



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE DJILLALI LIABES SIDI BEL
ABBES



FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL

MÉMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : GÉNIE CIVIL

OPTION : GEOTECHNIQUE ET OUVRAGES EN TERRE

Thème :
***ETUDE PARAMETRIQUE DES
NANO-COMPOSITES A BASE D'ARGILE***

Présenté par :
Mr. MELATI Lakhdar

Devant le jury composé de :

- Mr. M. RABAH	Professeur	Président	U.D.L. Sidi bel abbés
- Mr. A.ASROUN	Professeur	Encadreur	U.D.L. Sidi bel abbés
- Mr. M.S.GHEMBAZA	Professeur	Examineur	U.D.L. Sidi bel abbés
- Mr. H.TROUZINE	Maitre de Conférences A	Examineur	U.D.L. Sidi bel abbés

*« Le génie est fait de un pour cent
d'inspiration et quatre-vingt-dix-neuf
pour cent de transpiration »*

Thomas Edison (1903)

Remerciements :

Ce mémoire concrétise deux années de travail laborieux effectuée au sein du laboratoire de génie civil et environnement.

Je tiens à remercier les membres du laboratoire pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire.

Je remercie particulièrement et chaleureusement Pr A.ASROUN qui a assuré l'encadrement de ma mémoire. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a su me témoigner, m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche, me proposer ce thème et me diriger pour sa bonne réalisation.

Je suis également reconnaissant à tous mes nombreux amis(es) de ma promotion pour l'aide qu'ils m'ont accordé, Ainsi tous mes collègues de travail.

Pardon à celles et ceux que j'aurais pu oublier, je les remercie également.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci encore à tous

Je dédie Mon travail

A mes parents

A mes frères et ma sœur

A toute la famille

A mes amis

Résumé :

Les minéraux d'argile sont des couches de silicates hydratés ou des phyllosilicates, sous forme de couches de 2:1 ou 1:1 d'une épaisseur nanométrique. La compréhension de leurs propriétés mécaniques est d'importance essentielle pour une variété de disciplines, telles que la géotechnique, la géophysique, la physique minérale, et les nano-composites. En raison de leur structure cristalline et la taille complexe ; cependant, la détermination précise de leurs propriétés mécaniques est un défi significatif. Les propriétés mécaniques d'un matériau sont déterminées par un ensemble de grandeurs, tel que le module de Young ou la limite élastique, qui caractérisent sa résistance à une déformation imposée. Elles permettent d'orienter le choix d'un matériau pour une application visée, au même titre que les propriétés physico-chimiques. Les propriétés d'un corps solide dépendent, à la fois, de sa composition élémentaire (atomes, molécules) et de sa microstructure (organisation interne). Le plus souvent, les grandeurs (module de Young **E**, et la dureté **H**) mesurées évoluent également en fonction de l'essai mécanique mis en œuvre et de l'échelle à laquelle s'applique cet essai. Des études précédentes ont montré que la nanoindentation est un outil fiable pour sonder les propriétés mécaniques des phyllosilicates hydratés, ainsi pour étudier leurs mécanismes de déformation à l'échelle nanométrique. Les résultats obtenus indiquent que les propriétés mécaniques des minéraux dépendent sensiblement des caractéristiques de la structure cristalline : de la charge de couche, de l'espacement de la couche intercalaire, et même les compositions chimiques. En général, la charge électrique de couche intercalaire résulte des forces plus élevée de cohésion et par conséquent une rigidité élevée et une résistance à la pénétration permanente. Le présent travail présente la technique de la nanoindentation qui est un essai expérimentale pour la détermination des propriétés mécaniques des nano-composites à base d'argile utilisant une méthode numérique et une modélisation en 2D se basant sur la méthode des éléments finis(MEF). La simulation réalisée utilise le modèle d'Oliver et Pharr à l'aide d'un code de calcul **COMSOL** pour l'analyse des courbes charge-déplacement pour différents paramètres obtenus par cette simulation.

Mots clés : les propriétés mécaniques, nano-composites, Argile, phyllosilicates, nanoindentation, simulation numérique, élément finis.

Abstract :

Clay minerals, are hydrous layered silicates or phyllosilicates that are made of nanometer-thick 2:1 or 1:1 layers. Understanding their mechanical properties of Clay minerals is of vital importance to a variety of disciplines, such as geotechnics, geophysics, mineral physics, and the nanocomposites. Owing to their complex crystal structure and size, however, accurate determination of their mechanical properties is a significant challenge. The mechanical properties of a material are determined by a whole of sizes, such as the Young modulus or the yield stress, which characterize its resistance to an imposed deformation. They make it possible to direct the choice of a material for an application concerned, as well as the physicochemical properties. The properties of a solid body depend, at the same time, of its elementary composition (atoms, molecules) and of its microstructure (internal organization). Generally, the sizes (Young modulus **E**, and hardness **H**) measured, also evolve/move according to the mechanical test put in work and of the scale to which this test applies. The success of this study proves that nanoindentation is a viable tool to probe the mechanical properties of hydrous phyllosilicates and to study their nanoscale deformation mechanisms. Results reveal that the mechanical properties of clay minerals are significantly dependent upon the characteristics of the crystal structure: layer charge, interlayer complexes, interlayer spacing, and even chemical compositions. In general, higher layer charges result in stronger interlayer cohesion forces and hence higher stiffness and resistance to permanent penetration. The present work presents the technique of the nanoindentation which is a test experimental for the determination of the mechanical properties of the nanocomposites clay-based using a numerical method and a modeling in 2D being based on the method of the finite elements (FEM). Simulation carried out uses the model of Oliver and Pharr using a computer code **COMSOL** for the analysis of the curves charge-displacement for different parameters obtained by this simulation.

Key words: mechanical properties, nanocomposites, clay, phyllosilicates, nanoindentation, numerical simulation, finite element.

ملخص:

معادن الطين تعتبر طبقات من السيليكات المشبعة بالماء او الفيلوسيليكات مشكلة طبقات من 1:1 او 2:1 ذو سمك نانومتري. فهم خصائصهم الميكانيكية ذو اهمية حيوية لمختلف الانظمة مثل الجي تقنى و الجيوفيزياء, الفيزياء المعدنية و النانو-مركب. بموجب البنية الكريستالية و الطول المعقد ; فى حين ان التحديد الدقيق للخصائص الميكانيكية يعتبر تحد بليغ. : الخصائص الميكانيكية للمادة يمكن استخلاصها بواسطة مجموعة من المقادير. مثل معامل يونغ او حد المرونة الذى يحدد مقاومته للتشوه المفروض. كما تسمح الى انتقاء نوعية المادة لاستخدام معين, تماما كالخصائص الفيزيائية و الكيميائية. خصائص المركب الصلب تعتمد اساسا على التركيبية الاولية (الذرات, الجزيات), كما تعتمد على البنية الميكروسكوبية (التنظيم الداخلى). غالبا المقادير المقاسة (معامل يونغ, E, الصلادة H) تتطور حسب الاختبار الميكانيكى المعمول والسلم المطبق عليه الاختبار.

اظهرت الدراسات السابقة ان النانو-علامة وسيلة امنة من اجل استخلاص الخصائص الميكانيكية للفيلوسيليكات المائية و دراسة الية تشويها على السلم النانومتري. النتائج المتحصل عليها توحى الى ان الخصائص الميكانيكية للمعادن تعتمد بشكل محسوس على خصائص البنية الكريستالية, حشوة الطبقة, الفراغ الموجود بين الطبقات المدرجة و حتى المكونات الكيميائية. عموما الشحنة الكهربائية للطبقات المدرجة تنتج طاقة تماسك مرتفعة ينتج عنه متانة مرتفعة و مقاومة للاختراق الدائم. العمل الحالى يعرض تقنية النانو-علامة الذى يعتبر اختبار تجريبى من اجل تحديد الخصائص الميكانيكية للمركبات النانوميتريية ذو قاعدة طينية باستخدام طريقة رقمية و تصميم ثنائى الابعاد تعتمد على نظام العناصر المنتهية. الطريقة المطبقة تستعمل نموذج اولفر و فار بمساعدة رمز حسابى كومصول من اجل تحليل منحنى الحمولة-انتقال لمختلف التغيرات المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة.

المفاتيح : الخصائص الميكانيكية, المركبات النانوميتريية, الطين, الفيلوسيليكات, النانو-علامة, الطريقة الرقمية العناصر المنتهية.

Table des matières

Chapitre I : Généralités sur la structure minéralogique des nano-composites à base d'argile

I-1-Introduction	4
I-2-Définition d'un nano-composite	6
I-3-Classification des nano-composites	8
I-3-1-les composites à matrice organique.....	8
I-3-2- les composites à matrice métallique.....	8
I-3-3- les composites à matrice céramique	9
I-4-Les nano-composites à matrice organique	9
I-4-1-Les matrices organiques.....	9
I-4-1-1-Les matrices thermoplastique	9
I-4-1-2-Les matrices thermodurcissables	10
I-4-2-Les différents nano-renforts	10
I-4-2-1-Les nanoparticules.....	11
I-4-2-2-Les nanotubes et nano-fibres	11
I-4-2-3-Les plaques, lamelles et feuillets	11
I-5-La structures des nano-composites	13
I-5-1-Les nano-composites à base de nanotubes de carbone.....	13
I-5-2-Les nano-composites à base de nanoparticules.....	13
I-5-3-Les nano-composites à base d'argile.....	13
I-6-Les silicates à base de couche	15
I-6-1-Les nanoparticules de silicate.....	16
I-7- Structure minéralogique des argiles	16
I-8- Structure minéralogique des phyllosilicates	19

Chapitre II : La Nanoindentation

II-1-Introduction à l'essai de la nanoindentation	25
II-1-Historique de l'essai.....	25
II-2-Description du nano-indenteur.....	27
II-2-1-principe de fonctionnement	27
II-3-Principe de la nanoindentation	29
II-4-Détermination du module élastique et la dureté à partir de la courbe charge-déplacement ...	31
II-5-Les différents types d'indenteurs	33
II-5-1-L'indenteurs ou le pénétrateur.....	39

II-5-2-L'indenteur de BERKOVICH	40
---------------------------------------	----

Chapitre III : Utilisation de l'essai d'indentation sur les argiles

III-1-Introduction	43
III-2-L'origine des différents propriétés structurales de la muscovite et le rectorite	44
III-3-Les paramètres affectant sur la détermination du E et H.....	47
III-4-Détermination du module élastique E et la dureté H	49
III-4-1-Le modèle d'Oliver et Pharr	49
III-4-2-Mesure de la dureté.....	56
III-4-3-Calibration d'une pointe de Berkovich sur un échantillon	56
III-4-3-1-principe de la calibration	56
III-4-3-2-matériau de calibrage.....	57
III-5-Limites du modèle d'Oliver et Pharr	58
III-6-Comportement de l'indenteur à haute température.....	61
III-7-L'influence de la dérive thermique sur la mesure du déplacement	61
III-8-Mesure de la raideur par la méthode dynamique	62
III-9-Les modes de chargements.....	65

Chapitre IV : Simulation numérique des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique

IV-1-Introduction.....	68
IV-2-Méthode des éléments finis(MEF)	69
IV-2-1-Principe de la méthode des éléments finis	69
IV-2-2-Extensions et améliorations de la méthode des éléments finis : vers des simulations réalistes-précises en temps réel.....	70
IV-2-3-Le choix d'un code de calcul	71
IV-3-Types d'éléments et nombres de points de discrétisation (maillage).....	72
IV-3-1-Construction du maillage	72
IV-4-L'analyse de la courbe charge-déplacement d'après l'approche d'Oliver et Pharr.....	74
IV-5-Concept de la forme efficace de l'indenteur	76
IV-6-Le contact élasto-plastique.....	78
IV-6-1-Le facteur de contrainte.....	79
IV-6-2-La réponse des matériaux sous l'essai d'indentation.....	80

Chapitre V : Résultats et discussions

V-1-Introduction.....	83
V-2-Présentations des résultats expérimentaux	83
V-2-1-Influence de la charge	85
V-2-2-Influence du fluage (temps de prise)	86
V-3-Présentations des résultats de la simulation numérique.....	87
V-4- Le test de la Nanoindentation.....	89
V-4-1- Le protocole de chargement	89
V-5- Discussion des résultats.....	91

Liste des figures

- Figure I-1 : Définition morphologique des nano-composites.....	7
- Figure I-2 : Les différents nano-renforts	10
- Figure I-3 : Illustrations schématiques d'une phase-séparée des nano-composites représentatives en feuilles intercalés et polymère-posés de silicate	12
- Figure I-4 : Microstructure conceptuelle du smectite.....	15
- Figure I-5 : Structure de la montmorillonite	17
- Figure I-6 : Tétraèdre de silicium et coin-liée d'une feuille tétraédrique.....	18
- Figure I-7 : Unité d'octaèdre et bord-liée d'une feuille octaédrique	18
- Figure I-8.a : Structure de couche de 2:1 a posé de silicate montrant deux feuilles tétraédriques d'oxyde de silicium fondues à une feuille octaédrique d'hydroxyde d'aluminium	19
- Figure I-8.b : Représentation de la structure d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	20
- Figure I-9 : Schéma montrant la structure des argiles	21
- Figure I-10 : Illustration schématique des structures en cristal des principaux minéraux d'argile.....	22
- Figure II-1 : Schéma descriptif du nano-indenteur.....	28
- Figure II-2 : RESCOLL est équipé d'un appareillage de nanoindentation de la société suisse CSM	28
- Figure II-3 : MTS Nano-indenteur : (a) vue d'Avant-côté. (b) Vue étroite	29
- Figure II-4 : Illustration schématique du processus chargement-déchargement par la nanoindentation	30
- Figure II-5 : Le diagramme de chargement (à gauche) prescrits de la courbe force-pénétration (à droite)	32
- Figure II-6 : SEM (Scanning Electron Microscope) Micrographes de divers points dans le cycle de chargement sont présentés	33
- Figure II-7 : Paramètres de pénétrateur pour (a) sphérique, (b) conique, (c) Vickers, and (d) Berkovich. (Fischer-Cripps, 2011)	34
- Figure II-8: Bout d'un pénétrateur sphère-conique utilisé pour l'essai de nanoindentation. Le rayon nominal de bout est de 100 μ m dans cet exemple. (Fischer-Cripps, 2011)	34
- Figure II-9 : SEM Images des bouts (a) de Berkovich, (b) Knoop, et (c) pénétrateurs de cube-coin utilisés pour l'essai de nanoindentation. Le rayon de bout d'un pénétrateur typique de diamant pyramidal est dans l'ordre de 100 nm	36
- Figure II-10 : Rupture fragile d'un pénétrateur sphère-conique de rayon de 2 μ m.....	39
- Figure II-11 : Bout de pénétrateur de diamant après indentation de l'acier.....	39
- Figure II-12 : La géométrie du pénétrateur de Vickers (à gauche), et pénétrateur de Berkovich (à droite).....	41
- Figure III-1 : Illustration schématique des structures en cristal de la (a) Muscovite et (b) le Rectorite	45
- Figure III-2 : Images optiques de quelques minéraux d'argiles	46
- Figure III-3 : Images résiduelles d'impression de (a) Rectorite et (b) Muscovite obtenue par microscopie optique à différentes charges	48

- Figure III-4 : Représentations schématiques de a) l'évolution de la surface d'un échantillon lors de l'indentation et b) exemple de courbe d'indentation d'un matériau élasto-plastique	51
- Figure III-5 : Grille d'impression pour des modes de XP et de DCM	58
- Figure III-6 : Représentation schématique des comportements de type (a) Sink-in et (b) Pile-up.....	59
- Figure III-7 : Représentation schématique du fluage en début de décharge	60
- Figure III-8 : Profil de chargement de CSM avec le taux de chargement constant d'impression = 0.05 S^{-1} et le temps de prise = 10 s	63
- Figure III-9 : Modèle dynamique (continuous stiffness measurement)	63
- Figure III-10 : Oscillateur harmonique représentatif du système pointe d'indentation-échantillon..	64
- Figure III-11 : le test du Nanoindentation avec (a) le mode constant de taux de chargement et (b) le mode d'impression constante et le contrôle de taux de contrainte. t_L et t_H montrent le temps de chargement et le temps de possession (prise) avec la charge F_{max} , respectivement.....	66
- Figure IV-1 : – En haut : Exemples d'éléments finis en 2D et 3D, en bas : interpolation linéaire ou quadratique	69
- Figure IV-2 : Le modèle numérique en 2D d'un essai nanoindentation avec structure de maillage	73
- Figure IV-3 : Conditions aux limites de blocage de l'échantillon et l'indenteur	74
- Figure IV-4 : Schématisation d'un essai d'indentation et de son enregistrement.....	75
- Figure IV-5 : Schéma récapitulatif de la méthode d'Oliver et Pharr (1992)	75
- Figure IV-6 : Représentation schématique des procédés de déformation pendant le chargement et le déchargement d'un pénétrateur conique.....	76
- Figure IV-7 : Les concepts définissent la forme efficace de pénétrateur	77
- Figure IV-8 : Géométrie du contact avec un pénétrateur conique.....	80
- Figure V-1 : l'essai d'impression expérimentale	83
- Figure V-2 : Courbes expérimentales de charge-déplacement de la Muscovite et le Rectorite sous une charge F_{max} : 20 mN	85
- Figure V-3 : Les courbes de charge-déplacement représentant le fluage du Rectorite sous la nanoindentation	86
- Figure V-4 : Simulation numérique de la nanoindentation	86
Figure V-5 : Modélisation numérique lors de la phase de chargement de la Muscovite sous une charge (a) F_{max} : 05 mN, (b) F_{max} : 20 mN, montrant la distribution des contraintes de Von-Mises pendant la simulation numérique.....	86
- Figure V-6 : Méthodologie de comparaison entre les données expérimentales issues de mesures d'AFM et les simulations issues de la méthode éléments finis.....	88
- Figure V-7 : Illustration schématique de la mesure des cycles pour un pénétrateur de Berkovich avec l'application de la charge.....	89
- Figure V-8 : Les courbes de charge-déplacement de la Muscovite et le Rectorite sous une charge F_{max} : 20 mN obtenues par simulation numérique.....	90
- Figure V-9 : Les courbes de charge-déplacement représentant le fluage du Rectorite obtenues par simulation numérique	90

- Figure V-10 : Les courbes de charge-déplacement obtenus par simulation numérique et l'étude expérimentale sous une charge F_{max} : 20 mN.	92
- Figure V-11 : Les courbes de charge-déplacement obtenus par simulation numérique et l'étude expérimentale représentant le fluage du Rectorite à 0s et 160s.	92

Liste des Tables

- Tableau I-1 : Classification des minéraux d'argile et des phyllosilicates relatifs	23
- Tableau II-1 : Secteurs projetés, corrections d'interception, et facteurs de correction de la géométrie pour différents types de pénétrateurs	38
- Tableau III-1 : Propriétés structurelles de base de la Muscovite et le Rectorite	45
- Tableau III-2 : Les modules élastiques des minéraux d'argile rapporté dans la littérature	47
- Tableau III-3 : Valeurs théoriques de m et ϵ pour trois formes axisymétriques du bout de l'indenteur	52
- Tableau III-4 : Propriétés des matériaux standard généralement utilisés de calibrage quand couplé à un pénétrateur de diamant	57
- Tableau V-1 : E et H de la Muscovite et le Rectorite	85
- Tableau V-2 : E et H de la Muscovite et le Rectorite obtenues par simulation numérique.....	91
- Tableau V-3 : Comparaison des résultats du E et H de la Muscovite et le Rectorite obtenues par simulation numérique et l'étude expérimentale	93

Nomenclature

-Index des principaux symboles utilisés dans le manuscrit

-Symboles généraux

Symbole	Unité	Description
E	Pa	Le module de Young
E_r	Pa	Le module de Young réduit
E_i	Pa	Le module de Young de l'indenteur
F	N	force normale appliquée
a	m	rayon de contact indenteur-matière
A	m^2	aire de contact projetée
β	-	facteur de correction pour le calcul du module de Young (O&P)
c	-	facteur de forme
d	m	distance de la section depuis la pointe de l'indenteur
ϵ	-	constante géométrique pour le calcul de h_c (O&P)
h	m	Profondeur de l'empreinte (d'indentation)
h_{max}	m	la hauteur maximale
h_c	m	hauteur de contact sous charge
h_r	m	profondeur de l'empreinte résiduelle
h_s	m	déplacement vertical de la surface à la limite du contact
H	Pa	dureté du matériau
S	$N.m^{-1}$	raideur de contact
ν	-	Le coefficient de poisson
ν_i	-	Le coefficient de poisson
α	deg	L'angle effectif de cône
θ	deg	demi-angle au sommet
δ	m	l'enfoncement
D		une échelle de longueur
X	-	index d'indentation

-Paramètres du nanoindenteur

D_i	$N.s.m^{-1}$	amortissement de l'appareil
D_s	$N.s.m^{-1}$	amortissement de l'échantillon
F	N	force brute appliquée sur la colonne
F_0	N	force d'excitation
K	$N.m^{-1}$	raideur globale du dispositif
K_f	$N.m^{-1}$	raideur de la colonne
K_s	$N.m^{-1}$	raideur des ressorts de maintien
m	Kg	masse de la colonne
ϕ	rad	déphasage

t	s	temps
V	m.s ⁻¹	vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon
ω	s ⁻¹	pulsation
χ	s ⁻¹	vitesse de chargement exponentielle
z	m	déplacement brut de la colonne
z ₀	m	amplitude d'excitation

-Index des abréviations

AFM	Atomic Force Microscope (microscope à force atomique)
MEB	Microscope à Balayage Electronique
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy (La spectroscopie à Infrarouge du Transformé de Fourier)
RMN	nuclear magnetic resonance (la Résonance Magnétique Nucléaire)
XRD	X-ray Diffraction (Diffraction des Rayons X)
DTA	differential thermal analysis (l'Analyse Thermique Différentielle)
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
CMS	The Clay Minerals Society
MMC	metal-matrix composites
PVC	le polychlorure de vinyle
PC	le polycarbonate
PE	le polyéthylène
MEF	Méthode des Éléments Finis

Introduction Générale

Les Nanocomposites représentent une nouvelle catégorie des composés dans lesquels les dimensions de remplissage sont dans la gamme du nanomètre (10^{-9}). L'intérêt universel de la recherche dans les nanocomposites s'est développé nettement dû aux perfectionnements uniques des propriétés démontrés vers la fin des années 1980 et rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuelle évolution.

Des effets significatifs sur les propriétés mécaniques, thermiques et physiques était l'objet d'observations, l'une des particularités principale des nanocomposites est le faite que de tels perfectionnements sont réalisables aux fractions de volume très bas (aussi bas que 3-5%).

Les matériaux à base d'argile concurrencent aujourd'hui les matériaux composites et trouvent des applications importantes dans divers domaines de l'industrie moderne notamment en génie civil pour la construction d'ouvrages importants : monuments et bâtiments, barrages, installations portuaires, ponts, terrains d'aviation, asphaltage des routes....

La meilleure tenue mécanique d'une structure à base d'argile dépend non seulement de la composition chimique de la matière première, mais aussi des conditions expérimentales de mise en forme (consistance de la pâte, contraintes mécaniques externes appliquées, conditions de séchage).

L'émergence des premières applications des nanocomposites pourrait ainsi tracer la voie pour d'autres domaines des nanosciences.

Le travail présent est concentré sur la détermination des facteurs influents sur les propriétés mécaniques des nano-composites à base d'argile en utilisant une technique nouvellement développée nommée la Nanoindentation (Oliver et Pharr, 1992).

L'étude du comportement des nano-composites à base d'argile 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 la nanoindentation est donc parfaitement adapté.

Il permet la mesure des propriétés élastiques, plastiques et viscoplastiques des matériaux en surface, de l'échelle du micron à celle du nanomètre. Les propriétés principalement mesurées sont la dureté (**H**) et le module d'élasticité (**E**).

Notre travail est présenté en cinq chapitres :

L'objectif du premier chapitre est une mise au point des connaissances actuelles sur la définition des nanocomposites et la minéralogie des argiles ainsi leurs structures.

Le deuxième chapitre, est pour but de présenter l'essai de la nanoindentation instrumentée, et de montrer comment sont mesurées les propriétés mécaniques, ainsi que les formes de différentes géométries d'indenteurs (pénétrateurs) généralement utilisées dans l'essai d'impression nommée la nanoindentation.

Dans le troisième chapitre, présente la répercussion de la nanoindentation sur les argiles toujours en s'intéressant aux propriétés mécaniques, ainsi que les différentes méthodes de calcul utilisées dans cette technique.

Le chapitre quatre est consacré à la simulation numérique par éléments finis, il présente également les travaux déjà faites sur les paramètres qui affectent les propriétés mécaniques des argiles.

Enfin, Le cinquième chapitre, sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus par la simulation numérique et à leurs interprétations.

Finalement Le travail s'achève par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur la structure minéralogique des Nano-composites à base d'argile

I-1-Introduction :

Environ 4.000 à 3.000 ans A.J, l'argile était employée en tant qu'un des ingrédients de base pour la céramique en Egypte et au Mésopotamie. Elle représente environ 16 % du volume de la terre soit 20 kilomètres de la croûte terrestre. L'étude étendue des minéraux d'argile a commencé dans les années 1900 quand le suédois Hadding (1923) et l'allemand Rinne (1924) ont révélés la structure minérale en employant la diffraction de rayon X et d'autres technologies de pointe. (Gruner (1932) a établi la structure cristalline de la kaolinite).

Les minéraux argileux sont classés dans la catégorie des matériaux stratifiés dont les structures naturelles sont composées de couches de silicate. Le terme "minéraux d'argile" se rapporte à des minéraux de phyllosilicate et aux minéraux (Quartz, Feldspath, ..) qui donnent la plasticité à l'argile ; et qui durcissent sur le séchage ou la mise à feu comme déterminée par d'AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) et le CMS (The Clay Minerals Society), (Guggenheim et Martin, 1995). En revanche, le terme "argile" se rapporte à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grain fin.

