HAL
open science

Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température

Gaylord Guillonneau

To cite this version:

Gaylord Guillonneau. Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ECDL0048 . tel-00800426

HAL Id: tel-00800426

https://theses.hal.science/tel-00800426

Submitted on 13 Mar 2013

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 : 2012-48 Année 2012

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Membre de l'Université de Lyon

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Ecole doctorale de Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique

Par

Gaylord GUILLONNEAU

Ingénieur ENISE

Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température

Soutenance le 5 décembre 2012, devant le jury composé de :

Dr. Etienne BARTHEL	Rapporteur
Pr. Alain IOST	Rapporteur
Pr. Eric LE BOURHIS	Examinateur
Dr. Johann MICHLER	Examinateur
Dr. Jean-Luc LOUBET	Directeur de thèse
Dr. Sandrine BEC	Co-directrice de thèse
Pr. Guillaume KERMOUCHE	Co-directeur de thèse

N° d'ordre : 2012-48 Année 2012

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Membre de l'Université de Lyon

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Ecole doctorale de Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique

Par

Gaylord GUILLONNEAU

Ingénieur ENISE

Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température

Soutenance le 5 décembre 2012, devant le jury composé de :

Dr. Etienne BARTHEL	Rapporteur
Pr. Alain IOST	Rapporteur
Pr. Eric LE BOURHIS	Examinateur
Dr. Johann MICHLER	Examinateur
Dr. Jean-Luc LOUBET	Directeur de thèse
Dr. Sandrine BEC	Co-directrice de thèse
Pr. Guillaume KERMOUCHE	Co-directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du groupe Usure à macro et Nano-échelles, Interactions locales et Surfaces biologiques, dirigé par Jean-Luc Loubet, directeur de recherche CNRS et directeur de ma thèse. Je tiens à le remercier sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée pour réaliser cette thèse, ainsi que pour l'ensemble des conseils et connaissances scientifiques qu'il m'a donnés.

Je tiens à remercier sincèrement Sandrine Bec, chargée de recherche CNRS, et co-directrice de ma thèse, pour l'ensemble des connaissances scientifiques et rédactionnelles qu'elle m'a inculquées durant ces trois ans.

Je tiens particulièrement à remercier Guillaume Kermouche, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, et co-directeur de ma thèse, de m'avoir lancé dans le monde de la recherche (que je boudais au départ), et pour tout l'apport scientifique et extrascientifique qu'il m'a donné.

Mes remerciements vont aussi à Sophie Pavan, pour sa bonne humeur, et qui a permis de me former rapidement aux machines de nano-indentation.

Je souhaite aussi remercier Denis Mazuyer, Directeur du LTDS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du LTDS, et plus particulièrement l'ensemble des personnes m'ayant aidé durant ma thèse.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury :

A Eric Le Bourhis, Professeur des Universités, pour m'avoir fait l'honneur d'être président du Jury.

A Alain Iost, Professeur des Universités, et Etienne Barthel, Directeur de recherche CNRS, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit et de rédiger un rapport sur la thèse.

A Johann Michler, Directeur du laboratoire EMPA, d'avoir assisté à ma soutenance en temps qu'examinateur.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des doctorants, post-doctorants et stagiaires, ainsi que tout le personnel du LTDS pour les bons moments passés ensemble (scientifiques et extra scientifiques), ainsi que toute ma famille qui m'a soutenu durant ces trois ans, et je tiens particulièrement à remercier Priscillia, qui a toujours été là pendant les bons et les mauvais moments.

Table des matières

Introduction générale **9**

1 Nano-indentation : historique et méthodes de mesure et d'analyse **13**

1.1 Introduction 13
1.2 Historique de la mesure de la dureté et premiers essais d'indentation 13
1.3 De l'essai d'indentation à la nano-indentation instrumentée 15
1.4 Mesures obtenues par nano-indentation 16
1.5 Expression des propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation 18
1.5.1 Expression de la dureté 18
1.5.2 Expression du module d'élasticité 19
1.6 Détermination de la raideur de contact et de l'aire de contact projetée 20
1.6.1 Introduction 20
1.6.2 Détermination de la raideur de contact 20
1.6.2.1 Méthode statique 20
1.6.2.2 Méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement) 22
1.6.3 Calcul de l'aire de contact projetée 24
1.6.3.1 Approche d'Oliver et Pharr 25
1.6.3.2 Approche de Loubet 26
1.6.4 Conclusion 29
1.7 Prise en compte des erreurs systématiques 29
1.7.1 Introduction 29
1.7.2 Vitesse de déformation constante pour les matériaux dont les propriétés dépendent du temps 29
1.7.3 Incertitudes liées à la mesure du déplacement 32
1.7.3.1 Détermination du point de contact 32
1.7.3.2 Estimation du défaut de pointe 34
1.7.3.3 Correction de la dérive thermique sur la mesure du déplacement . . 35
1.7.4 Conclusion intermédiaire 37
1.8 Conclusion du chapitre 38

2 Nano-indentation à haute température : un projet ambitieux confronté à de nombreuses difficultés **39**
2.1 Introduction . . . 39
2.2 Contexte et historique . . . 40
2.2.1 Premières machines développées . . . 40
2.2.2 Difficultés liées à la température : quelques solutions proposées sur les machines commerciales . . . 40
2.2.2.1 Système de chauffage . . . 40
2.2.2.2 Chauffage de l'indenteur . . . 41
2.2.2.3 Protection des composants . . . 43
2.2.2.4 Fixation de l'échantillon . . . 43
2.2.2.5 Comportement de l'indenteur à haute température . . . 44
2.2.2.6 Influence de la dérive thermique . . . 44
2.2.3 Etudes réalisées . . . 45
2.3 Simulation par éléments finis du processus de chauffage de la pointe . . . 46
2.3.1 Paramètres nécessaires à la simulation numérique . . . 46
2.3.2 Paramètres de la modélisation et procédure de chauffage . . . 47
2.3.3 Rôle de la convection dans le processus de chauffage . . . 49
2.3.3.1 Température de l'air égale à 80°C . . . 49
2.3.3.2 Température de l'air égale à 25°C . . . 51
2.3.3.3 Température de l'air égale à 60°C . . . 53
2.3.4 Conclusion intermédiaire . . . 54
2.4 Essais expérimentaux . . . 54
2.4.1 Description du nano-indenteur XP haute température . . . 54
2.4.1.1 Nano-indenteur . . . 54
2.4.1.2 Porte-échantillon chauffant . . . 55
2.4.2 Procédure expérimentale . . . 56
2.4.2.1 Echantillon . . . 56
2.4.2.2 Procédure de chauffage . . . 56
2.4.2.3 Indentation . . . 56
2.4.3 Résultats . . . 57
2.4.3.1 Détermination de la raideur du bâti en fonction de la température . 57
2.4.3.2 Effet de la température sur la courbe charge-décharge mesurée . . . 59
2.4.3.3 Etude de la raideur de contact . . . 63
2.4.3.4 Calcul de la dureté de la silice à 80 °C . . . 65
2.4.4 Conclusion intermédiaire . . . 65
2.5 Conclusion . . . 66

3 Méthode de la seconde harmonique : une technique de mesure des propriétés mécaniques indépendante de la mesure du déplacement 67

3.1 Introduction . . . 67

3.2 Etude de la courbe de décharge . . . 68

3.2.1 Expression de la dérivée de la raideur de contact par rapport à l'enfoncement 68

3.2.2 Détermination de $\frac{dh_c}{dh}$ . . . 70

3.2.2.1 Méthode statique . . . 70

3.2.2.2 Méthode dynamique . . . 71

3.3 Détermination de $\frac{dS}{dh}$ à partir de la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement . . . 72

3.3.1 Expression l'amplitude de la seconde harmonique en fonction de $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$ . . . 72

3.3.2 Lien entre $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$ et $\frac{dS}{dh}$ . . . 74

3.4 Expression des propriétés mécaniques . . . 75

3.4.1 Expressions pour les systèmes à déplacement imposé . . . 75

3.4.2 Expressions pour les systèmes à force imposée . . . 76

3.5 Conclusion . . . 76

4 Application expérimentale de la méthode de la seconde harmonique sur matériaux homogènes 79

4.1 Introduction . . . 79

4.2 Détails expérimentaux . . . 79

4.2.1 Echantillons caractérisés . . . 79

4.2.2 Dispositif expérimental . . . 80

4.2.3 Procédure expérimentale . . . 81

4.2.3.1 Phase d'approche . . . 81

4.2.3.2 Phase d'indentation . . . 81

4.3 Résultats et interprétation . . . 82

4.3.1 Mesure de l'amplitude de la seconde harmonique . . . 82

4.3.1.1 Silice . . . 82

4.3.1.2 PMMA . . . 84

4.3.1.3 Calcite . . . 86

4.3.2 Calcul des propriétés mécaniques . . . 87

4.3.2.1 Silice . . . 87

4.3.2.2 PMMA . . . 88

4.3.2.3 Calcite . . . 89

4.3.2.4 Calcul du module de perte . . . 92

4.3.2.5 Calcul de la pénétration . . . 92

4.4 Limitations de la technique . . . 95

4.5 Conclusion 95

5 Mesure des propriétés mécaniques avec la méthode de la seconde harmonique sur les matériaux revêtus 97

5.1 Introduction 97

5.2 Indentation de couches minces, prise en compte de l'effet du substrat 98

5.3 Expression des propriétés mécaniques mesurées par détection synchrone de la seconde harmonique 100

5.3.1 Calcul de $\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dh}$ et de $\frac{d(C\omega)}{dh}$ 100

5.3.2 Expression des propriétés mécaniques 102

5.3.3 Expressions de $\frac{d\frac{1}{E'^*_{eq}}}{dh}$ et de $\frac{d\frac{1}{E''^*_{eq}}}{dh}$ 102

5.3.3.1 Détermination de $\frac{d\frac{1}{E'^*_{eq}}}{dh}$ avec le modèle de Bec *et al.* 102

5.3.3.2 Détermination de $\frac{d\frac{1}{E''^*_{eq}}}{dh}$ avec le modèle de Bec *et al.* 103

5.3.4 Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ 103

5.4 Application expérimentale 104

5.4.1 Echantillons et dispositif expérimental 104

5.4.2 Paramètres expérimentaux 105

5.5 Simulation par éléments finis 105

5.6 Résultats 106

5.6.1 Calcul des propriétés mécaniques avec la méthode CSM 106

5.6.2 Analyse des résultats 108

5.6.2.1 Rayon de contact homogène et rayon de contact réel 108

5.6.2.2 Comparaison entre h_c déterminé par éléments finis et h_c calculé avec les modèles classiques 110

5.6.3 Calcul des propriétés mécaniques avec la méthode de la seconde harmonique 113

5.6.3.1 Analyse des résultats : Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ par simulation numérique et par les modèles classiques 115

5.7 Conclusion 117

6 Mesure des propriétés mécaniques avec l'utilisation de $\frac{dh_c}{dh}$ 119

6.1 Introduction 119

6.2 Calcul de la dérivée de la hauteur de contact en fonction de l'enfoncement : application à la caractérisation d'échantillons rugueux 119

6.2.1 Introduction 119

6.2.2 Expression de la dureté et du module d'élasticité en fonction de $\frac{dh_c}{dh}$ 120

6.2.3 Expérimentation 121

6.2.3.1 Echantillons testés 121

6.2.3.2 Nano-indenteur utilisé 122
6.2.3.3 Procédure expérimentale 122
6.2.4 Résultats et interprétation 123
6.2.4.1 Domaine de validité de la méthode 123
6.2.4.2 Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ 125
6.2.4.3 Calcul des propriétés mécaniques 128
6.2.5 Limitations de la technique 131
6.2.6 Conclusion 132
6.3 Calcul de la dérivée de la hauteur de contact en fonction de l'enfoncement : application pour des essais de nano-indentation en température 132
6.3.1 Introduction 132
6.3.2 Expérimentation 133
6.3.2.1 Echantillons testés et nano-indenteur utilisé 133
6.3.2.2 Procédure expérimentale 133
6.3.2.3 Analyse des résultats 134
6.3.3 Résultats et interprétation 134
6.3.3.1 Domaine de validité de la méthode 134
6.3.3.2 Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ 135
6.3.3.3 Propriétés mécaniques mesurées 136
6.3.3.4 Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de test 139
6.3.4 Conclusion 142

Conclusion générale et perspectives **145**

Bibliographie **149**

A Description géométrique d'indenteurs **158**

B Expression de la seconde harmonique en déplacement **163**

C Détection synchrone de la seconde harmonique **165**

D Liste des publications et conférences **169**

Introduction générale

Contexte de l'étude

L'étude du comportement tribologique des matériaux nécessite la connaissance des propriétés mécaniques des surfaces en contact. En raison de sa facilité de mise en œuvre et de son caractère non destructif, l'essai de nano-indentation est donc parfaitement adapté. Il permet la mesure des propriétés élastiques, plastiques et viscoplastiques de matériaux en surface, de l'échelle du micron à celle du nanomètre. Les propriétés principalement mesurées sont la dureté et le module d'élasticité du matériau.

De nombreux systèmes frottants fonctionnent à des températures différentes de la température ambiante, il est donc nécessaire de comprendre le comportement des matériaux et des surfaces à ces températures. Par conséquent, l'essai de nano-indentation, qui est l'outil le plus adapté pour une caractérisation mécanique en surface, doit être adapté pour ce fonctionnement. Au sein de notre laboratoire, nous avons commencé par développer un appareil pouvant fonctionner pour des températures comprises entre -20 et 100°C. Cette gamme de température est pertinente pour caractériser certains matériaux dont le comportement mécanique dépend de la température dans cette gamme de valeurs, par exemple des polymères ou encore les tribofilms de dithiophosphate de zinc comme illustré sur la figure 1. A présent nous voulons étendre nos travaux de recherche à des températures plus élevées. C'est dans cet objectif que nous avons acquis au laboratoire un nouveau nano-indenteur pouvant fonctionner à plus haute température, de l'ambiante jusqu'à 400°C.

Toutefois, effectuer des tests de nano-indentation à haute température apporte de nouvelles difficultés. L'objectif de cette thèse est de faire un bilan de ces problèmes rencontrés lors des essais sur l'appareil acquis au laboratoire et de développer des procédures expérimentales et des méthodes de mesures afin d'en tenir compte et d'améliorer la précision des résultats obtenus.

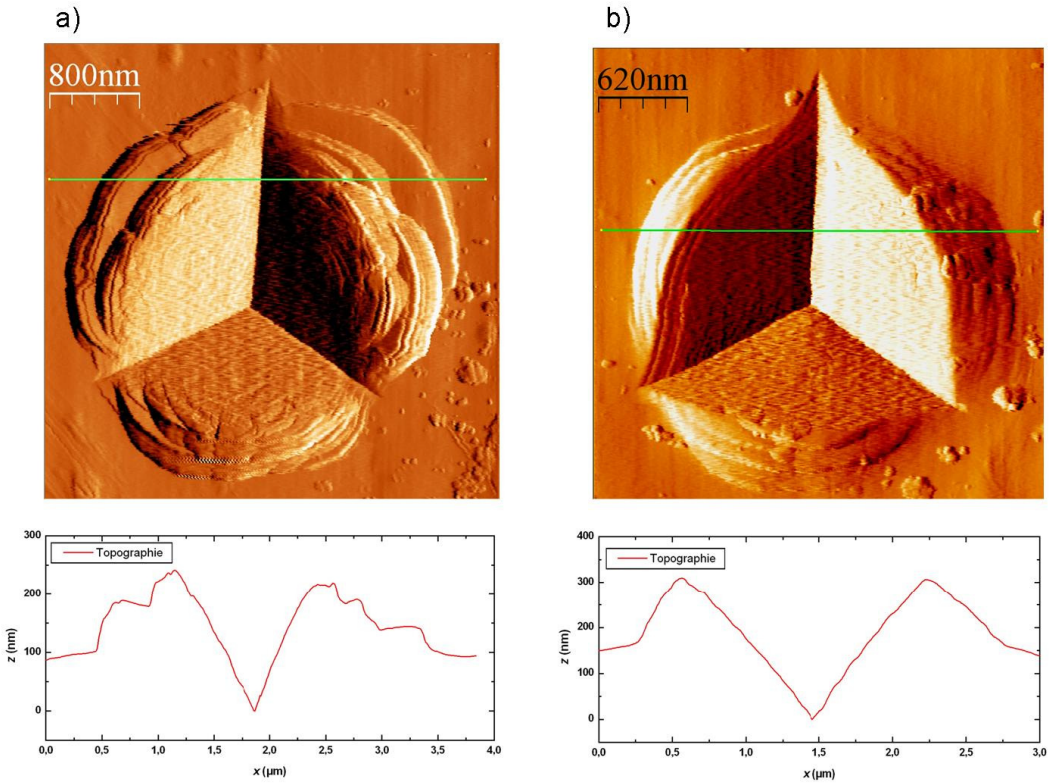


FIGURE 1 – Images AFM d'indents réalisés à deux températures différentes sur un tribofilm de ZDDP : image du signal d'erreur et profil topographique a) à 24 °C (4 µm x 4 µm) ; b) à 80 °C (3 µm x 3 µm), d'après [27].

Ce travail est présenté en six chapitres :

L'objectif du premier chapitre est de présenter l'essai de nano-indentation instrumentée, et de montrer comment sont mesurées les propriétés mécaniques. Pour cela, nous effectuons un bref rappel historique sur la notion de dureté, et présentons les premiers appareils permettant de mesurer la dureté d'un matériau. Ensuite, nous expliquons le principe de fonctionnement d'une machine de nano-indentation et les mesures réalisées. Nous expliquons enfin les différentes techniques d'analyse des résultats conduisant à la détermination des propriétés mécaniques et leurs limites. Ces techniques de mesure nous serviront pour calculer les propriétés mécaniques dans le chapitre 2.

Le chapitre 2 est consacré aux essais de nano-indentation réalisés à haute température. Nous commençons par présenter quelques travaux publiés, en soulignant notamment les problèmes liés aux essais à haute température et certaines solutions apportées. Une simulation numérique par éléments finis du processus de chauffage de la pointe est présentée, afin de connaître la distribution des températures dans la zone de contact. Nous terminons par les essais expérimentaux réalisés au laboratoire. Ces expériences ont permis de mettre en évidence les difficultés liées aux essais à haute température, notamment la dérive thermique qui empêche une mesure précise du déplacement de l'indenteur.

Le chapitre 3 présente une nouvelle technique de mesure dynamique par nano-indentation permettant la mesure des propriétés mécaniques sans utilisation directe de la mesure du déplacement. Elle repose sur la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement, Cette méthode est donc adaptée aux essais à haute température. De plus, avec cette nouvelle technique, il est possible de calculer la pénétration à postériori. Nous y présentons dans ce chapitre les équations théoriques.

Le chapitre 4 présente les essais effectués avec la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. La technique est appliquée à la caractérisation des propriétés mécaniques de trois matériaux massifs : la silice, le PMMA et la calcite. Nous présentons les propriétés mesurées avec la technique de la seconde harmonique et ses limites.

Dans le chapitre 5, cette technique de mesure est étendue à la caractérisation des couches minces et appliquée à l'étude de couches polymères déposées sur un substrat. Dans la première partie du chapitre, nous détaillons les équations théoriques nous permettant de calculer les propriétés mécaniques, puis nous présentons les résultats expérimentaux avec l'analyse des résultats dans la seconde partie.

Enfin, dans le chapitre 6 est présentée une seconde technique de mesure applicable aux matériaux homogènes. Celle-ci, basée sur la mesure de la variation de la hauteur de contact en fonction de la pénétration de l'indenteur, permet une mesure plus précise des propriétés mécaniques que la méthode classique, notamment sur les matériaux rugueux. Enfin, nous appliquons cette technique à haute température dans la deuxième partie de ce chapitre sur deux échantillons : la silice et le PMMA.

Chapitre 1

Nano-indentation : historique et méthodes de mesure et d'analyse

1.1 Introduction

La technique de nano-indentation existe depuis une quarantaine d'années. Elle est donc récente si l'on compare aux premières mesures de dureté qui datent d'avant J-C [1]. L'objectif de ce chapitre est de rappeler brièvement les notions de dureté, puis de présenter l'évolution de la technique de mesure de dureté jusqu'à la nano-indentation instrumentée actuelle. Dans la première partie de ce chapitre est rappelé brièvement l'historique du mot dureté avec la description des premiers tests réalisés. Ensuite, le dispositif de nano-indentation instrumentée est présenté, montrant les caractéristiques globales d'un nano-indenteur et les propriétés mécaniques mesurées avec ce dispositif. Dans la quatrième partie, les deux principales propriétés mesurées par nano-indentation sont explicitées. Ensuite, nous présentons comment obtenir la raideur et l'aire de contact projetée, nécessaires au calcul des propriétés mécaniques. Enfin, le dernier paragraphe est consacré à la prise en compte des erreurs systématiques afin de réaliser des mesures correctes en nano-indentation.

1.2 Historique de la mesure de la dureté et premiers essais d'indentation

Les premiers tests de dureté publiés ont été réalisés plus de 200 ans avant J-C [1]. Ils étaient alors appliqués à des minéraux. Ce n'est qu'à partir du 18ième siècle qu'on chercha à mesurer la dureté de métaux, la mesure étant effectuée par rayage avec différents matériaux répertoriés dans [2], et observation à l'œil de la taille de la rayure. Au 19^{ième}siècle, Mohs établit une classification des minéraux suivant leur dureté, celle-ci étant obtenue par rayage [3]. Cette classification est encore utilisée aujourd'hui dans le domaine scientifique en raison de sa simplicité. Elle est présentée dans le tableau 1.1.

Echelle de Mohs		
Dureté	**Minéral**	**Test**
1	Talc	Friable sous l'ongle
2	Gypse	Rayé par l'ongle
3	Calcite	Rayé par une pièce de monnaie
4	Fluorite	Facilement rayable avec un couteau
5	Apatite	Rayé avec un couteau
6	Orthose	Rayable à la lime
7	Quartz	Raye une vitre
8	Topaze	Rayable par le carbure de tungstène
9	Corindon	Rayable par le carbure de silicium
10	Diamant	Rayable avec un autre diamant

Tableau 1.1 – Echelle de Mohs d'après [3].

Concernant les métaux, le premier essai de dureté reconnu est celui inventé par Brinell au début du 20ième siècle [4]. L'essai consiste à appuyer une sphère de géométrie connue, appelée indenteur, sur un métal de surface plane avec une force contrôlée, et à mesurer de façon optique la surface hémisphérique de l'empreinte après essai. La dureté du matériau testé est ensuite calculée en faisant le rapport de la force appliquée sur la surface mesurée. Cette mesure est appelée dureté Brinell (ou dureté HB). En 1922, Rockwell établit aussi un test portant son nom en faisant varier la charge et le diamètre de l'empreinte. Un indenteur conique (dureté HRC) ou sphérique (dureté HRB) peuvent être utilisés. On peut noter aussi la dureté Knoop utilisant un indenteur de forme pyramidale avec pour base un losange, et l'essai Vickers qui utilise un indenteur pyramidal à base carrée nommé indenteur Vickers. Quelques tests de dureté sont résumés sur la figure 1.1. Pour identifier les valeurs de dureté obtenues avec les différents essais, la norme ISO a introduit des unités spécifiques pour chaque essai (par exemple, Brinell : HB, Vickers : HV) [5].

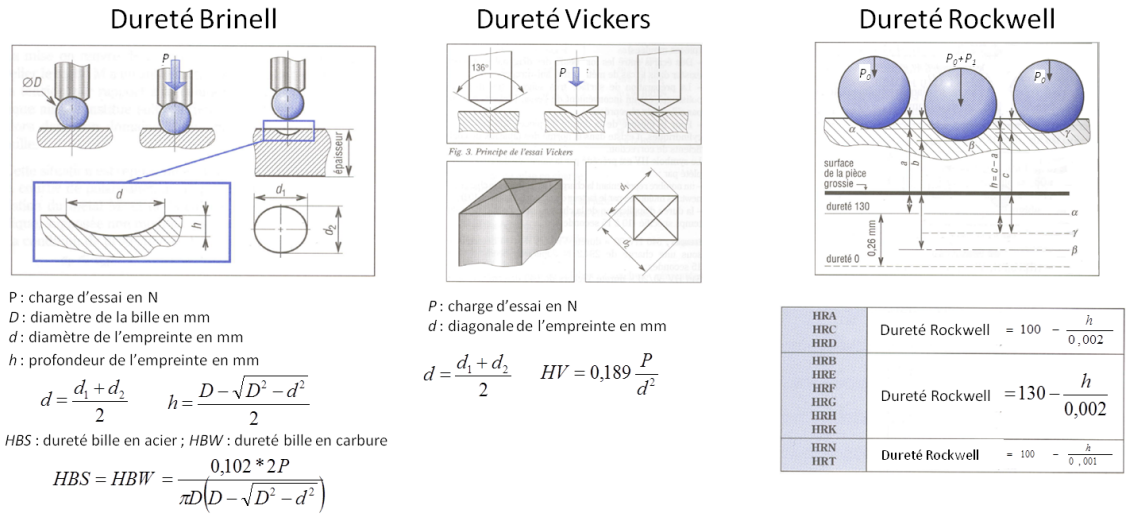


FIGURE 1.1 – Présentation d'essais de dureté classiques, d'après [5].

Actuellement, les différents essais présentés sont utilisables sur des machines expérimentales. Elles représentent les premiers appareils d'indentation. Ces essais d'indentation nécessitent la maîtrise de la force appliquée sur un indenteur de géométrie connue, et la mesure optique après test de la surface de l'empreinte, cette surface étant définie par le type d'essai utilisé. En calculant le rapport de la charge appliquée sur la surface mesurée, nous obtenons la dureté du matériau. Ces essais sont très utilisés pour une caractérisation mécanique à l'échelle du millimètre, voire du micron.

1.3 De l'essai d'indentation à la nano-indentation instrumentée

Les essais d'indentation classiques sont parfaitement adaptés à une mesure macroscopique de la dureté. Ils nécessitent de mesurer optiquement l'empreinte rémanente laissée par l'indenteur. Cependant, une empreinte de quelques microns de largeur est plus difficile à mesurer de façon optique. De plus, il devient nécessaire de mesurer la dureté non pas post test, mais directement lors de l'essai lui-même, afin de déterminer les propriétés du matériau sous charge [6]. En effet, si on indente un caoutchouc qui est supposé très mou, l'empreinte après test disparaît. Par définition, la dureté du caoutchouc serait donc infinie, ce qui n'a pas de sens physique. C'est pour ces deux raisons que de nouvelles machines ont été créées il y a 40 ans. Avec ces appareils, la force verticale appliquée sur l'indenteur son déplacement sont mesurés en continu lors de l'essai. Le déplacement est ensuite utilisé pour calculer la surface de l'empreinte sous charge (nous expliquons dans la section 1.6.3 comment calculer celle-ci). Cette technique est nommée indentation instrumentée. Les résolutions des capteurs de force et de déplacement étant de l'ordre du micromètre, du nanomètre, voire du

picomètre, il est donc possible de mesurer la dureté du matériau testé à ces échelles. On parlera alors de micro-indentation instrumentée ou de nano-indentation. Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons le cas de la nano-indentation. Cette technique s'est développée dans les années 70 - 80 [7, 8, 9, 10, 12].

1.4 Mesures obtenues par nano-indentation

Sur la figure 1.2, nous présentons un exemple schématique du dispositif expérimental de nano-indentation. Ce schéma est utilisé car il correspond à celui des dispositifs expérimentaux que nous utilisons. Son principe est simple. L'échantillon à caractériser est fixé sur un porte-échantillons, soit avec une colle, soit par bridage.

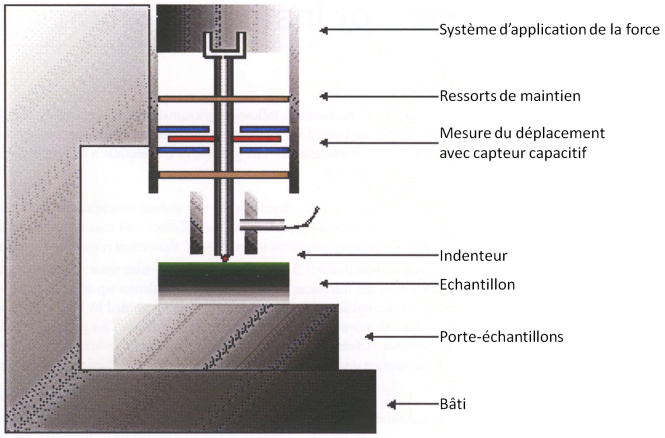


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du dispositif expérimental de nano-indentation.

L'indenteur servant à la caractérisation mécanique est fixé sur une colonne. L'indenteur utilisé est, dans la majorité des cas, en diamant, mais d'autres matériaux tels que le saphir peuvent être utilisés. Il est en général pyramidal. Le plus utilisé est la pointe Berkovich [1], mais des poinçons cylindriques à base plane ou des indenteurs sphériques sont également utilisés. Nous présentons quelques indenteurs sur la figure 1.3.

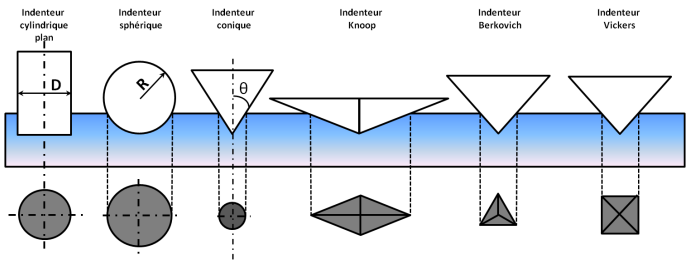


FIGURE 1.3 – Schéma de différents types de pointes.

1. L'indenteur Berkovich est une pointe pyramidale à base triangulaire (voir figure 1.3). Pour plus de détails, voir annexe A. C'est l'indenteur le plus utilisé sur les machines de nano-indentation.

La force P nécessaire pour indenter le matériau est appliquée sur l'indenteur par l'intermédiaire d'une bobine magnétique, permettant de connaître la valeur de la force par la mesure du courant circulant dans la bobine. Le déplacement h_m de l'indenteur est mesuré avec un capteur capacitif. Nous obtenons ainsi les données brutes en force et en déplacement. Pour obtenir la valeur de la pénétration h, il est nécessaire d'identifier le point de contact (voir section 1.7.3.1), que nous appelons h_{in}. Après essai, nous pouvons tracer une courbe force-pénétration, ou courbe d'indentation, dont un exemple est présenté sur la figure 1.4.

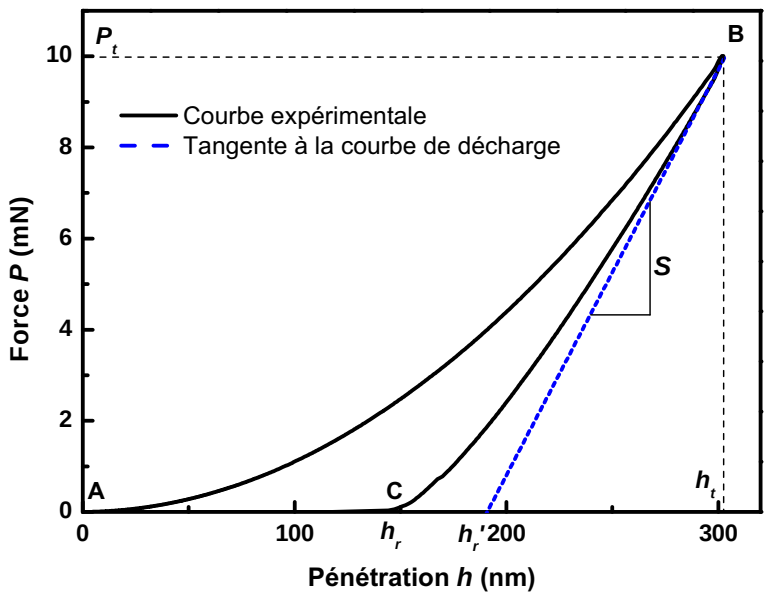


FIGURE 1.4 – Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nano-indentation. La partie (AB) correspond à la charge et la partie (BC) correspond à la courbe de décharge.

Cette courbe possède deux parties distinctes : la première partie (AB) est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur. La courbe de charge peut être représentée mathématiquement par l'équation suivante [10] :

$$P = Kh^n \tag{1.1}$$

Avec h la pénétration et n l'exposant de la loi puissance qui décrit la courbe de charge. Celle-ci se termine au point (B), où l'indenteur atteint sa charge maximale P_t à la pénétration h_t représentant l'enfoncement maximum de la pointe.

La deuxième partie (BC) représente la courbe de décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur. Au point (C), h_r représente la profondeur résiduelle de l'indent dans l'échantillon. En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximum P_t, et en considérant

l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, nous pouvons obtenir l'enfoncement plastique $h_{r'}$. Cet enfoncement sera utilisé dans la section 1.6.3.2. A partir de la tangente à la courbe de décharge, nous pouvons aussi déterminer la raideur de contact S entre l'indenteur et l'échantillon. Ce calcul est possible car le contact entre l'indenteur et l'échantillon est considéré comme purement élastique lors de la décharge. Nous expliquons dans la section 1.6.2 comment déterminer la raideur de contact. Nous verrons aussi dans la section 1.5.2 que la raideur de contact permet de calculer le module d'élasticité du matériau indenté. Par conséquent, à partir de la courbe d'indentation, il est possible de déterminer les propriétés élastiques et plastiques du matériau testé. Nous présentons ces propriétés dans le paragraphe suivant.

1.5 Expression des propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation

1.5.1 Expression de la dureté

Nous pouvons obtenir différentes valeurs de dureté. Ceci est dû, soit à la géométrie de l'indenteur, soit à la procédure expérimentale utilisée. Dans le cadre de la nano-indentation, du fait de la mesure en continu du déplacement de l'indenteur, nous mesurons la dureté ou pression moyenne de contact, ce qui signifie que la dureté est mesurée sous charge. L'expression de la dureté, que nous appellerons par la suite H, est définie comme le rapport entre la force appliquée P sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée A_c. Elle est définie par l'équation suivante [11] :

$$H = \frac{P}{A_c} \tag{1.2}$$

La valeur de la dureté, ou pression moyenne de contact n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, parce qu'elle dépend de la géométrie de l'indenteur, et des paramètres d'essai.

Certains auteurs ont montré qu'il est possible de relier la dureté mesurée à la loi de comportement du matériau. Tabor et Johnson ont proposé, à partir d'une étude sur des matériaux métalliques, dans le cas d'indenteurs respectant le principe de similarité géométrique [2], une expression de la contrainte représentative σ_r et de la déformation représentative ε_r de l'essai d'indentation en fonction de paramètres liés à l'essai [14] :

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \tfrac{H}{3} \\ \varepsilon_r &= 0,2\cot(\theta) \end{aligned} \tag{1.3}$$

2. Principe de similarité géométrique : quelle que soit la pénétration de l'indenteur, les champs de déformations et de contraintes sont géométriquement similaires. Les indenteurs coniques et pyramidaux sont des indenteurs qui respectent le principe de similarité géométrique [32].

Avec θ le demi-angle au sommet du cône équivalent représentant l'indenteur [3]. Cette définition est une bonne approximation lorsque les matériaux peuvent être considérés comme rigides plastiques (avec ou sans écrouissage) et lorsque θ est suffisamment grand. On constate avec l'équation (1.3) qu'à partir d'un essai de nano-indentation, il est possible d'obtenir un couple de points (σ_r, ε_r) de la loi de comportement du matériau testé, pour une géométrie d'indenteur donnée. D'autres modèles permettent de calculer les contraintes et déformations représentatives mais ne sont pas mentionnés dans ce manuscrit.

1.5.2 Expression du module d'élasticité

Il est possible de déterminer le module d'élasticité réduit de contact entre l'indenteur et l'échantillon $E_c^{'*}$ partir de données issues de la courbe de décharge. En supposant que le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau, nous pouvons calculer le module d'élasticité réduit de contact avec l'expression suivante [7, 10, 12, 15] :

$$E_c^{'*} = \frac{S}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \tag{1.4}$$

Cette expression est obtenue à partir des équations de Sneddon qui a calculé, à partir des transformées de Hankel, les expressions de la force et de la pénétration d'indenteurs coniques, sphériques et cylindriques [4] [18]. Pharr a montré que l'équation (1.4) est utilisable pour tout indenteur axisymétrique.

Cependant, les indenteurs du type tétraédrique ou quadratique ne sont pas axisymétriques. Afin d'en tenir compte, certains auteurs préconisent d'introduire un coefficient multiplicateur β dans l'équation (1.4). Pour un tétraèdre, par exemple l'indenteur Berkovich, $\beta = 1,034$, et pour un indenteur pyramidal à base carrée, par exemple l'indenteur Vickers, $\beta = 1,012$ [23, 24]. Nous n'utiliserons pas ces coefficients dans ce manuscrit car l'erreur causée par la non-axisymétrie est inférieure à l'erreur de mesure. Etant donné que le module d'élasticité réduit de contact est une contribution de l'élasticité de l'échantillon et de l'indenteur, nous en déduisons le module d'Young du matériau $E^{'}$ à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{E'^*} = \frac{1-\nu^2}{E'} = \frac{1}{E_c'^*} - \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}'} \tag{1.5}$$

Où $E^{'*}$ est le module d'élasticité réduit du matériau testé, $E_{ind}^{'}$ est le module d'élasticité de l'indenteur, ν et ν_{ind} sont les coefficients de Poisson de l'échantillon testé et de l'indenteur respectivement.

3. L'angle θ est le demi-angle au sommet d'un indenteur conique. Pour les indenteurs pyramidaux, l'angle θ correspond au demi-angle au sommet d'un cône équivalent, c'est à dire ayant une surface de contact identique à celle de l'indenteur pyramidal. Par exemple, pour l'indenteur Berkovich, $\theta = 70,32°$ (voir annexe A).

4. Le détail des calculs de la force et de la pénétration peuvent être trouvés dans [13, 27].

Nous venons de présenter les deux propriétés mécaniques principales mesurées par la technique de nano-indentation : le module d'élasticité E'^* et la dureté H. Pour les calculer, il est nécessaire de connaître la force P, la raideur de contact S, l'aire de contact projetée A_c et les propriétés élastiques de l'indenteur. La force est directement mesurée, et les propriétés élastiques de l'indenteur sont supposées connues. En revanche, la raideur de contact S et l'aire de contact projetée A_c ne sont pas obtenues directement. Nous expliquons dans le paragraphe suivant comment les calculer.

1.6 Détermination de la raideur de contact et de l'aire de contact projetée

1.6.1 Introduction

Dans cette partie, nous commençons par présenter la détermination de la raideur de contact. Elle peut être obtenue, soit par une méthode dite quasi-statique, reposant sur l'expression de la courbe de décharge, soit par une méthode dynamique, en superposant au signal de force ou de déplacement une oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée. En deuxième partie, nous présentons comment calculer l'aire de contact projetée avec deux modèles différents.

1.6.2 Détermination de la raideur de contact

La raideur de contact S peut être mesurée de deux manières. Soit elle est déterminée de façon quasi-statique, la raideur est alors calculée en un seul point de la courbe charge-décharge, à force max P_t, soit la raideur de contact est calculée de manière dynamique, la raideur de contact est alors déterminée en continu au cours de l'essai. Nous expliquons en détail dans cette partie la détermination de la raideur de contact par ces deux méthodes.

1.6.2.1 Méthode statique

La méthode quasi-statique consiste à calculer la raideur de contact à partir de la courbe de décharge. Ce calcul est possible car le début de la courbe de décharge est supposé élastique [12]. Doerner et Nix ont montré, pour un indenteur Berkovich, que le début de la décharge pouvait être considéré comme linéaire. Le début de la courbe de décharge suit alors la loi du poinçon cylindrique plan établie par Sneddon [18] :

$$P = 2E_c'^* a \left(h - h_{r'}\right) \tag{1.6}$$

Où a représente le rayon de contact du cylindre. Etant donné que a est constant, la charge P varie de façon linéaire en fonction de la pénétration h. En dérivant l'équation (1.6) par rapport à h,

pour un matériau homogène, nous obtenons la raideur de contact S :

$$S = 2E_c^{'*}a \tag{1.7}$$

En traçant la tangente à la courbe de décharge (Figure 1.4) au point de charge maximum P_t, il est donc possible d'obtenir la raideur de contact et par conséquent le module d'élasticité réduit de contact $E_c^{'*}$ avec l'équation (1.7). Loubet *et al.* ont effectué ce même travail dans le cas d'un indenteur Vickers [9].

Cependant, pour les indenteurs pyramidaux, la courbe de décharge n'est pas linéaire, mais suit plutôt une loi puissance [10]. Loubet *et al.* encadrent la courbe de décharge entre deux lois de décharge extrêmes (figure 1.5). La courbe de décharge est comprise entre la loi élastique du poinçon plan (cas a) et la loi élastique du poinçon conique (cas c). Loubet *et al.*, ainsi qu'Oliver et Pharr proposent de décrire entièrement la courbe de décharge par une loi puissance dont l'équation est du type [10, 15] :

$$P = \alpha \left(h - h_r\right)^m \tag{1.8}$$

Avec α et m des coefficients à déterminer. On déduit de l'encadrement précédent que l'exposant m doit être compris entre 1 et 2. A partir de l'expression de la courbe de décharge, et en dérivant l'équation (1.8) par rapport à h, nous obtenons l'équation suivante :

$$S = \alpha m \left(h - h_r\right)^{m-1} \tag{1.9}$$

A $h = h_t$, nous obtenons ainsi la raideur de contact S, et avec l'équation (1.6), le module d'élasticité réduit de contact $E_c^{'*}$ peut être calculé. Loubet *et al.*, ainsi qu'Oliver et Pharr obtiennent des valeurs de module d'élasticité correctes avec cette méthode de calcul sur différents matériaux (Loubet *et al.* : aluminium, acier 52100, Oliver et Pharr : aluminium, silice, quartz, saphir, tungstène, verre à vitre [10, 15]). Cependant, ce type d'essai permet une mesure des propriétés mécaniques uniquement au point de charge maximum P_t. Pour déterminer ces propriétés en fonction de la pénétration de l'indenteur, il est nécessaire de réaliser une grande quantité d'essais, ce qui demande beaucoup de temps. Nous présentons dans le paragraphe suivant une technique de mesure permettant la mesure des propriétés mécaniques d'un matériau en fonction de la pénétration, au cours d'un seul essai.

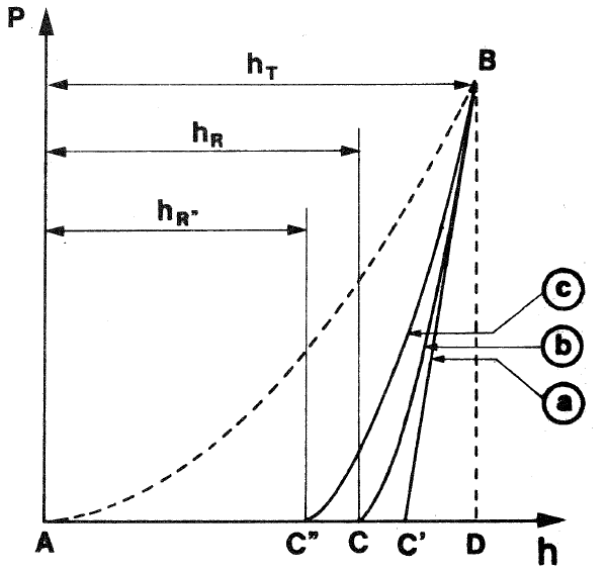


FIGURE 1.5 – Comparaison d'une courbe de décharge expérimentale (b) aux deux situations théoriques extrêmes. a : loi du poinçon plan ; c : loi du poinçon conique (d'après [10]).

1.6.2.2 Méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement)

La méthode CSM consiste à superposer au signal de force P (pour un système contrôlé en force) une petite oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée (figure 1.6) [15, 21, 22] :

$$P(t) = P_1 \exp j\omega t \tag{1.10}$$

Avec $P(t)$ la force harmonique, P_1 l'amplitude d'oscillation en force, ω la pulsation et t le temps.

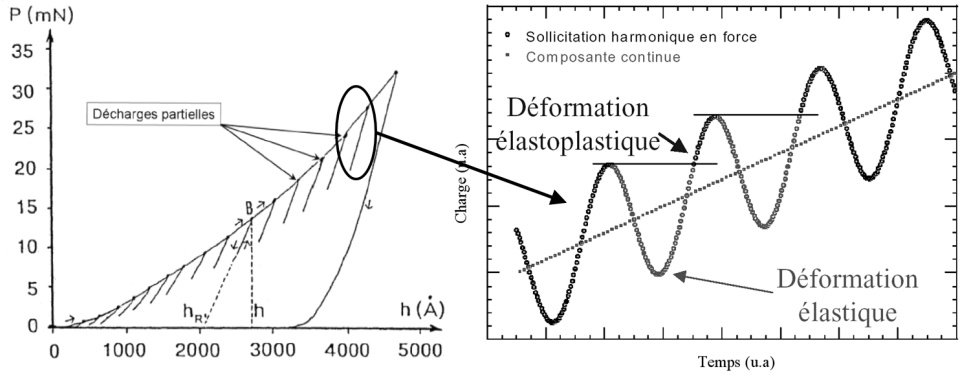


FIGURE 1.6 – Représentation graphique de l'oscillation ajoutée au signal de force lors de l'utilisation de la méthode CSM (d'après [19, 20]).

Il en résulte un déplacement mesuré continu h auquel s'ajoute une petite oscillation h_1 déphasée

d'un angle φ_1 par rapport à l'oscillation en force :

$$h(t) = h_1 \exp j(\omega t - \varphi_1) \tag{1.11}$$

Avec $h(t)$ le déplacement harmonique.

La réponse en mouvement de l'indenteur est décrite par l'équation suivante :

$$m\ddot{h}(t) + C\dot{h}(t) + Kh(t) = P_1 \exp j\omega t \tag{1.12}$$

Avec m, C et K, respectivement la masse, l'amortissement et la raideur du système. En injectant l'équation (1.11) dans l'équation (1.12), nous accédons à la fonction de transfert du système dynamique :

$$\frac{P_1}{h_1} \exp(-j\varphi_1) = K - \omega^2 m + jC\omega \tag{1.13}$$

$$\tan \varphi_1 = \frac{C\omega}{K - \omega^2 m} \tag{1.14}$$

A travers l'analyse dynamique du système (voir figure 1.7), et la connaissance de la raideur et de l'amortissement des composants de la machine, il est possible de calculer la raideur de contact S et l'amortissement de contact C_s.

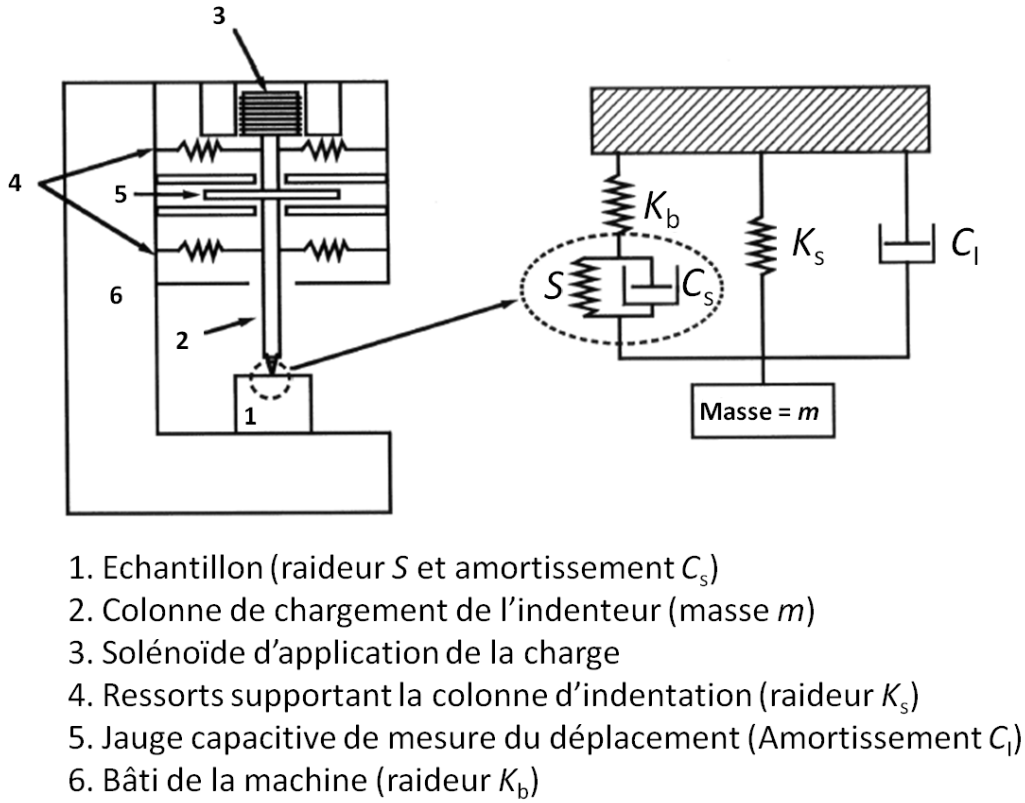


FIGURE 1.7 – Modèle rhéologique utilisé pour décrire l'indentation dynamique (d'après [20]).

A partir de la mesure en continu de ces deux grandeurs, nous pouvons ensuite déterminer le module de d'élasticité de contact $E_c'^*$ avec l'équation (1.4) ainsi que le module de perte $E_c''^*$ [5]. Cette technique est donc beaucoup plus performante que la méthode quasi-statique, car la raideur est mesurée en continu lors de l'essai. Nous reviendrons plus en détail sur la méthode CSM dans le chapitre 3.

1.6.3 Calcul de l'aire de contact projetée

Le calcul de l'aire de contact projetée est sans doute le calcul le plus délicat. En effet, nous n'avons pas accès directement à l'aire de contact projetée A_c, mais à la pénétration h de l'indenteur. La relation entre h et A_c n'est pas simple, notamment parce que la pénétration ne tient pas compte de l'affaissement ou du bourrelet présent autour de l'indenteur (figure 1.8). Deux méthodes sont principalement utilisées pour établir cette relation et sont présentées ici.

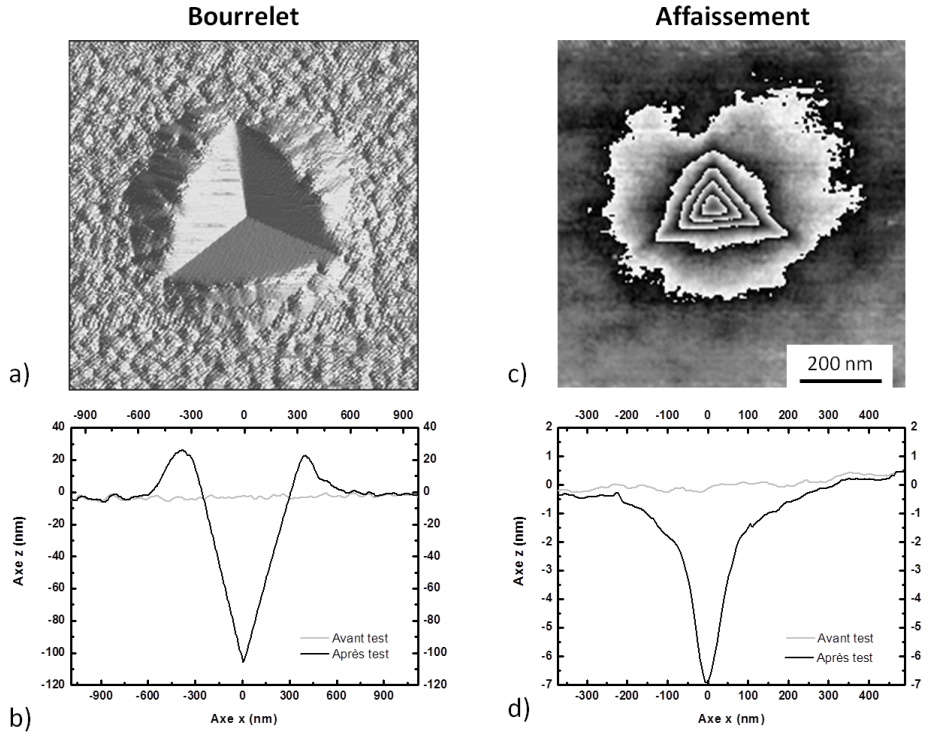


FIGURE 1.8 – Images d'indents présentant un bourrelet ou un affaissement. a) Image ombrée d'un indent réalisé sur une couche d'or déposée sur un substrat de silicium. b) Profil mesuré avant et après test sur le même indent (d'après [25]). c) Image en courbes de niveau d'un indent réalisé sur une couche DLC (Diamond Like Carbon) déposée sur un substrat de silicium ; l'écart entre chaque ligne noire est de 1,3 nm. d) Profil mesuré avant et après test sur le même indent (d'après [28]). Ces images ont été obtenues à l'aide d'une machine à force de surface. La pointe utilisée est un indenteur Berkovich.

5. L'expression du module de perte est donnée par l'équation (3.23) dans le chapitre 3

1.6.3.1 Approche d'Oliver et Pharr

Pour Oliver et Pharr, la pénétration de l'indenteur h comprend la hauteur de contact h_c, entre l'indenteur et l'échantillon, et d'autre part, l'enfoncement h_s causé par la déflexion élastique à l'extérieur du contact [15, 24] :

$$h = h_c + h_s \tag{1.15}$$

La définition de la hauteur de contact selon Oliver et Pharr est illustrée sur la figure 1.9.

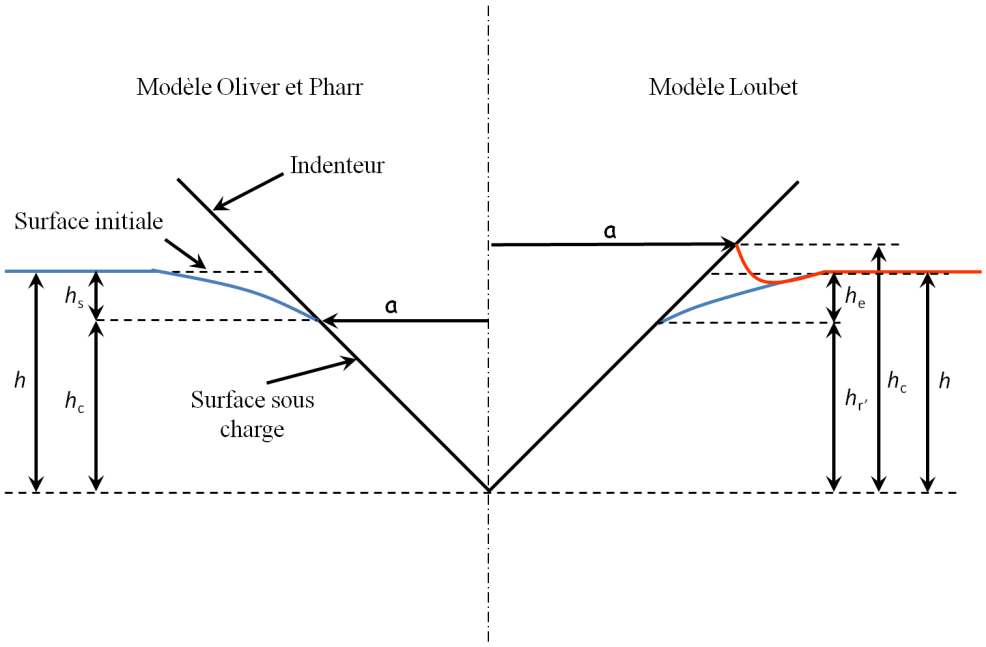


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de la hauteur de contact selon les modèles de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr pour un indenteur parfaitement pointu.

La pénétration h est mesurée lors de l'essai. Il est donc nécessaire de déterminer h_s. Oliver et Pharr supposent que l'affaissement autour de l'indenteur est purement élastique. Ils utilisent donc les équations de Sneddon pour calculer l'enfoncement h_s [18]. Dans le cas d'un indenteur conique, ils obtiennent alors l'équation suivante :

$$h_s = \frac{\pi - 2}{\pi}(h - h_r) \tag{1.16}$$

De plus, l'expression de la courbe force-pénétration pour un indenteur conique indentant un milieu élastique permet d'obtenir l'expression suivante :

$$h - h_r = 2\frac{P}{S} \tag{1.17}$$

En combinant les équations (1.16) et (1.17), nous obtenons l'expression suivante :

$$h_s = \frac{2(\pi - 2)}{\pi}\frac{P}{S} \tag{1.18}$$

En remplaçant h_s obtenu avec l'équation (1.18) dans l'équation (1.15) nous obtenons l'expression de la hauteur de contact d'après Oliver et Pharr :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \tag{1.19}$$

Où $\varepsilon = 2\left(\pi - 2\right)/\pi = 0,727$ est une constante obtenue par la théorie du contact élastique. Cette relation donne de bons résultats pour des matériaux très élastiques. En revanche pour des matériaux très plastiques, ou dans le cas de couches minces, un bourrelet d'écoulement plastique peut se former autour de l'indenteur, entraînant un accroissement de la hauteur de contact qui peut, dans certains cas, être supérieure au déplacement. Or dans l'équation (1.19), h_c ne peut pas être supérieur à h, donc ce modèle donnera des résultats moins précis sur des matériaux pour lesquels il se forme un bourrelet au cours de l'indentation.

Pour relier la hauteur de contact h_c à l'aire de contact projetée, Oliver et Pharr proposent d'utiliser une fonction d'aire pour tenir compte de l'imperfection géométrique à l'extrémité de la pointe. La relation est la suivante [15, 24] :

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} ..... + C_8 h_c^{1/128} \tag{1.20}$$

Avec C_0 représentant la relation géométrique simple entre A_c et h_c et $C_{1...8}$ des coefficients pour tenir compte de l'imperfection de l'extrémité de la pointe. Pour déterminer ces coefficients, un essai de nano-indentation est réalisé sur un matériau homogène dont on connaît exactement le module d'élasticité (la silice en général), puis les coefficients sont calculés pour que le module d'élasticité calculé soit constant dès le contact.

1.6.3.2 Approche de Loubet

Loubet utilise une approche expérimentale pour établir la relation entre la hauteur de contact et la pénétration. Il utilise la relation suivante [22, 26] :

$$h_c = \alpha h_{r'} \tag{1.21}$$

α est une constante et $h_{r'}$ représente la pénétration plastique du matériau. Elle est définie par l'équation suivante :

$$h_{r'} = h - \frac{P}{S} \tag{1.22}$$

Pour déterminer le coefficient α, des essais d'indentation ont été réalisés sur plusieurs matériaux, puis l'aire de contact projetée réelle post test a été mesurée par microscopie AFM. En comparant l'aire de contact projetée mesurée après test avec l'aire de contact théorique, pour un indenteur Berkovich, la valeur obtenue est la suivante : $\alpha = 1,2$. Cette équation peut se vérifier de façon

théorique dans les cas de contact avec un matériau purement élastique et purement plastique. En effet si on reprend les équations (1.21) et (1.22), en considérant un matériau purement élastique indenté par une pointe conique, selon les équations de Sneddon, la force P est proportionnelle au carré de la pénétration h. La tangente obtenue au point de charge maximum P_t nous donne alors l'égalité suivante [13] :

$$h_{r'} = \frac{h}{2} \tag{1.23}$$

Le rapport théorique entre h_c et h dans le cas d'un contact purement élastique entre un cône et un plan est de [13] :

$$\frac{h_c}{h} = \frac{2}{\pi} \tag{1.24}$$

En insérant l'équation (1.24) dans l'équation (1.23), nous obtenons l'équation suivante :

$$h_c = \frac{4}{\pi} h_{r'} = 1,28\, h_{r'} \tag{1.25}$$

Ce qui est très proche de la valeur de α déterminée par Loubet *et al.*

Dans le cas d'un matériau élastique parfaitement plastique, il n'y a aucun retour élastique à la décharge, la courbe de décharge est donc verticale, ce qui signifie que la raideur de contact S tend vers l'infini. En utilisant les équations (1.21) et (1.22), avec $\alpha = 1,2$, le modèle de Loubet *et al.* nous donne l'égalité suivante :

$$h_c = 1,2h \tag{1.26}$$

Nous avons comparé ce résultat à une étude par éléments finis que nous avons réalisée au laboratoire. Nous avons simulé un essai d'indentation sur un matériau à comportement rigide plastique, en faisant varier le demi-angle au sommet du cône θ[6]. Sur la figure 1.10 est présentée l'évolution du rapport h_c/h en fonction du demi-angle au sommet équivalent de l'indenteur. Le rapport entre h_c et h obtenu pour un indenteur conique équivalent à l'indenteur Berkovich est le suivant :

$$\alpha = 1,24 \tag{1.27}$$

Dans le cas de matériaux à comportement plastique, le coefficient établi par Loubet *et al.* est proche de la valeur trouvée par éléments finis. Ce modèle fonctionne donc pour une large gamme de matériaux.

