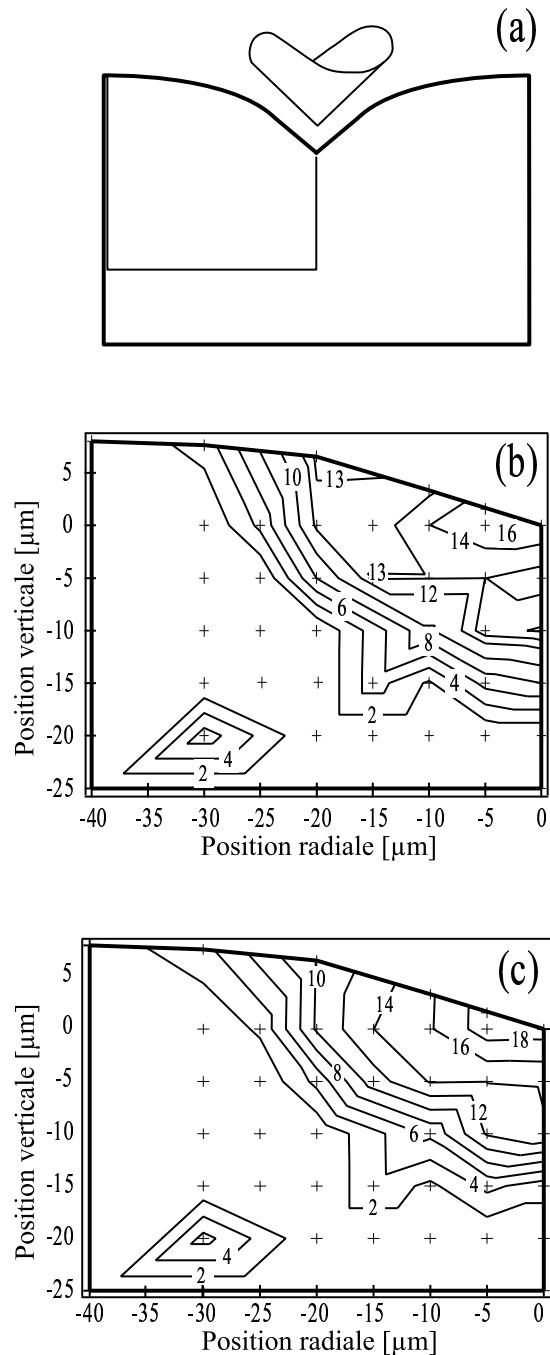


FIG. 7.4 – Carte de la densité résiduelle sur la moitié de la vue de coupe de la zone indentée (a). Les lignes de densification présentées en (b) (resp.(c)) sont obtenues en utilisant la position (resp. l'amplitude relative) de la bande D<sub>2</sub>. Le centre de l'indent est à l'origine du repère. Le trait gras supérieur représente la surface de l'échantillon. Les croix foncées figurent les positions où un spectre a été mesuré. Les traits noirs représentent les lignes d'iso-densification. Les valeurs numériques indiquent la densification évaluée en pourcent.

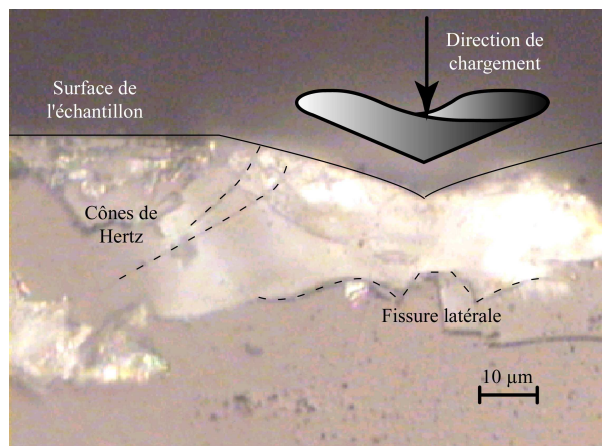


FIG. 7.5 – Photographie d’une coupe d’indent. On observe que la zone densifiée est délimitée latéralement par des cônes de Hertz et en bas par une fissure latérale.

prononcée dans les zones situées sous les diagonales de la pyramide Vickers qu’elle ne le sont dans celles situées sous les faces. Ce résultat est rendu bien compte de l’influence du cisaillement, qui facilite la densification [59], ce dernier étant toujours plus fort autour des zones aigües de l’indenteur.

Si on considère la coupe, on constate que les lignes d’isodensité prennent une forme d’“assiettes empilées” en accord avec les observations optiques faites par Hagan et Van der Zwaag [62]. Nous pouvons aussi constater que la forme des fissures macroscopiques observées (présentées figure 7.5) est cohérente avec la cartographie obtenue. On constate d’abord que la fissure latérale, qui apparaît à la décharge entre la zone plastifiée et la zone élastique [66], se retrouve bien entre 15 et 20  $\mu\text{m}$  sous le centre de l’indent. De plus, on observe sur le côté gauche de la zone densifiée la présence de deux cônes de Hertz distincts. La présence d’un cône de Hertz, critère généralement utilisé pour différencier un verre anormal d’un verre normal, est attribué à la forte densification subie par la silice [62, 63] : une zone très densifiée, bien moins compressible, apparaît sous la pointe de l’indenteur [120] qui se retrouve comme émoussé. Il est donc normal qu’un cône de Hertz limite latéralement la zone densifiée. Le point intéressant est la présence de deux cônes : un premier à la limite de la zone très densifiée (plus de 12% de densification) et un autre à la limite de toute la zone densifiée. On peut y voir la marque de la densification progressive de la zone indentée : dans un premier temps, un premier cône de Hertz se forme puis, à mesure que la zone densifiée croît, un autre apparaît et prend le relais.

### 7.1.3 Comparaisons avec les prédictions du modèle de Lambropoulos

Comparons la carte de densification obtenue expérimentalement avec les résultats des simulations présentées par Xin et coll. [92] (Cf. figure 6.8). La zone densifiée obtenue avec le critère de Lambropoulos en prenant  $\alpha = 0.6$  et  $Y = 5.43$  GPa conserve les proportions globales de la zone densifiée. Cependant, elle est constituée presque exclusivement d’une

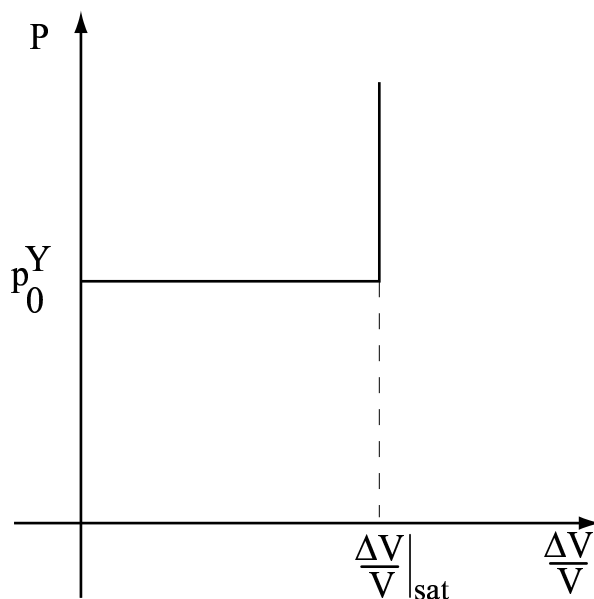


FIG. 7.6 – Comportement attendu d’un matériau élastoplastique parfait pouvant densifier soumis à un chargement hydrostatique. Avant que la pression atteigne la pression limite d’écoulement ( $p_0^Y = 9$  GPa dans le cas de la silice) l’échantillon ne subit aucune densification. Comme son comportement plastique est sans écrouissage, la pression hydrostatique appliquée ne peut pas dépasser la pression limite d’écoulement  $p_0^Y$  tant que la densification irréversible,  $\Delta V/V$ , n’a pas atteint sa valeur de saturation  $\Delta V/V|_{sat}$ .

zone saturée (en l’occurrence densifiée à 20%), ce qui ne correspond pas à la densification très progressive observée expérimentalement.

Les résultats de cartographie mettent donc en défaut le critère de Lambropoulos. Cela confirme que l’information fournie par une courbe d’indentation n’est pas suffisante pour rendre compte du comportement local de la silice amorphe. Cependant, puisqu’elle permet de retrouver une zone densifiée ayant les mêmes proportions globales, la formulation de Lambropoulos semble plus satisfaisante que celle de Imaoka et Yasui [73, 74]. Il convient cependant de relaxer au moins une des hypothèses du modèle : plasticité parfaite ou plasticité associée.

L’hypothèse de plasticité parfaite semble la plus évidente à relaxer. En effet, le résultat de simulation par éléments finis présenté par Xin et Lambropoulos [92] est une zone indentée entièrement saturée. Ce résultat est à rapprocher du comportement plastique parfait. Illustrons ceci avec un matériau adoptant un comportement plastique parfait et sujet à une densification (associée) jusqu’à une certaine valeur limite de densité. Considérons pour simplifier le raisonnement que ce matériau est soumis à un chargement hydrostatique. Son comportement sera alors décrit par la figure 7.6. Tant que la contrainte hydrostatique appliquée au système est inférieure à la pression limite d’écoulement  $p_0^Y$ , son comportement est élastique. La totalité de la densification du matériau se fait à  $p_0^Y$ . Le système ne pourra atteindre un niveau de contrainte supérieur à  $p_0^Y$  qu’une fois la saturation atteinte.

Si on se ramène au cas de l’indentation, il n’existe évidemment pas qu’un seul état

---

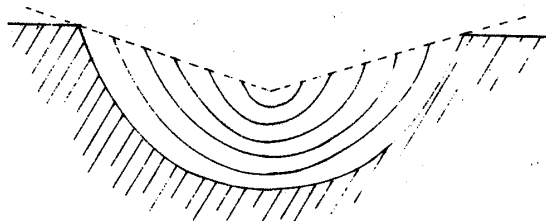


FIG. 7.7 – Coupe de la zone indentée prévue par le modèle de Yoffe [120]. Le modèle basé sur un matériau plastique parfait impose que tous les “bols” de l’empilement —à l’exception du dernier— soient à la densité de saturation. L’ajout d’un écouissage induit naturellement un gradient de densification au sein de la zone densifiée.

de chargement permettant de plastifier la silice amorphe. Cependant, seuls les états de chargement de la surface critique, qui reste toujours la même, permettront au matériau de densifier. Le chargement étant très inhomogène lors d’une indentation, l’évolution de la zone densifiée d’un tel matériau ne peut être que celui introduit par Yoffe [120] pour décrire le comportement élastoplastique des matériaux fragiles : une coquille sphérique saturée en densification entourée d’une matrice élastique avec une fine couche en cours de densification entre les deux (voir figure 7.7). La zone densifiée ainsi obtenue est assez similaire à celle obtenue par Xin et Lambropoulos [92]. Assez intuitivement, l’ajout d’un écouissage doit générer un gradient de densité au sein de la zone densifiée et permettre d’obtenir des bols empilés de densités décroissantes à mesure que l’on s’éloigne de la surface.

La validation de l’existence et la caractérisation d’un phénomène d’écouissage dans la silice amorphe se présente alors comme la première piste pour améliorer le critère plastique proposé pour modéliser la silice amorphe.

## 7.2 Caractérisation de l’écouissage de la silice amorphe par microspectroscopie Raman

Nous montrons ici comment l’expérience, aujourd’hui presque classique [54, 121, 122, 123, 124], de la mesure de l’évolution du spectre Raman de la silice amorphe dans une cellule-enclume diamant (CED) peut être réinterprétée dans une optique plus mécanicienne pour obtenir une caractérisation expérimentale partielle de l’écouissage de ce matériau. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Laurent Grosvalet et Bernard Champagnon du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, CNRS/UCBL-I.

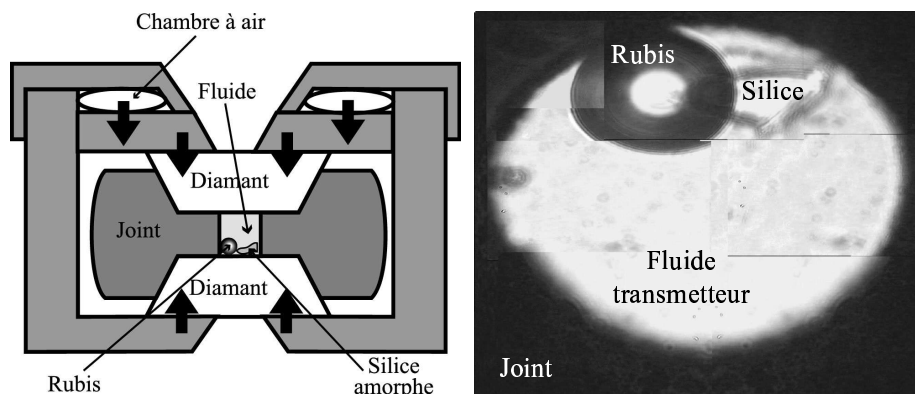


FIG. 7.8 – Représentation schématique du dispositif cellule enclume-diamant utilisé. L'échantillon étudié et le rubis sont introduits dans un compartiment préalablement creusé par électroérosion dans un joint métallique. La présence d'un fluide transmetteur de pression assure l'hydrostaticité du chargement subi par l'échantillon et le rubis. Le spectre de luminescence du rubis est utilisé pour mesurer la pression effective appliquée dans le fluide sous l'action des diamants. La photographie présente, en vue de dessus, l'intérieur de la cellule schématisée à gauche.

### 7.2.1 Fonctionnement d'une cellule enclume-diamant

Une cellule enclume-diamant est un dispositif permettant d'obtenir un chargement élevé et purement hydrostatique sur un échantillon. Ce dispositif, représenté schématiquement par la figure 7.8, est constitué de deux diamants<sup>4</sup>. On utilise des diamants en raison de leur grande dureté qui permet d'atteindre des pressions élevées.

Entre les deux diamants, on place un joint métallique<sup>5</sup> dans lequel a été préalablement percé par électroérosion un trou d'un diamètre caractéristique de  $100\ \mu\text{m}$  dans une zone de quelques dizaines de microns d'épaisseur. C'est dans ce compartiment que l'on place l'échantillon à étudier.

Chaque diamant est serti sur un disque métallique percé d'un trou permettant une observation optique. Le disque supérieur peut coulisser verticalement par rapport au disque inférieur qui est solidaire de la moitié inférieure de la paroi extérieure de la cellule. La cellule est fermée par un couvercle dont la face inférieure est solidaire d'une chambre à air torique qui appuie sur le disque relié au diamant supérieur. En faisant varier la pression dans la chambre à air, on applique une pression sur le diamant supérieur, qui la transmet à l'échantillon situé dans le compartiment du joint.

Afin d'assurer l'hydrostaticité du chargement, on remplit le compartiment avec un fluide transmetteur de pression. Ainsi, lorsque la pression uniaxiale des diamants s'ap-

<sup>4</sup>Dans notre cas, il s'agit de diamants basse-luminescence, afin de pouvoir réaliser la spectroscopie Raman des échantillons contenus dans l'enclume. Dans le cadre d'étude ne nécessitant pas de pressions hydrostatiques aussi élevées, on peut substituer des saphirs, moins onéreux, aux diamants.

<sup>5</sup>Généralement, il s'agit d'un joint en inconel (Alliage Ni-Cr-Fe) ou en acier spécial. On peut aussi utiliser des joints de rubidium, plus coûteux mais plus durs, permettant d'étudier des échantillons de taille plus importante.

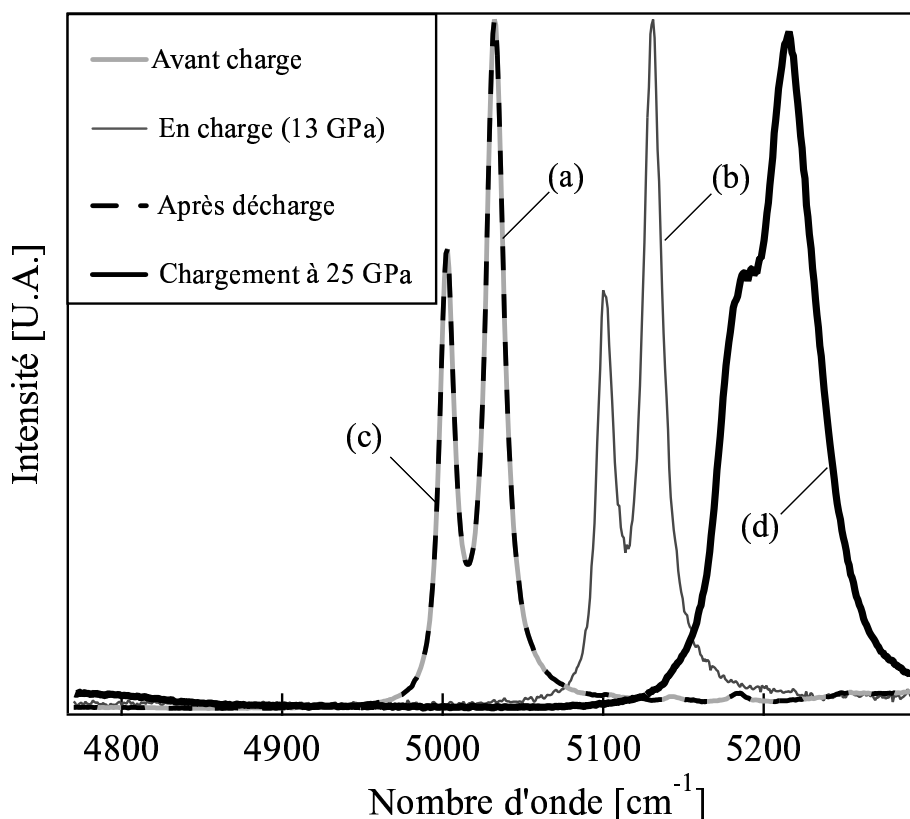


FIG. 7.9 – Exemples de spectres de luminescence du rubis observé dans l'enclume diamant à différents niveaux de chargement. Le spectre (a) est obtenu sur le rubis à vide. Le spectre (b) est obtenu sur un rubis à une pression nominale de 52.7 bar. On évalue [125] la pression hydrostatique dans l'enclume à 13 GPa. Le spectre (c) est obtenu après décharge. On observe que les spectres obtenus avant et après décharge sont superposés. Le spectre présenté en traits gras noir (d) est celui obtenu sous un chargement supérieur à 20 GPa, évalué à 25 GPa. La déformation du spectre est significative de la perte d'hydrostaticité du chargement appliqué dans la cellule.

plique sur le joint, le chargement perçu par l'échantillon est hydrostatique. Le fluide est choisi de façon à rester hydrostatique dans la gamme de chargement utile. Comme la pression hydrostatique dans le fluide n'est pas une fonction simple de la pression uniaxiale appliquée aux diamants, on introduit avec l'échantillon un petit morceau de rubis. Xu et coll. [125] ont proposé une corrélation entre le décalage de la bande de luminescence du Chrome III présent dans le rubis et la pression hydrostatique appliquée sur le cristal. Ainsi, en suivant le spectre du rubis, on peut obtenir une mesure de la pression appliquée dans le fluide, et donc sur l'échantillon. Quelques spectres obtenus sont présentés en figure 7.9.



## 7.2.2 Principe de la mesure

Usuellement, la mesure de l'écroûissage d'un matériau s'effectue en appliquant sur le système à étudier un chargement connu de géométrie homogène et en mesurant au cours du chargement l'allongement (ou la contraction) de l'échantillon selon les directions principales. Le chargement étant homogène, on peut relier simplement les grandeurs contrôlées et mesurées (charge et déplacement) à leurs équivalents locaux (contraintes et déformations). A partir des déformations plastiques  $\underline{\underline{\varepsilon}}^P$ , on peut évaluer un paramètre scalaire d'intensité de la déformation plastique, généralement la déformation plastique équivalente  $\bar{\varepsilon}^P$ . Sous l'hypothèse que le matériau étudié est élastoplastique, l'évolution de la valeur du chargement appliqué en fonction de  $\bar{\varepsilon}^P$  traduit en fait l'évolution du point d'intersection entre le critère plastique du matériau considéré et le chemin de chargement appliqué au matériau.

Pour quantifier l'écroûissage de la silice amorphe, il nous faut donc un chargement à géométrie homogène connu induisant de la plasticité et un moyen de mesurer la déformation plastique. La seule géométrie de chargement homogène induisant un comportement plastique dans la silice amorphe est celle du chargement purement hydrostatique obtenu par le biais d'une Cellule-Enclume Diamant (CED). On obtient alors une déformation purement volumétrique, que la jauge Raman permet d'évaluer.

Notre protocole expérimental consiste donc en la répétition de la séquence suivante (Voir figure 7.10) sur différents échantillons :

1. Mesurer le spectre Raman initial de l'échantillon.
2. Effectuer un chargement hydrostatique sur l'échantillon grâce à la CED. On veillera à prendre une valeur de pression maximale différente à chaque chargement.
3. Mesurer la pression maximale appliquée à l'échantillon
4. Décharger l'échantillon.
5. Mesurer le spectre Raman de l'échantillon après décharge.

A partir du décalage de la bande  $D_2$  entre le spectre initial et le spectre final de chaque échantillon, on peut obtenir une évaluation de la densification subie. En effet, le chargement étant homogène, il n'y a aucune contrainte résiduelle dans l'échantillon après décharge. La perte de volume mesurée est donc purement plastique. On peut ainsi accéder à l'évolution de la densification en fonction de la pression maximale appliquée. Ce résultat revient à exprimer l'évolution de la pression hydrostatique limite d'écoulement de la silice en fonction de sa densité. On obtient ainsi l'évolution du point d'intersection entre l'axe des pressions et la surface critique du critère plastique de la silice amorphe (voir figure 7.10).

## 7.2.3 Protocole expérimental

Les échantillons pour le chargement ont été obtenus en fracturant des morceaux de silice amorphe (Saint-Gobain Quartz, IDD) avec un marteau. Des éclats de taille de l'ordre de la dizaine de microns ont été sélectionnés. L'absence de densification mesurable est

---

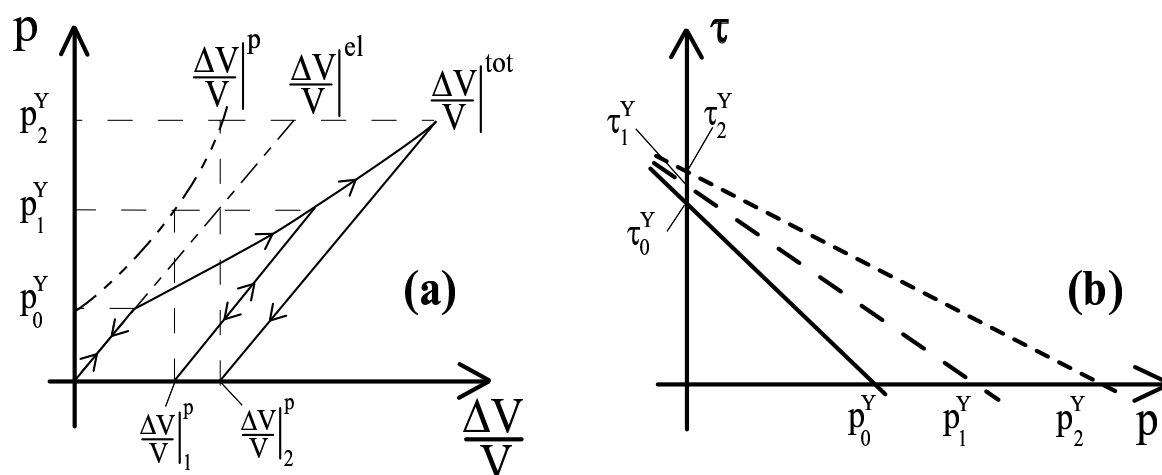


FIG. 7.10 – Représentation schématique de la relation entre nos mesures (a) et l'écroutissement de la silice amorphe (b). Lors d'un chargement d'un échantillon de silice amorphe dans une cellule enclume diamant (a), la densité du matériau augmente, cette densification provenant à la fois d'une contribution élastique et d'une contribution plastique. Après la décharge, la densification résiduelle est purement plastique. Donc, notre procédure fournit l'évolution de la pression limite d'écoulement de la silice amorphe, en chargement hydrostatique, en fonction de la déformation plastique subie (b). Cela fournit une caractérisation expérimentale partielle de l'écroutissement du matériau.

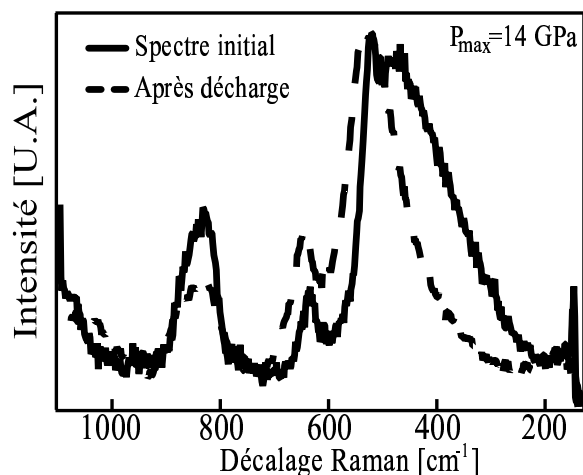


FIG. 7.11 – Spectres Raman obtenus sur un même échantillon de silice avant (trait plein) et après (pointillés) un chargement hydrostatique de 14 GPa.

vérifiée en comparant les spectres initiaux des échantillons avec des spectres obtenus sur les morceaux originaux de silice amorphe.

Lors de chaque chargement, un échantillon de silice amorphe et un petit morceau de rubis ont été introduits dans une cellule enclume diamant. Le spectre Raman des échantillons a été mesuré avant le remplissage de la cellule avec le liquide transmetteur de pression. Nous avons utilisé un mélange éthanol/méthanol/eau, très proche du mélange méthanol-éthanol 1 : 5, ce qui assure un chargement hydrostatique jusqu'à des valeurs de pression de l'ordre de 16 à 20 GPa [126]. Ce choix est justifié par le fait que le phénomène de densification de la silice amorphe sature entre 20 et 25 GPa sous une sollicitation hydrostatique [78].

Un cycle de chargement est appliqué à chaque échantillon. La pression maximale in-situ est obtenue grâce au rubis. Après la décharge, on laisse le fluide transmetteur de pression s'échapper de la cellule avant de mesurer le spectre Raman de l'échantillon densifié. La figure 7.11 met en parallèle les spectres initial (trait plein) et final (pointillés) d'un échantillon de silice amorphe soumis à une pression hydrostatique maximale de 14 GPa.

## 7.2.4 Resultats

En utilisant la relation entre le décalage du pic  $D_2$  et la densification de la silice amorphe [60], la densification de l'échantillon de silice est obtenue sur la base des spectres mesurés avant et après le chargement. Par exemple, la figure 7.11 présente les résultats obtenus sur un échantillon densifié à environ 10%. La figure 7.12 présente les résultats obtenus en utilisant la position de  $D_2$  comme marqueur de densité. Cette évolution peut

être ajustée par la fonction suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{0.2}{1 + \left(\frac{5.85}{P_{max}-9}\right)^{3.2}} \quad (7.1)$$

où  $P_{max}$  est exprimée en GPa. Le choix ad hoc de cette forme de fonction est dû à l'utilisation qu'on veut en faire dans le cadre de la modélisation du chapitre 8. On recherche en effet une fonction sigmoïde passant par le nuage de points expérimentaux, ayant une valeur nulle pour une valeur finie de la pression appliquée (ici  $P^Y = P_0^Y = 9$  GPa) et une valeur de 20% pour une pression infinie.

En utilisant la relation approchée entre le rapport de hauteur entre les pics  $D_1$  et  $D_2$  et la densification de la silice amorphe que nous avons proposée au chapitre précédent, une évolution très similaire à celle donnée par (7.1) peut être obtenue.

On constate que la forme globale de la courbe d'écroissance obtenue est très semblable au résultat obtenu par Polian et Grimsditch en spectroscopie Brillouin [78]. Notamment, on retrouve bien un début de plastification aux environs de 9 GPa, et on vérifie bien que la saturation du phénomène de densification est obtenue vers les 20 GPa, à une valeur proche de 20 % [78]. On retrouve aussi une forme de courbe d'écroissance semblable à celle calculée par Tse et coll. [83] en dynamique moléculaire.

### 7.3 Bilan des expériences

L'utilisation de la microspectroscopie Raman nous a permis de caractériser localement la densification de la silice amorphe. En utilisant cette information sur le terme volumétrique de la déformation plastique, nous avons pu cartographier la déformation plastique résiduelle dans de la silice amorphe indentée. Ces nouveaux résultats expérimentaux mettent en défaut le modèle de Xin et Lambropoulos.

Nous avons aussi montré qu'un phénomène d'écroissance avait lieu lors de la densification de la silice amorphe et nous avons caractérisé l'évolution de la surface critique le long de l'axe des pressions hydrostatiques. Ce phénomène n'était pas inclus dans le modèle précédent.

Nous disposons désormais d'informations expérimentales nous permettant de proposer une nouvelle loi de comportement pour la silice amorphe, tenant compte de l'écroissance que nous avons au moins partiellement caractérisé expérimentalement.