Basé sur les distinctions faites entre les deux termes, l'argile est un minéral spécifique qui représente un solide homogène naturel avec une composition chimique bien définie (mais généralement non fixé) et un arrangement atomique ordonné dont ces atomes sont organisés d'une façon cristallines, (Hurlbut and Klein, 1977). L'argile a particulièrement une limite de taille correspond aux minéraux et non-minéraux avec une classe de grandeur de grain spécifique. (Zhongxin Wei, 2009).

Ces minéraux, abondants et très facilement accessibles, ont été de tous temps des matériaux privilégiés. Les argiles en particulier les phyllosilicates hydratés se présentant sous de très petites tailles ($< 2 \mu\text{m}$), ont été utilisées de façon très précoce dans l'histoire de l'homme, les céramistes à titre d'exemple. L'utilisation de ces matériaux a toujours été important et a évolué au cours du temps jusqu'à aujourd'hui : ils sont engagés dans de multiples applications, soit comme

constituants entrant directement dans la composition des matériaux (polymères, liants, céramiques, papiers), soit comme éléments de procédés (supports de catalyse, rupteurs d'émulsions, agents séparatifs).

Ces phyllosilicates sont des minéraux extrêmement abondants à la surface de la terre. Constituants principaux des sols, ils sont présents dans toutes les zones climatiques favorisant l'altération des minéraux primaires et le développement de sols. Ces minéraux se rencontrent essentiellement dans des formations superficielles, issues notamment de l'altération des roches ignées ou magmatiques.

Souvent très hydratés, beaucoup de phyllosilicates sont déstabilisés lors de l'enfouissement diagenétique : l'augmentation de la température les déshydrate et provoque la cristallisation de minéraux plus stables (Baldeyrou-Bailly, 2003).

Les minéraux d'argile sont l'un des constituants principaux des géomatériaux naturels (sols y compris roches), et se présente abondamment dans le géosphère, et la présence prépondérante d'argiles fait leur importance significative en science multidisciplinaire comprenant la céramique (matière première), les sols, l'agronomie (utilisés comme aliments et engrais), la pétrologie sédimentaire, le génie civil, la chimie, et la géologie. Ils se composent la plupart du temps d'oxygène, de silicium, d'hydrogène, d'aluminium aussi bien que le calcium, de sodium, de potassium, de magnésium, et de fer (Mitchell et Soga, 2005). L'importance de comprendre les propriétés mécaniques des minéraux d'argile est bien identifiée dans la géophysique les mécanismes des géomatériaux, la physique minérale fondamentale et les nanocomposites.

La large gamme de minéraux d'argile dans le sol et les roches affecte les propriétés élastiques globales du milieu en bloc et par conséquent la propagation des ondes sismique dans le géosphère (Arpita Pal Bathija, 2009), ces minéraux d'argile peuvent être traités comme des matériaux nano-structurés ou multicouches, de ce fait la compréhension de leur comportement nano-mécanique fournira des perspectives sur les propriétés mécaniques des matériaux synthétiques nano-structurés.

La présence des argiles peut augmenter ou diminuer les dommages causés par un tremblement de terre, selon s'ils affaiblissent ou renforcent la roche fondamentale. La raison principale est celle que les minéraux naturels d'argile existent notamment dans les dimensions très petites, qui

ne sont pas assez grandes pour être aisément manipulées utilisant les instruments d'essai mécaniques conventionnels (essai uniaxial, essai de traction-compression, essai de dureté) (Zhongxin Wei, 2009).

Cependant, les propriétés mécaniques des minéraux d'argile ont été rarement rapportées en littérature, et les valeurs qui sont obtenues à partir de diverses méthodes d'essais ou dérivées de différentes théories sont contradictoires.

I-2-Définition d'un nano-composite :

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède. Le but que l'on recherche le plus souvent en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est pour une même rigidité de structure, un gain de masse appréciable. Un matériau composite est constitué de deux phases :

- La matrice.
- Le renfort ou la charge.

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, concernant la nature de la matrice leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

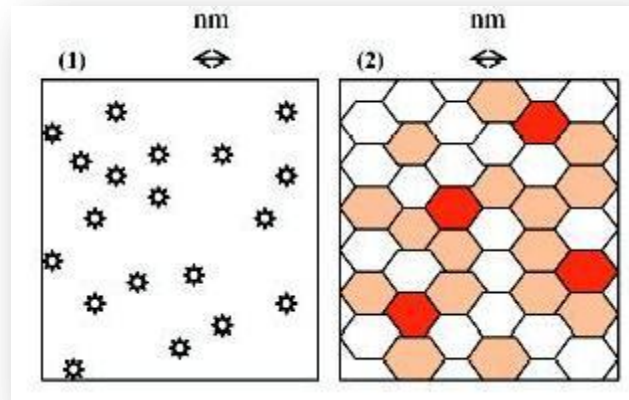


Figure I-1 : Définition morphologique de nano-composite :

(1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre

(2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure.

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.

Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau, car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.

- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nanocomposites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques.

On obtient ainsi à performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts), une meilleure résistance pour des dimensions structurelles similaires et une augmentation des propriétés barrières pour une épaisseur donnée.

I-3-Classification des nano-composites :

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

I-3-1-Les composites à matrice organique :

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

I-3-2-Les composites à matrice métallique :

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour *metal-matrix composites* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

I-3-3-Les composites à matrice céramique :

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.

I-4-Les nanocomposites à matrice organique :

I-4-1-Les matrices organiques : Elles se subdivisent en deux groupes :

- Les matrices thermoplastiques.
- Les matrices thermodurcissables.

I-4-1-1-Les matrices thermoplastiques :

La famille des matrices thermoplastiques (on parle de "plastique") est très vaste et peut être séparée en plastique de grande diffusion et en plastique technique.

Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, etc.

Les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection. Parmi les résines thermoplastiques, nous citerons : le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyamide (PA), le polycarbonate(PC), etc. L'intérêt des thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois de matières premières disponibles et des procédés de fabrication. Toutefois, ce faible coût est lié à des propriétés mécaniques et thermomécaniques faibles.

Cependant, ils possèdent la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs. Ils peuvent donc être récupérés et facilement recyclés.

I-4-1-2-Les matrices thermodurcissables :

Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur.

Ainsi, les matrices thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les matrices thermoplastiques. Les principales résines thermodurcissables sont :

- Les résines polyesters insaturées.
- Les résines de condensation.
- Les résines époxydes.

I-4-2-Les différents nanorenforts :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie.

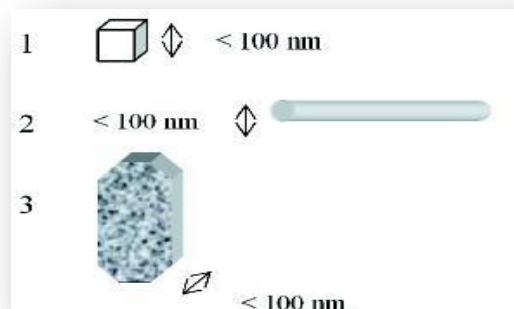


Figure I-2 : Les différents nanorenforts

I-4-2-1-Les nanoparticules :

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans (nanoparticules métalliques dans les peintures mayas, noir de carbone dans les pneus). Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de leur taille, de leur morphologie et de leurs propriétés de surface. On distingue les méthodes utilisant la condensation d'une phase gazeuse (pyrolyse, plasma,...) et la voie chimique (wet chemistry) à partir de précurseurs placés en solution.

I-4-2-2-Les nanotubes et nanofibres :

Les nanotubes et nano-fibres ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100.

Les nanofibres traditionnelles ont fait l'objet de nombreuses études. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène). La dispersion des nanotubes dans le polymère est essentielle pour obtenir les propriétés désirées. L'ajout de ces derniers dans la matrice peut augmenter la viscosité du polymère mais l'effet est moins prononcé que celui observé avec des fibres conventionnelles.

I-4-2-3-Les plaques, lamelles et feuillets :

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Chaque couche est constituée de deux feuilles de silicate chargées négativement et d'un gap entre celles-ci appelé "*gallery*" qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silicate ensemble. Pour que ces structures soient utilisées pour des nanocomposites, il faut séparer les différentes couches. Le récent regain d'intérêt est le résultat de leurs propriétés exceptionnelles pour les nanocomposites. Ces dernières dépendent du type d'argile, du choix de prétraitement de celle-ci, du polymère et de la méthode pour incorporer les feuillets d'argile dans le polymère.

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile:

- (1) Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silicate. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.
- (2) Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silicate. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganiques.
- (3) Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de silicate sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère.

La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

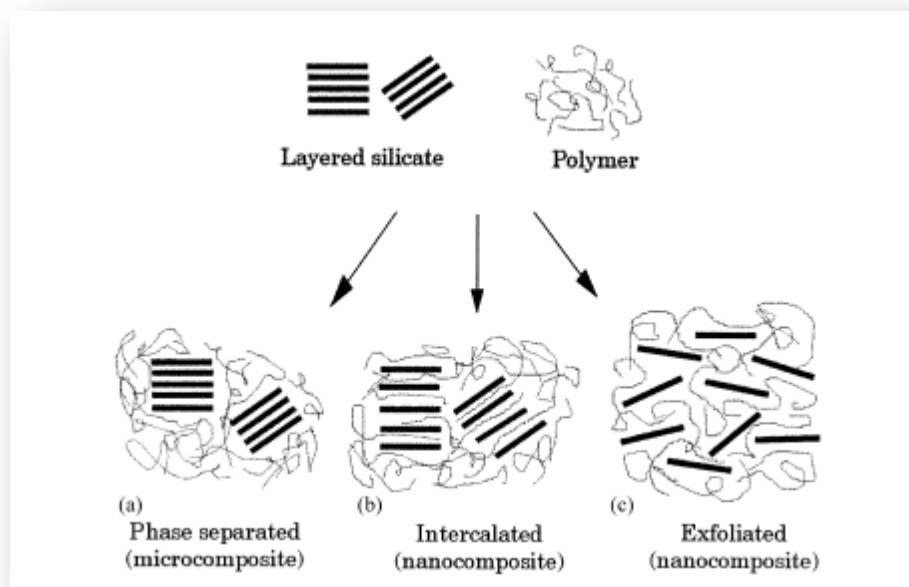


Figure I-3 : Illustrations schématiques d'une phase-séparée des nano-composites représentait en feuilles intercalés et polymère-posés de silicate. (Alexandre M., Dubois P, 2000).

I-5- La Structure des Nanocomposites :

Les différents types de nanocomposites sont liés à la taille des renforts qui ne sont plus micrométriques mais nanométriques : pour obtenir les propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet, comme le montrent les exemples ci-dessous de nanocomposites à base de polymères classés par types de renforts.

I-5-1-Les Nanocomposites à base de nanotubes de carbone :

Outre le problème de purification et de séparation des différents types de nanotubes de carbone, la fabrication de nanocomposites à partir de ces derniers se heurte à une difficulté majeure : la dispersion des nanotubes. Il existe différentes techniques pour obtenir une solution stable de nanotubes : sonification des nanotubes dans un solvant (préparation d'une émulsion à l'aide d'ultrasons), modification de la surface par des surfactants qui ont le désavantage d'apporter des impuretés ou fonctionnalisation des extrémités ou des parois latérales. A noter que le procédé de fabrication ne doit pas endommager les nanotubes pour conserver l'intégrité de leurs propriétés notamment mécaniques.

I-5-2-Nanocomposites à base de nanoparticules :

Il existe trois voies pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère :

- Mélange direct du polymère et des nanoparticules par exemple en solution.
- Polymérisation in situ en présence des nanoparticules.
- Formation in situ des nanoparticules et polymérisation in situ.

I-5-3- Nanocomposites à base d'argile :

Les nanocomposites représentent une classe émergente de matières plastiques remplis de sels minéraux et qui contiennent des quantités relativement faibles ($\leq 10\%$) des particules d'argile de taille nanométrique.

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères.

Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silicate : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silicate augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

- Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront *in-situ* pour aboutir au nano-composite final. Trois stratégies peuvent être utilisées :

Soit la polymérisation *in situ* : le monomère liquide ou en solution migre vers la "gallery" entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches.

Soit l'utilisation de solvants polaires : l'argile est mélangée à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argile.

Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

Soit la *Melt-intercalation* : le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'autodiffusion.

Dans la formulation d'un nano-composite, l'eau de couche intercalaire est enlevée et les argiles sont intercalé avec d'autres matériaux, augmentant les propriétés de polymère (Zunjarrao et autres, 2006). Cependant, le même module d'argile est employé dans la conception de nouveaux polymères avancés.

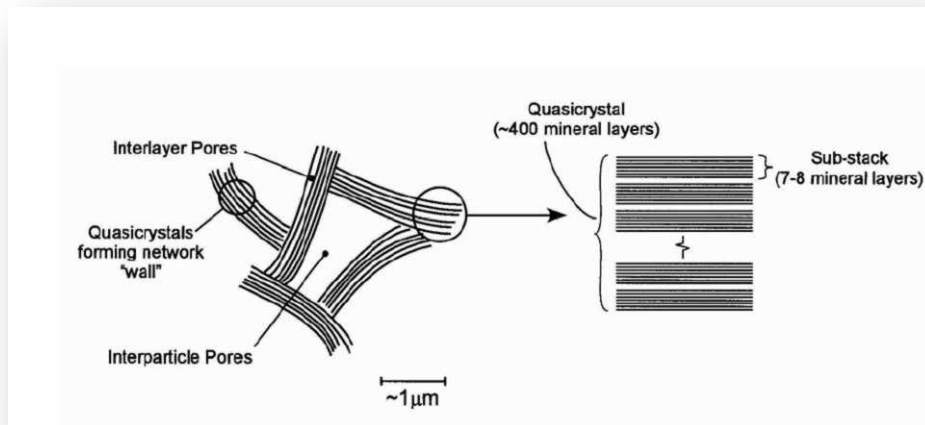


Figure I-4 : Microstructure conceptuelle du smectite (Likos & Lu, 2006).

I-6- Les Silicates à base de couches :

Parmi tous les précurseurs potentiels de nanocomposites ceux basés sur des argiles et des silicates posés (à base de couches) plus largement ont été étudiés probablement en raison que les minéraux d'argile commerciales sont facilement disponibles et leur chimie d'intercalation été l'objet d'étude pendant plusieurs années.

Généralement les silicates posés (à base de couche), utilisés pour la préparation des nanocomposites de silicate posés par polymère appartiennent à la même famille générale des phyllosilicates de couche de 2:1. Leur structure cristalline se compose des couches composées de deux atomes tétraédriques coordonnés de silicium fondus à une feuille octaédrique bord-partagée d'aluminium ou d'hydroxyde de magnésium. (Figure I-8.a).

L'épaisseur de couche est autour de 1nm, et les dimensions latérales de ces couches peuvent changer de 30nm à plusieurs microns voir plus, selon la particularité de silicate posé.

L'empilement des couches mènent à un espace régulier de 'van der Waals' entre les couches appelées couche intercalaire ou la galerie. Les substitutions isomorphes entre les couches (Al^{3+} remplacé par Mg^{2+} ou par Fe^{2+} , ou Mg^{2+} remplacé par Li^{+}).

1-6-1- Les nanoparticules de silicate :

La Montmorillonite appartient à la famille des argiles smectite (NB : Il convient par ailleurs de noter que l'on appelle couramment bentonite l'ensemble des argiles à usage industriel.)

Du point de vue minéralogique, la Montmorillonite est un aluminosilicate de haute pureté référencé comme un phyllosilicate. Cette charge, utilisée comme additif à des taux massiques de 2 à 15%, est formée d'un empilement régulier de feuillets cristallins séparés d'une galerie de quelques nanomètres et régie par les forces de Van der Waals.

Chaque feuillet est composé d'une couche d'aluminium, prise en sandwich entre deux couches de silicium avec partage des oxygènes. La structure résultante présente alors un rapport longueur/épaisseur qui varie de 200 à 400 après purification. (Figure I-5).

De nombreuses études portent aujourd'hui sur la montmorillonite car elle permet d'obtenir une amélioration d'un large éventail de caractéristiques (mécaniques, thermiques...) grâce à un important facteur de forme, mais aussi parce qu'elle est aujourd'hui disponible commercialement déjà traitée, Les principaux fournisseurs sont : NANOCLAYS filiale de SOUTHERN CLAY PRODUCTS (Etats-Unis) et SUD CHEMIE (Allemagne).

Le mica est lui aussi un minéral à structure en feuillets (aluminosilicate) qui est présent dans les roches magmatiques et métamorphiques : granite, micaschiste. Sa teinte varie beaucoup avec la teneur en métaux, en particulier le fer, d'où la distinction entre micas clairs (Muscovite) et micas foncés (Biotite, Phlogopite). Très peu de publications scientifiques concernent les micas comme la Muscovite. Pourtant, ce mica blanc alumineux possède une anisotropie structurale qui lui confère des propriétés de surface, d'élasticité et de résistance mécanique remarquables. (Florian BLAKE, decembre 2001).

I-7- Structure Minéralogique des Argiles :

La plupart des minéraux communs d'argile sont les phyllosilicates en aluminium hydratés, dont les couches de silicates sont construits à partir de deux unités moléculaires : une feuille de tétraèdre coin-lié (figure I-6) et une feuille de octaèdre bord-lié (figure I-7) (Zhongxin Wei, 2009).

Les minéraux d'argile pour la plupart, appartiennent au groupe de silicates ayant des structures en couches, et leur recherche structurelle ne peut pas être écartée généralement de celui des couches de silicates. Une classification doit donc être développée dans le contexte plus large. Des subdivisions successives sont basées alternativement sur les dispositifs structuraux et sur les compositions chimiques.

Les différents minéraux d'argile sont caractérisés par l'empilement arrangé des feuilles de ces unités (figure I-5), et de la façon dans lesquelles deux couches successives de deux ou de trois-feuilles sont liées (Zhongxin Wei, 2009) ; ils peuvent être décomposés en différents groupes et sous-groupes, chaque sous-groupe est divisé alternativement en espèce minérale; un tel critère de classification est présenté dans le tableau I-1.

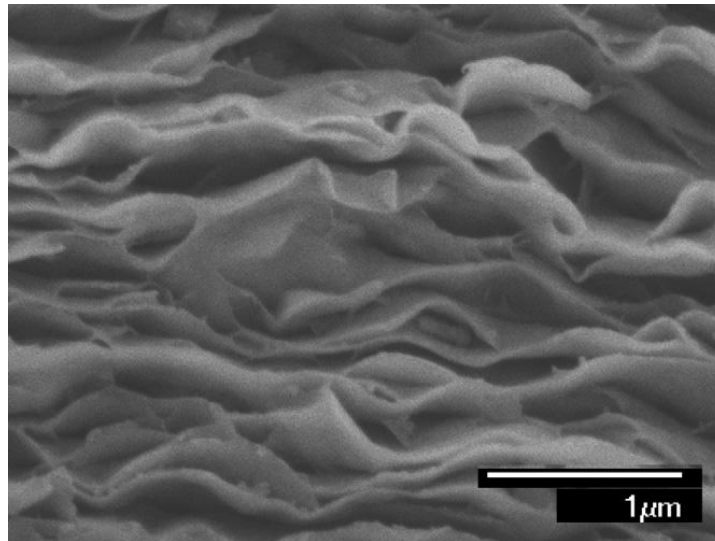


Figure I-5 : Structure de la Montmorillonite(Yang Zhang,julian Evans, 2012).

Ceci forme deux types de couche de base : couche épaisse de ~ 0.7 nm 1:1 (se composant d'une feuille tétraédrique et une feuille octaédrique par couche), et couche épaisse de ~ 1.0 nm 2:1 (se composant d'une(1) feuille octaédrique serrées entre deux(2) feuilles tétraédriques). (Hang Yin, 2010). Les feuilles tétraédriques et octaédriques sont empilées les unes sur les autres (des lamelles), L'empilement des couches de 1:1 ou de 2:1 ou une combinaison des deux compte pour la différence structurelle principale parmi ces minéraux (Figure I-9).

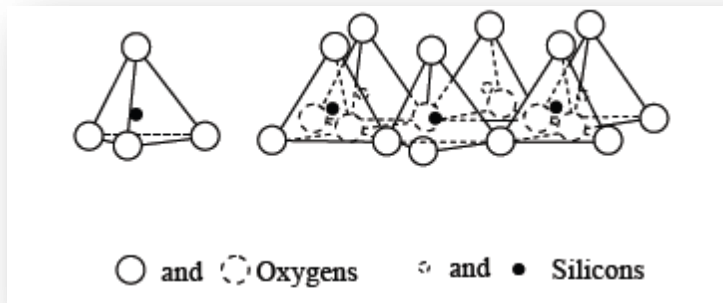


Figure I-6 : Tétraèdre de silicium et coin-liée d'une feuille tétraédrique.
(Bailey, 1980; Brown, 1984; Moore and Reynolds, 1997).

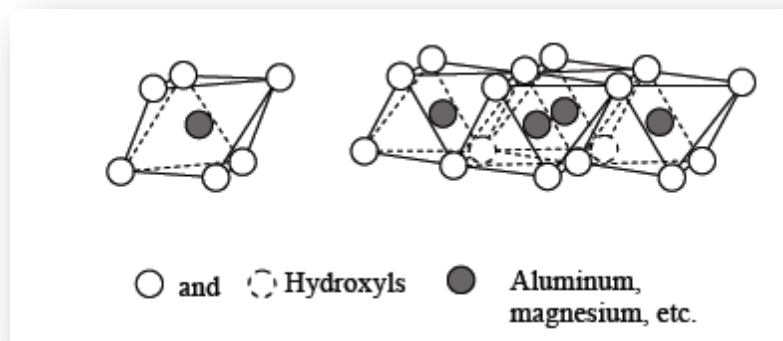


Figure I-7 : Unité d'octaèdre et bord-liée d'une feuille octaédrique.
(Bailey, 1980 ; Brown, 1984; Moore and Reynolds, 1997).

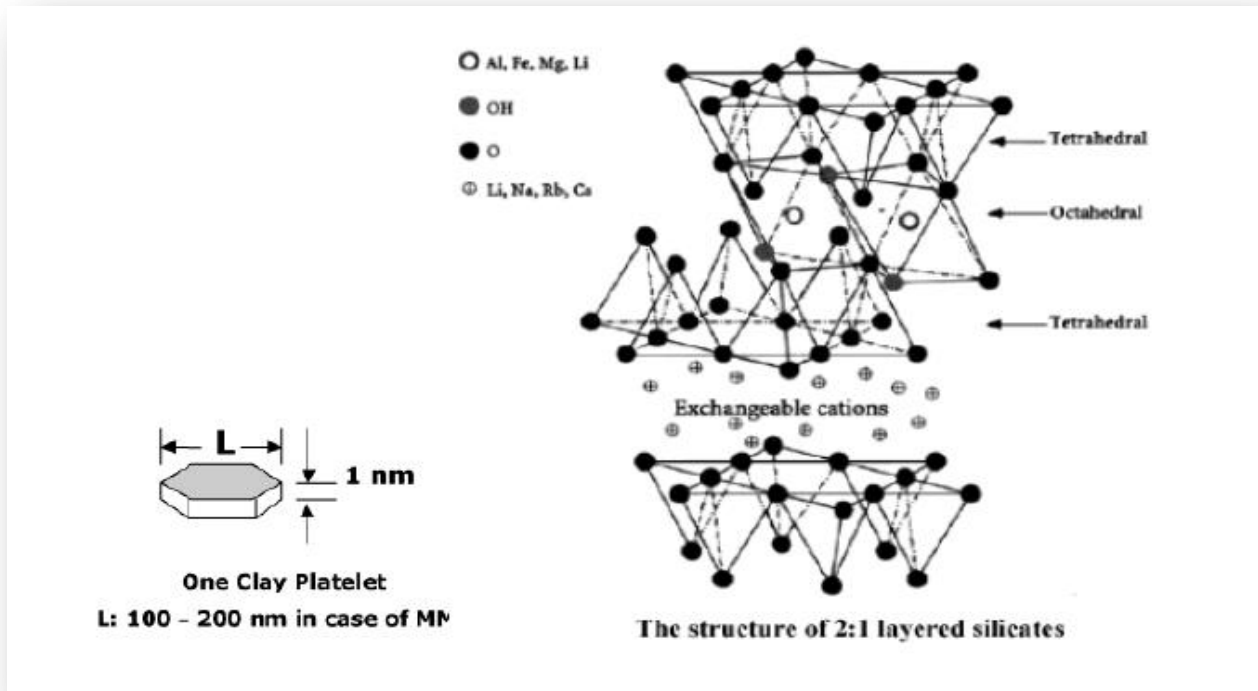


Figure I-8.a: Structure de couche de 2:1 a posé de silicate montrant deux feuilles tétraédriques d'oxyde de silicium fondues à une feuille octaédrique d'hydroxyde d'aluminium. (Kojima Y, et.al, 1993).

I-8- Structure Minéralogique des Phyllosilicates :

Les phyllosilicates se formant dans des conditions d'altération composeront toujours de très petites particules de l'ordre de grandeur du micromètre (μm), alors que d'autres qui existent dans le métamorphisme (chlorites, micas...) peuvent être bien plus grands que la «Fraction argileuse». Ces phyllosilicates que l'on rencontre à peu près exclusivement dans la fraction argileuse inférieure à $2\mu\text{m}$ sont donc communément appelés «argiles ». Ce dernier prête à confusion Puisque tout minéral appartenant à la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ peut être considéré comme étant une particule argileuse, dans une définition purement physique.

On peut toutefois réduire cette définition aux seuls phyllosilicates. Cette dernière se présente sous la forme d'empilements de feuilletés silicatés, eux-mêmes composés de différentes couches. La couche tétraédrique (T) est formée par un réseau de tétraèdres d'oxygène, la couche

octaédrique (O) est parallèle à la précédente et formée par la mise en commun d'octaèdres d'oxygènes et d'hydroxyles (Figure I-8.a-b).