6. Afin de gagner en temps de calcul, la simulation par éléments finis est réalisée avec un indenteur conique, ce qui permet de réaliser un modèle éléments finis axisymétrique. Le demi-angle au sommet du cône θ est calculé pour que l'aire de contact projetée A_c obtenue avec le cône soit égale à l'aire de contact projetée obtenue avec l'indenteur tétraédrique.

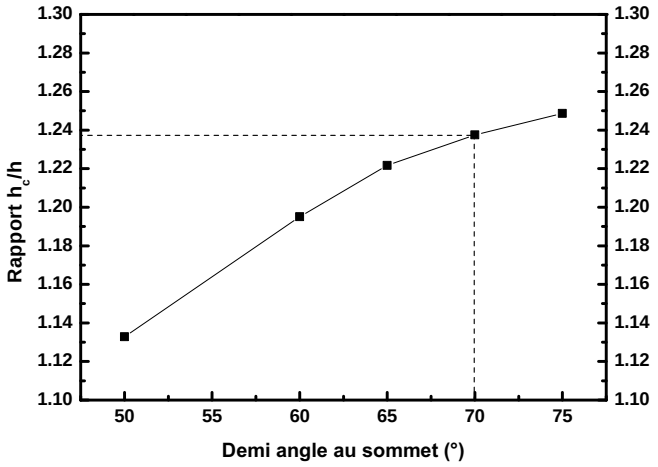


FIGURE 1.10 – Evolution du rapport h_c/h en fonction du demi-angle au sommet équivalent de l'indenteur. Ces valeurs sont obtenues par simulation numérique par éléments finis d'un indenteur conique indentant un matériau élastique, parfaitement plastique.

Pour tenir compte de l'imperfection de l'extrémité de la pointe, Loubet *et al.* proposent une correction sur la hauteur de contact (voir figure 1.11). Elle consiste à ajouter une hauteur h_0 à la pénétration afin de tenir compte de la hauteur manquante due au fait que la pointe est émoussée. Pour déterminer cette hauteur, nous traçons l'évolution de la raideur de contact S en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$, pour un matériau homogène connu (la silice par exemple). Cette méthode est présentée sur la figure 1.11. Comme le matériau est homogène, l'évolution entre la raideur de contact et la pénétration plastique est linéaire. Sur la figure 1.11, la linéarité entre S et $h_{r'}$ est bien observée, excepté pour les très faibles pénétrations. La courbure observée est principalement causée par l'imperfection géométrique de la pointe. Pour calculer la hauteur du défaut de pointe h_0, Loubet *et al.* proposent de prolonger la partie linéaire de la courbe de raideur de contact jusqu'à l'axe des abscisses. Nous en déduisons h_0 que nous pouvons ajouter à la pénétration plastique. L'expression de la hauteur de contact par le modèle de Loubet *et al.* est alors la suivante :

$$h_c = \alpha \left(h - \frac{P}{S} + h_0 \right) \tag{1.28}$$

Etant donné que le défaut de pointe est pris en compte dans l'équation (1.28), l'aire de contact s'obtient alors simplement à partir de la géométrie de l'indenteur :

$$A_c = \pi \tan^2 (\theta)\, h_c^2 \tag{1.29}$$

La prise en compte de h_0 a pour effet une meilleure estimation de l'aire de contact projetée pour les petits enfoncements.

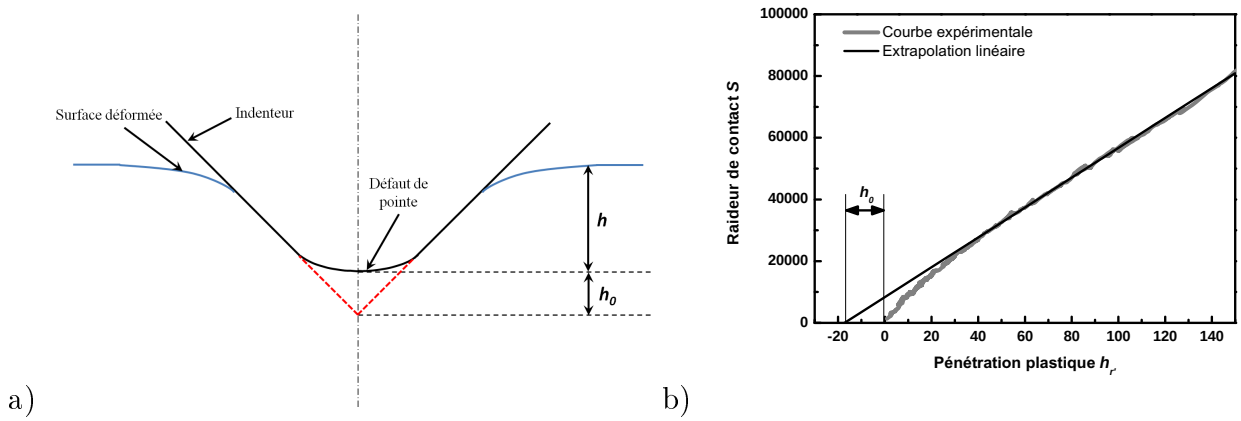


FIGURE 1.11 – a) Représentation schématique de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0. b) Mesure du défaut de pointe à partir de la courbe $S = f(h_{r'})$.

1.6.4 Conclusion

Avec la technique d'indentation instrumentée, il est possible d'obtenir les propriétés mécaniques d'un matériau, soit de manière statique, le module d'élasticité et la dureté du matériau sont alors calculés à charge maximum, soit de manière dynamique avec la méthode CSM, celle-ci permettant d'obtenir ces mêmes propriétés en continu en fonction de la pénétration de l'indenteur. Pour calculer la hauteur de contact, deux modèles peuvent être utilisés. Le modèle d'Oliver et Pharr est le plus souvent utilisé dans la littérature, mais le modèle de Loubet est intéressant car il permet de tenir compte du bourrelet plastique formé autour de l'indenteur pour certains matériaux.

1.7 Prise en compte des erreurs systématiques

1.7.1 Introduction

Les machines de nano-indentation permettent une mesure précise de la force, du déplacement et de la raideur de contact. Cependant, certaines incertitudes sont à prendre en compte. De plus, certains paramètres d'essais, tels que la vitesse de charge, doivent être adaptés au matériau testé. Dans la première partie de ce paragraphe est expliquée la procédure à mettre en œuvre pour les matériaux dont les propriétés mécaniques dépendent du temps, puis en seconde partie sont présentées les différentes sources d'erreurs liées à la mesure du déplacement.

1.7.2 Vitesse de déformation constante pour les matériaux dont les propriétés dépendent du temps

Si on se réfère à toutes les méthodologies utilisées dans les essais de nano-indentation contrôlés en force, la plupart des expérimentations utilisent une montée en charge linéaire par rapport au

temps (vitesse de charge constante). Dans les lois de comportement traditionnelles, les propriétés mécaniques des matériaux dépendent généralement de plusieurs paramètres : la déformation, la température, la vitesse de déformation etc. Il peut donc être intéressant d'effectuer des essais d'indentation à vitesse de déformation constante afin de connaître les propriétés mécaniques du matériau considéré en fonction de la vitesse de déformation. Ceci est particulièrement vrai sur les matériaux polymères par exemple. Mayo *et al.* [29] ont montré que la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ peut être définie par la relation suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} \tag{1.30}$$

Avec $\dot{h} = dh/dt$ la vitesse de pénétration à l'instant t. La plupart des nano-indenteurs sont asservis en force. La vitesse de déformation constante doit donc être liée à la charge appliquée. En reprenant l'équation (1.2) exprimant la dureté en fonction de la force, la dérivée par rapport au temps de la dureté permet d'exprimer le rapport $\dot{P}/P$, exprimé par l'équation suivante [30] :

$$\frac{\dot{P}}{P} = 2\frac{\dot{a}}{a} + \frac{\dot{H}}{H} \tag{1.31}$$

Par conséquent, pour un essai contrôlé en force, il faut supposer avoir atteint un régime stationnaire d'écoulement plastique pour obtenir $\dot{\varepsilon}$ constant. Ainsi la variation de dureté par rapport au temps est nulle et $\dot{P}/P$ est directement proportionnel au rapport $\dot{a}/a$. Pour un matériau homogène, le rapport entre le rayon de contact et la pénétration étant constant, l'expression de la vitesse de déformation par rapport à la charge est la suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2}\frac{\dot{P}}{P} \tag{1.32}$$

Pour obtenir $\dot{\varepsilon}$ constant, il faut donc que la charge varie de façon exponentielle. Lucas *et al.* ont comparé un essai réalisé à vitesse de charge constante avec un essai réalisé à vitesse de déformation constante réalisé sur de l'indium [30]. Ce matériau est en effet connu pour avoir un comportement viscoplastique à basse température. On observe sur la figure 1.12, dans le cas d'un essai à vitesse de charge constante, une baisse de la vitesse de déformation en fonction de la pénétration, ainsi qu'une baisse de la dureté en fonction de la pénétration. On constate de plus que plus la vitesse de charge est élevée, plus la dureté est élevée, ce qui est caractéristique d'un comportement viscoplastique. Si maintenant l'essai est réalisé avec $\dot{P}/P$ constant, la vitesse de déformation est constante, de même que la dureté, en fonction de la pénétration. On observe de plus que plus la vitesse de déformation est élevée, plus la dureté est élevée. Par conséquent, pour un matériau dont les propriétés dépendent du temps, il est nécessaire d'effectuer l'essai à vitesse de déformation constante.

Ce phénomène a aussi été démontré par analyse dimensionnelle expliquant que la pression moyenne de contact est seulement dépendante de l'angle de l'indenteur et de la vitesse de défor-

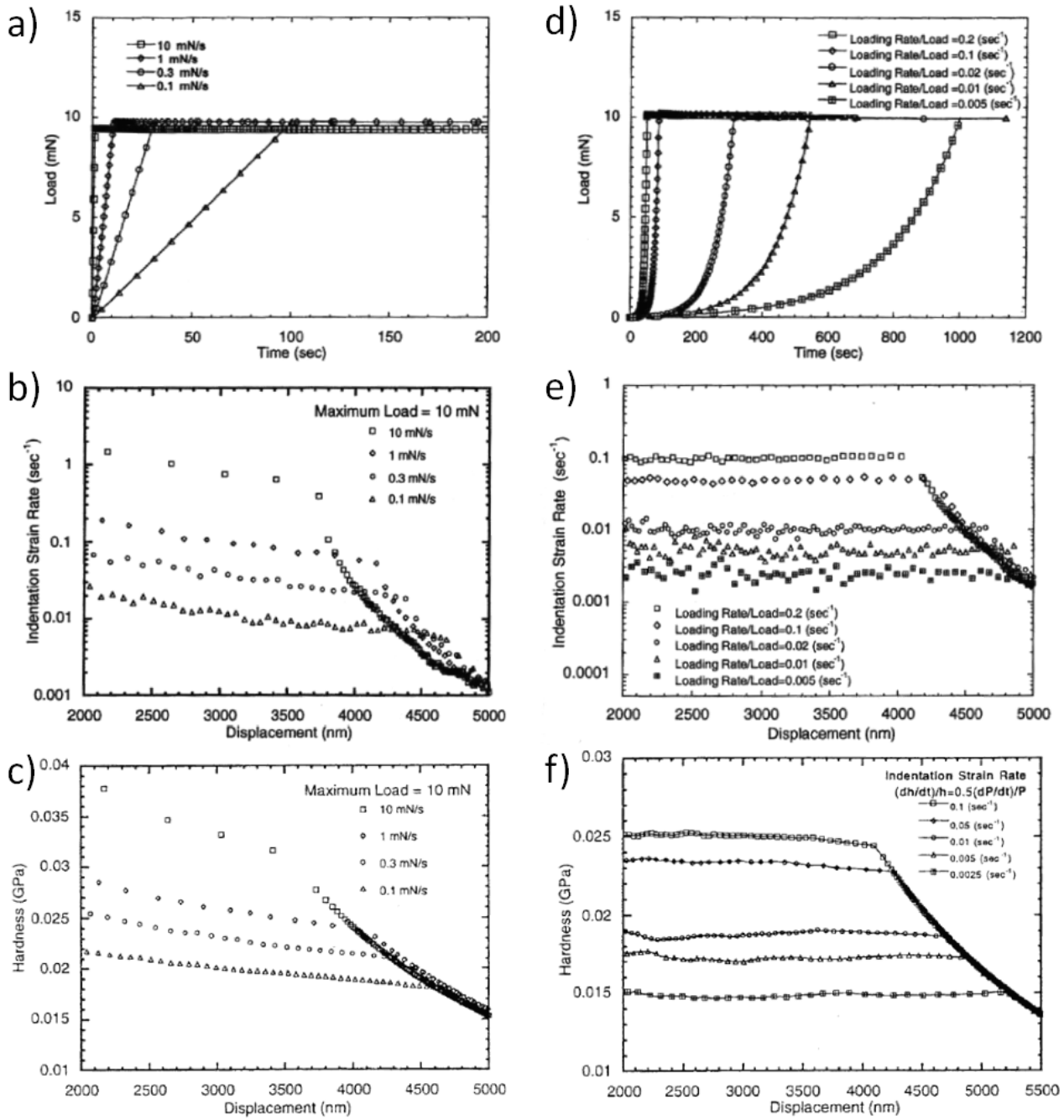


FIGURE 1.12 – Comparaison entre un essai à vitesse de charge constante (a) et un essai à montée en charge exponentielle (d). A vitesse de charge constante, on observe que la vitesse de déformation n'est pas constante (b), entraînant une baisse de la dureté (c). Avec une montée en charge exponentielle, la vitesse de déformation est constante (e), ainsi que la dureté (f).[30]

mation [31, 32, 34, 35].

1.7.3 Incertitudes liées à la mesure du déplacement

Lors d'un essai de nano-indentation, la mesure du déplacement est certainement la mesure soumise au plus grand nombre d'incertitudes. Ce paragraphe a pour objectif de mettre en avant les principales sources d'erreurs liées à la mesure du déplacement. Nous expliquons en premier lieu l'erreur faite sur la détection du point de contact, puis nous montrons l'erreur causée par la dérive thermique. Enfin nous reviendrons plus en détail sur l'erreur liée au défaut de pointe.

1.7.3.1 Détermination du point de contact

En indentation quasi-statique, le contact est détecté lorsque la force normale devient supérieure à la limite de résolution de l'appareillage. L'origine des enfoncements correspond alors à une force non nulle. Donc, à l'origine des enfoncements, l'indenteur a déjà pénétré dans l'échantillon, générant une sous estimation de l'aire de contact, et donc une surestimation des propriétés mécaniques. Les machines équipées de la technique CSM permettent une détection plus précise du contact. En effet, la détection du contact n'est plus réalisée avec une brusque augmentation de la force, mais une brusque augmentation de la raideur de contact. Nous définissons alors le point de contact h_{in} comme indiqué sur la figure 1.13. Nous en déduisons alors le déplacement h par la formule suivante :

$$h = h_m - h_{in} \tag{1.33}$$

Avec h_m le déplacement mesuré.

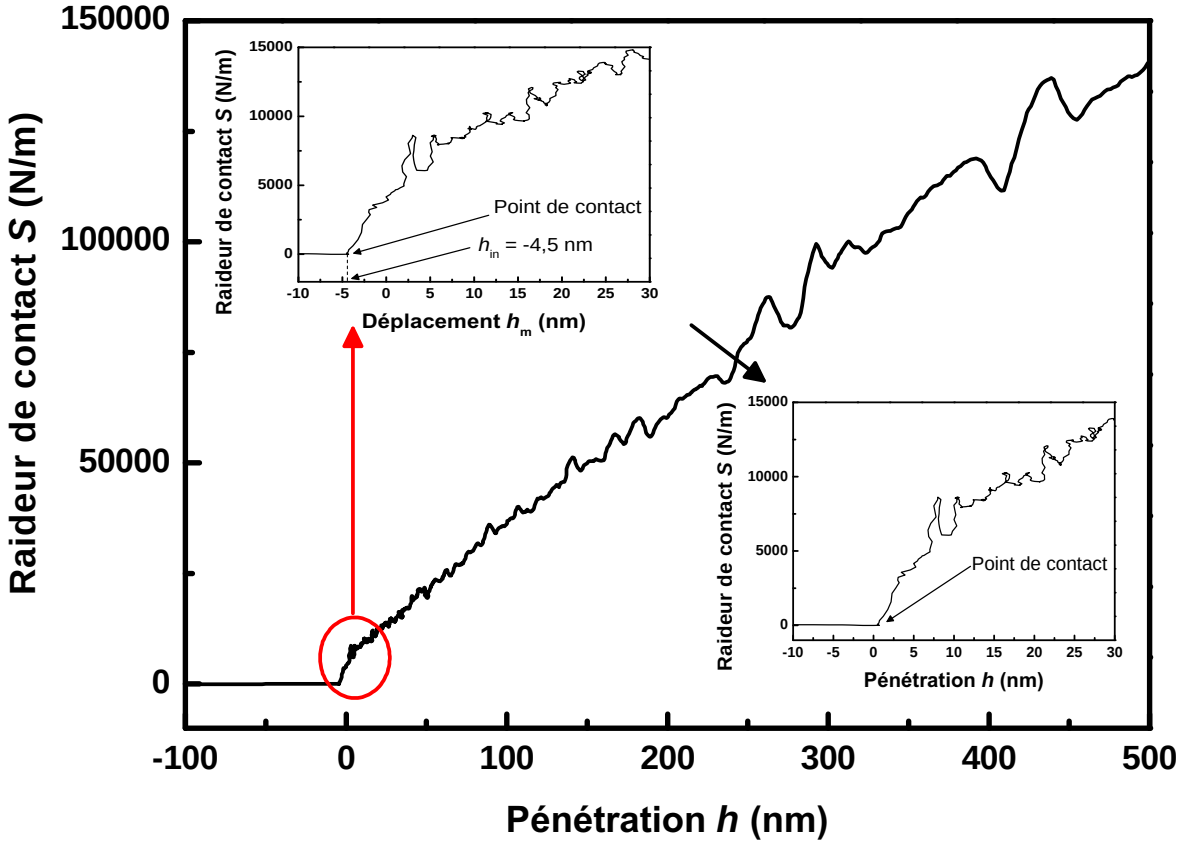


FIGURE 1.13 – Détermination du point de contact avec la méthode CSM sur un échantillon de silice. Le contact est détecté lorsqu'une brute augmentation de la raideur de contact est observée.

Sur la figure 1.13, la détection du contact sur la silice est relativement facile à obtenir. Considérons maintenant la figure 1.14 représentant la raideur de contact S mesurée sur un élastomère en fonction du déplacement brut h_m. Nous constatons qu'il est plus difficile de détecter le point de contact sur cet échantillon. L'erreur commise sur la détection du contact peut atteindre 100 nm voire plus, ce qui est très problématique pour une caractérisation mécanique sur une profondeur de quelques centaines de nm.

Par conséquent, pour un matériau très souple tel un élastomère, il est très difficile d'obtenir des propriétés mécaniques pour des enfoncements inférieurs au micron, du fait de la difficulté de détecter précisément le point de contact.

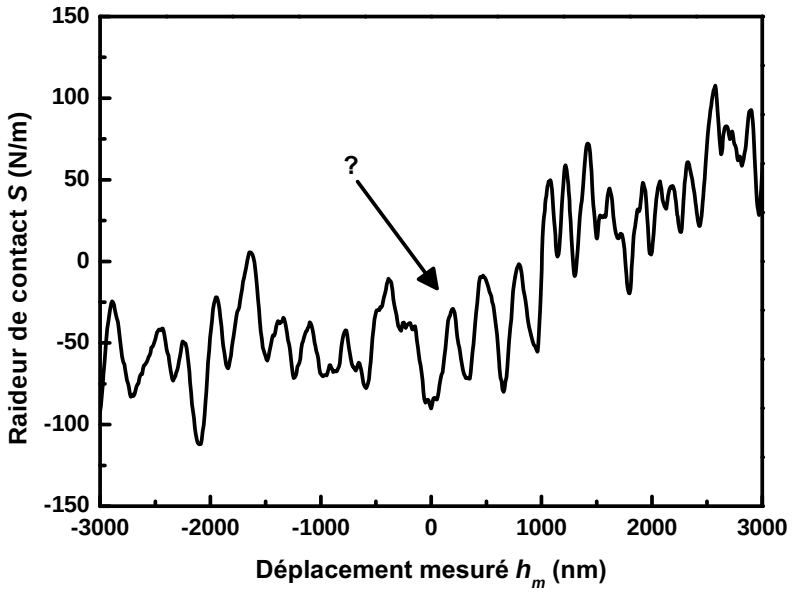


FIGURE 1.14 – Détection du point de contact pour un élastomère. Du fait de sa forte souplesse, il est plus difficile de détecter correctement le point de contact.

1.7.3.2 Estimation du défaut de pointe

Une deuxième source d'incertitude provient du défaut de pointe. En effet, l'indenteur n'est pas parfaitement pointu. Il faut donc tenir compte de cette imperfection géométrique dans les calculs. Sur la figure 1.15 est présentée l'évolution de la dureté de la silice en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$. Le défaut de pointe h_0 est calculé par la méthode de Loubet *et al.* présentée dans la section 1.6.3.2 [22]. La dureté est calculée avec la méthode de Loubet *et al.* pour $h_0 = 15$ nm +/- 5nm. Nous observons que l'erreur commise sur le calcul de la hauteur équivalente du défaut de pointe se répercute sur la dureté calculée. Par exemple, pour $h_{r'} = 50$ nm, la dureté obtenue peut varier de 40 % suivant la valeur de h_0 calculée. Pour cette gamme d'enfoncements, l'erreur sur le calcul du défaut de pointe n'est donc pas négligeable.

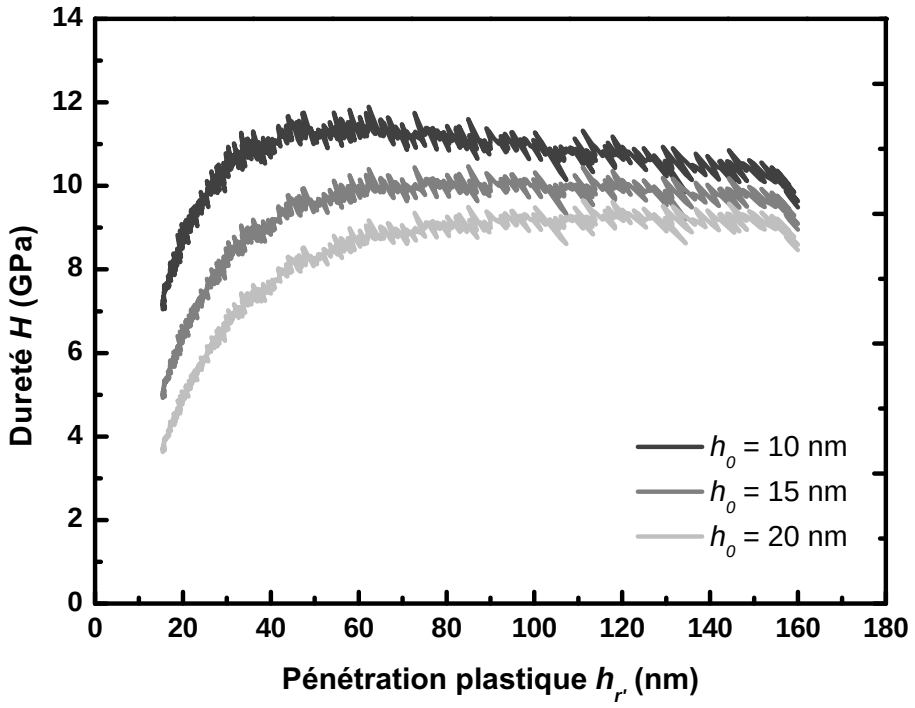


FIGURE 1.15 – Evolution de la dureté H de la silice en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$. La dureté est calculée pour h_0 = 15 nm +/- 5 nm. L'erreur faite sur le calcul de h_0 affecte significativement les résultats obtenus pour des pénétrations inférieures à 100 nm.

1.7.3.3 Correction de la dérive thermique sur la mesure du déplacement

Lors de l'essai d'indentation, la température varie au cours du temps. A température ambiante, celle-ci évolue, certes très faiblement, mais à l'échelle du nanomètre, cette faible fluctuation entraîne la contraction ou la dilatation de tous les composants du système, l'indenteur et l'échantillon lui-même. Pour corriger le déplacement mesuré de cette dérive thermique, plusieurs méthodes sont utilisées.

Pour les appareils asservis en force, une première méthode consiste à effectuer un maintien à la charge maximale P_t durant une durée déterminée t, et à mesurer l'évolution de la pénétration h lors de ce maintien à charge constante [11]. Cette technique est présentée sur la figure 1.16. Ainsi le rapport $\Delta h/\Delta t$ permet d'estimer la vitesse de dérive thermique au cours de l'essai, qui est ensuite corrigée sur le signal de déplacement. Cette méthode présente deux inconvénients. D'une part cette mesure prend en compte l'enfoncement de l'indenteur causé par le fluage éventuel du matériau sollicité. D'autre part cette méthode suppose que la dérive thermique est constante tout au long de l'essai.

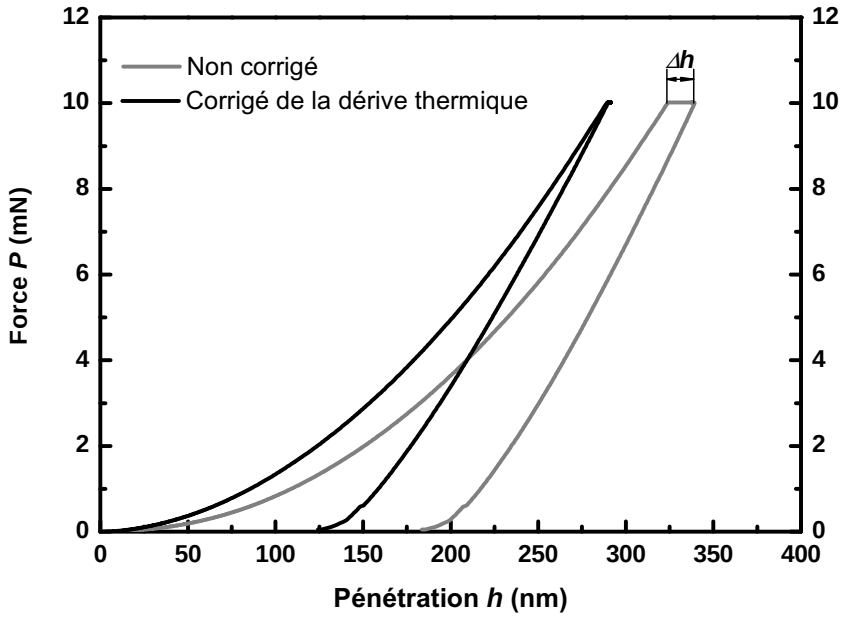


FIGURE 1.16 – Détermination de la dérive thermique à charge maximum sur un échantillon de silice.

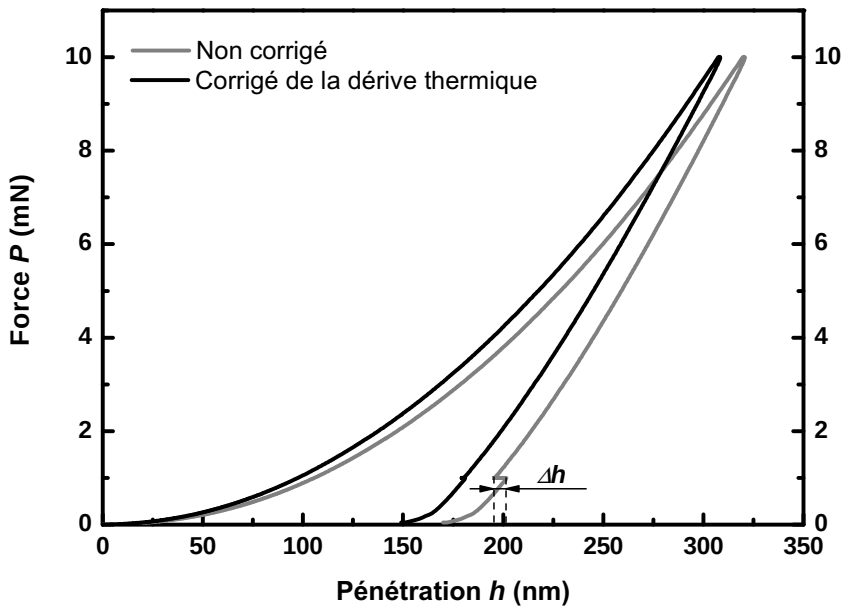


FIGURE 1.17 – Représentation d'une courbe d'indentation non corrigée de la dérive thermique et du maintien à charge constante à 90 % de la décharge pour obtenir la courbe corrigée. Essai sur un échantillon de silice.

Une seconde méthode, présentée sur la figure 1.17, consiste à effectuer le même type de mesure, mais cette fois-ci à 90 % de la décharge. Cela permet de diminuer l'effet du fluage. La dérive est supposée constante au cours de l'essai [15].

Une troisième méthode consiste à effectuer un cycle charge-décharge supplémentaire [27]. Dans le cas de matériaux élastoplastiques, considérant que la courbe de décharge correspond à la récupération des déformations élastiques générées au cours de la charge, la première et la seconde courbe de décharge doivent se superposer. Si ce n'est pas le cas, alors la différence d'enfoncement entre les deux décharges n'est pas un effet lié au matériau mais à l'appareillage. La correction consiste à faire coïncider les deux courbes de décharge. Connaissant la variation de déplacement et de temps entre deux points à même charge, il est possible d'exprimer la vitesse de dérive thermique $\Delta h/\Delta t$ (figure 1.18). Pour appliquer cette correction, on suppose la dérive thermique constante durant l'essai.

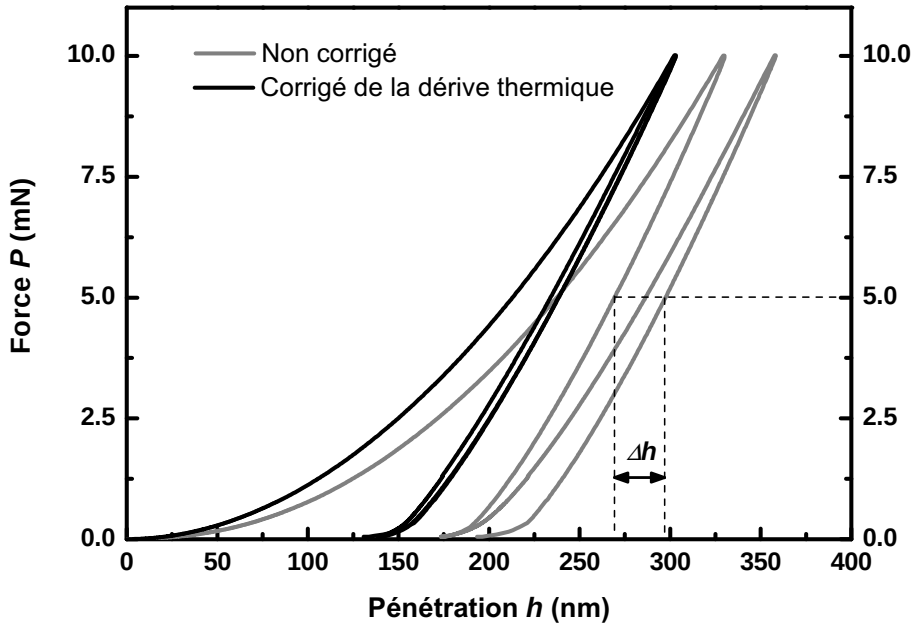


FIGURE 1.18 – Principe de correction de la dérive thermique avec le double cycle charge-décharge sur un échantillon de silice.

1.7.4 Conclusion intermédiaire

A l'extrême surface du matériau testé, les incertitudes liées à la mesure du déplacement et le défaut de pointe ont une plus grande influence sur les résultats. Les procédures mises en place pour prendre en compte ces effets doivent donc être parfaitement maîtrisées. De plus, il est nécessaire de maîtriser la vitesse de montée en charge. En effet, lors de tests sur des matériaux dont le

comportement mécanique dépend du temps, la montée en charge doit être réglée pour que la vitesse de déformation soit constante. Ainsi, lors de tests sur des matériaux homogènes, les propriétés obtenues sont constantes en fonction de la pénétration.

1.8 Conclusion du chapitre

La technique de nano-indentation, qui date d'environ quarante ans, a connu une évolution technologique très importante et permet une mesure de propriétés mécaniques à l'extrême surface des matériaux. Le développement des techniques d'analyses et des modèles au cours de ces dernières années ont permis une avancée considérable dans la compréhension des phénomènes physiques de surfaces. Ce chapitre a présenté seulement la détermination de la dureté H, du module d'élasticité E'^* et du module de perte E''^* du matériau, mais il est aussi possible d'effectuer des essais de rayage, de fatigue, de fluage, etc. Il est important de tenir compte des incertitudes liées à la mesure du déplacement afin de déterminer correctement les propriétés mécaniques pour les faibles pénétrations.

Les industriels s'intéressent maintenant de plus en plus à la caractérisation mécanique de surface, non pas à température ambiante, mais à température de fonctionnement des systèmes. Il est donc nécessaire de développer la technique de nano-indentation pour effectuer des essais à haute température. La recherche sur le domaine se développe depuis maintenant une vingtaine d'années. Au laboratoire, nous avons commencé par développer une machine de nano-indentation pouvant fonctionner à des températures inférieures à 100 °C, en plaçant un nano-indenteur dans une chambre climatique. Ce dispositif expérimental à permis entre autres de déterminer les propriétés mécaniques de surface de polymères [33]. Nous souhaitons maintenant effectuer des tests de nano-indentation à des températures plus élevées, afin de répondre à la demande industrielle et de comprendre les phénomènes physiques de surfaces des matériaux à ces températures. Cependant, l'appareillage actuel n'est pas conçu pour fonctionner à des températures supérieures. C'est pour cette raison que nous avons acquis un nouvel appareil conçu pour fonctionner à des températures pouvant atteindre jusqu'à 400 °C. Nous présentons cette machine avec les difficultés rencontrées dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Nano-indentation à haute température : un projet ambitieux confronté à de nombreuses difficultés

2.1 Introduction

Le nombre de travaux ayant pour sujet la nano-indentation à haute température augmente chaque année, mais l'application de cette technique à haute température entraîne de nouvelles difficultés, comme le chauffage de l'indenteur et de l'échantillon, ou la résistance des composants électroniques aux hautes températures, etc. Des solutions apportées par les constructeurs sur leurs machines, ainsi que des procédures expérimentales sont présentées dans la première partie de ce chapitre. Afin d'étendre les connaissances scientifiques du laboratoire dans le domaine de la mécanique de surface, nous avons acquis un nano-indenteur XP® équipé d'un système chauffant fabriqué par la société Agilent. Cet appareil, présenté dans la section 2.4.1.1, ne dispose pas de sytème de chauffage de pointe. Dans la littérature, pour essayer de résoudre les problèmes liés aux aspects thermiques du contact, il est proposé de chauffer l'indenteur par contact sur l'échantillon durant un temps donné. Ce temps de chauffe dépend donc de la conductivité du matériau testé et doit être déterminé. Par conséquent, dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons une simulation numérique par éléments finis du processus de chauffage de l'indenteur en contact avec l'échantillon. L'objectif de cette partie est de déterminer s'il est vraiment possible de chauffer l'indenteur par ce type de procédé, ainsi que le temps de chauffage nécessaire pour chauffer l'indenteur. Enfin, en dernière partie, nous présentons le dispositif expérimental du laboratoire, le protocole expérimental utilisé pour réaliser les essais, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus et les difficultés rencontrées.

2.2 Contexte et historique

2.2.1 Premières machines développées

Les premiers essais de nano-indentation à haute température datent d'environ vingt ans. Les premières machines inventées étaient des prototypes. On peut citer l'appareil de Lucas *et al.*, un nanoindenteur II, installé dans une chambre climatique, doté de deux résistances permettant de chauffer l'indenteur et l'échantillon. Sur cet appareil, la mesure du déplacement est effectuée par interférométrie laser. Les travaux sont axés sur la caractérisation mécanique de l'indium à des températures allant de -100°C jusqu'à 75°C (cette machine pouvant chauffer jusqu'à 300°C) [36]. On peut noter les travaux de Poisl *et al.* qui ont effectué des tests entre 34°C et 36°C sur un échantillon de Selenium [37]. Suzuki *et al.* ont développé une machine de nano-indentation à haute température où l'échantillon peut être chauffé jusqu'à 600°C. Ils présentent, dans leurs travaux, l'évolution de la dureté d'un monocristal de silicium en fonction de la température d'essai [38]. Loubet *et al.* ont modifié un nanoindenteur XP® et l'ont installé dans une enceinte climatique. Cet appareil permet de réaliser des essais entre -65°C et 100°C [39]. Etant donné que l'enceinte est entièrement chauffée ou refroidie, certains composants électroniques du nano-indenteur ont été modifiés pour leur permettre de fonctionner à ces températures. A présent, la plupart des travaux publiés sont issus de machines de nano-indentation commercialisées.

2.2.2 Difficultés liées à la température : quelques solutions proposées sur les machines commerciales

Les incertitudes de mesure présentes en nano-indentation à température ambiante sont bien connues et certaines méthodes présentées dans le chapitre 1 permettent de limiter leur influence. L'application de la technique de nano-indentation à des températures supérieures apporte de nouvelles difficultés qu'il faut prendre en compte afin d'améliorer la qualité et la compréhension des résultats. Nous présentons ici les difficultés rencontrées et les différentes solutions apportées.

2.2.2.1 Système de chauffage

La première difficulté qui se pose est : quel système de chauffage utiliser pour élever la température ? Plusieurs possibilités ont déjà été développées. Loubet *et al.* ont par exemple installé un nano-indenteur dans une chambre climatique [33]. Cette solution est de loin la meilleure car l'ensemble du dispositif est chauffé, ce qui évite que la température de l'indenteur soit différente de celle de l'échantillon, et donc refroidisse par contact la surface de l'échantillon. Seulement, cette technique est limitée pour des températures inférieures à 100°C, car les composants, notamment électroniques, ne sont pas conçus pour fonctionner à des températures supérieures. Par conséquent, pour des températures de test élevées, la solution est d'utiliser des systèmes de chauffage locaux.

Le chauffage est en général résistif comme par exemple l'appareil de nano-indentation créé par la société Michalex, en partenariat avec l'ONERA, présenté sur la figure 2.1. L'appareil possède un four résistif qui chauffe l'échantillon et un deuxième four qui permet le chauffage de l'indenteur. Cette machine peut être utilisée jusqu'à une température de 1000°C. La température est contrôlée par des thermocouples situés au niveau des fours résistifs. La plupart des dispositifs commerciaux utilisent ce type de système de chauffage de l'échantillon mis à part celui de la société Agilent qui utilise une platine chauffante.

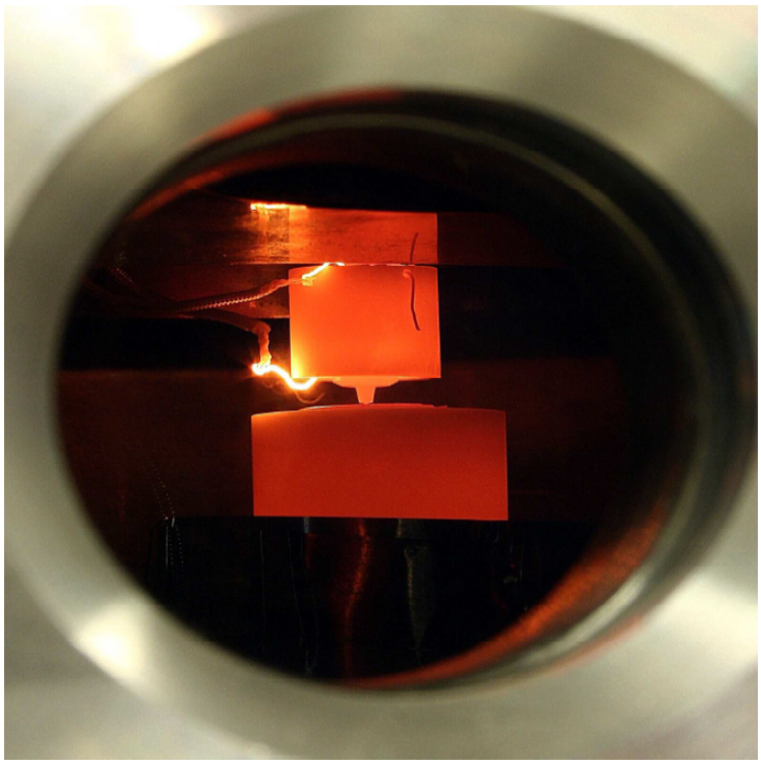


FIGURE 2.1 – Photo présentant le dispositif de nano-indentation à haute température développé par Michalex (d'après [40]). Le nano-indenteur dispose de deux systèmes résistifs de chauffage, un pour l'échantillon et un pour l'indenteur.

2.2.2.2 Chauffage de l'indenteur

La deuxième difficulté est : faut-il ou non chauffer l'indenteur ? Sur le nano-indenteur conçu par la société MicroMaterials et présenté schématiquement sur la figure 2.2, la pointe et l'échantillon sont chauffés avec deux fours résistifs séparés. En revanche, sur le nano-indenteur fabriqué par la société Hysitron, dont un schéma du dispositif est présenté sur la figure 2.3, l'indenteur n'est pas chauffé, ce qui pose problème car la pointe doit être à la même température que l'échantillon, sinon la différence de température entre les deux composants peut provoquer un refroidissement de l'échantillon (en parallèle au réchauffement de l'indenteur) [65].

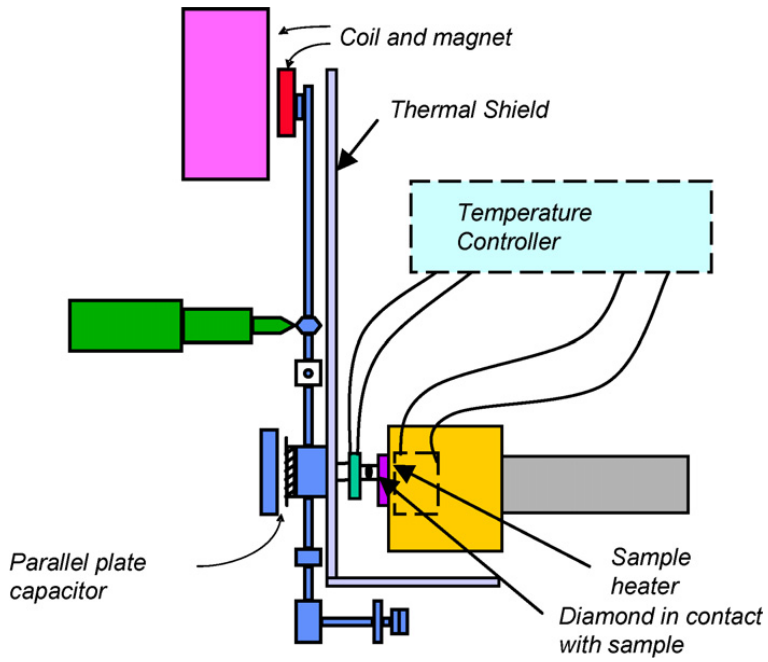


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du système de chauffage conçu par Micromaterials (d'après [53]).

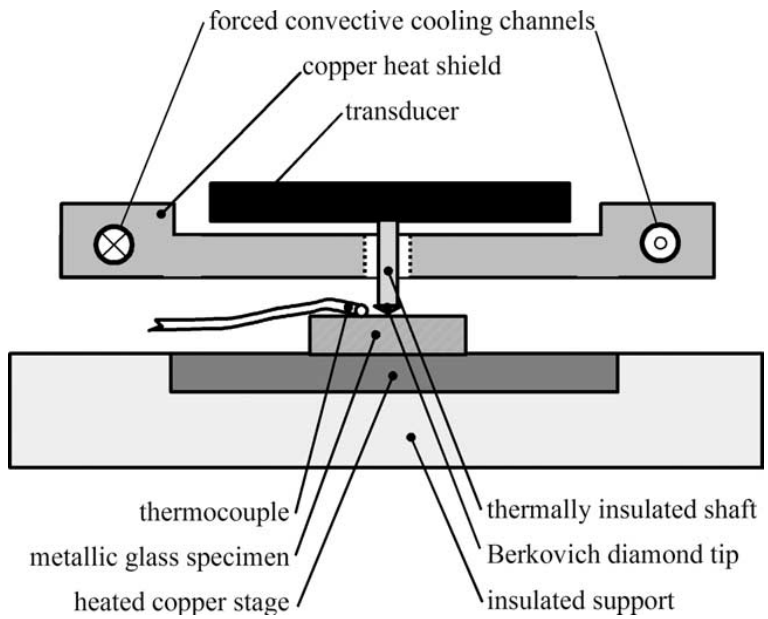


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du dispositif de nano-indentation instrumentée pouvant fonctionner à haute température, fabriqué par la société Hysitron (d'après [49]).

Afin de chauffer la pointe, Schuh *et al.* proposent de mettre en contact l'indenteur sur l'échantillon à une très faible charge (2µN), et de maintenir cette force constante durant un temps donné (ce temps dépend de la température de l'échantillon) [49]. Ce maintien à charge constante permet d'effectuer un chauffage de la pointe par contact. Après cette phase de chauffage, l'essai peut se

dérouler classiquement. Schuh *et al.* recommandent cependant qu'entre chaque indent, la pointe reste en contact avec l'échantillon. Everitt *et al.* ont réalisé une simulation par éléments finis du contact entre l'indenteur « froid » et l'échantillon « chaud » pour un enfoncement de l'indenteur dans l'échantillon de 1 µm. Ils ont simulé le contact « indenteur chaud - échantillon chaud » et le contact « indenteur froid - échantillon chaud ». En effectuant des tests sur un échantillon de silice et un échantillon d'or, ils ont montré que le chauffage de l'indenteur par contact est possible lors du contact indenteur-silice, mais pas lors du contact indenteur-or, parce que la forte conductivité de l'or entraîne un refroidissement important de l'échantillon lors du contact. Par conséquent, ce mécanisme de chauffage ne fonctionne pas pour tous les matériaux testés et dépend de la conductivité thermique de l'échantillon.

2.2.2.3 Protection des composants

La montée en température entraîne bien sûr la question suivante : comment vont réagir les composants de la machine avec la montée en température ? Pour éviter toute surchauffe des composants du nano-indenteur, l'utilisation de systèmes de chauffage locaux est privilégiée par tous les constructeurs. Par conséquent, les composants à protéger sont ceux qui sont au voisinage du système de chauffage, à savoir la colonne d'indentation, et le porte échantillons. Ce dernier est en général installé dans un bloc en céramique, pour éviter toute surchauffe du bâti. Le nano-indenteur de la société Agilent est équipé d'un système de refroidissement liquide circulant dans le bloc (présentation plus détaillée du dispositif dans le paragraphe 2.4.1.1). Pour protéger les composants électroniques situés dans la colonne d'indentation, la société Hysitron utilise, pour ses nano-indenteurs un système de refroidissement liquide disposé juste sous les composants électroniques. Cette protection est présentée schématiquement sur la figure 2.3. Une conception plus originale présentée sur la figure 2.2 à été effectuée par la société Micromaterials. Cet appareil n'indente pas verticalement comme les autres machines mais horizontalement, ce qui permet de placer les composants électroniques non pas au-dessus du système de chauffage mais sur le côté. Le flux de chaleur provoqué par le système de chauffage étant supposé se diriger verticalement vers le haut, les composants électroniques sont supposés être plus faiblement soumis au flux de chaleur généré qu'avec un système vertical classique. Une plaque anti-rayonnements est cependant ajoutée.

2.2.2.4 Fixation de l'échantillon

Une autre difficulté concerne la fixation de l'échantillon. Le mode de fixation couramment utilisé est la colle de type cyanoacrylate mais celle-ci n'est pas conçue pour résister aux hautes températures. Dans la littérature, il est recommandé d'utiliser d'autres colles qui résistent aux hautes températures [42]. Les nano-indenteurs de la société Hysitron n'utilisent pas le collage pour fixer les échantillon mais le bridage [49].

2.2.2.5 Comportement de l'indenteur à haute température

Les indenteurs utilisés en nano-indentation sont en général en diamant. A partir d'une certaine température, le diamant peut s'oxyder, voire former du graphite, ce qui altère ses propriétés mécaniques. L'oxydation et la graphitisation du diamant ont été mises en évidence expérimentalement [50, 51]. Afin de limiter ces deux effets, de nombreux auteurs réalisent leurs expériences sous atmosphère d'argon [65]. D'autres auteurs changent le matériau constituant l'indenteur. Par exemple, Sawant et Tin utilisent un indenteur en saphir lorsque la température de test dépasse 500°C, température à partir de laquelle le diamant commence à s'oxyder [41].

2.2.2.6 Influence de la dérive thermique

La dérive thermique est une difficulté déjà rencontrée à température ambiante, provoquée par les variations de température dans l'enceinte, et entraînant la contraction ou la dilatation des composants du nano-indenteur. Pour corriger cette dérive, des solutions ont été apportées et sont présentées dans le paragraphe 1.7.3.3. A haute température, les variations de température sont plus importantes (au minimum de l'ordre de 0,1°C), la dérive thermique l'est donc aussi. Une illustration est faite par Schuh *et al.* qui ont mesuré la dérive thermique en fonction du temps sur un nano-indenteur de la société Hysitron (voir figure 2.4) pour différentes températures, celle-ci étant mesurée avec un maintien à charge constante (2µN).

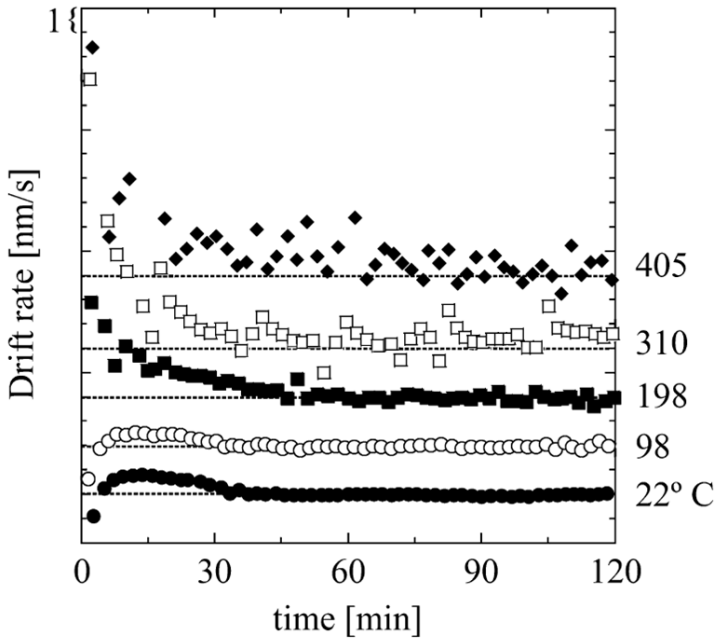


FIGURE 2.4 – Mesure de la dérive thermique par Schuh et al. en fonction de la température de l'échantillon de silice (d'après [49]). La dérive thermique augmente avec l'augmentation de la température. Cependant elle tend à se stabiliser avec le temps, ce qui rend possible la correction des données.

Cependant, la dérive thermique mesurée tend à se stabiliser au bout d'un temps donné, ce temps augmentant avec la température. Schuh *et al.* proposent alors de calculer la dérive thermique en effectuant un maintien à charge constante à 90 % de la décharge [49]. Cette technique est la plus utilisée dans la littérature.

2.2.3 Etudes réalisées

Le nombre de publications traitant de la nano-indentation sous haute température ne cesse de croître. Beaucoup d'études de fluage par nano-indentation en fonction de la température ont été publiées [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], ainsi que des mesures du module d'élasticité et de la dureté de divers matériaux [48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Le phénomène de pop-in [1] observé à température ambiante sur certains matériaux a été étudié à haute température [52, 58, 59, 60]. Ces études ont montré que les pop-in tendent à disparaître avec l'augmentation la température. Certaines publications traitent de la recherche du seuil de plasticité en fonction de la température [61]. Enfin, des tests d'indentation sur des micropiliers [2] ont été réalisés sous haute température [62, 63, 64]. L'ensemble des publications sur le sujet réalisées jusqu'en 2012 sont répertoriées sur la figure 2.5 [67].

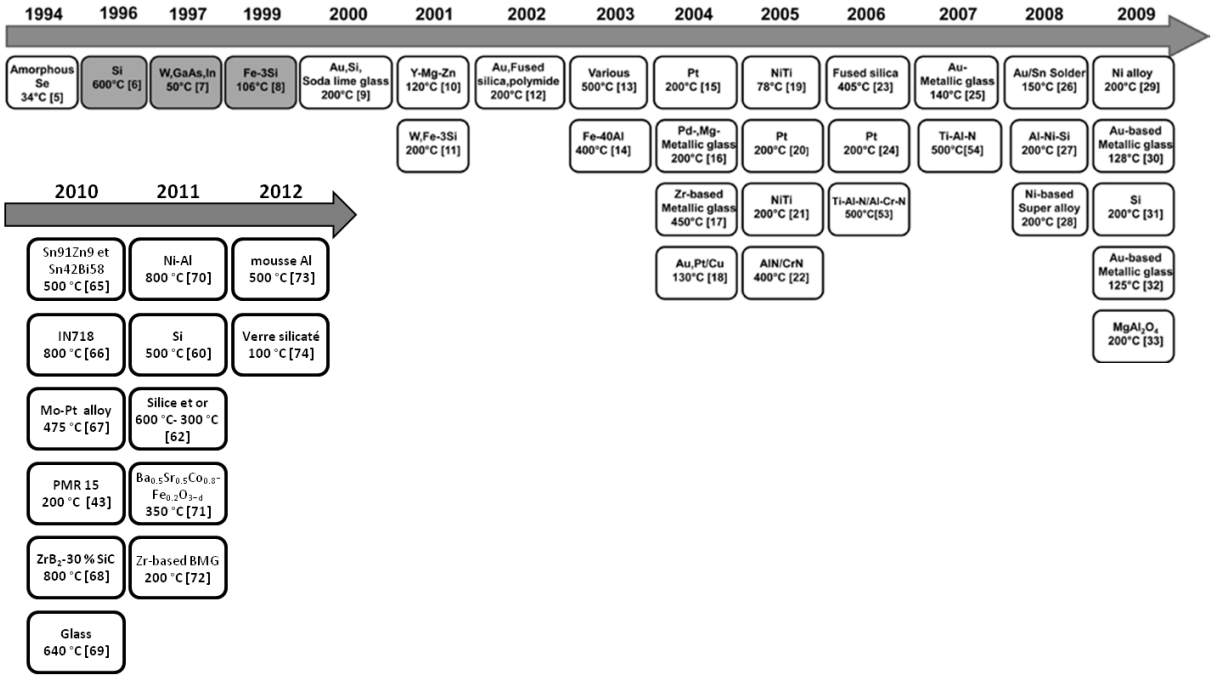


FIGURE 2.5 – Liste des publications traitant de la nano-indentation sous haute température depuis 1994 à 2009 publiées dans [67], et ajout des dernières publications jusqu'à 2012.

La nano-indentation sous haute température est donc un sujet d'actualité. Néanmoins, de

1. Enfoncements brutaux présents sur une courbe charge-décharge.
2. Indentation avec un poinçon cylindrique plan sur un plot cylindrique. Ces essais permettent notamment d'obtenir directement la courbe contrainte - déformation du matériau testé.

nombreuses difficultés liées à cette technique doivent être prises en considération. Par exemple, la dérive thermique causée par les variations de température doit être corrigée. Il est recommandé de corriger la dérive thermique par maintien à charge constante à 90 % de la décharge (technique présentée dans la section 1.7.3.3), mais cette méthode n'est valable que si la dérive thermique est constante au cours de l'essai, ce qui n'est pas forcément le cas, surtout à haute température. De plus, si le dispositif n'est pas équipé d'un système de chauffage de pointe, il est nécessaire de chauffer celle-ci par contact. Mais cette technique ne fonctionne que si les tests sont effectués sur des matériaux possédant une faible conductivité thermique (comme la silice par exemple) [65]. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une simulation numérique par éléments finis du processus de chauffage de la pointe par contact avec la silice. Cette simulation numérique est nécessaire pour connaître le temps nécessaire pour chauffer la pointe, donnée qui sera utilisée lors des esssais expérimentaux.

2.3 Simulation par éléments finis du processus de chauffage de la pointe

Le nano-indenteur XP® n'est pas équipé de système de chauffage de pointe. Le chauffage est donc réalisé par contact entre l'indenteur et l'échantillon [49]. Nous ne connaissons pas le temps nécessaire pour chauffer l'indenteur ni si il est réellement possible de le chauffer correctement par ce procédé. Pour mieux comprendre le processus de chauffage de la pointe, nous avons effectué une simulation par la méthode des éléments finis du contact entre l'indenteur et l'échantillon chauffé. Nous commençons par présenter les différents paramètres liés au transfert thermique utilisés pour la simulation. Ensuite le système modélisé est présenté et nous expliquons et interprétons les résultats obtenus dans la dernière partie.

2.3.1 Paramètres nécessaires à la simulation numérique

Le transfert thermique peut se produire de trois manières différentes : la conduction, la convection et le rayonnement [78, 79]. La conduction thermique se produit lorsqu'il y a contact entre deux matériaux ayant une température différente. La loi de Fourier permet de modéliser de façon mathématique la conduction. En régime stationnaire, la loi de Fourier est donnée par la relation suivante :

$$\overrightarrow{q_{cond}} = -\overline{\overline{\lambda}}\overrightarrow{grad}\,(T) \tag{2.1}$$

Avec $\overrightarrow{q_{cond}}$ la densité de flux de chaleur, c'est à dire la quantité de chaleur échangée par unité de surface, $\overline{\overline{\lambda}}$ la conductivité thermique, et $\overrightarrow{grad}\,(T)$ le gradient de température entre les deux corps homogènes en contact. Le flux de chaleur Φ_{cond} traversant une surface S_{cond} s'obtient par

intégration sur la surface d'échange conductif et nous donne l'équation suivante :

$$\Phi_{cond} = \int_{S_{cond}} \overrightarrow{q_{cond}}.\overrightarrow{n}\, dS_{cond} \tag{2.2}$$

Avec $\overrightarrow{n}$ la normale à la surface et dS_{cond} l'élément de surface. Ainsi, la conduction thermique dépend du coefficient de conduction, de la différence de température entre les deux corps, et de la surface de contact.