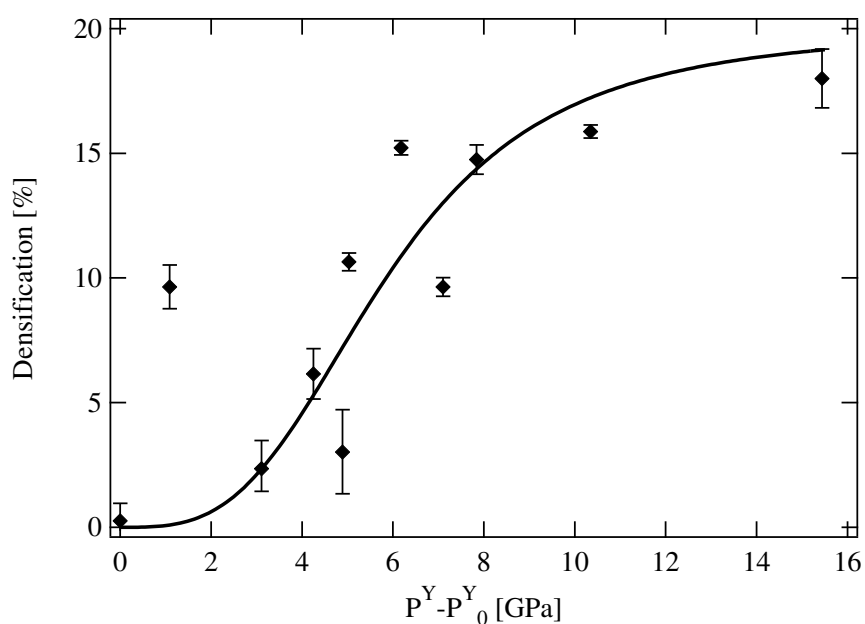


FIG. 7.12 – Evolution de la densification  $\Delta\rho/\rho_0$  de la silice amorphe en fonction de la pression hydrostatique maximale appliquée  $P^Y$  durant le cycle de chargement (avec  $P_0^Y = 9$  GPa). Cette courbe est obtenue en utilisant le décalage du pic  $D_2$  comme indicateur de densité. La mesure obtenue à près de 25 GPa (ce qui correspond à une valeur de  $P^Y - P_0^Y$  de près de 16 GPa) ne peut être prise en compte car le fluide transmetteur de pression n'est plus hydrostatique à cette pression [126]. Quant au point grisé à  $P^Y - P_0^Y = 1$  GPa, il illustre le fait que certains échantillons étaient déjà densifiés avant chargement.

---

## Chapitre 8

# Modélisation par éléments finis du comportement élastoplastique de la silice amorphe

Dans ce chapitre, nous utilisons les résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent pour raffiner le critère de plasticité proposé par Xin et Lambropoulos [92]. Nous montrons comment nous proposons d'inclure l'écroutissement mis en évidence dans le cadre de la modélisation déjà existante. Cette modélisation est implémentée dans le code éléments finis ABAQUS. Nous présentons des résultats préliminaires de simulation. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du stage de fin d'études de Mehdi Firdaouss.

### 8.1 Modélisation du comportement plastique de la silice amorphe

Nous montrons ici que l'information contenue dans les mesures réalisées en enclume-diamant ne permettent pas de définir de façon univoque l'évolution de la surface critique au cours de la déformation. Nous détaillons les hypothèses faites pour aboutir au modèle que nous choisissons d'utiliser et nous montrons qu'il dispose d'un paramètre de réglage. Nous introduisons enfin les deux relaxations faites par rapport à ce modèle initial pour pouvoir réaliser sa mise en oeuvre numérique. L'une d'elles introduit un nouveau paramètre d'ajustement.

#### 8.1.1 Définition d'un modèle avec écroutissement

Nous venons de montrer au chapitre 7 que le modèle proposé par Xin et Lambropoulos [92] devait être raffiné pour pouvoir rendre compte des nouveaux résultats expérimentaux fournis par la cartographie par microspectroscopie Raman de la zone densifiée au cours d'une indentation. Nous venons aussi de montrer expérimentalement l'existence d'un

---

écrouissage de la silice amorphe. L'incrément que nous nous proposons donc d'introduire dans le modèle de Lambropoulos est la prise en compte de cet écrouissage.

Malheureusement, la caractérisation expérimentale dont nous disposons est obtenue selon le **seul** chemin de chargement **hydrostatique**. Deux problèmes se posent alors :

- En gardant l'expression du critère de plasticité fournie par Lambropoulos<sup>1</sup>, l'évolution de la limite d'élasticité doit être connue sur deux chemins de chargement distincts pour pouvoir caractériser pleinement l'évolution de la surface critique. Or nous ne disposons que d'un seul et unique chemin de chargement. Dans la pratique, si nous écrivons le critère de plasticité de la silice amorphe<sup>2</sup> :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}) = \gamma p + \tau_{eq} - \tau_c$$

avec  $p = -\frac{1}{3}Tr(\underline{\underline{\sigma}})$  et  $\tau_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2}\underline{\underline{S}} : \underline{\underline{S}}} = J(\underline{\underline{\sigma}})$ , l'information expérimentale dont nous disposons porte sur le rapport  $\tau_c/\gamma$ . On peut alors envisager une infinité d'évolutions possible de  $\tau_c$  et  $\gamma$  permettant de faire évoluer leur rapport de façon conforme à l'expérience. La figure 8.1 présente les deux cas-limites possibles : (a)  $\tau_c$  est fixé et  $\gamma$  varie ou (b)  $\gamma$  est fixe et  $\tau_c$  varie.

- En chargement hydrostatique, la déformation plastique est exclusivement volumétrique, ce qui implique que la déformation plastique équivalente  $\bar{\varepsilon}^P$  est strictement proportionnelle à la densification volumique  $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)$ . Notre mesure permet donc d'évaluer la contribution de la densification à l'écrouissage. Celle du cisaillement reste cependant inconnue. En pratique, cela revient à ignorer quelle variable d'état doit être utilisée pour paramétrer l'écrouissage :  $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)$ ,  $\bar{\varepsilon}^P$  ou encore n'importe quelle fonction bien choisie de ces deux variables<sup>3</sup>.

Nous sommes donc amenés à faire les hypothèses suivantes :

- *Le point d'intersection entre la surface critique et l'axe des cisaillement est invariant.* Cela revient à choisir le cas limite présenté par la figure 8.1(a). En l'absence d'information expérimentale, on cherche introduire le moins possible de paramètres<sup>4</sup>. Cela nous ramène à choisir entre les deux cas limites (a) et (b). De ces deux formes, nous avons choisi (a) car, sous l'hypothèse d'un écoulement associé, elle permet à la fois de rendre compte de la saturation de la densification et d'autoriser les déformations plastique en cisaillement lorsque le matériau a atteint sa densité de saturation. En effet, si la direction d'écoulement est choisie normale à la surface critique, le critère (b) impose que la proportion de la déformation plastique accomodée par densification est constante et indépendante de la densification déjà subie par le matériau. Dès lors pour rendre compte de la saturation, l'écrouissage doit être tel qu'il interdit toute forme de déformation plastique lorsque le matériau a atteint les 20 % de densification. Au contraire, le critère (a) décrit un matériau qui devient d'autant

<sup>1</sup>Le critère est une droite intersectant les deux axes du plan  $p-\tau$ .

<sup>2</sup>Cela revient à reprendre (6.8), et à poser  $\gamma = \frac{\alpha\sqrt{3}}{(1-\alpha)}$  et  $\tau_c = \frac{Y\sqrt{3}}{(1-\alpha)}$

<sup>3</sup>En effet, toute fonction  $f(Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P); \bar{\varepsilon}^P)$  vérifiant  $f(Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P); \frac{\sqrt{2}}{3}Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)) = Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)$  permet a priori de rendre compte des données expérimentales dont nous disposons.

<sup>4</sup>C'est d'ailleurs ce même principe qui a amené Xin et Lambropoulos à supposer un critère de plasticité sans écrouissage, par manque de données expérimentales.

---

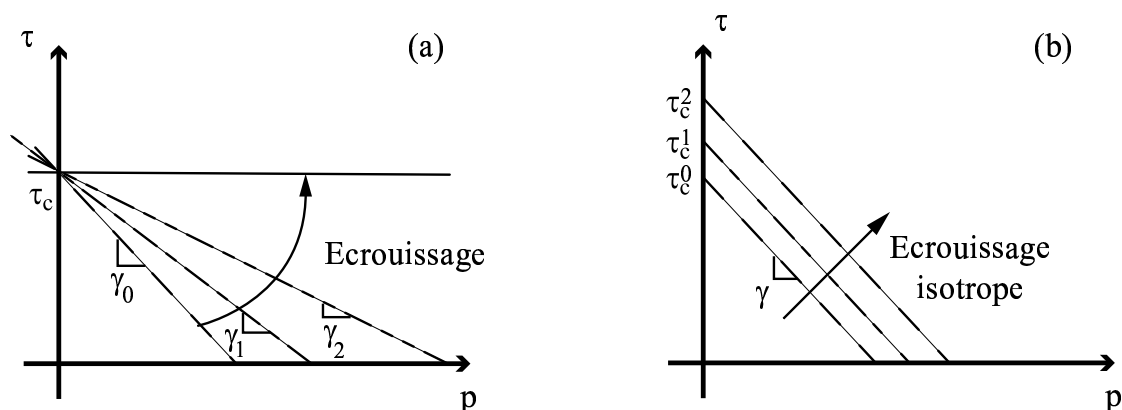


FIG. 8.1 – Représentation schématique des deux cas-limites d'écrouissage rendant compte des données fournis par le chargement en enclume diamant. On peut considérer (a) que la limite d'élasticité du système en cisaillement pur est constante et que  $\gamma$  varie ou au contraire (b) que  $\gamma$  est fixe et que le critère de plasticité subit un écrouissage isotrope. Nous avons choisi dans la suite de considérer (a) car il semble plus à même de rendre compte du phénomène de saturation de la densification.

plus normal qu'il est déjà densifié, ce qui semble raisonnable si on accepte l'idée que la densification résulte d'une réorganisation locale entre une phase basse-densité et une phase haute-densité [85, 86].

- *Le paramètre d'état permettant de quantifier l'écrouissage est la seule déformation plastique volumétrique.* Cette hypothèse est cohérente avec le fait que même sous un chargement non-hydrostatique, on n'atteint pas de densification supérieure à 20 % [90]. Cette hypothèse est de plus elle-aussi en accord avec l'idée de réorganisation locale de la structure : plus la part de phase basse densité est petite et plus il est difficile de densifier mais il reste néanmoins possible de densifier tant que le matériau n'a pas atteint sa densité de saturation, i.e. tant qu'il existe une fraction de phase de basse-densité. Les déformations en cisaillement laissant inchangée la densité du matériau, elles ne sont pas liées à cette restructuration.

### 8.1.2 Prise en compte de l'écrouissage

Dans le cadre des hypothèses que nous venons de formuler, il faut corrélérer la valeur de  $\gamma$  à la déformation plastique volumétrique. En utilisant la relation (7.1), on obtient :

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \frac{\gamma_0}{\tau_c} \left( \frac{A_1}{A_2 \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \right)} - \frac{1}{A_2} \right)^{-\frac{1}{A_3}}} \quad (8.1)$$



où  $\gamma_0$  est la valeur initiale de  $\gamma$  et  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont les trois paramètres d'ajustement utilisées pour ajuster les résultats des mesures en enclume diamant — ils valent ici respectivement 0.2, 5.85 et 3.2. En utilisant la conservation de la masse<sup>5</sup>, on aboutit facilement à :

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \frac{\gamma_0}{\tau_c} \left( -\frac{A_1(1 + Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P))}{A_2 Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)} - \frac{1}{A_2} \right)^{-\frac{1}{A_3}}} \quad (8.2)$$

La figure 8.2 présente l'évolution de  $\gamma$  en fonction de la densification, en utilisant les paramètres proposés par Xin et Lambropoulos pour déterminer  $\gamma_0$  et  $\tau_c$ .

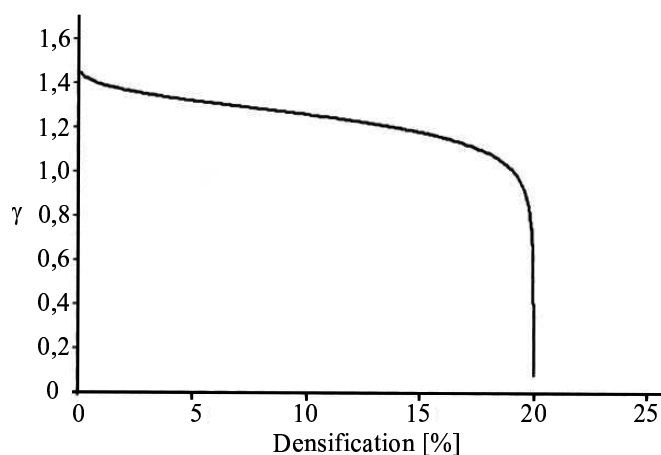


FIG. 8.2 – Évolution de  $\gamma$  avec la densification

En considérant l'expression du critère de plasticité, on constate que  $\gamma_0 = \frac{\tau_c}{p_0^Y}$ . Comme  $p_0^Y$  est fixé à 9 GPa à partir des mesures en enclume-diamant, le seul paramètre libre du modèle est la valeur de  $\tau_c$ . C'est donc sur ce paramètre que doit porter toute approche d'identification appliquée à notre problème.

### 8.1.3 Adaptations du modèle pour la simulation par éléments finis

Cette prise en compte de l'écroutissage pose deux problèmes numériques auxquels il nous faut remédier.

Au cours d'un pas de calcul, notamment si la valeur initiale du pas est trop élevée, il est possible que la densification obtenue au cours d'une itération pour un ou plusieurs éléments dépasse 20 %. Or,  $\gamma$  n'est pas définie pour des valeurs de densification supérieures à 20%. Tout dépassement de 20 %, même transitoirement, induira alors un arrêt du calcul.

---

<sup>5</sup>Ce qui amène à  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)}{1 + Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)}$ .

Pour pallier ce problème, on prolonge  $\gamma$  par continuité et continuité de la dérivée au delà de 20 % de densification, à partir d'un point choisi arbitrairement proche de la limite de densification, 19.9999%. Ce prolongement se fait donc pour des valeurs de  $\gamma$  très proches de zéro.

Le modèle que nous venons de décrire peut être implémenté tel quel sous ABAQUS. La simulation se heurte cependant, dans le cas de l'indentation à une limitation liée à la fois au chargement très inhomogène associée à cet essai et à la chute brutale de la valeur de  $\gamma$ . En effet, pour accomoder la variation brutale de  $\gamma$ , ABAQUS est contraint de réduire fortement la taille des pas de calculs afin de trouver une solution acceptable pour les éléments proches de la saturation. De plus, comme le chargement est inhomogène, il requiert de plus de nombreuses itérations. Ainsi, si ce modèle fournit rapidement un résultat dans des géométries homogènes (en compression uniaxiale par exemple), une semaine de temps de calcul n'a permis d'obtenir que 28% d'une indentation de 15  $\mu\text{m}$ . Pour pouvoir au moins vérifier l'effet de l'ajout de l'érouissage dans un délai raisonnable, nous avons donc rajouté un paramètre supplémentaire, en levant l'hypothèse de normalité de l'écoulement. La plasticité n'étant plus associée, on doit introduire un potentiel plastique fournissant la direction de l'écoulement plastique. On introduit alors la direction d'écoulement  $\underline{n}$  (voir § 6.3.1) :

$$\underline{n} = -\frac{\gamma^N}{3} \underline{\underline{I}} + \frac{3}{2} \frac{\underline{\underline{S}}}{J(\underline{\underline{\sigma}})} \quad (8.3)$$

où  $\gamma^N$  joue un rôle équivalent à celui de  $\gamma$ , mais dans un cadre non-associé (voir figure 8.3). Pour chaque pas de calcul,  $\gamma^N$  est obtenu par interpolation linéaire entre l'état initial  $(\rho_0; \gamma_0)$  et l'état saturé  $(\rho = 1.2\rho_0; 0)$ .

Relaxer le caractère associé de l'écoulement plastique n'est pas gênant en soi car l'évolution de  $\gamma$  avec la densification, qui constitue la seule donnée expérimentale sur le problème, est en effet conservée. Le vrai problème vient de ce que l'on introduit un paramètre de réglage supplémentaire, chose que l'on cherche toujours à limiter le plus possible.

## 8.2 Description de l'algorithme

Nous présentons ici quelques éléments sur le fonctionnement d'ABAQUS, le code éléments finis utilisé dans la suite de cette étude. Nous décrivons rapidement la structure de l'algorithme que nous avons programmé pour modéliser la loi de comportement de la silice amorphe. Nous présentons une validation de notre algorithme sur la base de simulations de compressions uniaxiales avec un érouissage nul.

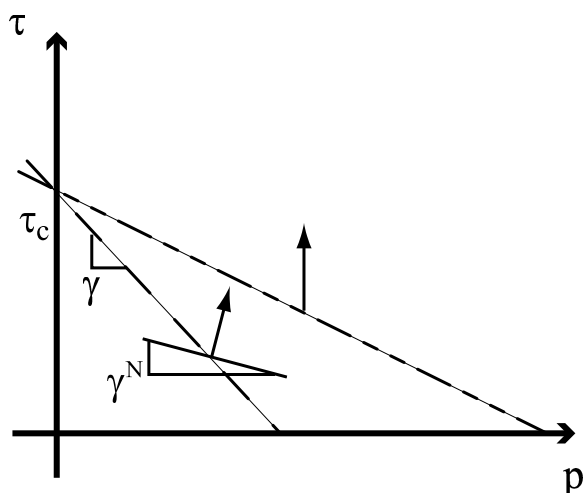


FIG. 8.3 – Représentation du critère de modélisation avec dissociation

### 8.2.1 Présentation de UMAT

Le principe de la simulation par éléments finis réside dans une discrétisation en espace et en temps du système. Même si nos calculs ont été réalisés en chargement quasistatique<sup>6</sup>, ABAQUS découpe les phases de charge et de décharge en petits incréments de déplacement de l'indenteur, ce qui introduit un temps fictif. Ce découpage est rendu nécessaire par la présence de plasticité, laquelle, si elle est indépendante du temps, n'est pas indépendante de l'histoire du matériau. Au cours de chaque étape, ABAQUS induit un incrément de déplacement de l'indenteur et cherche à équilibrer le système, i.e. à vérifier toutes les équations d'équilibre en tous les nœuds du système.

Comme il n'existe pas, sous ABAQUS, de loi de comportement préprogrammée correspondant à notre modèle, il est nécessaire de programmer l'algorithme qui permettra à ABAQUS de calculer cet équilibre. Ce programme, appelé routine UMAT (User MATerial), est codé en FORTRAN 90. Pour chaque élément, au pas  $n + 1$ , ABAQUS fournit à la routine UMAT :

- l'état de l'élément considéré au pas  $n$  (la déformation cumulée jusqu'ici au cours du chargement<sup>7</sup> ( $\underline{\underline{\varepsilon}}_n$ ), la contrainte élastique à laquelle est soumis l'élément ( $\underline{\underline{\sigma}}_n$ ) et les fonctions d'état de l'élément ( $\gamma$  et  $\gamma^N$ )
- l'incrément de déformation ( $\Delta \underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$ )

UMAT doit alors retourner à ABAQUS deux types d'information :

- le champ de contrainte ( $\underline{\underline{\sigma}}_{n+1}$ ) qui équilibre le nouveau champ de déformation ( $\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} = \underline{\underline{\varepsilon}}_n + \Delta \underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$ ), ainsi que les fonctions d'état au pas  $n + 1$ . Ces données

<sup>6</sup>Comme le matériau considéré est élastoplastique, l'hypothèse de quasistaticité du chargement revient ici à supposer négligeables tous les effets d'inertie. L'équilibre des contraintes s'écrira alors  $\nabla \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{0}}$ .

<sup>7</sup>Rappelons ici que si on connaît la déformation totale de l'élément et le champ de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}$  qui lui est appliqué, alors on connaît aussi quelle part de la déformation est plastique en écrivant que  $\underline{\underline{\varepsilon}}^P = \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{S}} \underline{\underline{\sigma}}$ , où  $\underline{\underline{S}}$  est le tenseur des souplesses, l'inverse du tenseur des raideurs  $\underline{\underline{E}}$ .

seront fournies à la routine au pas de calcul suivant.

- la matrice de rigidité tangente  $\underline{\underline{D}} = \frac{d\Delta\sigma}{d\Delta\varepsilon}$ . Ce tenseur permet de calculer l'effet d'une petite variation de l'incrément de déformation sur l'incrément de contrainte. Il est utilisé par ABAQUS pour estimer la direction de l'incrément de déformation suivant. Il lui sert aussi à valider que la taille de son incrément de déformation était suffisamment petite.

### 8.2.2 Structure de l'algorithme

L'algorithme développé pour modéliser le comportement élasto-plastique du verre se subdivise en trois étapes présentées plus en détail en annexe C.

Plaçons nous entre la fin du pas  $n$  et le début du pas  $n+1$ . Sont alors connus<sup>8</sup>  $\underline{\underline{\varepsilon}}_n$ , l'état de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}_n$  qui l'équilibre, l'état  $(\gamma; \gamma^N)$  de l'élément et l'incrément de déformation appliqué,  $\Delta\varepsilon_{\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}}$ . Il nous faut déterminer la contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}_{n+1}$  équilibrant le nouvel état de déformation du système  $\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$ , ainsi que la valeur des fonctions d'état associées.

L'algorithme est structuré comme suit (voir figure 8.4) :

- Dans le cas où l'élément avait un comportement élastique au pas de calcul  $n$ , l'algorithme commence par vérifier si le comportement du système reste élastique. Dans le cas où il deviendrait plastique, il détermine alors l'état de contrainte du système.
- Dans un second temps, connaissant la déformation à accommoder élastoplastiquement, l'algorithme détermine, par itération en utilisant la méthode de Newton-Raphson minimisant  $|f(\underline{\underline{\sigma}}_{n+1})|$ , la valeur du multiplicateur plastique  $\Delta\lambda_{n+1}$  est calculé pour obtenir la déformation totale de l'élément.
- Enfin, dans un troisième temps, le Jacobien  $\underline{\underline{D}}$  est calculé. Les variables d'état de l'élément sont mises à jour dans cette partie.

### 8.2.3 Vérification de l'algorithme

#### (a) Géométrie considérée

Pour valider le bon fonctionnement de notre algorithme, nous étudions un cas simple, permettant de vérifier analytiquement les résultats numériques. On se place dans le cas d'une compression simple sans écrouissage avec un écoulement associé. On considère le maillage suivant : un pavé, constitué de 32 mailles. Les conditions aux limites fixées sont les suivantes (voir figure 8.5) :

- On impose le déplacement selon l'axe de compression sur la deux faces (2-3).
- On impose des conditions de symétries sur une face (1-2) et une face (1-3). Ceci n'est pas nécessaire, mais nous permettra de vérifier qu'il n'y a pas de problème particulier avec les conditions de symétries.
- Les deux autres surfaces sont libres.

<sup>8</sup>C'est-à-dire comme fournis par ABAQUS

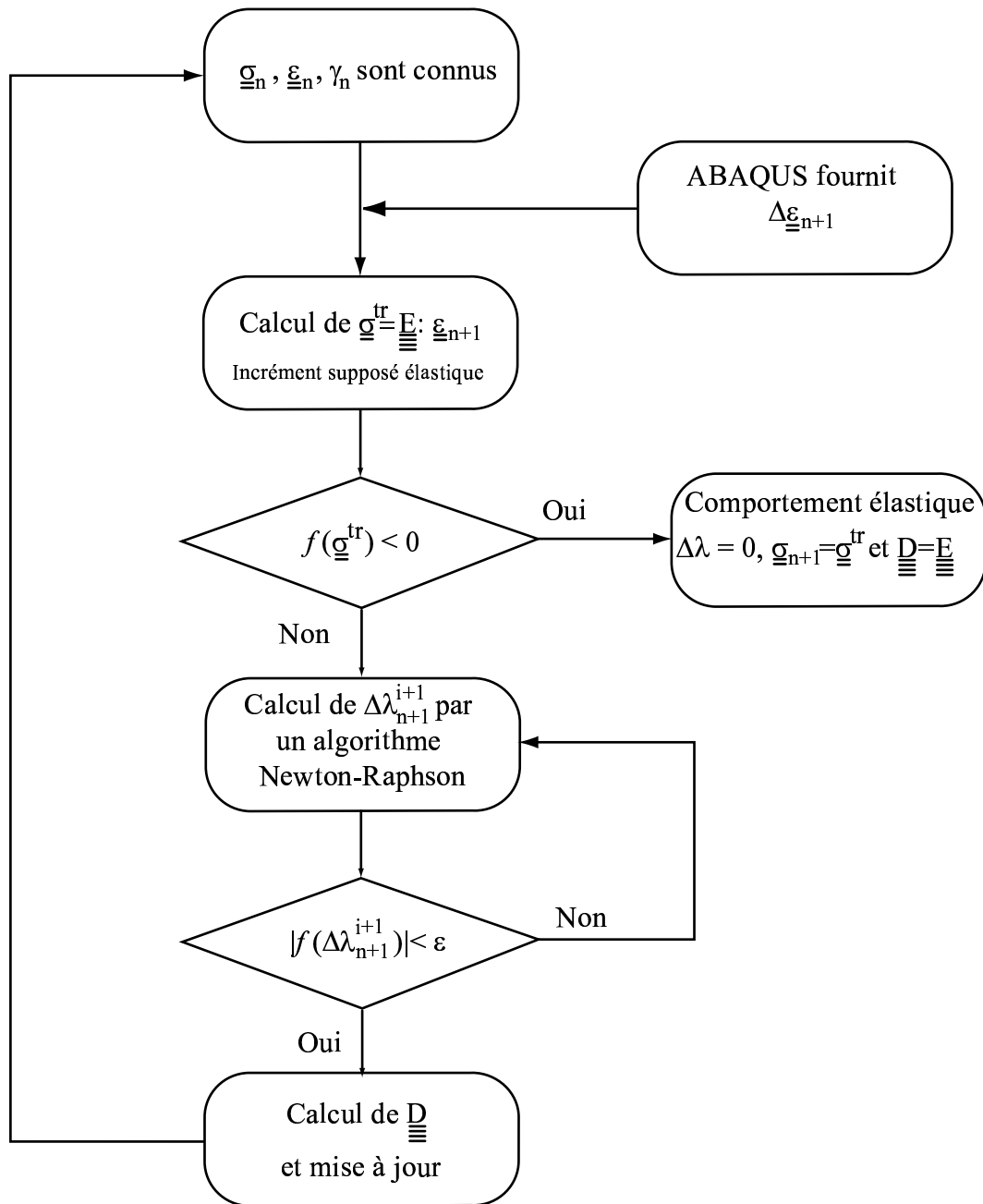


FIG. 8.4 – Représentation schématique de l'algorithme UMAT

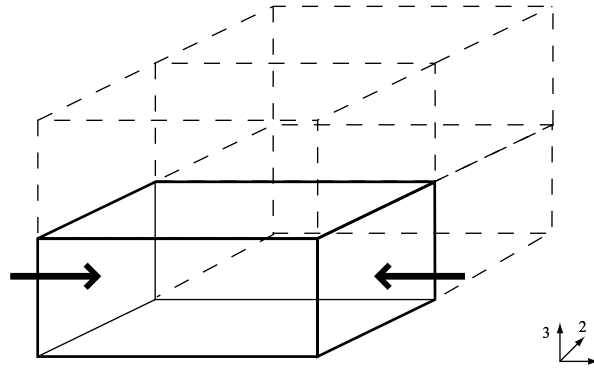


FIG. 8.5 – Maillage et conditions aux limites utilisées pour la validation de la routine UMAT

### (b) Calcul analytique

Compte-tenu de la géométrie de chargement, on peut écrire :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sigma_1 \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_1 \quad (8.4)$$

A la limite d'élasticité, on a :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}^{lim}) = -(1 + \frac{\gamma}{3})\sigma_1^{lim} - \tau_c = 0 \quad (8.5)$$

La contrainte limite de plasticité en compression simple est donc  $\sigma_1^{lim} = -\frac{\tau_c}{1+\frac{\gamma}{3}}$ .

Le tableau 8.1 met en parallèle les valeurs de  $\sigma_1^{lim}$  obtenues par simulation numérique et analytiquement, pour différentes valeurs de  $\gamma_0$ . On constate que les erreurs numériques relatives sont très faibles. Ces résultats valident notre algorithme au moins dans un cas simple.

$\gamma$	$\sigma_1^{lim}$ numérique [GPa]	$\sigma_1^{lim}$ analytique [GPa]	Différence relative
1.5	-9.05	-9.05	0
1.3	-8.208	-8.2081	1.70E-5
1	-6.787	-6.7875	7.37E-5
0.7	-5.137	-5.1365	-9.99E-5
0.4	-3.194	-3.1941	3.683E-5
0.1	-0.8758	-0.87581	7.367E-6
0.01	-0.0902	-0.090199	-7.367E-6

TAB. 8.1 – Comparaison des valeurs de  $\sigma_1^{lim}$  obtenues par simulation numérique et analytiquement pour différentes valeurs de  $\gamma_0$

Si on considère maintenant l'écoulement plastique, la plasticité associée impose

$\underline{\underline{\varepsilon}}^p = \lambda^p \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}}$ . Il apparaît alors que :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^p = \varepsilon_1^p \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_1 + \varepsilon_2^p \underline{e}_2 \otimes \underline{e}_2 + \varepsilon_3^p \underline{e}_3 \otimes \underline{e}_3, \text{ avec } \varepsilon_1^p = -\lambda^p \left(1 + \frac{\gamma}{3}\right) \quad (8.6)$$

$$\varepsilon_2^p = \lambda^p \left(\frac{1}{2} - \frac{\gamma}{3}\right)$$

Le rapport de la déformation de la section sur la déformation longitudinale est alors seulement dépendant de  $\gamma$  et s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_2^p}{\varepsilon_1^p} = -\frac{3 - 2\gamma}{6 + 2\gamma} \quad (8.7)$$

On constate que pour  $\gamma = 1.5$ ,  $\varepsilon_2^p$  est nulle<sup>9</sup>. Cela signifie que, pour cette valeur de  $\gamma$ , en compression uniaxiale, la section de l'échantillon reste la même au cours de l'essai. Pour une valeur plus grande de  $\gamma$ , le rapport est même positif, impliquant qu'en compression simple le matériau subit une striction dans le plan normal à l'axe de compression. Ce dernier résultat est assez contre-intuitif. On peut mitiger cette remarque en constatant que nous considérons ici un matériau plastique parfait, ce qui n'est pas le cas de la silice amorphe. Cependant, en considérant l'érouissage dans le cadre du modèle que nous avons considéré, si  $\gamma_0 > 1.5$ , le matériau, soumis à une compression uniaxiale, subirait pendant une première phase du chargement, une striction dans le plan normal à l'axe de compression.