Les tétraèdres partagent leurs trois oxygènes basaux pour former un réseau pseudo-hexagonal ou plan basal de feuillet, le quatrième oxygène pointe vers l'intérieur du feuillet, déterminant également un réseau pseudo-hexagonal. A l'intérieur des cavités de ce second réseau viennent s'insérer des groupements hydroxyles, le plan atomique ainsi formé étant commun aux deux couches T et O.

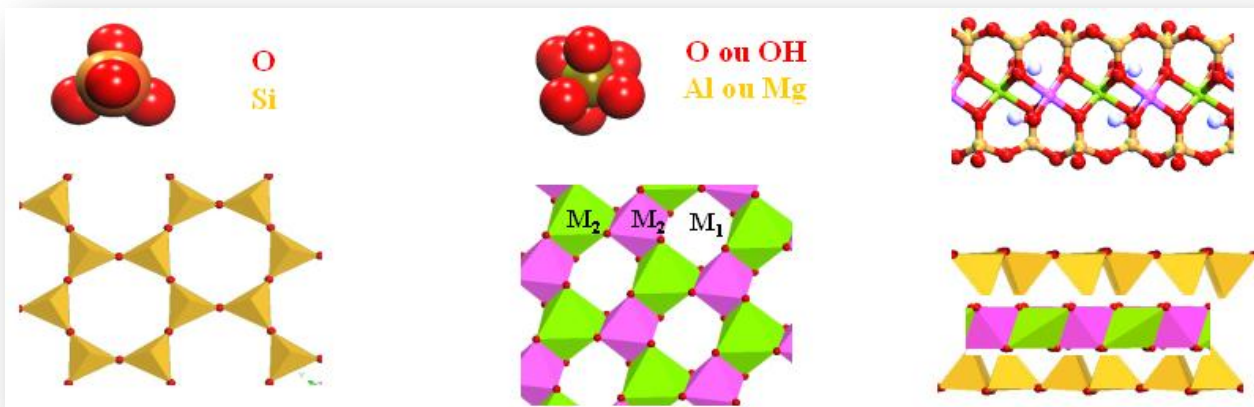


Figure I-8.b : Représentation de la structure d'un feuillet de phyllosilicate 2:1. (Benoît Minisini, 2004).

L'arrangement de ces feuillets donne naissance à trois types de motifs :

- **Le motif TOT** : la couche octaédrique est disposée entre deux couches tétraédriques, le feuillet est dit de type 2:1. L'épaisseur du motif est de 10Å.
- **Le motif TO** : la couche octaédrique est associée à une seule couche tétraédrique, le feuillet est dit de type 1:1. L'épaisseur du motif est de 7Å.
- **Le motif TOT O** : une couche octaédrique libre s'associe à un motif TOT. L'épaisseur de l'ensemble est de 14Å.

Les couches sont liées par différents couches intercalaires complexes (lien d'hydrogène, cation non-hydraté, ou cation hydraté), ayant pour résultat la force différente de liaison de couche intercalaire. L'assemblage d'une feuille tétraédrique (T) et une feuille octaédrique (O) s'appelle une structure de silicate de couche de 1:1 (Figure I-10).

En silicate de couche de 2:1, une feuille octaédrique (O) est serrée entre deux feuilles tétraédriques (T) (Figure I-9 et Figure I-10). La substitution des ions avec les rayons approximativement égaux se produisent en feuilles tétraédriques et/ou octaédriques, par exemple : feuilles tétraédriques (Al^{3+} pour Si^{4+}) et feuilles octaédriques (Mg^{2+} pour Al^{3+}).

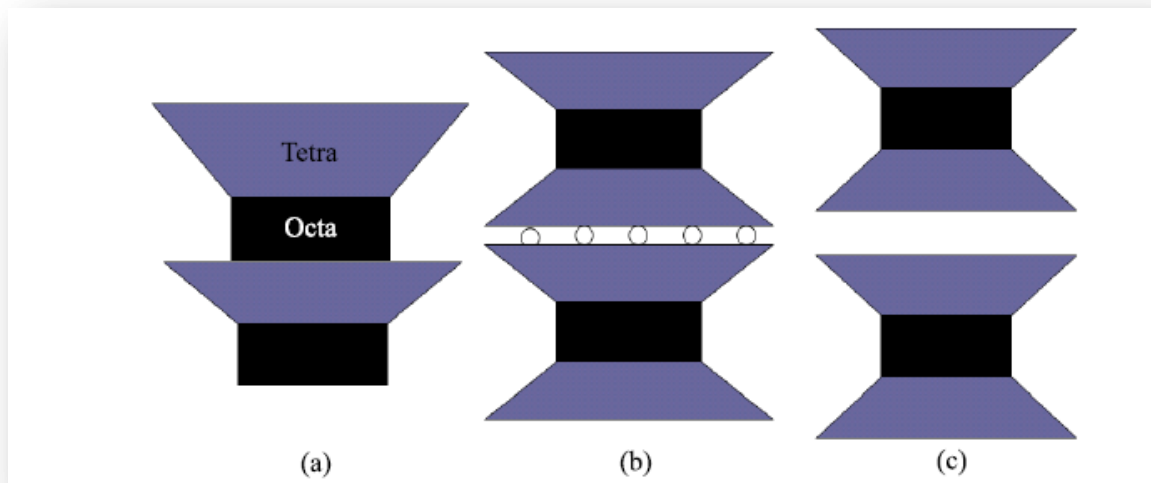


Figure I-9 : Schéma montrant la Structure des argiles :

(a) L'assemblage d'une feuille tétraédrique et d'une feuille octaédrique s'appelle une structure de silicate de couche de 1:1, comme en kaolinite. (b) En silicate de couche de 2:1, une feuille octaédrique est serrée entre deux feuilles tétraédriques avec des ions de potassium dans la couche intercalaire, comme en Muscovite et (c) Encore silicate de couche de 2:1 qui peut avoir l'eau et des cations dans la couche intercalaire, comme en Montmorillonite. (Arpita Pal Bathija, 2009).

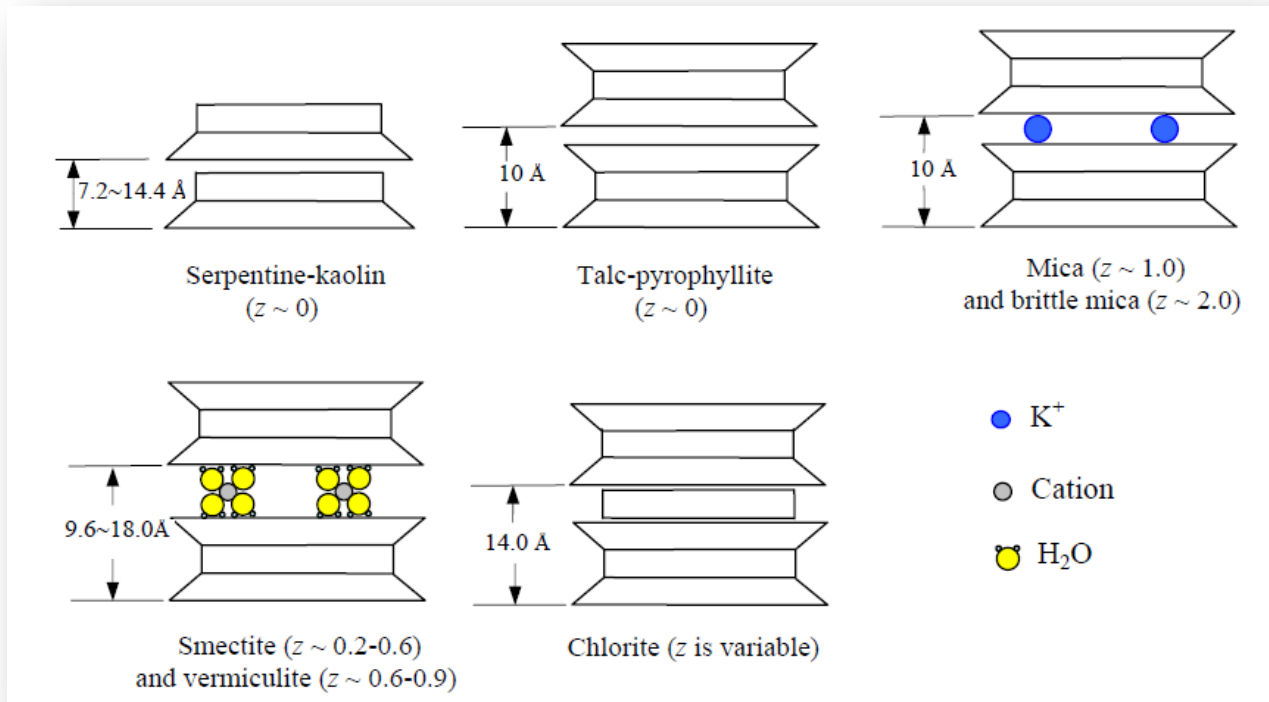


Figure I-10 : Illustration schématique des structures en cristal des principaux minéraux d'argile.

« z » est la charge négative par formule d'unité de couche, $O_5(OH)_4$ pour des minéraux de couche de 1:1 et $O_{10}(OH)_2$ pour des minéraux de couche de 2:1. (Bailey, 1980 ; Brown, 1984 ; Moore et Reynolds, 1997, Mitchell et Soga, 2005).

Les substitutions peuvent causer des charges négatives internes non équilibrées dans les lamelles. Ces charges négatives non équilibrées sont compensées par l'adsorption des ions près des surfaces externes des minéraux d'argile.

Tableau I-1 : Classification des minéraux d'argile et des phyllosilicates relatifs (Lambe et autres, 1979 ; Brindley, 1981 ; Bailey, 1980 ; Brown, 1984 ; Moore et Reynolds, 1997 ; Mitchell et Soga, 2005).

Layer Type	Interlayer Material	Group	Subgroup	Basal spacing (001)	Species
1:1	None or H ₂ O only (z ~ 0)	Serpentine-Kaolinite	Serpentine (Tr)	7.2~14.4 Å	Chrysotile, antigorite lizardite, berthierine, odinite Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
			Kaolins (Di)		
2:1	None (z ~ 0)	Talc-pyrophyllite	Talc (Tr) Pyrophyllite (Di)	10 Å	
	Hydrated exchangeable cations (z ~ 0.2-0.6)	Smectite	Tr smectite Di smectite	9.6 Å~18 Å	Saponite, hectorite Montmorillonite, beidellite, nontronite
	Hydrated exchangeable cations (z ~ 0.6-0.9)	Vermiculite	Tr vermiculite Di vermiculite	10.5~14Å	
	Non-hydrated monovalent cations (0.6 < z < 0.9)	Illite	Tri illite ? Di illite		Illite, glauconite
	Non-hydrated monovalent cations (z ~ 0.6-1.0)	Mica	Tr micas Di micas	10 Å	Biotite, phlogopite, lepidolite Muscovite, paragonite
	Non-hydrated divalent cations (z ~ 1.8-2.0)	Brittle Mica	Di brittle micas	10 Å	Margarite
2:1	Hydroxide sheet (z ~ variable)	Chlorite	Tr, Tr chlorites	14 Å	Donbassite Sudoite, cookeite (Li)
			Di, Di chlorites Di, Tr chlorites Tr, Di chlorites		
2:1	Regularly interstratified (z ~ variable)	variable		variable	

Note: Tr = trioctahedral; Di = dioctahedral; z = charge per formula unit.

Ces phyllosilicates sont actuellement très étudiés dans les domaines de stockage de déchets nucléaires et de la recherche pétrolière. Dans le cas du stockage des déchets nucléaires, l'intérêt se porte sur les argiles capables d'absorber des cations provenant de la solution aqueuse, et notamment des radionucléides. Cette propriété est extrêmement intéressante pour l'utilisation de ces phases comme constituant d'une barrière naturelle.

D'autre part les réactions intervenant entre les différents phyllosilicates marquent les différentes étapes de l'enfouissement, de l'évolution de la température, et du temps de résidence lors de la diagénèse précoce (Baldeyrou-Bailly, 2003).

Chapitre **II**

La Nanoindentation

II- Introduction à l'essai de la Nanoindentation :

II-1- Historique de l'essai :

La technique d'impression a été présentée pour la première fois au 19^{ème} siècle, elle était employée principalement pour mesurer la dureté des matériaux. Historiquement, le test d'indentation a été fait avec des pénétrateurs de diverses formes, de ce fait menant à une variété d'essais et définitions analytique de la dureté.

Cette technique d'impression appelée Nanoindentation, présentée par Oliver et Pharr en 1992, pour examiner les propriétés mécaniques telles que le module élastique E des matériaux étudiés comme l'Aluminium, Quartz, tungstène, saphir..... Elle était largement répandue dans les domaines de la science des matériaux (Lucas Et Oliver, 1999; Yang et autres, 2007; Tao et autres, 2010), nanotechnologie, semi-conducteur (Michler et autres, 2005; Zhao et autres, 2009), biomédecine (Suresh, 2005), biomécanique (Bruet et autres, 2008).

De nombreux outils expérimentaux ont été développés pour accéder au matériau à l'échelle microscopique, récapitulons certains d'entre eux dans trois groupes : Le premier groupe inclut des techniques mesurant la microstructure et la composition matérielles comme : microscopie électronique (ESEM), microscopie atomique de force (AFM), spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FTIR), résonance magnétique nucléaire (RMN), diffraction des rayons X (XRD) et d'autres ; le deuxième groupe couvre des analyses thermiques très importantes comme l'analyse différentiel thermique (DTA) ou calorimétrie, et le troisième groupe implique l'analyse de la micromécanique. La position unique entre ces méthodes est occupé par la nanoindentation qui est le seul outil micromécanique qui peut accéder à des propriétés micro /nano-échelle des composants des matériaux (J. Nemecek, 2009).

Le développement rapide de la nanotechnologie dans le passé plus proche était une motivation pour la transformation d'une impression simple à une méthode de la nanoindentation utilisée pour la détermination des propriétés physiques et mécaniques d'un matériau sur une échelle nanométrique.

La Nanoindentation est un essai mécanique dérivé de l'essai de dureté classique (Tabor 1951), consistant à enfoncer une pointe dure dans un matériau afin d'en mesurer certaines propriétés mécaniques locales, elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces.

Cela demande des appareils très sensibles et précis, la mesure par la nanoindentation nécessite d'appliquer et de contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de micro-Newtons (μN) (voir figure II-2 et II-3).

Actuellement, la technique de la Nanoindentation est utilisée dans divers domaines tels que le biomédicale, microélectronique..., cette méthode est l'une des méthodes d'essai de dureté récemment développées ; D'ailleurs en 2002 ISO (the International Organization for Standardization) a publié un projet de norme ISO14577 intitulé : «Matériaux métalliques – Essais de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et des paramètres des matériaux », et contient ce qui suit :

- ISO14577 -1-Partie1 : Méthode d'essai.
- ISO14577-2-Partie 2 : Vérification et calibrage d'essai des machines.
- ISO14577-3-Partie 3 : Calibrage des référence de blocs.

ISO14577 -1-Partie1 : définit trois gammes d'application d'essai d'indentation équipé :

- Nano range: $h_{\max} \leq 200 \text{ nm}$.
- Micro range: $h_{\max} > 200 \text{ nm}$ and $F_{\max} < 2 \text{ N}$.
- Macro range: $2 \text{ N} \leq F_{\max} \leq 30 \text{ kN}$.

D'où : h_{\max} est la profondeur maximale d'impression et F_{\max} la force maximale d'essai.

Les mécanismes de l'essai réel d'impression et la nature des pénétrateurs utilisés dans ce type de test était l'objet de ce chapitre.

II-2-Description du Nanoindenteur :

II-2-1 Principe de fonctionnement :

Le nanoindenteur utilisé est un *Nanoindenteur XP®* fabriqué par *MTS Systems*, (figure II-3), Il se situe au laboratoire LPMC de l'Université de Nice. Il s'agit de l'appareillage le plus répandu pour les mesures de la nanoindentation. Le schéma de principe de l'appareil est présenté dans la (figure II-1).

La pointe d'indentation est maintenue sur une colonne supportée par des ressorts de maintien. L'appareil est piloté par une cellule de force composée d'une bobine d'induction électromagnétique et d'un capteur de force piézo-électrique. La résolution que l'on peut attendre d'un tel dispositif est théoriquement de quelques nano Newtons, mais en pratique la précision est de l'ordre du micro Newton.

La force maximale supportée par l'appareil est de 700 mN environ. Le déplacement vertical est mesuré par un capteur de déplacement capacitif composé de trois plaques parallèles soumises à un champ électrique. La résolution théorique de quelques picomètres se traduit en pratique par une précision de 0,1nanomètres environ, en conditions optimales d'essai.

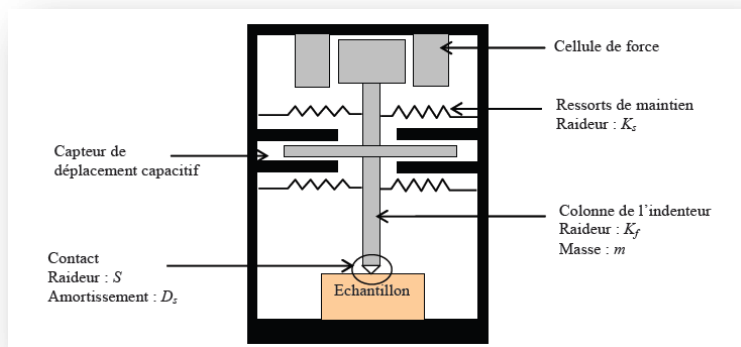
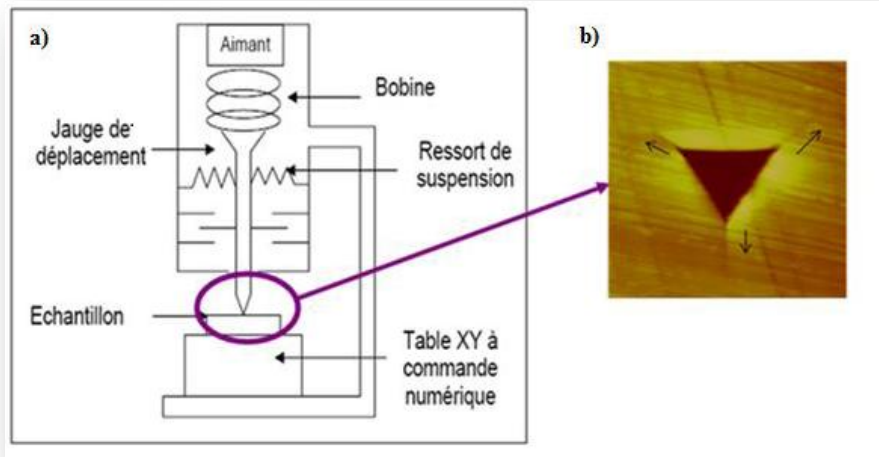
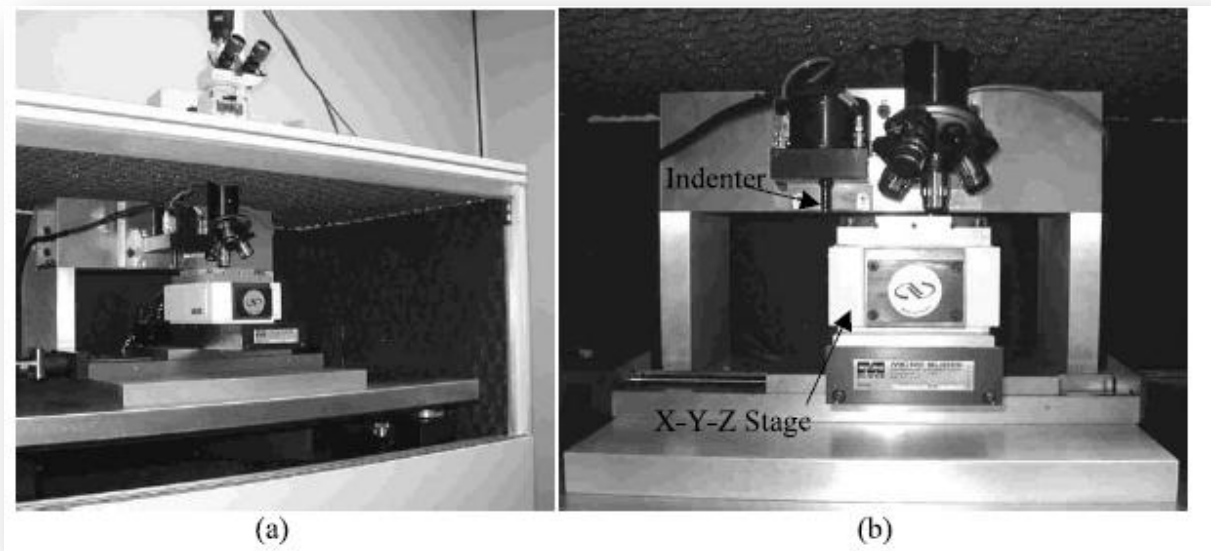


Figure II-1: Schéma descriptif du nanoindenteur (Sébastien Roy, 2008).



Figure II-2 : RESCOLL est équipé d'un appareillage de la nanoindentation de la société suisse CSM.



**Figure II-3 : MTS Nanoindenter : (a) vue d'Avant-côté. (b) Vue étroite.
(Jun Qu, Laura Riester et al, 2003).**

II-3-Principe de la Nanoindentation :

La Nanoindentation est basée sur les théories de mécanique de contact, cette technique est largement répandue dans la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux en bloc à échelle réduite.

L'essai de la nanoindentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen qui peut mesurer les propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille.

Les propriétés mécaniques des matériaux ont toujours été de grand intérêt, et la compréhension de ces propriétés tient compte non seulement du choix du matériau approprié mais pour la conception de nouveaux alliages avec les propriétés souhaitables.

Chapitre II : La Nanoindentation

De nos jours, des investigations sont effectuées avec l'effort pour comprendre le comportement matériel de la microstructure (sur le micro échelle) qui mène à l'optimisation des composants, du mélange et de l'analyse des propriétés composantes à ce niveau.

La mesure par indentation représente une méthode simple, peu coûteuse et rapide pour caractériser mécaniquement un matériau, elle consiste à enfoncez en appliquant une force normale d'une pointe de géométrie donnée dans un matériau (échantillon donnée) (figureII-4). Ce type d'essais met en jeu à la fois des effets de déformation élastique réversibles, et des effets plastiques irréversibles.

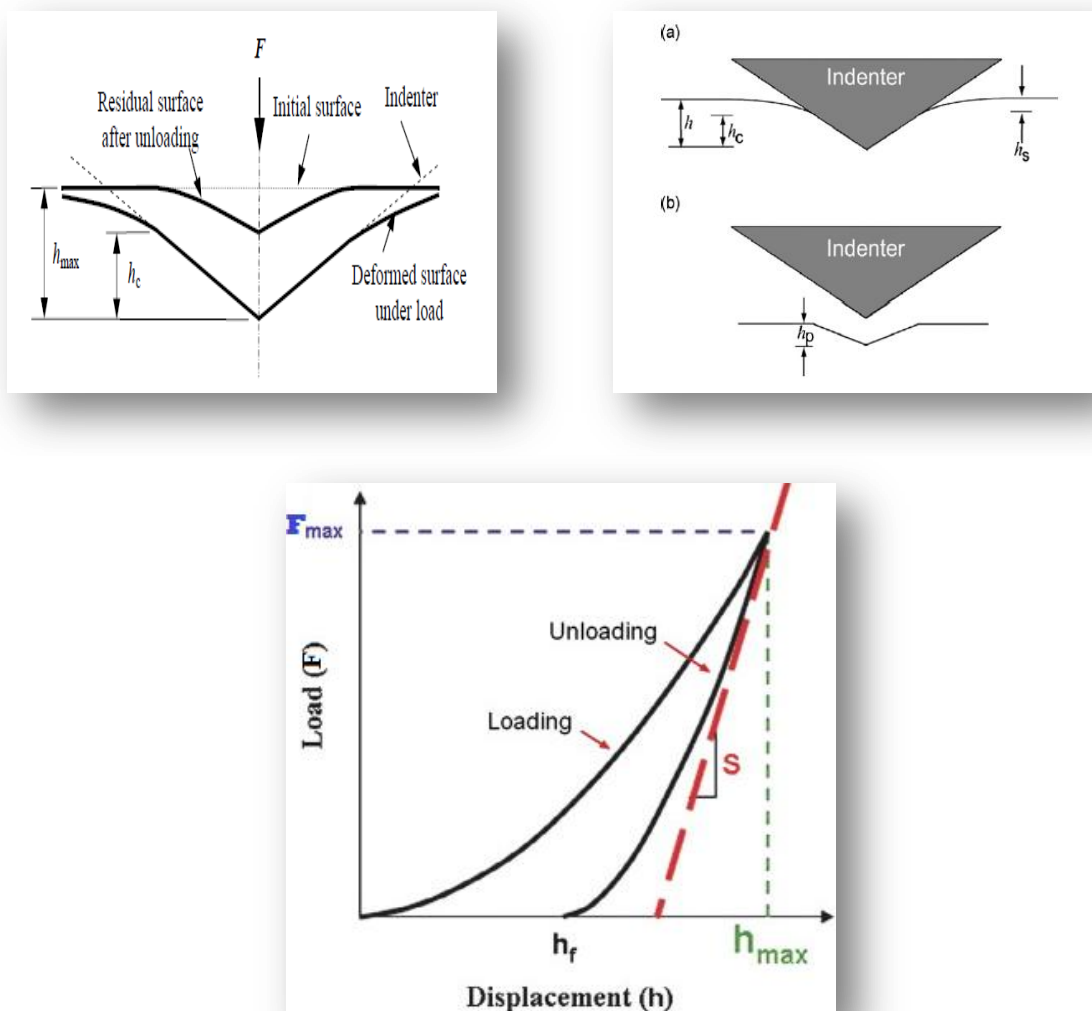


Figure II-4: Illustration schématique du processus chargement-déchargement par nanoindentation. (Oliver et Pharr, 1992).