En plus du transfert de chaleur par conduction, il y a le transfert thermique causé par le mouvement d'un fluide (l'air par exemple). Ce phénomène est appelé convection. La densité de flux de chaleur échangée entre un massif à une température T_p et un fluide à une température T_f est donnée par la formule suivante :

$$q_{conv} = C_c\,(T_p - T_f) \tag{2.3}$$

Dans cette relation, C_c est le coefficient d'échange thermique par convection, compris entre 2 et 25 pour un gaz. Le flux de chaleur Φ_{conv} sur l'ensemble de la surface d'échange convectif S_{conv} s'obtient par intégration :

$$\Phi_{conv} = \int_{S_{conv}} q_{conv} dS_{conv} \tag{2.4}$$

Avec dS_{conv} l'élément de surface. Ainsi, l'échange convectif entre une paroi et un fluide dépend de la surface d'échange, de la température du massif, de la température du fluide, et de C_c.

Le dernier transfert thermique possible est le rayonnement. Le rayonnement est un échange de chaleur entre deux surfaces qui sont séparées par un milieu transparent. Le flux chaleur causé par le rayonnement entre deux surfaces est donné par l'équation suivante :

$$\Phi_{ray} = \epsilon\sigma S_{ray}\left(T_{p1}^4 - T_{p2}^4\right) \tag{2.5}$$

Où ϵ est l'émissivité équivalente du système, comprise entre 0 et 1, et dépendant des matériaux et de la température, σ est la constante de Stefan-Boltzmann valant $5,670.10^{-8}\frac{W}{m^2K^4}$, S_{ray} est la surface d'échange, T_{p1} est la température du massif 1 et T_{p2} est la température du massif 2.

Il est nécessaire de tenir compte de tous ces paramètres afin de modéliser correctement le chauffage de la pointe. Les valeurs sont données dans le paragraphe suivant.

2.3.2 Paramètres de la modélisation et procédure de chauffage

La simulation est réalisée avec le logiciel de calculs Abaqus. L'indenteur est un cône en diamant et l'échantillon testé est la silice. La pointe possède un diamètre de base de 500 µm, avec une hauteur de 100 µm. Le demi-angle au sommet du cône équivalent est de 70,32° afin que l'indenteur ait une aire de contact projetée égale à celle obtenue avec l'indenteur Berkovich. Le massif est représenté

par un cube de 300 µm de côté. Le modèle est axisymétrique.

Le diamant modélisé est considéré comme purement élastique avec un module d'Young de 1150 GPa. Le comportement mécanique de la silice est supposé élasto-plastique parfait, avec un module d'Young de 70 GPa et une limite d'élasticité de 6,5 GPa [80]. Les propriétés thermiques des deux matériaux sont explicitées dans le tableau 2.1, et permettront la simulation des flux de conduction et de convection. Le coefficient d'échange thermique convectif entre le diamant et l'air est de $C_c = 3\frac{W}{m^2K}$, celui entre la silice et l'air est de $C_c = 9\frac{W}{m^2K}$ [79]. Le rayonnement n'est pas modélisé car le flux radiatif échangé est négligeable par rapport aux échanges thermiques liés à la conduction et la convection.

Diamant				
Température (°C)	**Conductivité thermique ($\frac{W}{m°C}$)**	**Chaleur spécifique ($\frac{J}{g°C}$)**	**Coefficient de dilatation (°C^{-1})**	**Masse volumique (g/mm^3)**
25	1000	0,52	9,7e-7	3e-3
50	1000	0,6	1,25e-6	3e-3
75	1000	0,7	1,42e-6	3e-3
100	1000	0,75	1,7e-6	3e-3
Silice				
Température (°C)	**Conductivité thermique ($\frac{W}{m°C}$)**	**Chaleur spécifique ($\frac{J}{g°C}$)**	**Coefficient de dilatation (°C^{-1})**	**Masse volumique (g/mm^3)**
25	0,59	0,75	4,3e-7	2,2e-3
50	0,59	0,75		2,2e-3
75	0,59	0,75		2,2e-3
100	0,67	0,75	5,35e-7	2,2e-3

Tableau 2.1 – Propriétés thermiques de la silice et du diamant (d'après [81, 82, 83, 84, 85, 86]).

Les conditions limites sont présentées sur la figure 2.6. Sur l'axe de symétrie, le déplacement suivant l'axe $\overrightarrow{x}$ est bloqué. Une liaison encastrement est imposée à la base du massif. L'échantillon est chauffé à 80 °C et la pointe possède une température initiale de 25 °C. Nous imposons à la base de l'échantillon et sur l'arête droite une température constante à 80 °C. Le contact entre l'indenteur et l'échantillon est supposé sans frottement. L'indenteur contient 5614 éléments et l'échantillon contient 11589 éléments (figure 2.7) avec un raffinage effectué au niveau de la zone de contact. Au début de la simulation, la pointe est située à 1 nm au dessus de la pièce. Nous imposons une pénétration de la pointe de 50 nm dans l'échantillon pendant 60 secondes. Puis la pointe reste à cet enfoncement durant 24 heures maximum afin de chauffer la pointe. Nous effectuons trois tests différents. Le premier test montre une simulation où la température de l'air ambiant est de 80 °C. Le second test est le cas le plus défavorable, où la température de l'air est à 25 °C. Ces deux cas représentent les conditions extrêmes de chauffage de la pointe. Le troisième cas présente le chauffage avec une température d'air de 60 °C, qui est la température mesurée expérimentalement au voisinage de la pointe lorsque l'échantillon est chauffé à 80 °C.

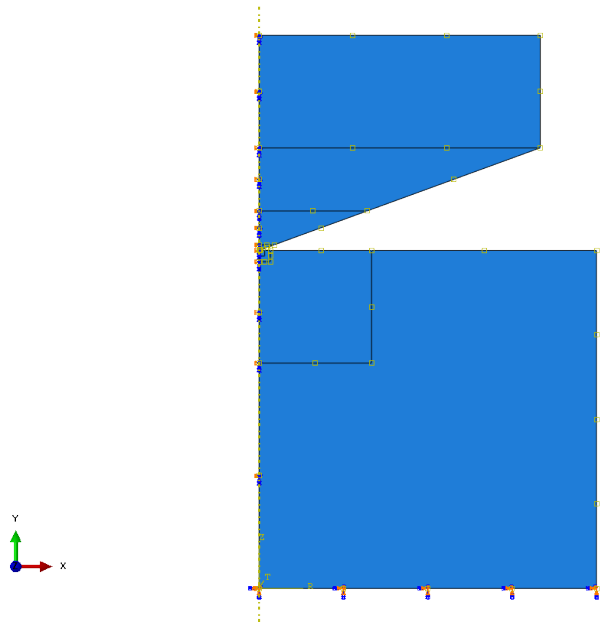


FIGURE 2.6 – Conditions limites appliquées à l'assemblage. Le déplacement suivant l'axe $\overrightarrow{x}$ est nul. La base est encastrée. Un déplacement de la pointe de 50 nm est imposé.

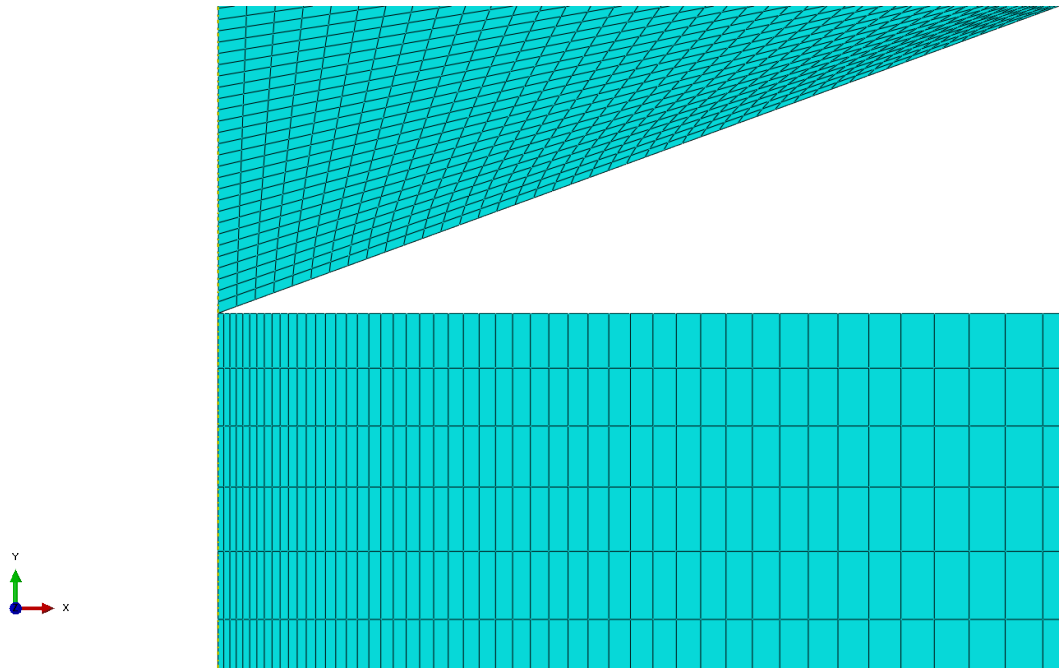


FIGURE 2.7 – Maillage de l'assemblage indenteur-massif au voisinage du contact.

2.3.3 Rôle de la convection dans le processus de chauffage

2.3.3.1 Température de l'air égale à 80°C

Sur la figure 2.8 est présentée la distribution des températures au niveau du contact pointe-échantillon lorsque la pointe a pénétré dans le matériau de 50 nm. La température de l'air est de

80°C. Lorsque la pénétration atteint 50 nm, la température de la pointe a déjà atteint 67°C environ, le massif s'est refroidi au niveau de la zone de contact en atteignant 77,5°C. Le contact entre la pointe et l'échantillon permet donc un chauffage de la pointe par conduction et convection, avec un léger refroidissement du massif par conduction au niveau du contact. La zone de refroidissement du massif possède un rayon d'environ 430 nm.

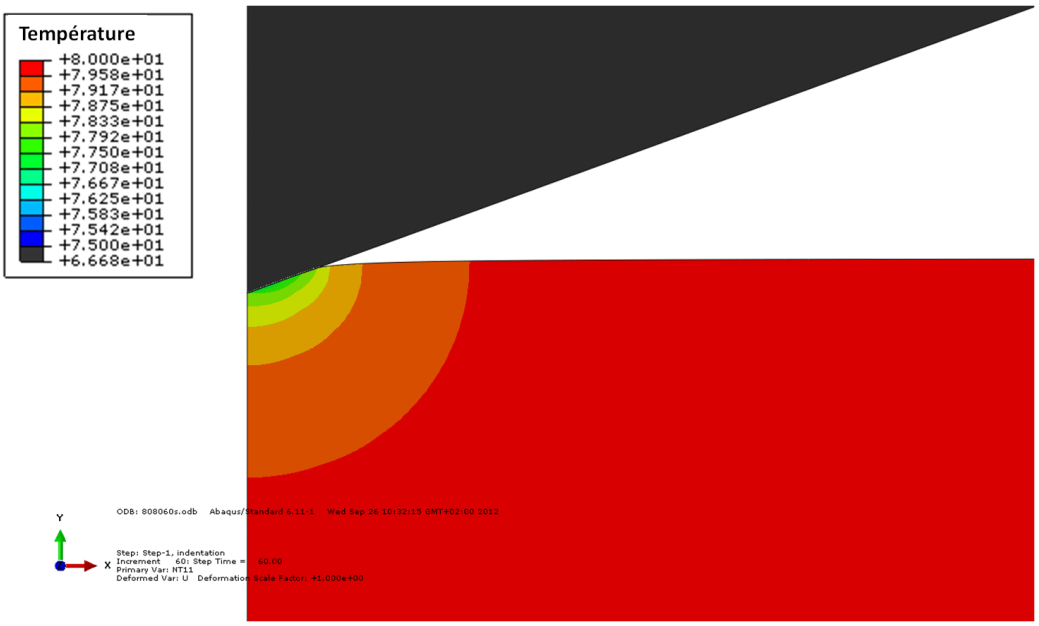


FIGURE 2.8 – Distribution des températures dans la zone de contact lors d'une pénétration de 50 nm pendant 60 s (température de l'air égale à 80 °C).

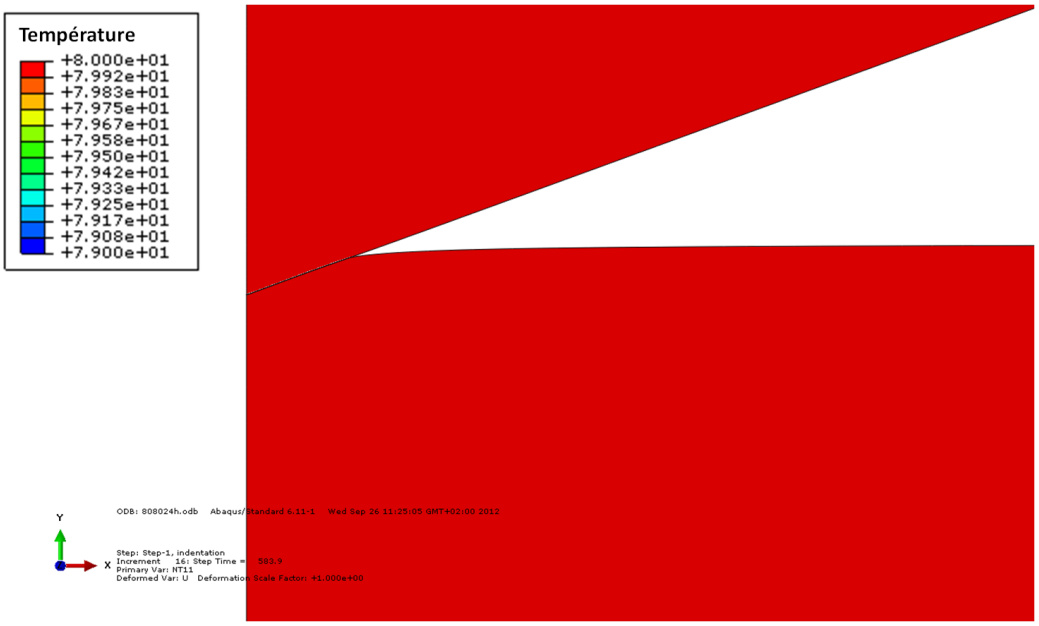


FIGURE 2.9 – Distribution finale des températures dans la zone de contact lors du maintien à enfoncement constant durant 24 heures (température de l'air égale à 80 °C). L'équilibre est atteint après un maintien du contact pendant 580 s environ.

Lors du maintien à enfoncement constant, l'augmentation de la température de la pointe est très rapide (figure 2.9), ceci étant dû à sa forte conductivité, mais aussi à la convection de l'air qui est à 80°C. La température de la pointe atteint 80°C au bout de 580 s environ, soit 10 min. Donc si l'air environnant la pointe est à 80°C, le processus de chauffage de la pointe est très rapide.

2.3.3.2 Température de l'air égale à 25°C

Sur la figure 2.10 est présentée la distribution des températures au niveau du contact pointe-échantillon lorsque la pointe a pénétré de 50 nm, lorsque l'air est à une température de 25°C. L'évolution de la température est différente par rapport au cas précédent. Lorsque la pénétration atteint 50 nm, la pointe est toujours à 25°C. Au niveau de la zone de contact, le massif s'est refroidi, atteignant 70°C environ juste en-dessous du contact.

En maintenant cet enfoncement constant durant 24 heures, la température de la pointe a augmenté de 1°C (figure 2.11). La distribution des températures du massif n'a pas évolué. Par conséquent, si l'air ambiant est à 25°C, alors la pointe n'est que très peu chauffée, et l'échantillon refroidit. La convection joue donc un rôle important ici, ce qui peut être expliqué par le fait que la surface d'échange entre la pointe et l'échantillon est très faible par rapport à la surface d'échange entre la pointe et l'air. Il est donc nécessaire de connaître la température de l'air au voisinage de l'indenteur pour savoir si ce processus de chauffage est réalisable.

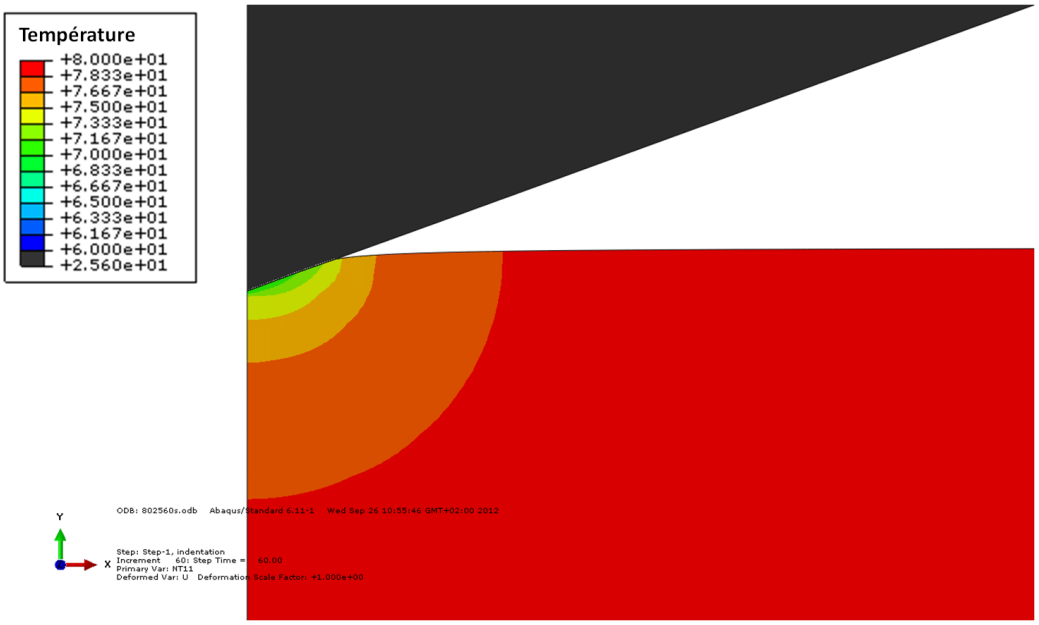


FIGURE 2.10 – Distribution des températures dans la zone de contact lors d'une pénétration de 50 nm pendant 60 s (température de l'air égale à 25°C).

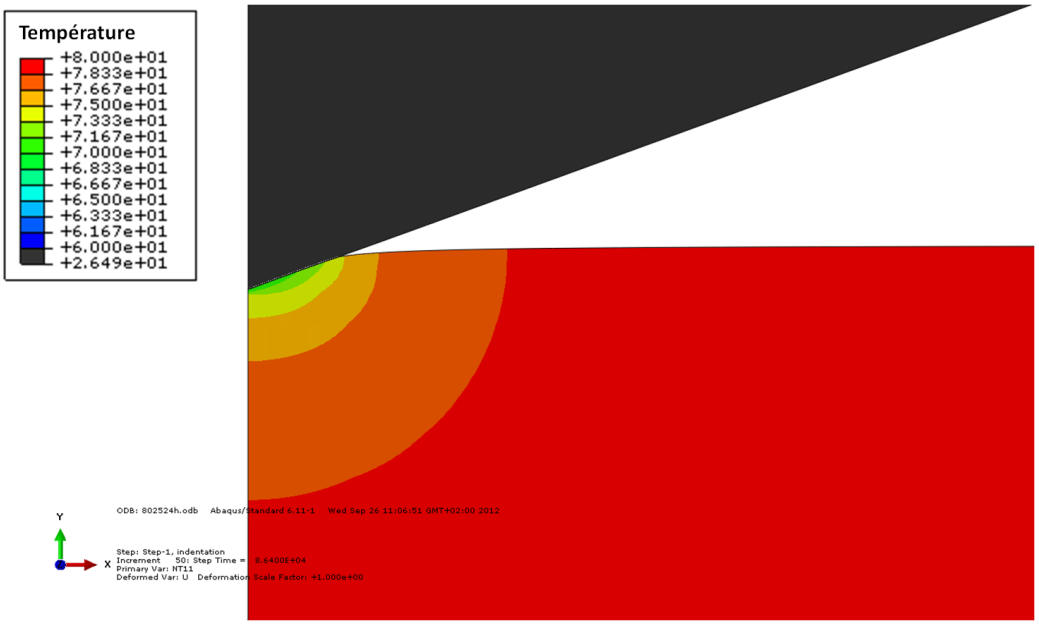


FIGURE 2.11 – Distribution finale des températures dans la zone de contact lors du maintien à enfoncement constant durant 24 heures (température de l'air égale à 25°C).

Afin de connaître la température de l'air, nous avons installé dans le nano-indenteur XP® une sonde à résistance en platine (PT100 4 fils) au voisinage de la pointe, entre l'échantillon et celle-ci, et nous avons mesuré la température de l'air (la température des plaques chauffantes est de 80°C). Cette mesure expérimentale est tracée sur la figure 2.12. Lorsque les platines chauffantes sont chauffées à 80°C, l'air au voisinage de la pointe et de l'échantillon est à 60°C.

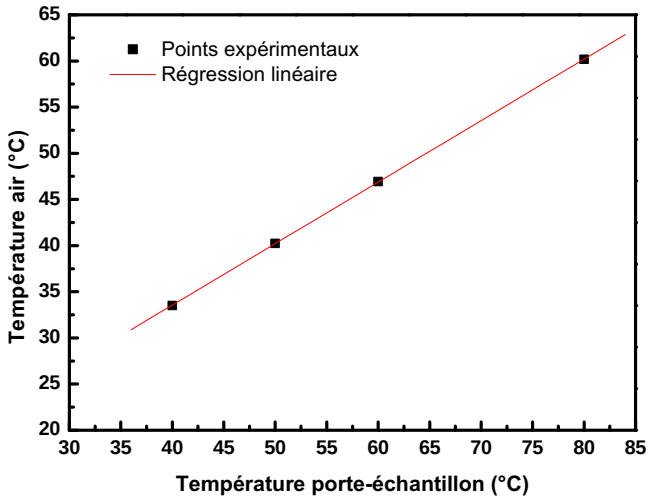


FIGURE 2.12 – Evolution de la température de l'air en fonction de la température du porte échantillon. La mesure est effectuée avec une sonde à résistance en platine.

2.3.3.3 Température de l'air égale à 60°C

Sur la figure 2.13 est présentée la distribution des températures au niveau du contact pointe-échantillon lorsque la pointe a pénétré de 50 nm. La température de l'air est de 60°C. Quand la pénétration atteint 50 nm au bout de 60 s, la température de la pointe atteint 52°C, et le massif, au niveau de la zone de contact, refroidit à une température de 75°C.

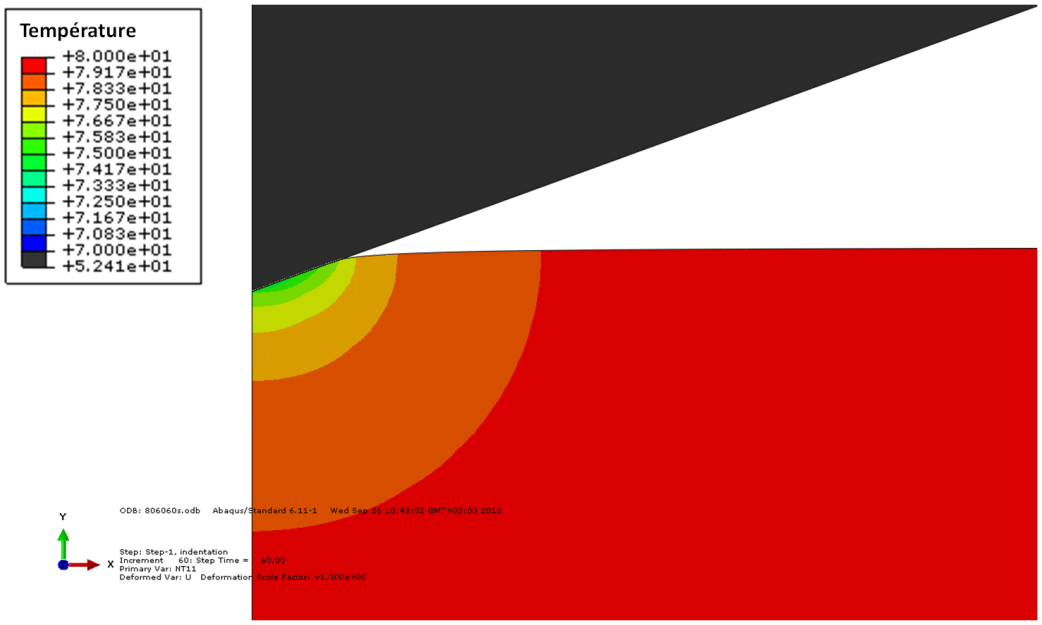


FIGURE 2.13 – Distribution des températures dans la zone de contact lors d'une pénétration de 50 nm pendant 60 s (température de l'air à 60 °C).

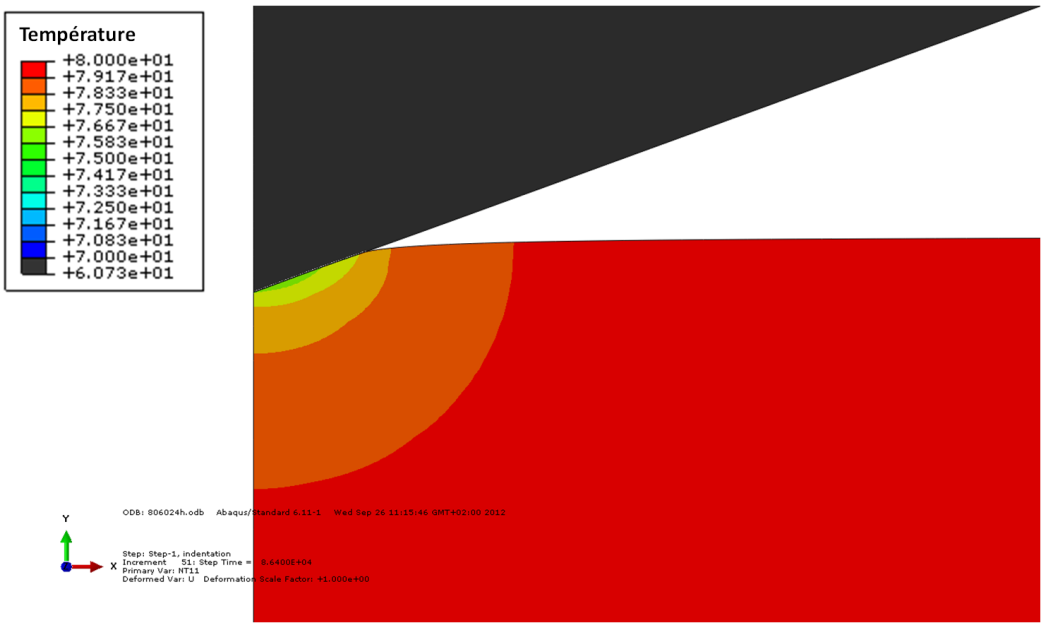


FIGURE 2.14 – Distribution finale des températures dans la zone de contact lors du maintien à enfoncement constant durant 24 heures (température de l'air à 60 °C).

Au bout de 24 heures, la température de la pointe atteint 60°C et la température du massif est à 76°C (figure 2.14). Par conséquent, si la température de l'air environnant l'indenteur et le massif est de 60°C, l'indenteur est chauffé par convection à la température de l'air et l'échantillon est refroidi de 4°C par conduction au niveau de la zone de contact.

2.3.4 Conclusion intermédiaire

A travers ces simulations numériques, nous avons montré que le processus de chauffage de la pointe par contact est fortement dépendant de la température de l'air environnant. Si l'air est à la même température que l'échantillon chauffé, alors la pointe est rapidement chauffée à la température de consigne. En revanche, si la température de l'air est différente de la température de l'échantillon, alors la pointe n'atteint pas la température de consigne, mais la température de l'air, ce qui entraîne un refroidissement de l'échantillon, dans la zone de contact sous la pointe. Réaliser des essais de nano-indentation instrumentée sous haute température sans système de chauffage de pointe est donc très complexe. De plus, la silice possède une faible conductivité thermique, ce qui diminue la zone de refroidissement de l'échantillon [65]. Enfin, notre modèle est une simplification du système réel, car le dispositif expérimental complet n'est pas modélisé, et sa prise en compte entraînerait des conditions en température encore plus sévères au niveau de la zone de contact indenteur - échantillon (refroidissement plus important de l'échantillon, distribution des températures de l'indenteur différentes, etc.). Un système de chauffage de pointe est donc nécessaire afin d'éviter le refroidissement de l'échantillon au niveau de la zone de contact.

2.4 Essais expérimentaux

2.4.1 Description du nano-indenteur XP® haute température

2.4.1.1 Nano-indenteur

Nous disposons au laboratoire d'un nano-indenteur XP® commercialisé par Agilent équipé d'un porte-échantillon chauffant. Il est présenté sur la figure 2.15. Une bobine électromagnétique permet d'imposer la force sur l'indenteur et le déplacement est mesuré par des capteurs capacitifs. Des ressorts horizontaux permettent le maintien vertical de la colonne. Les résolutions en force et en déplacement sont respectivement de 10 nN et 0,5 nm. Cet appareil est équipé du système CSM (voir section 1.6.2.2) permettant de mesurer en continu la raideur de contact S en fonction de la pénétration h. Une plaque en inox est fixée au niveau de la colonne de mesure afin de limiter au maximum la montée en température des composants électroniques lors du chauffage du porte-échantillon. L'appareil est posé sur un système de ressorts pour isoler la machine de toute vibration, et il est placé dans une enceinte acoustique. Notre machine ne dispose pas de système de chauffage de pointe. Il est possible d'introduire une atmosphère d'argon dans l'enceinte. L'indenteur utilisé

est un diamant Berkovich. Cet appareil est équipé d'un porte-échantillon utilisable à température ambiante et d'un deuxième porte-échantillon pouvant fonctionner à haute température. Ce dernier est présenté dans le paragraphe suivant.

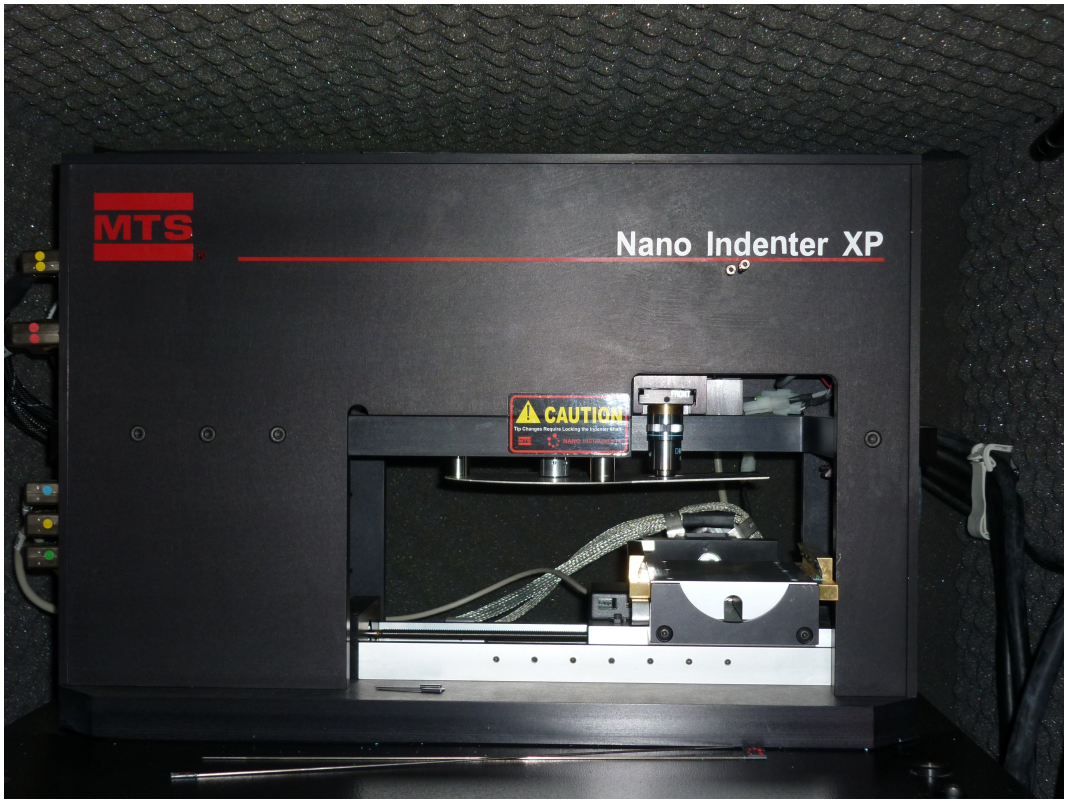


FIGURE 2.15 – Photo présentant le nano-indenteur XP® de Agilent.

2.4.1.2 Porte-échantillon chauffant

Le porte-échantillon chauffant est présenté sur la figure 2.16.

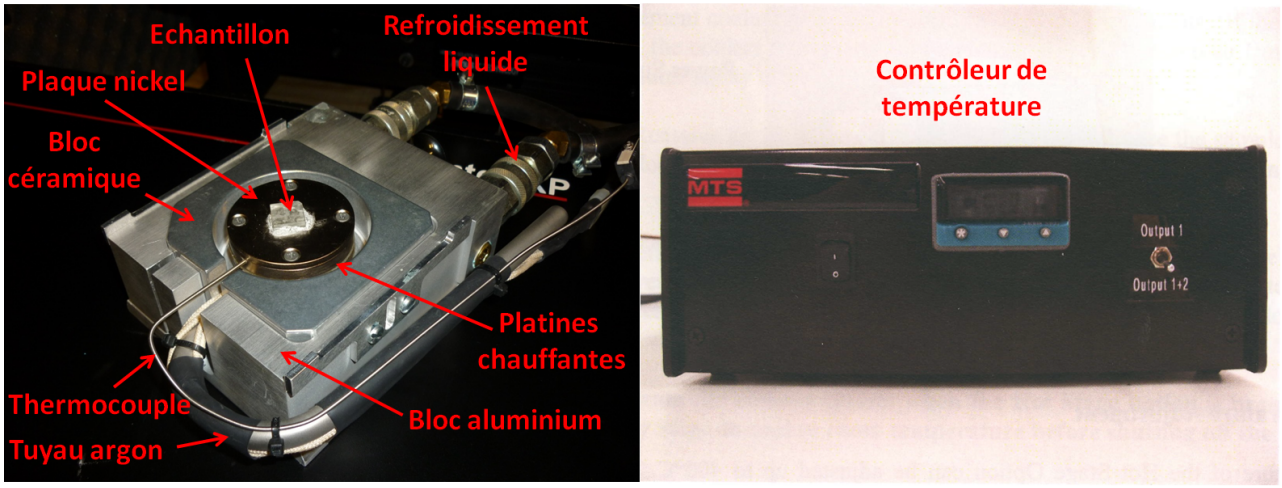


FIGURE 2.16 – Photo présentant le porte-échantillon chauffant.

L'échantillon est fixé sur une plaque en nickel avec une colle résistant aux hautes températures (colle Poly 2000®). Cette plaque est fixée par quatre vis sur une double platine chauffante. La température des plaques chauffantes est contrôlée par un thermocouple. L'ensemble est entouré d'un bloc en céramique. Celui-ci est fixé dans un bloc en aluminium protégé par un système de refroidissement liquide. La régulation de température pendant le test est assurée automatiquement par un contrôleur. Celui-ci enregistre l'information du thermocouple fixé sur les plaques chauffantes et assure le maintien à température de ces plaques. Une boucle P.I.D. (Proportionnelle Intégrale Dérivée) permet la régulation en température.

2.4.2 Procédure expérimentale

2.4.2.1 Echantillon

L'échantillon testé est la silice, qui est le matériau de référence pour toutes les calibrations. Il a déjà été testé sous haute température sur d'autres machines, ce qui nous permettra de comparer les résultats obtenus. D'après la littérature, ses propriétés mécaniques ne sont pas sensibles à une variation de température de l'ordre de 10°C. Ainsi, le refroidissement local observé dans le paragraphe 2.3.3 par simulation numérique n'est pas sensé diminuer les propriétés mécaniques de la silice. L'échantillon possède une rugosité Ra de 2 nm (mesures de rugosité obtenues par AFM sur une surface de 5 µm par 5 µm). Il est collé avec la colle Poly 2000®. Cette colle peut résister jusqu'à 1100°C. L'échantillon est nettoyé avec un chiffon imbibé d'éthanol afin d'enlever les impuretés déposées sur la surface, puis essuyé avec un chiffon sec. La plaque sur laquelle est collée la silice est ensuite vissée sur le porte-échantillon.

2.4.2.2 Procédure de chauffage

Comme expliqué précédemment, le chauffage est réalisé par deux plaques chauffantes. Durant le chauffage, le système de refroidissement liquide est mis en route. Dès que les platines chauffantes ont atteint la température de consigne, nous attendons 1 heure avant de commencer le test [65]. Les essais sont effectués à 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, et 150°C. L'argon n'est pas utilisé car la température maximale n'est que de 150°C, donc l'indenteur en diamant n'est pas soumis à l'oxydation ou à la graphitisation [51, 50].

2.4.2.3 Indentation

Afin de détecter l'échantillon, l'indenteur descend verticalement vers la surface. Lorsqu'une brusque augmentation de la raideur mesurée est observée, le contact est détecté et l'indenteur remonte verticalement de 1 µm au-dessus de la surface. Ensuite l'indenteur descend verticalement sur l'échantillon à une vitesse de 10 nm/s. Lorsque le contact entre la pointe et la pièce est détecté (brusque augmentation de la raideur de contact), une vitesse de montée en charge exponentielle

est appliquée afin de garder une vitesse de déformation constante (voir paragraphe 1.7.2). Elle est de : $\dot{P}/P = 0,03\,s^{-1}$.

Lors de l'essai, étant donné que la pointe n'est pas chauffée, nous appliquons une procédure de chauffage similaire à celle publiée par Schuh *et al.* [49]. Lors du contact nous appliquons une charge de 30 µN. Le temps de maintien à charge constante et calculé suivant les données de la figure 2.4. Par exemple, pour une température de 80°C, le temps de maintien à charge constante est de 1600 s environ. Pour chaque indent, la même procédure de chauffage est réalisée. La charge maximale appliquée est de 450 mN. La méthode CSM est utilisée pour mesurer en continu la raideur en fonction de la pénétration. La fréquence d'oscillation est fixée à 32 Hz, l'amplitude d'oscillation est de $h_1 = 1\,nm$. A chaque température, 10 indents sont effectués. Quand les essais sont terminés, nous calculons le module d'élasticité et la dureté en utilisant les équations (1.5) et (1.2).

2.4.3 Résultats

2.4.3.1 Détermination de la raideur du bâti en fonction de la température

Pour calculer les propriétés mécaniques, il est nécessaire de connaître la raideur du bâti de l'appareil. Cette raideur doit être connue pour calculer la raideur de contact S. Celle-ci est connue à température ambiante mais pas à des températures plus élevées. D'après le modèle rhéologique présenté sur la figure 1.7, la raideur totale K mesurée par la méthode CSM est donnée par l'équation suivante :

$$K = \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{K_b}\right)^{-1} + K_s \tag{2.6}$$

Avec K_b la raideur du bâti de la machine, qui comprend la raideur du porte-échantillon chauffant, et K_s la raideur des ressorts de maintien. La raideur K_s est donnée par le constructeur et la raideur totale K est mesurée avec la méthode CSM. Etant donné la faible valeur de K_s (60 N/m) par rapport à K, nous allons supposer ce terme constant en fonction de la température [3]. Pour obtenir une valeur correcte de S, il est donc nécessaire de connaître K_b. Cette raideur peut être calculée en traçant le rapport P/S^2 d'un matériau homogène (la silice par exemple) en fonction de la force P. Les équations (1.2) et (1.4) nous donnent l'expression de ce rapport :

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{4}\frac{H}{(E_c'^*)^2} \tag{2.7}$$

Donc, si le matériau est homogène, alors la dureté H et le module d'élasticité de contact $E_c'^*$ sont constants. Par conséquent, le rapport P/S^2 est constant en fonction de la pénétration. Cette expression est intéressante car elle ne dépend pas du déplacement, mesure très sensible à la dérive thermique.

3. Dans le cas de matériaux élastomères, il sera nécessaire de connaître la valeur exacte de K_s en fonction de la température.

Sur la figure 2.17, nous présentons comment déterminer la valeur de K_b. Nous calculons d'abord le rapport P/S^2 avec S calculé avec l'équation (2.6), pour différentes valeurs de K_b, puis nous traçons une régression linéaire de chaque courbe obtenue. Nous connaissons ainsi la valeur de la pente de la courbe que nous allons nommer $\frac{dP/S^2}{dP}$. En traçant $\frac{dP/S^2}{dP}$ en fonction de la raideur K_b, la valeur de K_b cherchée est celle pour laquelle $\frac{dP/S^2}{dP} = 0$ est vérifié. Cette technique est présentée sur la figure 2.17.

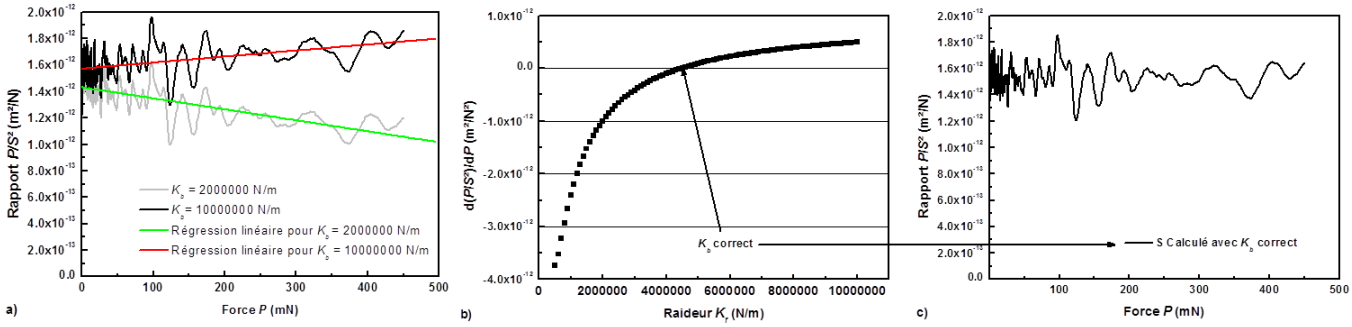


FIGURE 2.17 – a) Evolution du rapport P/S^2 calculé pour deux valeurs de K_b en fonction de la force P (silice à 80°C). En effectuant une approximation linéaire, nous obtenons $\frac{dP/S^2}{dP}$. b) Evolution de $\frac{dP/S^2}{dP}$ en fonction de K_b . Le point où $\frac{dP/S^2}{dP}$ s'annule nous donne la valeur de K_f. c) Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la force P calculé avec la valeur de K_b qui annule $\frac{dP/S^2}{dP}$.

Nous présentons les valeurs de K_b obtenues sur l'échantillon de silice en fonction de la température de test sur la figure 2.18. La raideur du bâti diminue avec la température. La température de consigne influe donc sur la valeur de la raideur du bâti. A 150°C, K_b semble augmenter. Afin de comprendre s'il s'agit d'une erreur de mesure ou d'un phénomène lié à la physique du matériau, il serait nécessaire de calculer K_b pour des températures supérieures.

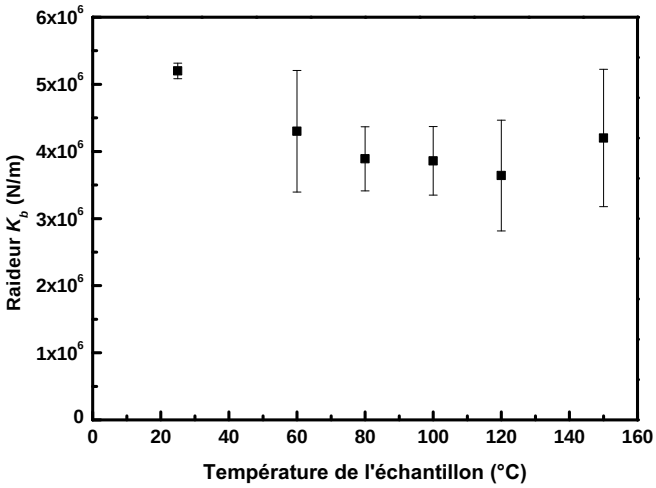


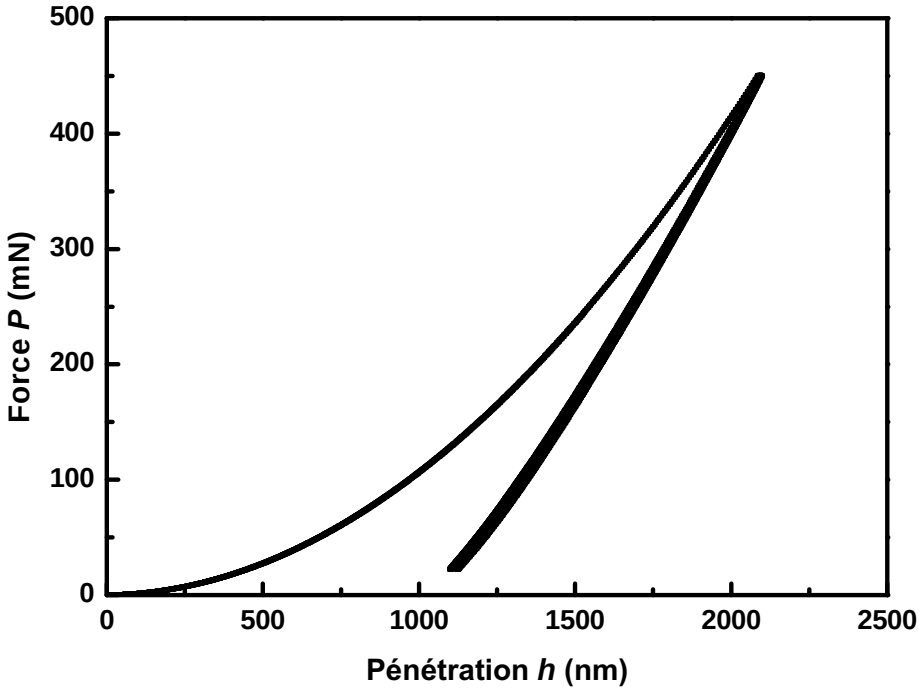
FIGURE 2.18 – Evolution de la raideur du bâti K_b en fonction de la température de consigne. La raideur diminue en fonction de la température.

2.4.3.2 Effet de la température sur la courbe charge-décharge mesurée

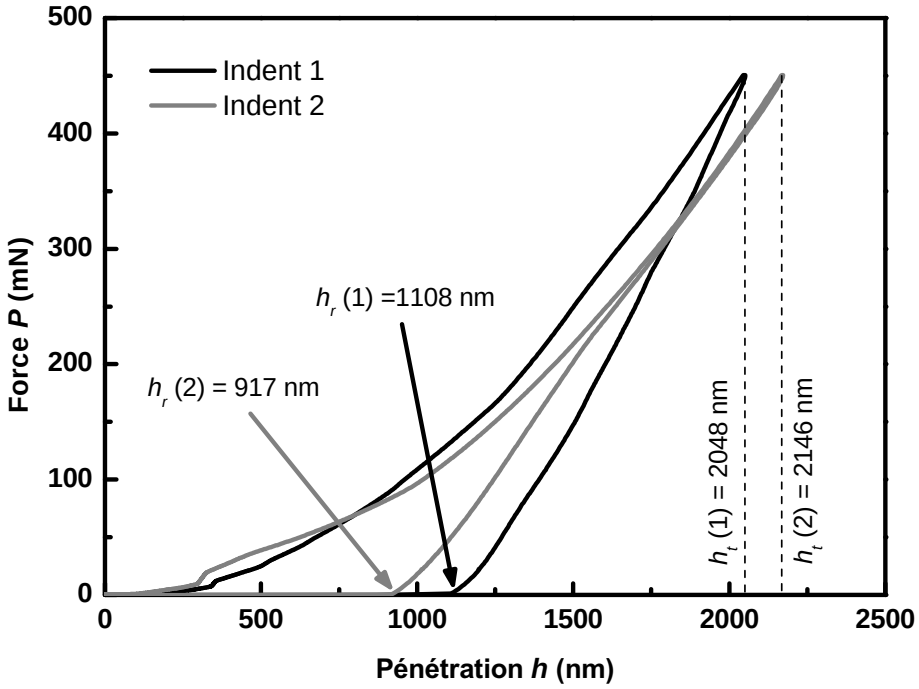
Etude de la reproductibilité à haute température

Sur la figure 2.19.a) est présentée l'évolution de la force P en fonction de la pénétration h pour 10 indents réalisés sur la silice à température ambiante, et sur la figure 2.19.b), nous présentons les courbes force-pénétration pour deux indents différents notés 1 et 2, effectués à une température de 80°C. La détection du point de contact est effectuée comme présenté dans la section 1.7.3.1. La dérive thermique n'est pas corrigée. Sur la figure 2.19.a), les courbes des 10 indents sont confondues, ce qui montre que nos essais sont reproductibles à température ambiante. Sur la figure 2.19.b), en observant la courbe de charge obtenue sur ces deux essais, nous constatons que la courbure est totalement différente. De plus, sur l'indent 1, la pénétration maximum est de $h_t = 2048\,nm$ environ, alors que pour l'indent 2, nous obtenons $h_t = 2146\,nm$. Nous avons donc une différence de 100 nm à charge maximum entre deux indents pour un test effectué à 80 °C.

Lors de la décharge, la courbe obtenue pour l'indent 1 est de type parabolique, alors que la courbe obtenue avec l'indent 2 est plutôt linéaire. L'enfoncement rémanent h_r mesuré est de 1108 nm dans le cas de l'indent 1 et de 917 nm dans le cas de l'indent 2. L'enfoncement rémanent obtenu lors de ces deux essais diffère de 200 nm.



a)



b)

FIGURE 2.19 – a) Représentation de 10 courbes force-déplacement obtenues sur la silice à 25°C. b) 2 Courbes force-déplacement obtenues sur la silice à 80°C. A température ambiante, les courbes se superposent, ce qui n'est pas le cas lorsque la température est de 80°C.

Sur la figure 2.20, nous présentons les courbes de charge de 10 indents réalisés sur la silice à 80°C. La courbe de décharge n'est pas tracée pour plus de lisibilité. Contrairement à ce qui est observé à température ambiante, les 10 courbes ne se superposent pas. Pour une charge donnée, la différence d'enfoncement entre 2 courbes peut atteindre 200 nm. Le signal de déplacement n'est donc pas correctement mesuré à cette température, ce qui pose problème pour la détermination du module d'élasticité réduit et de la dureté de la silice. En effet, à $h = 1000$ nm par exemple, l'erreur faite sur le calcul de E'^* peut atteindre 20 %, et celle faite sur la dureté peut atteindre 40 %, cette erreur devenant de plus en plus importante pour de plus faibles pénétrations.

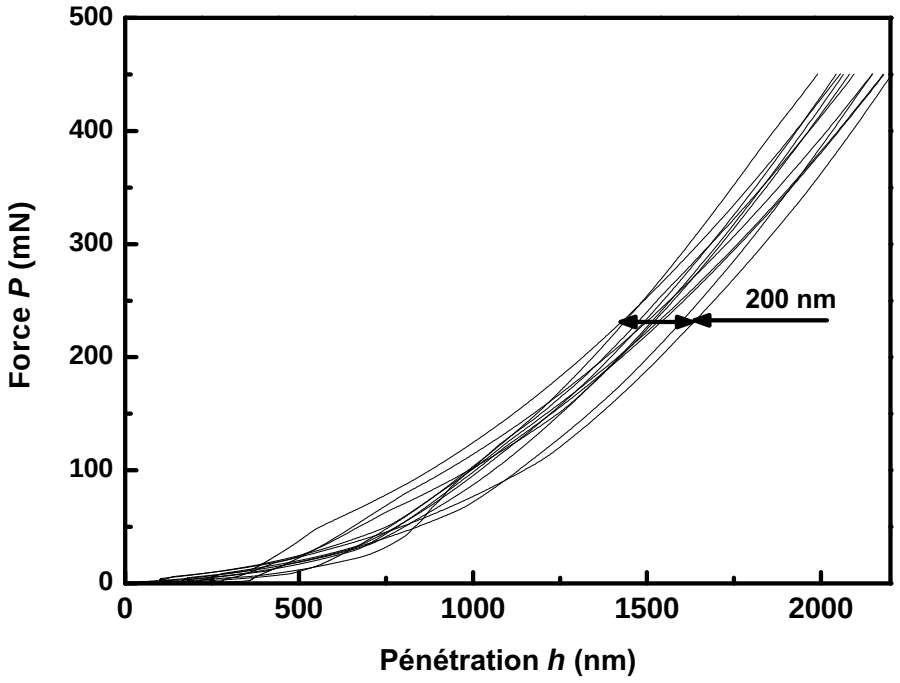


FIGURE 2.20 – Evolution de la charge P en fonction de la pénétration h pour 10 indents à 80°C sur un échantillon de silice (les courbes de décharge ne sont pas tracées pour plus de lisibilité). L'écart maximum entre deux courbes est de 200 nm sur toute la charge.

Effet des fluctuations de températures sur la mesure du déplacement

Cette fluctuation du déplacement pourrait provenir d'une mauvaise détection du point de contact. Sur la figure 2.19b), à $P = P_t$, on a $h_t(1) < h_t(2)$, et lors de la décharge, on a $h_r(1) > h_r(2)$. Donc le point de contact n'est pas en cause car le modifier ne fait que translater les courbes vers la gauche ou vers la droite.

Sur la figure 2.21 sont tracées les évolutions de la température des plaques chauffantes et de la pénétration h en fonction du temps, lors de la phase de chauffage de la pointe. Durant la phase de chauffage, nous appliquons une force constante. La pénétration mesurée doit donc être constante

en fonction du temps, ou augmenter, en cas de fluage du matériau. Sur la figure 2.21, la pénétration n'est pas constante, mais varie de façon périodique, similairement à la température des plaques chauffantes. L'amplitude moyenne de ces oscillations de h est d'environ 200 nm. Par conséquent, la fluctuation observée sur la figure 2.20 est aussi observée lors de la phase de chauffage. En observant l'évolution de la température des platines chauffantes en fonction du temps ainsi que l'évolution de h en fonction du temps, nous constatons que les deux mesures sont liées. En effet, lorsque la température de la platine est de 79,9 °C, la pénétration diminue. Lorsque la température de la platine est de 80 °C, la pénétration de la pointe augmente. C'est donc la fluctuation de température autour de la température de consigne qui entraîne les variations de h. A 80 °C, une simple différence de 0,1 °C entraîne donc des variations de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette fluctuation est si importante que h peut devenir négatif.

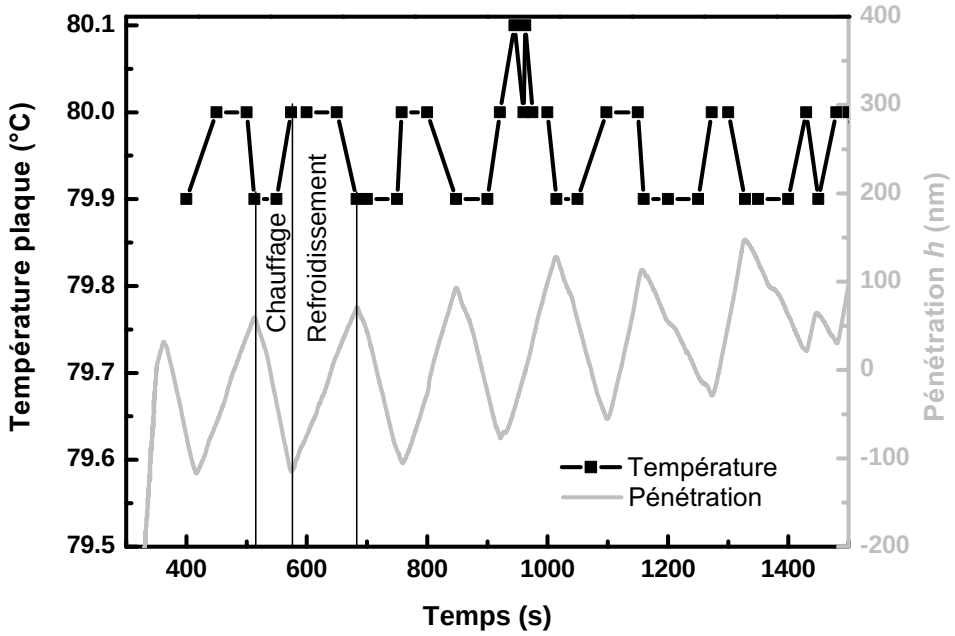


FIGURE 2.21 – Evolution de la température et de la pénétration en fonction du temps lors du maintien à charge constante (P = 30 µN) pendant d'un essai sur un échantillon de silice. La variation de h est causée par la variation de température.

Sur la figure 2.22 est présentée l'évolution de l'amplitude maximum en pénétration en fonction de la température. Le calcul de cette amplitude est réalisé en mesurant les amplitudes crête-crête de h lors de la phase de chauffage. Les résultats obtenus mettent en évidence que la fluctuation de h augmente de façon quasi linéaire en fonction de la température, jusqu'à 150 °C (de 200 nm à 80°C à 400 nm à 150 °C).

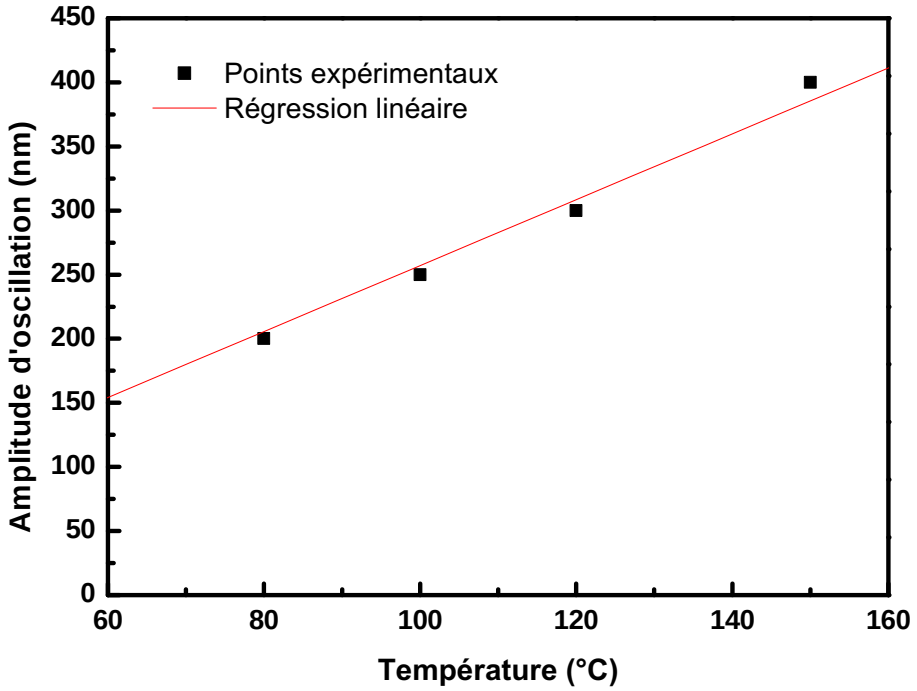


FIGURE 2.22 – Evolution de l'amplitude d'oscillation de la pénétration en fonction de la température d'essai. L'amplitude maximale de la fluctuation augmente avec la température.