Le tableau 8.2 met en parallèle les rapports  $\varepsilon_2^p/\varepsilon_1^p$  obtenus par simulation numérique et analytiquement, pour différentes valeurs de  $\gamma$ . On constate que les erreurs numériques relative sont très faibles. Ces résultats valident notre algorithme au moins dans un cas simple.

$\gamma$	$\varepsilon_2^p/\varepsilon_1^p$ numérique	$\varepsilon_2^p/\varepsilon_1^p$ analytique	Différence relative
1.5	-1.21E-08	0	—
1.3	-0.0465116	-0.04651163	-6.00E-07
1	-0.125	-0.125	0.00E+00
0.7	-0.216216	-0.21621622	-1.00E-06
0.4	-0.323529	-0.32352941	-1.27E-06
0.1	-0.451613	-0.4516129	2.14E-07
0.01	-0.495017	-0.49501661	7.85E-07

TAB. 8.2 – Comparaison des rapports  $\varepsilon_2^p/\varepsilon_1^p$  obtenus par simulation numérique et analytiquement, pour différentes valeurs de  $\gamma_0$

### 8.3 Simulation EF d'une indentation

Nous présentons ici les résultats préliminaires obtenus sur quelques simulations d'indentation conique sur un massif de silice amorphe. Par manque de temps, nos résultats

<sup>9</sup>C'est aussi le cas pour  $\alpha=0.6$  dans le cas du modèle de Xin et Lambropoulos.

ne sont que qualitatifs. Ils montrent cependant que la prise en compte d'un écoulement permet d'obtenir des zones densifiées plus en accord avec les résultats expérimentaux.

### 8.3.1 Description du maillage

La simulation par éléments finis d'une indentation est un calcul coûteux en temps de calcul. Plutôt que de réaliser immédiatement une simulation 3D d'une indentation Vickers, nous avons préféré considérer le cas du cône équivalent d'un indent Vickers, i.e. un cône de demi-angle au sommet  $70.3^\circ$ . L'axisymétrie du système nous permet alors d'effectuer un calcul 2D plus rapide. Nous avons utilisé le maillage développé par Bolshakov et Pharr [10], présenté figure 8.6.

L'indenteur est rigide et la pointe du cône est arrondie pour éviter une singularité numérique au début du contact. L'échantillon de verre est modélisé par un cylindre de 1 mm de hauteur et de rayon.

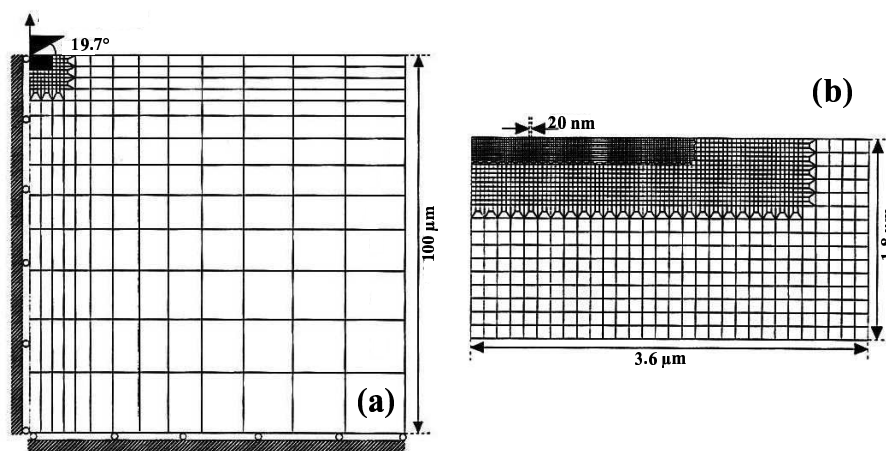


FIG. 8.6 – Représentation du maillage [10] utilisé pour effectuer nos calculs (a). (b) présente un gros plan de la zone située sous l'indenteur.

Le maillage de l'échantillon comprend 5151 éléments CAX4<sup>10</sup>. Le maillage est progressif : il est beaucoup plus raffiné sous la pointe de l'indenteur que loin de celle-ci. On mobilise ainsi la puissance de calcul de ABAQUS là où elle est nécessaire. Les conditions aux limites imposées sont simples : condition d'axisymétrie sur l'axe de révolution qui est aussi l'axe d'indentation, encastrements sur les bords inférieurs et extérieurs, la surface supérieure, quant à elle, est libre. De plus, le contact entre l'indenteur et la surface est sans frottement.

<sup>10</sup>Il s'agit d'éléments axisymétriques à quatre nœuds. Cela mène à un nombre total de 5323 nœuds.



### 8.3.2 Résultats et commentaires

Les résultats obtenus sont assez peu nombreux, la convergence de l'algorithme de calcul étant malheureusement très sensible aux différents paramètres de réglages du modèle. La plupart des calculs ayant convergé ont été faits pour  $\gamma_0$  proche de 1.5 (ce qui correspond au  $\alpha=0.6$  de Lambropoulos).

De plus, une petite erreur s'est glissée dans la programmation de l'écroissage sous la forme d'une confusion entre  $\Delta\rho/\rho$  et  $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P)$ . Ainsi, à la relation (8.2), on a substitué la relation suivante :

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{1 + \frac{\gamma_0}{\tau_c} \left( \frac{A_1}{A_2(Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^P))} - \frac{1}{A_2} \right)^{-\frac{1}{A_3}}} \quad (8.8)$$

L'écroissage pris en compte dans les figures présentées est donc plus faible qu'il aurait dû l'être. Cependant, les résultats obtenus étant, à ce stade, essentiellement qualitatifs, l'impact de cette erreur ne change pas l'analyse des résultats.

#### (a) Courbes de charge-décharge

La figure 8.7 présente les courbes d'indentation obtenues pour les valeurs suivantes de  $\gamma_0$  : 1.2, 1.3, 1.5 et 1.6. La profondeur d'indentation est de 15  $\mu\text{m}$ .

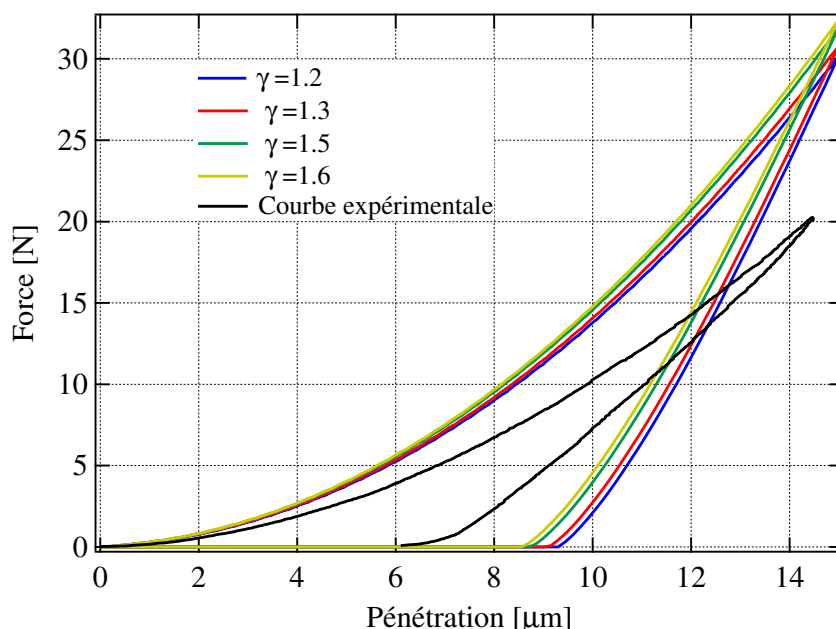


FIG. 8.7 – Courbes d'indentations simulées pour différentes valeurs de  $\gamma$  comparées à une courbe expérimentale.

On vérifie que les courbes ainsi obtenues ne correspondent pas à la courbe expérimentale. De plus, les courbes simulées sont situées au-dessus de la courbe expérimentale. En

fait ce résultat était prévisible compte tenu des valeurs considérées. En effet, on a ici des valeurs de  $\gamma$  qui correspondent, à peu de choses près, à la valeur de  $\alpha$  fournie par Xin et Lambropoulos pour ajuster une courbe charge-décharge. De plus, comme la valeur de  $p_0^Y$  obtenue avec  $\alpha=0.6$  et  $Y=5.43$  GPa est bien de l'ordre de 9 GPa, nos simulations reviennent à prendre le modèle de Xin et Lambropoulos tel quel et à y ajouter un écrouissage. Or, en ajoutant l'écrouissage, on fait en sorte que la limite d'élasticité de la silice amorphe simulée soit toujours plus élevée que celle que l'on obtiendrait avec une loi de comportement sans écrouissage, et ce quelque soit le chemin de chargement considéré. Dans ces conditions la même déformation subie par les deux matériaux, le premier sans écrouissage et le second avec, nécessitera une force appliquée plus importante dans le cas du second. Cela implique que la valeur de  $\gamma$  permettant d'ajuster la loi de comportement avec écrouissage de la silice amorphe sur la courbe charge-décharge obtenue en indentation est plus faible que celle fournie par Xin et Lambropoulos. Ce résultat semble rassurant si on considère la remarque faite précédemment sur les implications de  $\gamma_0 > 1.5$ .

Les débuts de courbes charge-décharge obtenues pour des valeurs de  $\gamma_0$  comprises entre 0.25 et 0.6 semble convenir. Ces résultats sont cependant à considérer avec réserve dans la mesure où les simulations associées n'étaient que fragmentaires.

### (b) Cartes de densification résiduelle

La figure 8.8 présente les cartes de densité obtenues avec les valeurs de  $\gamma_0$  suivantes : 1.2 (a), 1.3 (b), 1.5 (c) et 1.6 (d).

Si les courbes d'isodensification obtenues sont à considérer comme qualitatives (écrouissage inclus de façon erronée), elles montrent cependant bien que l'ajout d'un écrouissage permet d'obtenir une carte de densité résiduelle ayant une apparence plus conforme avec l'expérience (voir figure 7.4). En effet, les modifications faites par rapport à la loi proposée par Xin et Lambropoulos permettent de conserver les dimensions générales de la zone densifiée tout en gardant la zone saturée confinée sous la pointe de l'indenteur, ce qui n'était pas le cas avec le modèle sans écrouissage (voir figure 6.8).

## 8.4 Conclusion

Nous venons de montrer comment l'écrouissage mis en évidence par la caractérisation par microspectroscopie Raman d'échantillons chargés en enclume-diamant pouvait être pris en compte dans le cadre d'une simulation numérique par la méthode des éléments finis. Nous avons de plus décrit un algorithme permettant de réaliser quelques simulations avec ce modèle.

Par manque de temps, les résultats obtenus sont qualitatifs et très limités. Ils indiquent cependant que la prise en compte d'un écrouissage, qui impose évidemment un nouvel ajustement des constantes présentes dans le modèle de Xin et Lambropoulos, permet d'obtenir une zone densifiée dont l'allure générale est plus conforme aux résultats obtenus par cartographie microRaman. Cet axe d'étude semble très prometteur et devra être

---

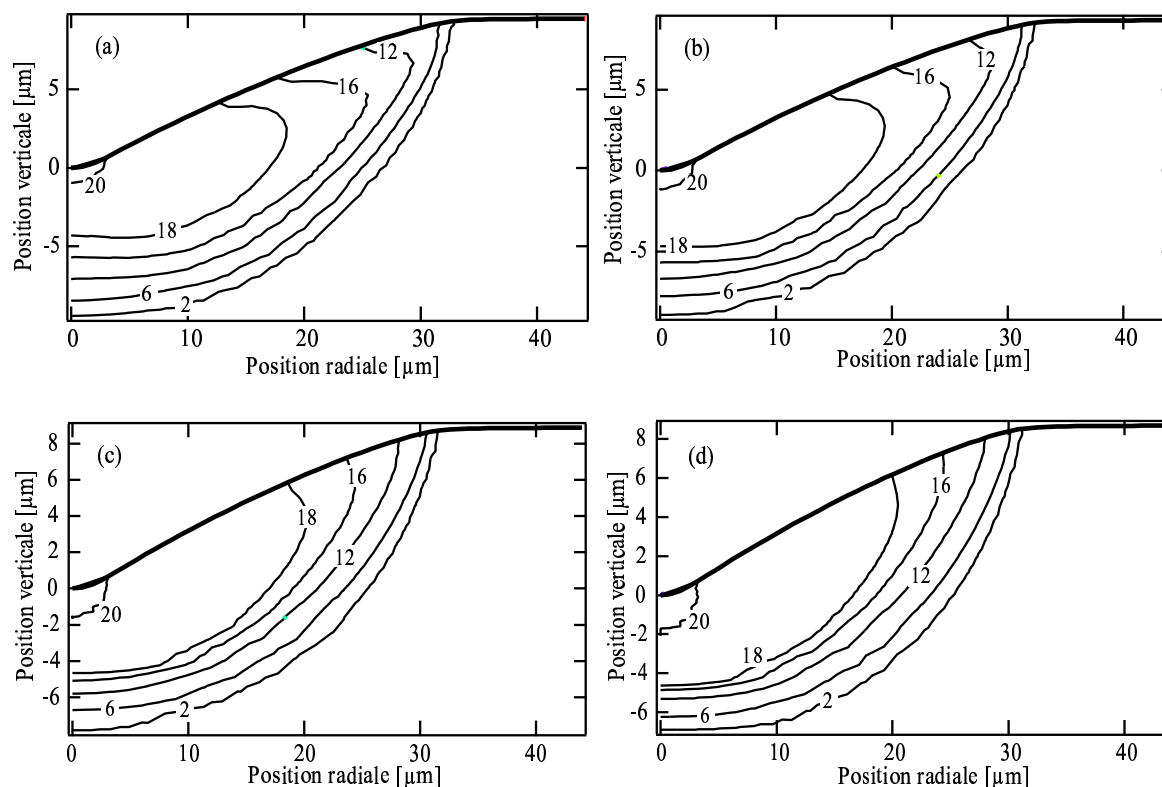


FIG. 8.8 – Cartes simulées de densité obtenues pour  $\gamma_0=1.2$  (a),  $\gamma_0=1.3$  (b),  $\gamma_0=1.5$  (c) et  $\gamma_0=1.6$  (d). Les valeurs de densification sont indiquées en pourcents. On constate que l'ajout de l'écroutissage permet d'obtenir une zone saturée confinée sous la pointe.

poursuivi dans l'avenir.

## Chapitre 9

# Influence de la densification sur le module élastique de la silice

Dans ce court chapitre, nous nous intéressons au suivi de l'évolution du module élastique de la silice au cours de la densification. Nous rappelons quelques éléments bibliographiques sur l'influence de la pression et de la densité de la silice amorphe sur ses propriétés élastiques.

Nous présentons ensuite une étude expérimentale dans laquelle une mesure du module réduit de différents échantillons de silice amorphe de différentes densités est effectuée. Nous en déduisons une corrélation entre le module réduit d'un échantillon de silice amorphe et sa densité.

### 9.1 Propriétés élastiques de la silice amorphe et densification

Le comportement élastique de la silice amorphe est notablement différent de celui de la plupart des autres matériaux. Classiquement, lors d'une compression hydrostatique élastique, du fait de la répulsion interatomique, on s'attend à ce que le module élastique d'un matériau ait plutôt tendance à augmenter. Des mesures de propagation d'ultrasons, effectuées sur des échantillons de silice amorphe soumis à des pressions de quelques gigapascals [127], ont montré que les constantes élastiques de la silice amorphe passaient par un minimum pour une pression de l'ordre de 2.5 GPa (voir figure 9.1). Ce résultat est corroboré qualitativement par les simulations MD de Huang et Kieffer [85, 86].

Outre cet effet, des mesures par spectroscopie Brillouin, effectuées sur de la silice amorphe soumis à des chargements hydrostatiques atteignant respectivement 25 [79] et 57.5 GPa [82], montrent qu'à la fois le module d'incompressibilité (voir figure 9.2) et le coefficient de Poisson de la silice amorphe augmentent lors de la densification irréversible du matériau (voir figure 9.3). Les résultats de MD de Huang et Kieffer [85, 86] confirment là encore qualitativement ces résultats.

---

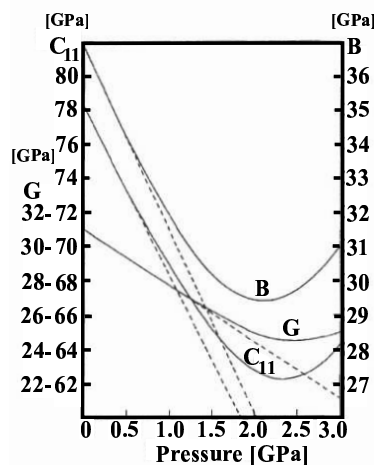


FIG. 9.1 – Evolution du module longitudinal  $C_{11} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ , du module de cisaillement  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$  et du module d'incompressibilité  $B = \frac{E}{3(1-2\nu)}$  de la silice amorphe avec la pression hydrostatique appliquée [127]. On observe un minimum au voisinage de 3 GPa.

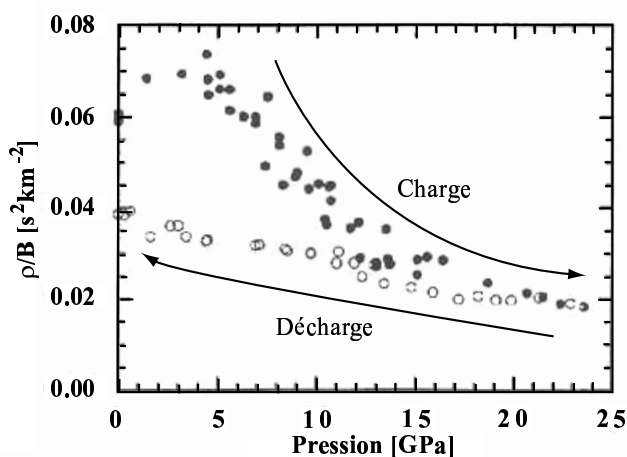


FIG. 9.2 – Evolution du rapport  $\rho/B$  — où  $\rho$  est la densité de la silice amorphe et  $B$  est son module d'incompressibilité — au cours d'un cycle de charge/décharge hydrostatique [79]. Les cercles pleins représentent la charge, les creux représentent la décharge. Si l'échantillon chargé à 25 GPa a subi une densification de 20 %, le module d'incompressibilité de la silice amorphe s'est accru de 80 %.

Pourtant, même si ses propriétés élastiques sont dépendantes de la densification (réversible et irréversible), la silice amorphe constitue le matériau de référence le plus utilisé

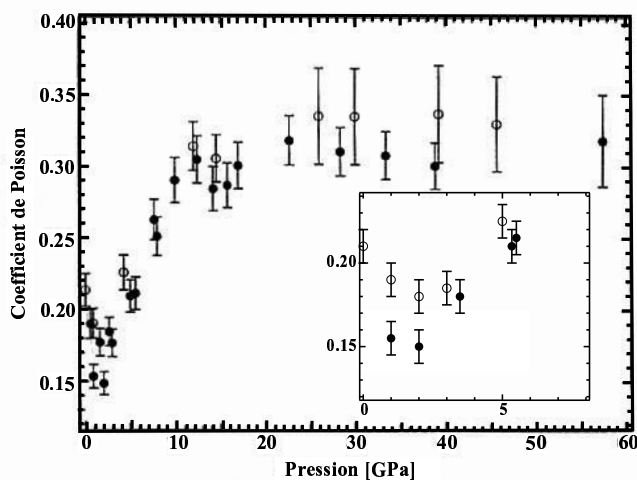


FIG. 9.3 – Evolution du coefficient de Poisson d'un échantillon de silice amorphe au cours d'un cycle de charge/décharge hydrostatique atteignant une pression maximale de 57.5 GPa [82]. Les cercles remplis représentent la charge, les cercles creux la décharge. Le coefficient de Poisson d'un échantillon densifié à saturation — la pression appliquée est supérieure à 25 GPa — atteint une valeur de 0.3. On remarque aussi une légère baisse de  $\nu$  dans la gamme de chargement sur laquelle les coefficients élastiques diminuent.

pour la calibration des pointes de nanoindentation [2]. On peut s'interroger sur ce choix de matériau de référence, surtout si l'on considère les résultats obtenus par Hirao et coll. [128]. En effet, ils mesurent, par indentation sur un échantillon de verre de borate sodé ( $90\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ ) densifié de 10 % dans une presse Belt, une augmentation de 30 % du module de Young.

Nous nous proposons donc d'effectuer des mesures similaires sur des échantillons de silice amorphe, afin de disposer, pour la nuance de silice amorphe que nous utilisons, de données sur l'évolution des propriétés élastiques avec la densification. Ces données pourront être incluses dans la loi de comportement élastoplastique. Outre un raffinement supplémentaire du modèle de comportement, cette prise en compte permettra de vérifier si l'utilisation de silice amorphe comme matériau de calibration pour la nanoindentation est judicieuse.

## 9.2 Evolution du module réduit de la silice amorphe avec sa densité

Nous présentons ici des résultats obtenus par nanoindentation sur des échantillons de silice densifiés à haute pression et à haute température. Les échantillons ont été préparés en collaboration avec Sylvie Le Floch avec le matériel du Laboratoire de Physique de la

Matière Condensée et Nanostructures, CNRS/UCBL-I. La caractérisation des échantillons a été réalisée en collaboration avec Mehdi Firdaouss dans le cadre de son stage de fin d'études.

### 9.2.1 Fabrication d'échantillons densifiés à haute pression et haute température

Sept échantillons de silice amorphe (Saint-Gobain Quartz, IDD) ont été densifiés sous haute pression et haute température dans une presse Belt. Le dispositif expérimental est représenté schématiquement en figure 9.4. Chaque échantillon, un cylindre de  $5.7 \pm 0.1$  mm de haut et de  $3.95 \pm 0.05$  mm de diamètre, est d'abord placé dans une enveloppe de platine afin d'éviter toute interaction chimique avec son environnement. Puis, il est placé dans une capsule de nitrure de bore de façon à isoler l'enveloppe de platine. La capsule est ensuite placée dans un cylindre de graphite qui permet le chauffage de l'échantillon. On comble le cylindre de part et d'autre de la capsule avec deux bouchons de pyrophyllite. Le cylindre de graphite est ensuite glissé dans un tube en pyrophyllite. La pyrophyllite assure que le chargement appliqué sur l'échantillon n'est pas purement uniaxial en retransmettant latéralement une partie de la contrainte<sup>1</sup>.

Le tube de pyrophyllite est alors bouché de part et d'autre à l'aide de plots en acier. Ces plots sont conducteurs et mis en contact avec le cylindre de graphite. Si on applique une tension entre les deux plots métalliques, comme la pyrophyllite et le nitrure de bore sont tous deux isolants, le courant est contraint de circuler au travers du cylindre de graphite, qui s'échauffe par effet Joule. Le contrôle ne se fait pas directement sur la température de chauffe mais sur la puissance dissipée dans le tube de graphite. Un étalonnage du dispositif permet d'évaluer la température à laquelle est chauffé l'échantillon.

Le cylindre de pyrophyllite bouché est ensuite placé dans une ceinture métallique<sup>2</sup>. Le chargement, appliqué par le biais d'un compartiment rempli d'huile dont la pression est contrôlée, est transmise verticalement à l'échantillon.

Les échantillons ont été soumis au cyclage suivant :

- une montée en pression nominale de la presse à une vitesse de 10 bars par minute.
- un chauffage en deux temps : l'augmentation de la puissance dissipée est réalisée à la vitesse de 1W/s jusqu'à 50 W au-dessous de la valeur palier, puis la pente est réduite à 0.5 W/s.
- La température est maintenue puis on effectue une trempe thermique.
- La pression est ensuite relâchée progressivement.

Le tableau 9.1 reprend pour chaque échantillon les paramètres de chargement utilisés.

Après décharge, l'échantillon se retrouve au coeur d'une gangue de pyrophyllite, d'où on est contraint de l'extraire avec un burin. Il faut ensuite retirer l'emballage de platine situé autour de l'échantillon. Cela se fait en limant la périphérie de chacune des deux

---

<sup>1</sup>La pyrophyllite n'est cependant pas un liquide, le chargement n'est donc a priori pas non plus hydrostatique.

<sup>2</sup>D'où le nom de presse Belt.

---

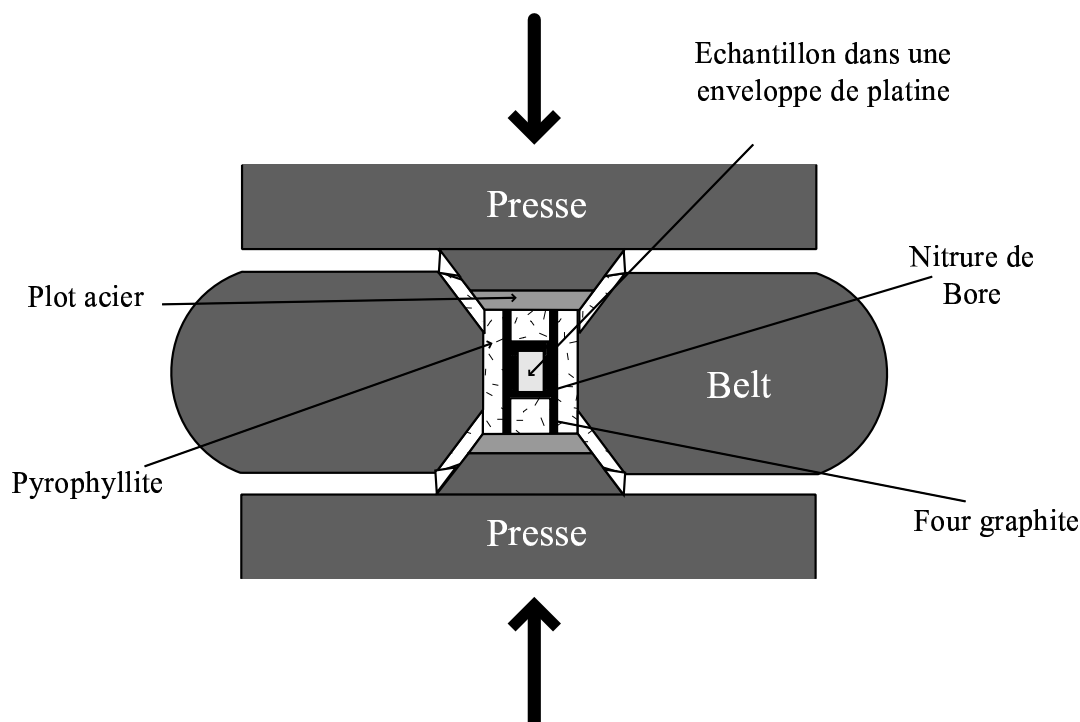


FIG. 9.4 – Représentation schématique du dispositif expérimental mis en place dans une presse Belt.

sections circulaires avant de les retirer avec une pince brucelles. Une fois qu'elles ont été retirées, on lime le cylindre de platine restant autour de l'échantillon selon une de ses génératrices. On peut ainsi retirer ce qui reste de l'enveloppe de platine en la développant.

Les échantillons étaient initialement des cylindres, mais sous l'effet de la contrainte associée à la température, tous se sont brisés en petits disques. On vérifie à l'aide d'un microspectroscopie Raman l'homogénéité de quelques disques en effectuant un profil selon un diamètre. Les spectres Raman obtenus se superposent globalement. On constate cependant la présence de cristallites sur le pourtour des échantillons 1 et 2. Cette observation nous a amené à réduire le temps de maintien de la température dans le cycle de chargement. De cette façon, les échantillons 3 à 7 sont dépourvus de cristallites observables par microspectroscopie Raman.

### 9.2.2 Evaluation de la densité des échantillons

La mesure de la densité macroscopique des échantillons est réalisée par flottation. Cette méthode, classique en minéralogie, consiste à plonger les échantillons dans un liquide de densité connu. Si les échantillons flottent (resp. coulent), ils sont moins denses (resp. plus denses) que le liquide. Lorsqu'ils ne flottent ni ne coulent, alors les échantillons ont la même densité que le liquide. On peut alors adopter deux approches : soit on dispose d'une série de liquides de densités variables qui servent à étalonner la densité des échantillons,



N° Ech.	Pression nominale [MPa]	Pression appliquée [GPa]	Puissance dissipée [W]	Température de chauffe [°C]	Temps de maintien [min]
Ech. 1	25	5	550	750	30
Ech. 2	25	5	500	650	30
Ech. 3	25	5	350	425	10
Ech. 4	18	4	450	500	10
Ech. 5	14	3	450	500	10
Ech. 6	14	3	300	400	10
Ech. 7	18	4	350	425	10

TAB. 9.1 – Conditions de pression et température appliquées aux cylindres de silice dans la presse Belt

soit on utilise un mélange dont on peut faire varier continuellement la densité en changeant les proportions. C'est cette deuxième méthode que nous avons adopté.

Le problème ici consiste à trouver un couple de liquides miscibles respectant les conditions suivantes :

- un liquide dense de densité supérieure à  $2.7 \text{ g.cm}^{-3}$ , afin de pouvoir mesurer la densité d'échantillons de silice amorphe densifiés à saturation.
- un liquide de densité plus faible que  $2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ , afin de pouvoir mesurer la densité des échantillons non-densifiés.