En règle générale, la charge correspond à une déformation élasto-plastique, tandis que la décharge correspond à la restitution partielle de l'énergie élastique du matériau. Le comportement élastique d'un matériau est caractérisé par son module de Young ' E ' et le coefficient de Poisson ' ν ', qui permet de relier contrainte appliquée et déformation du matériau grâce à la loi de Hooke (Fischer-Cripps, 2011).

Le caractère plastique d'un matériau quant à lui, est accessible en indentation à travers la notion un peu vague de dureté H , généralement définie comme étant le rapport de la charge appliquée sur l'aire de la zone de contact entre l'indenteur et le matériau.

$$H = \frac{F}{A} \dots\dots\dots (II-1)$$

II-4-Détermination du module élastique et de la dureté à partir de la Courbe Charge-Déplacement :

L'essai de nanoindentation permet d'obtenir le module élastique E et la dureté H d'un échantillon donné à partir des lectures expérimentales de la charge de pénétrateur, et la profondeur de la pénétration.

À la différence des essais conventionnels de la dureté, la taille (et par conséquent le secteur de contact projeté) de l'impression résiduelle pour l'essai de la nanoindentation est trop petit pour être précisément mesurer avec des techniques optiques. La profondeur de la pénétration ainsi que la géométrie connue du pénétrateur fournit une mesure indirecte de la superficie de contact au chargement complet, à partir duquel la pression moyenne de contact et la dureté peut être estimée. Quand la charge du pénétrateur est enlevée, le matériau essaye de regagner son forme initiale, mais il est empêché en raison de la déformation plastique. Cependant, il y a un certain degré de reprise dû à la relaxation des contraintes élastiques dans le matériau. Une analyse de la partie initiale de cette réponse de déchargement élastique donne une évaluation du module élastique du matériau dentelé.

La forme des courbes de conformité pour les types les plus communs de pénétrateur sont très semblables et sont montrées dans la (figure II-5).

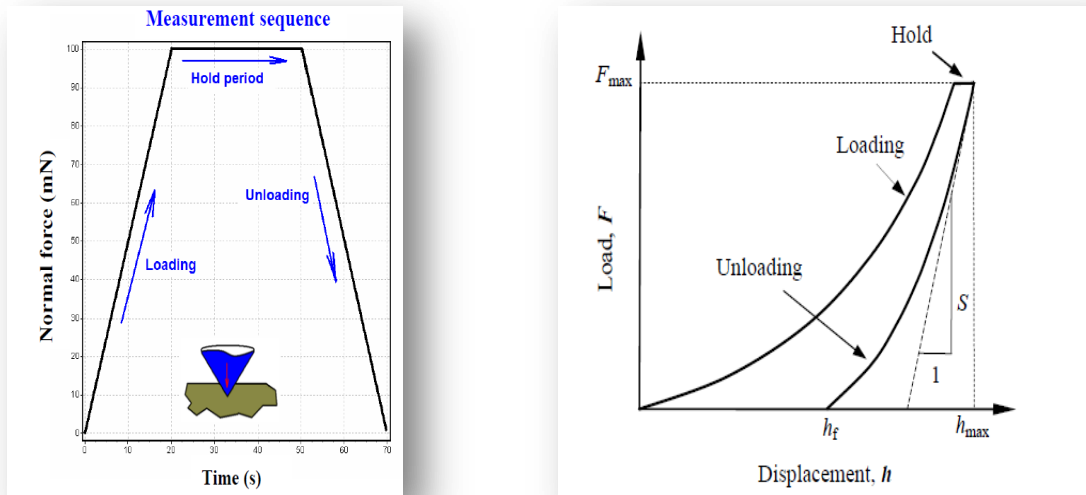


Figure II-5: Le diagramme de chargement (à gauche) prescrits de la courbe force-pénétration (à droite). (Olena Molnár, 2010).

Bien que la technique de la nanoindentation fût largement répandue pour déterminer le module élastique et la dureté des matériaux de petite taille, les applications sur les minéraux d'argile et les phyllosilicates relatifs sont seulement dans des cas limités.

Les techniques d'indentation ou de micro-indentation classiques, utilisant la mesure des dimensions latérales de l'empreinte laissée par l'impression sous une charge donnée, ne permettent pas l'évaluation précise de la dureté d'une couche mince.

En effet les phénomènes de retour élastique entraînent généralement une sous-estimation des dimensions de l'empreinte et donc une surestimation de la dureté du matériau, comme montré dans la figure II-6, qui fournit des clairvoyances dans le processus nano-mécaniques tels que des fissures, collisions et leur dépendance à l'égard de la profondeur de pénétration. Chaque point sur la courbe de charge-déplacement peut être corrélé avec les changements microstructuraux observés.

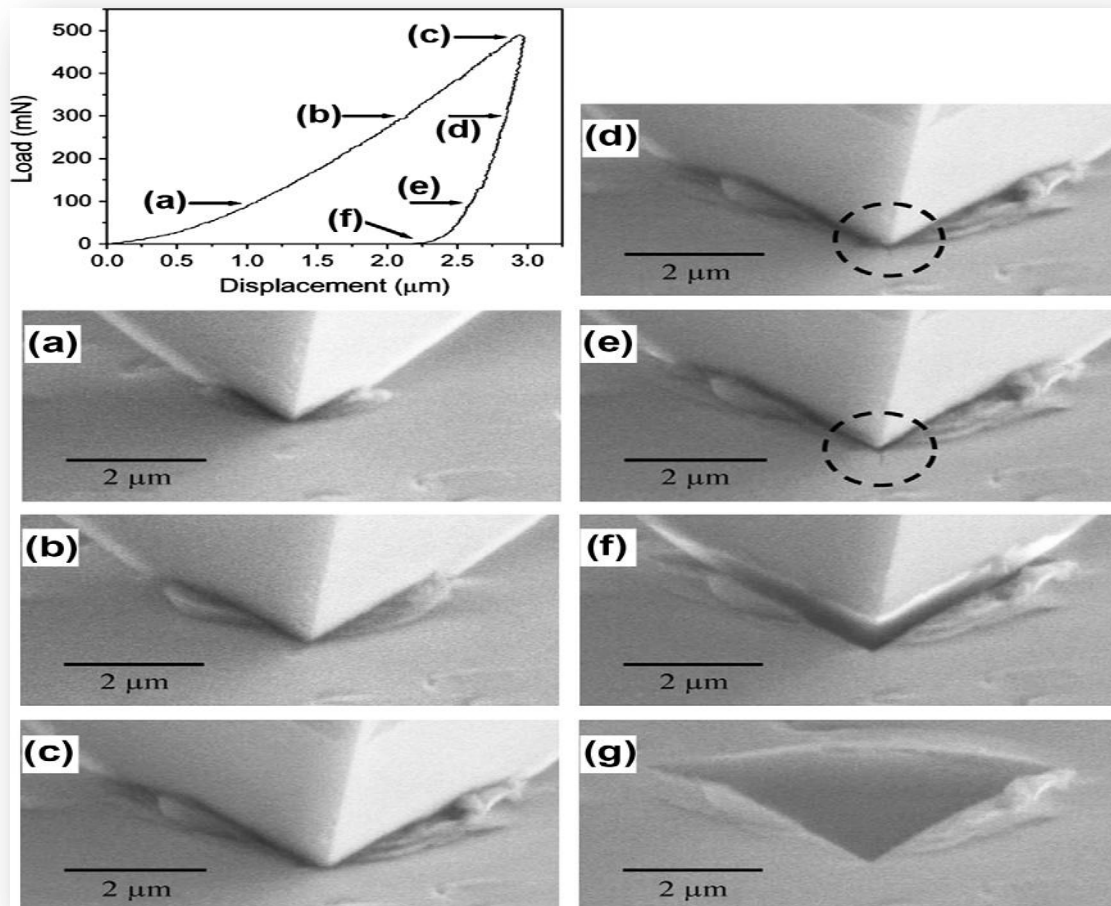


Figure II-6 : SEM (Scanning Electron Microscope) Micrographes de divers points dans le cycle de chargement sont présentés. (Rabe R, Breguet JM et al, 2004).

II-5-Les Différents Types d'indenteurs :

Le processus de la nanoindentation et l'interprétation de la réponse mécanique dépend de la dureté et de la géométrie d'indenteur (ou pénétrateur). Mohs (1822) a proposé la première fois une méthode suffisamment précise et généralement accessible pour déterminer les paramètres de la dureté des minéraux. Plus tard, des méthodes plus raffinées ont été développées comprenant les essais de brinell, Knoop, Vickers, et de Rockwell dont lesquels le terme "dureté" est mesuré en utilisant une variété d'échelle qu'indiquer directement ou indirectement la pression de contact impliquée en déformant la surface d'essai.

Chapitre II : La Nanoindentation

Le pénétrateur utilisé dans les différentes méthodes change du pénétrateur sphérique (essai de brinell), pyramidal (essai de Vickers et de Knoop), conique (essai de Rockwell), ou de Berkovich ; la description de certains des types de pénétrateurs employés dans la nanoindentation sont montrés dans la figure II-7 :

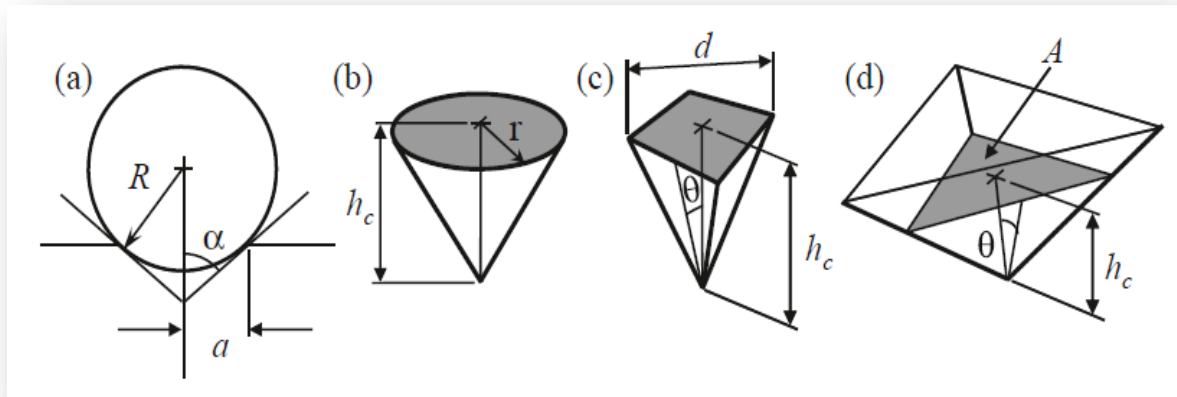


Figure II-7 : Paramètres de pénétrateur pour (a) sphérique, (b) conique, (c) Vickers, and (d) Berkovich. (Fischer-Cripps, 2011).

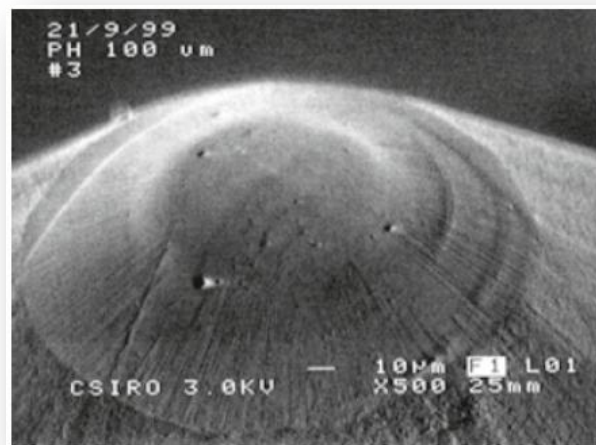


Figure II-8 : bout d'un pénétrateur sphéro-conique utilisé pour l'essai de la nanoindentation. Le rayon nominal de bout est de $100 \mu\text{m}$ dans cet exemple. (Fischer-Cripps, 2011).

Le but de la majorité d'essais de la nanoindentation est d'extraire le module élastique et la dureté du matériau à partir des mesures de charge-déplacement. Les essais d'impression conventionnels de la dureté comportent la mesure de la taille d'une impression résiduelle plastique dans le spécimen (l'échantillon) en fonction de la charge de pénétrateur. Ceci fournit une mesure de la superficie de contact pour une charge donnée de pénétrateur.

Dans un essai d'indentation, la taille d'impression résiduelle est seulement de quelques microns et ceci rend très difficile d'obtenir une mesure directe en utilisant des techniques optiques. La profondeur de la pénétration sous la surface de matériau dans le test de la nanoindentation est mesurée pendant que la charge est appliquée au pénétrateur. La géométrie connue du pénétrateur permet alors la détermination de la taille de la superficie de contact. Le procédé tient compte également du module du matériau, quand à lui il peut être obtenu à partir d'une mesure de la "rigidité" du contact, c'est à dire, le taux de changement de la charge et la profondeur.

Des essais de la dureté de la Nanoindentation sont généralement faits avec les pénétrateurs sphériques ou pyramidaux. Considérer un pénétrateur de Vickers avec des faces opposé au semi-angle de $\theta = 68^\circ$ et donc faisant un angle $\beta = 22^\circ$ avec la surface plate de spécimen (l'échantillon).

Pour un rayon particulier ' a ' de contact, le rayon ' R ' d'un pénétrateur sphérique dont les bords sont à la tangente au point de contact avec le spécimen (l'échantillon) est donnée par : $\sin \beta = a/R$, pour que $\beta = 22^\circ$ donne $a/R = 0.375$.

Il est intéressant de noter que c'est avec précision la force (ou la charge) d'impression à laquelle le test de la dureté de Brinell en utilisant un pénétrateur sphérique sont généralement exécutées, et l'angle $\theta = 68^\circ$ pour le pénétrateur de Vickers a été choisi pour cette raison.

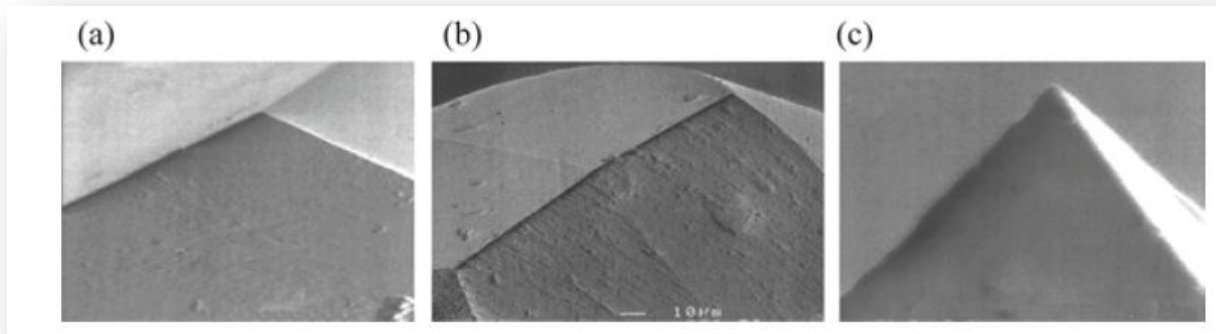


Figure II-9: SEM Images des bouts (a) de Berkovich, (b) Knoop, et (c) pénétrateurs de cube-coin utilisés pour l'essai de la nanoindentation.

Le rayon de bout d'un pénétrateur typique de diamant pyramidal est dans l'ordre de 100 nm. (Courtesy Fischer-Cripps Laboratories).

Le pénétrateur de Berkovich [a], dans la figure II-9, est généralement employé dans l'études d'indentation de petite taille et l'avantage que les bords du pyramide sont plus facilement construits pour se réunir à un seul point, plutôt que la ligne inévitable qui se produit dans le pyramide à quatre-faces de Vickers.

L'angle de face du pénétrateur de Berkovich normalement utilisé pour l'essai de la nanoindentation est 65.27° , ce qui donne le même rapport projeté de section-au-profondeur que le pénétrateur de Vickers.

À l'origine, le pénétrateur de Berkovich a été construit avec un angle de face de 65.03° , qui donne la même superficie réelle au rapport de profondeur comme le pénétrateur de Vickers. Le rayon de bout pour un nouveau pénétrateur typique de Berkovich est sur l'ordre de 50-100 nm. Ceci grimpe habituellement jusqu'à environ 200 nm avec l'utilisation.

Le pénétrateur de Knoop [b], dans la figure II-9, est un pénétrateur pyramidal de quatre-côtés avec deux différents angles de face. La mesure des longueurs inégales des diagonales de l'impression résiduelle est très utile pour étudier l'anisotropie de la surface du spécimen. Le pénétrateur était à l'origine développé pour permettre l'essai des matériaux très durs; là où une plus longue ligne diagonale pourrait être plus facilement mesurée pour des profondeurs plus faibles d'impression résiduelle.

Le pénétrateur cube pointu[c], dans la figure II-9, trouve la popularité croissante dans l'essai de la nanoindentation, Il est semblable au pénétrateur de Berkovich mais a un semi-angle aux faces de 35.26°.

Les pénétrateurs coniques ont l'avantage de posséder la symétrie axiale, et des superficies de contact projetées équivalentes entre les pénétrateurs coniques et pyramidaux sont obtenues quand :

$$A = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha \dots\dots\dots (II-2)$$

D'où h_c est la profondeur de pénétration mesurée à partir du bord du cercle ou la superficie de contact. Pour un pénétrateur de Vickers ou de Berkovich, la superficie de contact projetée est: (annexeA) :

$$A = 24.5 h_c^2 \dots\dots\dots (II-3)$$

Ainsi le demi-angle pour un pénétrateur conique équivalent est 70.3°.

Il est commode en analysant des essais de la nanoindentation pris avec les pénétrateurs pyramidaux pour traiter l'impression en tant qu'un pénétrateur conique axisymétrique d'un semi-angle qui peut être déterminé à partir de l'Equation II-2 ; Le tableau II-1 donne des expressions pour le secteur de contact pour différents types de pénétrateurs pyramidaux en termes de profondeur de pénétration h_c pour les géométries montrés dans la figure II-7.

Tableau II-1 : Secteurs projetés, corrections d'interception, et facteurs de correction de la géométrie pour différents types de pénétrateurs.

Les semi-angles donnés pour les pénétrateurs pyramidaux sont les angles de face avec l'axe central du pénétrateur

Indenter type	Projected area	Semi-angle θ (deg)	Effective cone angle α (deg)	Intercept factor ^a ε	Geometry correction factor β
Sphere	$A \approx \pi 2Rh_c$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2\theta$	65.27°	70.3°	0.75	1.034
Vickers	$A = 4h_c^2 \tan^2\theta$	68°	70.3°	0.75	1.012
Knoop	$A = 2h_c^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1 = 86.25^\circ$, $\theta_2 = 65^\circ$	77.64°	0.75	1.012
Cube corner	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2\theta$	35.26°	42.28°	0.75	1.034
Cone	$A = \pi h_c^2 \tan^2\alpha$	α	α	0.727	1

« ^a »: Les facteurs d'interception donnés ici sont ceux le plus généralement utilisés.

Les pénétrateurs sphériques trouvent la popularité croissante, car ce type de pénétrateur fournit une transition douce du contact élastique au contact élasto-plastique. Comme montré dans la figure II-7, le pénétrateur est typiquement fait comme un cône-sphérique pour la facilité du support.

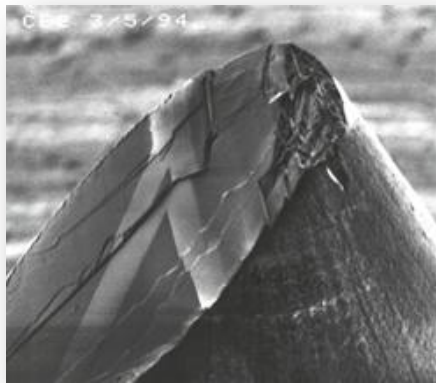
Seulement le bout du pénétrateur est employé pour pénétrer la surface de l'échantillon lors de l'essai. Des pénétrateurs sphériques de diamant avec un rayon de moins de 1 micron peuvent être par habitude façonnés.

Des pénétrateurs peuvent généralement être classifiés dans deux catégories-pointus ou émoussés, les critères sur lesquels un pénétrateur particulier est classifié; cependant, sont le sujet d'opinion.

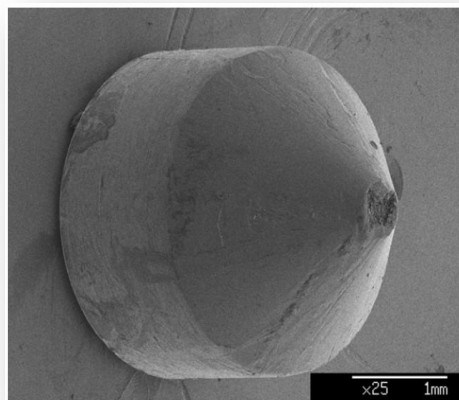
II-5-1-L'Indenteur (ou le Pénétrateur) :

La pointe du pénétrateur choisie est en diamant, d'une part pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles et d'autre part pour son caractère hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure.

Ce pénétrateur est très dur, mais aussi très fragile et peut être facilement ébrécher ou se casser (figure II-10 et II-11). Les propriétés mécaniques du diamant diffèrent selon l'orientation de la mesure due à la nature cristalline de la structure de diamant. Les valeurs publiées pour la gamme de module est environ 800 GPa à 1200 GPa. Une valeur de 1141 GPa est habituellement employée dans l'analyse des essais de la nanoindentation avec un coefficient de Poisson égal à 0.07.



**Figure II-10 : Rupture fragile d'un pénétrateur sphéro-conique de rayon de 2µm.
(Courtesy CSIRO).**



**Figure II-11 : Bout de pénétrateur de diamant après indentation de l'acier.
(Jeffrey M. Wheeler, 2009).**

Le pénétrateur doit être absolument propre et libérer de tous les contaminants. Des pénétrateurs de diamant sont efficacement nettoyés en les serrant dans un bloc de polystyrène dense, les produits chimiques dans le polystyrène agissent en tant que dissolvant pour tous les contaminants, et le polystyrène lui-même offre une action mécanique de nettoyage qui n'est pas susceptible de rompre le pénétrateur.

Le choix du pénétrateur est important et dépend de l'information que nous souhaitons obtenir à partir de l'essai d'impression. La contrainte représentative dans le spécimen, pour les impressions géométriquement semblables comme cela faites par des pénétrateurs de Vickers et de Berkovich, dépend seulement de l'angle efficace de cône du pénétrateur.

II-5-2-L'Indenteur de BERKOVICH :

Le pénétrateur de Berkovich est employé par habitude pour le test de la nanoindentation parce qu'il est plus aisément façonné à un point plus pointu que celui la géométrie de Vickers en quatre faces, de ce fait assurant un contrôle plus précis du processus d'impression.

La pression moyenne de contact est habituellement déterminée à partir d'une mesure de la profondeur de contact de la pénétration nommée h_c (voir la figure II-4), tels que le domaine projeté du contact est indiqué par :

$$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \theta \dots\dots\dots (II-4)$$

Pour que $\theta = 65.27^\circ$, évalue :

$$A = 24.494 h_c^2 \dots\dots\dots (II-5)$$

$$A \approx 24.5 h_c^2$$

Et par conséquent la pression moyenne de contact, ou la dureté, est :

$$H = \frac{F}{24.5 h_c^2} \dots\dots\dots (II-6)$$

Chapitre II : La Nanoindentation

Le pénétrateur original de Berkovich a été conçu pour avoir le même rapport de la superficie réelle à la profondeur d'impression comme le pénétrateur de Vickers, et l'angle de face est de 65.03° . (Figure II-12).

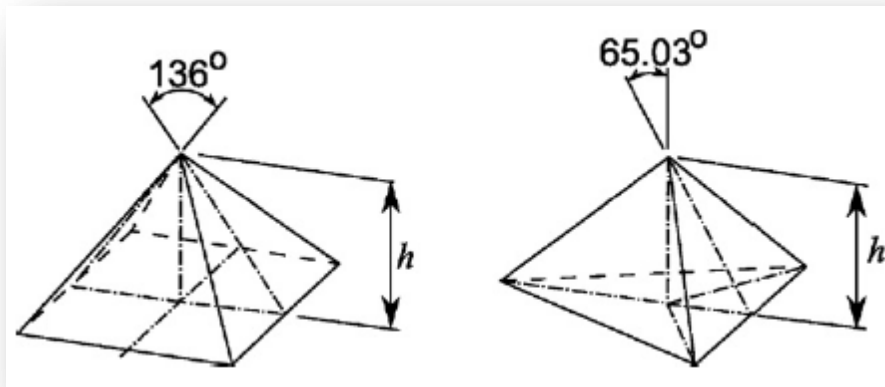


Figure II-12 : La géométrie du pénétrateur de Vickers (à gauche), et pénétrateur de Berkovich (à droite). (D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein, 2010).

Puisqu'il est usuel d'employer la pression moyenne de contact comme définition de la dureté, des pénétrateurs de Berkovich utilisés dans le test de la nanoindentation sont conçus pour avoir le même rapport du secteur projeté à la profondeur d'impression comme pénétrateur de Vickers dans ce cas l'angle de face est 65.27° .

L'angle équivalent de cône (qui donne le même secteur au rapport de profondeur) est 70.296° soit 70.3° .

Chapitre III

Utilisation de L'essai d'indentation sur les Argiles

III-1-Introduction :

Ce chapitre étudie les applications de la technique de la nanoindentation pour déterminer le module élastiques **E** et la dureté **H** des minéraux typiques de phyllosilicates de couches 2:1 comprenant la muscovite, le rectorite. Les minéraux choisis permettent l'évaluation de plusieurs facteurs (la couche intercalaire au nano-échelle).

L'expérience d'indentation avec différents paramètres de contrôle ont été menées dans la plage de la force à l'échelle micrométrique et nanométrique pour déterminer **E**, **H** et étudier l'influence des conditions de charge, y compris la charge maximale, et le temps de fluage (temps de prise).

Comprendre le comportement des nano-composites à base d'argiles exige la compréhension des propriétés élastiques et la dureté fondamentales des minéraux d'argile (Sheng et autres 2004).