2.4.3.3 Etude de la raideur de contact

Sur la figure 2.23 est tracée l'évolution de la raideur de contact S en fonction de la charge P sur 10 indents effectués sur la silice à 80 °C. Toutes les courbes de raideur sont confondues, ce qui signifie que la fluctuation de la température n'influe pas, ou très peu, sur la raideur mesurée par la méthode CSM. Une autre manière de le montrer est de tracer le rapport P/S^2 en fonction de la charge (figure 2.24). Nous avons tracé le ratio P/S^2 à température ambiante, à 80 °C et à 150 °C. Les trois courbes obtenues sont sensiblement les mêmes. On en conclut que la raideur de contact mesurée n'est pas affectée par les fluctuations de température jusqu'à 150 °C.

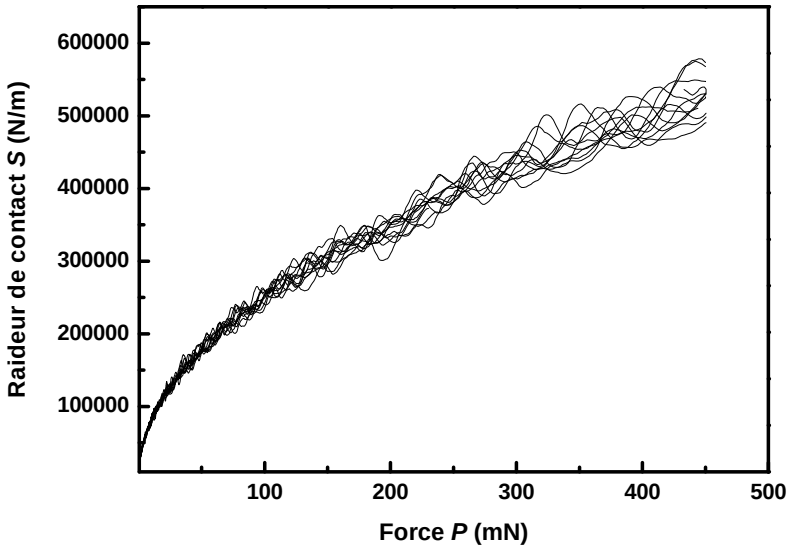


FIGURE 2.23 – Evolution de la raideur de contact S mesurée sur la silice en fonction de la charge P à 80 °C (10 indents). Toutes les courbes sont confondues, la variation de température n'influe pas (ou très peu) sur la raideur de contact mesurée.

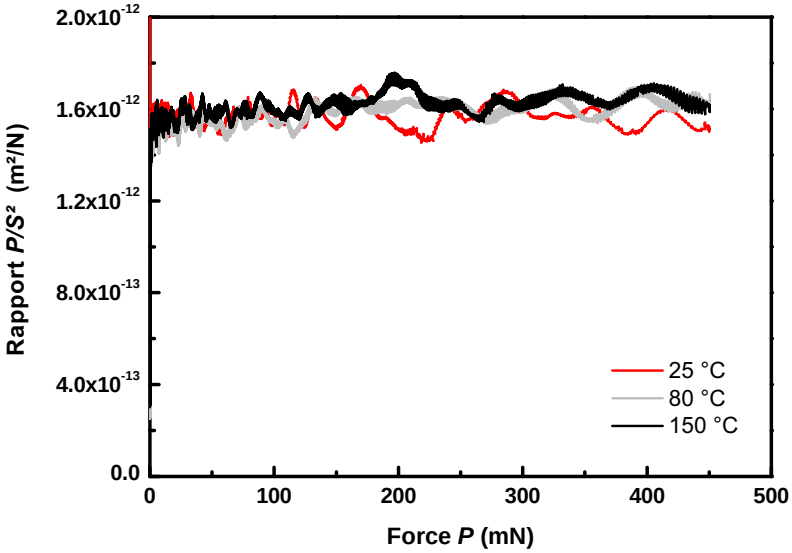


FIGURE 2.24 – Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la charge P pour trois températures différentes : 25 °C, 80 °C et 150 °C (silice). Chaque courbe représente une moyenne effectuée sur 10 indents.

2.4.3.4 Calcul de la dureté de la silice à 80 °C

Sur la figure 2.25 est tracée l'évolution de la dureté de la silice H en fonction de la pénétration h pour 10 indents réalisés sur l'échantillon de silice à 80 °C. La figure 2.25.a) présente la dureté calculée avec l'équation (1.2) et la figure 2.25.b) présente la dureté calculée avec l'équation (2.7), celle-ci permettant de calculer la dureté sans utilisation de la pénétration h, mais en supposant le module d'élasticité connu et constant ($E'^* = 73\,GPa$ pour l'échantillon de silice). Si nous calculons la dureté en utilisant la pénétration h dans les calculs, les résultats obtenus sont très dispersés, alors qu'avec la méthode qui n'utilise pas directement h, la dureté est constante et égale à environ 9,5 GPa pour tous les essais. Cette figure montre bien que seule la pénétration est affectée par les fluctuations de température, ce qui empêche de mesurer précisément les propriétés mécaniques par la méthode CSM.

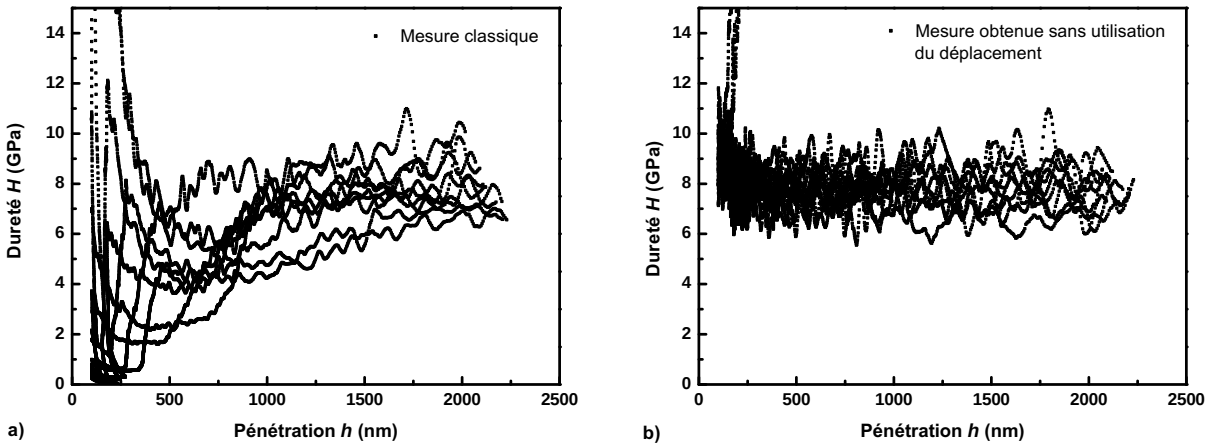


FIGURE 2.25 – Comparaison entre a) la dureté calculée classiquement et b) la dureté obtenue avec l'équation (2.7) en supposant $E'^* = 73\,GPa$ (silice).

2.4.4 Conclusion intermédiaire

A travers les essais réalisés sur la silice entre 80 °C et 150 °C, nous avons montré que la raideur de contact S est correctement mesurée jusqu'à 150 °C. En revanche, nous avons observé que la pénétration de l'indenteur est soumise à des fluctuations de l'ordre de la centaine de nanomètres. Celles-ci sont causées par la variation de la température des plaques chauffantes autour de la température de consigne. L'écart maximum mesuré augmente avec la température. Ce manque de précision sur la mesure de la pénétration empêche une détermination précise des propriétés mécaniques de la silice à haute température avec la procédure d'essai classique.

2.5 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons montré que de nombreuses difficultés apparaissent lorsqu'on veut réaliser des essais de nano-indentation à haute température. Le chauffage de l'indenteur est l'une des plus importantes, surtout si la machine de nano-indentation n'est pas équipée d'un système de chauffage de pointe, car celle-ci refroidit l'échantillon par contact. Schuh *et al.* recommandent de chauffer l'indenteur par contact avec l'échantillon durant un temps déterminé. Cependant, ce procédé ne peut fonctionner que pour des matériaux ayant une conductivité thermique faible comme la silice par exemple [65], et nous avons montré par simulation numérique que si la température de l'air n'est pas à la même température que l'échantillon, alors la température de l'indenteur atteint celle de l'air par convection, et provoque un refroidissement de l'échantillon sous le contact. Certes la température de l'air mesurée par la sonde n'est pas exactement celle de l'air présent à l'extrême contact de la surface de l'indenteur. Mais cela montre que la température de l'air joue un rôle important dans le processus de chauffage de la pointe, ce qui est normal car la surface d'échange de l'indenteur avec l'air est beaucoup plus grande que celle avec l'échantillon. L'ajout d'un système de chauffage secondaire de la pointe serait donc nécessaire. Les essais expérimentaux effectués sur la silice nous ont permis calculer la raideur du bâti en fonction de la température. Nous avons montré que cette raideur diminue avec la température de façon non négligeable, et cela doit donc être pris en compte pour calculer les propriétés mécaniques. L'étude des signaux mesurés a montré que la force et la raideur de contact ne sont que très peu affectées par les variations de température autour de la température de consigne, les courbes expérimentales obtenues étant confondues. C'est surtout la pénétration de l'indenteur mesurée qui est affectée par les variations de température, rendant impossible le calcul des propriétés mécaniques.

Pour diminuer l'effet de la pénétration sur les résultats, nous présentons dans le chapitre suivant une nouvelle technique basée sur la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. Cette méthode apporte une nouvelle mesure en plus de celle de la force, du déplacement et de la raideur, ce qui nous permet de ne plus utiliser la pénétration dans nos calculs.

Chapitre 3

Méthode de la seconde harmonique : une technique de mesure des propriétés mécaniques indépendante de la mesure du déplacement

3.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une nouvelle technique de mesure des propriétés mécaniques par nano-indentation. Cette méthode, qui s'appuie sur la technique CSM (voir section 1.6.2.2), nécessite la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. Cette nouvelle mesure permet de calculer d'une manière différente les propriétés mécaniques par nano-indentation, car celle-ci est indépendante de la mesure du déplacement. Dans la première partie de ce chapitre, nous étudions la courbe de décharge afin de déterminer l'expression de la dérivée de la raideur de contact par rapport à la pénétration. L'expression trouvée dépend du module d'élasticité de contact et est indépendante du déplacement mesuré. En deuxième partie de ce chapitre, nous expliquons comment relier cette expression à la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. Enfin, en troisième partie, nous établissons les expressions des propriétés mécaniques obtenues à partir de la seconde harmonique pour le cas de matériaux homogènes.

3.2 Etude de la courbe de décharge

3.2.1 Expression de la dérivée de la raideur de contact par rapport à l'enfoncement

Sur la figure 3.1 est représentée une courbe charge-décharge classique. Au niveau de la partie décharge de la courbe, la tangente à celle-ci au point de charge maximum nous permet de calculer la raideur de contact S. D'après l'équation (1.7), la raideur de contact dépend du rayon de contact a entre l'indenteur et l'échantillon, et du module d'élasticité de contact $E_c'^*$.

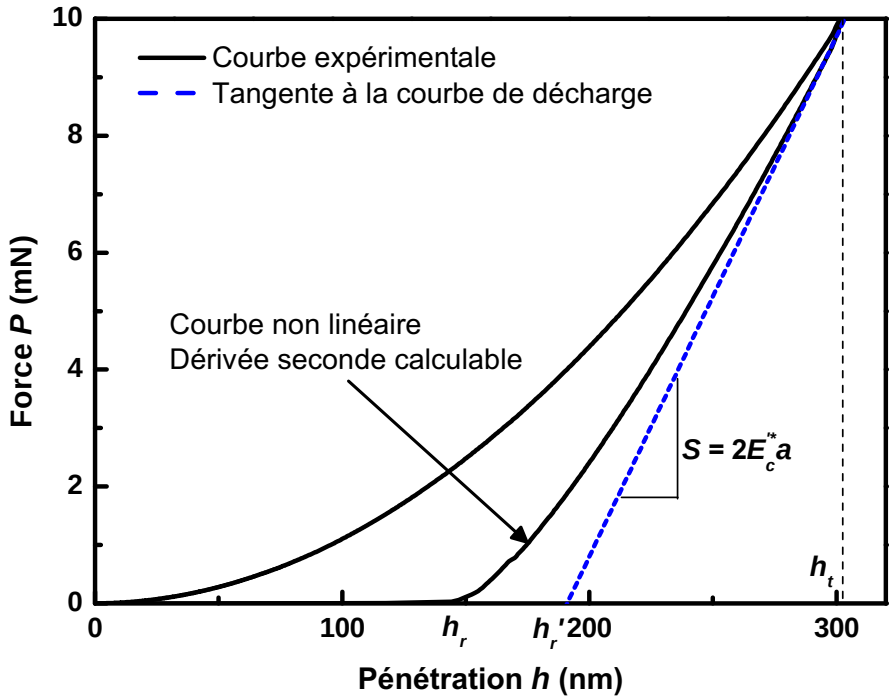


FIGURE 3.1 – Courbe charge décharge. La tangente à la courbe de décharge nous permet de calculer la raideur de contact. Nous proposons le calcul d'une nouvelle équation à partir de la courbure de la courbe de décharge.

Nous avons jusqu'à présent uniquement utilisé la tangente à la courbe de décharge afin de déterminer la raideur de contact, mais la courbe de décharge n'est pas linéaire. Comme montré dans le paragraphe 1.6.2.1, elle suit une loi de type puissance et est comprise entre deux cas extrêmes : une courbe linéaire et une courbe parabolique [10]. Pour un indenteur conique, l'exposant est égal à 2 [18], ce qui n'est pas le cas avec les indenteurs de type tétraédrique. Pharr *et al.* expliquent que, lors de la décharge, la surface de l'empreinte sous l'indenteur se déforme élastiquement, et ne peut plus être considérée comme conique. Une illustration de la surface déformée est présentée sur la

figure 3.2 [87]. Ils proposent alors de tenir compte de cette surface modifiée à l'aide d'une fonction de forme qui va, non pas représenter cette surface, mais modéliser un « indenteur effectif » qui va tenir compte de la surface déformée comme montré sur la figure 3.2.

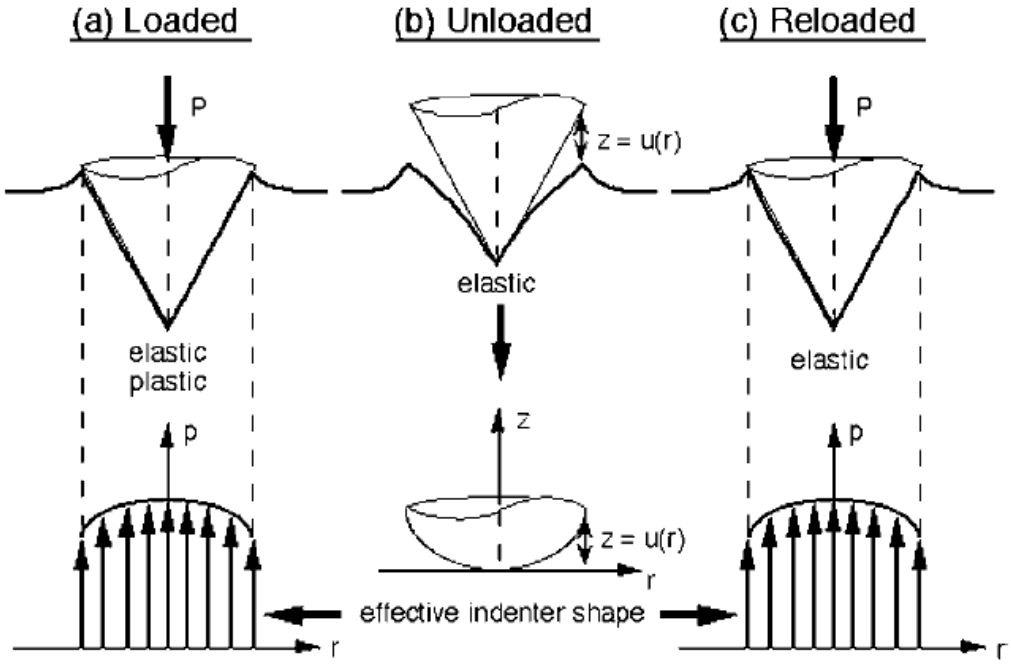


FIGURE 3.2 – Schématisation de l'empreinte de la surface déformée lors de la décharge. L'angle de l'empreinte rémanente est différent de celui de l'indenteur [87].

La courbe de décharge étant non-linéaire, il est possible de déterminer, en plus de S qui est lié à $\frac{dP}{dh}$, la dérivée seconde de P par rapport à h, qui est égale à dS/dh. En dérivant l'expression (1.7) en fonction de la pénétration h, et en supposant le module d'élasticité de contact constant en fonction de la pénétration, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{dS}{dh} = 2E_c^{'*}\frac{da}{dh} \tag{3.1}$$

Cette expression dépend du module d'élasticité de contact $E_c^{'*}$, et de la dérivée du rayon de contact par rapport à la pénétration $\frac{da}{dh}$. L'expression de la raideur de contact en fonction de la hauteur de contact h_c est donnée par l'équation suivante :

$$S = 2E_c^{'*}\tan(\theta)\,h_c \tag{3.2}$$

L'équation (3.1) devient :

$$\frac{dS}{dh} = 2E_c^{'*}\tan(\theta)\,\frac{dh_c}{dh} \tag{3.3}$$

Le terme $\frac{dh_c}{dh}$ représente la dérivée de la hauteur de contact en fonction de la pénétration. Cette

expression est indépendante de la pénétration h, ce que nous recherchons. Dans la section 3.3, nous expliquons comment relier $\frac{dS}{dh}$ à la mesure de la seconde harmonique en déplacement. L'expression de $\frac{dh_c}{dh}$ est explicitée dans le paragraphe suivant.

3.2.2 Détermination de $\frac{dh_c}{dh}$

3.2.2.1 Méthode statique

Une première méthode dite statique peut être utilisée pour déterminer $\frac{dh_c}{dh}$. Pour exprimer la hauteur de contact, nous utilisons le modèle de Loubet *et al.* qui exprime la hauteur de contact par l'équation suivante :

$$h_c = \alpha \left(h_{r'} + h_0 \right) \tag{3.4}$$

Où $h_{r'}$ est donné par l'équation (1.22). En dérivant cette équation par rapport à la pénétration, nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{dh_c}{dh} = \alpha \frac{dh_{r'}}{dh} \tag{3.5}$$

Nous pouvons tirer plusieurs informations de cette équation. D'une part, la dérivée de la hauteur de contact par rapport au déplacement ne dépend pas de la pénétration, mais de la variation de celle-ci. Par conséquent, ce terme n'est pas sensible à la précision de la détection du point de contact. L'expression dépend du coefficient α, et de la dérivée de $h_{r'}$ par rapport à h. D'autre part, du fait de la dérivation, le terme h_0 nécessaire pour tenir compte de la hauteur équivalente du défaut de pointe, est supprimé de l'équation. Il n'est donc plus nécessaire de calculer ce terme, ce qui améliore la précision des calculs, particulièrement pour les faibles pénétrations.

Pour calculer $\frac{dh_{r'}}{dh}$, il suffit de tracer l'évolution de la pénétration plastique $h_{r'}$ (équation (1.22)) en fonction de la pénétration h. Un exemple est présenté sur la figure 3.3 pour un indent réalisé sur la silice. Sur cette figure, nous pouvons observer que la courbe est linéaire. Par conséquent, le terme $\frac{dh_{r'}}{dh}$ est simplement la pente de la courbe. Aux très faibles pénétrations, la linéarité est perdue. Ceci est causé par l'imperfection géométrique de la pointe. Le terme $\frac{dh_{r'}}{dh}$ déterminé précédemment ne peut donc plus être utilisé dans cette gamme d'enfoncements.

Avec cette technique, nous pouvons calculer de manière statique la dérivée de la hauteur de contact par rapport à l'enfoncement. Cette méthode est utilisable seulement pour les matériaux homogènes. Le déplacement mesuré est encore utilisé, mais de façon indirecte, ce qui permet de s'affranchir du calcul de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0, et d'être moins sensible à une mauvaise détection du point de contact. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une méthode dite « dynamique », permettant de s'affranchir totalement de la mesure directe du déplacement.

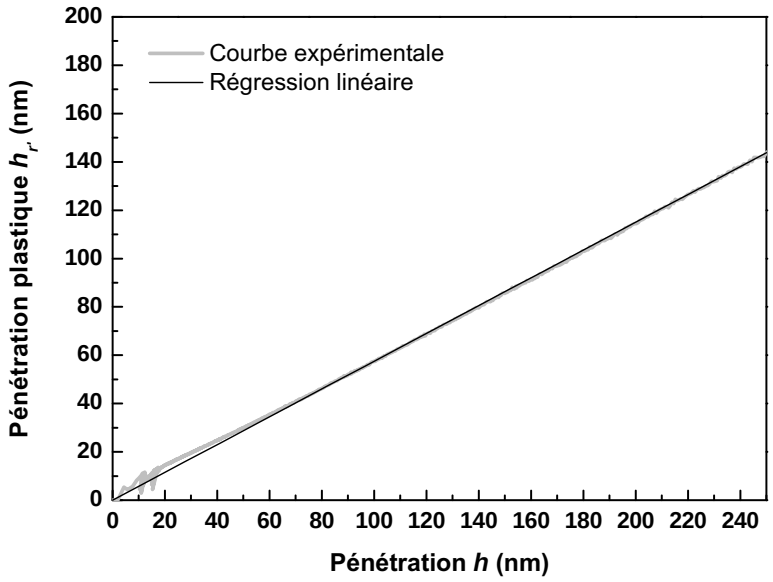


FIGURE 3.3 – Evolution de la pénétration plastique $h_{r'}$ en fonction de la pénétration h. L'évolution de la pénétration plastique est linéaire, la dérivée est donc simplement la pente de la droite.

3.2.2.2 Méthode dynamique

Avec le modèle de Loubet *et al.*, l'expression de la hauteur de contact est donnée par l'équation (1.28). Celle-ci dépend de la pénétration h, de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0, de la charge P et de la raideur de contact S. Les expressions de la charge et de la raideur de contact sont données par les équations (1.2) et (1.4) respectivement. En remplaçant P et S par celles-ci, nous obtenons la formule suivante :

$$h_c = \alpha \left(h - \frac{H\pi \tan(\theta)\, h_c}{2E_c'^*} + h_0 \right) \tag{3.6}$$

On en déduit une nouvelle expression de la hauteur de contact :

$$h_c = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha\pi \tan(\theta) H}{2E_c'^*}} \left(h + h_0 \right) \tag{3.7}$$

En dérivant cette expression par rapport à h, et en supposant que le rapport $H/E_c'^*$ est constant en fonction de la pénétration, nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{dh_c}{dh} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha\pi \tan(\theta) H}{2E_c'^*}} \tag{3.8}$$

Cette équation dépend de la constante α, du demi-angle au sommet équivalent de l'indenteur

θ, et du rapport $\frac{H}{E_c'^*}$. Si $\frac{H}{E_c'^*}$ est constant, le terme $\frac{dh_c}{dh}$ est une constante comme constaté dans le paragraphe précédent. Il est possible de remplacer la dureté H en utilisant l'équation (2.7) dans l'équation (3.8). Nous obtenons alors l'expression suivante :

$$\frac{dh_c}{dh} = \frac{\alpha}{1 + \frac{2\alpha \tan(\theta) P E_c'^*}{S^2}} \tag{3.9}$$

En combinant l'équation (3.9) et l'expression (3.3), il est possible d'exprimer le module d'élasticité de contact :

$$E_c'^* = \frac{\frac{dS}{dh} S^2}{2\alpha \tan(\theta) \left(S^2 - P\frac{dS}{dh}\right)} \tag{3.10}$$

En utilisant l'équation (2.7), il est aussi possible d'exprimer la dureté :

$$H = \frac{\left(\frac{dS}{dh} S\right)^2 P}{\pi \left(\alpha \tan(\theta) \left(S^2 - P\frac{dS}{dh}\right)\right)^2} \tag{3.11}$$

Nous obtenons deux nouvelles expressions du module d'élasticité de contact et de la dureté. Le module d'élasticité du matériau est ensuite déterminé à l'aide de l'équation (1.5). Ces deux nouvelles expressions dépendent de la raideur de contact S, de la charge appliquée P, du coefficient α, de l'angle équivalent au sommet de l'indenteur θ, et de $\frac{dS}{dh}$ dont la mesure est expliquée dans le paragraphe 3.3. Ces nouvelles équations ne dépendent pas du déplacement mesuré.

De plus, en calculant le rapport $S/\frac{dS}{dh}$, nous obtenons l'expression suivante :

$$S/\frac{dS}{dh} = h_c/\frac{dh_c}{dh} = h + h_0 \tag{3.12}$$

Par conséquent, la pénétration est directement calculable à partir du rapport entre la raideur de contact et sa dérivée. Il est alors possible de comparer h mesuré et h calculé. L'étape suivante est la détermination de $\frac{dS}{dh}$.

3.3 Détermination de $\frac{dS}{dh}$ à partir de la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement

3.3.1 Expression l'amplitude de la seconde harmonique en fonction de $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$

Le principe de la méthode CSM est de superposer une oscillation de faible amplitude (entre 1 et 5 nm) à une fréquence donnée au signal de force ou de déplacement (voir paragraphe 1.6.2.2). Dans ce paragraphe, pour que les calculs soient plus simples, nous traiterons du cas des systèmes à déplacement imposé. Le même raisonnement est présenté en annexe B pour les systèmes à force

imposée. Le signal d'entrée est donc le signal de pénétration h et le signal de sortie est le signal de force P. Il peut être exprimé par la somme d'une partie continue et d'une série de Fourier exprimée par l'équation suivante :

$$\widetilde{P}(t) = P(t) + P_1 \exp j(\omega t - \varphi_1) + P_2 \exp j(2\omega t - \varphi_2) + ... + P_n \exp j(n\omega t - \varphi_n) \tag{3.13}$$

Avec P_n, φ_n l'amplitude et le déphasage de la $n^{ième}$ harmonique en force, et ω la pulsation. Les harmoniques sont mesurables à l'aide d'un détecteur synchrone.

Nous pouvons exprimer la charge par une autre équation. En effet, l'expression de la force est fonction du déplacement imposé auquel s'ajoute une petite oscillation au voisinage de h ($\widetilde{P}(t) = P(h + h_1 \exp j\omega t)$). Nous pouvons alors exprimer un développement de Taylor :

$$\begin{gathered} P(h + h_1 \exp j\omega t) = P(h) + h_1 \exp j\omega t \frac{dP(h)}{dh} + \frac{(h_1 \exp j\omega t)^2}{2!} \frac{d^2P(h)}{dh^2} + ... \\ ... + \frac{(h_1 \exp j\omega t)^n}{n!} \frac{d^nP(h)}{dh^n} + R_n(h + h_1 \exp j\omega t) \end{gathered} \tag{3.14}$$

Avec R_n le reste de l'équation. Cette expression dépend de l'amplitude de la première harmonique en déplacement h_1, de la pulsation ω, de la charge P et de ses dérivées. A partir des équations (3.13) et (3.14), nous pouvons effectuer une identification terme à terme. Par exemple, la première harmonique de l'équation (3.13) est identifiée avec le terme du premier ordre contenu dans l'équation (3.14). Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$P_1 \exp(-j\varphi_1) = h_1 \frac{dP(h)}{dh} \tag{3.15}$$

Les amplitudes d'oscillation en force et en déplacement sont fonction de la dérivée de P par rapport à h. L'équation (1.13) permet d'exprimer $\frac{dP(h)}{dh}$ en fonction de la raideur, de la masse et de l'amortissement du système :

$$\frac{dP(h)}{dh} = K - \omega^2 m + jC\omega \tag{3.16}$$

Par conséquent, la dérivée de P par rapport à h dépend de la fonction de transfert du système. Nous avons retrouvé ici ce qui est classiquement mesuré avec la méthode CSM. L'identification la seconde harmonique de l'équation (3.13) avec le terme du second ordre de l'équation (3.14) nous donne l'équation suivante :

$$P_2 \exp(-j\varphi_2) = \frac{h_1^2}{2!} \frac{d^2P(h)}{dh^2} \tag{3.17}$$

Ainsi, la seconde harmonique en force dépend de $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$. L'amplitude de la seconde harmonique est mesurable à l'aide d'un détecteur synchrone. Nous pouvons donc accéder expérimentalement à $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$. Dans le paragraphe suivant, nous établissons le lien entre cette dérivée seconde et $\frac{dS}{dh}$.

3.3.2 Lien entre $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$ et $\frac{dS}{dh}$

L'expression de $\frac{dP(h)}{dh}$ est donnée par l'équation (3.16). En dérivant cette expression par rapport à h, nous obtenons l'égalité suivante :

$$\frac{d^2P(h)}{dh^2} = \frac{d(K-\omega^2 m)}{dh} + j\frac{d(C\omega)}{dh} \tag{3.18}$$

Nous allons commencer par calculer $\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dh}$. L'expression de la raideur totale K est donnée par l'équation (2.6) :

$$K = \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{K_b}\right)^{-1} + K_s \tag{3.19}$$

Avec K_b la raideur du bâti, et K_s la raideur verticale des ressorts de maintien horizontaux. La dérivation $\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dh}$ peut être effectuée de la manière suivante :

$$\frac{d(K-\omega^2 m)}{dh} = \frac{d(K-\omega^2 m)}{dS} * \frac{dS}{dh} \tag{3.20}$$

Nous retrouvons dans cette équation le terme $\frac{dS}{dh}$ que nous avons calculé dans le paragraphe 3.2.1 et que nous cherchons à mesurer. En utilisant l'équation (3.19), et en supposant que K_s est négligeable par rapport à K, le terme $\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dS}$ peut être calculé :

$$\frac{d(K-\omega^2 m)}{dS} = \frac{K^2}{S^2} \tag{3.21}$$

Le terme $\frac{dS}{dh}$ est donné par les équations (3.3) et (3.9). Ainsi, avec l'utilisation des équations (3.3) , (3.9), (3.20) et (3.21), nous pouvons exprimer $\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dh}$:

$$\frac{d(K-\omega^2 m)}{dh} = \frac{K^2}{S^2} * \frac{dS}{dh} = \frac{K^2}{S^2} * 2E_c^{'*}\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} \tag{3.22}$$

Le terme $\frac{d(C\omega)}{dh}$ exprimé dans l'équation (3.18) peut être obtenu à partir de la relation suivante [30] :

$$C\omega = 2E_c^{"*}\tan(\theta)\,h_c \tag{3.23}$$

En supposant que l'amortissement de la jauge capacitive de déplacement C_i est négligeable. Le terme $E_c^{"*}$ le module de perte. En dérivant l'expression en fonction de h, et en supposant que $E_c^{"*}$ est constant, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{d(C\omega)}{dh} = 2E_c^{"*}\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} \tag{3.24}$$

A partir des équations (3.3), (3.20) et (3.24), nous en déduisons l'expression de la dérivée

seconde :

$$\frac{d^2P(h)}{dh^2} = \frac{K^2}{S^2} 2E_c^{'*} \tan(\theta) \frac{dh_c}{dh} + j\left(2E_c^{"*} \tan(\theta) \frac{dh_c}{dh}\right) \tag{3.25}$$

L'équation déterminée, qui est liée à l'amplitude de la seconde harmonique en force P_2 par l'équation (3.17), est mesurable à l'aide d'un détecteur synchrone. Elle est indépendante du déplacement mesuré. L'expression des propriétés mécaniques calculées avec cette nouvelle méthode est presentée dans le paragraphe suivant.

3.4 Expression des propriétés mécaniques

3.4.1 Expressions pour les systèmes à déplacement imposé

L'expression du module d'élasticité peut être obtenue avec l'équation (3.25). Le module de perte $E_c^{"*}$ peut être remplacé dans cette équation par l'égalité suivante :

$$E_c^{"*} = \frac{C\omega}{S} E_c^{'*} \tag{3.26}$$

En utilisant les équations (3.9), (3.17), (3.25) et (3.26), nous obtenons l'expression du module d'élasticité réduit de contact :

$$E_c^{'*} = \frac{\mid P_2 \mid}{2\alpha \tan(\theta)\left(\frac{|h_1|^2}{2}\sqrt{\left(\frac{K^2}{S^2}\right)^2 + \left(\frac{C\omega}{S}\right)^2} - \frac{|P_2|P}{S^2}\right)} \tag{3.27}$$

En remplaçant le module d'élasticité de contact $E_c^{'*}$ de l'équation (3.27) par l'équation (3.26), le module de perte est donné par l'expression suivante :

$$E_c^{"*} = \frac{\mid P_2 \mid C\omega}{2\alpha S \tan(\theta)\left(\frac{|h_1|^2}{2}\sqrt{\left(\frac{K^2}{S^2}\right)^2 + \left(\frac{C\omega}{S}\right)^2} - \frac{|P_2|P}{S^2}\right)} \tag{3.28}$$

Enfin, la dureté est calculée en remplaçant $E_c^{'*}$ de l'équation (3.27) par l'équation (2.7) :

$$H = \left(\frac{\mid P_2 \mid}{2\alpha \tan(\theta)\left(\frac{|h_1|^2}{2}\sqrt{\left(\frac{K^2}{S^2}\right)^2 + \left(\frac{C\omega}{S}\right)^2} - \frac{|P_2|P}{S^2}\right)}\right)^2 \frac{4P}{\pi S^2} \tag{3.29}$$

Dans ces trois équations, α est un terme fixé, θ est le demi-angle équivalent au sommet de l'indenteur, h_1, K, $C\omega$ et P sont mesurés, S est calculé, et P_2 est mesuré avec un détecteur synchrone. Par conséquent, il est possible de déterminer ces trois propriétés mécaniques avec ces nouvelles équations. De plus, avec l'équation (3.12), nous pouvons calculer la pénétration h à partir de la seconde harmonique en déplacement. La technique est indépendante du déplacement, elle est

donc moins sensible à la dérive thermique que la technique de mesure classique.

3.4.2 Expressions pour les systèmes à force imposée

Nos appareils sont des systèmes à force imposée. Dans ce cas de figure, il n'est pas enregistré de seconde harmonique en force mais la seconde harmonique en déplacement. En écrivant les expressions du développement de Taylor et de la série de Fourier, nous pouvons établir la relation suivante (voir annexe B) :

$$h_2 \exp\left(j\varphi_2\right) = \frac{P_1^2}{2!}\frac{d^2h\left(P\right)}{dP^2} \tag{3.30}$$

La seconde harmonique en déplacement est donc proportionnelle à la dérivée seconde de h par rapport à P. Ce dernier terme peut être calculé très facilement en fonction de $\frac{d^2P(h)}{dh^2}$ grâce à l'expression suivante :

$$\frac{d^2h\left(P\right)}{dP^2} = -\frac{1}{\left(\frac{dP}{dh}\right)^3}\frac{d^2P\left(h\right)}{dh^2} \tag{3.31}$$

Par le même procédé de calcul, nous pouvons ainsi obtenir la dureté, le module d'élasticité et le module de perte pour les dispositifs à force imposée :

$$E_c^{'*} = \frac{\mid h_2 \mid}{2\alpha\tan\left(\theta\right)\left(\frac{|P_1|^2}{2\left((K-\omega^2m)^2+(C\omega)^2\right)^{3/2}}\sqrt{\left(\frac{K^2}{S^2}\right)^2+\left(\frac{C\omega}{S}\right)^2}-\frac{|h_2|P}{S^2}\right)} \tag{3.32}$$

$$E_c^{"*} = \frac{\mid h_2 \mid C\omega}{2\alpha S\tan\left(\theta\right)\left(\frac{|P_1|^2}{2\left((K-\omega^2m)^2+(C\omega)^2\right)^{3/2}}\sqrt{\left(\frac{K^2}{S^2}\right)^2+\left(\frac{C\omega}{S}\right)^2}-\frac{|h_2|P}{S^2}\right)} \tag{3.33}$$

$$H = \left(\frac{\mid h_2 \mid}{2\alpha\tan\left(\theta\right)\left(\frac{|P_1|^2}{2\left((K-\omega^2m)^2+(C\omega)^2\right)^{3/2}}\sqrt{\left(\frac{K^2}{S^2}\right)^2+\left(\frac{C\omega}{S}\right)^2}-\frac{|h_2|P}{S^2}\right)}\right)^2\frac{4P}{\pi S^2} \tag{3.34}$$

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre a été présentée une nouvelle technique de mesure des propriétés mécaniques par nano-indentation. Basée sur la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement, cette technique permet de mesurer directement le module d'élasticité, le module de perte et la dureté du matériau indépendamment de la mesure directe du déplacement, grâce à l'utilisation d'une nouvelle équation dépendante de la courbure de la décharge. Ainsi, le calcul de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0 n'est plus nécessaire. Cette technique est donc plus précise que la mesure classique pour le calcul des propriétés mécaniques aux faibles pénétrations où les résultats sont particulièrement sensibles aux incertitudes sur la mesure du déplacement. Cette

mesure est aussi moins sensible à la détection du point de contact et à la dérive thermique que la méthode classique. Elle est donc adaptée à des tests haute température où les variations de température empêchent le calcul précis des propriétés mécaniques aux faibles pénétrations. De plus, en effectuant le rapport $S/(dS/dh)$, nous pouvons aussi calculer la pénétration h. La valeur mesurée peut ainsi être comparée à celle calculée. Ces équations sont utilisables sur des matériaux possédant un module d'élasticité de contact constant en fonction de la pénétration. Toutefois, cette mesure n'est possible que si la courbe de décharge obtenue pour un indenteur pyramidal n'est pas linéaire. Dans le chapitre suivant, nous présentons des essais expérimentaux effectués avec cette nouvelle technique.

Chapitre 4

Application expérimentale de la méthode de la seconde harmonique sur matériaux homogènes

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'application de la technique utilisant la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement sur des matériaux homogènes. Dans la première partie, les échantillons caractérisés sont présentés. Ce sont des matériaux dont le module d'élasticité et la dureté sont constants en fonction de la pénétration, excepté l'échantillon de calcite dont la dureté est plus importante à l'extrême surface. Nous décrivons l'appareillage utilisé, un nano-indenteur SA2®, et notamment le second détecteur synchrone permettant de mesurer l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. La procédure expérimentale utilisée est décrite à la fin de la première partie. Dans la seconde partie, les mesures et les résultats obtenus sont présentés. La mesure de l'amplitude de la seconde harmonique est analysée, et comparée à la courbe théorique, pour chaque échantillon testé. Ensuite, le module d'élasticité, la dureté et la pénétration mesurés avec la méthode de la seconde harmonique sur chaque échantillon sont présentés et comparés à la mesure obtenue par la méthode CSM classique. Enfin, les limites de cette technique sont détaillées à la fin de ce chapitre.

4.2 Détails expérimentaux

4.2.1 Echantillons caractérisés

Nous avons testé trois matériaux massifs : un échantillon de silice, un échantillon de PMMA et un échantillon de calcite. La silice a été choisie parce c'est le matériau de référence pour toutes

les calibrations. Nous avons réalisé des tests sur un échantillon de PMMA parce que c'est un matériau dont les propriétés dépendent du temps [34]. Enfin, la calcite a été utilisée car elle présente un « Indentation Size Effect » (ISE), ce qui signifie que ce matériau présente une dureté plus importante en surface [98]. Nous présentons un exemple de ISE sur la figure 4.1 [88]. Les échantillons sont collés sur le porte-échantillon avec de la colle cyanoacrylate, puis sont nettoyés avec un chiffon imbibé d'éthanol, et essuyés à l'aide d'un chiffon sec.

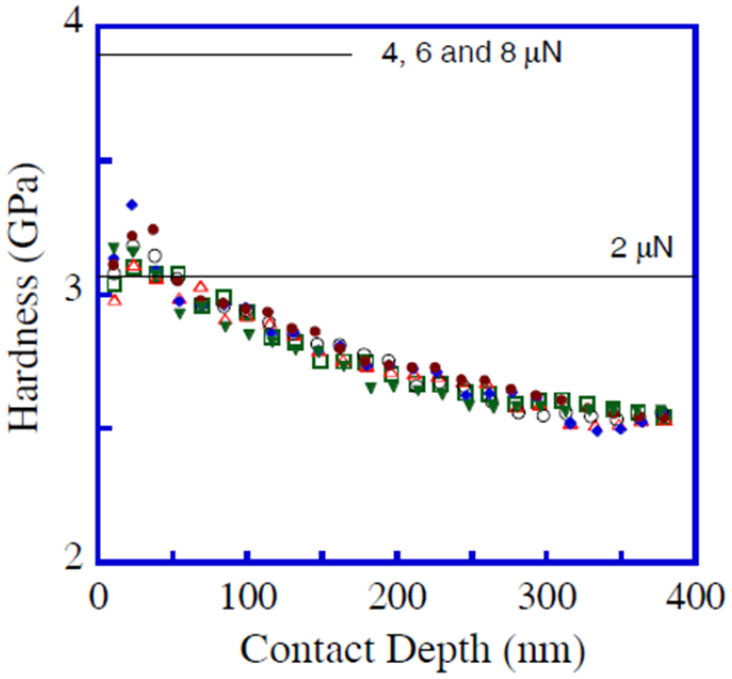


FIGURE 4.1 – Evolution de la dureté en fonction de la hauteur de contact pour un échantillon de calcite [88]. Aux faibles pénétrations, la dureté de cet échantillon devient plus importante, ce qui est caractéristique d'un matériau présentant un Indentation Size Effect.

4.2.2 Dispositif expérimental

Les tests sont effectués avec un nano-indenteur SA2® commercialisé par la société Agilent. Cet appareil a été choisi car il est équipé d'une tête DCM®. Elle possède des résolutions en force (1 nN) et en déplacement (0,2 pm) meilleures que celles du nano-indenteur XP®. Ainsi, les signaux enregistrés, notamment l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement h_2, sont plus précis. La force est appliquée par une bobine magnétique et le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur capacitif. Le nano-indenteur est posé sur une table anti-vibrations. L'ensemble est enfermé dans une enceinte acoustique, le tout est posé sur un bloc de marbre. La pointe utilisée est un diamant Berkovich, avec une hauteur équivalente de défaut de pointe de 4 nm. L'appareil est équipé du système CSM pour mesurer en continu la raideur et l'amortissement du système en fonction de la pénétration. Le détecteur synchrone branché sur le SA2® ne permet d'enregistrer que la première harmonique. Par conséquent, nous avons branché un second détecteur synchrone

(EG&G 7260 DSP®) à l'appareil afin d'enregistrer la seconde harmonique en déplacement. La seconde harmonique est enregistrée à l'aide d'un port GPIB branché entre le détecteur synchrone et un ordinateur. La lecture des données est réalisée avec le logiciel Labview®. Nous réglons la sensibilité du détecteur synchrone entre 50 et 200 µV suivant le matériau testé et la constante de temps des filtres à 100 ou 200 ms. Le principe de la détection synchrone est détaillé en annexe C. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.2.

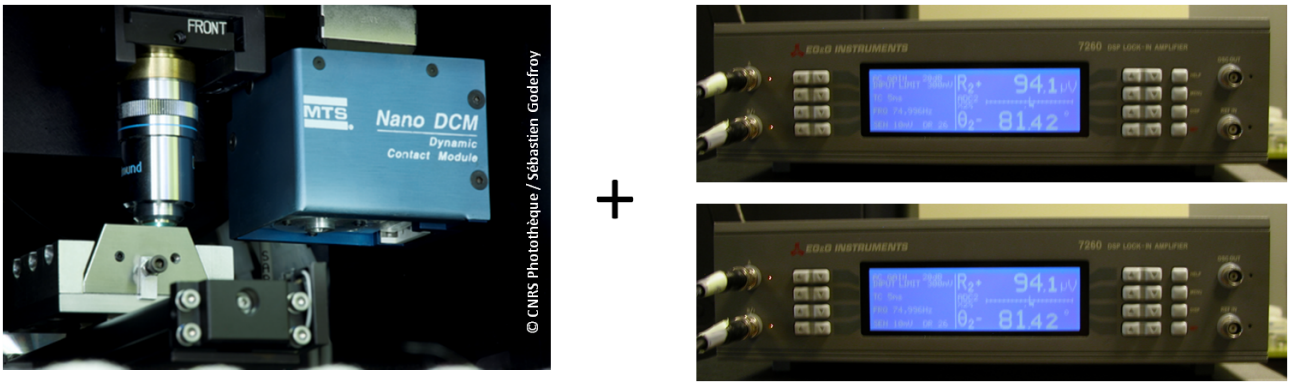


FIGURE 4.2 – Photo présentant le nano-indenteur SA2®. Un second détecteur synchrone a été ajouté afin de mesurer la seconde harmonique en déplacement.

4.2.3 Procédure expérimentale

4.2.3.1 Phase d'approche

Afin de détecter la surface l'échantillon, l'indenteur descend verticalement vers la surface. Lorsqu'une brusque augmentation de la raideur mesurée est observée, le contact est détecté et l'indenteur remonte verticalement de 1 µm au-dessus de la surface. Ensuite l'indenteur descend verticalement vers l'échantillon à une vitesse de 10 nm/s. Durant la phase d'approche, le système CSM se met en marche. La phase φ_1 est initialisée à 0 pour que la phase mesurée lors de l'essai ne dépende que des propriétés du matériau testé. Durant cette phase d'approche, le second détecteur synchrone est mis sous tension pour enregistrer la seconde harmonique. Lorsque le contact entre la pointe et la pièce est détecté, une vitesse de montée en charge exponentielle est appliquée afin de fixer une vitesse de déformation constante (voir paragraphe 1.7.2).

4.2.3.2 Phase d'indentation

Pour la silice, nous imposons $\dot{P}/P = 0,03\,s^{-1}$, pour le PMMA et la calcite, nous imposons $\dot{P}/P = 0,005\,s^{-1}$. Nous appliquons une vitesse de déformation plus faible pour ces deux échantillons afin de mesurer plus précisément les propriétés mécaniques aux très faibles pénétrations. Une illustration est présentée sur la figure 4.6 dans la section 4.3.1. Nous imposons une fréquence d'oscillation de $f = 97\,Hz$ pour la silice et la calcite et une fréquence de $f = 31\,Hz$ pour le

PMMA. Nous avons choisi cette fréquence pour la silice et la calcite car c'est la fréquence d'oscillation qui nous permet d'obtenir une amplitude de seconde harmonique h_2 avec le meilleur rapport signal/bruit. Pour le PMMA, nous avons choisi cette fréquence d'oscillation afin de comparer ultérieurement nos résultats de nano-indentation avec des essais D.M.A. (Dynamic Method Analysis). La charge maximum appliquée sur les échantillons est $P_{max} = 5\,mN$ pour la silice, $P_{max} = 0,15\,mN$ pour le PMMA et $P_{max} = 4,5\,mN$ pour la calcite. Nous imposons une amplitude d'oscillation h_1 constante de 4 nm pour la silice et le PMMA. Pour l'échantillon de calcite, nous effectuons des essais avec des amplitudes d'oscillations différentes suivant la gamme d'enfoncements étudiée. En effet, l'amplitude d'oscillation doit être judicieusement choisie. Pharr *et al.* ont effectué des tests de nano-indentation avec la méthode CSM sur un échantillon de cuivre, en faisant varier l'amplitude d'oscillation [100]. Ils ont notamment montré qu'une amplitude d'oscillation trop importante pour les très faibles pénétrations peut entraîner une perte de contact entre la pointe et l'échantillon. Ils proposent alors une formule pour calculer la profondeur à partir de laquelle la valeur h_1 est utilisable, que nous avons employée pour choisir nos amplitudes d'oscillation. Pour la silice, l'amplitude d'oscillation $h_1 = 4\,nm$ est utilisable dès $h_{r'} = 15\,nm$, et pour le PMMA, l'amplitude d'oscillation $h_1 = 4\,nm$ est utilisable dès $h_{r'} = 40\,nm$. Sur l'échantillon de calcite, l'amplitude d'oscillation $h_1 = 2\,nm$ est utilisable dès $h_{r'} = 35\,nm$, et l'amplitude d'oscillation $h_1 = 4\,nm$ est utilisable dès $h_{r'} = 75\,nm$. Nous corrigeons la dérive thermique sur la mesure de la pénétration avec la méthode du double cycle charge-décharge (voir paragraphe 1.7.3.3). Pour chaque échantillon, nous effectuons 10 indents. L'ensemble des paramètres expérimentaux sont rappelés dans le tableau 4.1.

Paramètres expérimentaux	Silice	PMMA	Calcite
Charge maximum P_t (mN)	5	0,15	4,5
Amplitude d'oscillation h_1 (nm)	4	4	2-4
Fréquence d'oscillation f (Hz)	97	31	97
Vitesse de déformation $\frac{\dot{P}}{P}$ (s^{-1})	0,03	0,005	0,005
Nombre d'indents	10	10	10

Tableau 4.1 – Paramètres expérimentaux utilisés pour mesurer les propriétés mécaniques par détection synchrone de la seconde harmonique.

4.3 Résultats et interprétation

4.3.1 Mesure de l'amplitude de la seconde harmonique

4.3.1.1 Silice

Sur la figure 4.3 est présentée l'évolution de l'amplitude de la seconde harmonique h_2 en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$ mesurée pour un essai sur un échantillon de silice. Nous avons tracé la courbe théorique obtenue avec l'équation (3.32), en supposant un module d'élasticité de contact

réduit de $E_c'^* = 69\,GPa$ [15]. Nous pouvons observer que la courbe expérimentale possède la même variation que la courbe théorique. De plus, les courbes expérimentales et théoriques sont quasiment confondues à partir de $h_{r'} = 20\,nm$. On peut s'attendre à ce que le module d'élasticité réduit mesuré avec la méthode de la seconde harmonique soit le même que celui utilisé dans l'équation (3.32).

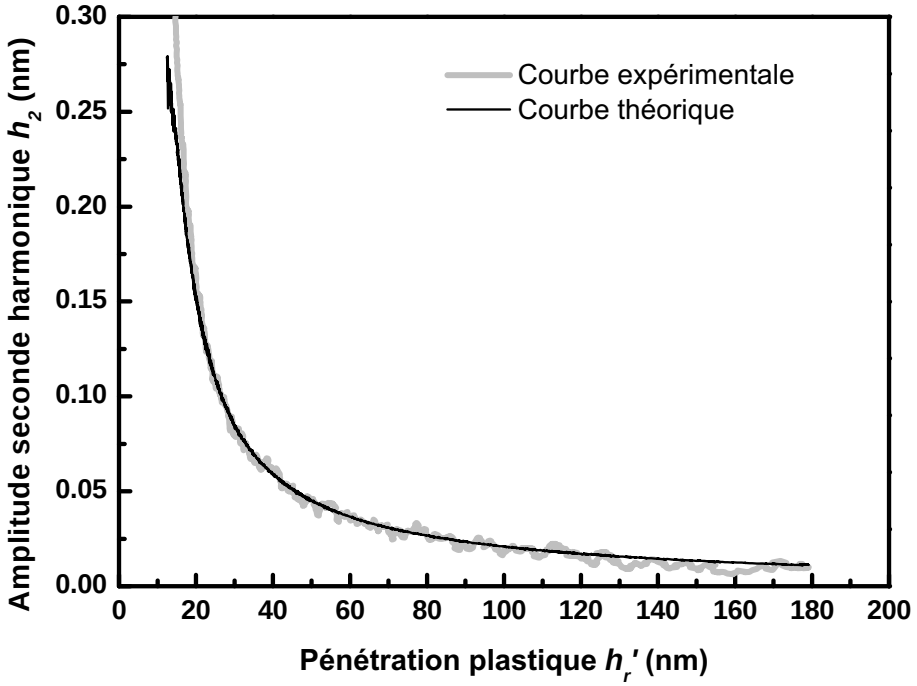


FIGURE 4.3 – Evolution de l'amplitude de la seconde harmonique mesurée par détection synchrone sur un échantillon de silice. Courbes expérimentale et théorique.

Pour des pénétrations inférieures à 20 nm, les courbes expérimentales et théoriques ne se superposent pas. Le module d'élasticité de silice est supposé être constant en fonction de la pénétration, nous attribuons donc cette différence aux incertitudes de mesure. Pour le vérifier, nous avons tracé sur la figure 4.4 l'évolution de la raideur de contact S en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$. Si le matériau est homogène, alors l'évolution de la raideur de contact est supposée être linéaire en fonction de la pénétration plastique. Sur la figure 4.4, la raideur de contact de la silice est linéaire en fonction de la pénétration plastique, excepté pour des très faibles pénétrations inférieures à $h_j \approx 25\,nm$. Cela correspond approximativement à l'enfoncement à partir duquel la seconde harmonique mesurée est différente de la seconde harmonique calculée sur la figure 4.3. La perte de linéarité est due à l'imperfection géométrique de la pointe. Par conséquent, pour cette gamme de pénétrations nous ne pouvons plus considérer l'indenteur comme une pointe Berkovich, les équations utilisées pour calculer les propriétés mécaniques ne sont donc plus adaptées pour cette gamme

d'enfoncements.

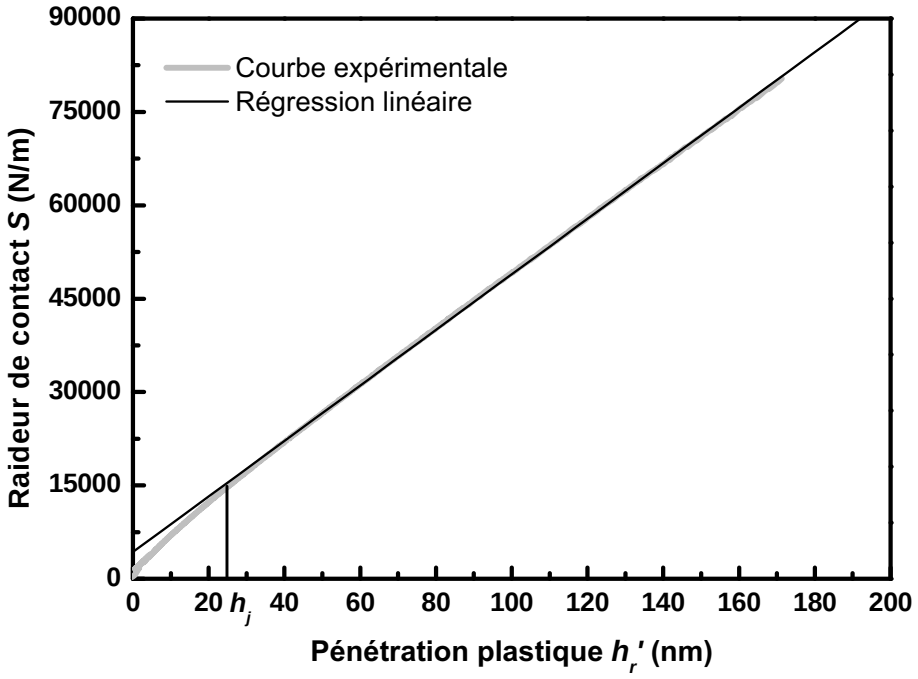


FIGURE 4.4 – Evolution de la raideur de contact en fonction de la pénétration plastique pour l'échantillon de silice. La linéarité est perdue lorsque la pénétration plastique est inférieure à $h_j \approx 25\,nm$.

4.3.1.2 PMMA

Sur la figure 4.5 est présentée l'évolution de l'amplitude de la seconde harmonique h_2 en fonction de la pénétration plastique mesurée pour un essai sur un échantillon de PMMA, ainsi que la courbe théorique calculée avec un module d'élasticité réduit de contact supposé égal à $E_c'^* = 5\,GPa$. Comme pour l'indent réalisé sur la silice, les courbes expérimentales et théoriques se superposent dès $h_{r'} = 25\,nm = h_j$.

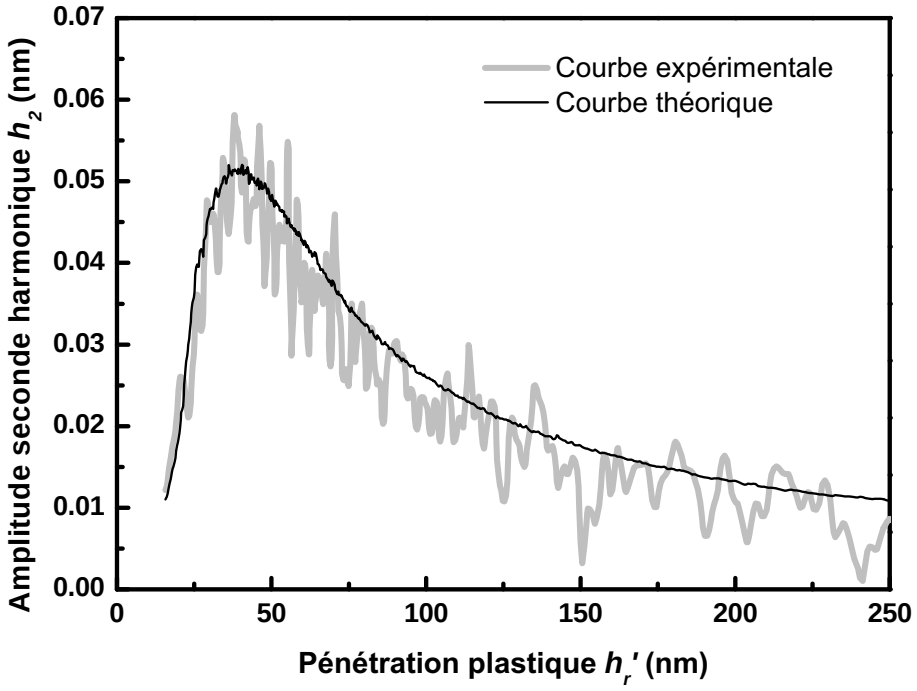


FIGURE 4.5 – Evolution de l'amplitude de la seconde harmonique en fonction de la pénétration plastique sur l'échantillon de PMMA. Courbes expérimentale et théorique.

Nous pouvons observer de plus deux phénomènes importants. Le premier est l'augmentation de l'amplitude de la seconde harmonique h_2, suivie de la diminution de celle-ci. Cette augmentation est causée par le système CSM qui est encore dans sa phase transitoire pour les faibles pénétrations. Nous pouvons observer ce phénomène en comparant l'évolution de l'amplitude de la seconde harmonique h_2 avec celle de la première harmonique h_1, présentée sur la figure 4.6. L'amplitude d'oscillation h_1 augmente pour les très faibles pénétrations afin d'atteindre sa valeur de consigne, de façon identique à l'amplitude de la seconde harmonique. Etant donné que l'amplitude de la seconde harmonique est liée à l'amplitude d'oscillation, il est normal d'observer aussi cette augmentation sur le signal de la seconde harmonique. C'est pour cette raison que nous avons appliqué une vitesse de déformation très faible sur cet échantillon, car l'application d'une vitesse de déformation plus importante augmente l'enfoncement à partir duquel l'amplitude d'oscillation atteint sa valeur de consigne. Le deuxième phénomène est la précision de la mesure. Sur la figure 4.5, l'amplitude de la seconde harmonique est bruitée, ceci étant causé par la faible valeur de h_2 mesurée (inférieure à 0,05 nm), ce qui est très peu par rapport à ce qui est mesuré habituellement en nano-indentation.