Nous utilisons ici un mélange de tribromométhane<sup>1</sup> ( $\text{CHBr}_3$ ), de densité  $2.8 \text{ g.cm}^{-3}$ , et d'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), de densité  $0.8 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le mode opératoire choisi est le suivant :

- Tous les disques constitutifs d'un échantillon sont mis dans un bécher rempli de bromoforme seul. Compte-tenu de la densité du liquide, tous les échantillons flottent en surface du liquide.
- On rajoute ensuite l'éthanol progressivement en utilisant une burette. Comme l'éthanol est moins dense que le bromoforme, on mélange le contenu du bécher après chaque ajout. On attend la fin des turbulences pour effectuer l'ajout suivant.
- On considère deux mélanges en particulier : celui pour lequel le premier disque quitte la surface et celui pour lequel un seul disque n'a pas encore plongé. Ces deux mélanges déterminent l'intervalle sur lequel la densité de l'échantillon varie. La densité de chacun de ces liquides est mesurée avec un densimètre. L'incertitude de la mesure est de  $\pm 0.005 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Le tableau 9.2 résume les résultats des mesures effectuées sur les échantillons de silice amorphe densifiée sous haute pression et haute température. On vérifie bien que plus un échantillon a été soumis à une pression et à une température élevées, plus sa densification est importante (ainsi l'échantillon 7 est plus densifié que l'échantillon 6). On constate de plus que tous les niveaux de densification obtenus sont compris entre 0 et 20 % de densification, ce qui est en accord avec la littérature. Cependant, on considérera avec une certaine réserve les résultats obtenus sur les échantillons 1 et 2 en raison de la présence de cristallites, dont la densité est a priori plus élevée que celle de la silice amorphe. Il est donc très possible que les valeurs de mesurées par flottation surestiment la densification

<sup>1</sup>Communément appelé bromoforme.

N° Ech.	Densité minimale	Densité maximale	Densification moyenne	Ecart relatif
Ech. 1	2.625	2.650	19.9 %	0.95 %
Ech. 2	2.595	2.610	18.3 %	0.58 %
Ech. 3	2.435	2.500	12.2 %	2.67 %
Ech. 4	2.430	2.480	11.6 %	2.06 %
Ech. 5	2.410	2.460	10.7 %	2.07 %
Ech. 6	2.250	2.280	2.95 %	1.33 %
Ech. 7	2.360	2.400	8.18 %	1.69 %

TAB. 9.2 – Résultats des mesures de densité par flottation sur les échantillons de silice densifiée. Les échantillons 1 et 2 ont légèrement recristallisés. Leurs densifications respectives sont donc potentiellement surévaluées.

réelle de ces échantillons.

### 9.2.3 Caractérisation en nanoindentation des échantillons densifiés

La caractérisation du module élastique des échantillons a été réalisée par nanoindentation. On peut s'interroger sur le choix de cette technique. En effet, on cherche à évaluer l'évolution des propriétés élastiques de la silice amorphe avec la densification. Or, au cours du processus d'indentation la silice amorphe subit une densification. La mesure que nous effectuons tend donc à modifier de façon a priori potentiellement sensible la valeur du paramètre que nous cherchons à mesurer. Néanmoins, comme la densification expérimentée par la silice amorphe sous l'indenteur est plutôt de nature à augmenter la valeur du module élastique mesuré, les mesures effectuées auront simplement tendance, a priori et sans tenir compte d'autres phénomènes (état de surface des échantillons, fissures subsurfaciques, etc.), à surévaluer les modules réduits. Cet effet devrait d'ailleurs s'atténuer à mesure que la densité des échantillons considérés croît.

Une dizaine d'indentations Berkovich de  $2 \mu\text{m}$  de pénétration est effectuée en moyenne sur chaque échantillon. Les indentations sont réalisées dans des zones raisonnablement lisses de la surface des disques. La calibration de la pointe a été effectuée sur un échantillon de verre sodocalcique<sup>4</sup> en utilisant le modèle du cône émoussé. Les données expérimentales sont traitées en utilisant la méthode par décharge et la méthode par mesure continue de la raideur du système. Les résultats obtenus sont présentés figure 9.5.

Considérons un instant les phénomènes venant perturber la mesures. Nous avons déjà discuté de la densification de la silice amorphe sous indenteur qui amène a priori à une surévaluation du module réduit des échantillons les moins densifiés. L'effet de la fissuration subsurfacique est au contraire de diminuer la raideur de l'échantillon et donc conduit à sous-évaluer le module réduit d'un échantillon. Le point important est que la silice

---

<sup>4</sup>De la sorte, on peut réaliser une calibration sur un matériau ayant des propriétés mécaniques proches de celles de la silice amorphe et s'affranchir partiellement de potentiels effets de densification, le verre sodocalcique étant normal.

amorphe est d'autant plus fragile qu'elle est dense. Donc cet effet de sous-estimation est surtout important sur les échantillons les plus densifiés. Quant à l'influence de la rugosité de surface, on s'attend à ce qu'il soit faible en raison de la forte pénétration. Au final, l'effet de ces perturbations est de nature à limiter l'écart de module réduit entre les échantillons les plus et les moins densifiés. L'évolution du module réduit du matériau est donc indéniable malgré une forte variabilité des mesures. On peut réaliser une interpolation linéaire de ces résultats. On obtient alors la relation suivante :

$$E[\text{GPa}] = 73 + 140 \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \quad (9.1)$$

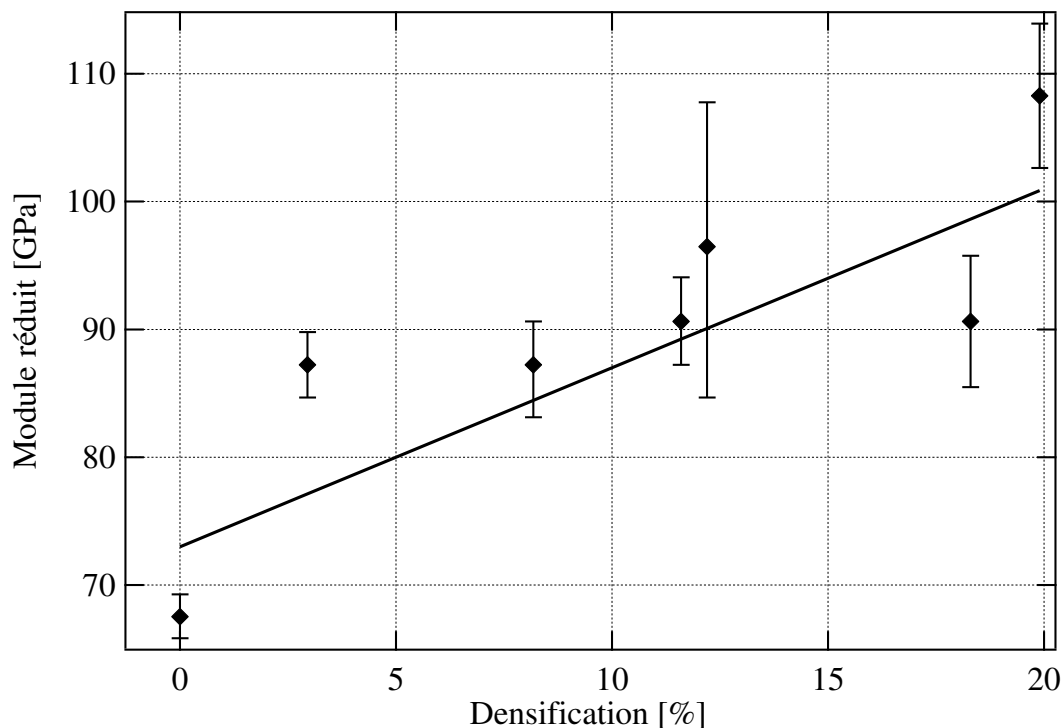


FIG. 9.5 – Evolution du module élastique réduit des échantillons de silice amorphe en fonction de leur densification. On constate que le module réduit croît avec la densification de l'échantillon. Les barres d'incertitudes figurent la dispersion statistique des mesures.

Sur la base des résultats de Polian et Grimsditch [79], présenté figure 9.2, on peut écrire :

$$\frac{\rho_0 B_{sat}}{B_0 \rho_{sat}} \simeq \frac{3}{2} \quad (9.2)$$

Si on suppose que la densification de la silice amorphe saturée est de 20 %, il vient naturellement que :

$$\frac{B_{sat}}{B_0} \simeq 1.8 \quad (9.3)$$

Prenons maintenant en compte les variations de coefficient de Poisson fournies par Zha et coll. [82], voir figure 9.3. En prenant  $\nu_0 = 0.16$  et  $\nu_{sat} = 0.21$ , on aboutit à :

$$\frac{E_{sat}^*}{E_0^*} = \frac{B_{sat} (1 - 2\nu_{sat})(1 - 2\nu_0^2)}{B_0 (1 - 2\nu_0)(1 - 2\nu_{sat}^2)} \simeq 1.57 \quad (9.4)$$

Or, le rapport entre le module réduit mesuré sur l'échantillon le plus densifié et celui mesuré sur l'échantillon de référence est de  $1.6 \pm 0,12$ . On constate donc que, malgré toutes les incertitudes liées au protocole expérimental, les résultats obtenus sont très cohérents, à la fois qualitativement et quantitativement avec les données extraites de la littérature.

## 9.3 Conclusion

Les propriétés élastiques de la silice amorphe sont dépendantes de la densification (élastique et plastique) subie par l'échantillon. Par le biais de mesures de nanoindentation effectuées sur des échantillons de silice amorphe densifiés en presse Belt, nous avons établi une interpolation linéaire entre le module réduit de la silice amorphe et sa densification. Nos résultats sont cohérents avec la littérature tant qualitativement que quantitativement.

Ces résultats souffrent cependant d'une forte dispersion. Il conviendrait d'utiliser un autre protocole expérimental pour obtenir des résultats plus fiables. Une piste qui semble prometteuse consisterait à appliquer le protocole utilisé pour caractériser l'écrouissage de la silice amorphe (voir Chapitre 7) en effectuant successivement une caractérisation des échantillons de silice amorphe par microspectroscopie Raman (pour obtenir la densification de l'échantillon) et par spectroscopie Brillouin (ce qui nous fournirait la variation de coefficient de Poisson et, connaissant la densification, l'augmentation de module élastique).



## Chapitre 10

# Caractérisation du comportement plastique de verres silicosodocalciques

Dans les chapitres 7 et 8, nous avons détaillé un protocole expérimental permettant une caractérisation partielle du comportement plastique de la silice amorphe et une approche numérique par analyse inverse permettant d'en tirer un critère plastique. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'adaptation de cette approche à des verres silicosodocalciques de composition plus complexe.

Nous montrons que nos procédures expérimentales sont intégralement transposables à des verres complexes, sous réserve de disposer d'un indicateur spectroscopique permettant la mesure locale de la densité du matériau. Nous montrons que cet indicateur ne peut pas être le pic de défaut  $D_2$ . Nous proposons l'utilisation d'une sonde structurale telle que l'ion Chrome III comme indicateur spectroscopique. L'idée d'utiliser un ion de transition [129, 130] ou un ion terre-rare [131, 132, 133] comme sonde structurale n'est pas nouvelle. C'est notamment cette technique que Soga et coll. [131] ont utilisé pour étudier l'effet de la densification sur la structure locale autour d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  en solution dans des verres de borate. Plus récemment, Costa et coll. [133] ont employé la même technique pour caractériser, à l'aide de  $\text{Sm}^{2+}$ , des modifications locales du réseau vitreux de verres aluminosilicatés sol-gel. Cependant, comme au chapitre 7, nous prenons un point de vue différent de celui des physiciens du solide en utilisant cette sonde structurale comme une jauge micromécanique de déformation. Notre choix de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  n'est pas exclusif d'autres sondes structurales. Il a été motivé par le fait que l'on trouve facilement dans le commerce des verres silicatés contenant des impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$  (par exemple les bouteilles de vin, de cidre, de bière...).

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Mehdi Firdaouss et Gilles Quérel.

---

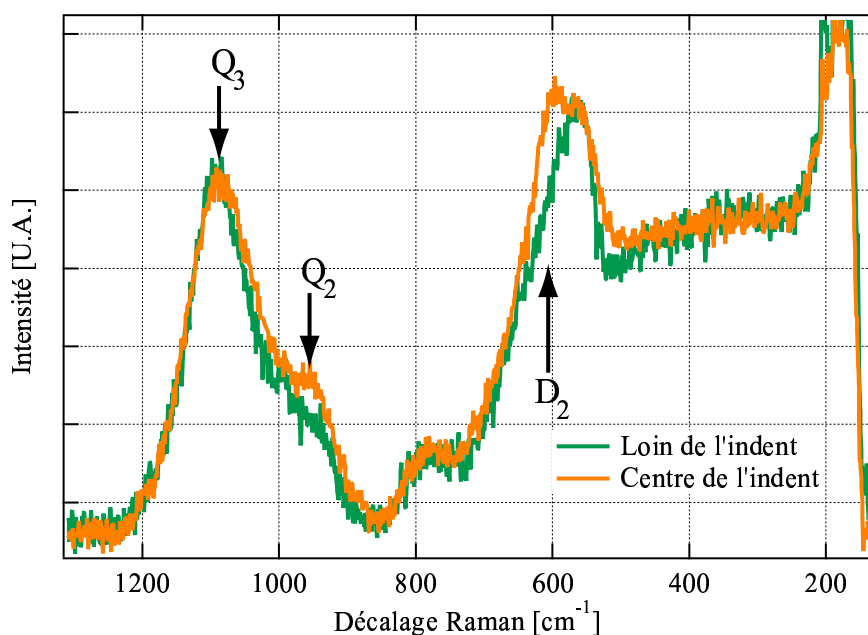


FIG. 10.1 – Spectres Raman obtenus sur la face air d'un verre float loin (vert) et au centre (orange) d'un indent Vickers de 2 kgf.

## 10.1 Caractérisation par microspectroscopie Raman de la densification d'un verre silicosocalcique

### 10.1.1 Verre silicosocalcique densifié et spectroscopie Raman

La figure 10.1 présente deux spectres Raman obtenus sur un échantillon de verre float (Planilux, Saint-Gobain Glass) ayant subi une indentation Vickers de 2 kg sur sa face air. L'un des spectres (vert) a été mesuré loin de l'indent, l'autre (orange), a été mesuré en son centre.

Entre 150 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , on distingue quatre bandes :

- Une large enveloppe est visible entre 250 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . Avec l'augmentation de la densité, elle se décale légèrement vers les forts nombres d'onde et s'aplatit. La littérature ne fournit pas d'interprétation pour cette bande.
- Une première bande importante aux alentours de 550  $\text{cm}^{-1}$ . La dénomination de cette bande varie selon les auteurs. Matson et coll. [134], dans le cadre d'une étude portant sur des verres de silice dopés aux ions alcalins, l'appellent bande à 500  $\text{cm}^{-1}$  et l'attribuent à une vibration collective délocalisée impliquant à la fois des oxygènes pontants et non-pontants. Dans le cas d'un verre float, Mc Millan et coll. [135] parlent de la bande à 541  $\text{cm}^{-1}$  et l'attribuent aux seuls oxygènes pontants. Quoi qu'il en soit, cette bande est au moins partiellement représentative du degré de polymérisation du verre. Cette bande se décale vers les forts nombres d'ondes lorsque la densité augmente. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de l'in-

tensité d'une bande située aux alentours de  $600\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est interprété par Sharma et coll. [136] et Matson et coll. [134] comme un équivalent du pic  $D_2$  de la silice amorphe.

- On distingue un coude aux alentours de  $780\text{ cm}^{-1}$ . Il est interprété [134] comme étant une persistance de la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  de la silice. Son évolution avec l'augmentation de la densité n'est pas triviale.
- On observe une dernière bande située entre  $800$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Une observation plus attentive permet de distinguer deux épaulements à  $900$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Mc Millan et coll. [135] en référencent un troisième vers  $850\text{ cm}^{-1}$ . Cela permet d'effectuer une déconvolution de la bande en la somme de 4 pics situés respectivement à  $950$ ,  $1030$ ,  $1100$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$  environ. Dans leur étude sur les verres alcalins, Matson et coll. [134] attribuent les pics à  $1100\text{ cm}^{-1}$  et à  $950\text{ cm}^{-1}$  à des vibrations d'élongations des oxygènes non-pontants<sup>1</sup> des espèces  $Q_3$  et  $Q_2$  du réseau vitreux (voir figure 10.2). Avec l'augmentation de la densité, l'intensité relative du pic  $Q_2$  croît alors que celle du pic  $Q_3$  décroît. Bien que l'intensité relative d'un pic ne soit pas simplement corrélable à la population d'oscillateurs associés, cette variation d'intensité des pics attribués à  $Q_2$  et  $Q_3$  semble indiquer une dépolymérisation du verre.

### 10.1.2 Verre silicosodocalcique et micro-jauge Raman

Comme précédemment dans le cas du verre de silice, nous cherchons à utiliser comme sonde de densité locale une ou plusieurs des bandes du spectre Raman du verre silicosodocalcique considéré. Comme dans le cas précédent, si on commence à éliminer les bandes dont l'interprétation est partielle ou controversée, il reste deux groupes :

- la bande  $D_2$  qui apparaît superposée à la bande à  $500\text{ cm}^{-1}$ .
- les bandes associées à  $Q_3$  et  $Q_2$ .

Cependant, si la composante en cisaillement de la déformation plastique n'a pas d'influence sur le mode de vibration associé à la respiration des anneaux à 3 tétraèdres, ce n'est a priori pas le cas pour les oxygènes non-pontants. Nous sommes donc contraints de nous limiter au décalage du pic  $D_2$ . Se pose alors le problème de la position initiale du pic  $D_2$ . En effet, en raison de l'intensité de la bande à  $500\text{ cm}^{-1}$ , il est très difficile de déconvoluer la bande  $D_2$  dès lors qu'on n'a pas une densification importante. Donc, la bande  $D_2$  peut au mieux nous apporter une information qualitative nous permettant de comparer le degré de densification de deux échantillons de même composition.

Le spectre Raman du verre silicosodocalcique considéré est donc inexploitable pour obtenir une cartographie de densification quantitative. Il nous faut utiliser une autre méthode de caractérisation locale permettant une résolution locale à l'échelle du micron.

---

<sup>1</sup>La structure des verres de composition chimique complexe est très proche de celle du verre de silice. En fait l'ajout de composés alcalins ou alcalinoterreux au réseau vitreux a pour effet de casser des liaisons Si-O-Si entre tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Cela entraîne l'apparition d'oxygènes reliés à un seul atome de silicium : ils sont appelés oxygènes non-pontants. On peut alors classer les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  en cinq catégories, notées  $Q_n$ , en fonction de leur nombre  $n$  d'oxygènes pontants.

---



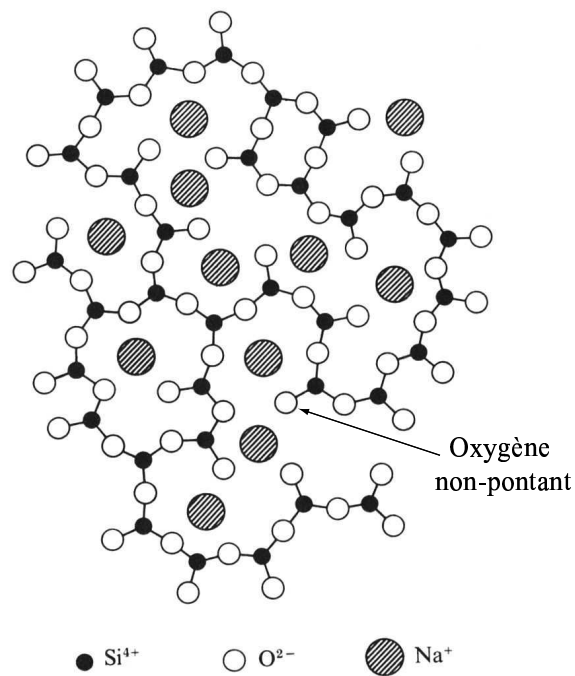


FIG. 10.2 – Représentation schématique [50] de la structure microscopique d'un verre sodique. On retrouve le réseau continu aléatoire de la silice amorphe (figure 6.10(c)). L'addition d'ions modificateurs (ici Na<sup>+</sup>) induit la dépolymérisation du réseau par formation d'oxygène non-pontants assurant l'électronéutralité du verre.

## 10.2 Verre silicosodocalcique densifié et luminescence de l'ion Chrome III

Nous montrons ici que la luminescence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  présent en tant qu'impureté permet de définir une jauge micrométrique à même de se substituer, dans le cas des verres silicosodocalciques, au décalage du pic de défaut  $\text{D}_2$  utilisé dans la silice amorphe. Cette nouvelle jauge permet de transposer à n'importe quel verre silicaté la méthode appliquée pour déterminer la loi de comportement de la silice amorphe.

### 10.2.1 Rappels sur le phénomène de luminescence

#### (a) Bref rappel de physique du solide

La physique quantique associe à chaque électron d'un atome un vecteur propre caractérisant son état. Ce vecteur est décrit par quatre nombres quantiques :

- Le nombre quantique principal,  $n$ , qui caractérise la taille de l'orbitale et son énergie. C'est un entier non-nul.
- Le nombre quantique azimutal,  $\ell$ , qui caractérise la forme de l'orbitale. C'est un entier compris entre 0 et  $n - 1$ .
- Le nombre quantique magnétique,  $m$ , qui caractérise l'orientation spatiale de l'orbitale. C'est un entier compris entre  $-\ell$  et  $\ell$ .
- Le nombre de spin,  $m_S$ , qui caractérise le spin de l'électron. Il est égal à  $\pm 1/2$ .

Les ions de transition ont en commun d'avoir leurs électrons superficiels situés sur des orbitales d (caractérisées par un nombre azimutal  $\ell = 2$ ). Comme alors le nombre  $m$  associé peut prendre cinq valeurs distinctes ( $\{-2; -1; 0; 1; 2\}$ ), il existe cinq orbitales d différentes. Elles peuvent être divisées en 2 groupes,  $t_{2g}$  et  $e_g$ , selon leurs symétries<sup>2</sup> (Voir figure 10.3). Ces cinq orbitales sont de même énergie en l'absence de tout champ extérieur<sup>3</sup>.

Considérons un ion présent à l'état d'impureté dans un cristal. La présence d'autres atomes dans son environnement induit une interaction appelée "champ cristallin", qui peut être octaédrique ou tétraédrique selon la structure du cristal. Ce champ a pour effet de lever en partie la dégénérescence sur les niveaux d. Ainsi, un champ octaédrique stabilise<sup>4</sup> les orbitales  $t_{2g}$  et déstabilise les orbitales  $e_g$ , alors qu'un champ tétraédrique a l'effet inverse. L'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des électrons se répercute sur les niveaux d'énergie de l'ion, dont il modifie les niveaux d'énergie. Cette variation sous l'effet du champ cristallin a été calculée par Tanabe et Sugano [137] et représentée sous la forme de diagramme, dans un grand nombre de cas. La figure 10.4 présente le diagramme Tanabe-Sugano de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  soumis à un champ octaédrique. Ce diagramme

---

<sup>2</sup>Les orbitales  $e_g$  sont selon les axes du repère alors que les orbitales  $t_{2g}$  sont à  $45^\circ$  de ces axes.

<sup>3</sup>On parle d'orbitales dégénérées.

<sup>4</sup>Stabiliser un niveau d'énergie revient à réduire son énergie, le déstabiliser à augmenter cette énergie.

---

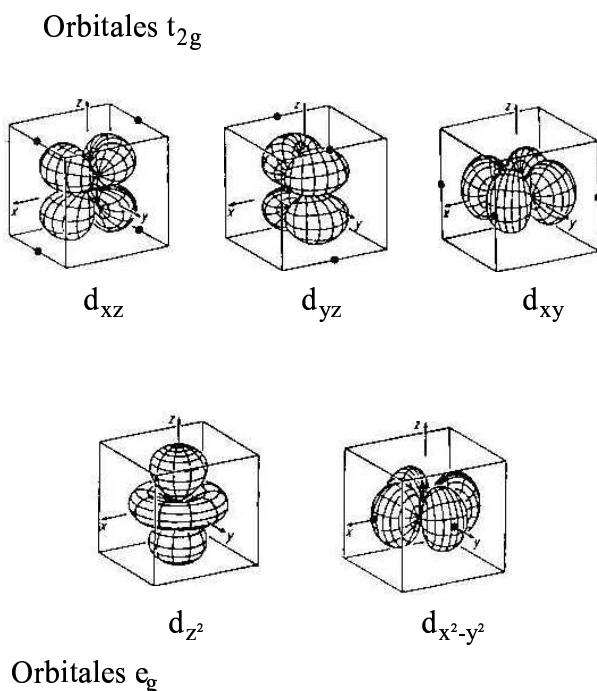


FIG. 10.3 – Représentation schématique des cinq orbitales d.

présente en abscisse l'intensité  $Dq$  du champ cristallin<sup>5</sup> et en ordonnée l'énergie  $E$  des niveaux d'énergie. Les deux axes sont adimensionnés par le paramètre  $B$  qui quantifie la covalence des liaisons atomiques de  $\text{Cr}^{3+}$  avec son environnement.

### (b) L'ion $\text{Cr}^{3+}$ : une sonde structurale

Les niveaux d'énergie de l'ion, tels que présentés par la figure 10.4, donnent lieu à des phénomènes de luminescence. Suite à l'absorption d'un photon, l'énergie globale de l'ion va augmenter. Pour revenir à son état fondamental, l'ion excité va dissiper son énergie par différents processus radiatifs ou non. L'un de ces processus consiste en l'émission d'un photon permettant à l'ion de passer de son premier état excité<sup>6</sup> à son état fondamental : c'est le phénomène de luminescence.

Si une variation du champ cristallin induit une variation des niveaux d'énergie de l'ion considéré, alors la fréquence des photons émis par luminescence varie elle aussi. C'est le principe qui préside à l'utilisation du rubis comme indicateur de pression dans les expériences de chargement en enclume diamant. Le rubis est un cristal d'alumine contenant des impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$  en site octaédrique. Lorsque le rubis subit une compression, la taille du site occupé par l'ion Chrome III diminue, les atomes situés aux sommets de l'octaèdre

<sup>5</sup>Plus précisément,  $Dq$  est égal à un dixième de la valeur du gap qui s'établit entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  sous l'effet du champ cristallin.

<sup>6</sup>Il s'agit de l'état excité de plus basse énergie. Dans le cas de la figure 10.4, il s'agit de l'état  ${}^2E$  ou  ${}^4T_2$  selon la valeur de  $Dq/B$ .

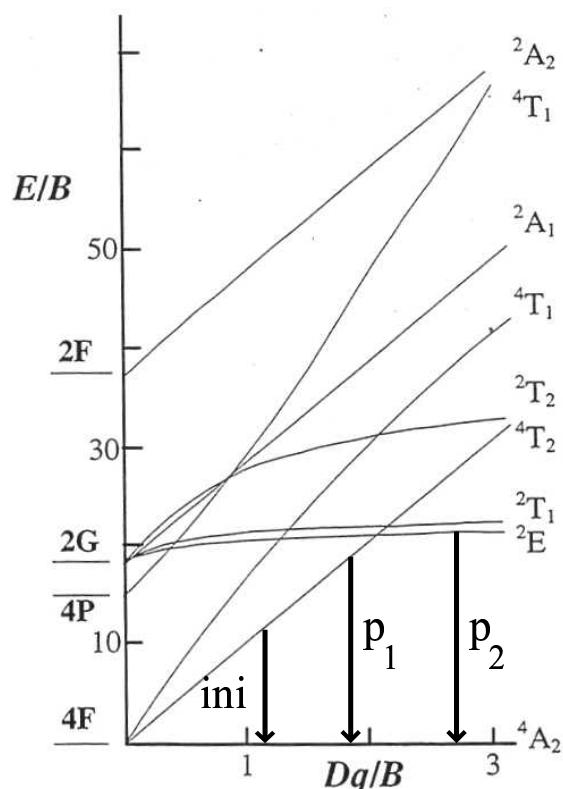


FIG. 10.4 – Diagramme de Tanabe et Sugano pour l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique. Lorsque l'on applique une pression hydrostatique  $p_1$  sur un cristal contenant l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ , l'effet du champ cristallin s'accroît à mesure que les voisins de l'ion se rapprochent de lui, ce qui induit une modification des niveaux d'énergie. Sous l'effet d'une pression  $p_2$  suffisamment élevée, la transition associée à la luminescence peut même changer.

se rapprochent, leur influence se fait plus sentir, le champ cristallin devient alors plus intense, et le pic se déplace vers les hautes fréquences à mesure que l'énergie du niveau  $^2\text{E}$  augmente.

On voit donc que le spectre de luminescence du Chrome III constitue, dans un environnement cristallin, une sonde classique de la pression appliquée au matériau, et donc indirectement de sa densité. C'est cette sonde que nous allons utiliser pour pallier le fait que le décalage de la bande  $\text{D}_2$  ne soit plus exploitable.

### 10.2.2 Luminescence de l'ion Chrome III en solution dans un verre complexe

La figure 10.5 présente deux spectres de luminescence obtenus sur un échantillon de verre de bouteille (verre silicosodocalcique contenant quelques centaines de ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ ) :

- Le premier (en trait plein) est un spectre de luminescence obtenu sur l'échantillon en l'absence de tout traitement.

- Le second (en pointillés) est obtenu sur le même échantillon mais au centre d'un indent Vickers de 2 kgf.