L'aspect physique minérale fondamentale des aluminosilicates hydratés posés ont deux types de couche de base : couche de 1:1 d'épaisseur de 0.7 nm et 2:1 d'épaisseur d'environ 1 nm comme mentionné dans le chapitre 1.

L'empilement des couches de 1:1 ou de 2:1 ou une combinaison des deux complexes pour la différence structurale principale parmi ces minéraux; Dont l'intérêt scientifique d'explorer comment l'épaisseur et l'arrangement des couches à l'échelle nanométrique et la complexité de la couche intercalaire affectent les propriétés physiques et mécaniques fondamentales.

Ce chapitre décrit une tentative pour déterminer le module d'élasticité et la dureté de deux aluminosilicates hydratés en couches par la nanoindentation, composé de la Muscovite et le Rectorite.

III-2-L'origine des différents Propriétés structurelles de la Muscovite et le Rectorite :

La Muscovite et le Rectorite sont des aluminosilicates hydratés (ou des silicates d'Alumine hydratés), constitués par l'empilement des couches épaisses de ~1 nm de 2:1 (02 feuilles tétraédriques (T) et 01 feuille octaédrique (O)).

En Muscovite, il y a une seule couche de 2:1 séparées par une couche intercalaire non-extensible, alors que dans le Rectorite, illite non-extensible (semblable à la muscovite) les couches alternent régulièrement avec le smectite comme des couches extensibles (figure III-1). Ils possèdent différentes charges négatives extérieures, ayant pour résultat différents mécanismes de liaison, et la force de liaison tenant ensemble les couches de 2:1, (tableau III-1).

En Muscovite, cette charge négative nette est principalement provoquée par la substitution de (Al^{+3}) pour (Si^{+4}) dans la position d'un quart de la feuille (couche) tétraédriques est équilibrée par les cations non-hydratés (le plus généralement K^+) qui sont situés entre les couches et tiennent étroitement les couches ensemble par l'attraction électrostatique.

Dans le Rectorite, seulement environ un septième légèrement moins d'un quart de (Si^{+4}), dans l'emplacement tétraédriques comme les couches du smectite qui sont substitués par (Al^{3+}), ayant pour résultat une petite charge négative nette dans la couche de 2:1, équilibrée par les cations échangeables hydratés (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) occupant l'espace de couche intercalaire (Zhongxin Wei, 2009).

L'espacement de couche intercalaire en muscovite est non-extensible occupé par K^+ . En revanche, dans les couches de smectite comme le Rectorite, l'espacement équivalent de couche intercalaire est extensible occupé par les cations hydratés. En général, le dernier espacement est beaucoup plus grand que celui en Muscovite.

La grande force de liaison entre les couches de 2:1 et l'espacement beaucoup plus petit de couche intercalaire de la Muscovite dont la cause qu'elle se comporte comme un solide fragile, et fourni également une plus grande résistance à la séparation de couche (ou au décollement) et à la pénétration permanente.

Chapitre III : Utilisation de l'essai d'indentation sur les argiles

Pour le Rectorite, la liaison faible de couche intercalaire le rend susceptible au décollement, et le grand espacement variable de couche intercalaire fournit moins de résistance à la pénétration permanente.

En outre, la liaison faible de couche intercalaire peut faciliter le patinage relatif entre les couches, qui réduit également la résistance à la pénétration permanente.

En conséquence, la Muscovite se comporte davantage comme un matériau fragile sous la nanoindentation, tandis que le Rectorite est malléable (ductile).

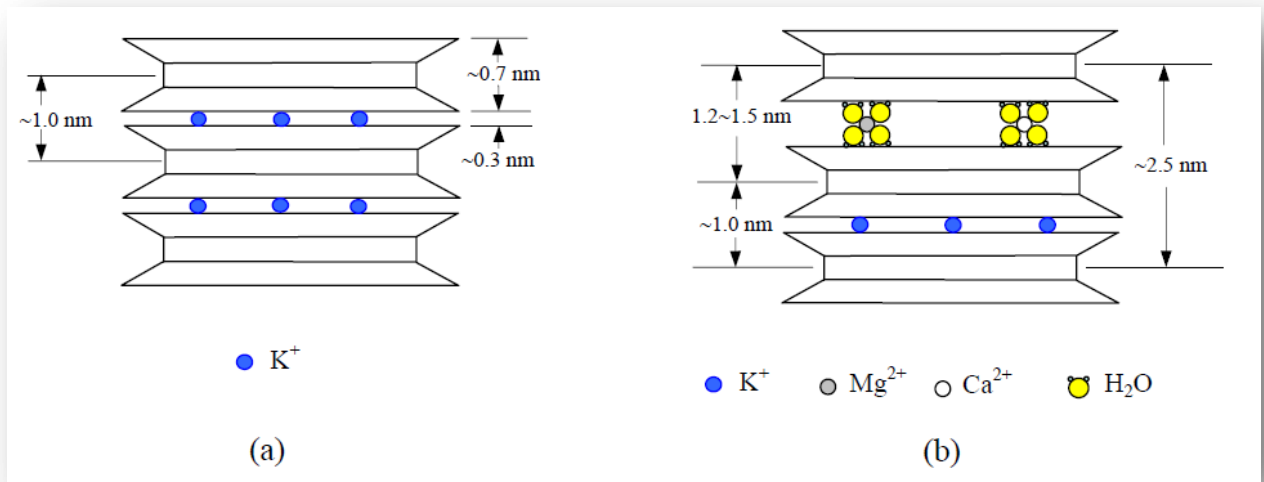


Figure III-1: Illustration schématique des structures en cristal de la (a) Muscovite et (b) le Rectorite.

(Bailey, 1980 ; Brown, 1984 ; Moore et Reynolds, 1997, Mitchell et Soga, 2005).

Tableau III-1 : Propriétés structurales de base de la Muscovite et le Rectorite (Mitchell 1993 ; Amonette et autres 2002 ; Lambe et Whitman 1979 ; Brown 1984) :

	Muscovite	Rectorite	
		Non-expandable layer	Expandable layer
Ideal formula	$K(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	$K(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	$X_{0.5}^{+1}(Mg_3)(Al_{0.5}Si_{3.5})O_{10}(OH)_2$
Layer type	2:1 non-expandable	2:1 non-expandable	2:1 expandable
Interlayer cation	K^+	K^+	hydrated cations
Layer charge (mol per formula unit)	-1	-1	~ -0.6
Cation Exchange Capacity	5-20 meq/100 gm	5-20 meq/100 gm	~100 meq/100 gm
Basal spacing $d(001)$	~1.0 nm	~1.0 nm	1.2-1.5 nm

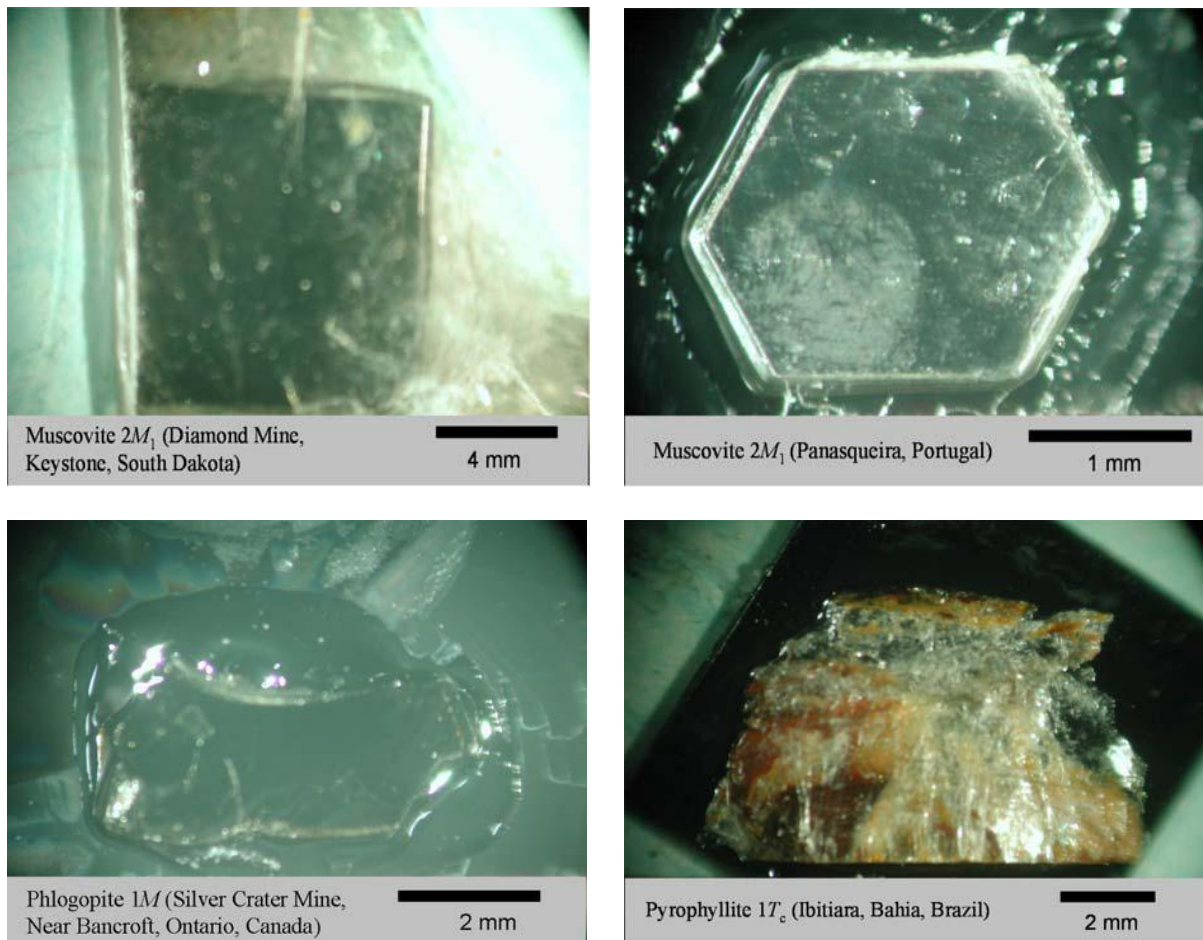


Figure III-2: Images optiques de quelques minéraux d'argiles. (Zhongxin Wei, 2009).

Les revues étendues sur les méthodes rapportées pour déterminer les propriétés mécaniques des minéraux d'argile à base de couches nano-structurées dont les données apportées dans la littérature sont rarement conformes (tableau III-2).

Nous avons reporté sur le tableau III-2, des résultats de la littérature d'essais de la nanoindentation menés sur les argiles, et comparant les valeurs de E obtenus par une étude expérimentale avec ceux rapportés dans la littérature.

Le module élastique E corrigé = 79,3 GPa de la Muscovite est légèrement supérieure à ces valeurs rapportées dans la littérature ($E = 54,0$ à $60,9$ GPa), mais une valeur plus élevée $E = 100,8$ a été rapporté par Mavko et al, 1998.

Pour le Rectorite, $E = 18,3$ est également légèrement supérieure à la valeur $E = 14,1$ de Vermiculite rapportés dans la littérature.

En outre, la détermination de E par la nanoindentation est également influencée par la géométrie du pénétrateur, le coefficient de Poisson supposé et d'autres paramètres sujets de notre recherche.

Tableau III-2: Les modules élastiques des minéraux d'argile rapporté dans la littérature.

Minéral	E (GPa)	K (GPa)	G (GPa)	Reference
muscovite	$E_{11}=178, E_{33}=54.9$			Aleksandrov and Prodaivoda (1993)
muscovite	$E_{11}=176.5, E_{22}=179.5, E_{33}=60.9$			McNeil and Grimsditch (1993)
muscovite	$E_{11}=181.0, E_{22}=178.4, E_{33}=58.6$			Vaughan and Guggenheim (1986)
muscovite	56.8-100.8*	42.9-61.5	22.2-41.1	Mavko et al. (1998)
vermiculite	14.1			Ballard and Rideal (1983)
pyrophyllite	55.5#	37.0		Parley et al. (2002)
talc	61.5#	41.0		Parley et al. (2002)
muscovite	79.3			This paper
rectorite	18.3			This paper

Note : « * » indique la valeur obtenu sur la prétention que le matériau est élastique isotrope et linéaire, $E_{11} = E_{1111}, E_{22} = E_{2222}, E_{33} = E_{3333}$ sont des éléments du tenseur de rigidité E_{ijkl} fondé sur l'hypothèse que le matériau est élastique linéaire et la contrainte σ_{ij} est linéairement proportionnel à la déformation ϵ_{ij} exprimé par : $\sigma_{ij} = E_{ijkl} * \epsilon_{ij}$; D'où E_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4.

Module élastique E avec "*" est dérivé du module de compression K et le module de cisaillement G , la valeur par "#" est dérivé de K en supposant un ratio de 0,25 de Poisson.

III-3-Les Paramètres affectant sur la détermination de E et de H :

Des expériences d'impression faites par Guoping Zhang , Zhongxin Wei, Ray E. Ferrell (2009), avec des paramètres variables de commande de charge ont été entreprises dans la gamme micro et nano échelle pour déterminer E et H , pour étudier l'influence des conditions de charge, y compris la charge maximale, et du fluage (temps de prise) sur des argiles dont la Muscovite et le Rectorite était l'objet de notre étude. Le module de Young et la dureté tous les deux sont affectés par ces paramètres de commande d'essai.

Les deux minéraux se comportent différemment sous la nanoindentation, qui est provoqué par la différence dans leur structure cristalline, y compris la force de liaison de couche intercalaire, types complexes de couche intercalaire, et l'espace de couche intercalaire.

La Muscovite tend à se comporter davantage comme un matériau fragile sous l'impression, alors que rectorite un matériau mou et ductile. Cependant, les deux minéraux sont des matériaux nano-structurés possédant les propriétés anisotropiques, et le décollement tend à se produire pour les deux matériaux sous l'impression.

La Figure III-3 illustre les images d'impressions résiduelles obtenues par microscopie optique montrant les différentes réponses des deux minéraux à la pénétration permanentes.

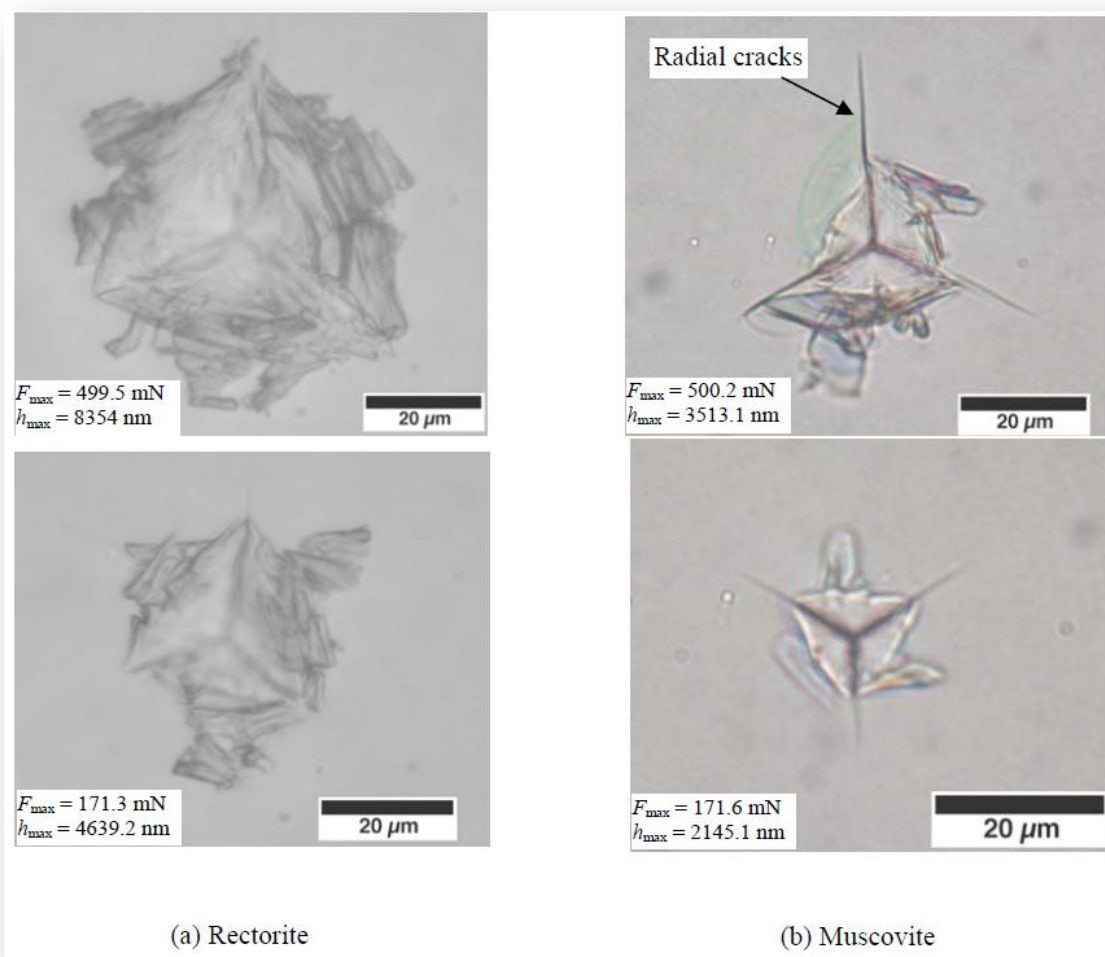


Figure III-3: Images résiduelles d'indentation de (a) Rectorite et (b) Muscovite obtenue par microscopie optique à différents charges (Zhongxin Wei, 2009).

III-4-Détermination du module élastique E et de la dureté H:

La Nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Représente relativement une nouvelle forme d'essai mécanique qui est considérablement développée dans les décennies passées.

L'essai d'indentation consiste, comme dans le cas de la mesure de la dureté, à faire enfoncer une pointe supposée indéformable et de géométrie connue dans un matériau pour en déduire ces propriétés mécaniques. L'évolution de la force appliquée sur la pointe d'indentation et son enfoncement dans le matériau sont mesurés en continu.

Dans le cas de l'essai de la dureté, les forces varient entre quelques dizaines et centaines de newtons, ce qui limite cet essai à la caractérisation mécanique des matériaux massifs. Face à la nécessité de caractériser des zones localisées et à l'utilisation croissante de films minces, l'analyse des propriétés mécaniques à des profondeurs d'enfoncement faibles devient de plus en plus indispensable.

La solution existe grâce aux progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de l'indentation instrumentée. Celle-ci permet d'appliquer des forces de l'ordre de dizaine de micro-newtons à quelques centaines de milli-newtons pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de micromètres voir quelques nanomètres.

L'échelle de longueur de la pénétration est mesurée en nanomètres (nm) plutôt que micromètres (μm) ou millimètres (mm).

III-4-1- Le Modèle d'Oliver et Pharr :

L'interprétation de l'essai de la nanoindentation tel que nous le connaissons aujourd'hui repose sur le modèle mécanique développé par Oliver et Pharr en 1992 puis revu en 2004 par les mêmes auteurs. Ce dernier modèle reprend les travaux précédents sur la nanoindentation instrumentée et propose une analyse plus rigoureuse des courbes force-pénétration et une prise en compte précise des caractéristiques géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau.

Les premiers modèles du contact élastique ont été développés à la fin du 19^{ème} siècle par Boussinesq et Hertz, Oliver et Pharr, 1992. Boussinesq (1985), étudie les contraintes et les déplacements d'un contact élastique entre une pointe d'indentation rigide axisymétrique et un corps élastique grâce à la théorie du potentiel. Quant à Hertz (1982), il analyse le contact élastique entre deux sphères de rayons différents et de modules de Young distincts.

C'est seulement bien plus tard, au début des années 50, que Sneddon (1951), développe un modèle permettant l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux à partir des courbes d'indentation. Son modèle permet d'établir la relation entre la force appliquée et la profondeur d'enfoncement lors de l'indentation.

En général, le rapport entre la profondeur de pénétration **h**, et la charge **F**, pour de telles géométries de pénétrateur peuvent être représentés sous la forme :

$$F = \alpha h^m \dots\dots\dots (III-1)$$

F étant la force appliquée sur la pointe d'indentation, **h** est son déplacement total, **α** est une constante qui dépend du matériau et **m** est aussi une constante qui est fonction de la géométrie de la pointe d'indentation. Les valeurs de **m** pour les pointes d'indentation habituelles sont : **m=1** pour un cylindre plat, **m=1,5** pour une sphère ou un paraboloïde et **m=2** pour un cône (Voir tableau III-3).

Après plusieurs expériences sur plusieurs métaux, Doerner et Nix (1986), considèrent l'hypothèse selon laquelle l'aire de contact entre une pointe d'indentation axisymétrique et le matériau testé est constante au début de la décharge.

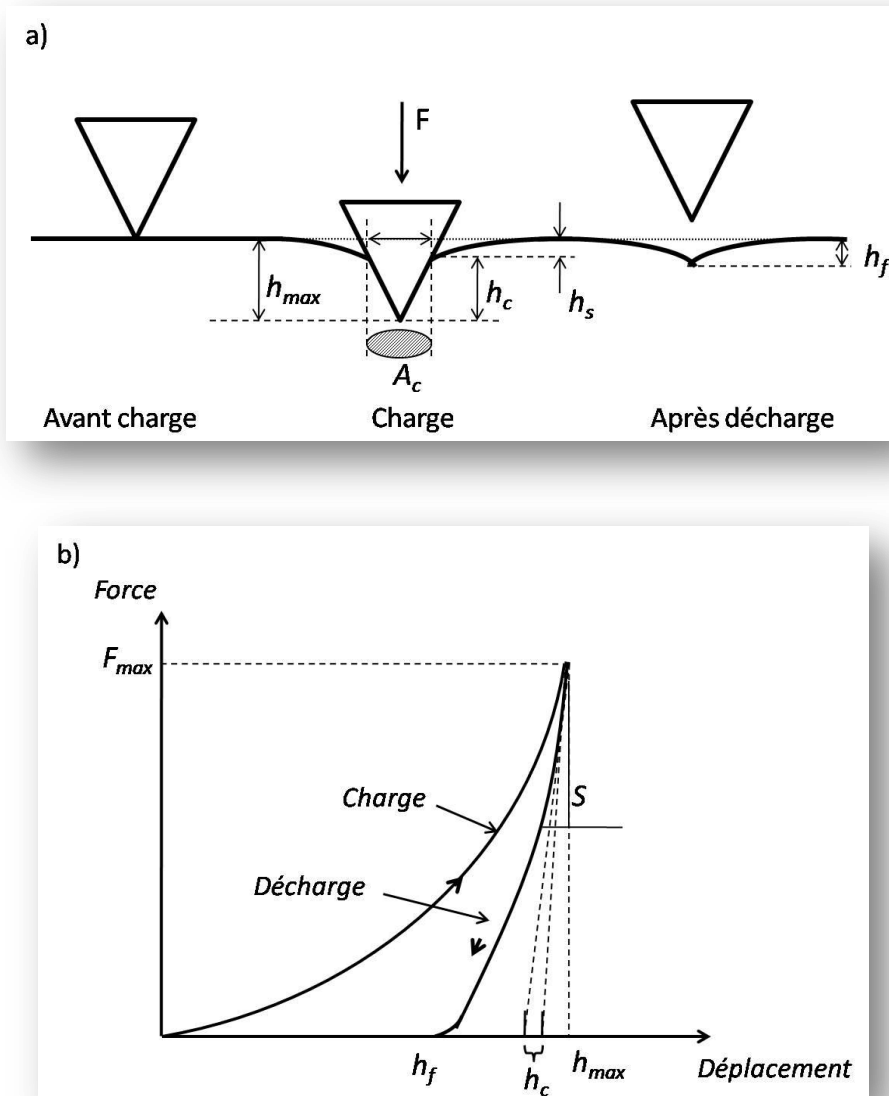


Figure III-4 : Représentations schématiques de : a) l'évolution de la surface d'un échantillon lors de l'indentation, et b) exemple de courbe d'indentation d'un matériau élasto-plastique (DIOP Mamadou Diobet, 2009).

Ce qui revient à considérer le début de la décharge comme linéaire. Le début de la décharge est décrit par les mêmes équations que la décharge d'un cylindre plat de même aire de contact. La pente de cette partie linéaire permet de déterminer la raideur de contact S à partir de la formule de Sneddon (R. B. King, 1987 ; Sneddon, 1965) :

$$S = 2aE_{eff} \dots\dots\dots (III-2)$$

D'où a est le rayon de contact. Le modèle de Doerner et Nix n'est pas exempt d'imperfections, c'est ce que vont montrer Oliver et Pharr.

A partir d'expériences d'indentation réalisées sur six matériaux différents, Oliver et Pharr (1992), montrent que l'hypothèse de la linéarité du début de la courbe de décharge n'est pas satisfaite.

Par conséquent ils suggèrent l'utilisation d'une fonction de puissance pour mieux représenter la courbe de décharge et déterminer ainsi la valeur de **S**. A la décharge, la force est reliée à l'enfoncement par :

$$F = \alpha (h - h_f)^m \dots\dots\dots (III-3)$$

D'où **h** est le déplacement élastique de la pointe d'indentation, **α**, **m** et **h_f** sont des constantes déterminées par ajustement. L'exposant **m** varie entre 1,2 et 1,6. Connaissant ces paramètres, il est facile de déduire la raideur de contact (figure III-4(b)) en calculant la dérivée de la force à la profondeur **h_{max}** :

$$S = \left\{ \frac{dF}{dh} \right\}_{h=h_{max}} = m\alpha (h_{max} - h_f)^{m-1} \dots\dots\dots (III-4)$$

D'où **α** est une constante et **m** est un exposant, qui dépend de la géométrie de pénétrateur (voir tableau III-3); **h_f** représente une impression résiduelle ou la profondeur plastique (figure III-4). **α**, **m** et **h_f** sont déterminés à l'aide de l'ajustement de 80% de la courbe de déchargement initiale avec le rapport de loi de puissance.