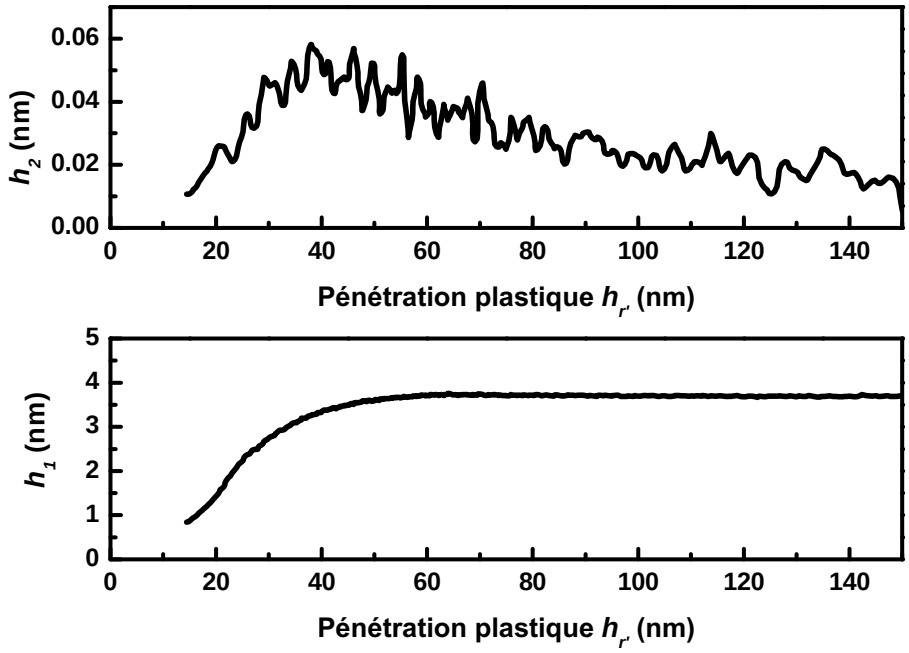


FIGURE 4.6 – Comparaison entre l'évolution de h_1 et l'évolution de h_2 en fonction de la pénétration plastique pour un essai réalisé sur du PMMA. Lorsque la pénétration plastique est inférieure à 40 nm, l'amplitude d'oscillation h_1 n'a pas encore atteint sa valeur de consigne, ce qui entraîne la même variation pour la seconde harmonique.

4.3.1.3 Calcite

Sur la figure 4.7 est présentée l'évolution de l'amplitude de la seconde harmonique h_2 en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$ pour un indent réalisé sur la calcite. Nous avons représenté un essai où l'amplitude d'oscillation h_1 est de 4 nm. Pour tracer la courbe théorique, le module d'élasticité théorique de contact est de $E_c'^* = 73\,GPa$ [98]. Nous observons pour cet essai que les courbes expérimentales et théoriques coïncident dès $h_{r'} = 35\,nm$.

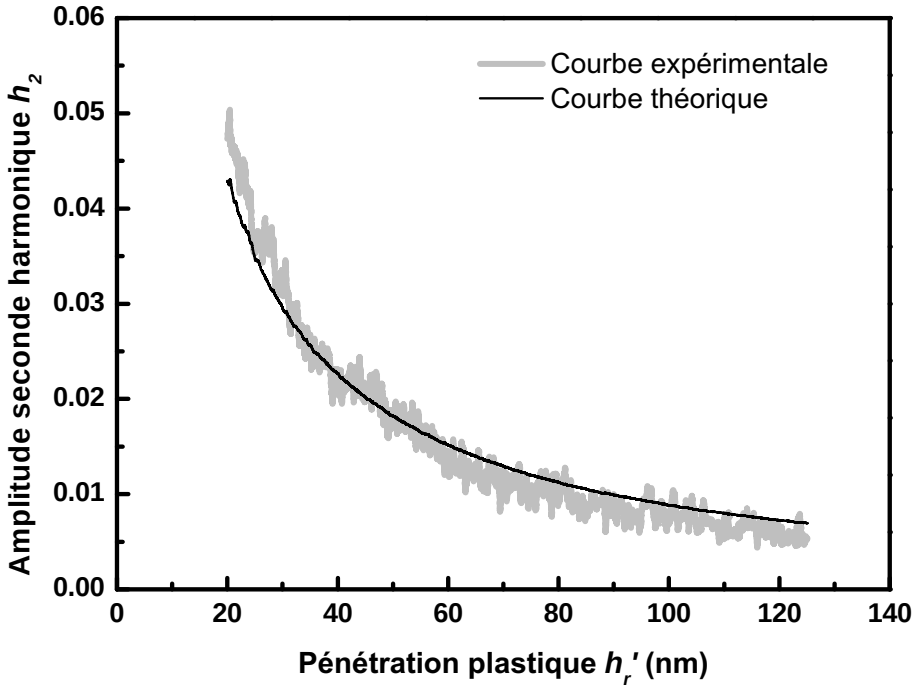


FIGURE 4.7 – Evolution de l'amplitude de la seconde harmonique en fonction de la pénétration plastique pour l'échantillon de calcite. Courbes expérimentale et théorique.

4.3.2 Calcul des propriétés mécaniques

4.3.2.1 Silice

Sur la figure 4.8 est présentée l'évolution du module d'élasticité réduit (a) et de la dureté (b) de la silice en fonction de la pénétration plastique moyennées sur 10 indents. Les propriétés sont calculées avec la méthode CSM classique et avec la méthode de la seconde harmonique. Nous pouvons observer que les propriétés mécaniques mesurées avec les deux méthodes ont la même valeur, avec un module d'élasticité réduit de 73 GPa et une dureté de 8,5 GPa environ, ce qui correspond aux valeurs trouvées dans la littérature [15]. Les courbes obtenues avec la méthode de la seconde harmonique sont cependant plus bruitées. On peut aussi observer que la dureté obtenue par mesure CSM diminue pour les très faibles pénétrations, ce qui n'est pas le cas avec la méthode de la seconde harmonique. La baisse observée est causée par les incertitudes liées à la mesure de la pénétration.

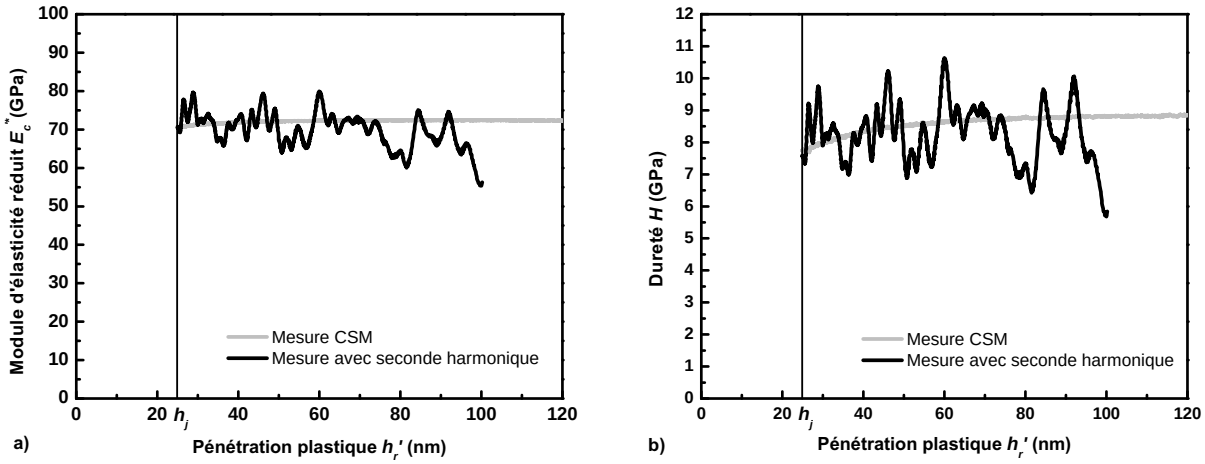


FIGURE 4.8 – a) Evolution du module d'élasticité réduit et b) de la dureté de la silice en fonction de la pénétration plastique. Chaque courbe représente la moyenne des résultats obtenus pour 10 indents.

4.3.2.2 PMMA

Sur la figure 4.9 est présentée l'évolution du module d'élasticité réduit (a) et de la dureté (b) du PMMA en fonction de la pénétration plastique moyennée pour 10 indents. Sur cette figure, nous observons aussi des propriétés similaires mesurées avec les deux méthodes. Le module d'élasticité réduit obtenu est de 5 GPa environ avec les deux méthodes tandis que la dureté est de 0,18 GPa environ. Les valeurs de module d'élasticité et de dureté sont similaires à ce qui est trouvé dans la littérature [97]. La différence entre les deux méthodes réside dans la précision des résultats. Avec la méthode de la seconde harmonique, l'influence du bruit augmente avec la pénétration, à cause de la diminution de valeur de l'amplitude de la seconde harmonique h_2 au fur et à mesure que la pénétration augmente (voir figures 4.3, 4.5 et 4.7). Augmenter la valeur de l'amplitude d'oscillation h_1 en fonction de la pénétration permettrait d'améliorer la précision de la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique, mais ce n'est pas possible avec les machines actuelles.

Nous avons aussi effectué des tests D.M.A. (Dynamic Method Analysis) qui nous ont permis de déterminer avec une autre méthode le module d'élasticité du PMMA en fonction de la fréquence d'oscillation et de la température. Le test consiste à appliquer sur un échantillon de forme parallélépipédique de dimensions connues une sollicitation sinusoïdale en traction de fréquence connue. Pour une fréquence d'oscillation de 30 Hz, nous obtenons un module d'élasticité réduit de $E'^* = 4,2\,GPa$ [1]. La différence est de 20 % par rapport au module d'élasticité obtenu par nano-

1. L'essai DMA permet la mesure du module d'élasticité E', et l'essai de nano-indentation mesure le module d'élasticité réduit E'^*. E' est relié à E'^*par l'équation suivante : $E'^* = \frac{E'}{1-\nu^2}$. Pour obtenir le module d'élasticité

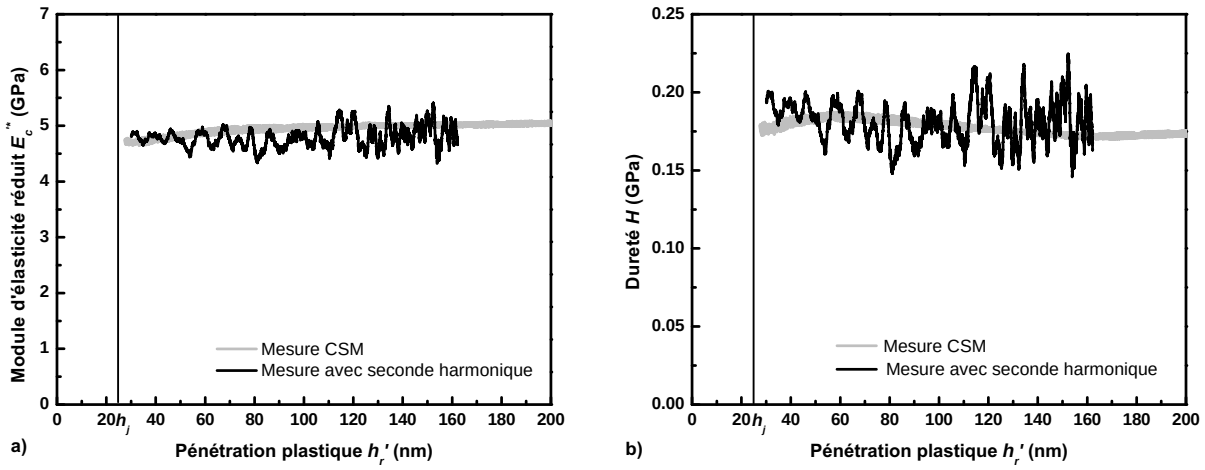


FIGURE 4.9 – a) Evolution du module d'élasticité réduit et b) de la dureté du PMMA en fonction de la pénétration plastique. Chaque courbe représente la moyenne des résultats obtenus pour 10 indents.

indentation. Le fait d'obtenir un module d'élasticité par nano-indentation supérieur à celui obtenu par essai D.M.A. a déjà été observé dans la littérature [97, 102, 103, 104].

4.3.2.3 Calcite

Sur les figures 4.10 et 4.11 est présentée l'évolution du module d'élasticité réduit et de la dureté de la calcite en fonction de la pénétration plastique moyennée pour 10 indents. Comme expliqué au paragraphe 4.2.3.2, nous avons utilisé deux valeurs pour l'amplitude d'oscillation en déplacement h_1. Pour des pénétrations plastiques supérieures à 75 nm, les valeurs de module d'élasticité et de dureté mesurées avec les deux méthodes sont similaires, avec $E_c'^{*} = 76\,GPa$ environ et $H = 2\,GPa$ environ. Dans le cas des résultats obtenus avec la méthode de la seconde harmonique, les résultats sont plus bruités que ceux obtenus par la méthode CSM classique, comme observé sur la silice et le PMMA. Aux pénétrations inférieures à 75 nm, le module d'élasticité mesuré avec la méthode CSM diminue, ce qui n'est pas le cas du module mesuré avec la méthode de la seconde harmonique.

Sur la figure 4.11, pour les profondeurs de pénétrations plastiques inférieures à 75 nm, l'évolution de la dureté obtenue par les deux méthodes est différente. La dureté calculée par la méthode CSM est plus faible que celle calculée avec la méthode de la seconde harmonique. La calcite est un matériau connu pour présenter un « Indentation Size Effect » (ISE), c'est à dire que la dureté augmente au fur et à mesure que nous nous approchons de la surface [98]. Sur la figure 4.11, l'ISE est observé sur les résultats obtenus avec la méthode de la seconde harmonique, mais pas sur les

réduit par essai DMA, cette équation a été utilisée avec $\nu = 0,35$.

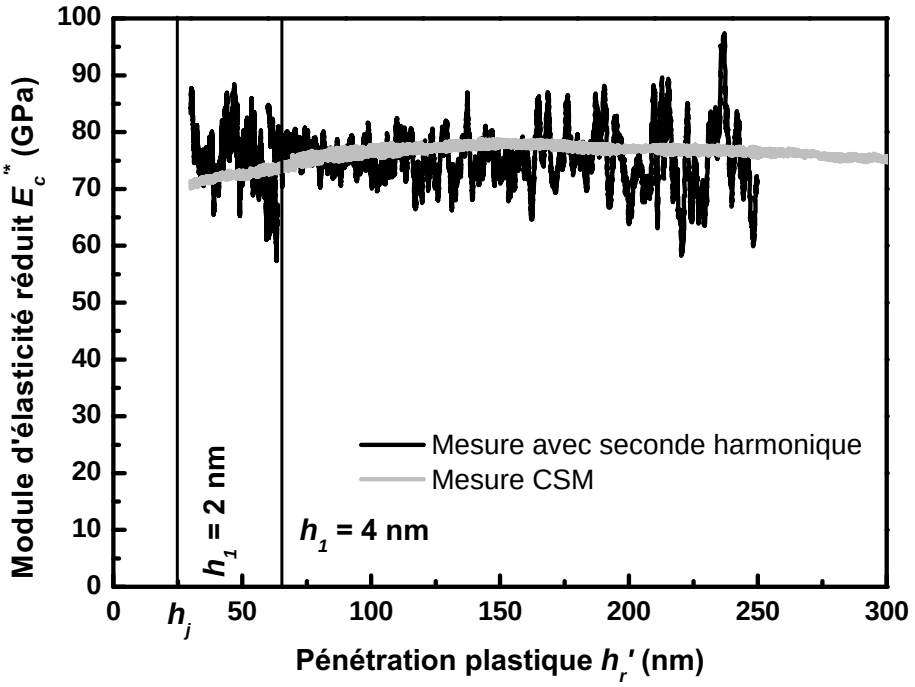


FIGURE 4.10 – Evolution du module d'élasticité réduit de la calcite en fonction de la pénétration plastique. Chaque courbe représente la moyenne des résultats obtenus pour 10 indents.

résultats obtenus avec la méthode CSM classique.

Cette différence entre les deux mesures peut être expliquée par l'observation faite sur la figure 4.10, où l'évolution du module d'élasticité réduit mesuré avec les deux techniques pour les pénétrations plastiques inférieures à 75 nm n'est pas la même. La légère décroissance du module mesuré avec la technique CSM peut être causée par les incertitudes liées à la mesure du déplacement. La calcite est un matériau supposé avoir un module d'élasticité constant, ce que nous obtenons avec la méthode de la seconde harmonique. Nous proposons de calculer la dureté de la calcite avec la méthode CSM, mais en supposant un module d'élasticité réduit de contact constant. Pour cela, nous utilisons l'équation (2.7), avec $E_c'^{*} = 73\,GPa$. Cette équation nous permet ainsi de supposer le module d'élasticité réduit de contact constant, et de ne pas utiliser le signal de déplacement, qui est soumis à des incertitudes de mesure aux faibles pénétrations. Sur la figure 4.12, nous avons tracé l'évolution de la dureté de la calcite obtenue avec la méthode de la seconde harmonique, ainsi que la dureté calculée avec l'équation (2.7). On constate alors que l'évolution de la dureté obtenue avec l'équation (2.7) est très similaire à celle obtenue avec la méthode de la seconde harmonique. Ce résultat démontre ainsi que la méthode de la seconde harmonique permet une meilleure mesure des propriétés mécaniques aux faibles pénétrations, notamment dans le cas de matériaux présentant un ISE.

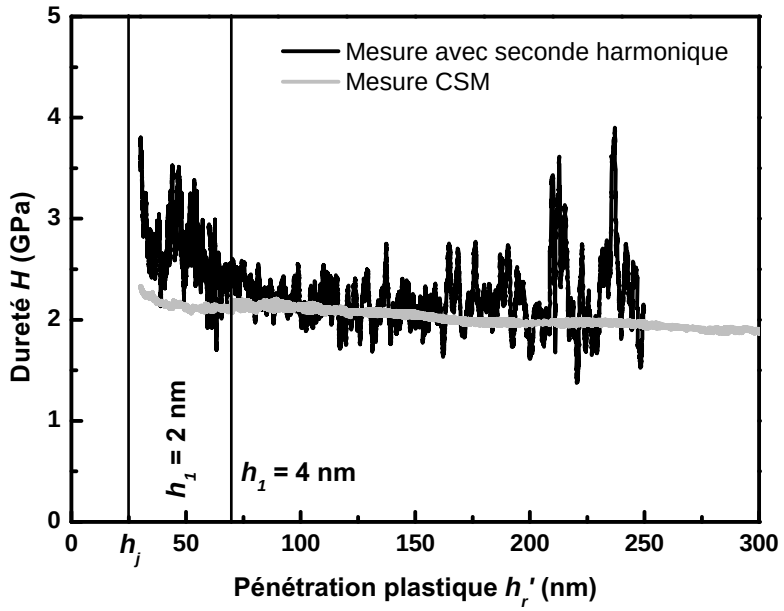


FIGURE 4.11 – Evolution de la dureté de la calcite en fonction de la pénétration plastique. Chaque courbe représente la moyenne des résultats obtenus pour 10 indents.

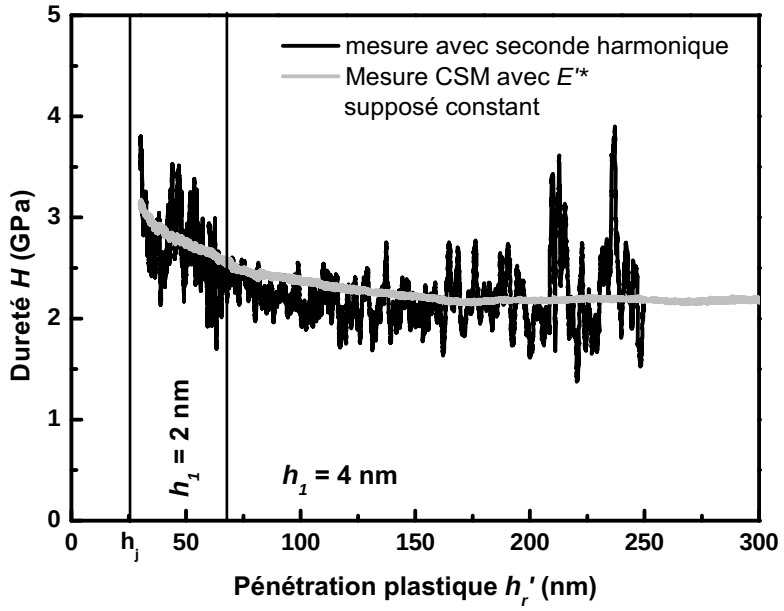


FIGURE 4.12 – Evolution de la dureté de la calcite en fonction de la pénétration plastique. Pour calculer la dureté avec la méthode CSM, nous avons utilisé l'équation (2.7), en supposant le module d'élasticité de la calcite constant.

4.3.2.4 Calcul du module de perte

Sur la figure 4.13 est tracée l'évolution du module de perte du PMMA en fonction de la pénétration plastique moyennée sur 10 indents. Nous avons calculé le module de perte avec la méthode classique et avec la méthode de la seconde harmonique. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont similaires. Cependant, l'expression du module de perte par la méthode de la seconde harmonique a été calculée en faisant l'hypothèse que $E_c^{"*}$ est constant en fonction de la pénétration, et ce module varie aux faibles enfoncements, comme celui obtenu avec la méthode CSM. Par conséquent, l'hypothèse de supposer un module constant lors de la dérivation permet tout de même de déterminer correctement les propriétés mécaniques lorsqu'elles varient faiblement en surface. La technique de la seconde harmonique peut donc être utilisée pour calculer les propriétés viscoélastiques des polymères. Nous constatons une fois de plus que le bruit est plus important pour les grandes pénétrations.

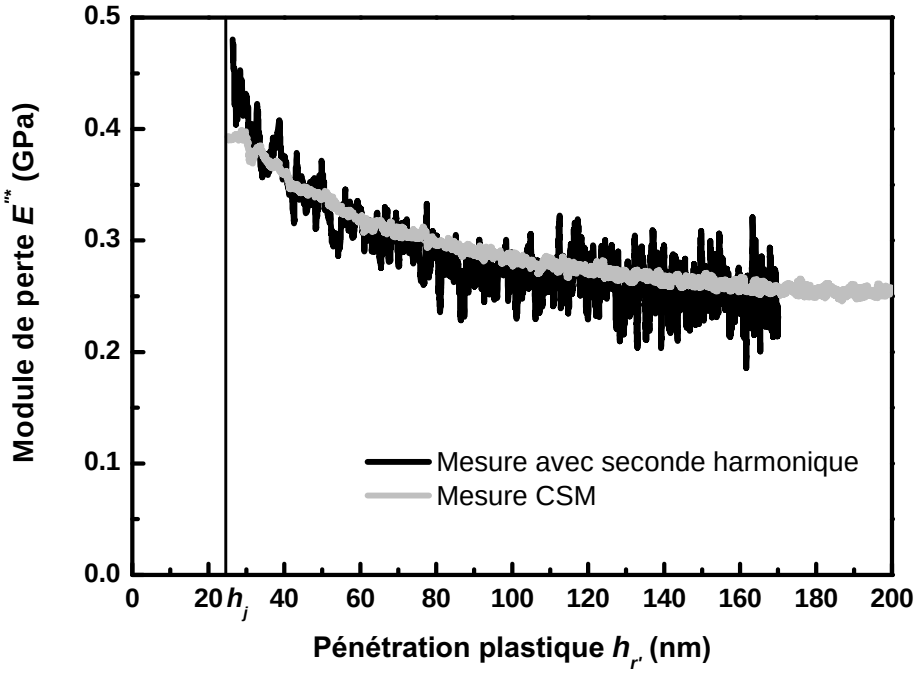


FIGURE 4.13 – Evolution du module de perte du PMMA en fonction de la pénétration plastique. Chaque courbe représente la moyenne des résultats obtenus pour 10 indents.

4.3.2.5 Calcul de la pénétration

Sur les figures 4.14, 4.15 et 4.16, nous avons tracé les courbes force-pénétration pour des essais réalisés sur les échantillons de silice, de PMMA, et de calcite respectivement, en fonction de

la charge P, en moyennant les résultats obtenus pour 10 indents. Nous avons comparé la pénétration obtenue classiquement avec celle calculée par la méthode de la seconde harmonique avec l'équation (3.12). La valeur de h classique est obtenue en plaçant le point de contact $h_{initial}$ sur le déplacement mesuré h_m, et correction de la dérive thermique avec la méthode du double cycle charge-décharge (voir paragraphe 1.7.3.3). Nous y avons ajouté la hauteur équivalente du défaut de pointe, $h_0 = 4\,nm$. Pour les trois échantillons, l'évolution de la pénétration obtenue par la méthode de la seconde harmonique est similaire à celle obtenue classiquement. Ces résultats montrent qu'il est possible de calculer la pénétration de l'indenteur dans l'échantillon, sans la mesurer. Cette nouvelle méthode, indépendante de la mesure du déplacement, évite d'avoir à prendre en compte certaines incertitudes, notamment la dérive thermique. Ce nouveau procédé de mesure est donc plus adapté pour une caractérisation mécanique par nano-indentation à haute température que la méthode CSM classique, où l'influence de la dérive thermique sur le déplacement mesuré est très importante (voir paragraphe 2.4.3.2).

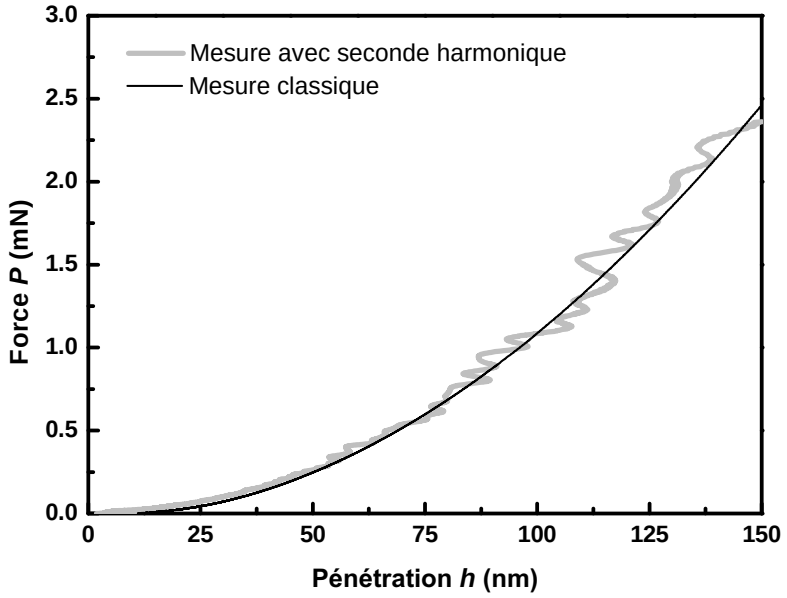


FIGURE 4.14 – Courbes force-pénétration de la silice avec deux déterminations différentes de la pénétration : par mesure classique et par la méthode de la seconde harmonique.

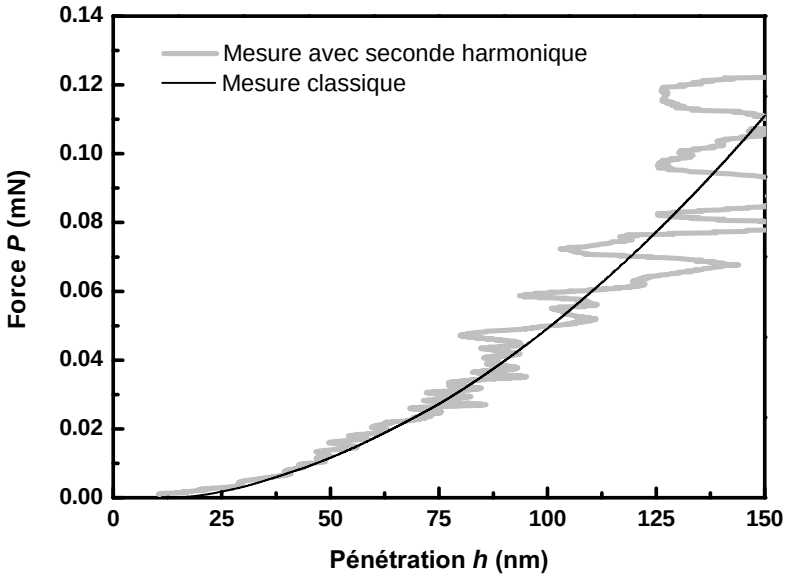


FIGURE 4.15 – Courbes force-pénétration du PMMA avec deux déterminations différentes de la pénétration : par mesure classique et par la méthode de la seconde harmonique.

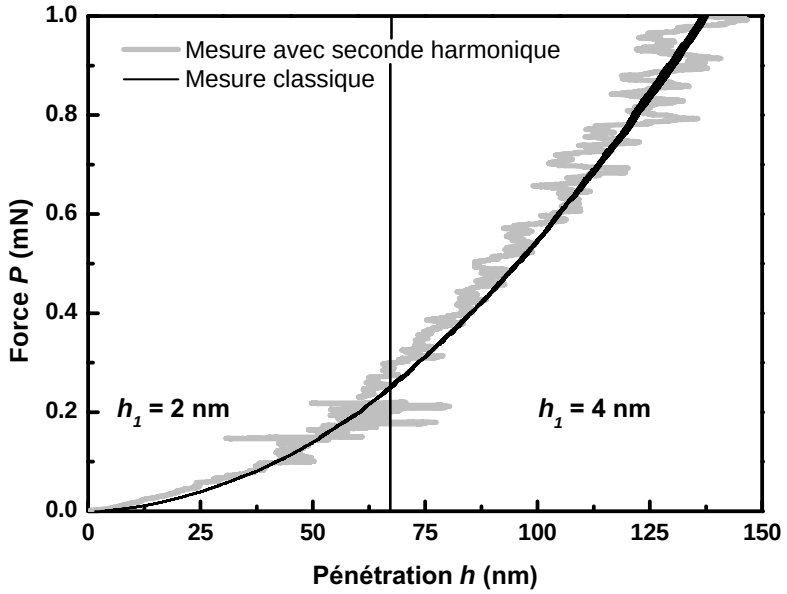


FIGURE 4.16 – Courbes force-pénétration de la calcite avec deux déterminations différentes de la pénétration : par mesure classique et par la méthode de la seconde harmonique.

4.4 Limitations de la technique

Dans le paragraphe précédent, nous avons observé que les propriétés mécaniques obtenues par la méthode de la seconde harmonique sont plus bruitées que celles obtenues par la méthode CSM classique. Ce bruit intervient lors de la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement, qui est très faible (inférieure à 0,1 nm). Afin de diminuer ce bruit, il est nécessaire d'augmenter l'amplitude de la première harmonique h_1, surtout lorsque la pénétration augmente car l'amplitude de la seconde harmonique diminue en fonction de la pénétration. Cette méthode est possible, mais l'amplitude d'oscillation doit être judicieusement choisie. En effet, la valeur de h_1 ne doit être trop grande. Par exemple, si l'indenteur est enfoncé de 3 nm, une amplitude d'oscillation de 4 nm entraîne une perte de contact entre l'indenteur et l'échantillon. Afin de savoir quelle amplitude d'oscillation utiliser en fonction de la pénétration, Pharr *et al.* ont proposé une méthode de calcul de la pénétration à partir de laquelle une valeur de h_1 donnée est admissible [100]. Nous avons appliqué cette technique pour déterminer les amplitudes d'oscillations à appliquer. La seconde limite de la technique est la courbure de la courbe de décharge. En effet, il est nécessaire que celle-ci ne soit pas linéaire. Dans le cas de matériaux très plastiques comme l'aluminium, la courbe de décharge est quasiment linéaire, il est donc très difficile de mesurer l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement sur ce matériau.

4.5 Conclusion

Différents matériaux ont été testés par nano-indentation afin de calculer leurs propriétés mécaniques avec la méthode de la seconde harmonique. En branchant un second détecteur synchrone sur le nano-indenteur SA2®, nous avons enregistré l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. Celle-ci suit la même évolution que l'amplitude déterminée de façon théorique. Les courbes obtenues sont cependant assez bruitées. Ceci est dû au du fait que le nano-indenteur n'est pas conçu pour enregistrer ce signal. Les propriétés mécaniques mesurées avec la méthode de la seconde harmonique sont les mêmes que celles obtenues avec la méthode CSM. Les essais réalisés sur la calcite ont montré que la méthode de la seconde harmonique permet une mesure plus précise des propriétés mécaniques aux très faibles pénétrations (inférieures à 50 nm). L'Indentation Size Effect est mieux mis en évidence avec cette technique qu'avec la méthode CSM, plus sensible aux incertitudes qui affectent la mesure du déplacement nécessaire pour le calcul des propriétés mécaniques par cette méthode. Le module de perte calculé pour le PMMA avec la méthode de la seconde harmonique est le même que celui obtenu avec la méthode CSM classique. Les propriétés viscoélastiques des polymères peuvent donc être calculées avec cette technique. Nous avons calculé la pénétration avec cette méthode et l'avons comparé à celle mesurée directement. Les résultats ont montré que la pénétration peut être déterminée de façon précise avec la seconde harmonique, notamment pour les très faibles enfoncements. Par conséquent, l'avantage de cette technique est

que le calcul des propriétés mécaniques est plus précis que la méthode CSM pour les très faibles pénétrations (inférieures à 100 nm), parce qu'elle est indépendante du déplacement mesuré, et n'est donc pas soumise aux incertitudes liées à la mesure du déplacement, telles que la dérive thermique ou le calcul du défaut de pointe. La technique est donc parfaitement adaptée pour une application à haute température. Dans le chapitre suivant, nous étendons cette technique aux matériaux revêtus.

Chapitre 5

Mesure des propriétés mécaniques avec la méthode de la seconde harmonique sur les matériaux revêtus

5.1 Introduction

Les tests de nano-indentation permettent la mesure des propriétés mécaniques locales des matériaux, sur quelques centaines de nanomètres d'enfoncement. Cette technique est donc parfaitement adaptée à l'étude des films minces, déposés sur un substrat. Les propriétés mécaniques, notamment élastiques, dépendent des propriétés du film et du substrat [25]. Des modèles sont alors proposés pour tenir compte de l'effet de ces deux composants dans la mesure des propriétés mécaniques. Ils sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, nous développons les équations calculées dans le chapitre 3 pour les adapter aux matériaux revêtus. Nous utilisons notamment un des modèles présentés dans la première partie du chapitre. Puis, la technique de la seconde harmonique est appliquée expérimentalement sur des couches de PMMA de différentes épaisseurs déposées sur un substrat de silicium. Ces échantillons ont été fournis par la société Saint-Gobain. Nous détaillons les échantillons utilisés et la procédure expérimentale pour réaliser les essais. Pour compléter cette étude, une simulation numérique par éléments finis de l'indentation du système PMMA/Si est présentée. Enfin, en dernière partie, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés (module d'élasticité réduit équivalent et dureté). Nous comparons les résultats expérimentaux aux résultats obtenus avec quelques modèles issus de la littérature présentés dans la première partie du chapitre, ainsi qu'aux résultats obtenus par simulation numérique.

5.2 Indentation de couches minces, prise en compte de l'effet du substrat

La raideur de contact mesurée par nano-indentation instrumentée sur un matériau revêtu est une combinaison de la raideur de l'indenteur, de la raideur du film et de la raideur du substrat. Ainsi, le module d'élasticité mesuré, lorsqu'il est corrigé du module élastique de l'indenteur avec l'équation (1.5), est une combinaison du module d'élasticité du film et de celui du substrat. Nous parlons alors de module d'élasticité réduit équivalent E'^{*}_{eq}. Afin de modéliser l'évolution du module élastique équivalent en fonction de la pénétration, il est nécessaire de tenir compte de la contribution du film et du substrat, ainsi que de l'épaisseur de la couche. Pour cela, plusieurs auteurs modélisent le module équivalent E'^{*}_{eq} par une expression de la forme suivante [27] :

$$\begin{gathered} E'^{*}_{eq} = E'^{*}_{s} + \left(E'^{*}_{f} - E'^{*}_{s}\right)\phi(a/t) \\ ou \\ \frac{1}{E'^{*}_{eq}} = \frac{1}{E'^{*}_{s}} + \left(\frac{1}{E'^{*}_{f}} - \frac{1}{E'^{*}_{s}}\right)\phi(a/t) \end{gathered} \tag{5.1}$$

Où E'^{*}_{f}, E'^{*}_{s} sont respectivement les modules d'élasticité réduits du film et substrat, et t est l'épaisseur du film. Plusieurs expressions de $\phi(a/t)$ sont proposées dans la littérature.

Par exemple, le modèle de Doerner et Nix repose sur l'équation suivante [7] :

$$\frac{1}{E'^{*}_{eq}} = \frac{1}{E'^{*}_{s}} + \left(\frac{1}{E'^{*}_{f}} - \frac{1}{E'^{*}_{s}}\right)\exp\left(\frac{-\beta t}{a}\right) \tag{5.2}$$

Où le terme β est un paramètre ajustable. Dans le cas de l'indentation d'une couche mince de tungstène sur un substrat de silicium, la valeur $\beta = 0,25$ permet une bonne évaluation du module d'élasticité réduit. Ce modèle est très simple d'utilisation.

Un deuxième modèle est celui de Gao *et al*. En modélisant le contact élastique entre un poinçon cylindrique rigide et un substrat revêtu d'une couche, ceux-ci étant élastiques, ils calculent la loi de mélange suivante [89] :

$$\mu_{eq} = \mu_s + (\mu_f - \mu_s)\, I_0\,(t/a) \tag{5.3}$$

$$\nu_{eq} = \nu_s + (\nu_f - \nu_s)\, I_1\,(t/a) \tag{5.4}$$

$$I_0\left(\frac{t}{a}\right) = \frac{2}{\pi}\arctan\left(\frac{t}{a}\right) + \frac{1}{2\pi\,(1-\upsilon)}\left[(1-2\upsilon)\,\frac{t}{a}\ln\left(\frac{1+\left(\frac{t}{a}\right)^2}{\left(\frac{t}{a}\right)^2}\right) - \frac{\frac{t}{a}}{1+\left(\frac{t}{a}\right)^2}\right] \tag{5.5}$$

$$I_1\left(\frac{t}{a}\right) = \frac{2}{\pi}\arctan\left(\frac{t}{a}\right) + \frac{t}{a\pi}\ln\left(\frac{1+\left(\frac{t}{a}\right)^2}{\left(\frac{t}{a}\right)^2}\right) \tag{5.6}$$

Où μ_f, υ_f, et μ_s, υ_s sont respectivement les modules de cisaillement et les coefficients de Poisson du film et du substrat ($\mu_{f,s} = E_{f,s}/2\,(1+\upsilon_{f,s})$). La variable υ représente le coefficient de Poisson du système homogène avant perturbation, qui est soit égal à υ_f, soit égal à υ_s. Cette approche ne nécessite pas de paramètre ajustable et est valable pour des matériaux tels que $0,5 < E_s'^*/E_f'^* < 2$ [89, 90]. Il est cependant nécessaire de connaître les coefficients de Poisson du film et du substrat. Rar *et al.* ont étendu le modèle de Gao *et al.* pour une plus large gamme de matériaux [91].

Perriot et Barthel ont établi un modèle numérique pour tenir compte de l'effet des propriétés du substrat sur le module d'élasticité mesuré [93, 92]. Ce modèle est basé sur les travaux de Li et Chou qui, à travers l'analyse du contact entre un indenteur rigide et un massif élastique recouvert d'une couche élastique, ont calculé l'expression de la contrainte normale en surface en fonction du déplacement du système film-substrat à l'aide des transformées de Hankel [94]. En utilisant la méthode des champs annexes, Perriot et Barthel ont reformulé ces expressions, le modèle numérique déterminé leur permettant de calculer la force P, la pénétration h, le rayon de contact a, la raideur de contact S ainsi que le module d'élasticité réduit équivalent du système couche-substrat. Nous présentons sur la figure 5.1 le rapport $\left(E_{eq}'^* - E_f'^*\right) / \left(E_s'^* - E_f'^*\right)$ en fonction de a/t obtenu par le modèle numérique de Perriot et Barthel pour des rapports $E_s'^*/E_f'^*$ variant de 1,1 à 100.

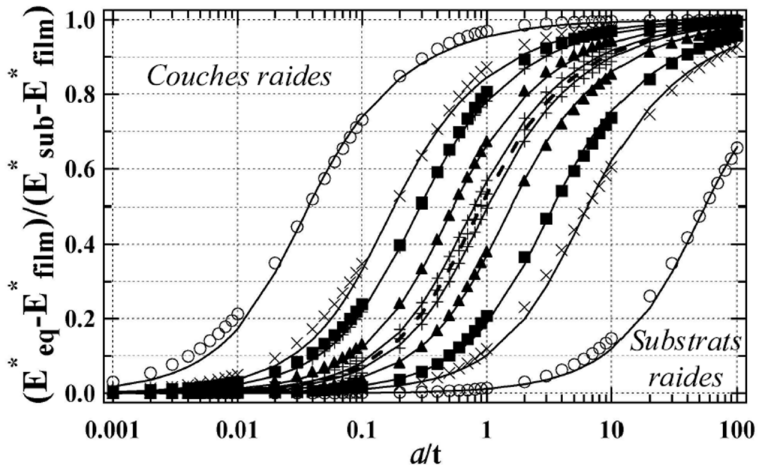


FIGURE 5.1 – Evolution du rapport $\left(E_{eq}'^* - E_f'^*\right) / \left(E_s'^* - E_f'^*\right)$ en fonction de a/t pour différents rapports de modules. La fonction de Gao *et al.* est représentée en pointillés. Les désaccords de module sont respectivement de 1,1(+), 2(▲), 5(■), 10(×) et 100(○). Les lignes pleines sont obtenues avec l'équation (5.7) [93].

Les courbes en trait plein sont calculées avec l'expression suivante :

$$E_{eq}'^* = E_f'^* + \frac{E_s'^* - E_f'^*}{1 + \left(\frac{t x_0}{a}\right)^n} \tag{5.7}$$

Où x_0 et n sont des paramètres dépendant du ratio $E_s'^*/E_f'^*$ et donnés dans [92]. Ce graphique montre une bonne corrélation entre les résultats obtenus avec le modèle numérique de Perriot et

Barthel et ceux obtenus avec l'équation (5.7). Dans la suite de ce manuscrit, nous nommerons les résultats obtenus avec l'équation (5.7) les résultats obtenus avec l'équation de Perriot et Barthel, et les résultats obtenus numériquement les résultats obtenus par le modèle numérique de Perriot et Barthel.

Le modèle de Bec *et al.* repose sur la modélisation d'un poinçon plan rigide en contact avec un massif homogène semi-infini élastique revêtu d'un matériau élastique. Ce système est modélisé par deux ressorts en série, présentés sur la figure 5.2. Ce modèle permet d'obtenir une expression la raideur équivalente du système, et ainsi le module d'élasticité équivalent. L'expression du module d'élasticité réduit équivalent est donné par l'équation suivante [25, 95, 96] :

$$\frac{1}{E'^{*}_{eq}} = \left(1 + \frac{2}{\pi}\frac{t}{a}\right)^{-1} \left(\frac{2}{\pi E'^{*}_{f}}\frac{t}{a} + \frac{1}{E'^{*}_{s}}\right) \tag{5.8}$$

Ce modèle ne dépend pas de paramètres ajustables, et fonctionne pour une large gamme de matériaux.

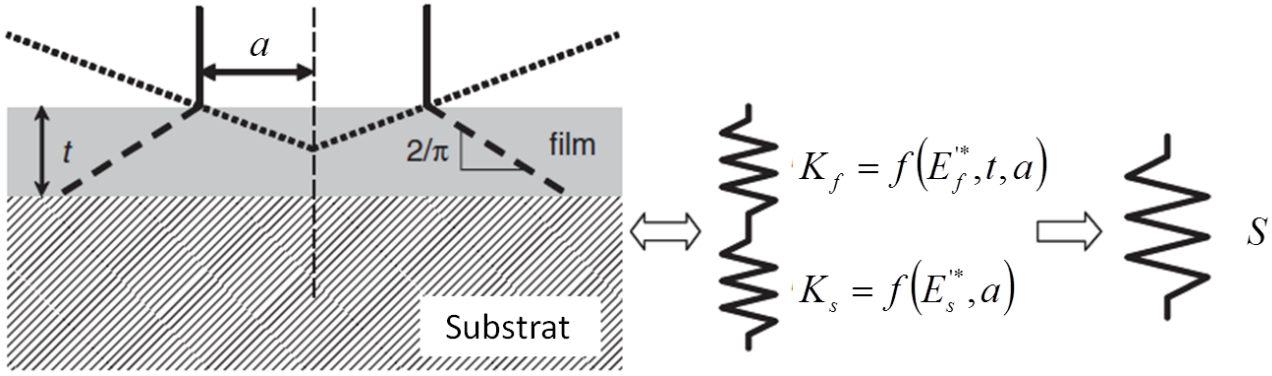


FIGURE 5.2 – Représentation schématique du contact entre un poinçon cylindrique plan de rayon a et un système revêtu selon le modèle de Bec *et al.* Le système est modélisé par deux ressorts en série de raideur K_f et K_s [95].

Etant donné qu'il conduit à une expression analytique simple et sans paramètre ajustable, le modèle de Bec *et al.* sera utilisé par la suite dans ce chapitre pour déterminer les expressions des propriétés mécaniques à partir de la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique.

5.3 Expression des propriétés mécaniques mesurées par détection synchrone de la seconde harmonique

5.3.1 Calcul de $\frac{d(K-\omega^2 m)}{dh}$ et de $\frac{d(C\omega)}{dh}$

Comme montré par les modèles dans le paragraphe précédent, le module d'élasticité réduit équivalent varie en fonction de la pénétration. Il est donc nécessaire de tenir compte de la variation

de $E_c^{'*}$ et de $E_c^{"*}$ par rapport à l'enfoncement dans les équations que nous avons établies dans le chapitre 3. Nous allons commencer par dériver la partie réelle de l'équation (3.18). En reprenant l'expression (3.20), et en considérant la variation du module d'élasticité, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dh} = \frac{K^2}{S^2}\left(2E_c^{'*}\tan\left(\theta\right)\frac{dh_c}{dh} + 2\tan\left(\theta\right)h_c\frac{dE_c^{'*}}{dh}\right) \tag{5.9}$$

Cette équation fait intervenir rapport $\frac{K^2}{S^2}$, le demi-angle équivalent au sommet de l'indenteur θ, la hauteur de contact h_c, le module d'élasticité réduit de contact $E_c^{'*}$, et $\frac{dE_c^{'*}}{dh}$. Le module d'élasticité de contact comprend le module d'élasticité réduit de l'indenteur $E_{ind}^{'*}$ et celui de l'échantillon à caractériser $E_{eq}^{'*}$. Ce terme est exprimé dans l'équation (1.5). En dérivant l'expression (1.5) en fonction de la pénétration h, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{dE_c^{'*}}{dh} = -\left(E_c^{'*}\right)^2\frac{d\frac{1}{E_{eq}^{'*}}}{dh} \tag{5.10}$$

En introduisant cette expression dans l'équation (5.9), et en utilisant l'expression (3.2) pour remplacer h_c, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{d\left(K-\omega^2 m\right)}{dh} = \frac{K^2}{S^2}\left(2E_c^{'*}\tan\left(\theta\right)\frac{dh_c}{dh} - SE_c^{'*}\frac{d\frac{1}{E_{eq}^{'*}}}{dh}\right) \tag{5.11}$$

Nous déterminerons le terme $\frac{d\frac{1}{E_{eq}^{'*}}}{dh}$ dans le paragraphe 5.3.3. Considérons maintenant la partie imaginaire de l'équation (3.18). En tenant compte de la variation du module de perte, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{d\left(C\omega\right)}{dh} = 2E_c^{"*}\tan\left(\theta\right)\frac{dh_c}{dh} + 2\tan\left(\theta\right)h_c\frac{dE_c^{"*}}{dh} \tag{5.12}$$

De la même manière qu'avec la partie réelle, nous en déduisons $\frac{dE_c^{'"*}}{dh}$:

$$\frac{dE_c^{'"*}}{dh} = -\left(E_c^{"*}\right)^2\frac{d\frac{1}{E_{eq}^{"*}}}{dh} \tag{5.13}$$

Le terme $\frac{d\frac{1}{E_{eq}^{"*}}}{dh}$ sera déterminé dans le paragraphe 5.3.3. De la même manière que pour la partie réelle, en introduisant cette expression dans l'équation (5.12), et en utilisant l'équation (3.23) pour remplacer la hauteur de contact, la formule suivante est obtenue :

$$\frac{d\left(C\omega\right)}{dh} = 2E_c^{"*}\tan\left(\theta\right)\frac{dh_c}{dh} - C\omega E_c^{"*}\frac{d\frac{1}{E_{eq}^{"*}}}{dh} \tag{5.14}$$

5.3.2 Expression des propriétés mécaniques

En introduisant les expressions (5.11) et (5.14) calculées précédemment dans l'équation (3.30), et en utilisant les équations (3.16) et (3.31), nous pouvons exprimer le module d'élasticité réduit de contact, la dureté et le module de perte pour les matériaux revêtus :

$$E_c'^{*} = \frac{2 \mid h_2 \mid \left[(K-\omega^2 m)^2 + (C\omega)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\mid P_1^2 \mid \sqrt{\frac{K^4}{S^4}\left(2\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} - S\frac{d\frac{1}{E_{eq}'^{*}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh}\right)^2 + \left(2\frac{C\omega}{S}\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} - \frac{(C\omega)^2}{S}\frac{d\frac{1}{E_{eq}''^{*}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh}\right)^2}} \tag{5.15}$$

$$E_c''^{*} = \frac{2 \mid h_2 \mid \left[(K-\omega^2 m)^2 + (C\omega)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\mid P_1^2 \mid \sqrt{\frac{K^4}{S^4}\left(2\frac{S}{C\omega}\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} - \frac{S^2}{C\omega}\frac{d\frac{1}{E_{eq}'^{*}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh}\right)^2 + \left(2\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} - C\omega\frac{d\frac{1}{E_{eq}''^{*}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh}\right)^2}} \tag{5.16}$$

$$H = \left(\frac{2 \mid h_2 \mid \left[(K-\omega^2 m)^2 + (C\omega)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\mid P_1^2 \mid \sqrt{\frac{K^4}{S^4}\left(2\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} - S\frac{d\frac{1}{E_{eq}'^{*}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh}\right)^2 + \left(2\frac{C\omega}{S}\tan(\theta)\frac{dh_c}{dh} - \frac{(C\omega)^2}{S}\frac{d\frac{1}{E_{eq}''^{*}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh}\right)^2}}\right)\frac{4P}{\pi S^2}^{2} \tag{5.17}$$

Dans ces trois équations, ω est fixé, θ est le demi-angle équivalent au sommet de l'indenteur, m est donné par le constructeur, P_1, K, $C\omega$ et P sont mesurés, S est calculé, et h_2 est mesuré avec un détecteur synchrone. La méthode de calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ sera présentée dans le paragraphe 5.3.4. Nous présentons maintenant comment calculer $\frac{d\frac{1}{E_{eq}'^{*}}}{dh}$ et $\frac{d\frac{1}{E_{eq}''^{*}}}{dh}$ dans le paragraphe suivant.

5.3.3 Expressions de $\frac{d\frac{1}{E_{eq}'^{*}}}{dh}$ et de $\frac{d\frac{1}{E_{eq}''^{*}}}{dh}$

5.3.3.1 Détermination de $\frac{d\frac{1}{E_{eq}'^{*}}}{dh}$ avec le modèle de Bec *et al.*

Dans le cas de notre étude, nous allons utiliser le modèle de Bec *et al.*, car celui-ci est le plus simple à dériver, et ne dépend pas de paramètres ajustables [25, 95]. Ce modèle ne dépend pas de h, mais du rayon de contact a. La relation entre a et h_c est donnée par l'expression suivante :

$$a = \tan(\theta)\, h_c \tag{5.18}$$

Nous proposons de dériver l'expression (5.8) de la manière suivante :

$$\frac{d\frac{1}{E'^{*}_{eq}}}{dh} = \frac{d\frac{1}{E'^{*}_{eq}}}{dh_c}\frac{dh_c}{dh} \tag{5.19}$$

En exprimant l'équation (5.8) en fonction de la hauteur de contact h_c, puis en dérivant celle-ci, l'expression (5.19) devient :

$$\frac{d\frac{1}{E'^{*}_{eq}}}{dh} = \frac{\frac{2t}{\pi\tan(\theta)h_c^2}\left(\frac{1}{E'^{*}_{s}} - \frac{1}{E'^{*}_{f}}\right)}{\left(1+\frac{2t}{\pi\tan(\theta)h_c}\right)^2}\frac{dh_c}{dh} \tag{5.20}$$

Nous obtenons ainsi une expression qui dépend des propriétés élastiques du film et du substrat, de l'épaisseur du film t, du demi-angle équivalent au sommet de l'indenteur θ, de la hauteur de contact h_c, et de $\frac{dh_c}{dh}$.

5.3.3.2 Détermination de $\frac{d\frac{1}{E''^{*}_{eq}}}{dh}$ avec le modèle de Bec *et al.*

Pour déterminer le module de perte équivalent, Roche propose d'appliquer le modèle de Bec *et al.* au module de perte. Nous obtenons ainsi l'expression de $\frac{d\frac{1}{E''^{*}_{eq}}}{dh}$ [33] :

$$\frac{d\frac{1}{E''^{*}_{eq}}}{dh} = \frac{\frac{2t}{\pi\tan(\theta)h_c^2}\left(\frac{1}{E''^{*}_{s}} - \frac{1}{E''^{*}_{f}}\right)}{\left(1+\frac{2t}{\pi\tan(\theta)h_c}\right)^2}\frac{dh_c}{dh} \tag{5.21}$$

Les équations (5.20) et (5.21) sont ensuite insérées dans les équations (5.15), (5.16) et (5.17). Dans le paragraphe suivant, nous présentons une méthode pour calculer $\frac{dh_c}{dh}$ pour les matériaux revêtus.

5.3.4 Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$

Pour calculer $\frac{dh_c}{dh}$, nous ne pouvons pas utiliser l'équation (3.9) car elle n'est applicable que dans le cas de matériaux homogènes. Nous proposons de calculer ce terme numériquement de la manière suivante. Sur la figure 5.3 est présentée l'évolution de la hauteur de contact, calculée ici avec le modèle Loubet *et al.* en fonction de la pénétration h pour un essai réalisé sur une couche de PMMA d'épaisseur 1914 nm sur un substrat de silicium. Soit i le $i^{ième}$ point de la courbe $h_c = f(h)$. Pour chaque point donné $h(i)$ correspond la hauteur de contact $h_c(i)$. Au point donné, nous calculons $\frac{dh_c}{dh}(i)$ de façon locale, de la manière suivante :

$$\frac{dh_c}{dh}(i) = \frac{h_c(i+10) - h_c(i-10)}{h(i+10) - h(i-10)} \tag{5.22}$$

Nous calculons ainsi une pente locale en chaque point de la courbe $h_c = f(h)$.

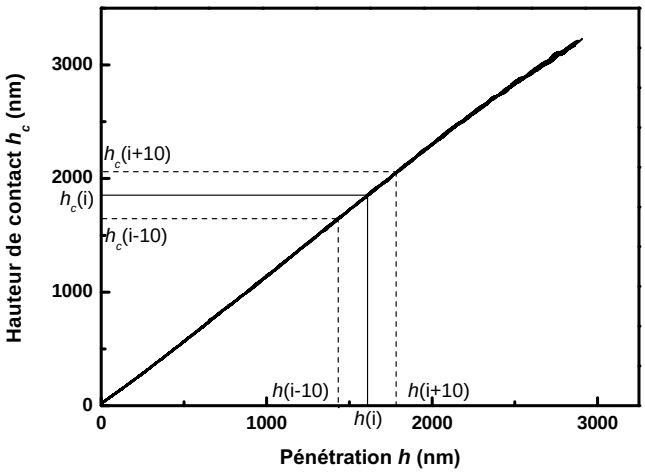


FIGURE 5.3 – Evolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h. Le terme $\frac{dh_c}{dh}$ est calculé de façon locale avec l'équation (5.22).

Avec les équations (5.15), (5.16) et (5.17) qui définissent les expressions du module d'élasticité réduit équivalent, du module de perte équivalent et de la dureté du matériau, ainsi que les équations (5.20) et (5.21) définissant $\frac{d\frac{1}{E'^*_{eq}}}{dh}$ et $\frac{d\frac{1}{E''^*_{eq}}}{dh}$, et la méthode de calcul de $\frac{dh_c}{dh}$, nous pouvons utiliser la méthode de la seconde harmonique sur les matériaux revêtus. Les essais expérimentaux sont présentés dans le paragraphe suivant.

5.4 Application expérimentale

5.4.1 Echantillons et dispositif expérimental

Les matériaux revêtus sont constitués de films de PMMA de différentes épaisseurs déposés sur un substrat de silicium. Ils sont fournis par la société Saint-Gobain. Nous disposons d'échantillons avec des épaisseurs de couche variant entre 185 nm et 1914 nm. Celles-ci sont données dans le tableau 5.1 et ont été mesurées par microscopie AFM par la société Saint-Gobain. Le module d'élasticité réduit du film est supposé égal à $E'^*_f = 5\,GPa$ [101], et le module de perte $E''^*_f = 0,25\,GPa$ (figure 4.13). Le module d'élasticité réduit du substrat est supposé égal à $E'^*_s = 180\,GPa$ [25], et le module de perte $E''^*_s = 5\,GPa$ (module de perte mesuré expérimentalement par nano-indentation sur un échantillon de silicium non revêtu). Le dispositif expérimental est le même que celui présenté dans la section 4.2.2.

a)

Propriétés mécaniques du film	
$E_f'^*$	5 GPa
$E_f''^*$	0,25 GPa
Propriétés mécaniques du substrat	
$E_s'^*$	180 GPa
$E_s''^*$	5 GPa

b)

Epaisseurs de film
185 nm
348 nm
631 nm +/- 3 nm
982 nm +/- 3 nm
1914 nm +/- 13 nm

Tableau 5.1 – a) Propriétés mécaniques du film et du substrat. b) Epaisseurs de film.

5.4.2 Paramètres expérimentaux

La phase d'approche est identique à celle présentée dans la section 4.2.2. Lors de la charge, nous appliquons une montée en charge exponentielle avec $\dot{P}/P = 0,01\,s^{-1}$. Nous imposons une fréquence d'oscillation $f = 31$ Hz. La force maximum est de $P_t = 10\,mN$ pour chaque échantillon. De la même manière qu'avec la calcite, l'amplitude d'oscillation h_1 est optimisée en fonction de la profondeur d'indentation pour éviter toute perte d'information et la perte de contact. Sur le tableau 5.2 sont répertoriés tous les paramètres expérimentaux pour les essais sur les matériaux revêtus.

Paramètres expérimentaux	
Charge maximale P_t	10 mN
Vitesse de déformation $\dot{P}/P$	0,01s^{-1}
Amplitude d'oscillation h_1	2 - 4 nm
Fréquence d'oscillation f	31 Hz
Nombre d'indents sur chaque échantillon	10

Tableau 5.2 – Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés pour les essais sur les matériaux revêtus.

5.5 Simulation par éléments finis

Nous avons effectué une simulation numérique par la méthode des éléments finis de l'indentation entre un indenteur conique élastique de demi-angle au sommet équivalent $\theta = 70,32°$ et un substrat de silicium recouvert d'une couche de PMMA. Cette simulation a été réalisée avec le logiciel Systus et repose sur un algorithme de remaillage décrit dans [32]. La couche possède un comportement élastoplastique (limite d'élasticité 100 MPa [32]) et le substrat est supposé purement élastique. Les propriétés mécaniques utilisées sont données dans le tableau 5.1. Lors de l'indentation, une oscillation de faible amplitude a été ajoutée au signal de déplacement, nous modélisons ainsi la technique CSM. Cette simulation numérique permet ainsi de déterminer la force P, la pénétration h, la raideur de contact S, et la hauteur de contact, ce qui nous permet ainsi de calculer le module d'élasticité équivalent.