Entre 12163 et 14924  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre de luminescence de  $\text{Cr}^{3+}$  se compose de deux bandes : une bande large centrée aux environs de 12800  $\text{cm}^{-1}$  et une seconde, centrée vers 14550  $\text{cm}^{-1}$ , qui forme un épaulement sur la première bande. D'après différents auteurs [129, 130, 138, 139] ces deux bandes correspondent respectivement aux transitions  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  et  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . La coexistence de ces deux transitions à l'état vitreux indique l'existence d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  en sites octaédriques dans le réseau silicaté [139], mais avec une très large distribution de l'intensité de l'interaction locale assimilable au champ cristallin.

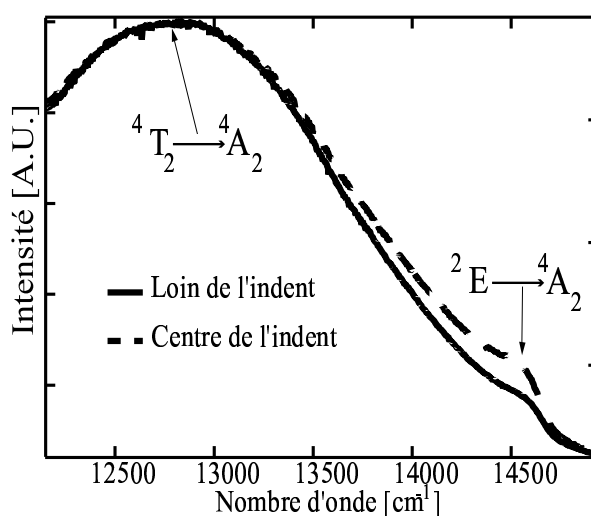


FIG. 10.5 – Spectre de luminescence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  en solution dans un verre silicosodocalcique. Le trait plein figure le spectre obtenu dans une zone non modifiée de l'échantillon, alors que le second (pointillés) a été obtenu au centre d'un indent Vickers de 2 kgf (dont on peut supposer qu'il correspond au même échantillon à la densité de saturation).

Si nous considérons le diagramme de Tanabe et Sugano de  $\text{Cr}^{3+}$  en site octaédrique (figure 10.4), nous constatons que l'énergie du niveau  ${}^4\text{T}_2$  croise celle du niveau  ${}^2\text{E}$  pour une valeur de  $Dq/B \simeq 2$ . On peut diviser diagramme de Tanabe et Sugano en deux parties. Quand  $Dq/B < 2$ ,  ${}^4\text{T}_2$  est le premier niveau excité, la transition associée à l'émission de fluorescence est donc  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . Au contraire, lorsque  $Dq/B > 2$ , la transition est  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ .

Des expériences menées en cellule enclume-diamant [129] ont montré que, lorsque  $\text{Cr}^{3+}$  est en solution dans un verre silicosodocalcique soumis à une compression hydrostatique, la bande  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  de son spectre de luminescence présente deux changements principaux : son intensité augmente relativement à celle de la bande  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  et elle se décale vers les basses fréquences. Ces deux phénomènes ont été interprétés comme dus à une compression locale des sites octaédriques occupés par les ions  $\text{Cr}^{3+}$  [130]. En effet, l'application d'une pression hydrostatique sur les sites occupés par le chrome tend à augmenter l'effet du champ cristallin, ce qui résulte en une valeur plus importante de  $Dq/B$ .

Considérons alors un site occupé par un ion  $\text{Cr}^{3+}$ . Supposons qu'initialement, le champ cristallin du site qu'il occupe est tel que  $Dq/B = 1.8$ . Sa contribution au spectre de luminescence de l'échantillon sera constitué par l'émission d'un photon associé à une transition  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . En appliquant une pression hydrostatique croissante,  $Dq/B$  augmente. Quand  $Dq/B$  atteint 2, la transition associée à la fluorescence du site devient  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ , à cause du croisement des niveaux d'énergie. Cette transition résulte alors en une augmentation de l'intensité de la bande associée aux transitions  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  par rapport à celle associée aux transitions  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . Quant au décalage assez surprenant vers les basses fréquences<sup>7</sup> il est dû au fait que les sites qui franchissent le croisement des niveaux d'énergie constituent un apport important de sites de faible énergie à la population des sites associés aux transitions  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . Cet apport "massif" de sites de faible énergie a pour effet de décaler le centre de la distribution vers les basses fréquences<sup>8</sup>.

## 10.3 Cartographie avec l'ion Chrome III de la densification résiduelle dans des échantillons de verre de bouteille indentés

Nous utilisons ici les propriétés de la bande associée à la transition  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ , que nous venons de rappeler, pour caractériser la densification résiduelle après indentation pour des verres silicosodocalciques complexes.

### 10.3.1 Protocole expérimental

Nos échantillons ont été fabriqués à partir de deux bouteilles de verre commercial, dont la composition est détaillée dans le tableau 10.1. Ces bouteilles ont été fondues, coulées et pressées en deux disques. Deux plaques de  $8 \times 8 \times 0.5 \text{ cm}^3$  ont été découpées dans ces disques puis polies et recuites selon une procédure standard, afin de relaxer les contraintes résiduelles dues au polissage.

Ech.	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
A	70.5 %	12.3 %	10.4 %	2.0 %	2.3 %	890 ppm	440 ppm	220 ppm
B	71.6 %	12.4 %	10.9 %	1.4 %	2.1 %	700 ppm	320 ppm	200 ppm

TAB. 10.1 – Compositions des échantillons utilisés dans cette étude. Les deux sont des verres de bouteilles commerciaux.  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SO}_3$  sont aussi présents à l'état de traces.

---

<sup>7</sup>En effet, comme les énergies des niveaux  ${}^4\text{T}_2$  et  ${}^2\text{E}$  sont croissantes avec l'intensité du champ cristallin, on s'attendrait intuitivement à un décalage vers les hautes fréquences.

<sup>8</sup>On peut faire un parallèle avec une casserole d'eau tiède posée sur une plaque chauffante allumée. Si on ajoute une grande quantité d'eau froide dans la casserole, la quantité globale d'eau qu'elle contient augmente — augmentation de l'intensité relative de la bande associée à la transition  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . Par contre, la température de l'eau diminue —décalage de la bande vers les basses fréquences— même si la plaque chauffante a globalement apporté de l'énergie à l'eau.

---

Nous avons utilisé un dispositif de microspectroscopie Raman Almega (ThermoNicolet), incluant un laser Nd :YVO<sub>4</sub> de longueur d'onde 532 nm. Le laser a été focalisé en surface de l'échantillon au travers d'un objectif  $\times 100$  et le dispositif confocal a été utilisé, réduisant le volume sondé à une zone de  $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ . Nous avons réalisé la cartographie de deux vues de dessus pour l'échantillon A. Pour l'échantillon B, nous n'avons réalisé qu'une cartographie de la surface.

Le protocole de cartographie a été sensiblement le même que dans le cas des échantillons de silice amorphe, à ceci près que le temps d'accumulation était cette fois de 1 s. Ce temps d'acquisition, considérablement plus faible que les 900 s nécessaires pour obtenir un point de la cartographie Raman, constitue un intérêt certain de l'utilisation d'une sonde structurale comme indicateur de densité.

### 10.3.2 Résultats

En utilisant la position et l'amplitude relative<sup>9</sup> de la bande associée à la transition  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ , nous accédons à une évaluation de la déformation du volume des sites de Cr<sup>3+</sup>. Nous obtenons ces deux paramètres en appliquant la déconvolution suivante (voir figure 10.6) : le côté haute fréquence de la bande associée à  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  est ajustée avec une gaussienne, fournissant ainsi une bonne estimation de l'amplitude de la bande. Cette gaussienne est ensuite soustraite au spectre. La bande  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  ainsi obtenue est ajustée avec une distribution Pearson IV<sup>10</sup>, afin d'obtenir l'amplitude de la bande et sa position. On en tire les cartographies présentées en figure 10.7.

## 10.4 Interprétation

### 10.4.1 Considérations sur les courbes iso-indicateur

Nous constatons que, pour les deux indicateurs et les deux échantillons, les résultats sont cohérents entre eux et avec l'hypothèse que la densification est maximale au centre de l'indent : plus les points de mesure sont proches du centre de l'indent, plus la bande associée à la transition  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  se décale vers les basses fréquences et possède une intensité relative plus importante. De plus, les lignes obtenues vérifient bien les symétries de l'indenteur (aux erreurs de positionnement près). Enfin, nous constatons que la différence entre la direction définie par la diagonale de la pyramide Vickers et la hauteur des faces pyramidales est bien moindre que dans le cas de la silice amorphe [118]. Cela conduit à

<sup>9</sup>Ici comme dans le cas de la silice amorphe, un rapport d'amplitude ne suffit pas à quantifier un rapport d'intensité. Ce second marqueur est donc une fois de plus indicatif.

<sup>10</sup>La distribution Pearson IV s'exprime comme suit :

$$f(x) = k \left[ 1 + \left( \frac{x-L}{a} \right)^2 \right]^{-m} e^{-n \arctan\left(\frac{x-L}{a}\right)}$$

Elle est utilisée dans la littérature [129, 130] pour ajuster la bande associée à la transition  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ .

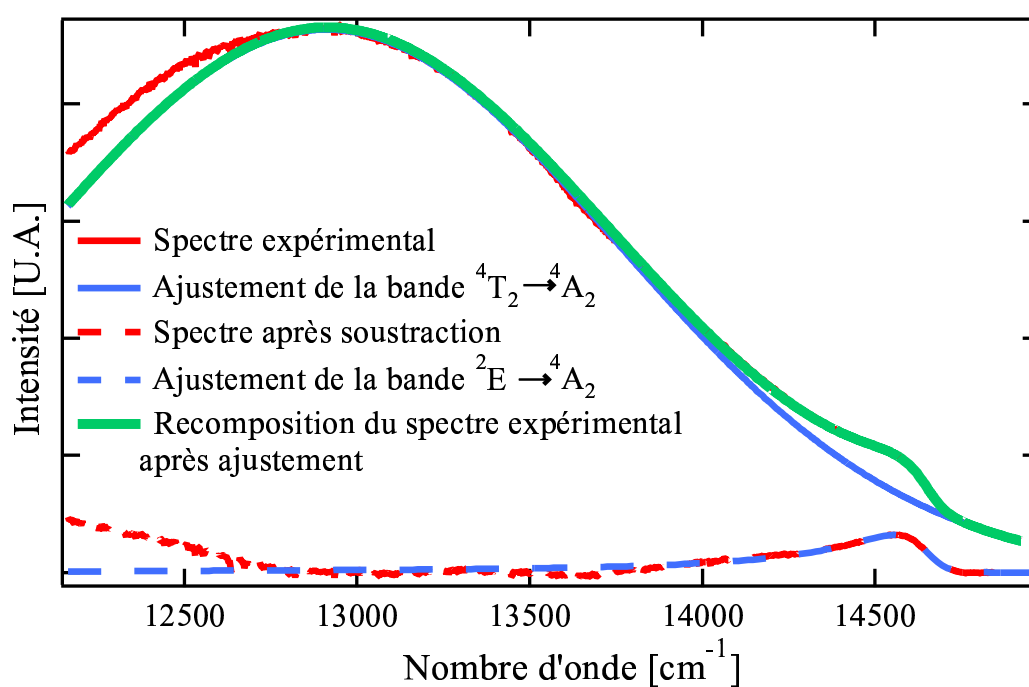


FIG. 10.6 – Illustration dans un cas particulier de la méthode utilisée pour déconvoluer les spectres de luminescence de Cr<sup>3+</sup>. La partie haute fréquence de la bande  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  est ajustée par une gaussienne (trait plein bleu). Par soustraction, on obtient la courbe en pointillés rouges correspondant à la bande  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ . Elle est ajustée par une distribution Pearson IV (pointillés bleue). La courbe somme des deux ajustements (trait plein vert) se superpose bien avec le spectre expérimental (trait plein rouge).



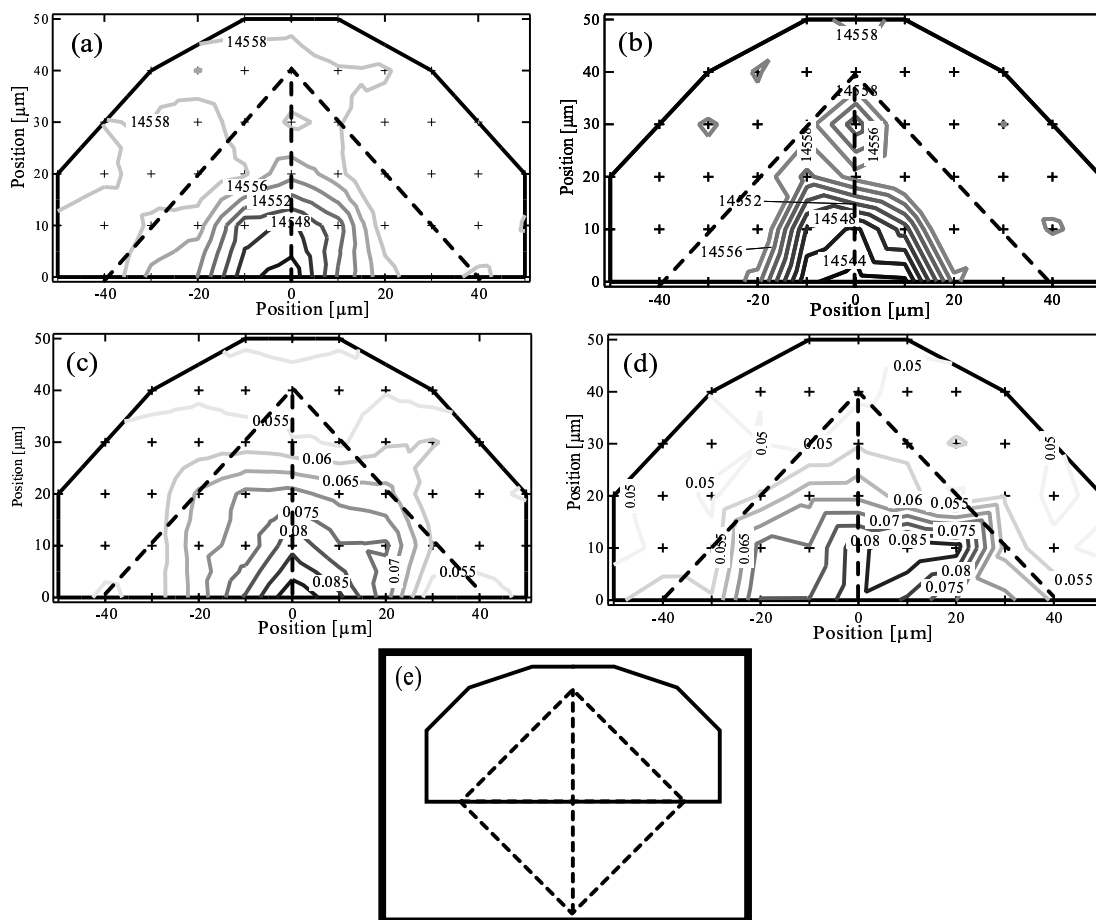


FIG. 10.7 – Cartes donnant l'évolution de la position (resp. de l'amplitude relative) de la bande  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  pour la moitié de la vue de dessus de la zone indentée sur l'échantillon A (a) et l'échantillon B (b) (resp. (c) et (d)). Les pointillés représentent les limites de la zone indentée sur chaque échantillon. Le centre de l'indent sert de référence pour les positions. Les traits gras pleins représentent les limites de la zone cartographiée (e). Les croix noires représentent les points où des spectres de luminescence ont été mesurés. Les lignes grisées figurent les différentes lignes isocritère. Les valeurs numériques sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  pour le critère de position et sont sans dimension dans le cas du rapport d'amplitude.

des lignes d'isodensité ayant une forme plus régulière et arrondie que dans le cas de la silice amorphe (voir figure 10.8). Ce résultat est cohérent avec le fait que la silice amorphe est plus anormale que les verres silicosodocalciques de bouteille. En effet, les observations optiques de Hagan et Van der Zwaag [62], comme la modélisation proposée par Yoffe [120], indiquent que la zone de densification attendue pour les verres de bouteilles doit être plus régulière et sphérique. Ce résultat renforce le caractère hautement discriminant de la cartographie des champs de densité comme donnée expérimentale test dans le cadre de l'ajustement d'un critère plastique pour un verre silicaté par analyse inverse.

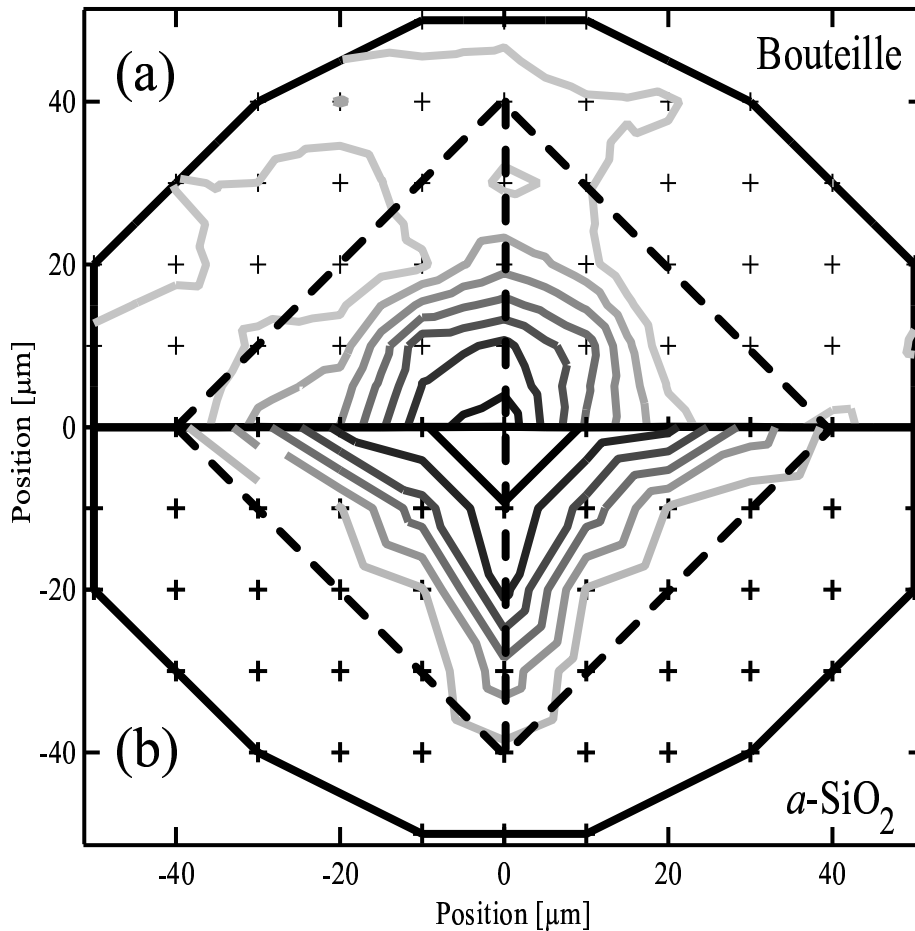


FIG. 10.8 – Carte isodensité de la vue de dessus de la zone densifiée obtenues sur l'échantillon A (a) et sur la silice amorphe (b). Les lignes isodensités obtenues pour la silice amorphe (b) marquent bien plus la différence entre diagonales et hauteur des faces de la pyramide que le verre plus “normal” (a).

### 10.4.2 Conversion des cartes isocritère en cartes de densité

Il est possible d'obtenir une évaluation quantitative grossière de la densification à partir des cartes présentées plus haut pour réaliser une carte de densification. En effet, dans les travaux de Quérel [130], le décalage de la bande  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  est corrélé à la pression hydrostatique moyenne appliquée sur différents échantillons de compositions modèles.

Posons  $\alpha$  le décalage de la bande par unité de pression hydrostatique appliquée et  $B_g(\rho)$  le module d'incompressibilité du matériau considéré. Sous l'hypothèse que l'effet des contraintes de cisaillement sur la position de la bande  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  est négligeable et que le module élastique du matériau est constant lors de sa compression élastique, nous pouvons exprimer la densification du matériau  $\Delta V/V$  en fonction du décalage expérimental  $\Delta\nu$  de

la bande comme suit :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{B} \frac{\Delta \nu}{\alpha} \quad (10.1)$$

Dans le cas du verre silicosodocalcique modèle 60%-SiO<sub>2</sub>-20%-Na<sub>2</sub>O-20%-CaO, qui est la composition la plus proche de celle utilisée,  $\alpha$  vaut environ  $-12.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Nous pouvons évaluer grossièrement  $B$  à 39 GPa<sup>10</sup>. En utilisant ces valeurs avec l'équation (10.1), nous obtenons les cartes présentés en figure 10.9. Nous remarquons que la densification maximale obtenue pour nos échantillons est d'environ 3 à 4%. Ces valeurs semblent raisonnables étant donné que ces deux verres sont considérés "normaux". On remarque aussi que le verre le moins modifié (échantillon B) est celui pour lequel on obtient la plus grande densification, ce qui est cohérent avec l'idée que moins un verre silicaté est modifié, moins il est dense et donc plus il est censé exhiber un comportement anormal.

## 10.5 Conclusion

Ce travail préliminaire nous a permis de montrer comment l'utilisation d'une sonde structurale telle que Cr<sup>3+</sup> rend possible la cartographie locale de la densité, à la base de l'identification d'une loi de comportement, pour des verres silicatés plus complexes. De même, il est également possible de réaliser une évaluation de l'écroûissage dans ces verres par une méthode semblable à celle décrite au chapitre 7. Par rapport à la mesure du décalage du pic D<sub>2</sub> du spectre Raman de la silice amorphe, l'utilisation d'une sonde structurale (Cr<sup>3+</sup> ou autre) présente les avantages suivants :

- un temps d'accumulation incomparablement plus court.
- une plus grande adaptabilité. En effet, la grande variété des compositions modèles présentes dans les travaux de Quérel [130] montrent qu'il n'y a pas de limitations à l'utilisation de Cr<sup>3+</sup> comme sonde locale de la densité.

Un problème réside encore dans la façon de réaliser l'étalonnage de la relation entre les modifications du spectre de luminescence de Cr<sup>3+</sup> et la densité de l'échantillon. Une tentative de densification d'échantillon en pression et température s'est soldée par un échec, les spectres mesurés sur les échantillons densifiés indiquant une perte de densification. Ces résultats sont probablement à mettre sur le compte du chauffage. Il conviendrait donc d'utiliser des échantillons densifiés par choc afin de s'affranchir des problèmes liés à l'apport de chaleur. La question de l'effet des contraintes élastiques résiduelles sur le spectre de luminescence de Cr<sup>3+</sup> demande aussi à être approfondie. Il en va de même pour l'effet éventuel de la composante en cisaillement de la déformation (les travaux de Quérel étant appliqués à des échantillons subissant un chargement en enclume diamant, donc hydrostatique).

---

<sup>10</sup>Cela correspond à un module élastique de 70 GPa et à un coefficient de Poisson de 0.2.

---

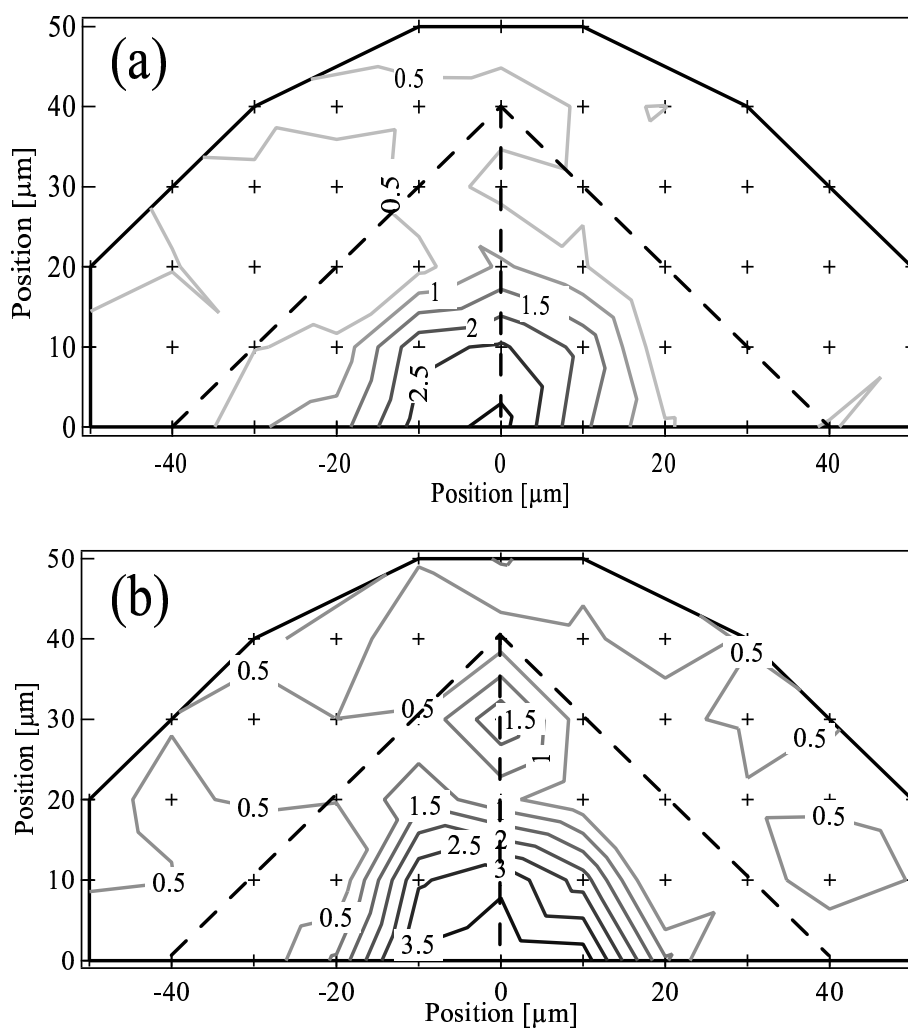


FIG. 10.9 – Cartes approximatives de densification pour les échantillons A (a) et B (b). Ces cartes ont été obtenues à partir des cartes isocritères en utilisant des données tirées des travaux de Quérel [130].



# Chapitre 11

## Synthèse des résultats

Dans cette partie nous nous sommes intéressés au comportement élastoplastique des verres silicatés, en particulier de la silice amorphe. Nous avons montré que l'utilisation de la microspectroscopie Raman permettait d'obtenir des mesures de densification à l'échelle locale sur des échantillons de silice amorphe densifiés mécaniquement.

Cette méthode nous a permis, dans le cas de la silice amorphe, de réaliser une cartographie résolue à l'échelle du micron de la zone densifiée située sous un indent Vickers de 2 kg. Ces résultats expérimentaux nouveaux ont mis en évidence que la loi de comportement proposée par Xin et Lambropoulos devait être raffinée. Nous avons montré, en appliquant des cycles charge/décharge en enclume-diamant sur des échantillons de silice amorphe et en évaluant leur densification par microspectroscopie Raman, qu'un phénomène d'écrouissage se produisait dans la silice amorphe. Ce phénomène n'était pas pris en compte dans le modèle précédent. Par le biais de calculs préliminaires en éléments finis, nous avons montré que la prise en compte de cet écrouissage dans la loi de comportement de la silice amorphe permettait de confiner la zone de densification saturée sous la pointe. Ce résultat, conforme à ceux de la cartographie, n'était pas obtenu avec le modèle précédent.

Nous nous sommes de plus intéressés à l'évolution des propriétés élastiques de la silice amorphe en fonction de sa densité. Par le biais d'essais de nanoindentation réalisés sur des échantillons de silice amorphe densifiés sous hautes pressions et hautes températures et de densité mesurée macroscopiquement par flottation, nous avons montré que le module réduit de la silice amorphe augmentait avec sa densité. Nos résultats expérimentaux, quoiqu'assez dispersés, sont qualitativement et quantitativement en accord avec la littérature.

Nous avons enfin cherché à étendre les mesures réalisées sur la silice amorphe à d'autres verres silicatés plus complexes. Dans le cas des verres modifiés, nous nous sommes heurtés au fait que le spectre Raman du verre ne peut plus être utilisé pour mesurer la densité locale de l'échantillon. Ce problème, lié à l'apparition d'oxygènes non-pontants pour équilibrer les charges des ions modificateurs, est commun à tous les verres modifiés. Pour ne pas nous limiter aux seuls verres très silicatés, nous avons utilisé la microspectroscopie de luminescence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  et montré qu'on pouvait substituer cette méthode à la

---

microspectroscopie Raman. Nous avons pu réaliser quelques mesures préliminaires de cartographie sur des verres dopés au chrome. Les résultats obtenus sont qualitativement et quantitativement en accord avec la littérature et ouvrent des perspectives prometteuses pour la suite de ce travail.

---

## Conclusion générale et perspectives

Les revêtements de surface prenant une importance grandissante dans les applications verrières, leur caractérisation mécanique prend une importance croissante. Parmi les méthodes expérimentales permettant cette caractérisation, la nanoindentation se révèle prometteuse, tant par la simplicité opérationnelle de la méthode que par ses possibilités en terme de résolution spatiale.

Cependant, l'extraction de paramètres physiques intrinsèques à partir des mesures obtenues par cette méthode se révèle compliquée. Des modèles sont alors nécessaires pour séparer les contributions, élastiques et plastiques, respectives du substrat et du film à la réponse mécanique globale du système. A cette problématique propre à tous les systèmes revêtus, s'ajoute dans le cas des verres silicatés une quasi-absence de modèle rendant compte de leur comportement élastoplastique.

C'est dans ce cadre que s'est inscrite notre étude. Elle s'est organisée selon deux axes : d'une part, l'amélioration de la modélisation du contact sur substrat revêtu et, d'autre part, la recherche de lois de comportement élastoplastiques pour les verres silicatés.