Tableau III-3 : Valeurs théoriques de m et ε pour trois formes axisymétriques du bout de l'indenteur.

Tip Geometry	m	ε
Flat-ended cylindrical punch	1	1
Paraboloid of revolution	1.5	0.75
Cone	2	2(π-2)/π

Les données brutes recueillies lors de l'essai sont le déplacement de l'indenteur **h** en fonction de la force appliquée **F**. La profondeur de l'empreinte résiduelle après décharge est notée **h_r**.

Ces grandeurs se retrouvent sur la courbe charge-déplacement présentée en figure III-4(b) Lors des premiers travaux sur la nanoindentation (Oliver et al, 1986), pour une charge maximale F_{max} , deux valeurs de pénétration pouvaient être choisies pour calculer l'aire de contact entre l'indenteur et la matière : le déplacement maximal de l'indenteur h_{max} ou la profondeur résiduelle h_r .

Cependant, ces deux grandeurs ne représentent pas en général la hauteur de contact réelle h_c . Pour un certain nombre de matériaux, la déformation élastique de l'échantillon sous l'indenteur est importante et fait que la hauteur de contact h_c est inférieure au déplacement vertical de l'indenteur h .

A tout moment, h_c peut donc être définie comme :

$$h_c = h_{max} - h_s \dots\dots\dots (III-5)$$

h_s représentant le déplacement vertical de la surface à la limite du contact.

Si h_{max} est mesuré expérimentalement, toute la difficulté de l'analyse repose sur la détermination du déplacement élastique de la surface h_s pendant l'indentation.

Une première solution fut proposée par Doerner et Nix, 1986: constatant que sur certains matériaux, la première partie de la courbe de décharge est linéaire, comme dans le cas d'un poinçon plat, les auteurs déterminent la hauteur de contact h_c en extrapolant la portion linéaire pour une force nulle.

Fondé sur les observations que la courbe de déchargement initiale résultante est linéaire pour des poinçons plats (Doerner et Nix,1986) et une fonction de loi de puissance pour les poinçons non-plats (Oliver et Pharr, 1992), et l'hypothèse que dans les deux cas le secteur de contact reste constants pendant le déchargement, la profondeur de contact h_c peuvent être calculé comme :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{F_{max}}{S} \dots\dots\dots (III-6)$$

ε étant une constante géométrique dépendant de la géométrie de l'indenteur.

(Pour l'indenteur de Berkovich, $\varepsilon = 0.75$), et F_{max} est la charge maximale d'une impression.

Les résultats donnent pour un poinçon plat $\varepsilon = 1$ (approximation de Doerner ,1986) et Pour un indenteur de géométrie conique la constante ε est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi} (\pi - 2) \dots\dots\dots (III-7)$$

La forme des courbes de décharge observées par Oliver et Pharr sur de nombreux matériaux leurs suggèrent que la meilleure approximation est obtenue avec $\varepsilon = 0,75$, valeur relative à un indenteur sphérique.

La détermination de la dureté et du module élastique par la nanoindentation est basée sur les mécanismes du contact élastique. Que ce soit pour la mesure de la dureté ou le module de Young, l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau est la grandeur clé de l'analyse mécanique de l'essai. L'indenteur le plus utilisé en nanoindentation est l'indenteur pyramidal à base triangulaire de type Berkovich.

L'avantage de cet indenteur à trois faces est qu'il peut être taillé avec beaucoup plus de précision qu'un indenteur de type Vickers.

La fonction d'aire d'un indenteur Berkovich parfait, c'est-à-dire l'aire projetée de la section située à la distance d de la pointe, est donnée par la relation suivante :

$$A(d) = 24.5 d^2 \dots\dots\dots (III-8)$$

Nous verrons dans le paragraphe III-4-3 que cette fonction d'aire doit en pratique être calibrée pour chaque indenteur afin de prendre en compte les défauts de forme et l'usure du diamant.

La distance d est, dans la pratique représente la hauteur de contact entre l'indenteur et le matériau notée h_c . L'estimation de h_c à partir de la courbe charge-déplacement est l'une des principales préoccupations des travaux menés depuis quelques décennies sur la nanoindentation.

La mesure de la raideur de contact a également suscité l'intérêt de nombreux auteurs depuis l'apparition de l'essai d'indentation instrumentée.

Le modèle développé par Oliver et Pharr en 1992, est l'analyse la plus robuste proposée actuellement, et qui fait aujourd'hui référence pour tous les appareillages de la nanoindentation.

Pour obtenir le module élastique de l'échantillon, le rapport suivant a été employé (Doerner et Nix, 1986). Le module d'élasticité E dans la direction de chargement d'indentation normale a la base plane est déterminée par:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_c^2}{E_c} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots\dots\dots (III-9)$$

D'où ν_c et ν_i sont le rapport du Poisson de l'échantillon et l'indenteur, respectivement (pour un indenteur de diamant $\nu_i = 0.07$), et ($\nu_s = 0.25$) est choisi pour la Muscovite et le Rectorite (Mavko et autres (1998) ont suggéré le $\nu = 0.23-0.28$ pour la Muscovite); E_i et E_c sont le module élastique du pénétrateur et de l'échantillon respectivement (pour un indenteur en diamant $E_i = 1141$ GPa); E_r est le module élastique réduit du contact d'impression.

Si l'échantillon peut être décrit en tant que semi-infini et élastique, E_c est réellement le module élastique de l'échantillon. Quand l'échantillon examiné est une couche mince et la zone dentelée est affectée par le substrat fondamental, E_c représente la réponse "moyenne" du composé de film-substrat.

Un paramètre élastique, appelé module réduit E_r ou module efficace du contact pénétrateur-échantillon, peut être obtenu directement à partir des courbes de charge-déplacement par le rapport suivant :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}} S \dots\dots\dots (III-10)$$

β est un facteur de correction visant à tenir compte du caractère non axisymétrique du contact lors de l'indentation et la valeur de $\beta = 1.05$ est généralement recommandé (Olivier et Pharr 2004), A_c est le secteur de contact projeté entre le pénétrateur et l'échantillon ; S est la rigidité de contact définie comme pente de la courbe de déchargement initiale à la profondeur maximale d'impression (h_{max}); Le module réduit E_r peut être obtenu directement par les procédures suivies ci-dessus.

E_r réellement reflète l'interaction élastique de contact entre le bout de l'indenteur et l'échantillon tout en expliquant la déformation élastique.

III-4-2-Mesure de la dureté :

La dureté du matériau définie par Meyer est déterminée comme la pression moyenne de contact à la charge maximale, soit le rapport entre la force appliquée F_{max} et l'aire projetée de l'empreinte résiduelle A_c :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \dots\dots\dots (III-11)$$

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.

III-4-3-Calibration d'une pointe de Berkovich sur un échantillon :

III-4-3-1-Principe de la calibration :

La fonction d'aire d'indenteur de Berkovich parfait donnée par l'équation III-8 n'est pas utilisable en pratique, particulièrement pour les impressions à faible profondeur.

Toute pointe comporte en effet un défaut de forme plus ou moins prononcé selon la précision de la taille, et sa forme évolue par usure au fil des essais. Il est donc nécessaire d'effectuer une procédure de calibration en réalisant une série d'impressions dans un matériau de propriétés connues et réputées homogènes.

Le matériau le plus fréquemment utilisé est la silice fondue (SiO_2), dont le module de Young est donné égal à 72 GPa et qui possède l'avantage d'être homogène, isotrope, de très faible rugosité, et de ne pas former de bourrelet lors de l'indentation.

Le principe de la calibration exprime la fonction entre le secteur de contact projeté A_c et la profondeur de contact h_c , il peut être préétablie en réalisant les essais indépendants d'impression sur un matériau standard (silice fondue, quartz,..) avec des propriétés connues.

Oliver et Pharr (1992) ont proposé la fonction de secteur de pénétrateur $A = f(h_c)$ comme suit :

$$A(h_c) = 24.5 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \dots \dots \dots (III-12)$$

Les coefficients C_0, C_1, \dots, C_8 sont des constantes pour un pénétrateur spécifique et sont ajustés numériquement qui décrit un pénétrateur parfait de Berkovich ainsi les déviations de la géométrie de l'indenteur due à l'usure de son bout.

III-4-3-2- Matériaux de Calibrage :

Comme avec tous les instruments de précision élevée, les systèmes de la nanoindentation exigent le calibrage et normes de calibrage.

Trois mesures de calibrage sont exigées pour tous les systèmes de la nanoindentation, alignement concernant la conformité de trame (grille d'impressions, figure III-5), la fonction de secteur de pénétrateur, et le réticule ou alignement d'optimisation.

Tableau III-4 : Propriétés des matériaux standard généralement utilisés de calibrage quand couplé à un pénétrateur de diamant.

<i>Material</i>	<i>Elastic Modulus, E</i>	<i>Poisson's Ratio, ν</i>	<i>Hardness</i>	<i>Reduced Modulus, E_r</i>
<i>Diamond</i> ⁴⁷	<i>1141 GPa</i>	<i>0.07</i>	<i>> 100 GPa</i>	<i>n/a</i>
<i>Fused Silica</i> ⁴⁷	<i>72 GPa</i>	<i>0.17</i>	<i>8.8 GPa</i>	<i>69.6 GPa</i>
<i>Sapphire</i> ⁴⁸	<i>370 GPa</i>	<i>0.25</i>	<i>30 GPa</i>	<i>292 GPa</i>
<i>Tungsten</i> ⁴⁹	<i>412 GPa</i>	<i>0.28</i>	<i>~6.6 GPa</i>	<i>322 GPa</i>
<i>Tool steel</i> ⁴⁷	<i>220 GPa</i>	<i>0.28</i>	<i>8.8 GPa</i>	<i>200 GPa</i>
<i>Aluminium</i> ⁵⁰	<i>70.8 GPa</i>	<i>0.36</i>	<i>0.25 GPa</i>	<i>76 GPa</i>

Un arrangement d'essai rigoureux est adopté pour assurer la fiabilité et l'exactitude élevées des essais.

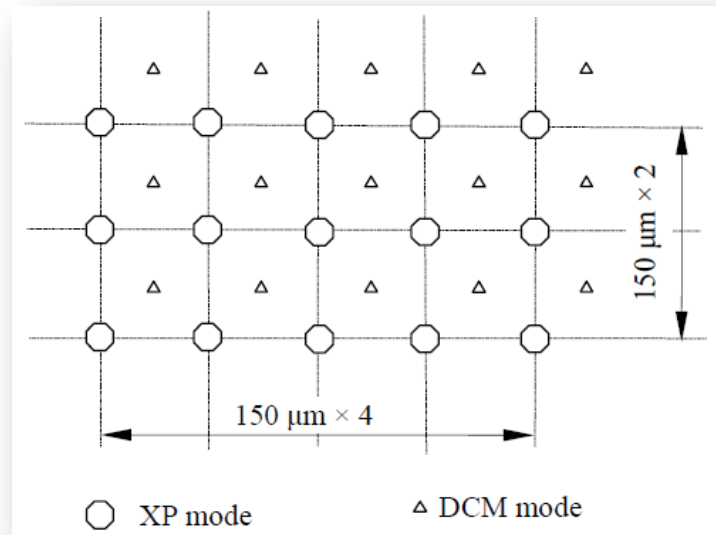


Figure III-5 : Grille d'impression pour des modes de XP et de DCM. (Zhongxin Wei, 2009).

III-5-Limites du modèle d'Oliver et Pharr :

Pour calculer l'aire de contact, Oliver et Pharr considèrent un effondrement de matière lors de l'indentation ; ce phénomène est appelée Sink-in. Or, certains matériaux, lorsqu'ils sont indentés, révèlent une accumulation de matière sur les bords de l'empreinte (bourrelet) : c'est le phénomène de pile-up. Ces deux phénomènes sont représentés à la figure III-6. Quand le phénomène de pile-up se produit, l'aire réelle de contact est plus grande que celle prédite par la méthode d'Oliver et Pharr (figure III-6).

Il en résulte une surestimation de la dureté d'après l'équation III-11 et du module de Young d'après les équations III-7 et III-8 qui peut atteindre 50% (W.C. Oliver and G.M. Pharr, 2004 ; X. Zhou, Z. Jiang, H. Wang, and R. Yu, 2008).

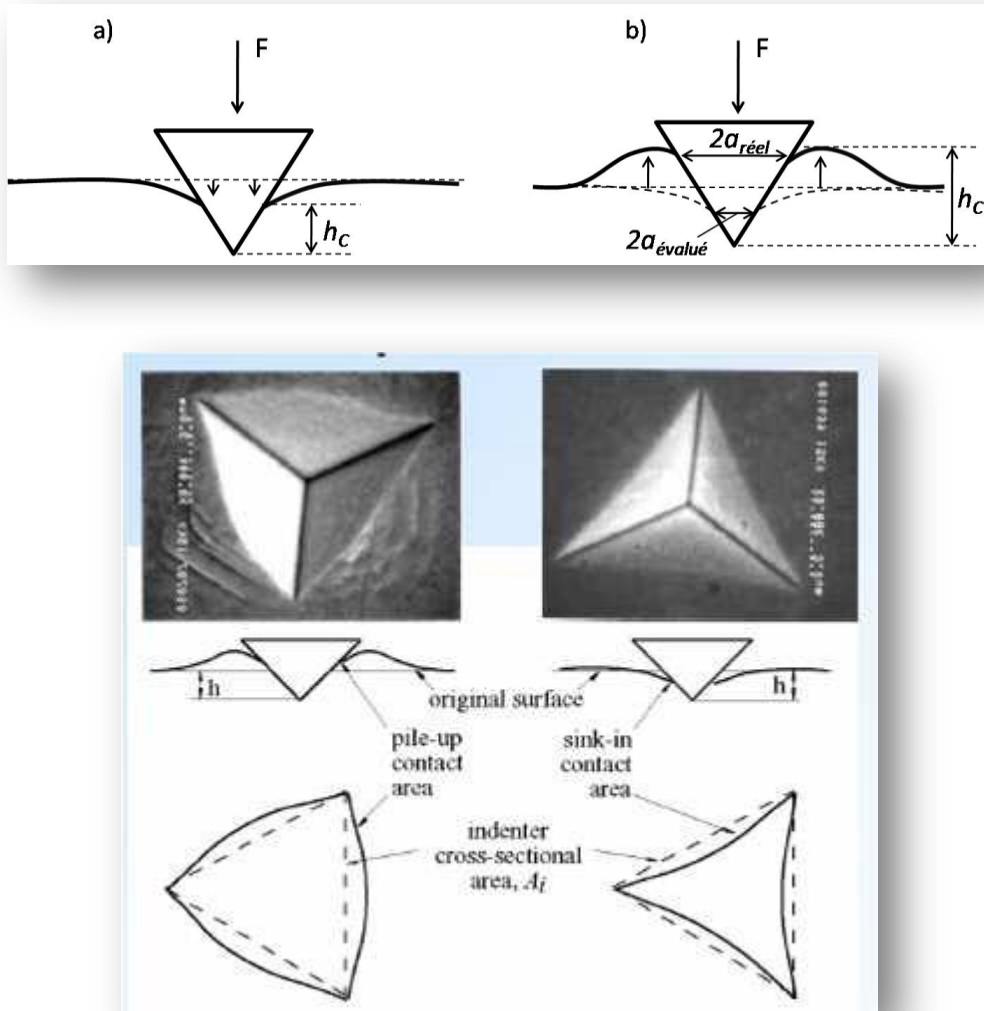


Figure III-6: Représentation schématique des comportements de type a) Sink-in et b) Pile-up (W.C.Oliver et Pharr, 1992).

En introduisant le facteur β dans l'équation III-10, il est tenu compte du fait que les pointes d'indentation pyramidales ne sont pas idéalement axisymétriques. Les valeurs utilisées par Oliver et Pharr sont issues de travaux préalables (R. B. King, 1987) où elles sont évaluées au moyen de simulations par éléments finis.

Depuis, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'évaluation de β (Vlassak and W.D. Nix, 1994 ; A. Bolshakov, J.C. Hay and G.M. Pharr, 1999), pour une meilleure estimation de la dureté et du module de Young. Leurs travaux ont montré une dépendance de β avec le demi-angle au sommet de la pointe Φ et le coefficient de Poisson ν du matériau indenté selon la formule :

$$\beta = \pi \frac{\left[\frac{\pi}{4} + 0,1548 \cot \varphi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right]}{\left[\frac{\pi}{2} + 0,8312 \cot \varphi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right]^2} \dots\dots\dots (III-13)$$

Dans le cas d'une pointe de type Berkovich, β varie entre 1,02 et 1,08 (W.C. Oliver and G.M. Pharr, 2004).

Lors de l'essai d'indentation, certains métaux et les polymères présentent un effet de fluage. Ce dernier est mis en évidence sur la courbe d'indentation (figure III-7), comme étant une augmentation du déplacement pour une diminution de la force lors du début de la décharge (T.Chudoba et F. Richter, 2001).

Le fluage au début de la décharge entraîne des erreurs sur l'estimation des propriétés mécaniques puisque la raideur de contact S est, comme explicité ci-dessus, calculée à partir du début de la décharge. Pour éviter des erreurs de plus 20% sur le calcul de H et E_{mat} , Chadoba et Richter (2001), proposent de maintenir la force maximale pendant une période de 10 à 60 secondes avant la décharge afin de limiter l'influence du fluage.

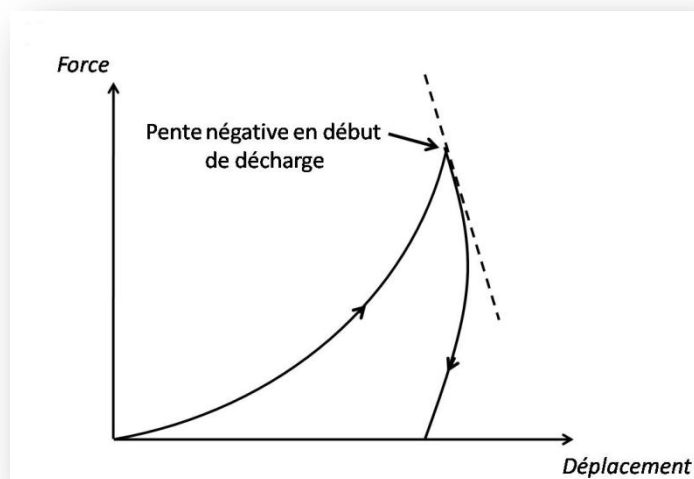


Figure III-7 : Représentation schématique du fluage en début de décharge. (T. Chudoba et F. Richter ,2001).

III-6-Comportement de l'indenteur à haute température :

Les indenteurs utilisés dans la nanoindentation sont en général en diamant. A partir d'une certaine température, le diamant peut s'oxyder, voir former du graphite, ce qui altère ses propriétés mécaniques. L'oxydation et la graphitisation du diamant ont été mises en évidence expérimentalement (C. Q. Sun et al, 2000, J. Chen, et al, 1999). Afin de limiter ces deux effets, de nombreux auteurs réalisent leurs expériences sous atmosphère d'argon (N. M. Everitt et al, 2011).

D'autres auteurs changent le matériau constituant l'indenteur. Par exemple, A. Sawant et S. Tin, 2008, utilisent un indenteur en saphir lorsque la température de test dépasse 500°C, température à partir de laquelle le diamant commence à s'oxyder.

III-7-Influence 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.

La dérive thermique est une difficulté déjà rencontrée à température ambiante, provoquée par les variations de température dans l'enceinte pour corriger le déplacement mesuré de cette dérive thermique, plusieurs méthodes sont utilisées.

Une première méthode consiste à effectuer un maintien à la charge maximale F_t durant une durée déterminée t , et mesurer l'évolution de la pénétration h lors de ce maintien à charge constante (A. C. Fischer-Cripps, 2011). 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.

Une seconde méthode 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 (W. C. Oliver et G. M. Pharr, 1992).

Une troisième méthode consiste à effectuer un cycle charge-décharge supplémentaire, Dans le cas de matériaux élasto-plastiques (K. Demmou, 2007).

III-8-Mesure de la raideur par la méthode dynamique :

Avec la méthode d'Oliver et Pharr, la raideur de contact est calculée, par une méthode statique, au début de la décharge donc à la profondeur maximale d'indentation. C'est effectivement ce qui limite cette méthode à des profondeurs d'indentation supérieures au micron.

L'une des améliorations les plus importantes de la nanoindentation est la technique de la mesure de la raideur en continue (Continuous Stiffness Measurement), dont laquelle la rigidité dynamique de contact S est mesurée sans interruption pendant la partie de chargement d'un essai d'impression en imposant une petite oscillation dynamique au signal de force (ou déplacement) et en mesurant l'amplitude et la phase du signal correspondant au déplacement (ou force) à l'aide d'un amplificateur fréquence-spécifique (Oliver et Pharr, 1992). En outre, les effets compliqués de la plasticité dépend du temps et de la dérive thermique qui pourraient être réduits considérablement si des hautes fréquences sont adoptées. Le profil typique de chargement montré dans la figure III-8, il se compose de cinq étapes :

(1) charge croissante à une profondeur d'impression maximum indiquée (h_{max}) à un taux constant de contrainte d'impression = 0.05 s^{-1} ; (2) jugeant la charge F_{max} constante pendant un temps de prise donné $t = 10 \text{ s}$; (3) la charge décroissante linéaire à 10% de F_{max} au même taux de chargement que celle en F_{max} ; (4) jugeant la charge constante pendant 100 s pour enregistrer la dérive thermique de l'instrument; et (5) diminuer linéairement la charge à zéro.

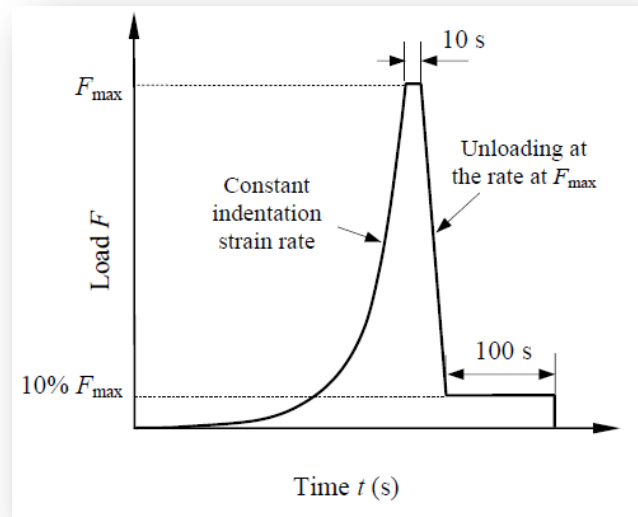


Figure III-8: Profil de chargement de CSM avec le taux de chargement constant d'impression = 0.05 S^{-1} et le temps de prise = 10 s (Zhongxin Wei, 2009).

Pour cela, une petite oscillation de pulsation constante ω est superposée à la consigne (MTS Systems Corporation ; Xiaodong Li and Bharat Bhushan, 2002).

Donc plusieurs cycles charge-décharge sont imposés lors de la phase de chargement (voir figure III-9).

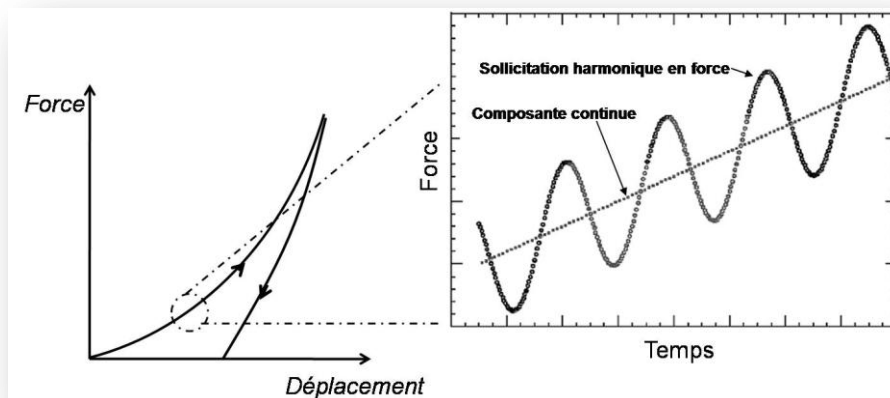


Figure III-9: Modèle dynamique (continuous stiffness measurement) (T. Chudoba et F. Richter ,2001).

Les signaux dynamiques résultants sont ensuite analysés pour déterminer la raideur de contact dont l'expression est donnée par :

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_0}{z_0} \cot\phi - (K_s - m\omega^2) - K_f^{-1}} \right]^{-1} \dots\dots\dots (III-14)$$

D'où K_f est la raideur de l'instrument, K_s la raideur des lames ressorts, F_0 et z_0 représentent respectivement les amplitudes de la force et du déplacement. Le paramètre m est la masse du Nanoindenteur et Φ représente la phase du déplacement de la masse par rapport à la valeur de la force d'excitation.

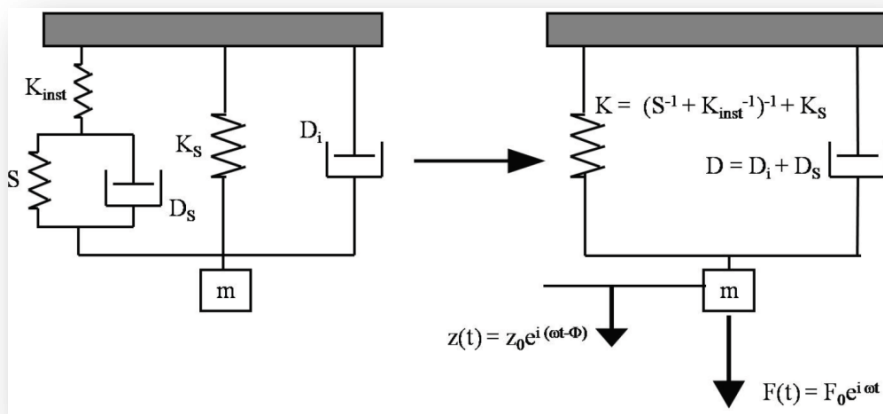


Figure III-10 : Oscillateur harmonique représentatif du système pointe d'indentation-échantillon (P.J. Burnett and D.S. Rickerby. 1987).