5.6 Résultats

5.6.1 Calcul des propriétés mécaniques avec la méthode CSM

Sur la figure 5.4 est présentée l'évolution du module d'élasticité réduit équivalent mesuré par la méthode CSM, en fonction du rapport a/t, pour différentes épaisseurs de PMMA. Tracer cette évolution en fonction de a/t permet de comparer sur un même graphique les résultats obtenus sur chaque échantillon. Chaque courbe représente la moyenne des 10 indents réalisés sur chaque échantillon. Le diagramme est présenté en échelle logarithmique pour une meilleure lisibilité. Nous avons aussi tracé l'évolution du module d'élasticité équivalent E'^{*}_{eq} du système couche-substrat obtenu avec le modèle de Bec *et al.*, avec l'équation et le modèle numérique de Perriot et Barthel, ainsi que les résultats obtenus par simulation numérique.

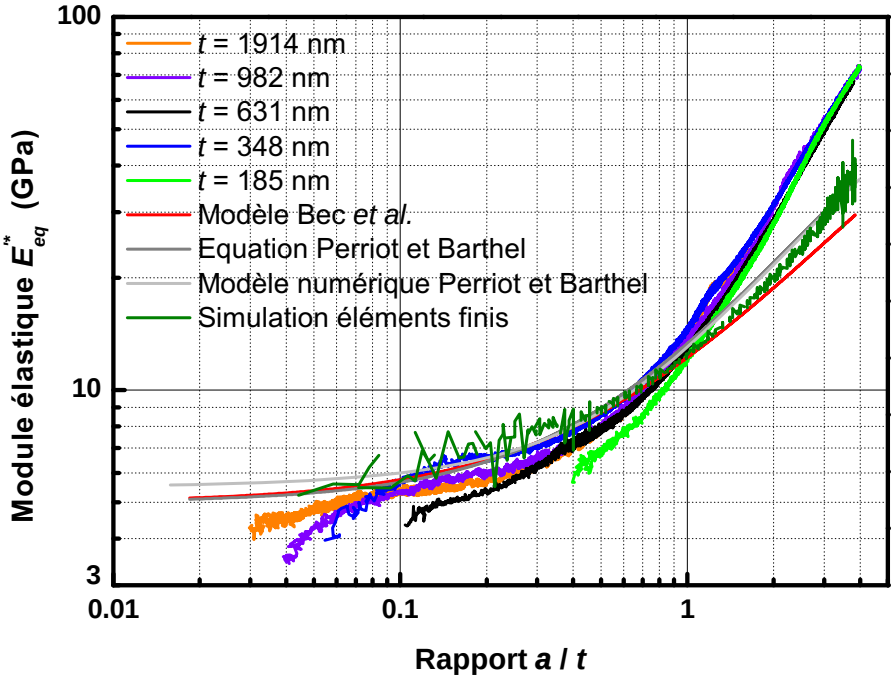


FIGURE 5.4 – Evolution du module d'élasticité réduit équivalent E'^{*}_{eq} calculé par la méthode CSM en fonction du rapport a/t pour les essais réalisés sur les couches de PMMA déposées sur le substrat de silicium. Chaque courbe expérimentale représente une moyenne effectuée sur 10 indents. Comparaison avec les modules d'élasticité équivalents calculés avec le modèle de Bec *et al.*, l'équation et le modèle numérique de Perriot et Barthel, ainsi qu'avec les résultats obtenus par éléments finis.

Premièrement, nous constatons que, quelle que soit l'épaisseur de la couche, les courbes CSM suivent approximativement la même évolution. Cela signifie que les épaisseurs de couche utilisées

sont correctes. On observe de plus, pour les faibles pénétrations, que le module d'élasticité réduit équivalent tend vers le module du film (5 GPa). Lorsque le rapport $a/t < 0,1$, il est difficile d'obtenir de façon correcte les propriétés mécaniques parce qu'elles sont mesurées à des enfoncements inférieurs à 50 nm. Pour des rapports a/t compris entre 0,1 et 1, le module équivalent mesuré est légèrement inférieur à celui calculé avec les modèles, mais cela reste raisonnable car l'erreur est inférieure à 10 %. En revanche, lorsque ce rapport est dépassé, le module d'élasticité équivalent expérimental augmente de façon plus importante que celui calculé par les modèles. Pour un rapport $a/t = 3$, le module d'élasticité équivalent expérimental est de 50 GPa, alors que celui obtenu par le modèle numérique de Perriot et Barthel est de 30 GPa, celui obtenu avec le modèle de Bec *et al.* est de 25 GPa, et celui obtenu par éléments finis est de 30 GPa. Le rapport entre les résultats expérimentaux et ceux issus des modèles est quasiment de 2.

Sur la figure 5.5 est tracée l'évolution de la dureté équivalente mesurée par CSM en fonction du rapport a/t. On constate de même que sur la figure 5.4, une superposition des courbes expérimentales, quelle que soit l'épaisseur de la couche de PMMA.

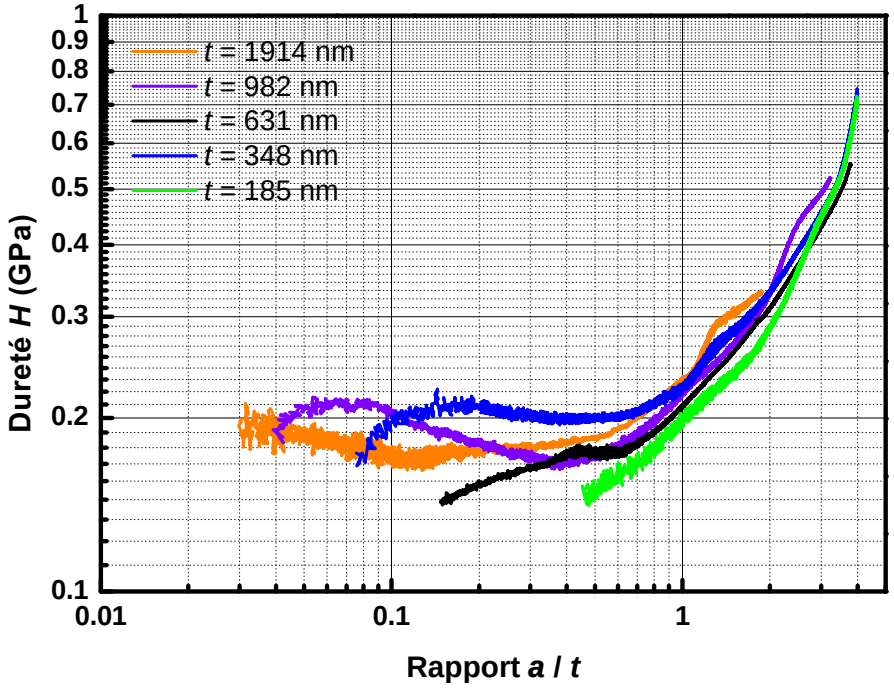


FIGURE 5.5 – Evolution de la dureté en fonction du rapport a/t pour les essais réalisés sur les couches de PMMA déposées sur le substrat de silicium. Dureté obtenue par la méthode CSM. Chaque courbe expérimentale représente une moyenne effectuée sur 10 indents.

Pour les rapports a/t inférieurs à 0,7, un plateau de dureté est observé à environ 0,18 GPa, ce qui correspond à la dureté du PMMA massif. La dispersion est cependant assez importante sur

cette gamme d'enfoncements. Pour des rapports supérieurs, la dureté augmente avec l'enfoncement.

5.6.2 Analyse des résultats

D'après la figure 5.4, à partir de $a/t \backsimeq 1$, le module d'élasticité réduit équivalent mesuré expérimentalement est différent de ceux obtenus avec les modèles et par simulation numérique. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cet écart. Il peut par exemple être causé par une mise en pression de la couche. Bec *et al.* ont mis en évidence ce phénomène pour des films triboformés[27, 105]. Le film, confiné entre un indenteur et un substrat rigide, résiste à la pénétration de l'indenteur par une augmentation de sa dureté et de son module d'élasticité. Ce comportement est connu pour les polymères soumis à une pression hydrostatique sous le nom d'effet enclume [33]. Une autre hypothèse possible est liée au calcul de la hauteur de contact. Perriot et Barthel ont mis en évidence que le calcul de h_c n'est pas correct, lorsque le rapport $E_s'^*/E_f'^*$ est suffisamment grand ou petit, dans la zone de transition film/substrat.

Dans cette partie, nous proposons d'étudier si le calcul de la hauteur de contact expérimental est correct. Nous commençons par évaluer l'erreur faite sur le calcul de la hauteur de contact. Ensuite, la hauteur de contact déterminée expérimentalement est comparée à celle obtenue par simulation numérique, ainsi qu'à celle déterminée avec le modèle numérique de Perriot et Barthel.

5.6.2.1 Rayon de contact homogène et rayon de contact réel

Perriot et Barthel ont montré que la hauteur de contact calculée, notamment avec le modèle d'Oliver et Pharr, n'est pas correcte, lorsque le rapport $E_s'^*/E_f'^*$ est suffisamment grand ou petit. Ils expliquent que le rayon de contact du système revêtu est différent de celui du système homogène équivalent. Une illustration est faite sur la figure 5.6.

Dans le cas d'un essai de nano-indentation sur matériau revêtu, nous calculons donc une hauteur de contact équivalente homogène. Avec la méthode de Oliver et Pharr, nous obtenons l'égalité suivante :

$$h_c\left(a_{hom}\right) = h - \epsilon\frac{P}{S} \tag{5.23}$$

où a_{hom} est le rayon de contact du système équivalent homogène. Or lorsqu'on calcule la hauteur de contact pour un système revêtu, on écrit :

$$h_c\left(a\right) = h - \epsilon\frac{P}{S} \tag{5.24}$$

Ce qui revient à considérer que :

$$a_{hom} = a \tag{5.25}$$

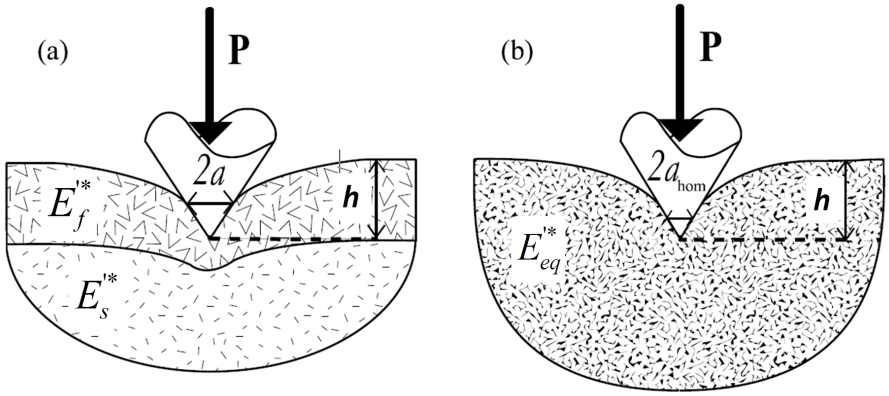


FIGURE 5.6 – a) Représentation schématique de l'indentation sur un système couche - substrat. b) Représentation du système équivalent homogène [93].

Les travaux de Perriot et Barthel ont montré que cette égalité n'est pas valable dans la zone de transition film/substrat, notamment lorsque les modules élastiques du film et du substrat sont très différents (figure 5.7). Dans notre cas, le rapport $E_s'^*/E_f'^* = 36$ (d'après les données du tableau 5.2). Par conséquent, d'après les résultats présentés sur la figure 5.7, une erreur de calcul sur la valeur de h_c dans la zone de transition film/substrat est possible.

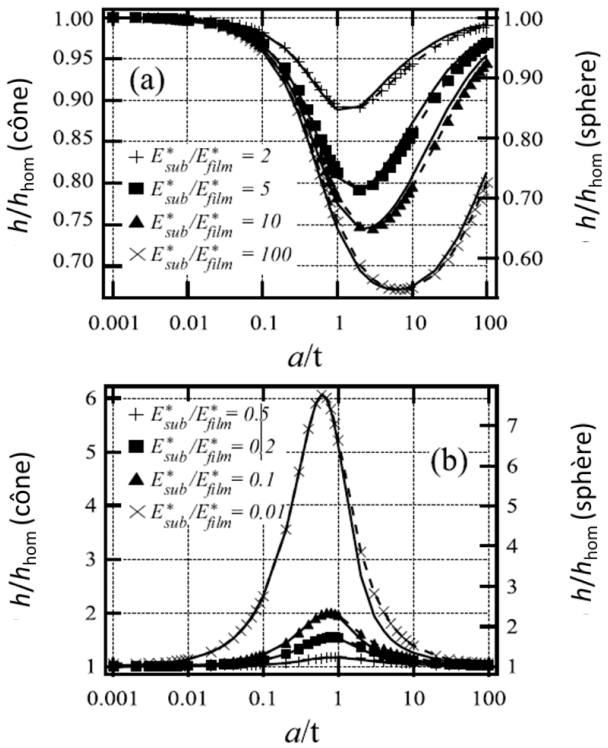


FIGURE 5.7 – Evolution du rapport h/h_{hom} déterminé par Perriot et Barthel en fonction du rapport a/t pour différents rapports de module. Plus le rapport des modules est important, plus l'erreur faite sur le calcul de la pénétration est importante [93].

5.6.2.2 Comparaison entre h_c déterminé par éléments finis et h_c calculé avec les modèles classiques

La simulation numérique par éléments finis réalisée permet d'obtenir directement la hauteur de contact h_c en déterminant le nombre de nœuds en contact avec l'indenteur. Nous déterminons ainsi la hauteur de contact réelle du système indenté. De plus, cette simulation permet de déterminer la pénétration h, la force P et la raideur de contact S. Ainsi, il est aussi possible de calculer la hauteur de contact avec le modèle de Loubet *et al.* ou avec le modèle d'Oliver et Pharr, comme réalisé expérimentalement. Dans ce cas, on considère une pointe de géométrie parfaite. Sur la figure 5.8 est tracée l'évolution du rapport h_c/h en fonction du rapport a/t. Les termes a et h_c sont obtenus par éléments finis, ainsi qu'avec l'utilisation des modèles de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr à partir des données issues de la simulation numérique (P et S en fonction de h). Les résultats obtenus avec le modèle numérique de Perriot et Barthel sont aussi présentés.

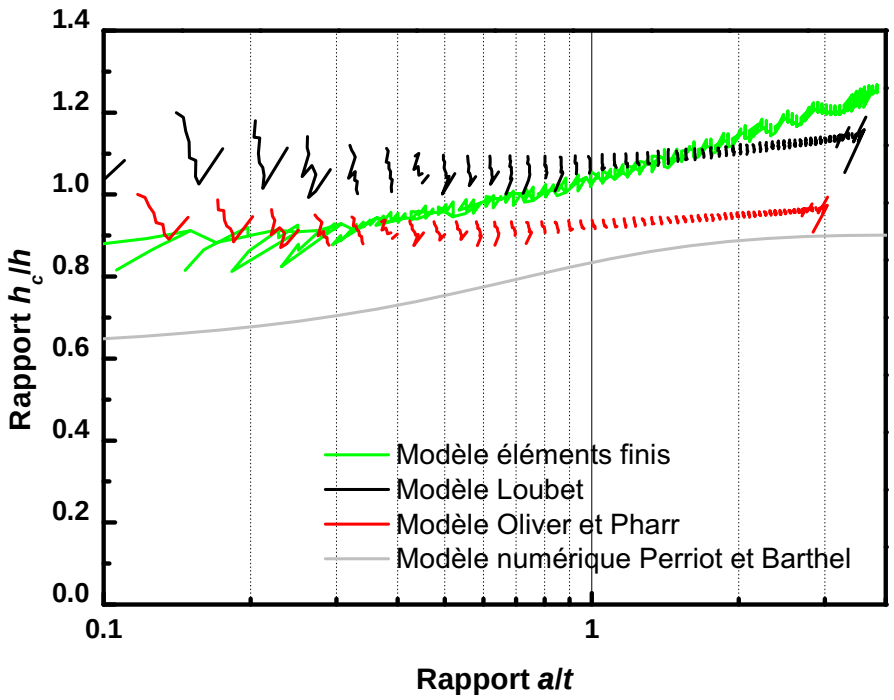


FIGURE 5.8 – Evolution du rapport h_c/h obtenu sur une couche de PMMA déposée sur un substrat de silicium, en fonction du rapport a/t. Comparaison entre les valeurs obtenues par éléments finis avec celles calculées avec les modèles mathématiques classiques à partir des résultats éléments finis, et celles obtenues avec le modèle numérique de Perriot et Barthel.

Toutes les courbes ne sont pas superposées, ce qui montre que les modèles utilisés pour le calcul de la hauteur de contact ne sont pas justes pour toute la gamme d'enfoncements mais seulement

pour certaines gammes de rapport a/t. Le rapport h_c/h obtenu par éléments finis est constant lorsque a/t est compris entre 0,02 et 0,2, puis ce rapport augmente lorsque $a/t > 0,2$. Le rapport h_c/h calculé avec les modèles de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr, reste constant jusqu'à $a/t = 1$, puis augmente très légèrement lorsque $a/t > 1$. Le calcul de la hauteur de contact avec le modèle d'Oliver et Pharr est plus adapté pour les petits enfoncements (jusqu'à $a/t = 0,3$), alors que le calcul avec le modèle de Loubet *et al.* s'appliquerait mieux pour des enfoncements plus grands. Le rapport h_c/h déterminé avec le modèle numérique de Perriot et Barthel est inférieur à celui obtenu par éléments finis. Cette différence vient du fait que le modèle de Perriot et Barthel repose sur un contact entre deux solides à comportement purement élastique, ce qui n'est pas le cas de la modélisation réalisée par éléments finis où le PMMA possède un comportement élastoplastique. L'hypothèse d'élastoplasticité rend possible la formation d'un bourrelet autour de l'indenteur. Une illustration est faite sur la figure 5.9 où est représentée la répartition des contraintes de Von Mises obtenues par simulation numérique lorsque $a/t = 2$. Cette figure montre la formation d'un bourrelet d'écoulement plastique autour de l'indenteur. Cela signifie que le rapport h_c/h est supérieur à 1, ce qui ne peut pas être modélisé lors d'indentation sur des systèmes couche-substrat purement élastiques. La formation de bourrelet étant plus prononcée pour les grands enfoncements, il est cohérent d'avoir de meilleurs résultats avec le modèle de Loubet *et al.* qui en tient compte, qu'avec le modèle d'Oliver et Pharr pour lequel il n'est pas possible d'avoir $h_c > h$. On montre ici en revanche que le choix d'un coefficient α constant dans le modèle de Loubet *et al.* n'est pas adapté pour les systèmes revêtus.

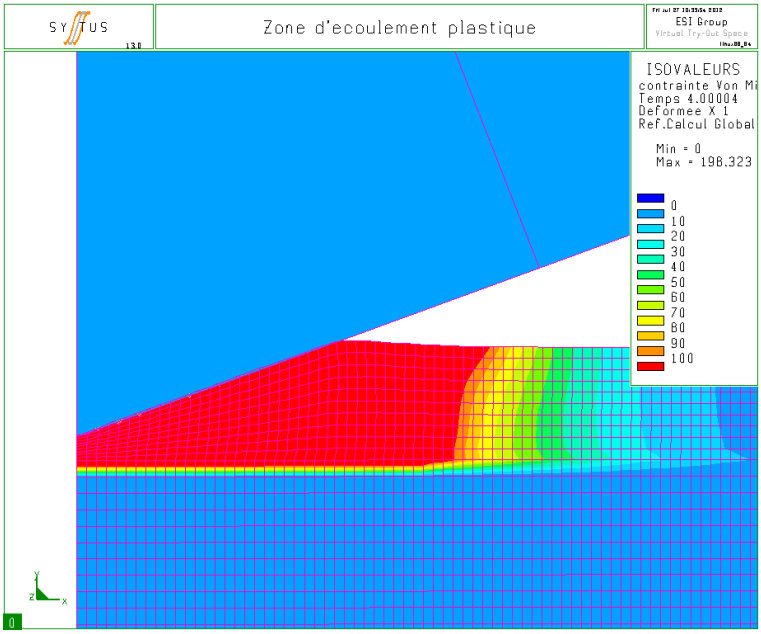


FIGURE 5.9 – Simulation numérique du contact entre un indenteur conique en diamant et une couche de PMMA d'épaisseur 2 µm. La hauteur de contact obtenue est supérieure à la pénétration.

Afin de valider l'hypothèse d'un mauvais calcul de la hauteur de contact, nous avons comparé

sur la figure 5.10 le rapport h_c/h obtenu par éléments finis avec le rapport calculé avec les modèles classiques, mais à partir des résultats expérimentaux. Pour calculer la hauteur de contact avec le modèle d'Oliver et Pharr simplifié, nous avons utilisé l'équation (5.24) et n'avons pas utilisé la fonction d'aire pour calculer le rayon de contact. Nous avons simplement ajouté la constante h_0 à l'équation (5.24) pour tenir compte du défaut de pointe. Le rapport h_c/h obtenu expérimentalement est constant en fonction du rapport a/t, comme observé sur les résultats présentés sur la figure 5.8. Pour des rapports $a/t < 0,2$, le rapport h_c/h obtenu avec les modèles est plus grand que celui déterminé par éléments finis. Sur cette gamme de pénétration, la pointe est enfoncée d'environ 70 nm. A cette profondeur, la pénétration est soumise aux incertitudes de mesure présentées dans le chapitre 1, il est donc plus difficile d'obtenir des valeurs de h_c précises. L'ensemble de ces résultats confirme que la hauteur de contact n'est pas correctement calculée avec les modèles classiques, et suit d'ailleurs la même évolution que le rapport h_c/h obtenu avec les modèles sur la figure 5.8. Cependant, cette erreur réalisée sur le calcul de la hauteur de contact ne justifie pas entièrement l'écart entre les résultats expérimentaux et numériques observés sur la figure 5.4.

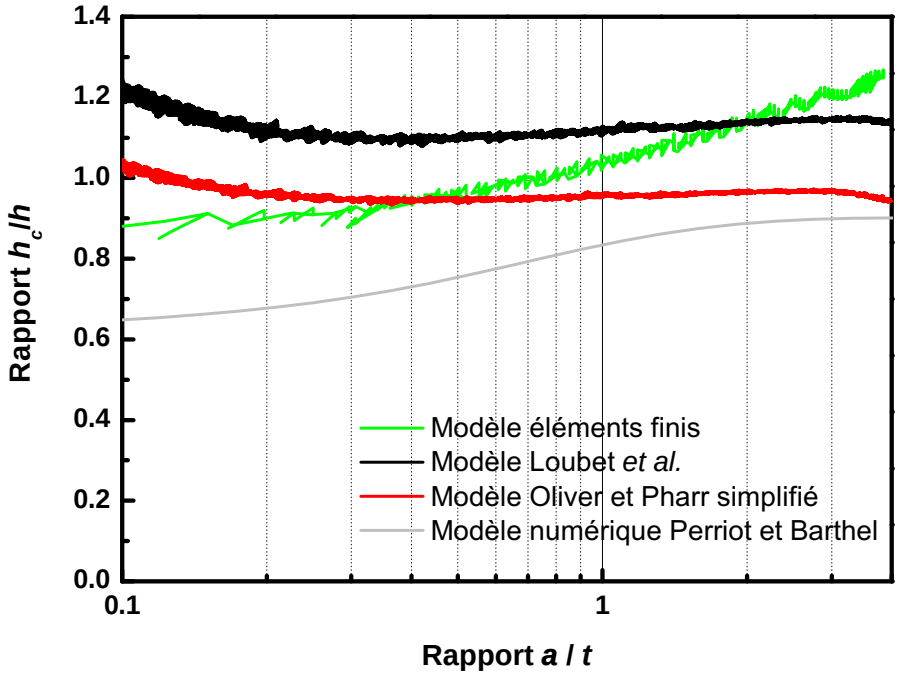


FIGURE 5.10 – Evolution du rapport h_c/h obtenu sur une couche de PMMA déposée sur un substrat de silicium, en fonction du rapport a/t. Comparaison entre les valeurs obtenues par éléments finis, celles obtenues avec les modèles classiques à partir des résultats expérimentaux obtenus sur la couche d'épaisseur 1914 nm, et celles obtenues avec le modèle numérique de Perriot et Barthel.

5.6.3 Calcul des propriétés mécaniques avec la méthode de la seconde harmonique

Sur la figure 5.11 est tracée l'évolution du module d'élasticité réduit équivalent E'^{*}_{eq} mesuré par la méthode de la seconde harmonique, en fonction du rapport a/t pour différentes épaisseurs de PMMA. Chaque courbe représente la moyenne des 10 indents réalisés sur chaque échantillon. Nous avons comparé ces valeurs expérimentales avec celles obtenues par le modèle de Bec *et al.*, l'équation et le modèle numérique de Perriot et Barthel, et les valeurs déterminées par simulation numérique.

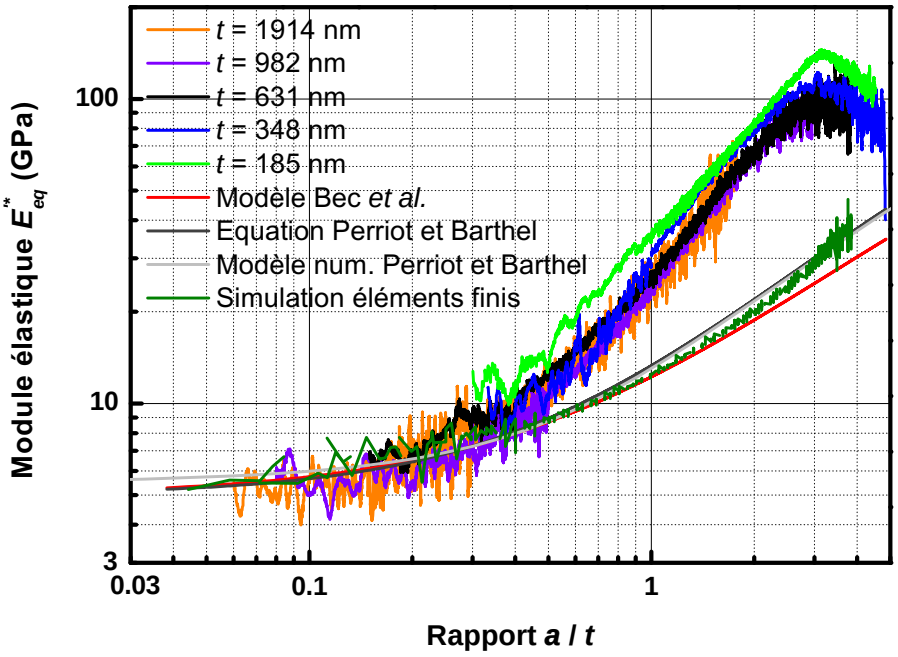


FIGURE 5.11 – Evolution du module d'élasticité équivalent mesuré avec la méthode de la seconde harmonique, en fonction du rapport a/t pour les essais réalisés sur les couches de PMMA déposées sur le substrat de silicium. Chaque courbe expérimentale représente une moyenne effectuée sur 10 indents. Comparaison avec le module calculé avec le modèle de Bec *et al.*, l'équation et le modèle numérique de Perriot et Barthel, et les résultats issus de la simulation numérique.

Premièrement, nous remarquons que chaque courbe expérimentale suit approximativement la même évolution, quelle que soit l'épaisseur de la couche, comme observé avec les résultats CSM. On observe seulement un décalage pour la courbe expérimentale obtenue sur l'échantillon de plus faible épaisseur de PMMA. Il est possible que l'épaisseur de couche mesurée par microscopie AFM ne soit pas correcte, car la courbe est simplement décalée sur la gauche. Lorsque $a/t < 0,5$, on constate une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux issus des modèles. De plus, pour

des rapports $a/t < 0,1$ les résultats sont plus précis que ceux de la figure 5.4. En revanche, comme pour les résultats CSM, pour des rapports a/t plus importants, le module d'élasticité équivalent expérimental augmente plus vite que celui obtenu par les modèles. Pour un rapport $a/t = 3$, le rapport entre les résultats expérimentaux et numériques est quasiment de 4. L'erreur est donc deux fois plus importante avec la technique de la seconde harmonique, qu'avec la technique CSM. Enfin, quelle que soit l'épaisseur de la couche, pour des rapports a/t supérieurs à 3, une valeur maximum est atteinte avant d'observer une chute du module d'élasticité équivalent.

Sur la figure 5.12 est tracée l'évolution de la dureté calculée avec la méthode de la seconde harmonique en fonction du rapport a/t pour différentes épaisseurs de PMMA. Comme précédemment, quelle que soit l'épaisseur de la couche de PMMA, les courbes suivent approximativement la même évolution. Aux très faibles rapports a/t, la dureté équivalente tend vers la valeur de la dureté du film, soit 0,18 GPa. La dureté est constante jusqu'à $a/t = 0,3$. En revanche, la dureté obtenue avec la méthode de la seconde harmonique reste constante pour une gamme de pénétration plus restreinte que la dureté obtenue avec la méthode CSM. La valeur maximum de dureté est atteinte pour $a/t = 2,5$ avec $H = 2$ GPa. La dureté diminue ensuite lorsque $a/t > 2,5$.

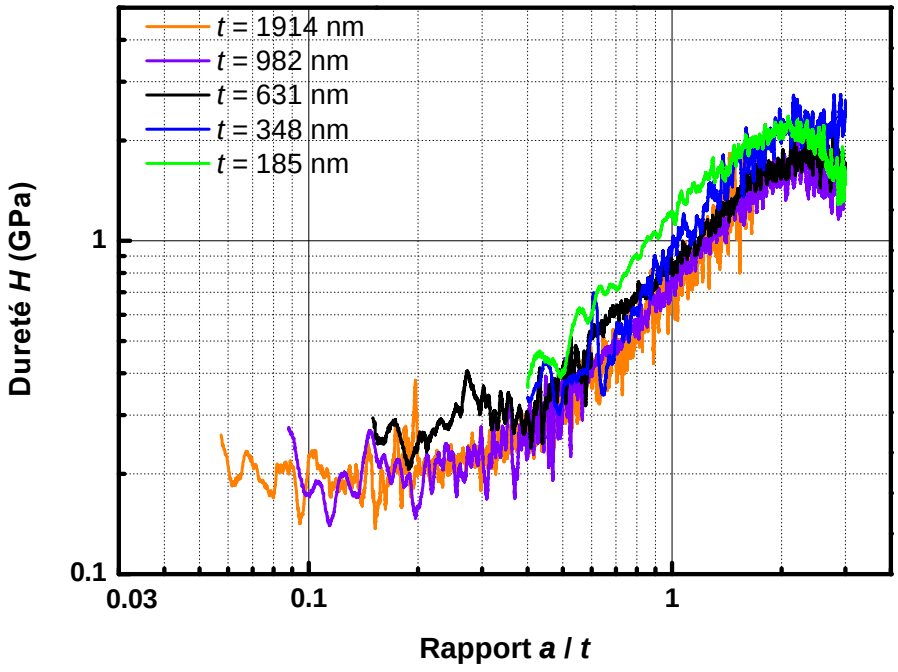


FIGURE 5.12 – Evolution de la dureté équivalente mesurée avec la méthode de la seconde harmonique en fonction du rapport a/t pour les essais réalisés sur les couches de PMMA déposées sur le substrat de silicium. Chaque courbe expérimentale représente une moyenne effectuée sur 10 indents.

5.6.3.1 Analyse des résultats : Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ par simulation numérique et par les modèles classiques

D'après les équations (5.15) et (5.17), le module élastique équivalent et la dureté déterminés à partir de la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique, dépendent de la hauteur de contact h_c. Par conséquent, d'après le paragraphe 5.6.2.2, une partie de l'erreur est causée par un mauvais calcul de la hauteur de contact. Mais cette hypothèse ne suffit pas pour expliquer l'écart total. Dans les équations (5.15) et (5.17), le module élastique équivalent et la dureté dépendent aussi du terme $\frac{dh_c}{dh}$, qui est calculé à partir de h_c et h. Or nous avons vu précédemment que la hauteur de contact n'est pas calculée correctement avec les modèles numériques classiques. Il est donc possible que $\frac{dh_c}{dh}$ soit aussi incorrect. Sur la figure 5.13 est tracée l'évolution de $\frac{dh_c}{dh}$ en fonction du rapport a/t, avec $\frac{dh_c}{dh}$ et a déterminés par éléments finis, et avec les modèles de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr utilisés sur les données issues de la simulation numérique. Ces résultats sont aussi comparés à ceux obtenus par le modèle numérique de Perriot et Barthel.

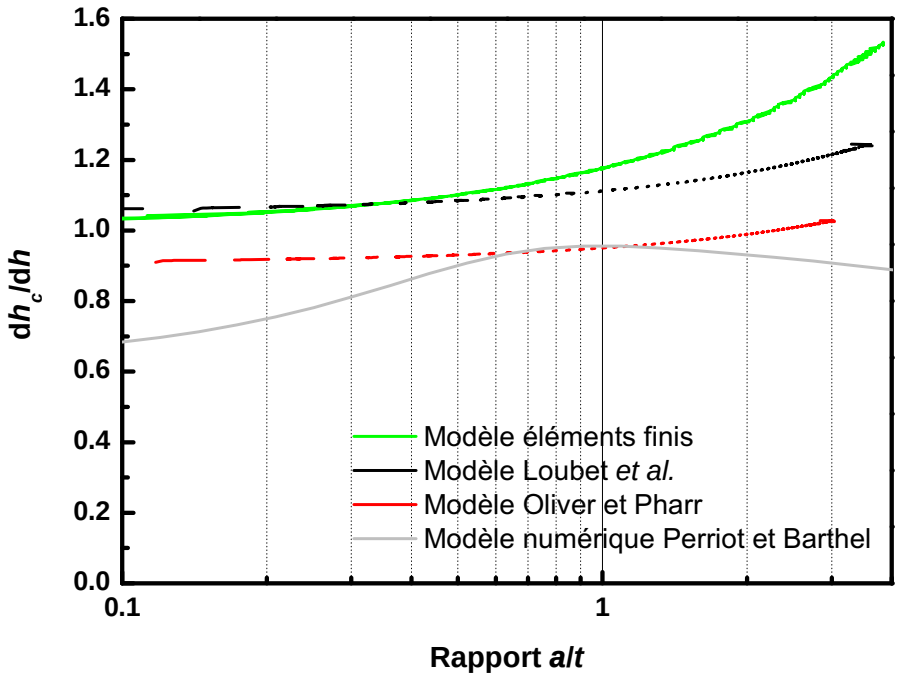


FIGURE 5.13 – Evolution de $\frac{dh_c}{dh}$ obtenu sur une couche de PMMA déposée sur un substrat de silicium, en fonction du rapport a/t. Comparaison entre les valeurs obtenues par éléments finis, celles calculées avec les modèles classiques à partir des résultats éléments finis, et celles issues du modèle numérique de Perriot et Barthel.

Le terme $\frac{dh_c}{dh}$ déterminé par éléments finis augmente en fonction de a/t, alors que $\frac{dh_c}{dh}$ calculé à partir des modèles reste constant jusqu'à $a/t = 1$, puis augmente légèrement. Comme observé sur

la figure 5.8, les résultats calculés à partir des modèles classiques sont différents de ceux obtenu par simulation numérique. Le terme $\frac{dh_c}{dh}$ obtenu avec la méthode d'Oliver et Pharr est inférieur, par contre celui obtenu avec le modèle de Loubet *et al.* coïncide avec les résultats déterminés par éléments finis jusqu'à $a/t = 0,4$. Le terme $\frac{dh_c}{dh}$ obtenu avec le modèle numérique de Perriot et Barthel est inférieur aux résultats issus de la simulation numérique pour la même raison que donnée dans le paragraphe 5.6.2.2. Ceci explique en partie pourquoi, pour les grands enfoncements, les résultats mesurés avec la méthode de la seconde harmonique sont encore plus éloignés des résultats numériques que la méthode CSM, car les équations (5.15) et (5.17) dépendent de la hauteur de contact, mais aussi de $\frac{dh_c}{dh}$. Nous sommes confrontés à une double erreur sur le calcul des propriétés mécaniques avec cette technique.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons tracé sur la figure 5.14 l'évolution de $\frac{dh_c}{dh}$ déterminé à partir des résultats expérimentaux, avec les modèles de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr modifié, en fonction de a/t. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par éléments finis.

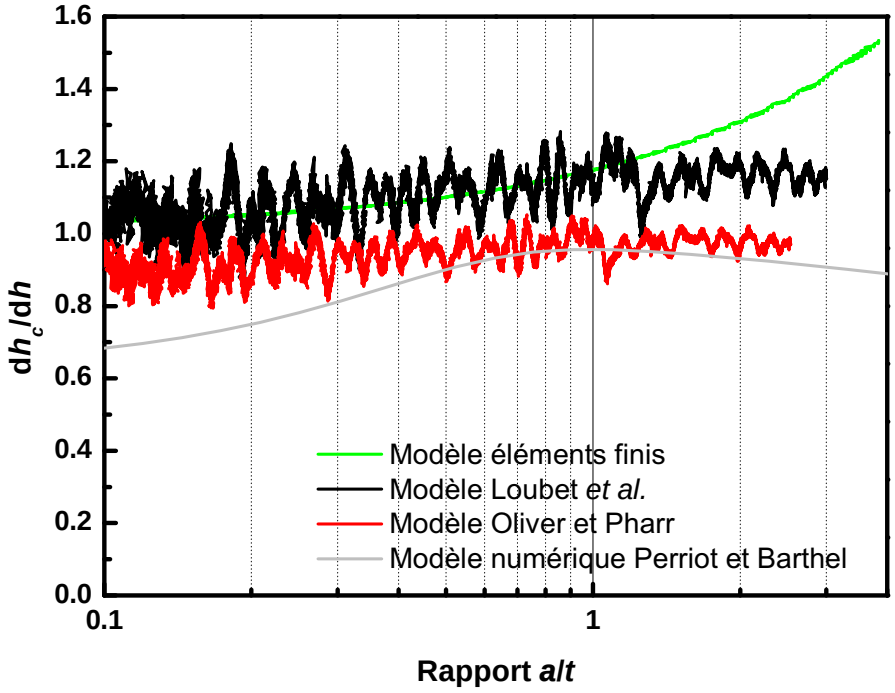


FIGURE 5.14 – Evolution $\frac{dh_c}{dh}$ obtenu sur une couche de PMMA déposée sur un substrat de silicium, en fonction du rapport a/t. Comparaison entre les valeurs obtenues par éléments finis, celles calculées avec les modèles classiques à partir des résultats expérimentaux sur la couche d'épaisseur 1914 nm, et celles issues du modèle numérique de Perriot et Barthel.

Les valeurs de $\frac{dh_c}{dh}$ calculées avec les modèles de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr modifié, sont constantes en fonction a/t, ce qui n'est pas le cas de $\frac{dh_c}{dh}$ issu de la simulation numérique. Les

résultats déterminés avec le modèle de Loubet *et al.* semblent cependant suivre la même évolution que ceux obtenus par simulation numérique sur un intervalle de a/t plus large que sur la figure 5.13. Comme observé sur la figure 5.13, $\frac{dh_c}{dh}$ déterminé avec le modèle d'Oliver et Pharr modifié et le modèle numérique de Perriot et Barthel reste inférieur à $\frac{dh_c}{dh}$ obtenu par éléments finis.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode de la seconde harmonique et la technique de mesure par CSM pour déterminer les propriétés mécaniques des couches minces de PMMA déposées sur un substrat de silicium. Les expressions numériques des propriétés mécaniques issues de la méthode de la seconde harmonique, présentées dans le chapitre 3, ont été modifiées pour tenir compte de la variation du module d'élasticité équivalent en fonction de la pénétration, en utilisant notamment des modèles issus de la littérature. Les essais expérimentaux ont montré que le module d'élasticité réduit équivalent mesuré expérimentalement avec la technique CSM classique varie de la même manière que le module calculé avec les modèles numériques, lorsque le rapport a/t est inférieur à 1. Avec la méthode de la seconde harmonique, les courbes obtenues sont similaires aux courbes calculées avec les modèles numériques pour des rapports a/t inférieurs à 0,4. Les propriétés mesurées avec la méthode de la seconde harmonique sont par ailleurs plus précises pour les très faibles pénétrations que celles obtenues avec la méthode CSM classique. Pour des rapports a/t plus grands, les résultats expérimentaux sont différents des résultats numériques. L'erreur est jusqu'à deux fois plus importante avec la méthode de la seconde harmonique. Les résultats obtenus par éléments finis ont permis de montrer que les modèles classiques utilisés pour calculer h_c ne sont valables que pour des rapports $a/t < 1$, ce qui peut expliquer l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques pour les grands enfoncements. D'autre part, le terme $\frac{dh_c}{dh}$, nécessaire pour la technique de la seconde harmonique, n'est utilisable si $a/t < 0,4$, d'où une deuxième cause d'erreur qui s'ajoute à la précédente lorsqu'on considère les résultats obtenus avec la méthode de la seconde harmonique. Ainsi, sans une mesure correcte de la hauteur de contact réelle, il est difficile de calculer correctement les propriétés mécaniques des matériaux revêtus expérimentalement. Cependant cette erreur sur le calcul de la hauteur de contact et de $\frac{dh_c}{dh}$ ne suffit pas pour expliquer totalement l'écart entre les résultats expérimentaux et numériques. Un phénomène lié à la physique du matériau comme par exemple une mise en pression de la couche entre l'indenteur et le substrat est possible. Une perspective à ce travail serait de tenir compte de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés mécaniques du PMMA dans la simulation numérique, et comparer le module d'élasticité calculé avec celui obtenu expérimentalement.

Chapitre 6

Mesure des propriétés mécaniques avec l'utilisation de $\frac{dh_c}{dh}$

6.1 Introduction

Le nano-indenteur XP® permettant de réaliser des essais à haute température possède de moins bonnes résolutions en force et en déplacement que le nano-indenteur SA2®, ce qui empêche une mesure correcte de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement avec cet appareil. Dans ce chapitre est présentée une autre technique de mesure des propriétés mécaniques des matériaux par nano-indentation, basée sur la dérivée de la hauteur de contact en fonction de la pénétration. Celle-ci ne dépend pas directement de la mesure du déplacement, ce qui la rend moins sensible à la dérive thermique, et aux autres incertitudes liées à la mesure du déplacement. Dans la première partie du chapitre, nous présentons comment calculer $\frac{dh_c}{dh}$, ainsi que les expressions des propriétés mécaniques obtenues avec cette technique. Ensuite, nous montrons expérimentalement que cette méthode permet de calculer les propriétés des matériaux de façon plus précise que la méthode classique sur les échantillons à forte rugosité. Enfin, dans la dernière partie, cette technique est appliquée aux essais à haute température sur des échantillons de silice et de PMMA.

6.2 Calcul de la dérivée de la hauteur de contact en fonction de l'enfoncement : application à la caractérisation d'échantillons rugueux

6.2.1 Introduction

La mesure des propriétés mécaniques par nano-indentation nécessite que la surface à indenter possède une faible rugosité. Lorsque la rugosité de l'échantillon est importante, le calcul de l'aire

de contact projetée peut être erroné, ce qui rend le calcul des propriétés mécaniques moins précis, entraînant des écarts-types beaucoup plus importants sur les propriétés mesurées à faible pénétration [106, 107]. Certains auteurs ont montré, lorsqu'il y a plusieurs aspérités dans le contact, que ces erreurs proviennent principalement la mesure du déplacement [108, 111], entraînant une surestimation de l'aire de contact projetée, et donc une sous-estimation des propriétés mécaniques. Afin de diminuer l'effet de la rugosité sur la mesure du déplacement, il est recommandé d'effectuer des tests à forte pénétration [109, 110], afin que la hauteur des aspérités soit négligeable devant l'enfoncement de l'indenteur. Il est aussi possible d'effectuer un polissage de l'échantillon. Cependant, pour les matériaux écrouissables, le polissage mécanique peut entraîner un durcissement de la pièce en surface. D'autres auteurs ont une approche différente et proposent d'apporter des corrections au calcul de la dureté, afin de tenir compte de la rugosité de surface [113, 112]. Cependant ces méthodes sont assez compliquées à utiliser.

Nous proposons dans cette partie une méthode très simple pour diminuer l'effet de la rugosité sur la mesure des propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation. Cette méthode repose sur le calcul de la dérivée de la hauteur de contact en fonction de la pénétration. Cette technique n'utilise pas la valeur de la hauteur de contact mais sa dérivée. Ceci permet de s'affranchir d'une détection précise du point de contact et du calcul du défaut de pointe, et de diminuer l'effet de la rugosité dans nos calculs. Dans la première partie, nous expliquons comment calculer la dérivée de la hauteur de contact par rapport à la pénétration. Ensuite, nous expliquons la démarche expérimentale. Enfin, cette méthode est appliquée à trois échantillons : deux échantillons possédant une très faible rugosité afin de valider la méthode (silice et PMMA) et un échantillon possédant une forte rugosité (aluminium anodisé).

6.2.2 Expression de la dureté et du module d'élasticité en fonction de $\frac{dh_c}{dh}$

Dans le paragraphe 3.2.2 du chapitre 3, nous avons établi avec le modèle de Loubet *et al.* une nouvelle expression de la hauteur de contact [22, 101]. Celle-ci est définie par l'équation (3.7). Cette équation dépend de la géométrie de l'indenteur, de la constante α, de la pénétration h, du défaut de pointe h_0, et du rapport $H/E_c'^*$. A partir de cette équation, si le rapport $H/E_c'^*$ est constant, alors sa dérivée est simplement une constante donnée par l'équation (3.8). Cette constante peut être déterminée en traçant la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un matériau homogène, puis en déterminant la pente de la courbe tracée. Etant donné que nous pouvons déterminer graphiquement $\frac{dh_c}{dh}$, que le demi-angle au sommet de l'indenteur et α sont connus, il est alors possible de calculer le rapport $H/E_c'^*$ par l'équation suivante :

$$\frac{H}{E_c'^*} = \frac{2\left(\frac{\alpha}{\frac{dh_c}{dh}} - 1\right)}{\alpha\pi\tan(\theta)} \tag{6.1}$$

Pour calculer $E_c'^*$, nous utilisons l'équation (2.7). Celle-ci dépend du rapport $H/E_c'^{*2}$, or le rapport $H/E_c'^*$ est connu. Le module d'élasticité réduit de contact est donc donné par l'équation suivante :

$$E_c'^* = \frac{\pi S^2}{4P}\frac{H}{E_c'^*} \tag{6.2}$$

Le module d'élasticité réduit du matériau est ensuite calculé à l'aide de l'équation (1.5). Nous en déduisons ensuite la dureté H par l'équation suivante :

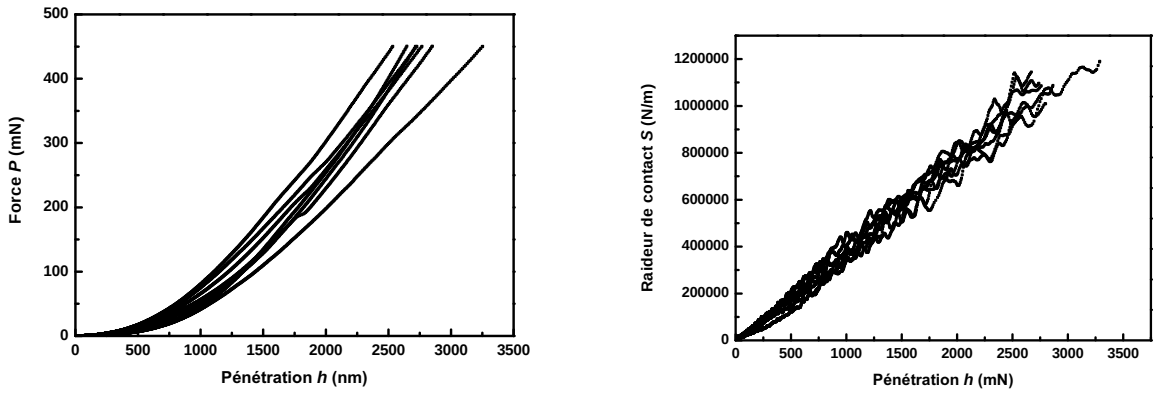
$$H = \frac{4PE_c'^{*2}}{\pi S^2} \tag{6.3}$$

Ainsi, à partir d'une simple régression linéaire de courbe, il est possible de calculer le module d'élasticité du matériau et sa dureté. Ces équations ne sont cependant valables que dans le cas où le rapport $H/E_c'^*$ est constant en fonction de la pénétration. Cette technique, en plus de sa simplicité, possède plusieurs avantages. Etant donné que nous n'utilisons pas le déplacement, mais sa dérivée, la précision de la détection du point de contact n'a qu'une influence négligeable sur la mesure. De plus, le fait de dériver la hauteur de contact en fonction de la pénétration permet de supprimer la constante h_0 de l'équation (3.6). Il n'est donc plus nécessaire de calculer cette grandeur, qui perturbe fortement la précision des résultats pour les faibles pénétrations (voir paragraphe 1.7.3.2). Enfin, nous allons montrer que cette technique permet de diminuer l'effet de la rugosité sur les résultats. Dans le paragraphe suivant, des essais expérimentaux analysés avec cette méthode sont présentés.

6.2.3 Expérimentation

6.2.3.1 Echantillons testés

Nous avons testé cette méthode sur un échantillon de silice et un échantillon de PMMA. Les caractéristiques de ces échantillons et leur préparation ont déjà été décrites dans le chapitre 4. Ces deux échantillons vont nous permettre de valider la méthode pour les matériaux à surface lisse. Enfin, nous avons testé cette méthode sur un échantillon d'aluminium ayant subi une anodisation sulfurique qui consiste, par voie électrolytique, à former en surface une couche d'alumine. Sur notre échantillon, cette couche est de 10 µm +/- 2 µm. Ce procédé améliore la tenue à l'usure et au frottement de l'échantillon, et crée une rugosité assez importante. Il en résulte une forte dispersion sur les courbes force-pénétration notamment (figures 6.1.a) et b)). En effectuant des mesures de rugosité par interférométrie sur trois surfaces de 1 mm^2, nous obtenons en effet une rugosité moyenne Ra = 1,7 µm. Le processus de collage et le nettoyage de l'échantillon sont identiques à ce qui est réalisé sur la silice et le PMMA.



a) b)

FIGURE 6.1 – a) Courbes force - pénétration pour 8 indents réalisés sur un échantillon d'aluminium anodisé. b) Evolution de la raideur de contact S en fonction de la pénétration h pour 8 indents réalisés sur un échantillon d'aluminium anodisé. La partie décharge n'est pas représentée pour une meilleure lisibilité.

6.2.3.2 Nano-indenteur utilisé

Nous avons utilisé le nano-indenteur SA2® pour caractériser les échantillons de silice et de PMMA. Les caractéristiques de ce nano-indenteur sont mentionnées dans le paragraphe 4.2.2 du chapitre 4. Pour l'échantillon aluminium anodisé, nous avons utilisé le nano-indenteur XP®. Les caractéristiques de ce nano-indenteur sont mentionnées dans le paragraphe 2.4.1.1 du chapitre 2. Nous utilisons ce nano-indenteur car le SA2 est limité à une charge de 10 mN et il est nécessaire d'indenter à une charge plus importante afin que la pénétration ne soit pas négligeable devant les aspérités. La pointe Berkovich du nano-indenteur XP® possède une hauteur équivalente du défaut de pointe d'environ $h_0 = 15\,nm$.

6.2.3.3 Procédure expérimentale

La détection de la surface ainsi que la phase d'approche sont identiques à celles décrites dans le paragraphe 4.2.3.1 du chapitre 4. Lors de l'essai d'indentation, nous appliquons une vitesse de déformation constante avec $\dot{P}/P = 0,03\,s^{-1}$ pour la silice et l'aluminium anodisé, et $\dot{P}/P = 0,005\,s^{-1}$ pour le PMMA. L'amplitude d'oscillation est de $h_1 = 1\,nm$ pour tous les échantillons. Nous appliquons une force maximum de 10 mN pour la silice et le PMMA, alors que la charge maximum sur l'échantillon d'aluminium anodisé est de 450 mN. La fréquence d'oscillation est de 75 Hz pour l'échantillon de silice, 31 Hz pour l'échantillon de PMMA, et de 32 Hz pour l'échantillon d'aluminium. Nous réalisons une dizaine d'indents sur chaque échantillon. La méthode du double cycle charge décharge est utilisée afin de corriger la dérive thermique. L'ensemble des paramètres expérimentaux sont répertoriés dans le tableau 6.1.

Paramètres expérimentaux	**Silice**	**PMMA**	**Aluminium anodisé**
Ra (nm)	0,38	1,36	1700
P_t (mN)	10	10	450
h_1 (nm)	1	1	1
$\dot{P}/P$ (s^{-1})	0,03	0,005	0,03
f (Hz)	75	31	32
Nombre d'indents effectués	10	10	8

Tableau 6.1 – Tableau récapitulatif de l'ensemble des caractéristiques de chaque échantillon et des paramètres expérimentaux.

6.2.4 Résultats et interprétation

6.2.4.1 Domaine de validité de la méthode

Comme expliqué dans le paragraphe 6.2.2, cette méthode n'est valide que dans le cas où le rapport $H/E_c'^*$ est constant en fonction de la pénétration. Nous pouvons déterminer le domaine de validité en traçant le rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h. En effet, d'après l'équation (2.7), le rapport P/S^2 est fonction de $H/E_c'^{*2}$. Par conséquent, si le module d'élasticité réduit de contact $E_c'^*$ et la dureté H sont constants en fonction de la pénétration, ce qui est le cas pour la silice et le PMMA, alors le rapport P/S^2 est constant en fonction de la pénétration.

Silice

Sur la figure 6.2 est tracée l'évolution du rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h pour un test réalisé sur l'échantillon de silice. La courbe représente une moyenne effectuée sur 10 indents. Le rapport P/S^2 est constant dès $h_j = 50\,nm$ environ. Nous pouvons donc appliquer la méthode sur cette gamme de pénétrations. Pour des enfoncements inférieurs, ce rapport n'est plus constant au cause de l'imperfection géométrique de la pointe.

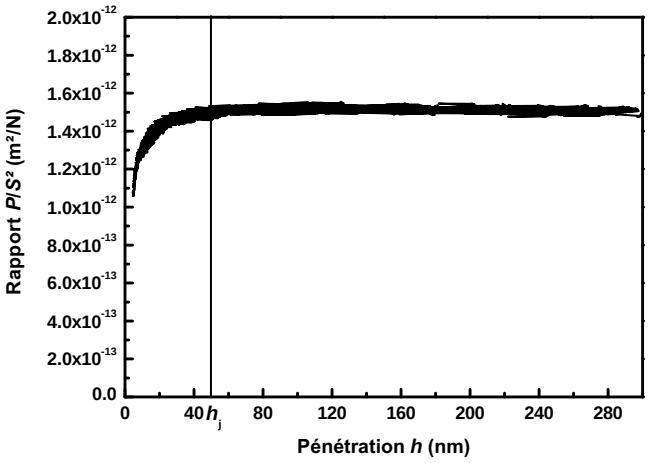


FIGURE 6.2 – Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h sur un échantillon de silice. La courbe tracée représente une moyenne effectuée sur 10 indents.

PMMA

Sur la figure 6.3 est tracée l'évolution du rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h pour un test effectué sur l'échantillon de PMMA. La courbe représente une moyenne effectuée sur 10 indents. Nous pouvons observer que le rapport P/S^2 est constant à partir de $h_j = 50$ nm. Nous ne pourrons pas appliquer la méthode pour des pénétrations plus faibles pour les mêmes raisons que l'essai sur la silice.

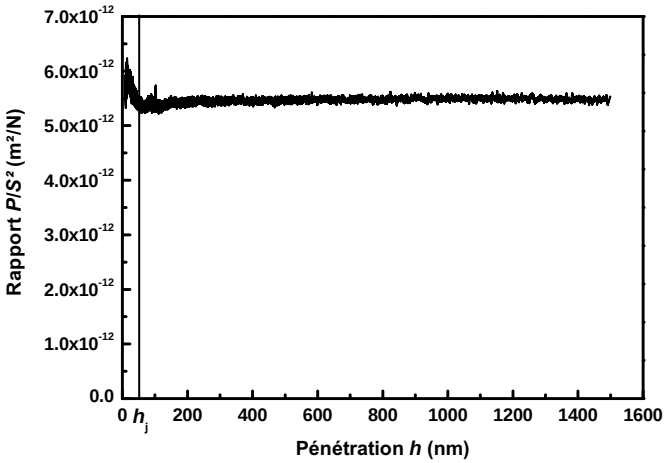


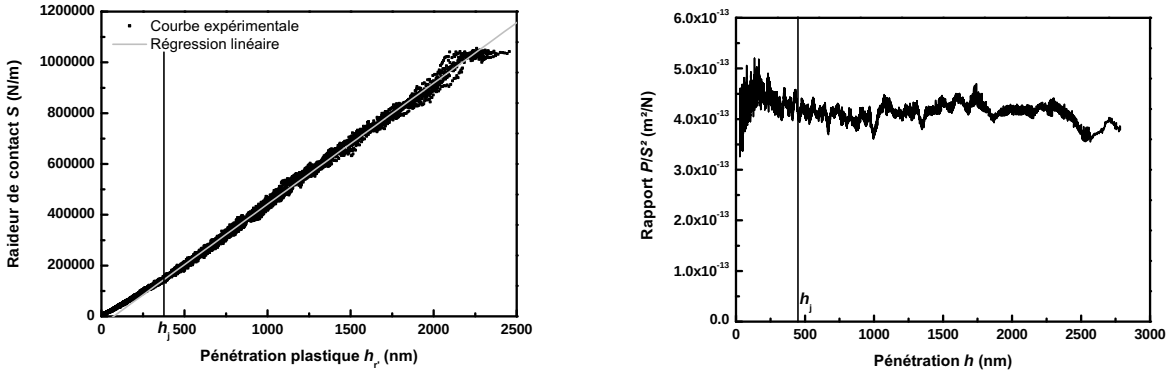
FIGURE 6.3 – Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h sur un échantillon de PMMA. La courbe tracée représente une moyenne effectuée sur 10 indents.

Aluminium anodisé

Pour déterminer le domaine de validité de la méthode, il est d'abord nécessaire de savoir si le module d'élasticité est constant en fonction de l'enfoncement. En effet, si le module d'élasticité est constant en fonction de la pénétration, alors le rapport P/S^2 ne peut varier que si H varie. Sur la figure 6.4.a) est tracée l'évolution de la raideur de contact S en fonction de l'enfoncement plastique $h_{r'}$. En utilisant les équations (1.21) et (3.2), la raideur de contact est liée à $h_{r'}$ par l'équation suivante :

$$S = 2E_c^{'*} \tan(\theta)\, \alpha h_{r'} \tag{6.4}$$

Ainsi, si le module d'élasticité réduit est constant en fonction de l'enfoncement plastique, alors la courbe tracée est sensée être linéaire, ce qui est le cas à partir de $h_{r'} = 370\,nm$, ce qui correspond à une pénétration de $h = 450$ nm. Sur la figure 6.4.b) est tracée l'évolution du rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h pour un test effectué sur l'échantillon d'aluminium. La courbe représente une moyenne effectuée sur 8 indents. Le rapport P/S^2 est constant dès $h = 450$ nm environ, comme obtenu sur la figure 6.4.a). Sur ces deux graphes, la précision des résultats est moins bonne que sur les deux échantillons précédents. Ceci est dû à l'appareillage qui est moins performant que le nano-indenteur SA2®, mais aussi à la rugosité de l'échantillon, qui influe sur la valeur de la raideur de contact.



a) b)

FIGURE 6.4 – a) Evolution de la raideur de contact S en fonction de la pénétration plastique $h_{r'}$. La courbe expérimentale représente une moyenne effectuée sur 8 indents. Une extrapolation linéaire de la courbe montre à partir de quelle pénétration la raideur est proportionnelle à l'enfoncement plastique. b) Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la pénétration h sur un échantillon d'aluminium anodisé. La courbe tracée représente une moyenne effectuée sur 8 indents.