### Contact élastique sur un substrat revêtu

Concernant la modélisation du contact élastique sur un substrat revêtu, nous avons programmé un algorithme de calcul qui nous a permis de montrer la nécessité d'adapter la méthode d'Oliver et Pharr, établie pour des matériaux massifs, au cas de matériaux revêtus. Nous avons proposé une méthode directe pour essayer d'améliorer cette évaluation dans le cas d'un contact élastique. Ces approches restent encore limitées par la plasticité. C'est sur ce problème que devra porter l'effort principal dans la continuité de cette étude. La force de la méthode d'Oliver et Pharr provient de la dissociation, parfois discutable et souvent discutée, des contributions élastiques et plastiques. Il serait utile de pouvoir adopter une démarche équivalente dans le cas des contacts revêtus.

Ce type de démarche paraît envisageable dans le cadre d'une approche autocohérente. On peut envisager d'utiliser notre algorithme de calcul pour évaluer, pour chaque valeur de  $a/t$  la valeur du paramètre géométrique  $\varepsilon$  rendant compte de la déflexion élastique de la surface à l'extérieur du contact. Dans le cas de la méthode basée sur le nombre adimensionné  $2P/S\delta$ , on peut envisager d'utiliser la relation établie dans le cas du contact élastique, corrigée d'un paramètre multiplicatif qui serait corrélé empiriquement au retour

---



élastique de l'indenteur à la décharge (Par exemple égal à 1 dans le cas d'un retour complet et égal à 0 dans le cas d'une absence de retour élastique).

Les résultats obtenus sur les modules équivalent réduits, présentés au chapitre 3, nous ont amenés à proposer, dans le cas où film et substrat avaient le même coefficient de Poisson, une loi de mélange pour le module équivalent réduit basée sur une translation de la fonction de Gao. On devra envisager d'utiliser notre algorithme pour établir une "carte" établissant quel modèle est le plus valide dans quelle gamme de constantes élastiques.

L'exploitation de l'adaptabilité de notre algorithme pourrait aussi permettre son utilisation plus systématique au cas du contact adhésif et pour des revêtements multicouches, de façon plus automatisée.

Enfin, la recherche de champs annexes adaptés au cas du contact sur un substrat revêtu, dont une expression est donnée en annexe B, semble une piste prometteuse pour l'obtention d'une solution analytique similaire à celle fournie par Hertz, Sneddon,... dans le cas des contacts sur substrats massifs. Une formulation analytique permettrait d'ailleurs une généralisation plus facile de la méthode d'Oliver et Pharr.

## Loi de comportement élastoplastique pour les verres silicatés

### (a) Loi de comportement pour la silice amorphe

Concernant la détermination d'une loi de comportement élastoplastique pour la silice amorphe, nous avons développé une méthode utilisant la microspectroscopie Raman comme moyen de mesurer localement la densification d'un échantillon de silice amorphe. Avec cette technique nous avons mis en évidence un phénomène d'écrouissage dans la silice amorphe non-densifiée à saturation. Nous avons obtenu une caractérisation partielle de cet écrouissage. Nous avons aussi obtenu par la même méthode une cartographie de la densification résiduelle de la silice amorphe sous un indent Vickers de 2 kg. Ce résultat a permis de mettre en évidence la nécessité de raffiner la loi de comportement élastoplastique existante. Nos calculs préliminaires par éléments finis indiquent que la prise en compte de l'écrouissage tend à améliorer l'accord entre le modèle et l'expérience. Nous avons aussi mis en évidence une augmentation du module réduit de la silice amorphe au cours de sa densification.

La problématique de la modélisation de la plasticité de la silice amorphe reste bien évidemment ouverte. Tout d'abord, l'implémentation de la loi de comportement proposée demande à être améliorée et l'ajustement du ou des paramètres ajustables demande à être réalisée. Il conviendrait de plus de prendre en compte la variation des propriétés élastiques du système avec la densification, ce qui n'a pas été fait jusqu'à présent. Sous réserve que les résultats de simulation puissent rendre compte des résultats de cartographie, cette prise en compte nous permettrait de vérifier la validité du choix de la silice amorphe comme matériau de référence pour la calibration des dispositifs de nanoindentation.

---

Expérimentalement le problème mérite d'être approfondi. Les cartographies de la zone densifiée sous indentation mériteraient d'être réalisées avec une résolution spatiale meilleure (maintenant que l'on a une meilleure compréhension du problème). D'autres méthodes ayant une meilleure résolution spatiale, notamment la tomographie X, devront être envisagées pour réaliser des cartographies similaires sur des indents de plus petite taille et donc moins "entâchés" de fissuration.

Le développement de méthodes de microspectroscopie Brillouin et leur utilisation dans des géométries semblables à celles de notre étude permettront de réaliser des mesures complémentaires de celles obtenues par microspectroscopie Raman. En effet, la microspectroscopie Raman fournissant la densité d'un petit volume de silice amorphe, on pourra obtenir, par le biais de la microspectroscopie Brillouin une mesure locale des propriétés élastiques du matériau. On pourrait à cet occasion envisager une nouvelle campagne de mesure sur la silice amorphe en enclume diamant, couplant, sur les mêmes échantillons, microspectroscopie Raman et microspectroscopie Brillouin, fournissant ainsi un suivi complet du comportement élastoplastique de la silice amorphe selon l'axe des pressions hydrostatiques.

De plus, il faudra chercher à obtenir l'évolution des propriétés élastoplastiques de la silice amorphe selon un chemin de chargement non-hydrostatique. Une partie de la solution réside probablement dans l'ajustement d'une loi de comportement bilinéaire von Mises pour rendre compte de l'indentation de silice amorphe saturée. On pourrait ainsi accéder à une partie de l'évolution du comportement élastoplastique de la silice amorphe le long de l'axe des cisaillements. On peut aussi envisager de cartographier des zones densifiées obtenues avec des indenteurs de différentes géométries.

Enfin, si l'expérience pouvait d'une façon ou d'une autre être envisageable, il serait intéressant d'obtenir expérimentalement l'évolution de la section d'un échantillon de silice amorphe chargé uniaxialement. Cela nous fournirait une évaluation de la valeur initiale de l'indice d'anormalité du matériau.

## (b) Loi de comportement pour les verres normaux

Nous avons enfin essayé d'étendre notre étude au cas de verres sensiblement plus modifiés que la silice amorphe. Nous avons montré que le spectre Raman ne peut plus être utilisé pour mesurer la densification locale du matériau. Nous avons cependant montré, en utilisant l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ , qu'il était possible de faire jouer à une sonde structurale le même rôle de nanojauge de densité que les anneaux à 3 tétraèdres de la silice amorphe. Nos premiers résultats, obtenus sur des échantillons de verre de bouteille ont montré qu'il s'agissait d'une piste prometteuse.

La poursuite de cette étude semble devoir s'organiser selon deux axes. D'une part, il faudra réaliser un étalonnage quantitatif du spectre de luminescence de  $\text{Cr}^{3+}$ , afin d'obtenir une information plus quantitative sur la densification réellement subie localement par le matériau. Une fois cet étalonnage obtenu, il conviendra d'appliquer le même protocole que celui utilisé pour la silice amorphe.

---

Le second axe d'étude portera plutôt sur la nature de la sonde structurale à choisir. En effet, il n'est pas évident que le chrome III soit nécessairement à même de fournir la meilleure jauge de densité possible. On pourra envisager l'usage de terres-rares, comme  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Sm}^{2+}$ .

---

## Annexe A

# Détails sur la modélisation du contact élastique sur un substrat revêtu

### A.1 Prise en compte de la complaisance de l'indenteur dans le calcul de la fonction de Green du système

Considérons le système mécanique constitué par un demi-espace isotrope élastique homogène revêtu d'un film isotrope élastique homogène d'épaisseur  $t$ , soumis à un chargement normal sans frottement ni adhésion par un indenteur axisymétrique isotrope élastique homogène de forme arbitraire (Figure 2.1). Supposons parfaite l'adhésion entre le film et son substrat. Posons  $E_{sub}$  et  $\nu_{sub}$  (resp.  $E_{film}$  et  $\nu_{film}$ ) le module de Young et le coefficient de Poisson du substrat (resp. du film). Posons enfin  $E_{ind}$  et  $\nu_{ind}$  le module élastique et le coefficient de Poisson de l'indenteur.

Notons maintenant  $u_1$  le déplacement normal de la surface du substrat revêtu,  $u_2$  le déplacement normal de la surface de l'indenteur (toutes deux notées positives vers l'intérieur du substrat revêtu) et  $q(r)$  la contrainte normale appliquée par l'indenteur complaisant sur le substrat revêtu (comptée positive vers l'intérieur du substrat revêtu). En utilisant la transformation de Hankel, dans le cadre de l'élasticité linéaire, Li and Chou [33] ont obtenu une relation contrainte/déformation qui peut être particularisée en surface du système revêtu par :

$$u_1(r) = \int_0^\infty dk \bar{q}(k) J_0(kr) \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \quad (\text{A.1})$$

avec :

$$\mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) = \frac{2}{E_{film}^*} \frac{1 + 4bkt e^{-2kt} - ab e^{-4kt}}{1 - (a + b + 4b(kt)^2) e^{-2kt} + ab e^{-4kt}}$$

$$a = \frac{\alpha\gamma_3 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_3}, \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1}, \quad \alpha = \frac{E_{film}}{E_{sub}} \frac{1 + \nu_{sub}}{1 + \nu_{film}}, \quad \gamma_1 = 3 - 4\nu_{film} \text{ and } \gamma_3 = 3 - 4\nu_{sub}$$

$E_{film}^*$  étant le module réduit du film,  $J_0(x)$  la fonction de Bessel de première catégorie et d'ordre 0 et  $\bar{q}$  la transformée de Hankel d'ordre 0 de  $q$ .

En utilisant la transformation de Hankel, cette relation peut être réécrite :

$$k\bar{u}_1(k) = \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t)\bar{q}(k) \quad (\text{A.2})$$

Considérons maintenant le sous-système constitué par l'indenteur. Comme le contact est sans frottement ni adhésion, la contrainte normale appliquée en surface de l'indenteur par le substrat revêtu est égale à  $-q(r)$ . On peut alors écrire l'équation suivante, qui correspond à l'équation (A.2) :

$$k\bar{u}_2(k) = -\frac{2}{E_{ind}^*}\bar{q}(k) \quad (\text{A.3})$$

En combinant (A.2) et (A.3), on obtient une équation prenant en compte la complaisance de l'indenteur :

$$k(\bar{u}_1(k) - \bar{u}_2(k)) = \left( \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) + \frac{2}{E_{ind}^*} \right) \bar{q}(k) \quad (\text{A.4})$$

Si maintenant on pose  $u(r) = u_1(r) - u_2(r)$  alors, en utilisant la linéarité de la transformation de Hankel, on obtient :

$$k\bar{u}(k) = \left( \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) + \frac{2}{E_{ind}^*} \right) \bar{q}(k) \quad (\text{A.5})$$

On voit alors que le système avec indenteur complaisant peut être ramené à une configuration de type indenteur rigide, avec cependant une légère modification de la fonction de Green du système. On peut commenter cette dernière équation brièvement en constatant que, lorsque le module de l'indenteur tend vers l'infini, on retrouve bien le cas indenteur rigide et l'équation (A.2). De plus, si le système revêtu tend vers un système homogène, l'équation (A.5) se simplifie en l'équation (2.5), qui traduit bien le cas du contact sur un système homogène.

## A.2 Expressions adimensionnées pour d'autres formes usuelles d'indenteurs axisymétriques

On a détaillé au chapitre 2 les équations adimensionnées utilisées pour construire notre algorithme de simulation du contact élastique sur un substrat revêtu dans le cas d'un indenteur conique. Nous présentons ici les relations obtenues pour le contact sphérique et le contact en poinçon plat. Nous montrons que, si la matrice obtenue dans le cas du contact sphérique est semblable à celle du cas du cône, elle est légèrement différente dans le cas du poinçon plat à cause de la discontinuité de la contrainte en  $r = a$  dans ce dernier cas.

### A.2.1 Indentation sphérique

Dans le cas du contact sphérique, on a  $u(r) = \delta - r^2/(2R)$ ,  $R$  étant le rayon de la sphère. En utilisant l'équation (2.10), on peut donc écrire sous le contact :

$$\forall s \leq a, \theta(s) = \delta - \frac{s^2}{R} \quad (\text{A.6})$$

De même que dans le cas du cône, nous introduisons les grandeurs normalisées suivantes :

$$\rho \equiv \frac{r}{a}; \varsigma \equiv \frac{s}{a}; \tau \equiv \frac{t}{a}; \eta \equiv ka \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta \equiv \frac{\delta R}{a^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\mathcal{Z}(k, \langle E \rangle, t) \equiv \frac{E_{film}^*}{2} \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) - 1 \quad (\text{A.9})$$

$$G(r) \equiv \frac{2Rg(r)}{a^2 E_{film}^*} \quad (\text{A.10})$$

On obtient alors :

$$\forall \varsigma \leq 1, \Delta - \varsigma^2 = G(\varsigma) + \frac{2}{\pi} \int_0^1 G(\rho) \left( \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta\rho) \cos(\eta\varsigma) \right) d\rho \quad (\text{A.11})$$

$$\Pi = \frac{2PR}{a^3 E_1^*} = 4 \int_0^1 d\rho G(\rho) \quad (\text{A.12})$$

De même que dans le cas de l'indentation conique, la continuité de la contrainte en surface assure  $G(1) = 0$ . Donc, pour une valeur donnée de  $\tau$ , il nous faut résoudre un système  $(N+1) \times (N+1)$  dont les inconnues sont les  $N$  valeurs restantes du champ  $G$  et la pénétration normalisée  $\Delta$ . On peut donc numériser puis réécrire (A.11) comme suit :

$$-\varsigma_i^2 = G(\varsigma_i) + \frac{1}{N\pi} G(0) K(\varsigma_i, 0, \langle E \rangle, \tau) + \frac{2}{N\pi} \sum_{j=1..N-1} G(\rho_j) K(\varsigma_i, \rho_j, \langle E \rangle, \tau) - \Delta \quad (\text{A.13})$$

ce qui revient matriciellement à :

$$\begin{pmatrix} -\varsigma_0^2 \\ -\varsigma_1^2 \\ \vdots \\ -\varsigma_{N-1}^2 \\ -\varsigma_N^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{N\pi} K_{00} & \frac{2}{N\pi} K_{01} & \dots & \frac{2}{N\pi} K_{0(N-1)} & -1 \\ \frac{1}{N\pi} K_{10} & 1 + \frac{2}{N\pi} K_{11} & \dots & \frac{2}{N\pi} K_{1(N-1)} & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{N\pi} K_{(N-1)0} & \frac{2}{N\pi} K_{(N-1)1} & \dots & 1 + \frac{2}{N\pi} K_{(N-1)(N-1)} & -1 \\ \frac{1}{N\pi} K_{N0} & \frac{2}{N\pi} K_{N1} & \dots & \frac{2}{N\pi} K_{N(N-1)} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(0) \\ G(1) \\ \vdots \\ G(N-1) \\ \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

On constate que la matrice est exactement la même que dans le cas de l'indentation conique. Donc en pratique, le calcul du cas conique et du cas sphérique ne se différencient que par le vecteur  $(\varsigma_i)_{i \in [0;N]}$ , dont les composantes sont celles du cas conique élevées

au carré. Cela est en fait valable pour tout chargement par un indenteur non-plan, la continuité de la contrainte en  $r = a$  imposant cette même forme matricielle, avec pour seule différence le vecteur du premier membre. Les opérations consommatrices de temps de calcul étant le remplissage et l'inversion<sup>1</sup> de la matrice, on trouvera intérêt à traiter simultanément pour un même système toutes les géométries envisageables d'indenteur non-plan.

### A.2.2 Le poinçon plat

Considérons maintenant le cas du poinçon plat. Comme le déplacement est constant sur tout la zone de contact, en utilisant (2.10) on obtient :

$$\forall s \leq a, \theta(s) = \delta \quad (\text{A.15})$$

D'où l'on tire la relation suivante de façon similaire à (A.11) :

$$\forall s \leq a, \delta = \frac{2}{\pi} \int_0^a g(r) \left( \int_0^\infty dk \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \cos(kr) \cos(ks) \right) dr \quad (\text{A.16})$$

Avec une normalisation semblable à celle introduite pour le cône, nous obtenons les grandeurs adimensionnées suivantes :

$$\rho \equiv \frac{r}{a}; \varsigma \equiv \frac{s}{a}; \tau \equiv \frac{t}{a}; \eta \equiv ka \quad (\text{A.17})$$

$$\mathcal{Z}(k, \langle E \rangle, t) \equiv \frac{E_{film}^*}{2} \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) - 1 \quad (\text{A.18})$$

$$G(\rho) \equiv \frac{2g(\rho)}{\delta E_{film}^*} \quad (\text{A.19})$$

Nous introduisons ces quantités dans l'équation (A.16) :

$$\forall \varsigma \leq 1, 1 = G(\varsigma) + \frac{2}{\pi} \int_0^1 G(\rho) \left( \int_0^\infty d\eta \mathcal{Z}(\eta, \langle E \rangle, \tau) \cos(\eta\rho) \cos(\eta\varsigma) \right) d\rho \quad (\text{A.20})$$

Grâce à cette normalisation, nous obtenons une expression de la charge appliquée normalisée,  $\Pi$ , et du module équivalent adimensionné,  $\mathcal{E}_{eq}^*$ . On notera que cette expression

---

<sup>1</sup>La TFR réclame évidemment moins de temps de calcul que la décomposition LU préalable à l'inversion de la matrice pour un même taux d'échantillonnage. Cependant, dans notre cas précis, le taux d'échantillonnage de la TFR est de  $2^{20}$  contre 800 pour la décomposition LU. Le temps de calcul de la TFR n'est donc pas négligeable devant celui de la décomposition LU.

du module équivalent est celle qui est utilisée dans les méthodes d'analyse des données expérimentales issues d'essais de nanoindentation.

$$\Pi = 4 \int_0^1 d\rho G(\rho) \quad (\text{A.21})$$

$$\mathcal{E}_{\text{eq}}^* = \frac{E_{\text{eq}}^*}{E_{\text{film}}^*} = \frac{\Pi}{4} \quad (\text{A.22})$$

Cette fois la résolution de cette équation se révèle différente du cas de l'indenteur conique. En effet, la forme du poinçon plat introduit une discontinuité de la contrainte en  $r = a$ . On n'a donc plus directement accès à  $G(1)$ , qui devient une inconnue. Cependant, comme il n'existe plus de relation entre  $\delta$  et  $a$  (en effet,  $a$  est un paramètre imposé par la forme du poinçon), on n'a plus à calculer l'évolution de  $\delta$  avec  $a$  (De fait,  $\delta$  disparaît naturellement au cours de l'adimensionnement). Ainsi, pour une valeur donnée de  $\tau$ , il nous faut encore résoudre un système  $(N + 1) \times (N + 1)$  dont les inconnues sont les  $N + 1$  valeurs restantes du champ  $\underline{G}$ . On peut donc numériser et réécrire (A.20) comme suit :

$$1 = G(\varsigma_i) + \frac{1}{N\pi} G(0) K(\varsigma_i, 0, \langle E \rangle, \tau) + \frac{1}{N\pi} G(1) K(\varsigma_i, 1, \langle E \rangle, \tau) + \frac{2}{N\pi} \sum_{j=1..N-1} G(\rho_j) K(\varsigma_i, \rho_j, \langle E \rangle, \tau) \quad (\text{A.23})$$

ce qui s'écrit matriciellement :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{N\pi} K_{00} & \frac{2}{N\pi} K_{01} & \cdots & \frac{2}{N\pi} K_{0(N-1)} & \frac{1}{N\pi} K_{0N} \\ \frac{1}{N\pi} K_{10} & 1 + \frac{2}{N\pi} K_{11} & \cdots & \frac{2}{N\pi} K_{1(N-1)} & \frac{1}{N\pi} K_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{N\pi} K_{(N-1)0} & \frac{2}{N\pi} K_{(N-1)1} & \cdots & 1 + \frac{2}{N\pi} K_{(N-1)(N-1)} & \frac{1}{N\pi} K_{(N-1)N} \\ \frac{1}{N\pi} K_{N0} & \frac{2}{N\pi} K_{N1} & \cdots & \frac{2}{N\pi} K_{N(N-1)} & 1 + \frac{1}{N\pi} K_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(0) \\ G(1) \\ \vdots \\ G(N-1) \\ G(N) \end{pmatrix} \quad (\text{A.24})$$

Pour simuler correctement la raideur  $S$  de contact obtenue expérimentalement lors d'une indentation, il est préférable de calculer l'évolution du module équivalent défini en géométrie poinçon plat pour le système étudié. En effet, on obtient alors un résultat plus juste que celui obtenu par différences finies à partir de l'évolution de  $P$  et  $\delta$  en fonction de  $a$ . De plus, le calcul de la configuration poinçon plat se révèle nécessaire pour la prise en compte de l'adhésion. On peut alors mettre à profit le fait que, à la dernière colonne près, les matrices obtenues dans les cas plan et non-plan sont semblables. On peut donc calculer d'abord la matrice planes puis en déduire la matrice non-plane en remplaçant la dernière colonne par une colonne de  $(-1)$ .

### A.3 Prise en compte de l'adhésion

Nous présentons ici une approche partant des travaux de Huguet et Barthel [30] permettant la prise en compte de l'adhésion dans le cadre de notre algorithme. Après avoir



rapidement décrit notre approche, nous comparons quelques résultats de simulation avec ceux de la littérature.

### A.3.1 Principe de la prise en compte

#### (a) Prise en compte de l'adhésion lors du contact sur matériau massif

Si l'on considère un matériau massif soumis à une indentation plane sans adhésion, on aboutit, en exprimant  $g$ , à :

$$\forall r < a, g(r) = \frac{E^*}{2} \delta_{fp} \quad (\text{A.25})$$

où  $\delta_{fp}$  est la pénétration du poinçon plat et  $E^*$  le module réduit du matériau considéré.

En partant de l'écriture du champ annexe  $g$  dans le cas d'un matériau massif soumis à un contact avec un indenteur non-plan, Huguet et Barthel [30] ont obtenu la relation suivante :

$$\delta = \delta_0(a) + \frac{2}{E^*} g(a) \quad (\text{A.26})$$

où  $\delta$  est la pénétration,  $\delta_0(a)$  est la pénétration qui serait nécessaire, en l'absence de forces d'adhésion, pour obtenir le rayon de contact  $a$  obtenu dans le cas considéré avec adhésion et  $g(a)$  est négatif<sup>2</sup>. On retrouve ainsi l'idée de Johnson, Kendall et Roberts [140] selon laquelle la présence d'une force adhésive permet l'obtention d'un rayon de contact plus grand pour une même pénétration. Cette formule rend aussi compte de ce que cette augmentation est d'autant plus forte que les forces d'adhésion, représentées par  $g(a)$ , sont élevées et que la rigidité du matériau, ici  $E^*$ , est faible.

En mettant en parallèle (A.25) et (A.26), on constate qu'en pratique, la prise en compte de l'adhésion dans le cadre d'un matériau massif revient à considérer le cas du contact non-adhésif et à y soustraire un chargement poinçon plat dont la pénétration est fonction de l'intensité des forces d'adhésion.

Sous l'hypothèse que la longueur d'interaction des forces d'adhésion est très petite devant les dimensions du contact, Huguet et Barthel [30] ont de plus montré que l'énergie surfacique d'adhésion  $w$  pouvait être reliée à  $g(a)$  par la relation :

$$w = \frac{2g(a)^2}{\pi E^* a} \quad (\text{A.27})$$

#### (b) Prise en compte de l'adhésion lors du contact sur substrat revêtu

Dans le cas du substrat revêtu, si on perd la localité de la relation entre  $g$  et  $\theta$  (voir §2.2.2), la linéarité est conservée. On peut alors encore une fois considérer l'effet de l'adhésion sous la forme d'un déchargement poinçon plat additionnel. En reprenant la forme de

---

<sup>2</sup>Cela vient du fait que les forces d'interaction entre la surface et l'indenteur sont attractives, alors que la convention prise est de compter positives les forces compressives.

---

(A.26), on peut écrire :

$$\delta = \delta_0(a/t, \langle E \rangle) + \gamma(a/t, \langle E \rangle) \frac{2}{E_{film}^*} g(a) \quad (\text{A.28})$$

où le paramètre  $\gamma$  permet la prise en compte de l'effet de substrat.

Considérons cette équation générale dans le cas d'un poinçon plat :  $\delta$  est alors indépendant de  $a$ . Cela implique que l'on a  $\delta_0(a/t, \langle E \rangle) = 0$ . (A.28) devient alors :

$$\delta_{fp} = \gamma \frac{2g(a)}{E_{film}^*} \quad (\text{A.29})$$

On en déduit alors :

$$\gamma(a/t, \langle E \rangle) = \frac{\delta_{fp} E_{film}^*}{2g(a)} = \frac{1}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \quad (\text{A.30})$$

où  $G_{fp}$  est la fonction  $g$  adimensionnée dans le cas d'un contact plan (voir (A.19)).

Si on se place dans le cadre de l'approximation JKR [140], i.e. si la portée des forces d'adhésion est petite devant les dimensions du système<sup>3</sup>, on peut écrire que :

$$g(a) = \sqrt{\frac{\pi w E_{film}^* a}{2}} \quad (\text{A.31})$$

On aboutit alors à :

$$\delta = \delta_0(a/t, \langle E \rangle) + \frac{1}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \sqrt{\frac{2\pi w a}{E_{film}^*}} \quad (\text{A.32})$$

Par des considérations très similaires, on obtient, si on considère la force appliquée, la relation suivante :

$$P = P_0(a) + 4a \frac{1}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \sqrt{\frac{2\pi w a}{E_{film}^*}} \quad (\text{A.33})$$

où  $P$  est la charge appliquée et  $P_0$  est la force qu'il faudrait appliquer pour atteindre le même rayon de contact en l'absence d'adhésion.

### (c) Adaptation du modèle au cas du contact adhésif sur substrat revêtu

Comme on l'a vu précédemment, dès lors que l'indenteur considéré est axisymétrique non-plan, la numérisation est sensiblement la même. On se limitera ici au cas d'un contact sphérique élastique et adhésif sur un substrat revêtu.

Partons des équations (A.32) et (A.33). En utilisant l'adimensionnement introduit dans le cas du contact sphérique, on obtient :

---

<sup>3</sup>C'est à dire devant  $a$  mais aussi devant  $t$ .

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \Delta_0(a/t, \langle E \rangle) + \frac{1}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \sqrt{\frac{2\pi w R^2}{E_{film}^* t^3}} \left(\frac{a}{t}\right)^{-3/2} \\
 &= \Delta_0(a/t, \langle E \rangle) + \frac{\sqrt{\pi} \alpha}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \left(\frac{a}{t}\right)^{-3/2}
 \end{aligned} \tag{A.34}$$

$$\begin{aligned}
 \Pi &= \Pi_0(a) + \frac{4}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \sqrt{\frac{2\pi w R^2}{E_{film}^* t^3}} \left(\frac{a}{t}\right)^{-3/2} \\
 &= \Pi_0(a) + \frac{4\sqrt{\pi} \alpha}{G_{fp}(a/t, \langle E \rangle)} \left(\frac{a}{t}\right)^{-3/2}
 \end{aligned} \tag{A.35}$$

On obtient  $G_{fp}(a)$  à partir de l'algorithme décrit pour modéliser le contact plan élastique non-adhésif sur un matériau revêtu. De plus, on obtient facilement la matrice permettant la description du contact sphérique non-adhésif sur matériau revêtu à partir de celle calculée pour le poinçon plat. On obtient donc aussi aisément  $\Delta_0$  et  $\Pi_0$ . A partir de ces valeurs, on en déduit facilement, en utilisant les équations adimensionnées précédentes les valeurs de  $\Delta$  et  $\Pi$ .

### A.3.2 Comparaison avec la littérature

Afin de vérifier la validité de notre approche de façon numérique, nous avons comparé nos résultats avec ceux proposés par Sridhar et coll. [40]. La figure A.1 compare nos résultats avec ceux obtenus par Sridhar et coll. dans le cas d'un rapport  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 109.39$ , avec un film quasiment incompressible. Nos résultats sont en accord. Cependant, notre approche présente le double avantage de pouvoir traiter rigoureusement le cas  $\nu_{film} = 0.5$  et la prise en compte de la raideur finie de l'indenteur (voir figure A.2).

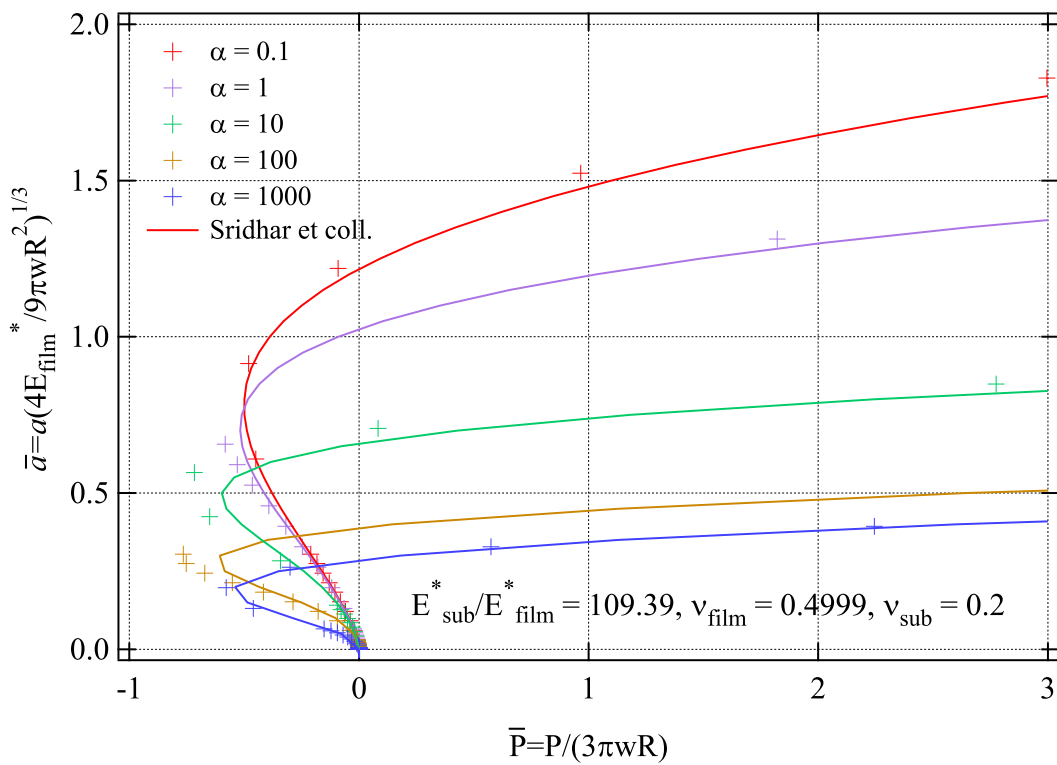


FIG. A.1 – Evolution du rayon de contact adimensionné  $\bar{a}$  en fonction de la force adimensionnée appliquée  $\bar{P}$  dans le cas d'un système revêtu avec un contraste de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 109.39$ , et des coefficients de Poisson  $\nu_{sub} = 0.2$  et  $\nu_{film} = 0.4999$ , pour différentes valeurs de force d'adhésion. Nos résultats sont en bon accord avec les simulations EF de Sridhar et coll. [40].