Ces grandeurs sont représentées dans le modèle d'oscillateur harmonique du système Nanoindenteur-échantillon de la figure III-10. L'analyse ayant permis la détermination de la raideur de contact S .

A partir de l'expression de S , il est possible de remonter au calcul de h_c donc de A_c à partir des équations III-8 et III-12. Ainsi, le module de Young et la dureté sont calculés en fonction du déplacement de la pointe d'indentation. Cette méthode permet ainsi de mesurer les propriétés mécaniques des films minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur déposés sur substrat. Elle permet également de s'affranchir de l'effet du fluage (Xiaodong Li and Bharat Bhushan, 2002 ; Anthony. C. Fischer-Cripps, 2011) puisqu'il n'est pas nécessaire d'utiliser le début de la décharge où ce problème peut être rencontré.

III-9- Les Modes de Chargement :

L'essai conventionnel d'impression est un essai d'un point dont lequel la charge est appliquée, tenue, et enlevée d'après un procédé standard concernant la méthode utilisée (MTS). La dureté est calculée comme la charge divisée par le domaine réel ou projeté d'impression et ne dépend pas sensiblement des modes de chargement.

L'essai de la Nanoindentation fournit des données continues de charge-déplacement, et les propriétés mécaniques (la dureté **H** et le module élastique **E**) sont dérivées des courbes au lieu d'une donnée de point (figure III-1).

Par conséquent, les modes de chargement qui affectent les dispositifs des courbes, sont plus critiques dans l'essai de la nanoindentation. Il y a deux modes de chargement fréquemment utilisés pour le test d'indentation: le mode de la charge contrôlée et le mode de régulation du mouvement (le contrôle du déplacement).

Figure III-11: (a) montre le mode de commande (contrôle de la charge avec un taux de chargement constant) :

$$dF/dt = F_{max}/t_L = Const \quad \dots\dots\dots (III-15)$$

D'où t_L est le temp de chargement.

En ce mode, la charge est appliquée à partir de zéro jusqu'à la charge maximale F_{max} à un taux de chargement constant déterminé par l'équation III-15, la charge F_{max} est tenu pendant une période t_h . Ceci est suivi du déchargement à un certain pourcentage du F_{max} avec un taux de chargement défini ; ainsi la charge est maintenue constante pour enregistrer le déplacement pour la correction de la dérive thermique.

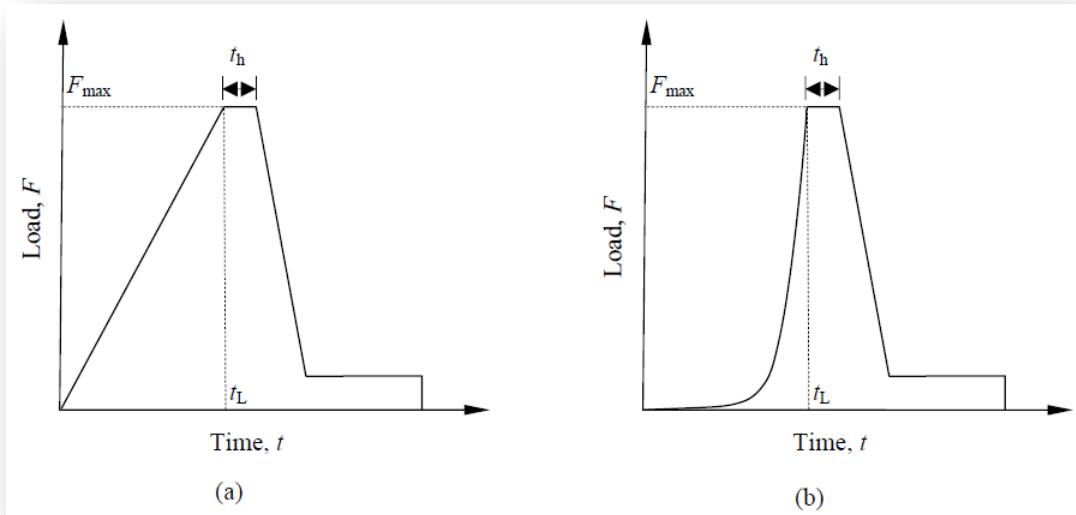


Figure III-11: le test de la Nanoindentation avec (a) le mode constant de taux de chargement et (b) le mode d'impression constante et le contrôle de taux de contrainte. t_L et t_h montrent le temps de chargement et le temps de possession (prise) avec la charge F_{max} , respectivement (Zhongxin Wei, 2009).

Figure III-11: (b) montre le mode de régulation du mouvement avec un taux constant de contrainte d'impression ce qui est défini comme (Lucas et autres, 1997; Van Landingham, 2003):

$$\dot{\epsilon} = \frac{dh/dt}{h} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{dF/dt}{F} - \frac{dH/dt}{H} \right) \dots\dots\dots (III-16)$$

D'où β représente une constante décrivant la forme efficace du bout d'impression. (Voir tableau II-1). La détermination du taux de contraintes d'impression est l'origine de prétention qui change instantanément en secteur de contact $d(Ac)/dt$ divisé par le secteur de contact instantané Ac , peut être une définition plus approprié pour le taux de contrainte d'impression et le taux de déplacement instantané de pénétrateur (dh / dt) divisé par le déplacement instantané h est simplement relié à $(dAc / dt) / Ac$ (Lucas et Oliver, 1999).

L'équation III-16 : suggère qu'une impression conduite avec un pénétrateur et la similitude géométrique, pendant laquelle le taux de chargement est commandé, de sorte que ce dernier divisé par la charge $(dF/dt)/F$ est constant, comme il peut être contrôlé avec une valeur constante du taux de contrainte d'impression si une valeur équilibrée de la dureté peut être atteinte.

Cet avantage est largement répondu ainsi que la technique de CSM dans la détermination des propriétés mécaniques contre la profondeur d'impression.

Chapitre **IV**

**Simulation Numérique des propriétés
mécanique à l'échelle Nanométrique**

IV-1- Introduction :

Les méthodes d'analyses décrites dans le chapitre III peuvent être employées pour fournir un calcul utile des courbes simulées de charge-déplacement, où les propriétés mécaniques du spécimen (échantillon) et du pénétrateur sont données comme paramètres d'entrée. La courbe simulée de charge-déplacement permet une comparaison faite avec des données expérimentales réelles.

Un certain nombre de problèmes dans la technologie contemporaine peuvent être résolus par simulation numérique. Il y a un certain nombre de techniques de simulation mais l'analyse présentée repose sur l'utilisation d'un code de calcul nommé COMSOL Multiphysics 4.3.

En fait, les données d'analyse des expériences de la nanoindentation peuvent exactement décrire les étapes de chargement et de déchargement. En outre, il peut être employé pour simuler l'essai de la nanoindentation pour des modèles de 2D ou 3D.

Basé sur plusieurs expériences numériques, on l'a constaté que le modèle axisymétrique en 2D est assez précis pour simuler l'essai d'impression.

IV-2- Méthode des éléments finis (MEF) :

Généralement, la résolution analytique d'un problème basé sur la mécanique des milieux continus nécessite l'utilisation des méthodes numériques pour approcher cette solution. La méthode des éléments finis est à l'heure actuelle une des méthodes les plus utilisées dans le calcul de structures solides ou déformables.

La méthode des éléments finis est un outil de discrétisation, qui permet de modéliser l'objet en un ensemble d'éléments afin de pouvoir calculer la solution des équations écrites dans le cadre de la mécanique des milieux continus. La solution globale est ensuite interpolée de manière continue afin d'évaluer les contraintes et les déformations en tout point de l'objet modélisé.

IV-2-1- Principe de la méthode des éléments finis :

Le principe de cette méthode est de diviser ou discrétiser spatialement un milieu continu complexe (l'objet modélisé) en un ensemble d'éléments de formes relativement simples appelés éléments finis. Ces éléments peuvent être de différentes formes, que se soit en 2D comme par exemple les triangles ou les quadrilatères, ainsi qu'en 3D comme les tétraèdres ou les hexaèdres.

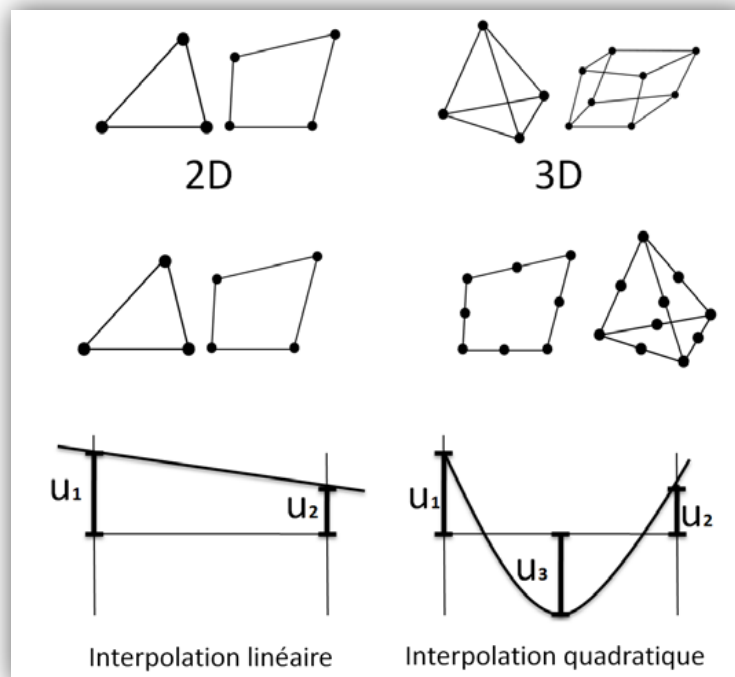


Figure IV-1 : – En haut : Exemples d'éléments finis en 2D et 3D, en bas : interpolation linéaire ou quadratique (hamid ladjel, 2010).

Les champs physiques sont interpolés sur chaque élément en fonction de leur valeur en certains points nommés nœuds. La déformation est définie sur chaque élément du maillage par des fonctions d'interpolation. Ces fonctions sont généralement linéaires ou quadratiques, elles permettent de calculer le déplacement en tout point de l'élément en fonction des déplacements nodaux (figure IV-1).

A chaque élément est défini un système d'équations obtenu à partir d'une formulation intégrale variationnelle des équations de la mécanique des milieux continus.

L'ensemble des équations établies sur chaque élément est regroupé via un processus d'assemblage prenant en compte les différentes interactions entre éléments voisins. La résolution du système global en tenant compte les conditions imposées aux limites, permet d'obtenir les valeurs des inconnues en chaque nœud du maillage.

IV-2-2- Extensions et améliorations de la méthode des éléments finis : vers des simulations réalistes - précises en temps réel :

L'avantage principal de la méthode des éléments finis réside dans le fait qu'elle est basée sur la mécanique des milieux continus, ce qui permet d'approcher avec précision les comportements physiques des matériaux si les propriétés rhéologiques sont bien identifiées. Elle est largement répandue dans l'industrie avec des codes commerciaux comme ABAQUS, ANSYS, NASTRAN, COSMOS, COMSOL et CASTEM....

Le principal inconvénient de cette méthode concerne le temps de calcul : ceci peut devenir important selon la taille du système d'équations à résoudre, car la complexité de ces algorithmes est souvent élevée. De nombreux travaux de recherche ont concerné l'amélioration de la méthode des éléments finis en tenant compte des contraintes antagonistes "réalisme+précision" et "temps-réel".

Pour rendre l'utilisation des éléments finis interactive en temps réel, plusieurs stratégies et améliorations ont été explorées. Duriez, 2004 a classé ces différentes stratégies en quatre catégories :

- Réduction de temps de calculs par une phase de pré-calculs : ou toutes les opérations les plus coûteuses en temps de calcul sont réalisées durant cette phase, à savoir la construction de l'objet en 3D.

- Schémas d'intégration en temps : le choix d'un schéma d'intégration qui assure en même temps la rapidité et la stabilité n'est pas toujours facile. Plusieurs travaux se sont focalisés sur ce problème afin d'optimiser leurs calculs et trouver un compromis entre le temps de calculs et la stabilité de leurs simulations.
- Définition d'un comportement de déformation bien précis : revient à adapter un comportement spécifique à des caractérisations physiques bien connues.

Par exemple, en élasticité, on peut trouver une méthode de calcul bien adaptée pour des objets très mous, mais qui n'est pas adaptée pour les objets rigides ou des objets très structurés.

- résolutions multiples locales : des stratégies de résolutions multiples ou adaptatives peuvent également améliorer les temps de calcul. Lorsqu'une trop forte discontinuité est évaluée à un endroit précis, on choisit de raffiner le calcul localement en introduisant de nouveaux éléments plus petits.

Il est important de noter que la plupart des travaux combinent plusieurs de ces stratégies. De plus, la capacité des ordinateurs et leurs puissances permettent de bien adaptées pour des systèmes relativement complexes.

IV-2-3- Le choix d'un code de calcul :

La simulation numérique, réalisée à l'aide du code d'éléments finis COMSOL Multiphysics 4.3, a été utilisée afin de mieux comprendre le comportement des argiles (le Rectorite et la Muscovite comme échantillon), pendant l'essai d'indentation. En particulier, il facilite une recherche systématique sur les dispositifs géométriques, par exemple l'épaisseur d'une forme de couche mince et de pénétrateur peut être modélisée en ajustant les coefficients de fonction de secteur.

Dans notre étude, un modèle axisymétrique 2D a été retenu en utilisant un indenteur de Berkovich, rigide, d'angle au sommet $70,3^\circ$ qui permet d'obtenir une empreinte dont l'aire est équivalente à celle obtenue en faisant des essais expérimentaux.

Ainsi, le modèle numérique peut être ajusté sur la géométrie réelle du processus expérimental d'impression. Les résultats obtenus par la modélisation numérique sont dans l'accord très étroit avec les prévisions théoriques.

IV-3- Types d'éléments et nombres de points de discrétisation (maillage) :

Le modèle numérique plan se décompose en éléments de formes et de tailles différentes appelés mailles et limités par des nœuds. A chaque nœud du maillage sont associées les inconnues du problème (déplacements, température,...) appelés degrés de liberté.

La nature des éléments, dont il existe une grande variété, est choisie en fonction des paramètres physiques étudiés (mécanique, thermique, électrique...) et des caractéristiques géométriques du système (2D, 3D, axisymétrique). Ce choix peut s'avérer déterminant puisqu'un maillage mal adapté peut conduire à des résultats erronés (S. Ankem, H. Margolin, 1982).

Les hypothèses communes à chaque modèle ne sont pas toujours très explicites, particulièrement sur la morphologie des argiles. On peut toutefois retenir quelques postulats communs :

- le matériau est considéré comme homogène.
- les interactions physico-chimiques sont négligées, c'est à dire que les constituants ont un comportement au sein du matériau identique à celui qu'ils auraient s'ils étaient considérés séparément.
- l'adhésion entre les couches est supposée parfaite, assurant ainsi la continuité des Contraintes et les déformations.

IV-3-1- Construction du maillage :

Un maillage avec des mailles carrées engendre une déformation des éléments trop importante. Le phénomène que nous voulons observer est très local : il nous faut donc un maillage fin sous l'indenteur mais qui ne déforme pas trop les mailles en question (figure IV-2). À partir de ces remarques, un maillage avec des mailles rectangulaires dans la zone fine a été construit.

En effet, ces déformations n'apparaissent que pour un comportement sans glissement plastique. Dès que le glissement est autorisé, elles disparaissent. Ce problème a déjà été rencontré dans la littérature et un maillage similaire a été également adopté (Kermouche et al, 2008).

Pour choisir la discrétisation de la zone indentée, nous devons avoir une convergence sur différents éléments :

- la courbe force – déplacement.
- le profil de l'empreinte.
- le volume densifié.

Le maillage choisi est suffisamment fin pour capter correctement le phénomène.

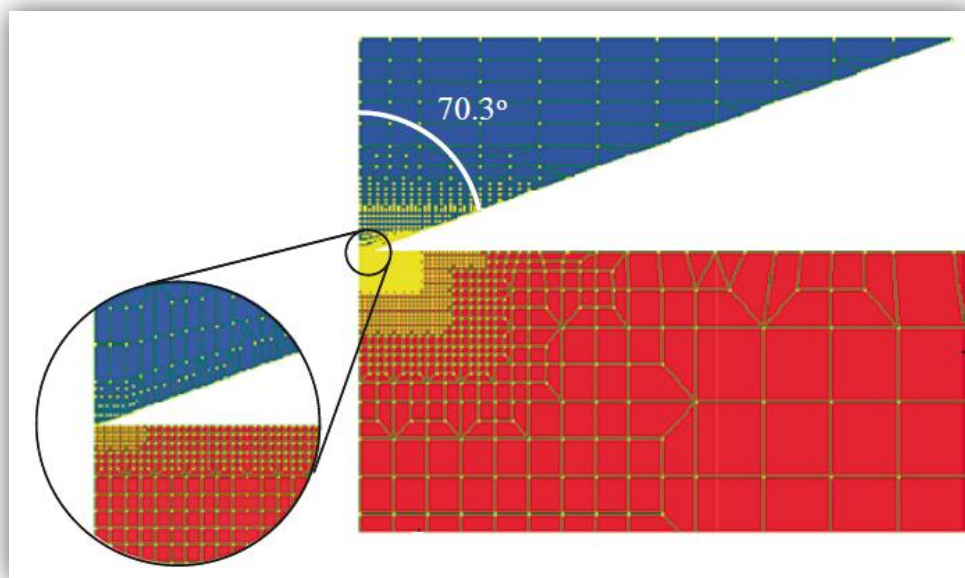


Figure IV-2: Le modèle numérique en 2D d'un essai de la nanoindentation avec structure de maillage (Courtesy CSIRO and after A.C. Fischer-Cripps, 2011).

Les conditions limites sont présentées sur la figure IV-3. Sur l'axe de symétrie (X, Y), le déplacement suivant l'axe x est bloqué. Une liaison encastrement est imposée à la base.

Pour des raisons de symétrie, le calcul se fait en condition axisymétrique les éléments sont des triangles à trois nœuds et des quadrangles à quatre nœuds. Le maillage comporte plusieurs zones afin d'avoir un raffinement maximal dans la zone d'impression afin d'assurer un contact à la charge maximale.

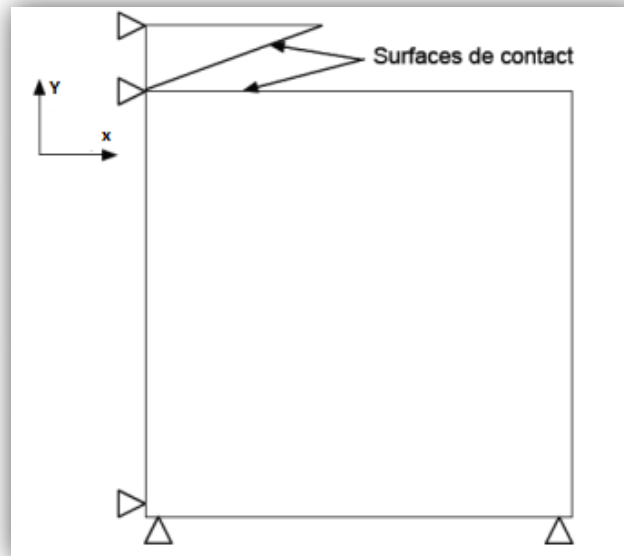


Figure IV-3 : Conditions aux limites de blocage de l'échantillon et l'indenteur.

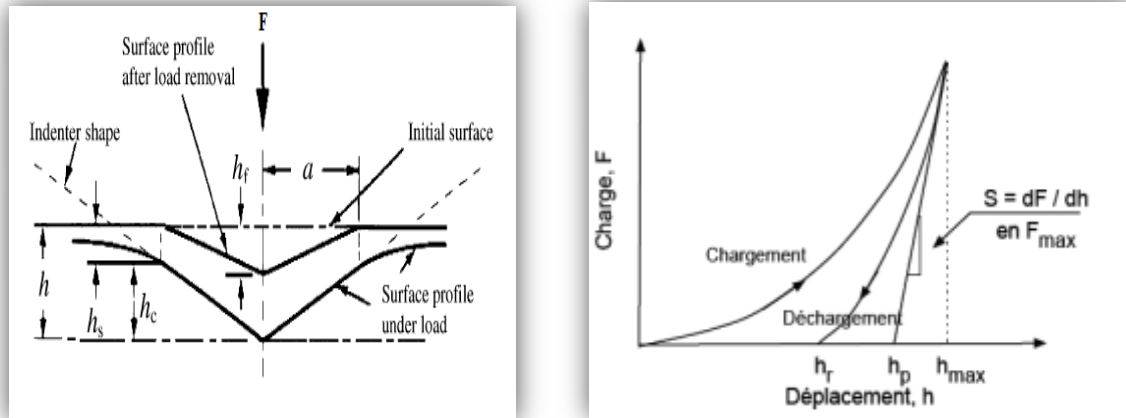
L'indenteur est modélisé comme un matériau rigide. Le diamant, quand à lui, il a un module d'Young de 1 141 GPa et un coefficient de Poisson de 0,07.

IV-4- L'analyse de la courbe charge-déplacement d'après l'approche d'Oliver et Pharr :

L'accès au module d'Young nécessite de déterminer la rigidité (S) du système (Equation IV-1) formé par le couple indenteur/matériau et correspondant à la pente du dernier déchargement (Figure IV-4).

Le module de Young réduit (E_r) issu du contact entre l'indenteur et l'échantillon est calculé à partir de S, de l'aire de contact projetée (A), (Oliver et Pharr, 1992) et d'un facteur de forme (β) lié à la pointe utilisée :

$$S = \frac{dF}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \dots\dots\dots (IV-1)$$



(a) Schéma d'un essai d'indentation (b) Courbe schématique d'une indentation.

Figure IV-4 : Schématisation d'un essai d'indentation et de son enregistrement (Oliver et Pharr, 1992).

Le module d'Young de l'échantillon est finalement obtenu en tenant compte de la déformation de l'indenteur (de module d'Young E_i et de coefficient de Poisson ν_i), avec une hypothèse sur la valeur du coefficient de Poisson du matériau testé :

$$E = \frac{1-\nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}} \quad \text{Soit} \quad E = \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_c^2}{E_c} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots\dots\dots (IV-2)$$

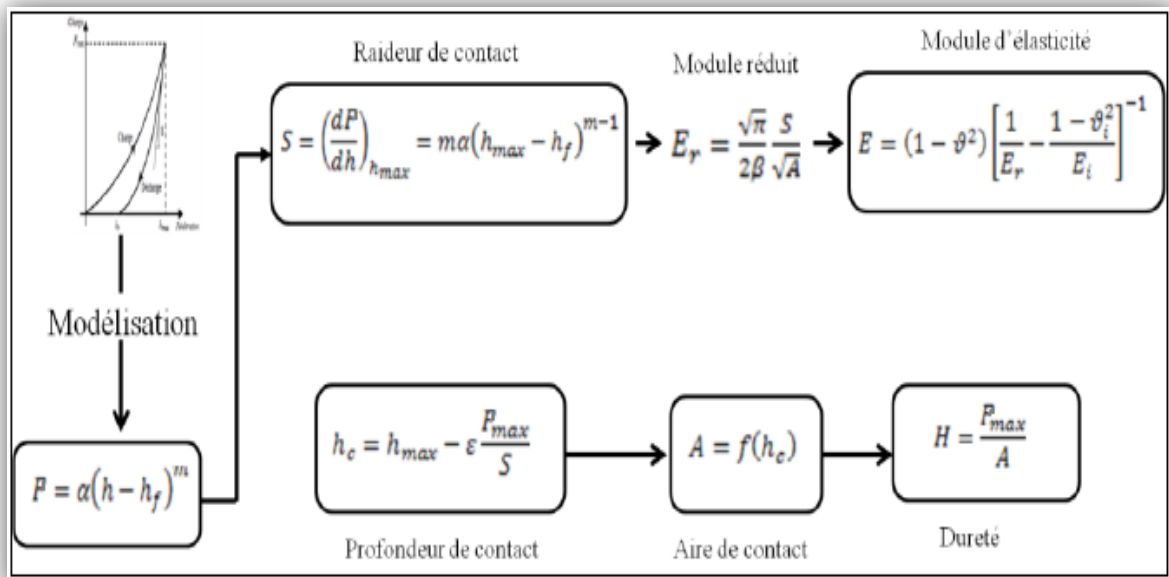


Figure IV-5 : Schéma récapitulatif de la méthode d'Oliver et Pharr (1992).

IV-5- Concept de la forme efficace de l'indenteur :

En 2002 Pharr et Bolshakov ont édité un article concernant l'observation expérimentale de l'essai d'indentation, une description mathématique des courbes de déchargement obtenues avec un pénétrateur de Berkovich, et qui ont proposé par la suite le concept de la forme efficace du pénétrateur.

Ce concept est basé sur la recherche théorique suivante avec un pénétrateur conique :

1- Pendant le chargement avec le pénétrateur conique les transformations élasto-plastiques se produisent avec le contact d'impression, et se conforme parfaitement à la forme du cône (Figure IV-6, a). La forme de contact d'impression après déchargement change en raison du rétablissement élastique dont la forme qui n'est pas conique (Figure IV-6, b). Le processus de rechargement (Figure IV-6, c) est purement élastique et exactement l'inverse de ce qui se produit pendant le déchargement jusqu'au même chargement maximum.