6.2.4.2 Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$

Silice

Sur la figure 6.5 est tracée l'évolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un indent réalisé sur l'échantillon de silice. Nous avons observé dans le paragraphe précédent

que le domaine de validité de la méthode commençait pour $h_j = 50$ nm. En effectuant une régression linéaire à partir de cet enfoncement, nous obtenons ainsi la pente de la courbe nous donnant $\frac{dh_c}{dh}$. La valeur moyenne obtenue sur les dix indents est de $\frac{dh_c}{dh} = 0,711$. Sur la figure 6.5.b), pour des pénétrations inférieures à 30 nm, la régression linéaire ne correspond plus avec la courbe expérimentale. Ceci est causé par l'imperfection géométrique du bout de la pointe et a été expliqué dans le paragraphe 4.3.1.

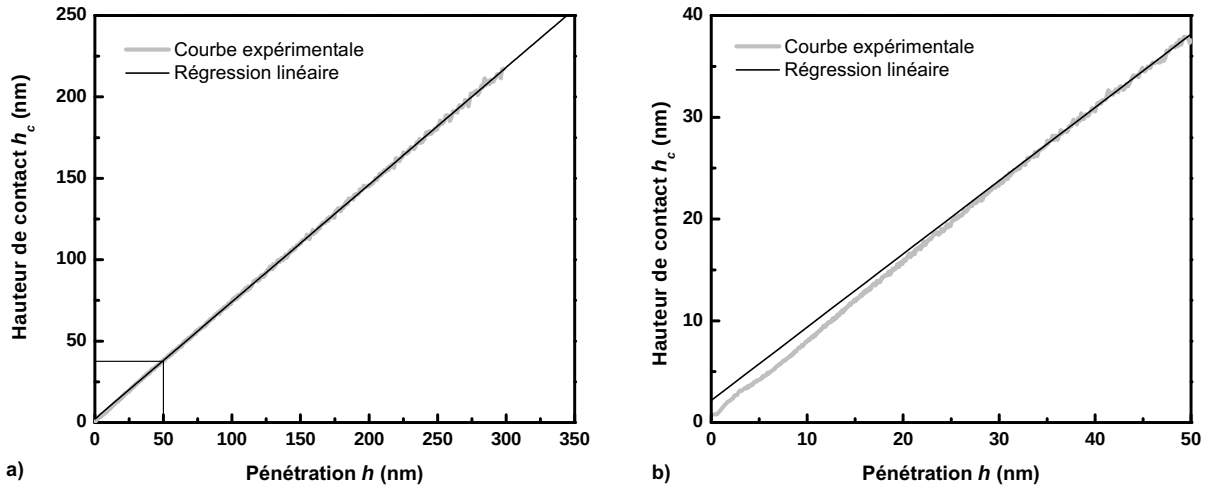


FIGURE 6.5 – Evolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un indent réalisé sur un échantillon de silice. Courbe expérimentale et régression linéaire. a) Graphique global et b) zoom pour les faibles pénétrations.

PMMA Sur la figure 6.6 est tracée l'évolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un indent effectué sur l'échantillon de PMMA. Nous avons effectué une régression linéaire à partir de $h_j = 50$ nm. Celle-ci est confondue avec la courbe expérimentale, y compris pour les très faibles pénétrations. Nous obtenons pour le PMMA $\frac{dh_c}{dh} = 1,012$.

Aluminium anodisé

Sur la figure 6.7 est tracée l'évolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un indent effectué sur l'aluminium anodisé. La courbe expérimentale est linéaire, ce qui nous permet d'obtenir facilement la pente de la courbe. Nous obtenons pour l'aluminium anodisé $\frac{dh_c}{dh} = 1$.

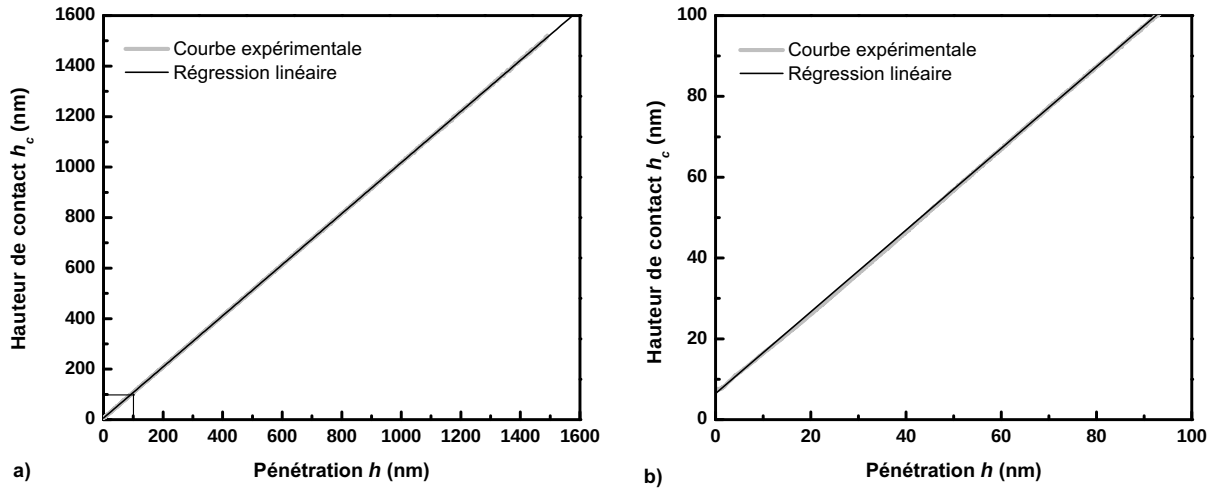


FIGURE 6.6 – Evolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un indent réalisé sur un échantillon de PMMA. Courbe expérimentale et régression linéaire. a) Graphique global et b) zoom pour les faibles pénétrations.

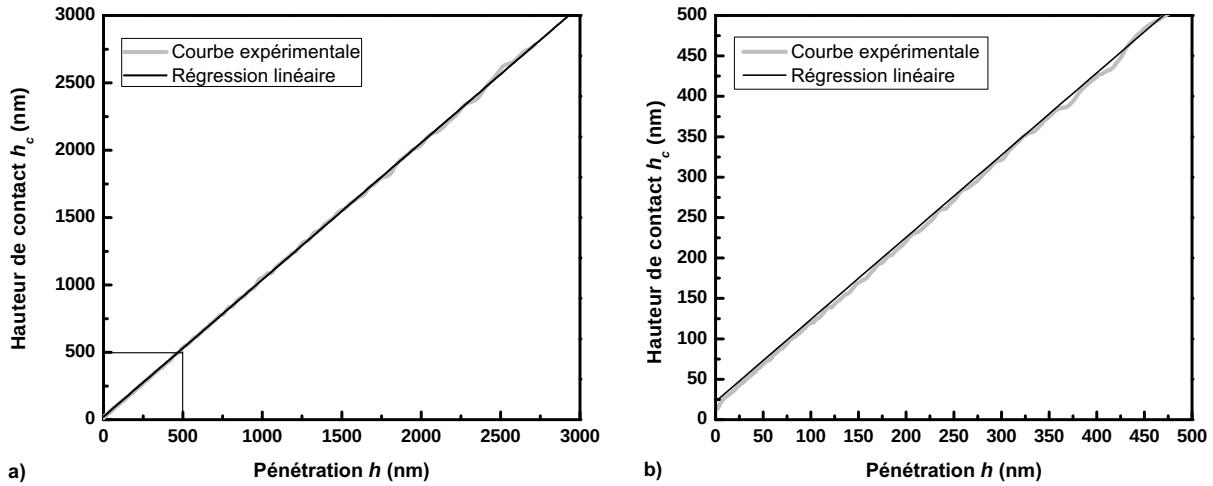


FIGURE 6.7 – Evolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h pour un indent réalisé sur un échantillon d'aluminium anodisé. Courbe expérimentale et régression linéaire. a) Graphique global et b) zoom pour les faibles pénétrations.

Sur le tableau 6.2 sont répertoriées les valeurs moyennes de $\frac{dh_c}{dh}$ pour chaque matériau avec leurs écart-types. Les écart-types obtenus sont assez faibles. Pour l'échantillon d'aluminium anodisé,

l'écart-type est plus élevé à cause de la rugosité de l'échantillon qui affecte la hauteur de contact calculée.

Echantillons	dh_c/dh moyen	Ecart-type
Silice	0,711	0,003
PMMA	1,012	0,001
Aluminium anodisé	1,000	0,014

Tableau 6.2 – Récapitulatif des valeurs moyennes et des écart-types obtenus lors du calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ pour la silice, la PMMA, et l'aluminium anodisé.

6.2.4.3 Calcul des propriétés mécaniques

Silice

Sur la figure 6.8 est tracée l'évolution du module d'élasticité réduit E'^* et de la dureté H de la silice en fonction de la pénétration h. Nous avons calculé les propriétés mécaniques avec la méthode CSM classique et avec le calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ où nous avons utilisé la valeur moyenne de $\frac{dh_c}{dh}$ du tableau 6.2. Chaque courbe représente une moyenne effectuée sur 10 indents.

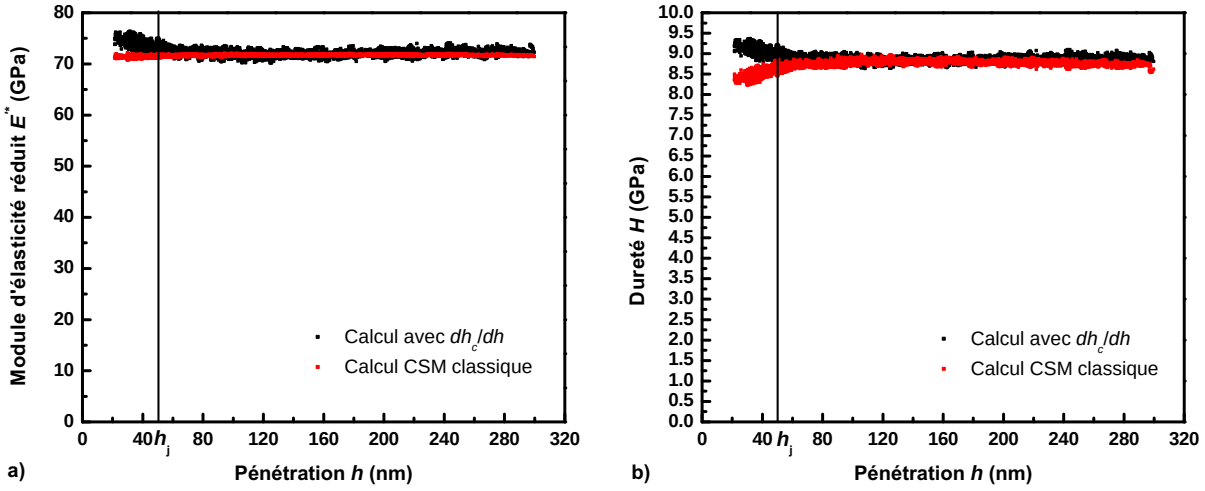


FIGURE 6.8 – Evolution du module d'élasticité E'^* réduit (a) et de la dureté H (b) de la silice en fonction de la pénétration h : comparaison entre les résultats obtenus par la méthode CSM et ceux déterminés par la méthode utilisant $\frac{dh_c}{dh}$.

Nous observons une très bonne corrélation entre les deux méthodes. Le calcul des propriétés mécaniques avec $\frac{dh_c}{dh}$ est correct à partir de $h = 50$ nm. Pour des pénétrations plus faibles le module calculé classiquement commence à diminuer, alors que celui obtenu avec $\frac{dh_c}{dh}$ augmente. Ceci montre

bien les limites de la méthode. Les valeurs de module d'élasticité réduit et de dureté obtenues avec les deux techniques sont conformes à ce que nous avons obtenu au chapitre 4.

PMMA

Sur la figure 6.9 est tracée l'évolution du module d'élasticité réduit E'^* et de la dureté H du PMMA en fonction de la pénétration h, calculées avec les deux méthodes. Chaque courbe représente une moyenne effectuée sur 10 indents. Pour calculer ces propriétés, nous avons utilisé la valeur moyenne de $\frac{dh_c}{dh}$ du tableau 6.2. Sur ces graphes, nous obtenons une très bonne corrélation des résultats calculés avec les deux méthodes. Pour les enfoncements inférieurs à 100 nm, les résultats deviennent différents mais cela reste acceptable car les écarts ne dépassent pas 5 %. On peut d'ailleurs noter que la précision est meilleure avec la technique utilisant $\frac{dh_c}{dh}$, ceci étant dû au fait que la méthode est beaucoup moins sensible à la détection du point de contact et au calcul de la hauteur équivalente du défaut de pointe, plus délicats à identifier sur les matériaux polymères. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont identiques à ceux présentés au chapitre 4.

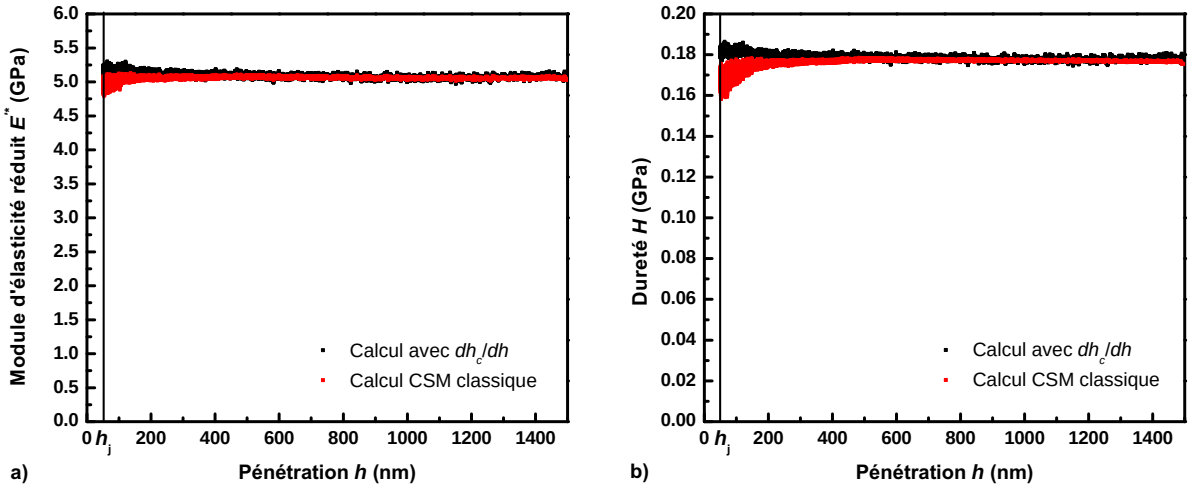


FIGURE 6.9 – a) Evolution du module d'élasticité E'^* réduit (a) et de la dureté H (b) du PMMA en fonction de la pénétration h : comparaison entre les résultats obtenus par la méthode CSM et ceux déterminés par la méthode utilisant $\frac{dh_c}{dh}$.

Aluminium anodisé

Sur les figures 6.10 et 6.11 est tracée l'évolution du module d'élasticité E'^* et de la dureté H de l'aluminium anodisé en fonction de la pénétration h. Pour plus de clarté, nous avons tracé les dix courbes sans faire la moyenne. Pour calculer ces propriétés, nous avons utilisé la valeur moyenne de $\frac{dh_c}{dh}$ du tableau 6.2. Sur la figure 6.10, on peut constater une bonne corrélation entre le module

d'élasticité réduit obtenu de manière classique et celui obtenu avec $\frac{dh_c}{dh}$ pour des enfoncements supérieurs à 1 µm, où le module d'élasticité réduit est de 75 GPa environ. Pour des enfoncements plus faibles, le module d'élasticité réduit obtenu avec la méthode CSM classique diminue. Celui-ci est de 60 GPa environ à $h = 100$ nm. Cette baisse du module d'élasticité peut être attribuée à la rugosité de l'échantillon, affectant le calcul de l'aire de contact projetée et donc le module d'élasticité réduit [108]. Avec la méthode utilisant $\frac{dh_c}{dh}$, le module reste constant pour les faibles pénétrations. Cependant, la méthode n'est utilisable ici qu'à partir de $h = 450$ nm

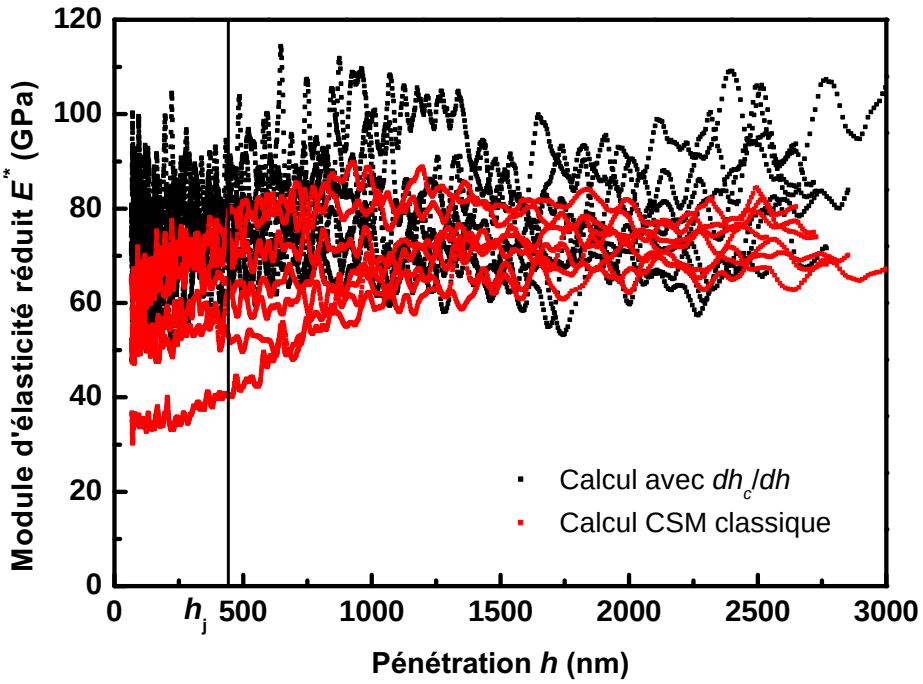


FIGURE 6.10 – Evolution du module d'élasticité réduit E'^* de l'aluminium anodisé en fonction de la pénétration h : comparaison entre les résultats obtenus par la méthode CSM et ceux déterminés par la méthode utilisant $\frac{dh_c}{dh}$.

Sur la figure 6.11, la dureté obtenue avec les deux méthodes est similaire pour des pénétrations supérieures à 1 µm. La dureté est de 2,7 GPa environ. Les résultats sont cependant plus précis avec la méthode utilisant $\frac{dh_c}{dh}$. Avec cette technique, on observe une faible diminution de la dureté, atteignant 2,5 GPa pour les faibles pénétrations. Avec la méthode classique, la dureté diminue plus fortement. De plus, il est plus difficile de donner une valeur précise de cette dureté car celle-ci varie entre 0,7 et 2,2 GPa. Nous constatons ici tout l'avantage de cette nouvelle technique. Le calcul classique nécessite de connaître la valeur de la hauteur de contact h_c pour que les résultats soient corrects, ce qui est difficile à obtenir pour les matériaux rugueux. L'avantage majeur de la nouvelle technique réside dans le fait que nous n'utilisons pas la valeur de h_c, mais sa dérivée. L'erreur est

donc largement atténuée. De plus, comme nous avons pu l'observer avec la figure 6.7, le calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ est très précis. Cette technique est donc très intéressante pour la caractérisation mécanique des échantillons rugueux aux faibles enfoncements.

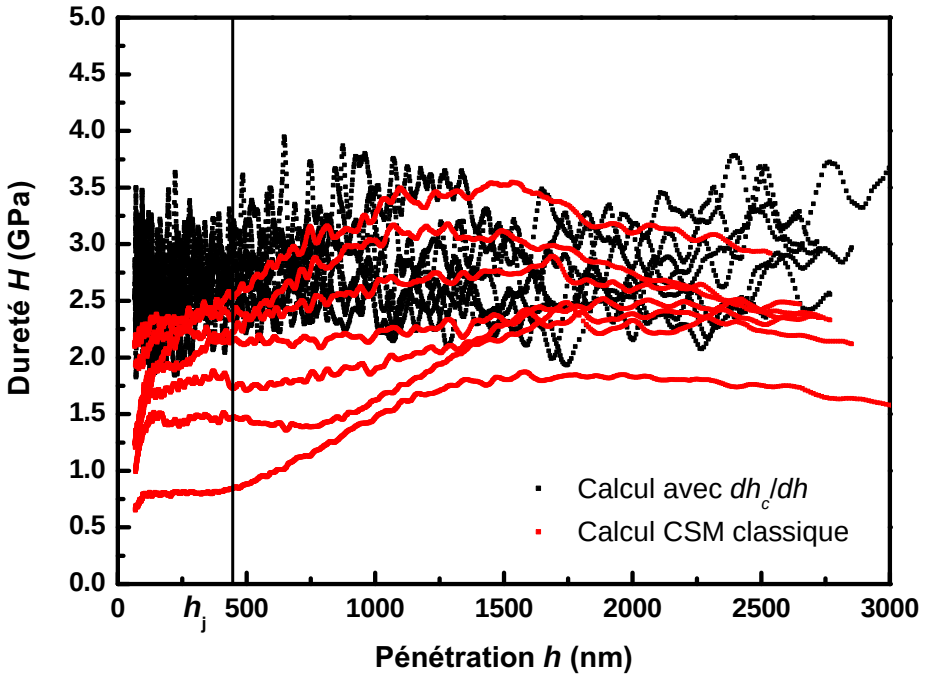


FIGURE 6.11 – Evolution de la dureté H de l'aluminium anodisé en fonction de la pénétration h : comparaison entre les résultats obtenus par la méthode CSM et ceux déterminés par la méthode utilisant $\frac{dh_c}{dh}$.

6.2.5 Limitations de la technique

Nous avons montré que cette nouvelle technique, très simple d'utilisation, permet d'améliorer la qualité des résultats obtenus par nano-indentation pour les échantillons rugueux. Cependant, nous ne pouvons pas utiliser cette technique sur tous les matériaux. Premièrement, elle n'est valable que pour les matériaux pour lesquels le rapport $H/E_c^{'*}$ est constant en fonction de la pénétration. Enfin, la seconde limite de cette technique est la rugosité de l'échantillon. Nous améliorons la qualité de nos résultats dans le cas présenté ici, mais il n'est pas certain que celle-ci fonctionne sur des échantillons possédant une rugosité plus importante. En effet, la technique est moins sensible aux erreurs liées au calcul de la hauteur de contact, mais elle est dépendante de la raideur de contact mesurée S qui est aussi influencée par la rugosité. Un moyen de vérifier si la méthode est applicable est d'effectuer plusieurs indents sur le même échantillon, et de tracer sur un même graphe l'évolution de la raideur de contact, obtenue pour chaque indent, en fonction de la charge

appliquée. Si les courbes tracées se superposent, ou sont très proches entre elles, alors la raideur est peu influencée par la rugosité de surface, et la technique peut être utilisée.

6.2.6 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie une nouvelle technique pour calculer les propriétés mécaniques par nano-indentation pour des échantillons rugueux. Celle-ci a d'abord été validée sur matériaux à surface lisse, et nous avons montré que les résultats obtenus avec cette méthode sont comparables à ceux obtenus par la méthode CSM classique. Nous avons ensuite testé cette technique sur un échantillon rugueux et montré qu'elle permet une mesure plus précise des propriétés mécaniques aux faibles pénétrations que la méthode CSM classique. Ceci est dû au fait que la méthode n'utilise pas la valeur de la hauteur de contact, mais sa dérivée, ce qui permet de diminuer l'influence de la rugosité de surface sur les résultats obtenus. Cette nouvelle méthode est utilisable sur des matériaux pour lesquels le rapport $H/E_c'^*$ est constant. Des essais complémentaires, par exemple sur des échantillons d'un même matériau avec des rugosités différentes, permettraient de mieux explorer les limites de cette technique.

6.3 Calcul de la dérivée de la hauteur de contact en fonction de l'enfoncement : application pour des essais de nano-indentation en température

6.3.1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons montré que la fluctuation de température de l'échantillon autour de la température de consigne entraîne une fluctuation de la pénétration. Cette fluctuation empêche le calcul précis des propriétés mécaniques pour des températures élevées. La technique de la seconde harmonique est donc la méthode idéale, car elle n'utilise pas la valeur de la pénétration. Cependant, le rapport signal/bruit du capteur de déplacement du nano-indenteur XP® n'est pas assez élevé pour mesurer correctement l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement h_2.

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la technique utilisant la dérivée de la hauteur de contact par rapport à l'enfoncement permet le calcul du module d'élasticité réduit et de la dureté avec une meilleure précision que la technique classique dans le cas d'échantillons ayant une rugosité importante. Le fait d'utiliser la dérivée du rayon de contact par rapport à l'enfoncement évite de déterminer de façon très précise le point de contact entre l'indenteur et l'échantillon, et le calcul de la hauteur équivalente du défaut de pointe. De plus, comme la pénétration et la hauteur de contact sont simplement utilisées afin d'obtenir $\frac{dh_c}{dh}$ avec une régression linéaire, l'effet de la dérive thermique sur le calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ est diminué. Cette méthode peut donc être avantageuse si

elle est utilisée pour des essais de nano-indentation à haute température.

Dans cette partie, nous commençons par décrire la procédure expérimentale, avec les échantillons testés, le déroulement des expériences, et la technique d'analyse des mesures. Ensuite, nous présentons et commentons les résultats obtenus.

6.3.2 Expérimentation

6.3.2.1 Echantillons testés et nano-indenteur utilisé

Nous avons effectué nos tests sur un échantillon de silice et un échantillon de PMMA. L'échantillon de silice a été choisi car ses propriétés mécaniques ont déjà été mesurées par nano-indentation à haute température par d'autres auteurs [53, 49]. Les caractéristiques de surface et la préparation de l'échantillon sont décrites dans le chapitre 2. L'échantillon de PMMA a été choisi car ses propriétés mécaniques sont supposées varier pour des températures inférieures à 100°C. Les caractéristiques de surface ainsi que la préparation de l'échantillon sont décrites dans le chapitre 4. Les échantillons ont été collés sur la plaque de nickel. Pour réaliser nos essais, nous utilisons le nano-indenteur XP®, équipé du système de chauffage qui a été présenté dans le chapitre 2. La pointe utilisée est un diamant Berkovich.

6.3.2.2 Procédure expérimentale

La phase d'approche est identique à celle présentée dans le chapitre 2. Lorsque la pointe pénètre dans l'échantillon, nous appliquons une vitesse de déformation constante (voir tableau 6.3) pour les deux échantillons. Ensuite, à $P = 30$ µN, nous maintenons la charge constante durant 1600s. Puis, la pointe s'enfonce de nouveau dans l'échantillon avec la vitesse de déformation spécifiée. La charge maximum est de 450 mN lors des essais sur la silice, et de 300 mN lors des essais sur le PMMA.

Paramètres expérimentaux	**Silice**	**PMMA**
Temps de chauffe	1600 s à $P = 30$ µN	
f (Hz)	32	
h_1 (nm)	1	
Nombre d'indents	15	
P_t (mN)	450	300
$\dot{P}/P$ (s^{-1})	0,03	0,06
Températures de test (°C)	60 - 80 - 100 - 120 - 150	60 - 80 - 100

Tableau 6.3 – Paramètres expérimentaux utilisés pour chaque expérience, pour les deux matériaux testés.

Nous appliquons une fréquence d'oscillation de 32 Hz et l'amplitude d'oscillation est de 1 nm. Pour chaque échantillon, pour une température donnée, nous réalisons 15 indents. La dérive

thermique n'est pas corrigée sur le signal de déplacement car elle est très difficile à mesurer. La silice est testée pour des températures variant entre 60 et 150°C, et le PMMA est testé pour des températures variant entre 60 et 100°C. L'ensemble des paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 6.3.

6.3.2.3 Analyse des résultats

Dans un premier temps, nous cherchons le domaine de validité de la technique. Pour cela, nous traçons le rapport P/S^2 en fonction de la force P. Le rapport P/S^2 n'est pas tracé en fonction de la pénétration h car la mesure de celle-ci est erronée à cause de la variation de température. Ensuite, pour chaque indent effectué, nous traçons la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h. La hauteur de contact est calculée avec le modèle de Loubet *et al.* Nous déterminons alors $\frac{dh_c}{dh}$ par régression linéaire. A partir des valeurs obtenues, nous calculons $\frac{dh_c}{dh}$ moyen. Enfin, à partir de ce résultat, le module d'élasticité réduit et la dureté sont calculés à l'aide des équations (6.2) et (6.3).

6.3.3 Résultats et interprétation

6.3.3.1 Domaine de validité de la méthode

Sur la figure 6.12 est tracée l'évolution du rapport P/S^2 en fonction de la force P pour la silice et le PMMA, à différentes températures. Chaque courbe représente une moyenne effectuée sur 15 indents. La raideur de contact S a été calculée avec l'équation (2.6) en tenant compte de la variation de la raideur du bâti en fonction de la température. L'axe des abscisses est tracé en échelle logarithmique. Pour des charges inférieures à 1 mN, sur les deux échantillons, le rapport P/S^2 augmente en fonction de la charge, or ce rapport est supposé être constant. Par conséquent, les données ne sont exploitables que pour des charges supérieures à 1 mN.

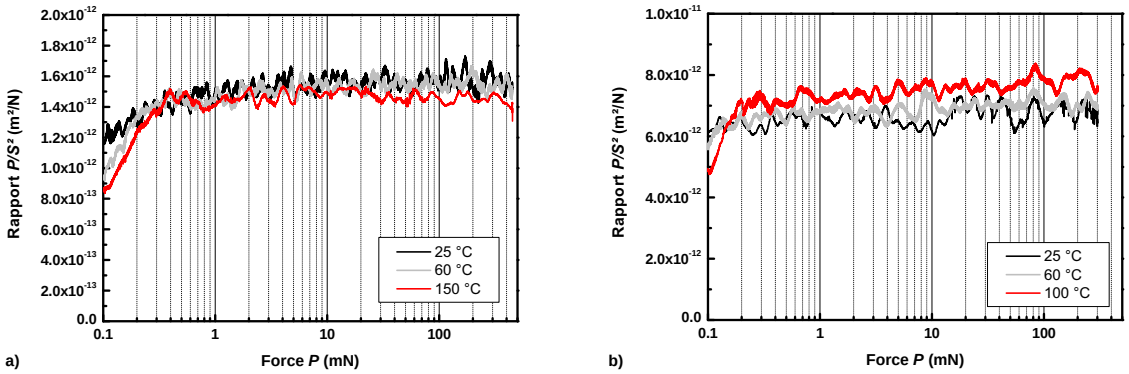


FIGURE 6.12 – a) Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la charge P pour des essais réalisés sur un échantillon de silice (a) et de PMMA (b) à différentes températures.

6.3.3.2 Calcul de $\frac{dh_c}{dh}$

Sur les figures 6.13 et 6.14 sont tracées les évolutions de la hauteur de contact de la silice et du PMMA respectivement en fonction de la pénétration h. Les figures 6.13.a) et 6.14.a) présentent un essai réalisé à 60°C, la figure 6.13.b) présente un essai réalisé à 150°C, et la figure 6.14.b) présente un essai à 100°C. Chaque courbe correspond à un essai.

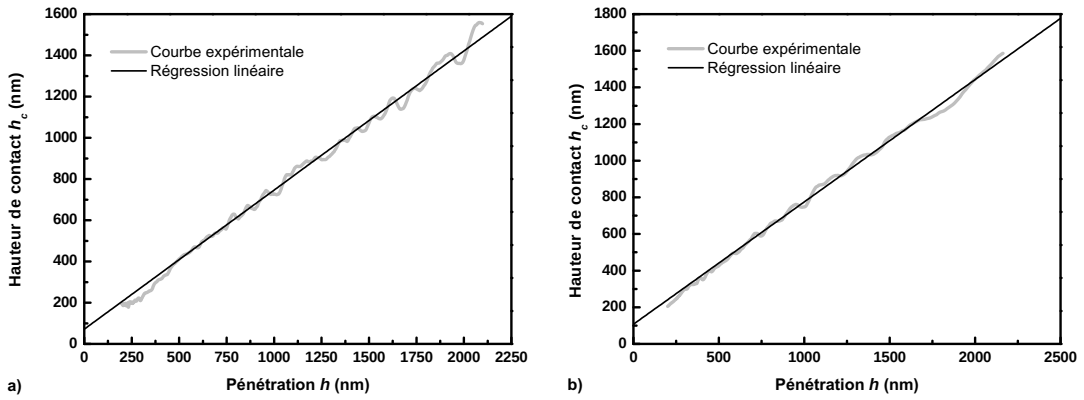


FIGURE 6.13 – Evolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h sur un échantillon de silice. a) 60°C b) 150°C.

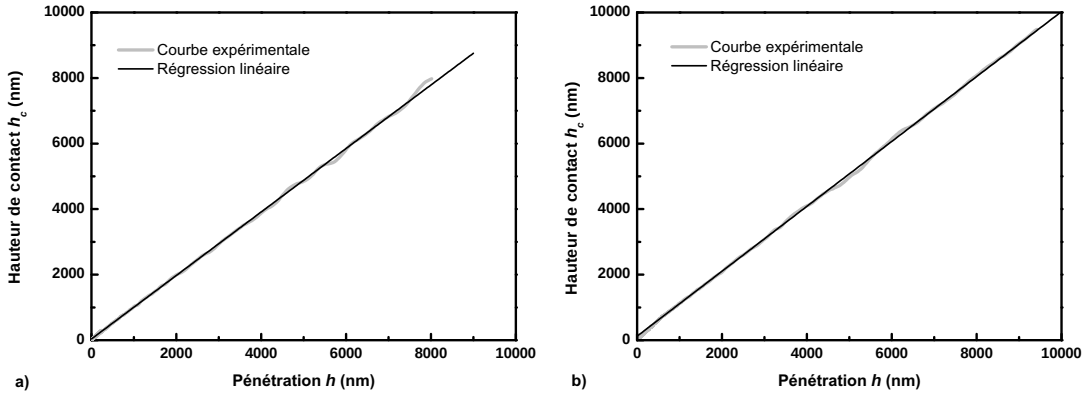


FIGURE 6.14 – Evolution de la hauteur de contact h_c en fonction de la pénétration h sur un échantillon de PMMA. a) 60°C b) 100°C.

A ces températures, les courbes obtenues sont linéaires, ce qui rend possible le calcul de $\frac{dh_c}{dh}$. On constate cependant quelques oscillations sur les courbes provoquées par la fluctuation de la

température de l'échantillon autour de la température de consigne. C'est tout l'intérêt de cette technique car le calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ devient moins sensible à ces oscillations, ce qui rend le calcul des propriétés mécaniques plus précis. Le domaine linéaire sur ces deux échantillons est compris entre h = 250 nm et la pénétration maximum. Le calcul de $\frac{dh_c}{dh}$ est réalisé sur cette gamme de pénétrations pour chaque essai et pour chaque température.

6.3.3.3 Propriétés mécaniques mesurées

Silice

Sur les figures 6.15 et 6.16 sont tracées les évolutions du module d'élasticité réduit et de la dureté de la silice en fonction de la pénétration h. Les courbes tracées ont été obtenues à partir d'essais réalisés à 25°C, 60°C et 150°C. Chaque courbe correspond à une moyenne effectuée à partir de 15 essais. Les courbes obtenues sont beaucoup plus précises que celles présentées dans le chapitre 2 (figure 2.25). La technique utilisant $\frac{dh_c}{dh}$ est donc un bon moyen d'améliorer la qualité des résultats. Le module d'élasticité réduit obtenu à température ambiante est de 70 GPa, à 60°C, le module est de 68 GPa environ, et celui obtenu pour une température de 150°C est de 73 GPa environ.

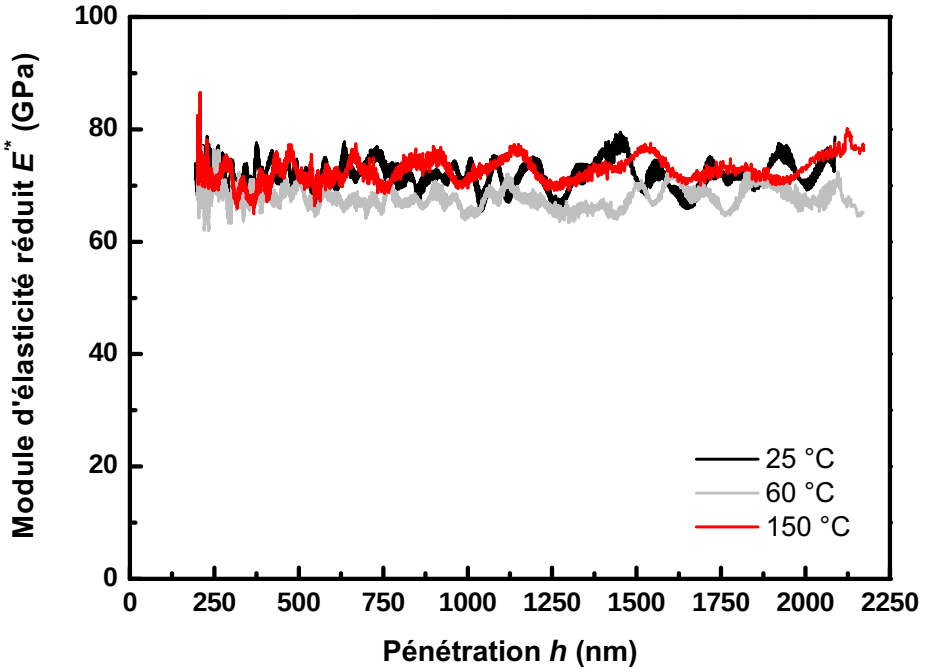


FIGURE 6.15 – Evolution du module d'élasticité réduit E'^* de la silice en fonction de la pénétration h pour différentes températures.

La dureté de la silice est tracée sur la figure 6.16 en fonction de la température. La dureté obtenue est constante en fonction de la pénétration. A température ambiante, H = 8,4 GPa, à

T = 60°C, H = 8 GPa et à T = 150°C, H = 8,6 GPa environ. Etant donné la faible variation des propriétés mécaniques de la silice en fonction de la température (7 % en moyenne) devant l'incertitude de mesure (écart-type moyen : 8 %), nous pouvons considérer que le module et la dureté de la silice sont constants sur cette gamme de températures.

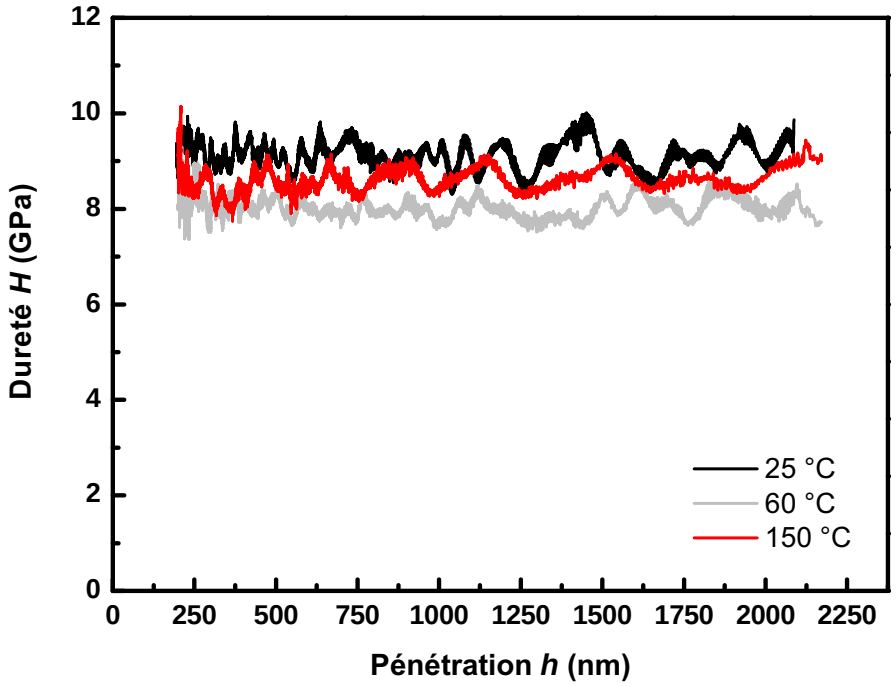


FIGURE 6.16 – Evolution de la dureté H de la silice en fonction de la pénétration h pour différentes températures.

PMMA

Sur les figures 6.17 et 6.18 sont tracées les évolutions du module d'élasticité réduit et de la dureté du PMMA en fonction de la pénétration h. Chaque courbe correspond à une moyenne effectuée à partir de 15 essais. Les propriétés mécaniques du PMMA diminuent avec l'augmentation de la température. Le module d'élasticité moyen obtenu est de 4,90 GPa à température ambiante, de 4,58 GPa à T = 60°C et de 4,20 GPa à T = 100°C. La dureté obtenue est de 0,22 GPa à température ambiante, 0,19 GPa à T = 60°C et de 0,17 GPa à T = 100°C. Ici, la variation des propriétés mécaniques (17 % environ entre 25°C et 100°C) est significative devant l'incertitude de mesure (8 % environ).

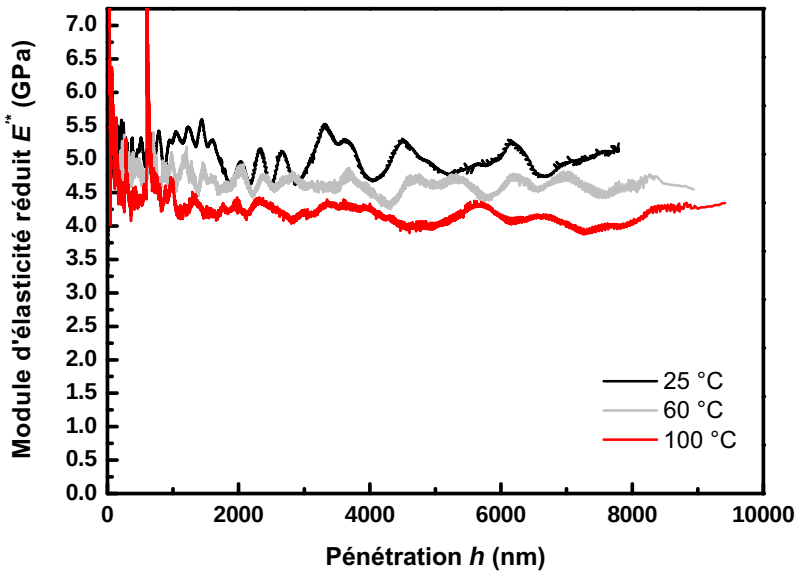


FIGURE 6.17 – Evolution du module d'élasticité réduit E'^* du PMMA en fonction de la pénétration h pour différentes températures.

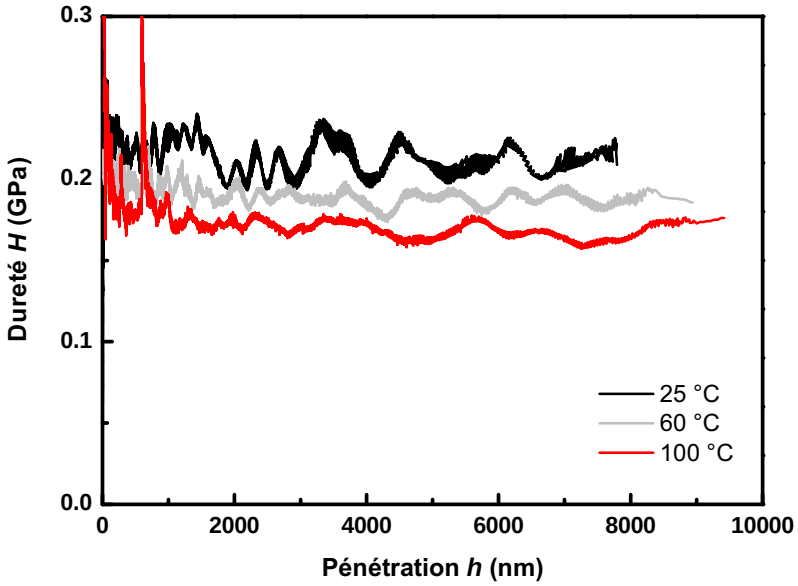


FIGURE 6.18 – Evolution de la dureté H du PMMA en fonction de la pénétration h pour différentes températures.

6.3.3.4 Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de test

Silice

Sur la figure 6.19 sont tracées les évolutions du module d'élasticité réduit et de la dureté de la silice en fonction de la température, avec les écart-types. Le propriétés mécaniques de la silice augmentent très faiblement avec l'augmentation de la température jusqu'à 120 °C. Ensuite, le module d'élasticité réduit et la dureté diminuent, mais ceci est négligeable devant l'incertitude de mesure. Nous avons comparé nos résultats avec les propriétés mesurées par Beake *et al.* et Schuh *et al.* [53, 49]. Le module d'élasticité réduit obtenu par ces deux auteurs augmente avec l'augmentation de la température, avec une plus forte augmentation pour les résultats obtenus par Beake *et al.* Cette augmentation du module d'élasticité est observée par nano-indentation, mais aussi par d'autres techniques d'analyse [117, 118]. Par conséquent, nos résultats sont donc plutôt concordants avec ceux obtenus avec Schuh *et al.* dont l'appareil n'est pas équipé de système de chauffage de pointe.

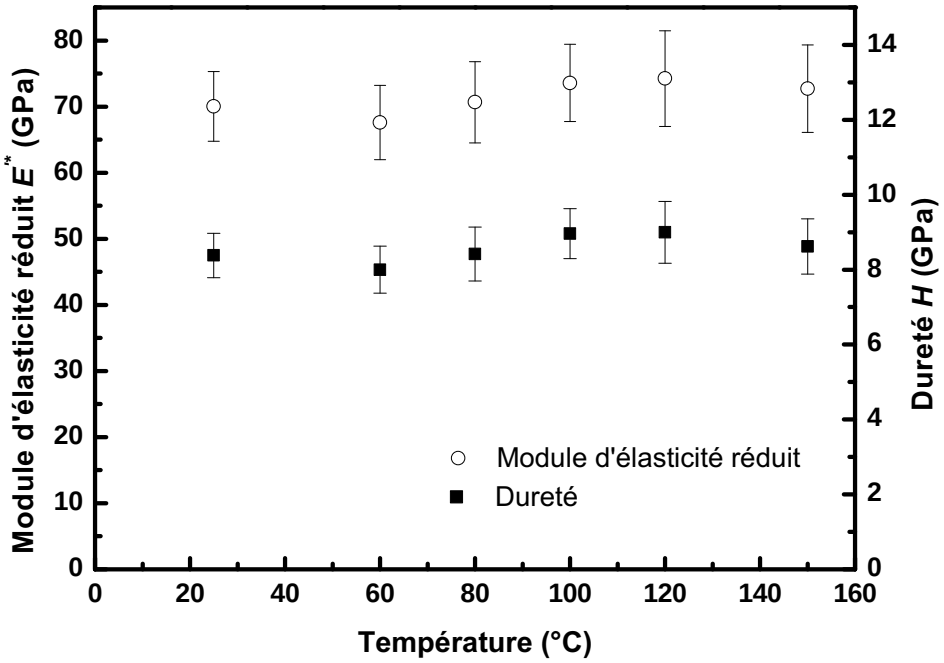


FIGURE 6.19 – Evolution du module d'élasticité et de la dureté de l'échantillon de silice en fonction de la température.

Concernant la dureté, celle mesurée par Beake *et al.* est constante jusqu'à 150 °C, puis diminue pour des températures supérieures, alors que la dureté obtenue par Schuh *et al.* diminue avec l'augmentation de la température, y compris entre 25 et 100 °C. Nos résultats sont donc plus

proches de ceux obtenus par Beake *et al.* Nos résultats sont donc en accord avec ceux issus de la littérature, mais notre technique de mesure ne nous permet pas d'observer des variations des propriétés mécaniques inférieures à 8 %, comme c'est le cas ici.

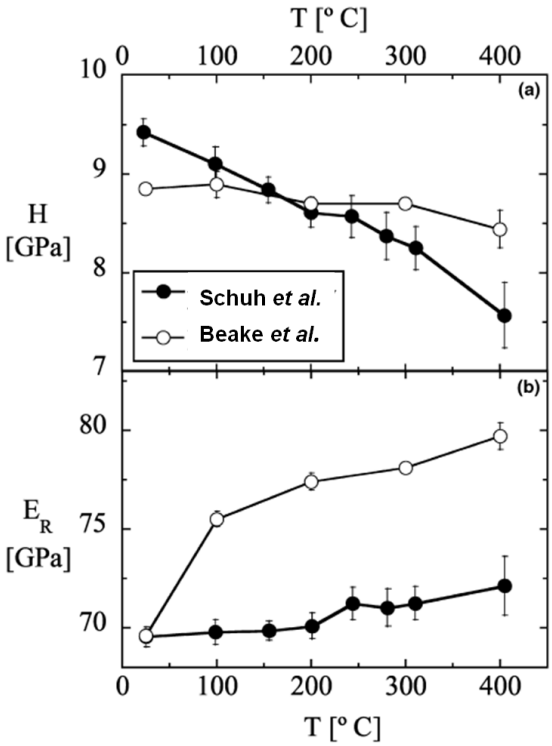


FIGURE 6.20 – Dureté et module d'élasticité réduit de la silice obtenus par Schuh et al. et Beake et al. pour différentes températures[53, 49].

PMMA

Sur la figure 6.21 est tracée l'évolution du module d'élasticité réduit et de la dureté du PMMA en fonction de la température. La dureté et le module d'élasticité réduit diminuent en fonction de la température. Nous avons comparé le module d'élasticité calculé avec le module d'élasticité obtenu par un essai DMA. Les résultats sont présentés sur la figure 6.22. Par DMA, nous mesurons le module d'élasticité de traction-compression du PMMA. Pour obtenir le module d'élasticité réduit, nous utilisons la formule suivante :

$$E'^{*} = \frac{E}{1 - \upsilon^2} \tag{6.5}$$

Le coefficient de Poisson utilisé dans nos calculs est de 0,35 [119]. Nous supposons ce coefficient constant en fonction de la température. Le module d'élasticité réduit obtenu par la méthode DMA diminue en fonction de la température. En revanche, le module diminue de façon plus importante que celui obtenu par nano-indentation. Il était prévisible que le module d'élasticité réduit obtenu par nano-indentation soit plus élevé, car, même à température ambiante, le module d'élasticité réduit mesuré par nano-indentation est supérieur d'environ 20 % par rapport à celui obtenu par

DMA. En revanche, cet écart augmente avec la température. Nous proposons deux explications. Premièrement, la température de l'échantillon chauffé par la platine n'est pas la même que la température de consigne. Le fabriquant considère que la température de l'échantillon est de 10 % inférieure à la température de la platine chauffante. Si nous tenons compte de cet écart de température, alors les points expérimentaux doivent être décalés vers des températures plus basses, diminuant ainsi l'écart par rapport aux résultats obtenus par DMA. Deuxièmement, le contact entre la pointe « froide » et l'échantillon « chaud » entraîne un refroidissement local de l'échantillon. Sur l'échantillon de silice, ce refroidissement local n'a pas de conséquences car les propriétés mécaniques sont supposées constantes sur la plage de températures testées. En revanche, les propriétés du PMMA sont très sensibles à la variation de température. Le refroidissement local de l'échantillon rend donc difficile la mesure correcte des propriétés mécaniques du PMMA. Il serait nécessaire d'installer sur l'appareil un système de chauffage de pointe, afin d'éviter le refroidissement local de l'échantillon.

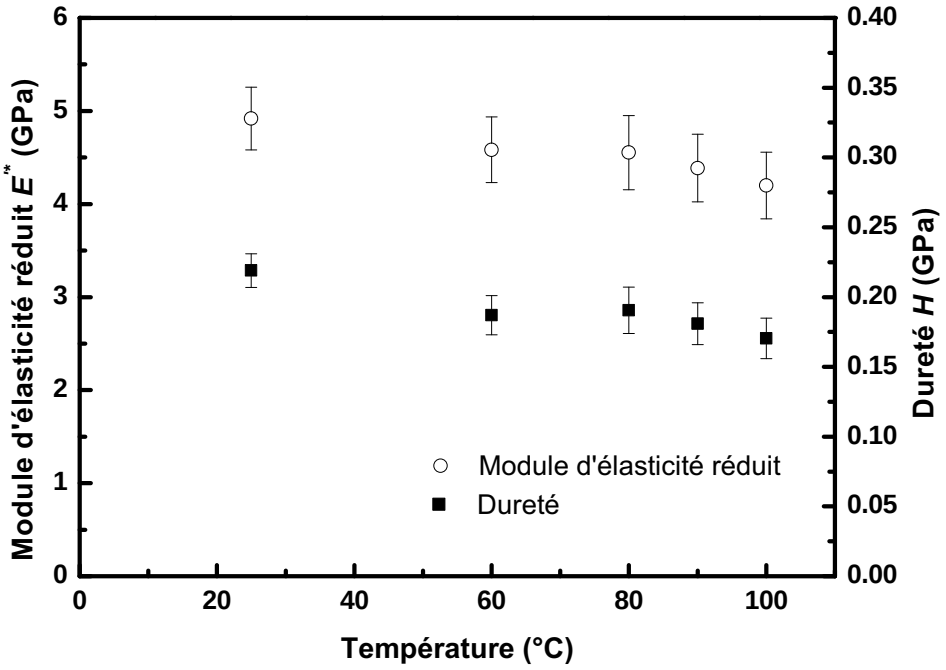


FIGURE 6.21 – Evolution du module d'élasticité réduit et de la dureté de l'échantillon de PMMA en fonction de la température.

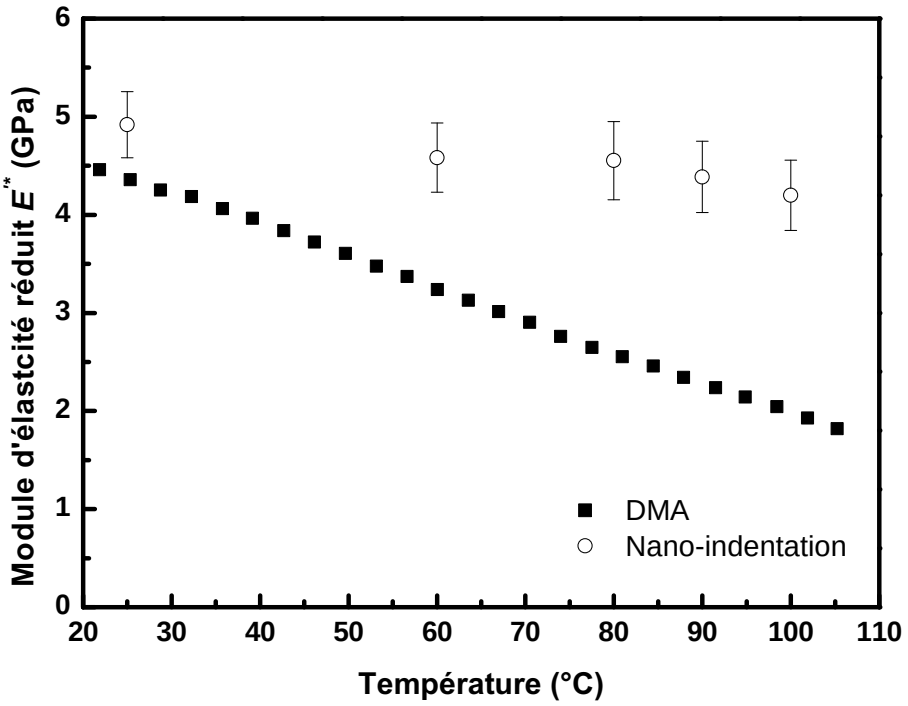


FIGURE 6.22 – Comparaison entre le module d'élasticité réduit obtenu par nano-indentation avec celui obtenu par essai DMA ($\upsilon = 0,35$).

6.3.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons mesuré les propriétés mécaniques de la silice et du PMMA avec la technique utilisant $\frac{dh_c}{dh}$. Cette méthode, moins sensible à la dérive thermique que la technique CSM classique, permet de mesurer les propriétés mécaniques de façon plus précise, car elle n'utilise pas la valeur de la pénétration, mais sa dérivée. Les résultats obtenus montrent que les propriétés mécaniques de la silice sont stables jusqu'à 150°C. Dans la littérature, il est plutôt observé que le module d'élasticité réduit augmente et que la dureté diminue sur cette gamme de températures, mais ces variations sont d'environ 5 %, ce qui n'est pas observable avec notre machine actuelle car l'erreur commise sur nos résultats est de 8 % environ. Les résultats obtenus sur le PMMA montrent que les propriétés mécaniques mesurées diminuent avec la température. Nous avons comparé le module d'élasticité expérimental avec celui mesuré par un essai DMA. L'écart entre la mesure par nano-indentation et celle obtenue par DMA augmente avec la température. Cet écart est supposé causé par la mauvaise estimation de la température de l'échantillon, ainsi que par le refroidissement local de l'échantillon de PMMA autour de l'indenteur. Un système de chauffage de pointe serait donc nécessaire sur notre appareil.

Conclusion générale et perspectives

Effectuer des tests de nano-indentation à haute température entraîne l'apparition de nombreuses difficultés dont il faut tenir compte pour mesurer correctement les propriétés mécaniques des matériaux. A partir de nos essais et de la littérature, nous avons présenté l'ensemble des problèmes liés à l'élévation de la température. Nous avons montré que certaines difficultés peuvent être rapidement résolues, alors que pour d'autres, il est très difficile de trouver une solution. Par exemple, pour calculer la raideur du bâti en fonction de la température, nous avons proposé une méthode de calcul simple à partir du rapport P/S^2. En revanche, réaliser un contact isotherme entre une pointe « froide » et un échantillon « chaud » est très difficile. L'étude réalisée par éléments finis visant à simuler le processus de chauffage de la pointe a en effet permis de montrer qu'il est nécessaire de chauffer la pointe avec un deuxième système de chauffage afin d'éviter un refroidissement local de l'échantillon par contact. Une autre difficulté résulte de la dérive thermique, causée par les variations de température autour de la valeur de consigne. A travers l'analyse du signal de déplacement à haute température, nous avons montré que ces variations de température rendaient impossible la mesure précise de h, et par conséquent le calcul des propriétés mécaniques.