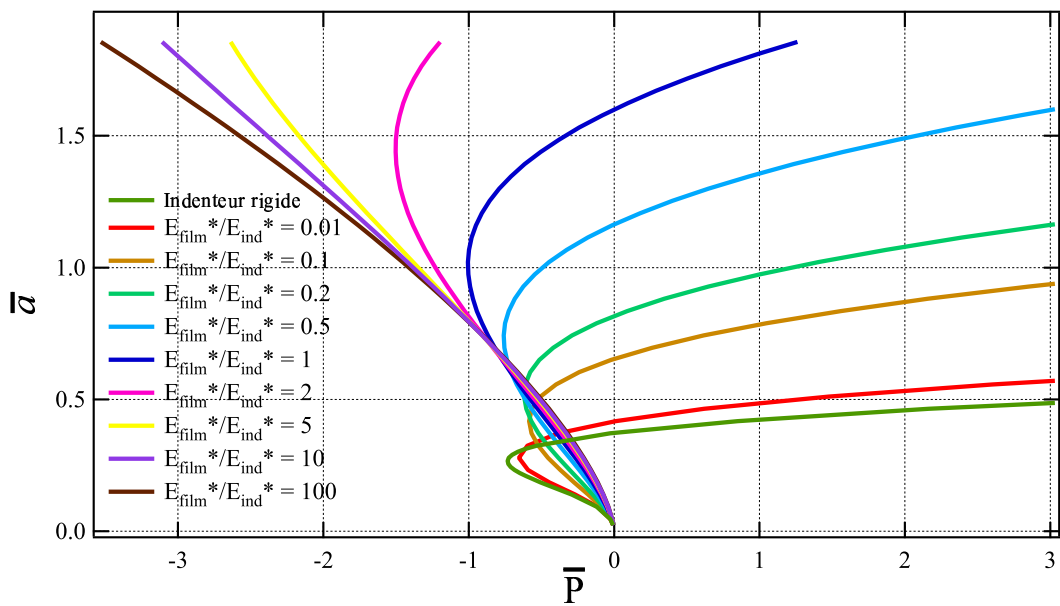


FIG. A.2 – Evolution du rayon de contact adimensionné  $\bar{a}$  en fonction de la force adimensionnée appliquée  $\bar{P}$  dans le cas d'un système revêtu avec un contraste de module  $E_{sub}^*/E_{film}^* = 100$ , et des coefficients de Poisson  $\nu_{sub} = 0.2$  et  $\nu_{film} = 0.5$ , avec  $\alpha=150$ , pour différentes valeurs de module réduit de l'indenteur. Contrairement à l'approche par éléments finies de Sridhar et coll., notre approche permet de simuler le contact avec un film incompressible et en prenant en compte la raideur finie de l'indenteur sans augmentation du coût numérique.

## Annexe B

### Considerations sur les champs annexes

Comme nous l'avons fait remarquer au chapitre 2, le choix des fonctions  $g$  et  $\theta$ , s'il permet un conditionnement numériquement efficace des équations décrivant le contact sur un substrat revêtu, n'est pas optimal. Dans le cas d'un substrat homogène, les fonction  $g$  et  $\theta$  présentent trois intérêts majeurs :

- $g$  (resp.  $\theta$ ) est défini par le biais d'une intégrale dont les bornes sont parfaitement adaptées aux conditions aux limites associées à  $q$  (resp.  $u$ ) (voir Eqs. (2.9) et (2.10)).
- $g$  (resp.  $\theta$ ) étant obtenus à partir de  $q$  (resp.  $u$ ) par le biais de transformations intégrales successives, on peut aisément obtenir l'une à partir de l'autre et inversement (voir Eqs. (2.3) et (2.4)).
- Dans le cas de substrats massifs, la relation entre  $g$  et  $\theta$  est linéaire et locale (voir équation(2.8)). C'est cette localité qui est perdue dans le cas du substrat revêtu (voir équation (2.6)).

En pratique, n'importe quel couple de fonctions vérifiant ces trois propriétés est bien adapté pour traiter un problème d'indentation donné. On peut d'ailleurs remarquer que dès lors que le système peut être décrit par une équation semblable à l'équation (2.5), de telles fonctions existent ; leurs limites, lorsque le système indenté tend vers l'homogénéité, sont  $g$  et  $\theta$  (à un multiplicateur quelconque près). Recherchons alors les champs annexes appropriés à notre problème sous la forme :

$$v(s) = \int_0^{\infty} dr \Phi(r, s) r u(r) \text{ avec } \Phi(r, s) = \Theta(s - r)\phi(r, s) \quad (\text{B.1})$$

$$p(s) = \int_0^{\infty} dr \Psi(r, s) r q(r) \text{ avec } \Psi(r, s) = \Theta(r - s)\psi(r, s) \quad (\text{B.2})$$

où  $\Theta$  est la fonction de Heavyside ( $\Theta(r < 0) = 0$  et  $\Theta(r > 0) = 1$ ).

La définition des fonctions noyaux  $\Psi$  et  $\Phi$  permettent une détermination complète des champs annexes  $p$  et  $v$  (toujours à un facteur multiplicatif près). De plus,  $p$  et  $v$  devant être reliés par une relation linéaire et locale, on doit pouvoir écrire :

$$p(s) = B v(s) \quad (\text{B.3})$$

En réécrivant l'équation (B.2), on obtient :

$$\begin{aligned}
p(s) &= \int_0^\infty dr \Psi(r, s) r q(r) \\
&= \int_0^s \Psi(r, s) r \left( \int_0^\infty dk k J_0(kr) \bar{q}(k) \right) dr \\
&= \int_0^\infty k \bar{q}(k) \left( \int_0^s dr \Psi(r, s) r J_0(kr) \right) dk \\
&= \int_0^\infty \bar{q}(k) \left( k \int_s^\infty dr r J_0(kr) \Psi(r, s) \right) dk
\end{aligned} \tag{B.4}$$

En combinant (B.1) et (B.3) avec (2.5), on obtient aussi :

$$\begin{aligned}
p(s) &= B v(s) \\
&= B \int_0^s dr \Phi(r, s) r u(r) \\
&= B \int_0^s \Phi(r, s) r \left( \int_0^\infty dk \mathcal{C}(k) J_0(kr) \bar{q}(k) \right) dr \\
&= B \int_0^\infty \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \bar{q}(k) \left( \int_0^s dr \Phi(r, s) r J_0(kr) \right) dk \\
&= B \int_0^\infty \bar{q}(k) \left( \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \int_0^s dr r J_0(kr) \Phi(r, s) \right) dk
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Les deux relations devant rester valides pour tout  $q$ , on en déduit :

$$\frac{B\mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t)}{k} \int_0^s dr r J_0(kr) \Phi(r, s) = \int_s^\infty dr r J_0(kr) \Psi(r, s) \tag{B.6}$$

ce qui est équivalent, compte-tenu de la forme de  $\Phi$  et  $\Psi$ , à :

$$\frac{B\mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t)}{k} \bar{\Phi}(k, s) = \bar{\Psi}(k, s) \tag{B.7}$$

L'équation (B.7) doit rester valide lorsque l'épaisseur du film tend vers l'infini. Or, dans ce cas, comme vu au chapitre 2, l'équation (B.3) devient l'équation (2.8),  $p$  et  $v$  convergeant respectivement vers  $g$  et  $\theta$ . Cette considération induit naturellement  $B = E_{film}^*/2$ , d'où il vient que :

$$k \bar{\Psi}(k, s) = \frac{E_{film}^*}{2} \mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t) \bar{\Phi}(k, s) \tag{B.8}$$

La résolution en  $\Phi$  et  $\Psi$  de cette équation fonctionnelle permet l'obtention de champs annexes appropriés pour la résolution analytique du contact élastique, dès lors que la fonction de Green  $\mathcal{C}$  du système est connue. Cette dernière remarque montre la grande adaptabilité de notre approche pour la résolution de contact élastique même multicouches très complexes.

Particularisons maintenant notre calcul au cas du substrat revêtu. En écrivant explicitement  $\mathcal{C}(k, \langle E \rangle, t)$ , nous obtenons :

$$k(1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + abe^{-4kt})\bar{\Psi} = (1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt})\bar{\Phi} \tag{B.9}$$

Ecrivons maintenant  $\Phi$  et  $\Psi$  comme :

$$\begin{aligned}\overline{\Phi}(k, s) &= \overline{\Phi_{bh}}(k, s) \chi(k, \langle E \rangle, s, t) \\ \overline{\Psi}(k, s) &= \overline{\Psi_{bh}}(k, s) \xi(k, \langle E \rangle, s, t)\end{aligned}\quad (\text{B.10})$$

où  $\Phi_{bh}$  et  $\Psi_{bh}$  sont les expressions de  $\Phi$  et  $\Psi$  obtenues dans les cas traités par Barthel, Huguet et Haiat [30, 31] et définis par :

$$\begin{aligned}\theta(s) &= \int_0^s dr \Phi_{bh}(r, s) r u(r) \\ g(s) &= \int_s^\infty dr \Psi_{bh}(r, s) r q(r)\end{aligned}\quad (\text{B.11})$$

L'équation (B.7) devant rester valide dans le cas d'un système homogène, on obtient :

$$k \overline{\Psi_{bh}}(k, s) = \overline{\Phi_{bh}}(k, s) \quad (\text{B.12})$$

En combinant cette dernière équation avec (B.8), on obtient :

$$(1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + abe^{-4kt})\xi = (1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt})\chi \quad (\text{B.13})$$

avec  $\chi(k, \langle E \rangle, s, \infty) = \xi(k, \langle E \rangle, s, \infty) = 1$ .

Il existe alors une infinité de couples  $\{\chi; \xi\}$  solutions de l'équation (B.13), nous choisissons la plus simple :

$$\begin{cases} \xi(k, \langle E \rangle, t) = (1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt}) \\ \chi(k, \langle E \rangle, t) = (1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + abe^{-4kt}) \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Ainsi, les fonctions  $\Phi$  et  $\Psi$  sont définis comme :

$$\begin{cases} \Psi(r, s, t) = \frac{\overline{\Psi_{bh}}(k, s)(1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt})(r, s, t)}{\overline{\Phi_{bh}}(k, s)(1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + abe^{-4kt})(r, s, t)} \\ \Phi(r, s, t) = \frac{\overline{\Psi_{bh}}(k, s)(1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt})(r, s, t)}{\overline{\Phi_{bh}}(k, s)(1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + abe^{-4kt})(r, s, t)} \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

$\Phi$  et  $\Psi$  ainsi définis,  $p$  et  $v$  remplissent deux des trois conditions nécessaires pour être considérés comme des champs bien adaptés au problème du contact sur un substrat revêtu (une définition adaptée à la mixité des conditions aux limites et une relation linéaire et locale). Vérifions maintenant que la relation entre  $p$  et  $q$ , et celle entre  $v$  et  $u$  sont réversibles par le biais de transformations intégrales :

$$\begin{aligned}p(s) &= \int_0^\infty dr \Psi(r, s) r q(r) \\ &= \int_0^s dr \Psi(r, s) r q(r) \\ &= \int_0^\infty r q(r) \left( \int_0^\infty dk k J_0(kr) \overline{\Psi_{bh}}(k, s) (1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt}) \right) dr \\ &= \int_0^\infty r q(r) \left( \int_0^\infty dk J_0(kr) (1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt}) \cos(ks) \right) dr \\ &= \int_0^\infty \cos(ks) (1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt}) \left( \int_0^\infty dr r J_0(kr) q(r) \right) dk \\ \Leftrightarrow q(r) &= \int_0^\infty k J_0(kr) \frac{1}{1 + 4bkt e^{-2kt} - abe^{-4kt}} \left( \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \cos(ks) p(s) \right) dk\end{aligned}\quad (\text{B.16})$$



$$\begin{aligned}
v(s) &= \int_0^s dr \Phi(r, s) r u(r) \\
&= \int_0^\infty dr \Phi(r, s) r u(r) \\
&= \int_0^\infty r u(r) \left( \int_0^\infty dk k J_0(kr) \overline{\Phi_{bh}}(k, s) (1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + ab e^{-4kt}) \right) dr \\
&= \int_0^\infty r u(r) \left( \int_0^\infty dk k J_0(kr) (1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + ab e^{-4kt}) \cos(ks) \right) dr \\
&= \int_0^\infty k \cos(ks) (1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + ab e^{-4kt}) \left( \int_0^\infty dr r J_0(kr) u(r) \right) dk \\
\Leftrightarrow u(r) &= \int_0^\infty k J_0(kr) \frac{1}{k(1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + ab e^{-4kt})} \left( \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \cos(ks) v(s) \right) dk
\end{aligned} \tag{B.17}$$

Ainsi, pour imiter les équations (2.3) et (2.4), les champs annexes  $p$  et  $v$ , permettant une résolution analytique exacte du contact sur un substrat revêtu, peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} p(s) = \int_0^\infty dk \cos(ks) \xi(k, \langle E \rangle, t) \bar{q}(k) \\ v(s) = \int_0^\infty dk \cos(ks) \chi(k, \langle E \rangle, t) k \bar{u}(k) \end{cases} \tag{B.18}$$

Cependant, comme nous l'avons dit au chapitre 2, le calcul de  $p$  et  $v$  se révèle assez laborieux, ce qui nous a conduit à nous limiter dans la construction de notre approche à une simple résolution numérique de l'équation intégrale reliant  $g$  et  $\theta$ .

On peut faire une dernière remarque sur la généralité de cette approche. En effet, les conditions aux limites d'un problème de multicouches étant toujours du même type (adhésion parfaite aux interfaces et limites nulle en  $z = +\infty$ ), la fonction de Green du système indenté s'écrira toujours sous la forme  $\mathcal{C} = P(k, \langle E \rangle, t)/Q(k, \langle E \rangle, t)$ , où  $P$  et  $Q$  sont des fonctions polynomiales de  $k$  et  $e^{-kt}$ . De façon complètement générale, un problème d'indentation élastique d'un multicouches pourra être résolu analytiquement en utilisant :

$$\begin{cases} p(s) = \int_0^\infty dk \cos(ks) P(k, \langle E \rangle, t) \bar{q}(k) \\ v(s) = \int_0^\infty dk \cos(ks) Q(k, \langle E \rangle, t) k \bar{u}(k) \end{cases} \tag{B.19}$$

## Annexe C

# Détails sur les calculs analytiques associés à l'algorithme UMAT

Nous détaillons dans cette annexe les calculs associés aux trois parties de l'algorithme utilisé pour simuler par éléments finis la loi de comportement de la silice amorphe. Pour alléger les notations, nous ne soulignerons ici qu'une fois les tenseurs d'ordre 2 ( $\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{\varepsilon}}, \dots$ ) et les tenseurs d'ordre 4 ( $\underline{\underline{\underline{D}}}, \underline{\underline{\underline{E}}}, \dots$ ) seulement deux fois. Tous les calculs sont présentés sur la base d'un seul élément.

### C.1 Première plastification et algorithme de rappel

Supposons tout d'abord qu'au pas  $n$  l'élément considéré était encore élastique. Au pas  $n + 1$ , il faut commencer par vérifier si c'est toujours le cas. Pour ce faire, on commence par supposer que l'élément est effectivement toujours élastique linéaire. Connaissant  $\underline{\underline{\sigma}}_n$  et  $\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$ , on obtient alors par additivité la contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}^{tr}$  :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{tr} = \underline{\underline{\sigma}}_n + \underline{\underline{E}} : \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} \quad (\text{C.1})$$

On vérifie ensuite la validité de l'hypothèse d'élasticité linéaire en calculant  $f^{tr} = f(\underline{\underline{\sigma}}^{tr})$ . Si  $f^{tr}$  est strictement négatif, le comportement de l'élément est bien encore élastique au cours du pas de calcul  $n + 1$ , et le calcul est fini :  $\underline{\underline{\sigma}}_{n+1} = \underline{\underline{\sigma}}^{tr}$ ,  $\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} = \underline{\underline{\varepsilon}}_n + \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$  et le tenseur  $\underline{\underline{\underline{D}}}_{n+1}$  se confond avec le tenseur de rigidité  $\underline{\underline{E}}$ .

Dans le cas contraire, l'état de contrainte calculé par la loi de Hooke se situe dans le domaine interdit du plan  $p-\tau$ . Le point de fonctionnement du système doit donc être ramené sur la surface critique<sup>1</sup>. L'excédent de déformation non-accomodé par la déformation élastique devra alors l'être plastiquement.

Il faut donc ici déterminer la fraction  $\beta\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$  de l'incrément de déformation permettant d'atteindre élastiquement la surface critique (voir figure C.1). Le reste de l'incrément,  $(1 - \beta)\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$ , sera utilisé dans la détermination de la déformation élastoplastique.

---

<sup>1</sup>D'où le nom "algorithme de rappel".

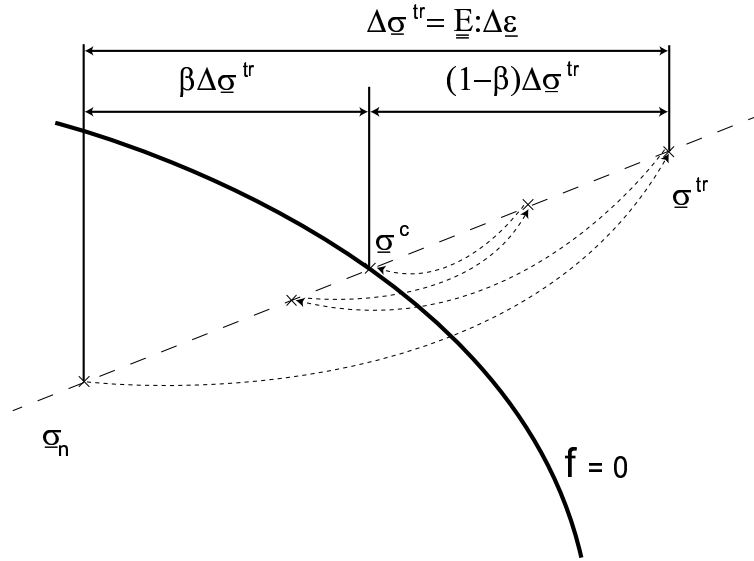


FIG. C.1 – Représentation schématique de l'algorithme de rappel mis en œuvre lors du dépassement de la limite d'élasticité au cours de la première plastification

Comme  $f$  n'est pas une fonction linéaire de  $\Delta \underline{\varepsilon}$ , à cause du terme de cisaillement  $J(\underline{\sigma})$ , il n'est pas possible de calculer analytiquement de façon simple la valeur de  $\beta$ . Cependant, le fait que  $f_n = f(\underline{\sigma}_n) < 0$  et  $f^{tr} = f(\underline{\sigma}^{tr}) > 0$ ,  $f$  étant par ailleurs une fonction convexe, permet d'obtenir  $\beta$  par un processus de type dichotomie. On calcule le barycentre du segment  $\sigma_n - \sigma^{tr}$ , pondéré par les valeurs respectives de  $f$  en ces points. Cela s'écrit :

$$\beta = -\frac{f_n}{f^{tr} - f_n},$$

On calcule alors :

$$\begin{aligned} f_c = f(\underline{\sigma}^c), \text{ avec } \underline{\sigma}^c &= \underline{\sigma}_n + \underline{\underline{E}} : \Delta \underline{\varepsilon} \\ &= \underline{\sigma}_n + \beta(\underline{\sigma}^{tr} - \underline{\sigma}_n) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Il suffit alors de répéter cette opération, en remplaçant  $\underline{\sigma}_n$  (resp.  $\underline{\sigma}^{tr}$ ) par  $\underline{\sigma}_c$  si  $f_c$  est négatif (resp. positif). Les itérations continuent jusqu'à ce que  $|f_c|$  soit inférieure à une valeur seuil fixée.

Dans le cas où le matériau était déjà élastoplastique au pas de calcul précédent, et si le chargement continue, il faut conserver le point de fonctionnement sur la surface critique. Donc, l'algorithme de rappel ne fonctionne qu'une seule fois, lors de la première plastification.

## C.2 Détermination du multiplicateur plastique

A ce stade nous disposons de l'incrément de déformation élastoplastique, égal à tout ou partie de l'incrément de déformation. Il reste à déterminer la valeur du multiplicateur

plastique  $\Delta\lambda$ , qui doit vérifier :

$$f(\underline{\sigma}) = -\frac{\gamma_{n+1}(\underline{\varepsilon}^p)}{3}Tr(\underline{\sigma}) + \sqrt{\frac{3}{2}\underline{S} : \underline{S}} - \tau_c = 0, \quad (C.3)$$

Or, le fait que la décharge du matériau soit élastique implique que :

$$\underline{\sigma}_{n+1} = \underline{\underline{E}} : (\underline{\varepsilon}_{n+1} - \underline{\varepsilon}_{n+1}^p) \quad (C.4)$$

$$= \underline{\underline{E}} : (\underline{\varepsilon}_n - \underline{\varepsilon}_n^p + \Delta\underline{\varepsilon}_{n+1} - \Delta\underline{\varepsilon}_{n+1}^p) \quad (C.5)$$

$$= \underline{\sigma}_n + \underline{\underline{E}} : \Delta\underline{\varepsilon}_{n+1} - \underline{\underline{E}} : \Delta\underline{\varepsilon}_{n+1}^p \quad (C.6)$$

$$= \underline{\sigma}^{tr} - \Delta\lambda_{n+1}\underline{\underline{E}} : \left(-\frac{\gamma_{n+1}^N}{3}\underline{\underline{I}} + \frac{3}{2}\frac{\underline{S}_{n+1}}{J(\underline{\sigma}_{n+1})}\right) \quad (C.7)$$

$$= \underline{\sigma}^{tr} - \Delta\lambda_{n+1}(-K\gamma_{n+1}^N\underline{\underline{I}} + 3G\frac{\underline{S}_{n+1}}{J(\underline{\sigma}_{n+1})}) \quad (C.8)$$

où  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$  est le module élastique d'incompressibilité du matériau et  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$  son module de cisaillement.

A partir de cette expression, on peut exprimer les parties sphériques et déviatoriques de  $\underline{\sigma}_{n+1}$  à partir de celles de  $\underline{\sigma}^{tr}$  et de  $\Delta\lambda_{n+1}$  :

$$Tr(\underline{\sigma}_{n+1}) = Tr(\underline{\sigma}^{tr}) + 3\Delta\lambda_{n+1}K\gamma_{n+1}^N \quad (C.9)$$

$$\underline{S}_{n+1} = \underline{S}^{tr} - \Delta\lambda_{n+1}3G\frac{\underline{S}_{n+1}}{J(\underline{\sigma}_{n+1})} \quad (C.10)$$

En exprimant la partie déviatorique de  $\underline{\sigma}^{tr}$  en fonction de celle de  $\underline{\sigma}_{n+1}$ , on montre facilement que :

$$\frac{\underline{S}_{n+1}}{J(\underline{\sigma}_{n+1})} = \frac{\underline{S}^{tr}}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \quad (C.11)$$

On peut donc écrire :

$$\underline{S}_{n+1} = \underline{S}^{tr} \left(1 - \Delta\lambda_{n+1}\frac{3G}{J(\underline{\sigma}^{tr})}\right) \quad (C.12)$$

En réinjectant ces expressions dans le critère de plasticité, on aboutit à :

$$f_{n+1} = f^{tr} - \Delta\lambda_{n+1}(K\gamma_{n+1}\gamma_{n+1}^N + 3G) \quad (C.13)$$

A partir de cette expression, on peut obtenir, par la méthode itérative de Newton-Raphson,  $\Delta\lambda_{n+1}$ . Si on note  $\Delta\lambda_{n+1}^i$  la valeur de  $\Delta\lambda_{n+1}$  au  $i$ -ème incrément de l'algorithme de Newton-Raphson, on peut écrire pour deux itérations successives :

$$\Delta\lambda_{n+1}^{i+1} = \Delta\lambda_{n+1}^i - \frac{f_{n+1}}{\left.\frac{\partial f_{n+1}}{\partial \Delta\lambda}\right|_{n+1}}(\Delta\lambda_{n+1}^i) \quad (C.14)$$

Il suffit alors de partir de  $\Delta\lambda_{n+1}^0 = 0$  et d'itérer jusqu'à ce que l'on ait  $|f| < \epsilon$ , où  $\epsilon$  est une constante arbitrairement petite.

L'expression de  $\frac{\partial f}{\partial \Delta\lambda}$  s'exprime facilement en partant de l'équation (C.13) :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \Delta\lambda} \right|_{n+1} = -(K\gamma_{n+1}\gamma_{n+1}^N + 3G) - \Delta\lambda_{n+1}K\gamma^N \left. \frac{\partial \gamma_{n+1}}{\partial \Delta\lambda} \right|_{n+1} - \Delta\lambda_{n+1}K\gamma \left. \frac{\partial \gamma_{n+1}^N}{\partial \Delta\lambda} \right|_{n+1} \quad (\text{C.15})$$

Pour obtenir  $\gamma_{n+1}(Tr\underline{\varepsilon}^p)$ ,  $\gamma_{n+1}^N(Tr\underline{\varepsilon}^p)$  et leurs dérivées partielles par rapport à  $\Delta\lambda$  au pas  $(n+1)$ , il faut d'abord déterminer  $\underline{\varepsilon}_{n+1}^p$ . A chaque itération de l'algorithme de Newton-Raphson, la déformation plastique est calculée :

$$\Delta\underline{\varepsilon}_{n+1}^{p,i+1} = \Delta\lambda_{n+1}^{i+1} \left( -\frac{\gamma_{n+1}^N}{3} \mathbf{I} + \frac{3}{2} \frac{\underline{S}_{n+1}}{J(\underline{\sigma}_{n+1})} \right) \quad (\text{C.16})$$

On en tire la trace donnée par :

$$Tr\underline{\varepsilon}_{n+1}^{p,i+1} = Tr\underline{\varepsilon}_n^p - \gamma_{n+1}^N \Delta\lambda_{n+1}^{i+1} \quad (\text{C.17})$$

Les dérivées partielles, notées par la suite  $H$  et  $H^N$ , s'expriment quant à elles à partir des expressions de  $\gamma$  et  $\gamma^N$ . On en profite aussi pour calculer dans cette partie la dérivée seconde de  $\gamma$  par rapport à  $\Delta\lambda$ ,  $H'$ , qui apparaît dans le calcul du Jacobien.

En résumé, une itération de l'algorithme de détermination du multiplicateur plastique se déroule comme suit. On calcule successivement :

- la  $i$ -ème valeur de  $\Delta\lambda_{n+1}$  par l'algorithme de Newton-Raphson.
- la  $i$ -ème déformation plastique donc des  $i$ -èmes valeurs de  $\gamma$ ,  $\gamma^N$ ,  $H$  et  $H^N$ .
- la contrainte associée à toutes ces valeurs.

Si la valeur du critère de plasticité pour cette contrainte est inférieure à une valeur seuil fixée, les valeurs obtenues à cette itération servent à déterminer la  $(i+1)$ -ème valeur de  $\Delta\lambda_{n+1}$ .