Nous avons donc développé une nouvelle technique de mesure des propriétés mécaniques par nano-indentation, basée sur la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique en déplacement. Cette technique a permis de déterminer de nouvelles expressions du module d'élasticité, du module de perte et de la dureté des matériaux, indépendantes de la mesure du déplacement de l'indenteur, ce qui rend cette technique mieux adaptée à des tests à haute température. Avec cette technique, il est aussi possible de calculer la pénétration de l'indenteur dans l'échantillon. Cette méthode a été appliquée sur trois échantillons (silice, PMMA, calcite). L'étude expérimentale a permis de montrer que les propriétés mécaniques obtenues avec cette méthode sont correctement mesurées, notamment pour les très faibles pénétrations, comprises entre 30 et 100 nm. Les essais expérimentaux effectués sur l'échantillon de calcite ont par ailleurs montré que les propriétés déterminées à l'extrême surface sont mesurées de façon plus précise aux très faibles pénétrations, où l'Indentation Size Effect est mieux détecté avec la méthode de la seconde harmonique. En revanche, cette technique nécessite de régler correctement l'amplitude d'oscillation en déplacement afin de diminuer au maximum le

bruit sur la mesure, et d'éviter une perte de contact entre l'indenteur et l'échantillon. De plus, la technique ne peut pas être appliquée à tous les matériaux. Etant donné que la seconde harmonique dépend de la courbure de la courbe de décharge, un matériau très plastique ayant une courbe de décharge quasi linéaire ne peut pas être caractérisé avec cette méthode. Cette technique a ensuite été étendue aux matériaux revêtus. L'application à des couches minces nécessitait de modifier les expressions de $E_c'^*$,$E_c''^*$ et H pour tenir compte de l'effet de l'élasticité du substrat sur la raideur de contact mesurée. Les courbes expérimentales obtenues par la méthode CSM classique et la technique de la seconde harmonique sur une couche de PMMA déposée sur un substrat de silicium, évoluent de façon similaire aux courbes calculées avec les modèles de Bec *et al.* et de Perriot et Barthel seulement pour les faibles pénétrations. Aux grands enfoncements, la simulation numérique par éléments finis de l'indentation dynamique de type CSM du système PMMA/silicium, permettant d'obtenir la raideur de contact en fonction de la pénétration, a mis en évidence que le calcul de la hauteur de contact par le modèle de Loubet *et al.* et d'Oliver et Pharr, nécessaire au calcul des propriétés mécaniques, est incorrect. Cependant, ceci n'explique pas l'écart total entre les courbes expérimentales et celles obtenues par les modèles. Un phénomène lié à la physique du matériau comme par exemple une mise en pression de la couche entre l'indenteur et le substrat est possible. Une perspective à ce travail serait de tenir compte de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés mécaniques du PMMA dans la simulation numérique, et comparer le module d'élasticité calculé avec celui obtenu expérimentalement.

Dans ce travail, une autre méthode est proposée, applicable seulement pour les matériaux dont le rapport $\frac{H}{E_c'^*}$ est constant, et reposant sur la dérivée de la hauteur de contact en fonction de la pénétration. L'utilisation de $\frac{dh_c}{dh}$ permet en effet de s'affranchir de certaines incertitudes liées à la détermination de la hauteur de contact. Cette technique a été appliquée à haute température. Les essais effectués jusqu'à 150 °C sur la silice ont montré que les propriétés mécaniques déterminées avec cette technique sont mesurées de façon plus précise que par la méthode CSM classique. En revanche, sur cette gamme de températures, l'évolution des propriétés mécaniques de cet échantillon est trop faible pour être mesurée de façon précise avec la nouvelle technique. La méthode a ensuite été appliquée sur un échantillon de PMMA, montrant que l'écart entre les propriétés mesurées par nano-indentation et DMA augmente avec la température. Cet écart peut être expliqué par le refroidissement local de l'échantillon en contact avec l'indenteur « froid », ce qui rend impossible la mesure correcte des propriétés mécaniques par nano-indentation avec une pointe non chauffée. La mauvaise estimation de la température de l'échantillon explique aussi cet écart. Une perspective à ce travail serait d'installer un système de chauffage de pointe sur l'appareil et de comparer les résultats obtenus avec ceux déterminés lorsque l'indenteur n'est pas chauffé. La technique a aussi été appliquée à un échantillon rugueux, montrant que cette méthode permet une mesure plus précise des propriétés mécaniques que la méthode classique, du fait de l'utilisation indirecte de la mesure de la pénétration de l'indenteur. Afin de mieux explorer les limites de cette technique, une perspective à ce travail serait d'effectuer des essais complémentaires, par exemple sur des

échantillons d'un même matériau avec des rugosités différentes.

Bibliographie

[1] E. R. Caley et J. C. Richards, Theophrastus on Stones. Ohio State University Press, 1956.

[2] R. A. F. de Reaumur, L'art de convertir le fer forgé en acier et l'art d'adoucir le fer fondu : ou de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que de fer forgé. Michel Brunet, 1722.

[3] F. Mohs, Treatise on mineralogy : or, The natural history of the mineral kingdom. A. Constable and co., 1825.

[4] Tabor D., « The hardness of solids », Reviews of Physics in Technology, vol. 1, no. 3, p. 145-179, 1970.

[5] J. Barralis et G. Maeder, Précis de métallurgie. Nathan, 2001.

[6] Tabor D., The hardness of metals. Oxford : Oxford University Press, 2000.

[7] M. F. Doerner et W. D. Nix, « A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments », Journal of Materials Research, vol. 1, no. 4, p. 601-609, 1986.

[8] J. B. Pethica, R. Hutchings, et W. C. Oliver, « Hardness measurement at penetration depths as small as 20-nm », Philosophical magazine A-Physics of condensed matter structure defects, vol. 48, no. 4, p. 593-606, 1983.

[9] J.-L. Loubet, J. M. Georges, O. Marchesini, et G. Meille, « Vickers Indentation Curves of Magnesium-Oxide (mgo) », J. Tribol.-Trans. ASME, vol. 106, no. 1, p. 43-48, 1984.

[10] J.-L. Loubet, J. M. Georges, et G. Meille, « Vickers indentation curves of elastoplastic materials », in Microindentation techniques in materials science and engineering. American Society for Testing and Materials, Philadelphia : Blau, PJ, Lawn BR, 1986, p. 72-89.

[11] A. C. Fischer-Cripps, Nanoindentation. Springer-Verlag New York Inc., 2002.

[12] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. K. Shorshorov, A. P. Ternovskii, et G. D. Shnyrev, « Determining Young modulus from the indenter penetration diagram », Industrial Laboratory (USSR) (English translation of Zavodskaya Laboratoriya), vol. 41, no. 9, p. 1409–1412, 1975.

[13] D. Maugis, Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids, Illustrated edition. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1999.

[14] K. L. Johnson, Contact Mechanics. Cambridge University Press, 1987.

[15] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments », Journal of Materials Research, vol. 7, no. 6, p. 1564–1583, 1992.

[16] G. M. Pharr, W. C. Oliver, et F. R. Brotzen, « On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation », Journal of Materials Research, vol. 7, p. 613–617, 1992.

[17] H. Hertz, D. E. Jones, et G. A. Schott, Miscellaneaous Papers. London : Macmillan, Nabu Press, 1896.

[18] I. N. Sneddon, « The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile », International Journal of Engineering Science, vol. 3, no. 1, p. 47–57, 1965.

[19] J.-L. Loubet, Thèse « Etude des courbes d'indentation - cas du poinçon cônique et de la pyramide Vickers », Université Claude Bernard, N°1332, 91 p., 1983.

[20] L. Odoni, Thèse « Propriétés mécaniques et effets d'échelle », Université de Lyon, Ecole Centrale de Lyon, N° 99-17, 251 p., 1999.

[21] S. A. S. Asif, K. J. Wahl, et R. J. Colton, « Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer », Rev. Sci. Instrum., vol. 70, no. 5, p. 2408-2413, 1999.

[22] J.-L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, et B. Gauthier-Manuel, « Nano-indentation with a surface force apparatus », NATO Advanced study institute Series E. M. Natasi, p. 429-447, 1993.

[23] R. B. King, « Elastic analysis of some punch problems for a layered medium », International Journal of Solids and Structures, vol. 23, no. 12, p. 1657-1664, 1987.

[24] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology », Journal of Materials Resarch, vol. 19, no. 1, p. 3-20, janv. 2004.

[25] S. Bec, A. Tonck, J.-M. Georges, E. Georges, et J.-L. Loubet, « Improvements in the indentation method with a surface force apparatus », Philosophical Magazine A, vol. 74, no. 5, p. 1061, 1996.

[26] G. Hochstetter, A. Jimenez, et J.-L. Loubet, « Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements », Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics, vol. 38, no. 5, p. 681, 1999.

[27] K. Demmou, Thèse « Nanoindentation, viscoplasticité et piézo-mécanique de films de dithiophosphate de zinc triboformes », Université de Lyon, Ecole Centrale de Lyon, N° 2007-31, 162 p., 2007.

[28] S. Bec, A. Tonck, et J.-L. Loubet, « Indentation at the Nanometer Scale on Ultra Thin Films of Diamond-Like Carbon », dans Thin Films Stresses and Mechanical Properties V, édité par S. P. Baker, P. Børgesen, C. A. Ross, P. H. Townsend et C. A. Volkert (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 356, 1994) p. 657.

[29] M. J. Mayo et W. D. Nix, « A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38 wt% Pb », Acta Metallurgica, vol. 36, no. 8, p. 2183-2192, 1988.

[30] B. N. Lucas, W. C. Oliver, G. M. Pharr, et J.-L. Loubet, « Time dependent deformation during indentation testing », in Proceedings of the 1996 MRS Spring Meeting, April 8, 1996 - April 12, 1996, San Francisco, CA, USA, 1996, vol. 436, p. 233.

[31] Y.-T. Cheng et C.-M. Cheng, « Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements », Materials Science and Engineering : R : Reports, vol. 44, no. 4-5, p. 91-149, 2004.

[32] G. Kermouche, Thèse « Contribution à la modélisation théorique et numérique des essais d'indentation et de rayure », These, Université de Lyon, Ecole Centrale de Lyon, N°2005-42, 171 p., 2005.

[33] S. Roche, « Propriétés viscoélastiques et plastiques par nano-indentation de couches minces polymères solides : étude en température et en pression, », Thèse, Université de Lyon - Ecole Centrale de Lyon, 175 p., 2004.

[34] G. Kermouche, J.-L. Loubet, et J.-M. Bergheau, « A new index to estimate the strain rate sensitivity of glassy polymers using conical/pyramidal indentation », Philos. Mag., vol. 86, no. 33-35, p. 5667-5677, déc. 2006.

[35] G. Kermouche, J.-L. Loubet, et J.-M. Bergheau, « Cone indentation of time-dependent materials : The effects of the indentation strain rate », Mechanics of Materials, vol. 39, no. 1, p. 24-38, 2007.

[36] B. N. Lucas et W. C. Oliver, « Time dependent indentation testing at non-ambient temperatures utilizing the high temperature mechanical properties microprobe », dans Thin Films Stresses and Mechanical Properties V, édité par S. P. Baker, P. Børgesen, C. A. Ross, P. H. Townsend et C. A. Volkert (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 356, 1994) p. 645.

[37] W. Poisl, W. C. Oliver, et B. Fabes, « The relationship between indentation and uniaxial creep in amorphous selenium », Journal of Materials Research, vol. 10, no. 8, p. 2024-2032, 1995.

[38] T. Suzuki et T. Ohmura, « Ultra-microindentation of silicon at elevated temperatures », Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop., vol. 74, no. 5, p. 1073-1084, 1996.

[39] P. Bertrand-Lambotte, J.-L. Loubet, C. Verpy, et S. Pavan, « Nano-indentation, scratching and atomic force microscopy for evaluating the mar resistance of automotive clearcoats : study of the ductile scratches », Thin Solid Films, vol. 398-399, p. 306-312, 2001.

[40] A. Villemiane, « Comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par microindentation instrumentée à haute température », Thèse, INPL, 314 p., 2008.

[41] A. Sawant and S. Tin, « High temperature nanoindentation of a Re-bearing single crystal Ni-base superalloy », Scripta Materialia, no. 58, p. 275-278, 2008.

[42] A. Richter, C.-L. Chen, R. Smith, E. McGee, R. C. Thomson, S. D. Kenny, « Hot stage nanoindentation in multi-component Al–Ni–Si alloys : Experiment and simulation », Materials Science and Engineering, no. A 494, p. 367-369, 2008.

[43] C.-L. Chen , A. Richter , R. C. Thomson, « Investigation of mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al–Si alloys using hot-stage nanoindentation », Intermetallics, p. 1-10, 2009.

[44] Y. C. Liu, J. W. R. Teo, S. K. Tung, et K. H. Lam, « High-temperature creep and hardness of eutectic 80Au/20Sn solder », Journal of Alloys and Compounds, vol. 448, no. 1-2, p. 340-343, 2008.

[45] C. L. Wang, M. Zhang, et T. G. Nieh, « Nanoindentation creep of nanocrystalline nickel at elevated temperatures », Journal of Applied Physics, vol. 42, no. 11, 2009.

[46] Y. Lu, D. Jones, G. Tandon, S. Putthanarat, et G. Schoeppner, « High Temperature Nanoindentation of PMR-15 Polyimide », Experimental Mechanics, vol. 50, no. 4, p. 491-499, 2010.

[47] J. T. Fulcher, Y. C. Lu, G. P. Tandon, et D. C. Foster, « Thermomechanical characterization of shape memory polymers using high temperature nanoindentation », Polymer Testing, vol. 29, no. 5, p. 544-552, 2010.

[48] M. Ito, H. Muta, D. Setoyama, M. Uno, et S. Yaemanaka, « Nanoindentation studies of high-temperature oxidized Zircaloy-4 with and without hydrogen », Journal of Alloys and Compounds, vol. 446-447, p. 639-642, 2007.

[49] C. A. Schuh, C. E. Packard, et A. C. Lund, « Nanoindentation and contact-mode imaging at high temperatures », Journal of Materials Research, vol. 21, no. 3, p. 725-736, 2006.

[50] C. Q. Sun, H. Xie, W. Zhang, H. Ye, et P. Hing, « Preferential oxidation of diamond {111} », Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 33, no. 17, p. 2196-2199, 2000.

[51] J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, Z. X. Yu, et N. S. Xu, « Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient », Appl. Phys. Lett., vol. 74, no. 24, p. 3651-3653,1999.

[52] C. A. Schuh, A. C. Lund et T. G. Nieh, « New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses : elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling », Acta Materialia, no. 52, p. 5879-5891, 2004.

[53] B. D. Beake, J.F. Smith, « High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials », Philosophical Magazine, vol. 82, no. 10, p. 2179-2186, 2002.

[54] B. D. Beake, S. R. Goodes, et J. F. Smith, « Nanoscale materials testing under industrially relevant conditions : high-temperature nanoindentation testing », Zeitschrift Fur Metallkunde, vol. 94, no. 7, p. 798-801, 2003.

[55] B. D. Beake, G. S. Fox-Rabinovich, S. C. Veldhuis et S. R. Goodes, « Coating optimisation for high speed machining with advanced nanomechanical test methods », Surface & Coatings Technology, no. 203, p. 1919-1925, 2009.

[56] A. A. Volinsky, N. R. Moody, et W. W. Gerberich, « Nanoindentation of Au and Pt/Cu thin films at elevated temperatures », Journal of Materials Research, vol. 19, no. 9, p. 2650-2657, 2004.

[57] V. Domnich, Y. Aratyn, W. M. Kriven et Y. Gogotsi, « Temperature dependance of silicon hardness : experimental evidence of phase transformations », Rev. Adv. Mater. Sci, no. 17, p. 33-41, 2008.

[58] B. Yang, J. Wadsworth, et T.-G. Nieh, « Thermal activation in Au-based bulk metallic glass characterized by high-temperature nanoindentation », Applied Physics Letters, vol. 90, no. 6, 2007.

[59] N. Li, L. Liu, K. C. Chan, Q. Chen, et J. Pan, « Deformation behavior and indentation size effect of Au49Ag5.5Pd2.3Cu26.9Si16.3 bulk metallic glass at elevated temperatures », Intermetallics, vol. 17, no. 4, p. 227-230, 2009.

[60] S. X. Song et T. G. Nieh, « Flow serration and shear-band viscosity during inhomogeneous deformation of a Zr-based bulk metallic glass », Intermetallics, vol. 17, no. 9, p. 762-767, 2009.

[61] A. C. Lund, A. M. Hodge, et C. A. Schuh, « Incipient plasticity during nanoindentation at elevated temperatures », Applied Physics Letters, vol. 85, no. 8, p. 1362-1364, 2004.

[62] S. Korte et W. J. Clegg, « Micropillar compression of ceramics at elevated temperatures », Scripta Materialia, vol. 60, no. 9, p. 807-810, 2009.

[63] S. Korte, J. S. Barnard, R. J. Stearn, et W. J. Clegg, « Deformation of silicon – Insights from microcompression testing at 25–500 °C », International Journal of Plasticity, vol. 27, no. 11, p. 1853-1866, 2011.

[64] S. X. Song, Y. H. Lai, J. C. Huang, et T. G. Nieh, « Homogeneous deformation of Au-based metallic glass micropillars in compression at elevated temperatures », Applied Physics Letters, vol. 94, no. 6, 2009.

[65] N. M. Everitt, M. I. Davies, et J. F. Smith, « High temperature nanoindentation – the importance of isothermal contact », Philosophical Magazine, vol. 91, no. 7-9, p. 1221-1244, 2011.

[66] Y. P. Cao et J. Lu, « Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters : stability analysis and corresponding regularization schemes », Acta Materialia, vol. 52, no. 5, p. 1143-1153, 2004.

[67] Z. C. Chao et A. M. Hodge, « High-temperature nanoindentation : New developments and ongoing challenges », JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, vol. 61, no. 12, p. 32-36, 2009.

[68] W. H. Müllera et H. Worrack, « High temperature indentation behavior of eutectic lead-free solder materials », EPJ Web of Conferences, vol. 6, p. 40009, 2010.

[69] A. Kumaraswamy et V. V. Rao, « Effect of temperature on constraint factor of IN718 under static indentation conditions », Materials Science and Engineering : A, vol. 527, no. 23, p. 6230-6234, 2010.

[70] A. Bellou, L. Scudiero, et D. F. Bahr, « Thermal stability and strength of Mo/Pt multilayered films », Journal of Materials Science, vol. 45, no. 2, p. 354-362, 2010.

[71] V. Zamora, E. Sánchez-González, A. L. Ortiz, P. Miranda, et F. Guiberteau, « Hertzian indentation of a ZrB2–30% SiC ultra-high-temperature ceramic up to 800°C in air », Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, no. 7, p. 1848–1851, 2010.

[72] C. Bernard, V. Keryvin, J.-C. Sangleboeuf, et T. Rouxel, « Indentation creep of window glass around glass transition », Mechanics of Materials, vol. 42, no. 2, p. 196-206, 2010.

[73] A. Villemiane, B. Passilly, M. Fajfrowski, V. Jardret, et R. Mevrel, « Determination of mechanical properties of bondcoat materials by high temperature instrumented indentation », Matériaux & Techniques, vol. 99, no. 2, p. 211-218, 2011.

[74] A. Chanda, B. X. Huang, J. Malzbender, et R. W. Steinbrech, « Micro- and macro-indentation behaviour of Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3−d perovskite », Journal of the European Ceramic Society, vol. 31, no. 3, p. 401-408, 2011.

[75] J. M. Wheeler, R. Raghavan, et J. Michler, « In situ SEM indentation of a Zr-based bulk metallic glass at elevated temperatures », Materials Science and Engineering : A, vol. 528, no. 29-30, p. 8750-8756, 2011.

[76] Z. Li, Z. Zheng, J. Yu, et L. Tang, « Effect of temperature on the indentation behavior of closed-cell aluminum foam », Materials Science and Engineering : A, vol. 550, no. 0, p. 222-226, 2012.

[77] M. Hojamberdiev et H. J. Stevens, « Indentation recovery of soda-lime silicate glasses containing titania, zirconia and hafnia at low temperatures », Materials Science and Engineering : A, vol. 532, no. 0, p. 456-461, 2012.

[78] J.-M. Bergheau et R. Fortunier, Simulation numérique des transferts thermiques par éléments finis. Hermes Science Publications, 2004.

[79] Eyglunent, Manuel de thermique theorie et pratique, 2e éd. Hermes Sciences Publicat., 1997.

[80] G. Kermouche, J.-L. Loubet, et J.-M. Bergheau, « Extraction of stress-strain curves of elastic-viscoplastic solids using conical/pyramidal indentation testing with application to polymers », Mechanics of Materials, vol. 40, no. 4-5, p. 271-283, 2008.

[81] R. Berman, P. R. W. Hudson, et M. Martinez, « Nitrogen in Diamond - Evidence from Thermal-Conductivity », Journal of Physics C-Solid State Physics, vol. 8, no. 21, p. L430-L434, 1975.

[82] E. Burgemeister, « Thermal-conductivity of natural diamond between 320 and 450 K », Physica B & C, vol. 93, no. 2, p. 165-179, 1978.

[83] G. A. Slack et S. F. Bartram, « Thermal-expansion of some diamond-like crystals », J. Appl. Phys., vol. 46, no. 1, p. 89-98, 1975.

[84] A. C. Victor, « Heat capacity of diamond at high temperatures », J. Chem. Phys., vol. 36, no. 7, p. 1903-1911, 1962.

[85] K. L. Wray et T. J. Connolly, « Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures », Journal of Applied Physics, vol. 30, no. 11, p. 1702-1705, 1959.

[86] MATWEB, édition internet, http ://www.matweb.com/.

[87] G. M. Pharr et A. Bolshakov, « Understanding nanoindentation unloading curves », Journal of Materials Research, vol. 17, no. 10, p. 2660-2671, 2002.

[88] R. Gunda et A. A. Volinsky, « Tip-induced calcite single crystal nanowear », dans Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology IV, édité par E. Le Bourhis, D. J. Morris, M. L. Oyen, R. Schwaiger et T. Staedler (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1049, 2007) p. 15.

[89] H. J. Gao, C. H. Chiu, et J. Lee, « Elastic contact versus indentation modeling of multilayered materials », International Journal of Solids and Structures, vol. 29, no. 20, p. 2471-2492, 1992.

[90] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, et M. V. Swain, « Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation », Journal of Materials Research, vol. 12, no. 9, p. 2475-2484, 1997.

[91] A. Rar, H. Song, et G. M. Pharr, « Assessment of New Relation for the Elastic Compliance of a Film-Substrate System », dans Thin Films : Stresses and Mechanical Properties IX, édité par R. C. Cammarata, L. B. Freund, H. Gao, C. S. Ozkan (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 695, 2001).

[92] A. Perriot et E. Barthel, « Elastic contact to a coated half-space : effective elastic modulus and real penetration », Journal of Materials Research, vol. 19, no. 2, p. 600-608, 2004.

[93] A. Perriot, « Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice », Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 201 p., 2005.

[94] J. Li et T.-W. Chou, « Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading », International Journal of Solids and Structures, vol. 34, no. 35-36, p. 4463-4478, 1997.

[95] S. Bec, A. Tonck, et J.-L. Loubet, « A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments », Philosophical Magazine, vol. 86, no. 33-35, p. 5347-5358, 2006.

[96] S. Bec, « Micro-pyrolyse de couches minces de polymères précurseurs de céramiques », thèse, Université de Lyon-Ecole Centrale de Lyon, 160 p., 1992.

[97] G. Hochstetter, A. Jimenez, J. P. Cano, et E. Felder, « An attempt to determine the true stress-strain curves of amorphous polymers by nanoindentation », Tribology International, vol. 36, no. 12, p. 973-985, 2003.

[98] S. Zügner, K. Marquardt, et I. Zimmermann, « Influence of nanomechanical crystal properties on the comminution process of particulate solids in spiral jet mills », European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 62, no. 2, p. 194-201, 2006.

[99] ATEC, édition internet, http ://www.atecorp.com/Equipment/egg/7260.asp

[100] G. M. Pharr, J. H. Strader, et W. C. Oliver, « Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement », Journal of Material Research, vol. 24, no. 3, p. 653-666, 2009.

[101] G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, et J.-L. Loubet, « Extraction of Mechanical Properties with Second Harmonic Detection for Dynamic Nanoindentation Testing », Experimental Mechanics, 2011.

[102] E. G. Herbert, W. C. Oliver, et G. M. Pharr, « Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids », J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 41, no. 7, p. 074021, 2008.

[103] G. M. Odegard, T. S. Gates, et H. M. Herring, « Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation », Experimental Mechanics, vol. 45, no. 2, p. 130-136, 2005

[104] J. Le Rouzic, P. Delobelle, P. Vairac, et B. Cretin, « Comparison of three different scales techniques for the dynamic mechanical characterization of two polymers », The European Physical Journal Applied Physics, vol. 48, no. 11201, p. 1-14, 2009.

[105] S. Bec, A. Tonck, J. M. Georges, R. C. Coy, J. C. Bell, et G. W. Roper, « Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate anti-wear films », Proceedings : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 455, no. 1992, p. 4181-4203, déc. 1999.

[106] M. S. Bobji, K. Shivakumar, H. Alehossein, V. Venkateshwarlu, et S. K. Biswas, « Influence of surface roughness on the scatter in hardness measurements-a numerical study », International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, vol. 36, no. 3, p. 399-404, 1999.

[107] M. S. Bobji et S. K. Biswas, « Hardness of a surface containing uniformly spaced pyramidal asperities », Tribology Letters, vol. 7, no. 1, p. 51-56, 1999.

[108] M. Miller, C. Bobko, M. Vandamme, et F.-J. Ulm, « Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation », Cement and Concrete Research, vol. 38, no. 4, p. 467-476, 2008.

[109] E. Donnelly, S. P. Baker, A. L. Boskey, et M. C. H. Van der Meulen, « Effects of surface roughness and maximum load on the mechanical properties of cancellous bone measured by nanoindentation », J Biomed Mater Res A, vol. 77, no. 2, p. 426-435, 2006.

[110] P. Grau, C. Ullner, et H.-H. Behncke, « Uncertainty of depth sensing hardness : effect of roughness », in Materialprüfung, vol. 39, p. 362-367, 1997.

[111] C. Walter et C. Mitterer, « 3D versus 2D finite element simulation of the effect of surface roughness on nanoindentation of hard coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 203, no. 20-21, p. 3286-3290, 2009.

[112] J.-Y. Kim, S.-K. Kang, J.-J. Lee, J. Jang, Y.-H. Lee, et D. Kwon, « Influence of surface-roughness on indentation size effect », Acta Materialia, vol. 55, no. 10, p. 3555-3562, 2007.

[113] M. S. Bobji et S. K. Biswas, « Deconvolution of hardness from data obtained from nanoindentation of rough surfaces », Journal of Materials Research, vol. 14, no. 6, p. 2259-2268, 1999.

[114] M. Dao, N. Chollacoop, K. J. Van Vliet, T. A. Venkatesh, et S. Suresh, « Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation », Acta Materialia, vol. 49, no. 19, p. 3899-3918, 2001.

[115] J. L. Bucaille, S. Stauss, E. Felder, et J. Michler, « Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters », Acta Materialia, vol. 51, no. 6, p. 1663-1678, 2003.

[116] N. Chollacoop, M. Dao, et S. Suresh, « Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters », Acta Materialia, vol. 51, no. 13, p. 3713-3729, 2003.

[117] J. A. Bucaro et H. D. Dardy, « High temperature Brillouin scattering in fused quartz », Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 12, p. 5324-5329, 1974.

[118] J. W. Marx et J. M. Sivertsen, « Temperature dependence of the elastic moduli and internal friction of silica and glass », Journal of Applied Physics, vol. 24, no. 1, p. 81-87, 1953.

[119] S. Mousavi, D. F. Nicolas, et B. Lundberg, « Identification of complex moduli and Poisson's ratio from measured strains on an impacted bar », Journal of Sound and Vibration, vol. 277, no. 4-5, p. 971-986, 2004.

Annexe A

Description géométrique d'indenteurs

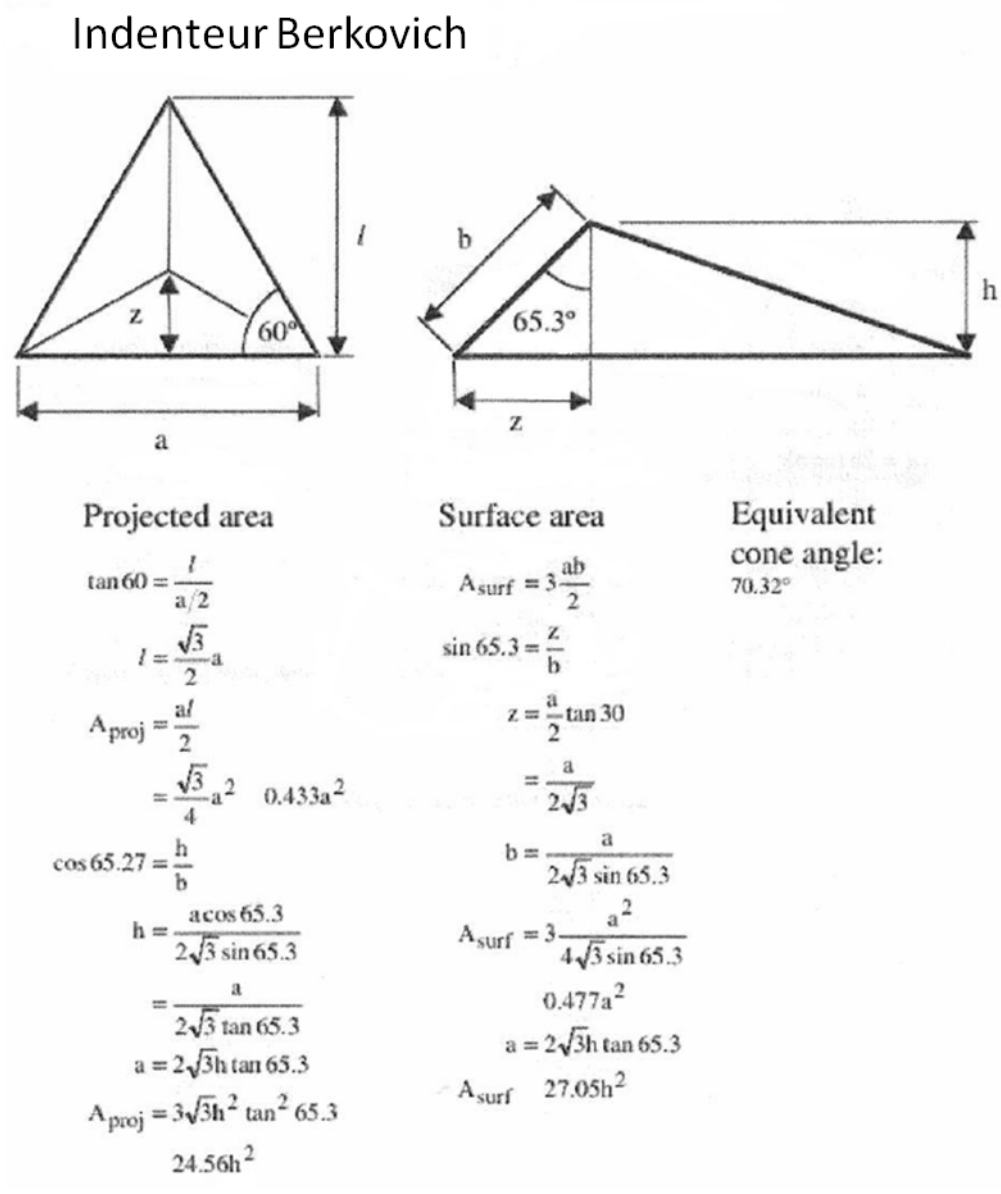


FIGURE A.1 – Indenteur Berkovich, d'après [11].

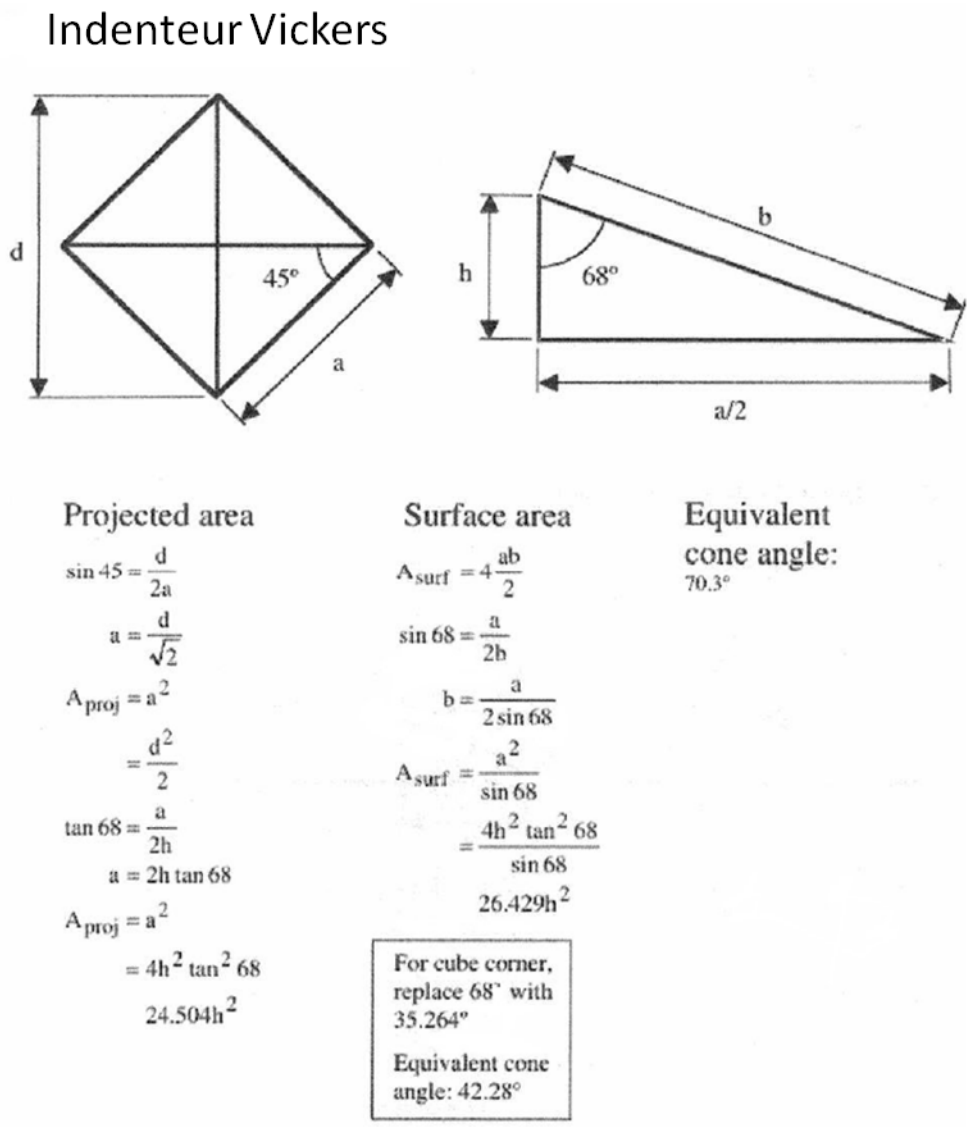


FIGURE A.2 – Indenteur Vickers, d'après [11].

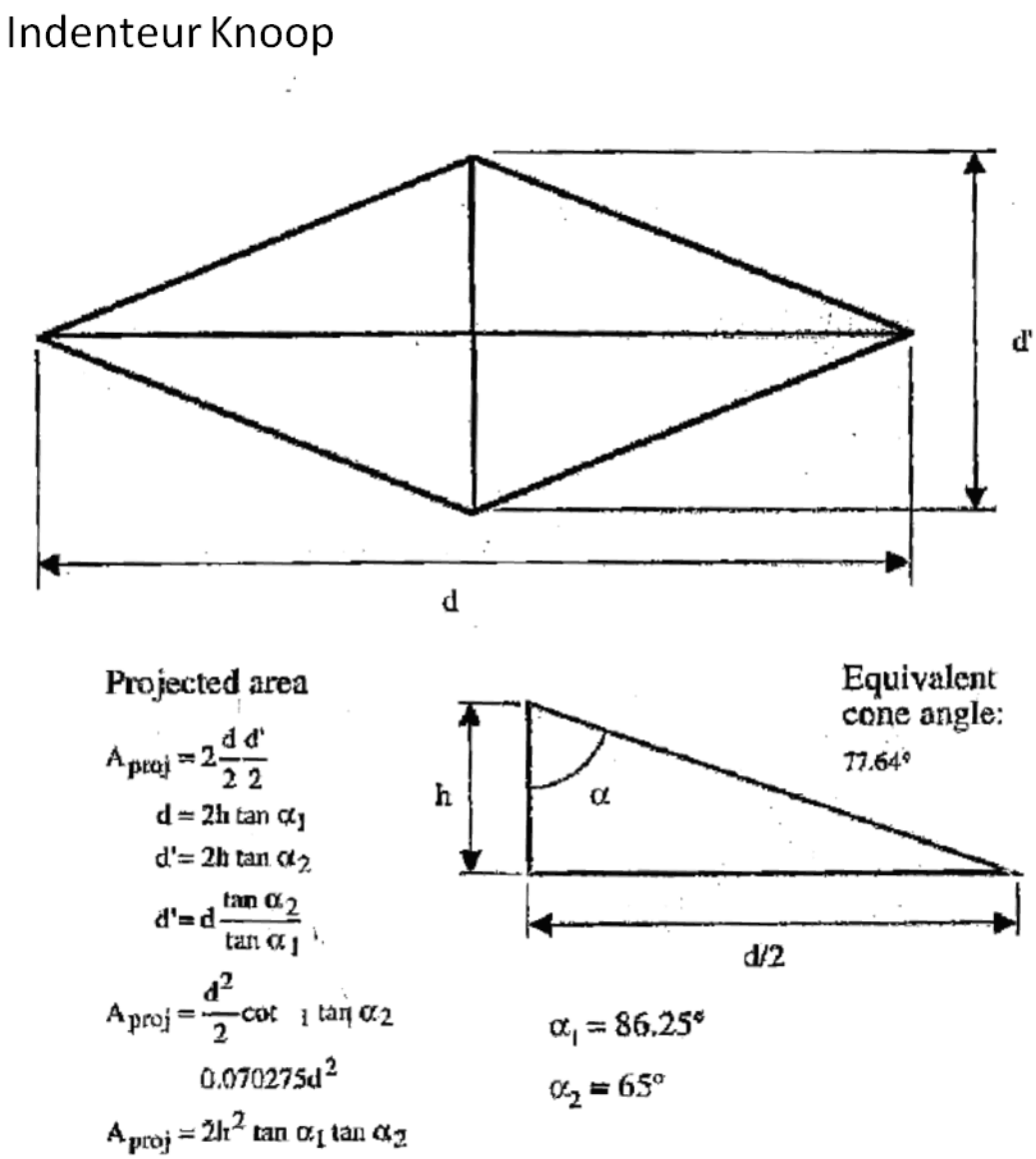


FIGURE A.3 – Indenteur Knoop, d'après [11].

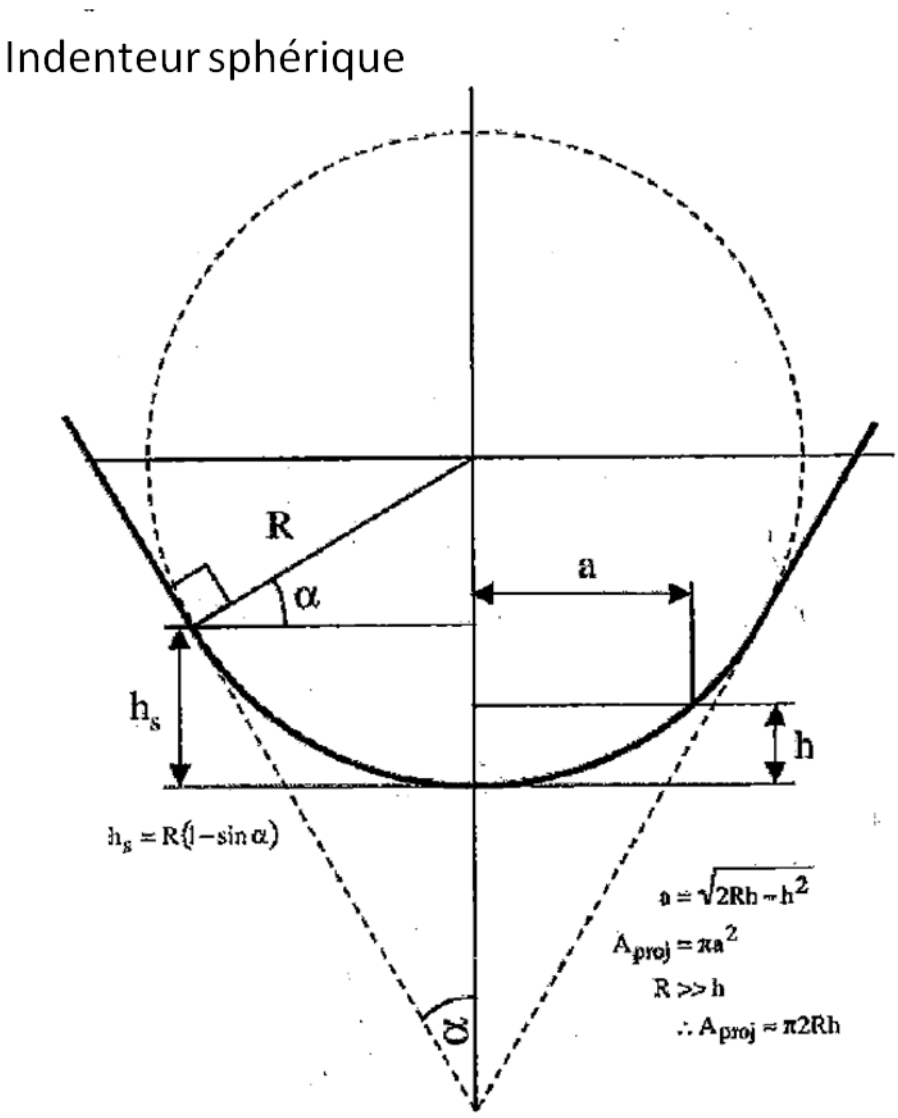


FIGURE A.4 – Indenteur sphérique, d'après [11].

Annexe B

Expression de la seconde harmonique en déplacement

Le principe de la méthode CSM, pour un système à force imposée, est de superposer une oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée au signal de force (voir paragraphe 1.6.2.2). Le signal de déplacement peut être exprimé par la somme d'une partie continue et d'une série de Fourier exprimée par l'équation suivante :

$$\widetilde{h}(t) = h + h_1 \exp j(\omega t - \varphi_1) + h_2 \exp j(2\omega t - \varphi_2) + ... + h_n \exp j(n\omega t - \varphi_n) \tag{B.1}$$

Avec h_n, φ_n l'amplitude et le déphasage de la $n^{ième}$ harmonique en déplacement, et ω la pulsation. Les harmoniques sont mesurables à l'aide d'un détecteur synchrone.

Nous pouvons exprimer la pénétration par une autre équation. En effet, l'expression de la pénétration est fonction de la force imposée à laquelle s'ajoute une petite oscillation au voisinage de P ($\widetilde{h}(t) = h(P + P_1 \exp j\omega t)$). Nous pouvons alors exprimer un développement de Taylor :

$$\begin{gathered} h(P + P_1 \exp j\omega t) = h(P) + P_1 \exp j\omega t \frac{dh(P)}{dP} + \frac{(P_1 \exp j\omega t)^2}{2!} \frac{d^2h(P)}{dP^2} + ... \\ ... + \frac{(P_1 \exp j\omega t)^n}{n!} \frac{d^n h(P)}{dP^n} + R_n(P + P_1 \exp j\omega t) \end{gathered} \tag{B.2}$$

Avec R_n le reste de l'équation. Cette expression dépend de l'amplitude de la première harmonique en force P_1, de la pulsation ω, de la pénétration h et de ses dérivées. A partir des équations (B.1) et (B.2), nous pouvons effectuer une identification terme à terme. Par exemple, nous pouvons faire correspondre la première harmonique de l'équation (B.1) avec le terme du premier ordre contenu dans l'équation (B.2). Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$h_1 \exp(-j\varphi_1) = P_1 \frac{dh(P)}{dP} \tag{B.3}$$

Les amplitudes d'oscillation en force et en déplacement sont fonction de la dérivée de h par

rapport à P. L'équation (1.13) permet d'exprimer $\frac{dh(P)}{dP}$ en fonction de la raideur, de la masse et de l'amortissement du système :

$$\frac{dh\left(P\right)}{dP} = \frac{1}{K - \omega^2 m + jC\omega} \tag{B.4}$$

Par conséquent, la dérivée de h par rapport à P dépend de la fonction de transfert du système. Nous avons retrouvé ici ce qui est classiquement mesuré avec la méthode CSM. L'identification la seconde harmonique de l'équation (B.1) avec le terme du second ordre de l'équation (B.2) nous donne l'équation suivante :

$$h_2 \exp\left(-j\varphi_2\right) = \frac{P_1^2}{2!}\frac{d^2h\left(P\right)}{dP^2} \tag{B.5}$$

Ainsi, la seconde harmonique en déplacement est dépendante de $\frac{d^2h(P)}{dP^2}$. L'amplitude de la seconde harmonique est mesurable à l'aide d'un détecteur synchrone. Nous pouvons donc accéder à $\frac{d^2h(P)}{dP^2}$.

Annexe C

Détection synchrone de la seconde harmonique

Principe de la détection synchrone

Le principe de la détection synchrone est présenté sur la figure C.1, appliqué dans le cas de la technique CSM. Nous n'avons pas représenté le schéma de fonctionnement total du système afin de faciliter la compréhension du principe de la détection synchrone. Le signal de déplacement $\tilde{h}(t)$ mesuré par le nano-indenteur entre dans le détecteur synchrone, puis ce signal est multiplié par des signaux sinusoïdaux créés par l'oscillateur interne du détecteur synchrone, et ayant pour équation $P_1 \cos(\omega t)$ et $P_1 \sin(\omega t)$. Cet oscillateur interne sert notamment à ajouter l'oscillation au signal de force appliquée sur l'indenteur, lors des essais d'indentation avec la méthode CSM. Ces signaux sinusoïdaux sont appelés signaux de référence. Ces deux multiplications permettent d'obtenir la partie en phase et la partie en quadrature de phase du signal à la pulsation ω. Ensuite, ces signaux multipliés sont filtrés (filtre passe-bas), les filtres permettant de ne conserver que les termes en ω. Nous obtenons ainsi l'amplitude du signal h_1 et sa phase φ_1 par rapport à $P_1 \cos(\omega t)$, ainsi que la partie réelle $h_1 \cos \varphi_1$ et la partie imaginaire $h_1 \sin \varphi_1$ du signal. Ces signaux mesurés permettent de calculer la raideur et l'amortissement de contact utilisés dans la méthode CSM.

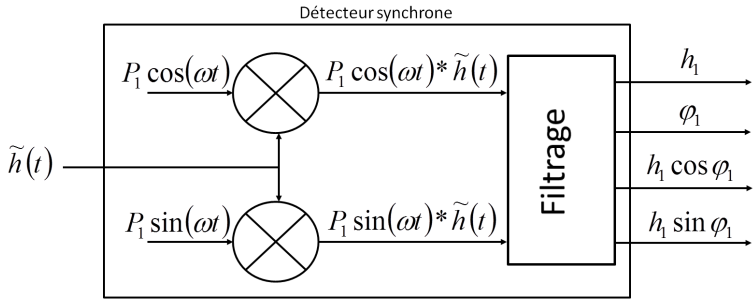


FIGURE C.1 – Principe de la détection synchrone. Application au cas de la méthode CSM.

Application à la seconde harmonique

Le détecteur synchrone branché sur le SA2 ne permet d'enregistrer que la première harmonique. Par conséquent, nous avons branché un second détecteur synchrone (EG&G 7260 DSP®) à l'appareil afin d'enregistrer la seconde harmonique en déplacement. Nous présentons le principe de fonctionnement sur la figure C.2. Le signal de déplacement $\tilde{h}(t)$ entre dans le second détecteur synchrone, puis, la pulsation ω de l'oscillateur interne est multipliée par 2 afin de mesurer l'amplitude de la seconde harmonique. Enfin, après filtrage, nous obtenons l'amplitude du signal h_2 et sa phase φ_2 par rapport à $P_1 \cos(\omega t)$, ainsi que la partie réelle $h_2 \cos \varphi_2$ et la partie imaginaire $h_2 \sin \varphi_2$ du signal. Les deux détecteurs synchrones sont synchronisés en temps afin de mesurer en même temps la première et la seconde harmonique.

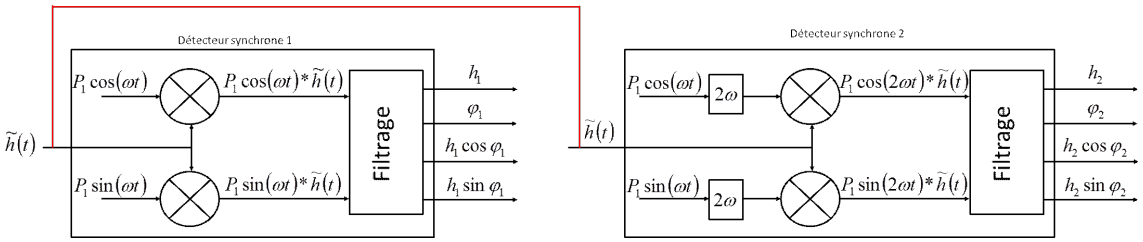


FIGURE C.2 – Représentation schématique de la mesure par détection synchrone de la seconde harmonique en déplacement.

Caractéristiques du détecteur synchrone

Le détecteur synchrone EG&G 7260 DSP® est un appareil qui peut enregistrer deux harmoniques en même temps. Son domaine de fréquences est compris entre 0,001 Hz et 250 kHz, avec une sensibilité comprise entre 2 nV et 1 V. La constante de temps des filtres est comprise entre 10 µs et 100 ks. L'ensemble des caractéristiques sont disponibles dans la documentation [99]. Afin d'enregistrer correctement la seconde harmonique sur cet appareil, plusieurs paramètres doivent

être judicieusement choisis. Par exemple, la constante de temps des filtres doit être suffisamment importante afin d'enlever les signaux parasites, et suffisamment faible pour ne pas perdre de signal. Ainsi, nous adaptons la constante de temps pour les filtres suivant l'échantillon testé. Il est nécessaire de bien choisir la sensibilité de la mesure. Celle-ci ne doit pas être inférieure à la tension mesurée divisée par 3 [99]. Dans notre cas, les tensions maximum mesurées sont de quelques centaines de microVolt. Par conséquent, suivant les échantillons testés, nous appliquons une sensibilité comprise entre 50 et 200 µV. Les autres paramètres sont déterminés à partir de la documentation [99].

Annexe D

Liste des publications et conférences

Articles publiés dans des revues internationales à comité de lecture (2) :

"Determination of mechanical properties by nano-indentation independently of indentation depth measurement", G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet. Journal of Materials Research, vol. 27, no. 19, p. 2551-2560 (10 pages), 2012.

"Extraction of mechanical properties with second harmonic detection for dynamic nano-indentation testing", G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L.Loubet. Experimental Mechanics, vol. 52, no. 7, p. 933-944 (12 pages), 2012.

Acte de conférence (1) :

"Nano-indentation : identification des propriétés mécaniques par détection synchrone de la seconde harmonique", G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet, actes du CFM 2011, 28 août – 2 septembre 2011, Besançon (CD ROM, 6 pages).

Conférences Internationales (4) :

"A new method to measure mechanical properties of very thin top layers using nano-indentation", G. Guillonneau, J.-L. Loubet, S. Bec, G. Kermouche, International Conference of Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), Avril 2012, San Diego, USA (présentation orale).

"Nano-indentation with axisymmetric indenter : a few models to calculate mechanical properties", G. Guillonneau, S. Bec, G. Kermouche, J.-L. Loubet, ECI Conférence "Nanomechanical Testing in Materials Research and Development", Octobre 2011, Lanzarote, Iles Canaries (poster).

"New method based on second harmonic detection to extract mechanical properties from dynamic indentation tests", G. Guillonneau, S. Bec, G. Kermouche, J.-L. Loubet, ECI Conference

"Nanomechanical Testing in Materials Research and Development", Octobre 2011, Iles Canaries (présentation orale).

"New method based on second harmonic detection to extract mechanical properties from dynamic nano-indentation tests", G. Guillonneau, S. Bec, G. Kermouche, J.-L. Loubet, Fourth International Indentation Workshop (IIW4), Juillet 2011, Seoul, Corée du Sud (poster).

Conférences Nationales (2) :

"Nano-indentation : identification des propriétés mécaniques par détection synchrone de la seconde harmonique", G. Guillonneau, S. Bec, G. Kermouche, J.-L. Loubet, Congrès Français de Mécanique (CFM 2011), 28 août – 2 septembre 2011, Besançon (présentation orale avec acte).

"Nano-indentation : identification des propriétés mécaniques par détection synchrone de la seconde harmonique", G. Guillonneau, S. Bec, G. Kermouche, J.-L. Loubet, Journées Internationales Francophones de Tribologie (JIFT 2011), 11 – 13 mai 2011, Obernai (présentation orale).

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J-L. LOUBET

et les rapports de

Monsieur E. BARTHEL
Directeur de Recherche CNRS - Laboratoire CNRS/Saint-Gobain "Surface du Verre et Interfaces"
39 quai Lucien Lefranc - BP 135 - 93303 AUBERVILLIERS cedex

Et de

Monsieur A. IOST
Professeur - Laboratoire de Mécanique de Lille - UMR CNRS 8107 - Arts et Métiers Paris Tech Lille
8 boulevard Louis XIV - 59046 LILLE

Monsieur GUILLONNEAU Gaylord

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL ET ACOUSTIQUE

Fait à Ecully, le 19 novembre 2012

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes

ECOLE CENTRALE DE LYON
SCOLARITE
3ème Cycle

M-A. GALLAND

ÉCOLE CENTRALE LYON

Direction de la recherche

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	*Corps grade*	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
BEROUAL Abderrahmane	*professeur*	AMPERE	ECL
BURET François	*professeur*	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
NICOLAS Alain	*professeur*	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
SCORLETTI Gérard	*professeur*	AMPERE	ECL
SIMONET Pascal	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
VOLLAIRE Christian	*professeur*	AMPERE	ECL
		Nbre Ampère 9	

HELLOUIN Yves	*maître de conférences*	DER EEA	ECL
		Nbre DER EEA 1	

GUIRALDENQ Pierre	*professeur émérite*	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	*professeur*	DER STMS	ECL
		Nbre DER STMS 2	

LOHEAC Jean-Pierre	*maître de conférences*	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	*professeur émérite*	ICJ	ECL
MARION Martine	*professeur*	ICJ	ECL
MIRONESCU Elisabeth	*professeur*	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	*professeur*	ICJ	ECL
MUSY François	*maître de conférences*	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	*maître de conférences*	ICJ	ECL
		Nbre ICJ 7	

CALLARD Anne-Ségolène	*professeur*	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	*maître de conférences*	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	*professeur*	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	*maître de conférences*	INL	ECL
GARRIGUES Michel	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
KRAWCZYK Stanislas	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	*chargé de recherche*	INL	CNRS/ECL
O'CONNOR Ian	*professeur*	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	*professeur*	INL	ECL
ROBACH Yves	*professeur*	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	*chargé de recherche*	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL

SOUTEYRAND Eliane	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 18

CHEN Liming	*professeur*	LIRIS	ECL
DAVID Bertrand	*professeur*	ICTT	ECL

Nbre LIRIS 2

BAILLY Christophe	*professeur*	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	*professeur émérite*	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT genevièvre	*professeur émérite*	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	*professeur*	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	*professeur*	LMFA	ECL
HENRY Daniel	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	*professeur*	LMFA	ECL
JUVE Daniel	*professeur*	LMFA	ECL
LE RIBAULT Catherine	*chargée de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	*professeur*	LMFA	ECL
PERKINS Richard	*professeur*	LMFA	ECL
ROGER Michel	*professeur*	LMFA	ECL
SCOTT Julian	*professeur*	LMFA	ECL
SHAO Liang	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	*maître de conférences*	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

BENAYOUN Stéphane	*professeur*	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	*professeur*	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	*maître de conférences*	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	*maître de conférences*	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfrid	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	*professeur émérite*	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	*past*	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	*professeur*	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	*professeur*	LTDS	ECL
JUVE Denyse	*ingénieur de recherche*	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	*professeur*	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	*professeur*	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	*maître de conférences*	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	*maître de conférences*	LTDS	ECL
SIDOROFF François	*professeur*	LTDS	ECL
SINOU Jean-Jacques	*professeur*	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	*professeur*	LTDS	ECL

THOUVEREZ Fabrice	*professeur*	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	*professeur*	LTDS	ECL
VINCENS Eric	*maître de conférences*	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL	91

Résumé

Au cours de cette thèse ont été développées de nouvelles techniques de mesure des propriétés mécaniques par nano-indentation, adaptées à des conditions expérimentales difficiles : les très faibles enfoncements, les surfaces rugueuses, et la température.

Une simulation numérique par éléments finis d'un échantillon de silice chauffé à 80°C, indenté par un diamant Berkovich dont la température initiale est de 25°C, dans de l'air à 60 °C, a mis en évidence la nécessité de chauffer l'indenteur. De plus, les essais expérimentaux à haute température effectués sur ce même échantillon ont permis de montrer que le signal de déplacement de l'indenteur est fortement perturbé par de faibles variations de température (< 0,1°C), rendant le calcul des propriétés mécaniques imprécis avec la technique de mesure classiquement utilisée en nano-indentation.

Une nouvelle technique, reposant sur la mesure de l'amplitude de la seconde harmonique du signal de déplacement, a été développée pendant cette thèse. Elle permet la détermination des propriétés mécaniques indépendamment de la mesure de l'enfoncement. Elle est donc adaptée pour des tests à haute température. Elle été expérimentée sur des matériaux homogènes (silice, PMMA), sur un matériau (monocristal de calcite) possédant une dureté plus élevée en surface (Indentation Size Effect), et sur des couches minces de PMMA déposées sur un substrat de silicium, à température ambiante. Les résultats ont montré que les propriétés mécaniques sont mesurées de façon plus précise aux faibles enfoncements. Les essais expérimentaux sur la calcite ont mis en évidence que l'Indentation Size Effect observé sur cet échantillon est mieux détecté avec la technique de la seconde harmonique. Elle permet aussi de calculer la pénétration de l'indenteur a posteriori.

Une seconde technique de mesure des propriétés mécaniques, reposant sur le calcul de la dérivée de la hauteur de contact en fonction de la pénétration, a été développée. Elle permet une mesure des propriétés mécaniques des matériaux par nano-indentation plus précise que la méthode classique à température ambiante aux faibles pénétrations. Les mesures sont aussi améliorées sur les échantillons rugueux et pour les essais réalisés à haute température.

Mots clés : nano-indentation, température, seconde harmonique, dureté, module d'élasticité, hauteur de contact, simulation numérique, rugosité, couches minces.

Abstract

The aim of this thesis was the development of new measurement techniques based on nano-indentation, adapted for difficult experimental conditions: small penetration depths, rough surfaces, and high temperature.

The thermal contact between a Berkovich indenter initially at 25 °C and a fused silica sample heated at 80 °C, in air at 60 °C, was numerically simulated by finite elements method. The results showed the necessity to heat the indenter in order to avoid effects due to the difference of temperature between the two solids. Furthermore, high temperature nano-indentation tests showed the displacement signal is greatly influenced by temperature variations (<0.1°C), resulting in imprecise mechanical properties calculation.

A new experimental technique, based on the measurement of the amplitude of the second harmonic of displacement, was developed. With this method, the determination of the mechanical properties is independent of the indentation depth measurement. So, the second harmonic method is adapted to high temperature tests. It was tested on homogeneous materials (fused silica and PMMA), on a sample which is known to exhibit an Indentation Size Effect (calcite), and on thin PMMA layers deposited onto silicon wafers, at room temperature. With the second harmonic method, the mechanical properties are measured more precisely at small penetration depths. Experiments performed on the calcite sample showed that the Indentation Size Effect is more precisely measured with this new method. Furthermore, the indentation depth can be calculated "a posteriori" with second harmonic method.

A second new measurement technique, based on the derivative of the contact depth with respect to the indentation depth, was developed. With this simple method, the mechanical properties are more precisely measured at room temperature at small indentation depths. Measurements are also improved on rough samples and at high temperature.

Keywords: nano-indentation, temperature, second harmonic, hardness, elastic modulus, contact depth, numerical simulation, roughness, thin layers.