### C.3 Calcul de la matrice Jacobienne du système

Pour calculer le Jacobien, on part de l'expression de  $\Delta f$  :

$$\begin{aligned} \Delta f_{n+1} &= 0 \\ &= \left. \frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} \right|_{n+1} : \Delta\underline{\sigma}_{n+1} + \left. \frac{\partial f}{\partial \gamma} \right|_{n+1} \Delta\gamma_{n+1} \\ &= \underline{n}_{n+1} : \Delta\underline{\sigma}_{n+1} + \left. \frac{\partial f}{\partial \gamma} \right|_{n+1} \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \Delta\lambda} \right|_{n+1} \Delta\lambda_{n+1} \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

On peut réécrire  $\underline{n}_{n+1} : \Delta\underline{\sigma}_{n+1}$  :

$$\underline{n}_{n+1} : \Delta\underline{\sigma}_{n+1} = \underline{n}_{n+1} : \underline{E} : \Delta\underline{\sigma}_{n+1} - \Delta\lambda_{n+1} \underline{n}_{n+1} : \underline{E} : \underline{n}_{n+1} \quad (\text{C.19})$$


---

En injectant (C.19) dans (C.18), on établit :

$$\Delta\lambda_{n+1} = \frac{\underline{\underline{\mathbf{E}}} : \underline{\mathbf{n}}_{n+1} : \Delta\varepsilon_{n+1}}{K(\gamma_{n+1}^N)^2 + 3G + H \frac{Tr(\underline{\sigma}_{n+1})}{3}} \quad (\text{C.20})$$

On différentie ensuite cette équation pour obtenir  $d\Delta\lambda_{n+1}$  :

$$\begin{aligned} d\Delta\lambda_{n+1} = & \frac{\underline{\underline{\mathbf{E}}} : d\underline{\mathbf{n}}_{n+1} : \Delta\varepsilon_{n+1} + \underline{\underline{\mathbf{E}}} : \underline{\mathbf{n}}_{n+1} : d\Delta\varepsilon_{n+1}}{K(\gamma_{n+1}^N)^2 + 3G + H_{n+1} \frac{Tr(\underline{\sigma}_{n+1})}{3}} \\ & + d \left( \frac{1}{K(\gamma_{n+1}^N)^2 + 3G + H_{n+1} \frac{Tr(\underline{\sigma}_{n+1})}{3}} \right) \underline{\underline{\mathbf{E}}} : \underline{\mathbf{n}}_{n+1} : \Delta\varepsilon_{n+1} \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

On calcule les différents termes de cette équation. Une astuce de calcul utile pour obtenir un Jacobien plus compact consiste à exprimer  $d\underline{\mathbf{n}}_{n+1}$  en fonction de  $\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr}$ . En effet,  $d\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr}$  est indépendant de la déformation plastique. De plus,  $d\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr} = 2G \left( \underline{\underline{\mathbf{I}}} - \frac{1}{3} \underline{\underline{\mathbf{I}}} \otimes \underline{\underline{\mathbf{I}}} \right) : d\Delta\varepsilon$ , ce qui allège sérieusement l'expression de  $d\Delta\lambda_{n+1}$  en fonction de  $d\Delta\varepsilon_{n+1}$ . On obtient alors :

$$d\underline{\mathbf{n}}_{n+1} = -\frac{H^N}{3} d\Delta\lambda_{n+1} + \frac{3}{2} \frac{1}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \left( \underline{\underline{\mathbf{I}}} - 3 \frac{\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr}}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \otimes \frac{\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr}}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \right) : G \left( \underline{\underline{\mathbf{I}}} - \frac{1}{3} \underline{\underline{\mathbf{I}}} \otimes \underline{\underline{\mathbf{I}}} \right) : d\Delta\varepsilon_{n+1} \quad (\text{C.22})$$

On aboutit finalement à :

$$d\Delta\lambda_{n+1} = \underline{\underline{\mathbf{E}}} : \frac{\underline{\mathbf{n}}_{n+1} + \frac{H_{n+1}}{3} \underline{\underline{\mathbf{I}}} + \underline{\underline{\mathbf{Z}}}_{n+1} : \Delta\varepsilon_{n+1}}{\mathcal{H}_{n+1}} : d\Delta\varepsilon_{n+1} \quad (\text{C.23})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{n+1} = & K\gamma^2 + 3G + \frac{H_{n+1}}{3} Tr(\underline{\sigma}_{n+1}) + \frac{H_{n+1}^N}{3} Tr(\underline{\underline{\mathbf{E}}} : \Delta\varepsilon_{n+1}) \\ & + \frac{KH_{n+1}(\gamma_{n+1} - H_{n+1}\Delta\lambda_{n+1}) + \frac{H_{n+1}'}{3} Tr(\underline{\sigma}_{n+1})}{K(\gamma_{n+1})^2 + 3G + \frac{H_{n+1}}{3} Tr(\underline{\sigma}_{n+1})} \underline{\underline{\mathbf{E}}} : \underline{\mathbf{n}}_{n+1} : \Delta\varepsilon_{n+1} \quad (\text{C.24}) \\ \underline{\underline{\mathbf{Z}}}_{n+1} = & \frac{3G}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \left( \underline{\underline{\mathbf{I}}} - \frac{3}{2} \frac{\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr}}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \otimes \frac{\underline{\underline{\mathbf{S}}}^{tr}}{J(\underline{\sigma}^{tr})} \right) : \left( \underline{\underline{\mathbf{I}}} - \frac{1}{3} \underline{\underline{\mathbf{I}}} \otimes \underline{\underline{\mathbf{I}}} \right) \end{aligned}$$

On dispose désormais de toutes les grandeurs nécessaires pour calculer le Jacobien. Toujours grâce à la nature élastique de la décharge, on peut écrire :

$$d\Delta\underline{\sigma}_{n+1} = \underline{\underline{\mathbf{E}}} : (d\Delta\varepsilon_{n+1} + \underline{\mathbf{n}} d\Delta\lambda_{n+1} + d\underline{\mathbf{n}} \Delta\lambda_{n+1}) \quad (\text{C.25})$$

Après quelques manipulations algébriques, on obtient le Jacobien  $\underline{D} = \frac{\partial d\Delta\sigma}{\partial d\Delta\varepsilon}$  :

$$\underline{D}_{n+1} = \underline{\underline{E}} + \Delta\lambda_{n+1} \underline{\underline{Z}}_{n+1} - \frac{(\underline{\underline{E}} : \underline{n}_{n+1} + \Delta\lambda_{n+1} \frac{H_{n+1}^N}{3} \underline{\underline{E}} : \underline{\mathbb{I}}) \otimes (\underline{\underline{E}} : \underline{n}_{n+1} + \frac{H_{n+1}}{3} \underline{\underline{E}} : \underline{\mathbb{I}} + \underline{\underline{Z}}_{n+1} : \underline{\underline{E}} : \Delta\varepsilon_{n+1})}{\mathcal{H}_{n+1}} \quad (\text{C.26})$$

## Bibliographie

- [1] Hertz H. Über die Berührung fester elastische Körper. *J. Reine und angewandte Mathematik*, 92 :156–171, 1882.
  - [2] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 7(6) :1564–1583, 1992.
  - [3] J.-L. Loubet, J.M. Georges, and G. Meille. *Microindentation techniques in materials science and engineering*, volume 889, pages 72–89. ASTM Special Technical Publication, Philadelphia, Pennsylvania, USA, American Society for Testing and Materials edition, 1986.
  - [4] I.N. Sneddon. *Fourier Transforms*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1951.
  - [5] MTS Systems Corporation. *Nano Indenter XP Customer Care Kit*. Testworks 4 Software for Nanoindentation Systems, 2001.
  - [6] S.I. Bulychev, V.P. Alekhin, M.Kh. Shorshorov, A.P. Ternovskii, and G.D. Shnyrev. Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram. *Zavod. Lab.*, 41(9) :1137–1140, 1975.
  - [7] Gao H.J. and Wu T.W. A note on the elastic contact stiffness of a layered medium. *J. Mater. Res.*, 8(12) :3229–3232, 1993.
  - [8] G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation. *J. Mater. Res.*, 7(3) :613–617, 1992.
  - [9] T.Y. Tsui and G.M. Pharr. Substrate effect on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. *J. Mater. Res.*, 14(1) :292–301, 1999.
  - [10] A. Bolshakov and G.M. Pharr. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *J. Mater. Res.*, 13(4) :1049–1058, 1998.
  - [11] S. Bec, A. Tonck, J.-M. Georges, E. Georges, and J.-L. Loubet. Improvements in the indentation method with a surface force apparatus. *Phil. Mag. A*, 74(5) :1061–1072, 1996.
  - [12] Cheng Y.T. and Cheng C.M. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation. *App. Phys. Lett.*, 73(5) :614–616, 1998.
-



- 
- [13] J. Malzbender and G. de With. The P-h<sup>2</sup> relationship in indentation. *J. Mater. Res.*, 15(5) :1209–1212, 2000.
- [14] S.J. Bull. Extracting hardness and Young's modulus from load displacement curves. *Z. Metallkd.*, 93 :870–974, 2002.
- [15] W.C. Oliver and G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, 19(1) :3–20, 2004.
- [16] J. Woirgard and J.-C. Dargenton. An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements. *J. Mater. Res.*, 12(9) :2455–2458, 1997.
- [17] M. Martin and M. Troyon. Fundamental relations used in nanoindentation : Critical examination based on experimental measurements. *J. Mater. Res.*, 17(9) :2227–2234, 2002.
- [18] G.M. Pharr and A. Bolshakov. Understanding nanoindentation unloading curves. *J. Mater. Res.*, 17(10) :2660–2671, 2002.
- [19] R.B. King. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *Int. J. Solids Struct.*, 23(12) :1657–1664, 1987.
- [20] P.L. Larsson, A.E. Giannakopoulos, E. Soderlund, D.J. Rowcliffe, and R. Vestergaard. Analysis of Berkovich indentation. *Int. J. Solids Struct.*, 33(2) :221–248, 1996.
- [21] J.C. Hay, A. Bolshakov, and G.M. Pharr. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data. *J. Mater. Res.*, 14(6) :2296–2305, 1999.
- [22] Doerner M.F. and Nix W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.*, 1(4) :601–609, 1986.
- [23] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, and E.R. Weppelmann. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *J. Mater. Res.*, 12(9) :2475–2484, 1997.
- [24] H. Gao, C.H. Chiu, and J. Lee. Elastic contact versus indentation modelling of multi-layered materials. *Int. J. Solids Struct.*, 29(20) :2471–2492, 1992.
- [25] E.H. Yoffe. Elastic compliance of surface film on substrate. *Ph. Mag. Lett.*, 77(2) :69–78, 1998.
- [26] N. Schwarzer. Arbitrary load distribution on a layered half space. *J. Tribol.*, 122 :672–681, 2000.
- [27] V.I. Fabrikant. *Application of Potential Theory in Mechanics : A Selection of New Results*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989.
- [28] T. Chudoba, N. Schwartz, and F. Richter. Determination of elastic properties of thin films by indentation measurements with a spherical indenter. *Surf. Coat. Technol.*, 127 :9–17, 2000.
- [29] A. Rar, H. Song, and G.M. Pharr. Assessment of new relation for the elastic compliance of a film-substrate system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 695 :431–436, 2002.
-

- 
- [30] A.S. Huguet and E. Barthel. Surface forces and the adhesive contact of axisymmetric elastic bodies. *J. Adhesion*, 74 :143–175, 2000.
- [31] G.Haiat and E.Barthel. An approximate model for the adhesive contact of viscoelastic spheres. *Langmuir*, 18(24) :9362–9370, 2002.
- [32] Perriot A. and Barthel E. Elastic contact to a coated substrate : Effective modulus and real penetration. *J. Mater. Res.*, 19(2) :600–608, 2004.
- [33] J.Li and T.W.Chou. Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading. *Int. J. Solids. Structures*, 34(35-36) :4463–4478, 1997.
- [34] Sneddon I.N. The relation between load and penetration in the axisymmetric bousinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Ing. Sci.*, 3 :47–57, 1965.
- [35] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C — The Art of Scientific Computing, Second Edition*. CUP, 1992.
- [36] K.L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1985.
- [37] I. Sridhar, K.L. Johnson, and N.A. Fleck. Adhesion mechanics of the surface force apparatus. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 30 :1710–1719, 1997.
- [38] K.L. Johnson and I. Sridhar. Adhesion between a spherical indenter and an elastic solid with compliant elastic coating. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :683–689, 2001.
- [39] I. Sridhar and S. Sivashanker. On the adhesion mechanics of multilayer elastic systems. *Surface and Coatings Technology*, 167 :181–187, 2003.
- [40] I. Sridhar, Z.W. Zheng, and K.L. Johnson. A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 37 :2886–2895, 2004.
- [41] S. Roche, S. Bec, and J.L. Loubet. Comportement spécifique de couches minces polymères par nanoindentation : l’effet enclume — étude en température. *Proc. Colloque M-P Surfaces Polymère 2003*.
- [42] R. Saha and W.D. Nix. Soft films on hard substrates — nanoindentation of tungsten films on sapphire substrates. *Material Science and Engineering*, 321(A319) :898–901, 2001.
- [43] Rhee Y.W., Kim H.W., Deng Y., and B.R. Lawn. Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics : A simple predictive index. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(3) :561–565, 2001.
- [44] D. Chicot and J. Lesage. Absolute hardness of films and coatings. *Thin Solid Films*, 254 :123–130, 1995.
- [45] A. Griffith. The phenomenon of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. Roy. Soc.*, A221 :163–198, 1920.
- [46] A. Griffith. The theory of rupture. *Proc. Ist Int. Congr. Appl. Mech.*, 61 :55–63, 1924.
- [47] Lawn B.R. and Marshall D.B. Hardness, toughness, and brittleness : an indentation analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(7-8) :347–350, 1979.
- [48] G.R. Irwin. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.*, 24 :361–364, 1957.
-

- 
- [49] T.A. Michalske and B.C. Bunker. Slow fracture based on strained silicate structures. *J. Appl. Phys.*, 56(10) :2686–2693, 1984.
- [50] J. Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, 1991.
- [51] E.W. Taylor. Plastic deformation of optical glasses. *Nature*, 163 :323, 1949.
- [52] A.H. Cottrell. *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*. Clarendon Press — Oxford, 1953.
- [53] Zachariasen W.H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3841–3851, 1932.
- [54] H. Sugiura and T. Yamadaya. Raman scattering in silica glass in the permanent densification region. *J. Non-Cryst. Solids*, 144 :151–158, 1992.
- [55] F.M. Ernsberger. Role of densification in deformation of glasses under point loading. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(10) :545–547, 1968.
- [56] F. Tancret and F. Osterstock. The Vickers indentation technique used to evaluate thermal shock resistance of brittle materials. *Scripta Mater.*, 37(4) :443–447, 1997.
- [57] F. Tancret and F. Osterstock. Indentation behaviour of porous materials : application to the Vickers indentation cracking of ceramics. *Phil. Mag.*, 83(1) :125–136, 2003.
- [58] A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, and M.V. Swain. Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 31 :415–428, 1979.
- [59] J.D. Mackenzie. High-pressure effects on oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 46(10) :461–470, 1963.
- [60] H. Sugiura, R. Ikeda, K. Kondo, and T. Yamadaya. Densified silica after shock compression. *J. Appl. Phys.*, 81(4) :1651–1655, 1997.
- [61] K. W. Peter. Densification and flow phenomena of glass in indentation experiments. *J. Non-Cryst. Solids*, 5 :103–115, 1970.
- [62] J.T. Hagan and S. Van Der Zwaag. Plastic processes in a range of soda-lime-silica glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 64(1) :249–268, 1984.
- [63] Hagan J.T. Cone cracks around vickers indentations in fused silica glass. *J. Mater. Sci.*, 14 :462–466, 1979.
- [64] Kurkjian C.R. and Kammlott G.W. Indentation behavior of soda-lime silica glass, fused silica, and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(3) :737–744, 1995.
- [65] T. Rouxel, J.-Ch. Sangleboeuf, C. Moysan, and B. Truffin. Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 344(1) :26–36, 2004.
- [66] R. Cook and G. Pharr. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(4) :787–817, 1990.
- [67] Yuan X. and A.N. Cormack. Local structures of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 283 :69–87, 2001.
- [68] P.W. Bridgeman and I. Simon. Effect of very high pressures on glass. *J. Appl. Phys.*, 24 :405–413, 1953.
-

- 
- [69] H.M. Cohen and R. Roy. Effect of ultrahigh pressures on glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 :523–524, 1961.
- [70] H.M. Cohen and R. Roy. Densification of glass at very high pressure. *Phys. Chem. Glasses.*, 6 :149–161, 1965.
- [71] E.B. Christiansen, S.S. Kistlerand, and W.B. Gogarty. Irreversible compressibility of silica glass as a means of determining the distribution of force in high-pressure cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 :172–177, 1962.
- [72] J.E. Neely and J.D. MacKenzie. Hardness and low-temperature deformation of silica glass. *J. Mater. Sci.*, 3 :603–609, 1968.
- [73] M. Imaoka and I. Yasui. Finite element analysis of indentation on glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 22 :315–329, 1976.
- [74] I. Yasui and M. Imaoka. Finite element analysis of indentation on glass (II). *J. Non-Cryst. Solids*, 50 :219–232, 1982.
- [75] E.C. Ziemath and P.S.P. Herrmann. Densification and residual stresses induced in glass surfaces by vickers indentations. *J. Non-Cryst. Solids*, 273 :19–24, 2000.
- [76] Shang H. and T. Rouxel. Creep behavior of soda-lime glass in the 100-500 K temperature range by indentation creep test. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(9) :2625–2628, 2005.
- [77] S. Yoshida, J.-Ch. Sanglebœuf, and T. Rouxel. Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass. *J. Mater. Res. (preprint)*.
- [78] A. Polian and M. Grimsditch. Room-temperature densification of a-SiO<sub>2</sub> versus pressure. *Phys. Rev. B*, 41(9) :6086–6087, 1990.
- [79] A. Polian and M. Grimsditch. Sound velocities and refractive index of densified a – SiO<sub>2</sub> to 25 GPa. *Phys. Rev. B*, 47(21) :13979–13982, 1993.
- [80] R.J. Hemley, H.K. Mao, P.M. Bell, and B.O. Mysen. Raman spectroscopy of SiO<sub>2</sub> glass at high-pressure. *Phys. Rev. B*, 57(6) :747–750, 1986.
- [81] C. Meade and R. Jeanloz. Frequency-dependent equation of state of fused silica to 10 GPa. *Phys. Rev. B*, 35 :236–244, 1987.
- [82] C.S. Zha, R.J. Hemley, H.K. Mao, T.S. Duffy, and C. Meade. Acoustic velocities and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. *Phys. Rev. B*, 50(18) :2379–2381, 1994.
- [83] J.S. Tse, D.D. Klug, and Y. Le Page. High-pressure densification of amorphous silica. *Phys. Rev. B*, 46(10) :5933–5938, 1992.
- [84] M. Grimsditch. Polymorphism in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett*, 52(26) :2379–2381, 1984.
- [85] Huang L. and J. Kieffer. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies. *Phys. Rev. B*, 69 :224203, 2004.
- [86] Huang L. and J. Kieffer. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. II. Irreversible transitions and densification limit. *Phys. Rev. B*, 69 :224204, 2004.
-

- 
- [87] G.D. Mukherjee, S.N. Vaidya, and V. Sugandhi. Direct observation of amorphous to amorphous apparently first-order phase transition in fused quartz. *Phys. Rev. Lett.*, 87(19) :195501, 2001.
- [88] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui. *Comportement mécanique des matériaux — Elasticité et Plasticité*. Editions Hermès, 1991.
- [89] D.R. Uhlmann. Densification of alkali silicate glasses at high-pressure. *J. Non-Cryst. Solids*, 13(1) :89–99, 1973/74.
- [90] J.C. Lambropoulos, S. Xu, and T. Fang. Constitutive law for the densification of fused silica, with applications in polishing and microgrinding. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(6) :1441–1452, 1996.
- [91] A. Shorey, K. Xin, K.H. Chen, and J.C. Lambropoulos. Deformation of fused silica : Nanoindentation and densification. *Proc SPIE*, 3424 :72–81, 1998.
- [92] K. Xin and J.C. Lambropoulos. Densification of fused silica : Effects on nanoindentation. *Proc. SPIE*, 4102 :112–121, 2000.
- [93] F. Dahmani, J.C. Lambropoulos, A.W. Schmid, S.J. Burns, and C. Pratt. Nanoindentation technique for measuring residual stress field around a laser-induced crack in fused silica. *J. Mater. Sci.*, 33 :4677–4685, 1998.
- [94] K. Xin and J.C. Lambropoulos. Spherical cavity expansion in densifying material. *J. Appl. Phys.*, 94 :6437–6441, 2003.
- [95] J.C. Lambropoulos. Densification of glass surfaces by grinding and polishing. *the Glass Researcher*, 9(2) :18–21, 2000.
- [96] A. Kailer, K.G. Nickel, and Y.G. Gogotsi. Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations. *J. Raman Spectrosc.*, 30 :939–946, 1999.
- [97] C.V. Raman and K. S. Krishnan. A change of wave-length in light scattering. *Nature*, 1928.
- [98] F.L. Galeneer. Planar rings in glasses. *Solid State Communications*, 44(7) :1037–1040, 1982.
- [99] W. Jin, R.K. Kalia, and P. Vashishta. Structural transformation in densified silica glass : A molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, 50(1) :118–131, 1994.
- [100] P. MacMillan, B. Piriou, and R. Couty. A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *J. Chem. Phys.*, 81(10) :4234–4236, 1984.
- [101] L. Stixrude and M.S.T. Bukowinski. Atomic structure of SiO<sub>2</sub> glass and its response to pressure. *Phys. Rev. B*, 44 :2523–2534, 1991.
- [102] G.E. Walrafen, Chu Y.C., and M.S. Hokmabadi. Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica. *J. Chem. Phys.*, 92(12) :6987–7002, 1990.
- [103] A. Pasquarello and R. Car. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :5145–5147, 1998.
- [104] N. Shibata, M Horigudhi, and T Edahiro. Raman spectra of binary high-silica glasses and fibers containing GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Non-Cryst. Sol.*, 45 :115–126, 1981.
-

- 
- [105] P. MacMillan and B. Piriou. Raman spectroscopic studies of silicates and related glass structure — a review. *Bull. Mineral.*, 106 :57–75, 1983.
- [106] S.K. Sharma, DW Matson, JA Philpotts, and TL Roush. Raman study of the structure of glasses along the joint  $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ . *J. Non-Cryst. Solids*, 68 :99–114, 1984.
- [107] Chen H., Huang G., Mao H., and Gan F. Structure and Raman spectra of glasses containing several glass forming oxides and no glass-modifying oxides. *J. Non-Cryst. Solids*, 80 :152–159, 1986.
- [108] M. Tomozawa, Y. K. Lee, and Y. L. Peng. Effect of uniaxial stresses on silica glass structure investigated by IR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 242(2-3) :104–109, 1998.
- [109] S. Mochizuki and N. Kawai. Lattice vibrationnal spectra of vitreous silica densified by pressure. *Solid State Communications*, 11(6) :763–765, 1972.
- [110] B. Champagnon, C. Chemarin, E. Duval, and R. Le Parc. Glass structure and light scattering. *J. Non-Cryst. Solids*, 274 :81–86, 2000.
- [111] R. Le Parc, B. Champagnon, Ph. Guenot, and S. Dubois. Thermal annealing and density fluctuations in silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 :367–69, 2001.
- [112] B. Champagnon, R. Le Parc, and Ph. Guenot. Relaxation of silica above and below  $T_g$  : light scattering studies. *Phil. Mag. B*, 82(2) :251–55, 2002.
- [113] T.A. Michalske, D. Tallant, and W.L. Smith. Raman study of silica glass under tensile stress. *Phys. Chem. Glasses*, 29(4) :150–153, 1988.
- [114] Zeng K. and D.J. Rowcliffe. Vickers indentations in glass — I. residual stress fields and isostress contour maps. *Acta Metall. Mater.*, 43(5) :1935–1943, 1995.
- [115] J. Lambropoulos, S. Xu, K. Fang, and D. Golini. Twyman effect mechanics in grinding and microgrinding. *Applied Optics*, 35 :5704–5713, 1996.
- [116] R. Le Parc. *Diffusion de rayonnements et relaxation structurale dans les verres de silice et les préformes de fibres optiques*. PhD thesis, Université Claude Bernard — Lyon I, 2002.
- [117] A. Rahmani, M. Benoit, and C. Benoit. Signature of small rings in the raman spectra of normal and compressed amorphous silica : A combined classic and ab-initio study. *Phys. Rev. B*, 68 :184202, 2003.
- [118] A. Perriot, V. Martinez, L. Grosvalet, Ch. Martinet, B. Champagnon, D. Vandembroucq, and E. Barthel. Raman microspectroscopic characterization of amorphous silica plastic behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, (preprint), 2005.
- [119] V. Martinez. *Influence des effets thermiques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice. Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X*. PhD thesis, Université Claude Bernard — Lyon I, France, 2004.
- [120] E.H. Yoffe. Elastic stress fields caused by indenting brittle materials. *Phil. Mag. A*, 46(4) :617–628, 1982.
-

- 
- [121] L. Stixrude, A. Oshagan, and M.S.T. Bukowinski. Coordination changes and the vibrational spectrum of SiO<sub>2</sub> glass at high pressure. *Am. Mineral.*, 76 :1761–1764, 1991.
- [122] A. Polian, M. Grimsditch, and D. Vo-Thanh. Brillouin scattering at high pressure or high temperature. *Phase Transitions*, 63 :187–200, 1997.
- [123] Ph. Gillet. New experimental developments in Raman spectroscopy at high pressures and temperatures on crystalline and amorphous phases. *Phase Transitions*, 63 :77–106, 1997.
- [124] C. H. Polsky, K.H. Smith, and G.H. Wolf. Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 248(2) :159–168, 1999.
- [125] J.A. Xu, H.K. Mao, and P.M. Bell. High-pressure ruby and diamond fluorescence-observations at 0. 21 to 0. 55 terapascal. *Science*, 232(4756) :1404–1406, 1986.
- [126] J.M. Besson and P.P. Pinceaux. Uniform stress conditions in the diamond anvil cell at 200 kilobars. *Rev. Sci. Instrum.*, 50(5) :541–543, 1979.
- [127] K. Kondo, S. Iio, and A. Sawaoka. Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa. *J. Appl. Phys.*, 52(4) :2826–2831, 1981.
- [128] K. Hirao, Z. Zhang, H. Morita, and N. Soga. Effect of densification treatment on the mechanical properties of borate glasses. *Journal of the Society of Materials Science*, 40(451) :400–404, 1991.
- [129] G. Quérel and B. Reynard. High-pressure luminescence spectroscopy of transition elements : Experimental setup and preliminary results on Cr<sup>3+</sup> in silicate glasses. *Chem. Geol.*, 128 :65–75, 1996.
- [130] G. Quérel. *Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre – Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température*. PhD thesis, Université de Rennes, France, 1997.
- [131] N. Soga, K. Hirao, M. Yoshimoto, and H. Yamamoto. Effects of densification on fluorescence spectra and glass structure of Eu<sup>3+</sup>-doped borate glasses. *J. Appl. Phys.*, 63(9) :4451–4454, 1988.
- [132] M.J. Lochhead and K.L. Bray. High-pressure fluorescence line narrowing of Eu(III)-doped sodium disilicate glass. *Phys. Rev. B*, 52(22) :15763–15775, 1995.
- [133] V.C. Costa, Shen Y., A.M.M. Santos, and K.L. Bray. Luminescence measurements on Sm<sup>2+</sup>-doped sol-gel glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 304(1) :238–243, 2002.
- [134] D.W. Matson, S.K. Sharma, and J.A. Philpotts. The structure of high silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids*, 58 :323–352, 1983.
- [135] P.F. MacMillan and R.L. Remmele Jr. Hydroxyl sites in SiO<sub>2</sub> glass : A note on infrared and Raman spectra. *Am. Mineral.*, 71 :772, 1986.
- [136] S.K. Sharma, T.F. Cooney, and S.Y. Wang. Structure of alkali-silicate and germania glasses at high temperature and pressure. *J. Non-Cryst. Solids*, 179 :125–134, 1994.
-

- 
- [137] Tanabe and Sugano. On the absorption spectra of complex ions. *J. Phys. Soc. Japan*, 9 :753–766, 1954.
- [138] M. Yamaga, B. Henderson, K.P. O'Donell, and Y. Gao. Line shape and lifetimes of  $\text{Cr}^{3+}$  luminescence in silicate glasses. *Phys. Rev. B*, 44(10) :4853–4861, 1991.
- [139] F. Rasheed, K.P. O'Donell, B. Henderson, and D.B. Hollis. Disorder and the optical spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped glasses : I. silicate glasses. *J. Phys. : Condens. Matter*, 3(12) :1915–1930, 1991.
- [140] K.L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. A*, 324(1558) :301–313, 1971.
-





## Resumé

Cette étude a pour but d'améliorer la compréhension et la modélisation du comportement en indentation de substrats de verre revêtus.

Nous nous intéressons d'abord au contact élastique sur un substrat revêtu. Nous développons un algorithme semi-analytique permettant un calcul efficace de ce type de contacts. L'influence des désaccords de propriétés élastiques sur la réponse mécanique est étudiée. La méthode d'Oliver et Pharr induit une erreur sur la valeur du rayon de contact sur des systèmes revêtus. Nous proposons des pistes pour résoudre ce problème.

Nous nous intéressons ensuite au comportement élastoplastique du verre de silice. Nous utilisons la microspectroscopie Raman pour évaluer la densité locale de ce matériau et ainsi cartographier la densification dans de la silice amorphe indentée et caractériser en pression hydrostatique de l'écrasement de ce matériau. La prise en compte de cet écrasement améliore les lois de comportement existantes. Nous étudions l'augmentation de la raideur de la silice amorphe avec sa densité. Nous utilisons la luminescence de  $\text{Cr}^{3+}$  pour étendre ces méthodes expérimentales à d'autres verres silicatés.

Mots-clés : Nanoindentation, couches minces, silice amorphe, verre, densification, plasticité

## Summary

This work deals with the improvement of both insight and modelling of the indentation behavior of thin-film coated glass substrates.

We first study the elastic contact to a coated substrate. We present a semi-analytical algorithm allowing efficient calculation of such a contact. The effect of modulus and Poisson ratio mismatch is studied. The Oliver and Pharr method is shown to cause a misevaluation of the contact radius when dealing with coated substrates. We present leads to tackle this problem.

We then study the elastoplastic behavior of silica glass. Using Raman microspectroscopy to measure local density, we map the indentation-induced densification strain in amorphous silica and exhibit a densification-hardening, which we characterize under hydrostatic pressure. Our finite element calculations indicate that this hardening has to be taken into account. We also study the stiffness increase in densified amorphous silica. We finally show how to expand these experimental procedures to more complex silicate glasses using  $\text{Cr}^{3+}$  luminescence.

Keywords : Nanoindentation, thin films, amorphous silica, glass, densification, plasticity