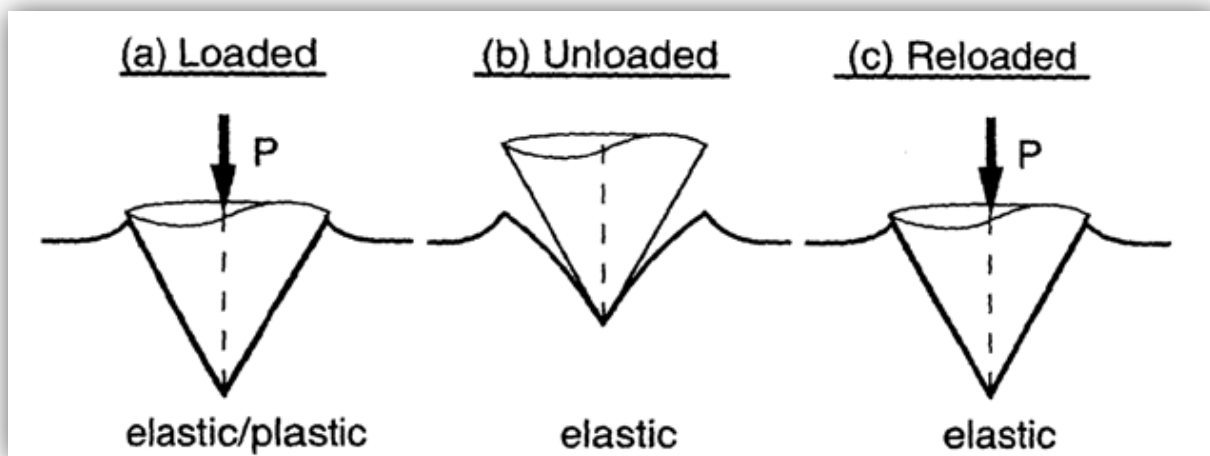


Figure IV-6 : Représentation schématique des procédés de déformation pendant le chargement et le déchargement d'un pénétrateur conique (A.Bolshakov, Pharr, 2002).

2- La forme exacte de la courbe de déchargement peut être décrite avec le concept "d'un pénétrateur efficacement formé". Les courbes de déchargement sont habituellement décrites comme contact entre un pénétrateur et une surface plate (demi-espace élastique plat (figure IV-7)). Ceci est accompli en changeant la géométrie du pénétrateur en "forme efficace". Cette géométrie du pénétrateur efficacement formé est déterminée par la forme de l'impression plastique de dureté formée pendant l'impression (chargement).

Il convient de noter qu'en utilisant une approche si analytique (concept de la forme efficace du pénétrateur) aussi bien que la simulation par élément finie, Pharr et Bolshakov ont proposé les modèles suivants pour l'analyse des courbes non élastiques d'impression :

- Le modèle de Sneddon pour la détermination du déplacement extérieur : La forme efficace du pénétrateur est décrite par la fonction $Z = u(r)$, là où $u(r)$ est la distance verticale entre le cône et la déformation permanente de la surface déchargé de l'impression, et r est la distance radiale du centre du contact (Figure IV-7). La forme efficace du pénétrateur a été rapprochée par la simple relation de la loi de puissance : $Z = B * r^n$, d'où B et n sont les constantes convenables.
- Le modèle décrit par Johnson pour la distribution de pression à la charge maximale (considérant que la distribution de pression diminue linéairement avec la distance du centre du contact).

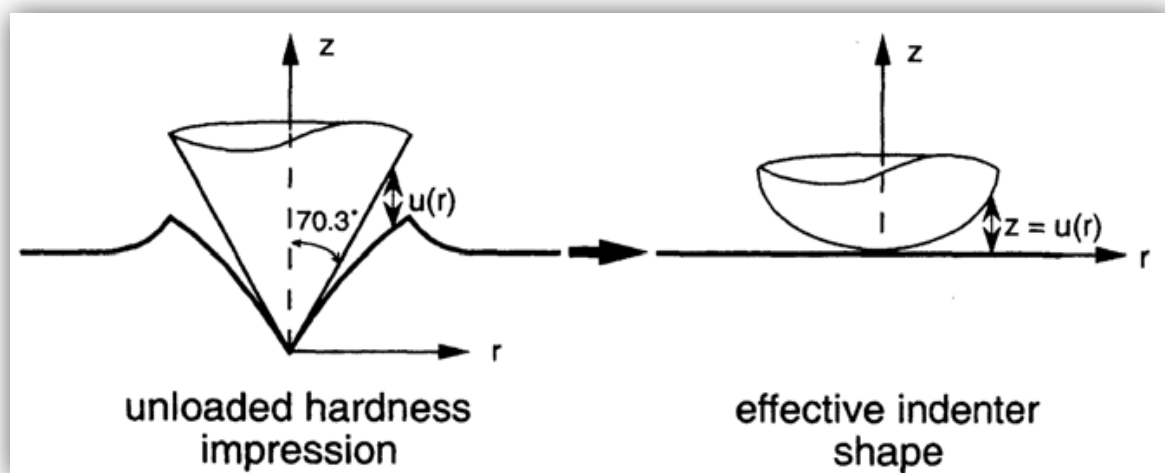


Figure IV-7 : Les concepts définissent la forme efficace de pénétrateur (A.Bolshakov, Pharr, 2002).

Le concept fournit une base théorique pour un aspect important d'analyse de données de la nanoindentation qui jusqu'ici a été basée en grande partie sur la résolution empiriques.

Nous devons souligner que les modèles proposés par Sneddon et Johnson sont seulement deux solutions possibles pour l'interprétation de la forme efficace d'indenteur.

IV-6- Le Contact élasto-plastique :

L'essai d'impression sur beaucoup de matériaux résulte par conséquence une déformation élastique et plastique. Dans les matériaux fragiles, la déformation plastique se produit généralement avec des pénétrateurs aigus tels que la pyramide en diamant de Vickers. Tandis que dans les matériaux ductiles, la plasticité peut être aisément induite avec un pénétrateur "épointé, blunt " tel qu'une sphère ou un poinçon cylindrique.

Des essais d'impression sont employés par habitude dans la mesure de la dureté des matériaux, mais des pénétrateurs en diamant de Vickers, Berkovich, et de Knoop peuvent être employé pour étudier d'autres propriétés mécaniques des solides tels que la dureté, et les efforts résiduels internes.

La signification de la dureté a été le sujet d'une attention étendu par des scientifiques et des ingénieurs depuis le début 1700. On l'a apprécié très tôt indiquant une résistance à la pénétration ou à la déformation permanente. Les méthodes anciennes de mesure de la dureté, telle que la méthode de rayure, bien que commode et simple se sont avérés; impliquant trop de variables pour fournir les moyens pour donner une définition scientifique de la dureté.

Des essais d'impression statiques comprenant les pénétrateurs sphériques ou coniques ont été employés la première fois comme base, pour des théories de dureté. Comparé aux essais "dynamiques ", les essais statiques ont permis d'établir divers critères de la dureté puisque le nombre de variables d'essai a été réduit. Le critère le plus bien connu est celui de Hertz qui a postulé cela comme une valeur absolue de la dureté était la moindre valeur de la pression sous un pénétrateur sphérique nécessaire pour produire un ensemble permanent au centre de la superficie de contact (A.C. Fischer-Cripps, 2011).

IV-6-1- Le Facteur de Contrainte :

Les essais d'impression statiques de la dureté impliquent habituellement l'application de la charge à un pénétrateur sphérique ou pyramidal. La distribution de pression sous le pénétrateur est d'intérêt particulier. La valeur de la pression moyenne de contact P_m à laquelle il n'y a aucune augmentation avec l'accroissement de la charge du pénétrateur, est montrée par l'expérience lié au nombre de la dureté H .

Pour les méthodes qui utilisent le secteur de contact projeté, le nombre de la dureté H est donné directement par la pression moyenne P_m à cette condition limite. Les expériences prouvent que la pression moyenne entre le pénétrateur et le spécimen (matériau, échantillon) est directement proportionnelle au rendement du matériel, or l'effort d'écoulement dans la compression peut être exprimé comme :

$$H \approx CY \dots\dots\dots IV-3$$

D'où Y est le rendement, ou l'effort d'écoulement du matériau. La pression moyenne de contact dans un essai d'impression est plus haute que cela exigée pour lancer le rendement dans un essai de compression, en raison de la nature d'emprisonnement du champ de contrainte d'impression. L'effort de cisaillement est responsable de l'écoulement plastique, Il est égal à la moitié de la différence entre l'effort principales maximum et minimum, et dans un champ de contrainte d'impression où le matériau soumis à une contrainte est affecté par la matrice environnante, la ou il y a un composant hydrostatique considérable.

C'est pour cette raison C dans l'équation IV-3, s'appelle le "facteur de contrainte", dont la valeur dépend du type du matériau, le pénétrateur, et d'autres paramètres expérimentaux. Pour les méthodes d'impression mentionnées, les expériences et la théorie prévoient $C \approx 3$ pour des matériaux avec une grande valeur du rapport E/Y (par exemple : les métaux). Pour des valeurs basses de E/Y (par exemple : le verre (M.C. Shaw, 1973; M.V. Swain and J.T. Hagan, 1976), $C \approx 1.5$. L'écoulement, ou l'effort de rendement Y , dans ce contexte est l'effort auquel le rendement plastique se produit d'abord.

IV-6-2- La Réponse des matériaux sous l'essai d'indentation :

La dureté d'un matériau est intimement liée à la pression moyenne de contact P_m sous le pénétrateur à une condition limite de compression.

La pression moyenne de contact P_m , est donnée par le rapport de la charge d'indenteur divisée par le secteur du contact, dont la vertu additionnelle d'avoir une signification physique réelle.

$$P_m = \frac{F}{\pi a^2} \dots\dots\dots(IV-4)$$

La pression moyenne de contact désigné souvent sous le nom du l'effort d'impression, et la quantité a/R comme "contrainte d'impression".

Ce rapport fonctionnel entre la P_m et a/R annonce l'existence d'une réponse de contrainte-déformation semblable en nature à cela généralement obtenu à partir des essais conventionnels de traction et de compression. Dans les deux cas, une condition entièrement élastique rapporte une réponse linéaire. Cependant, dû à la nature localisée du champ de contrainte, le rapport d'impression contrainte-déformation rapporte des informations valables sur les propriétés élastiques et plastiques du matériau qui n'est pas généralement fourni par les essais de traction et de compression.

Pour un pénétrateur conique, les équations semblables appliquent la où le rayon du cercle du contact est lié à la charge de pénétrateur par (I.N. Sneddon, 1948) :

$$F = \frac{\pi}{2} a^2 E_i \cot \alpha \dots\dots\dots(IV-5)$$

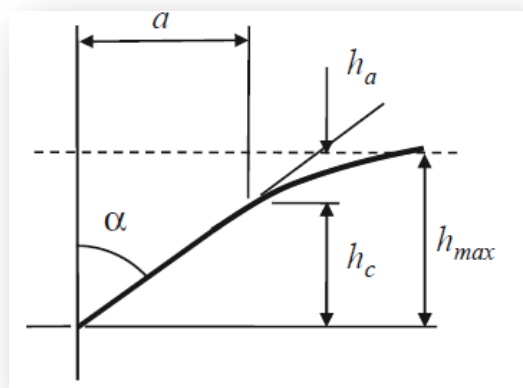


Figure IV-8 : Géométrie du contact avec un pénétrateur conique (A.C. Fischer-Cripps, 2011).

Les informations valables sur les propriétés élastiques et plastiques d'un matériau peuvent être obtenues avec des pénétrateurs sphériques quand la pression moyenne de contact ou "l'effort d'impression", est tracée contre le rapport a/R "la contrainte d'impression ". La réponse d'impression contrainte-déformation d'un solide élasto-plastique peut généralement être divisée en trois régimes, qui dépendent de l'effort de rendement compressif uniaxial Y du matériau (D. Tabor, 1956) :

- $P_m < 1.1Y$ — réponse élastique totale ; aucune impression permanente ou résiduelle n'est partie dans l'essai sur l'échantillon après déplacement de charge.
- $1.1Y < P_m < CY$ — la déformation plastique existe sous la surface mais elle est affectée par le matériau élastique environnant, où C est une constante dont la valeur dépend du matériau et de la géométrie de pénétrateur.
- $P_m = CY$ — la région dont la déformation plastique se prolonge à la surface de l'échantillon, et continue à se développer dans la taille, même si que le secteur de contact d'impression augmente à un taux qui donne peu ou pas l'augmentation de la pression moyenne de contact pour des augmentations plus ultérieures de charge de pénétrateur.

Chapitre V

Résultats et discussions

V-1- Introduction :

Les tests de la nanoindentation 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 nano-composites, en raison de la petite dimension particulière des minéraux d'argile, la mesure de la dureté et le module de Young exige donc l'essai récemment développé de la nanoindentation.

Ce chapitre présente des résultats d'une simulation numérique par la méthode d'éléments finis de l'indentation utilisant COMSOL Multiphysics 4.3 comme code de calcul, le modèle utilisé représente une tentative pour sonder les propriétés mécaniques de différentes particules de minéraux d'argile y compris la Muscovite et le Rectorite, les valeurs trouvées ne sont pas une références puisque le modèle ne suive pas les mêmes étapes de l'essai expérimentale, et la comparaison entre les valeurs de **E**, **H** des résultats expérimentaux restent à titre indicatif.

V-2- Présentation des résultats expérimentaux :

Les essais de la nanoindentation ont été réalisés par Zhongxin Wei, 2010 sur des échantillons de la Muscovite et le Rectorite. Un échantillon de muscovite de $15 \times 15 \times 0,15$ (épaisseur) mm est fourni par SPI fournitures (Division de la Structure Probe, Inc., West Chester, PA). Le Rectorite a été acheté en Vermiculite de Phalaborwa, Transvaal, Afrique du Sud (quartiers des sciences naturelles établissement, Inc., Rochester, New York). la dimension de l'échantillon du Rectorite est d'environ 8×8 mm, tandis que l'épaisseur varie de 0,1 à 1 mm. Une lame circulaire de verre optique (diamètre 25 mm) a été utilisée comme substrats. La surface des deux échantillons ont été aplatit avec une lame de rasoir pour exposer une surface fraîche et intacte pour accepter l'impression.



Figure V-1 : l'essai d'impression expérimentale (Zhongxin Wei, 2009).

Les valeurs moyennes du module d'Young (E) et la dureté (H) obtenues par l'essai d'impression sur les argiles sont présentées dans le tableau V-1. Ces valeurs sont rarement conformes avec ceux rapportés dans la littérature (tableau III-2).

Il convient de noter que les expériences d'indentation ont été réalisées sur ces deux minéraux (Muscovite, Rectorite) en utilisant un Nanoindenteur instrumentée sous le mode de contrôle de la charge à une température ambiante, avec l'utilisation d'un pénétrateur en diamant de Berkovich dont le rayon de pointe est <20 nm.

Un profil de chargement de forme trapézoïdale a été utilisé pour tous les essais, est composé de cinq étapes (Figure V-5):

(1) L'augmentation de la charge de façon linéaire jusqu'à une valeur maximale spécifiée (F_{max}) à un taux de chargement constant ; (2) maintenir la force F_{max} constante pendant un temps de maintien (prise) donné nommé t_h ; (3) la charge diminue linéairement jusqu'à 10% de la force F_{max} au même rythme que le chargement; (4) et (5) la charge diminue linéairement à zéro au même taux de chargement utilisé dans les étapes (1) et (4) en maintenant la charge constante pendant **60 s** pour enregistrer la dérive thermique de l'instrument.

Pour étudier l'influence de chaque paramètre de commande de test sur les mesures de E et H , deux types de tests ont été effectués:

(A) — Variant F_{max} à un taux de chargement constant.

(B) — Variation du temps de fluage (de prise) de 0 à 160 s pour un taux de chargement et une charge F_{max} donnée.

Chaque essai d'indentation a été effectué à des endroits différents sur la surface de l'échantillon séparé par une distance d'au moins 150 μm .

Tableau V-1 : E et H de la Muscovite et le Rectorite

Minérale	Module Elastique (E) (GPa)	La dureté (H) (GPa)
Muscovite	79,3	5,14
Rectorite	18,3	0,73

V-2-1- Influence de la charge :

La figure suivante (V-2) représente les courbes de charge-déplacement (F-h) de la Muscovite et le Rectorite obtenues à partir des tests de type A (variant F_{max} à un taux de chargement constant, et de temps de prise de 10s) sous une charge de 20mN.

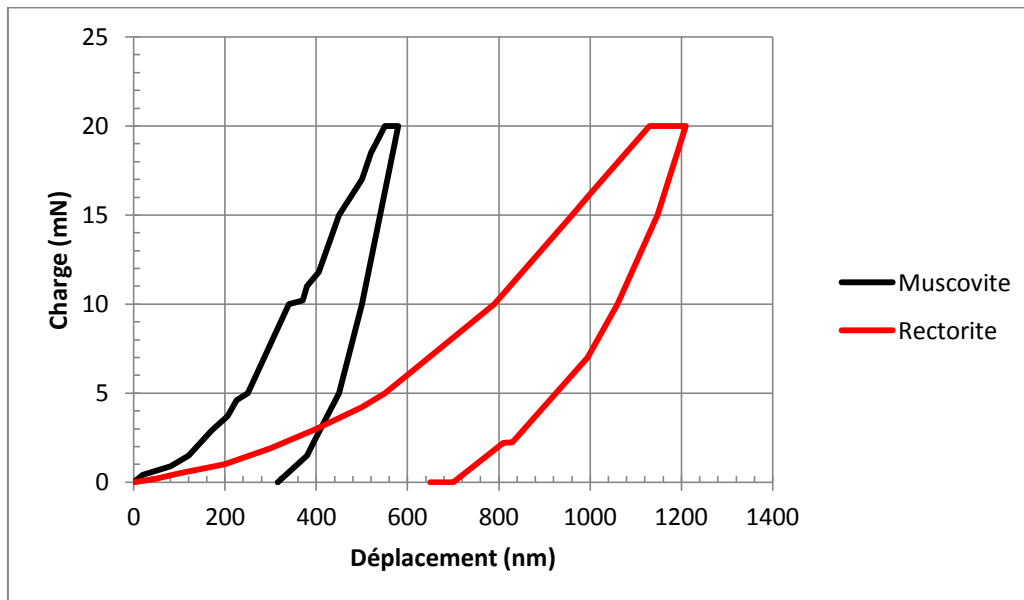


Figure V-2 : Courbes expérimentales de charge-déplacement de la Muscovite et le Rectorite sous une charge F_{max} : 20 mN.

V-2-2- Influence du fluage (temps de prise) :

L'observation de la figure (V-2) démontre la déformation évidente de fluage pendant le maintien de la charge dans le Rectorite, et par conséquent elle a été choisie pour l'étude de l'influence du fluage sur la détermination de E et de H. Une charge maximale de 1mN est appliquée sur le rectorite.

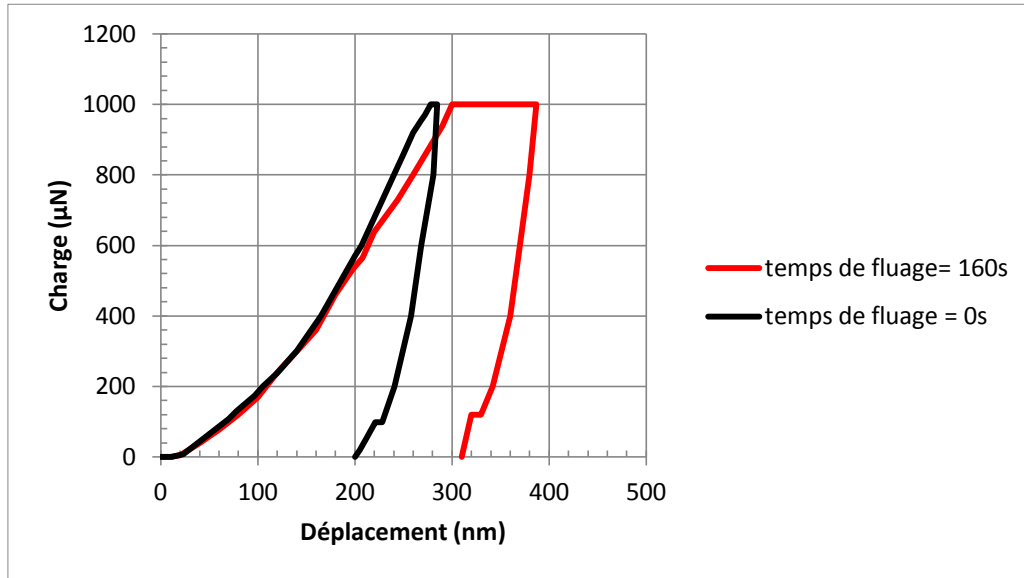


Figure V-3 : Les courbes expérimentales de charge-déplacement représentant le fluage du Rectorite sous la nanoindentation.

La figure (V-3) représente une série de courbes de charge-déplacement obtenues via le test de type B : Variation du temps de prise de 0 à 160s à la même charge F_{max} de 1mN, et un taux de chargement constant de 0,033 mN/s.

Le déplacement de fluage augmente avec le temps de prise, indiquant que le rectorite montre un comportement fortement dépendant du temps sous l'essai d'indentation. L'expression du fluage C_{IT} est défini par (ISO, 2002) :

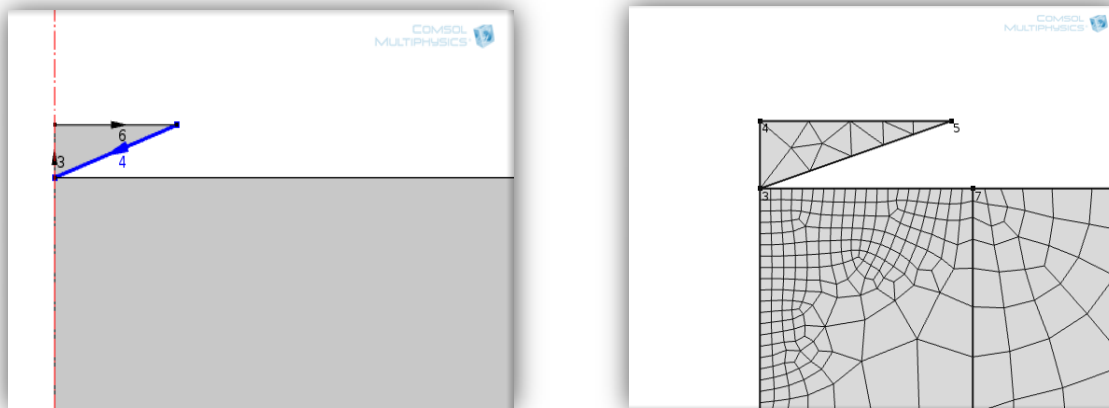
$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \dots \dots \dots V-1$$

D'où h_1 et h_2 représente la profondeur d'indentation au début et à la fin respectivement.

V- 3- Présentation des résultats de la simulation numérique :

La simulation numérique, réalisée à l'aide du code éléments finis COMSOL Multiphysics 4.3, a été utilisée dans cette étude afin d'extraire les propriétés mécaniques (module de Young E , la dureté H) des deux types d'argile (Muscovite et Rectorite) pendant l'essai d'indentation. L'un des avantages du modèle de MEF (Méthode d'Éléments Finis) est de pouvoir exploiter différents modèles mathématiques des matériaux. Par exemple, ils conviennent à l'investigation d'élasticité, élasto-plasticité, ou même à la viscoélasticité, avec ou sans l'effet de la dureté.

Dans notre étude, un modèle axisymétrique 2D a été retenu en utilisant un indenteur en diamant de Berkovich dont le module de Young 1141GPa et un coefficient de poisson $\nu = 0.07$ sous des paramètres de la loi élastique. et d'angle au sommet $70,3^\circ$ qui permet d'obtenir une empreinte dont l'aire est équivalente à celle obtenue en faisant des essais expérimentaux. (figure V-4).



(a) Le modèle numérique en 2D axisymétrique (b) Structure de maillage.

Figure V-4 : Simulation numérique de la nanoindentation.

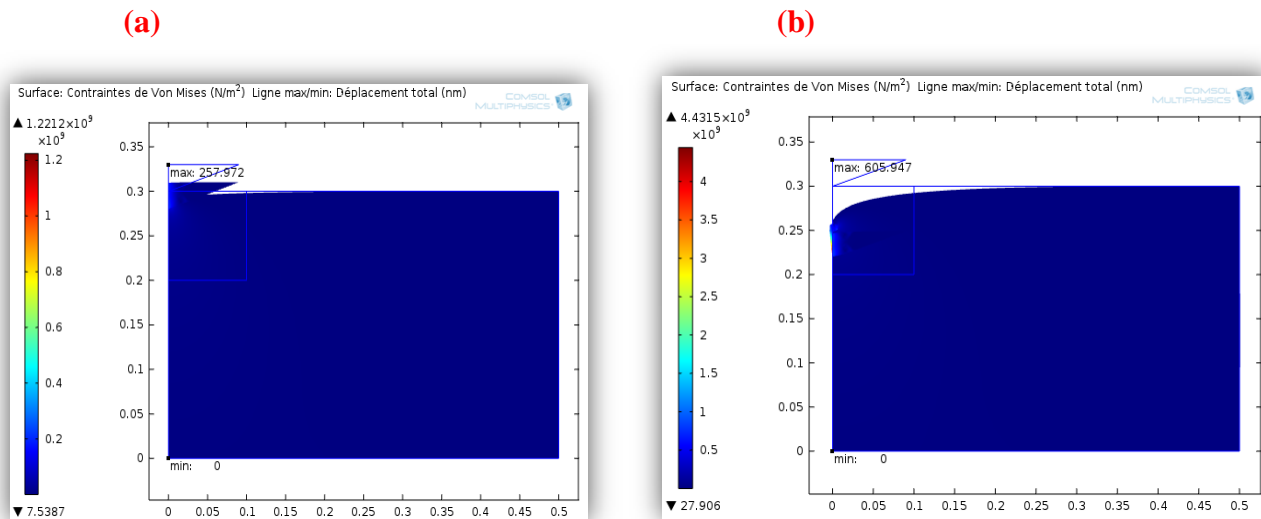


Figure V-5 : Modélisation numérique lors de la phase de chargement de la Muscovite sous une charge (a) $F_{max} : 05$ mN, (b) $F_{max} : 20$ mN, montrant la distribution des contraintes de Von-Mises pendant la simulation numérique.

Image optique de quelques minéraux argiles

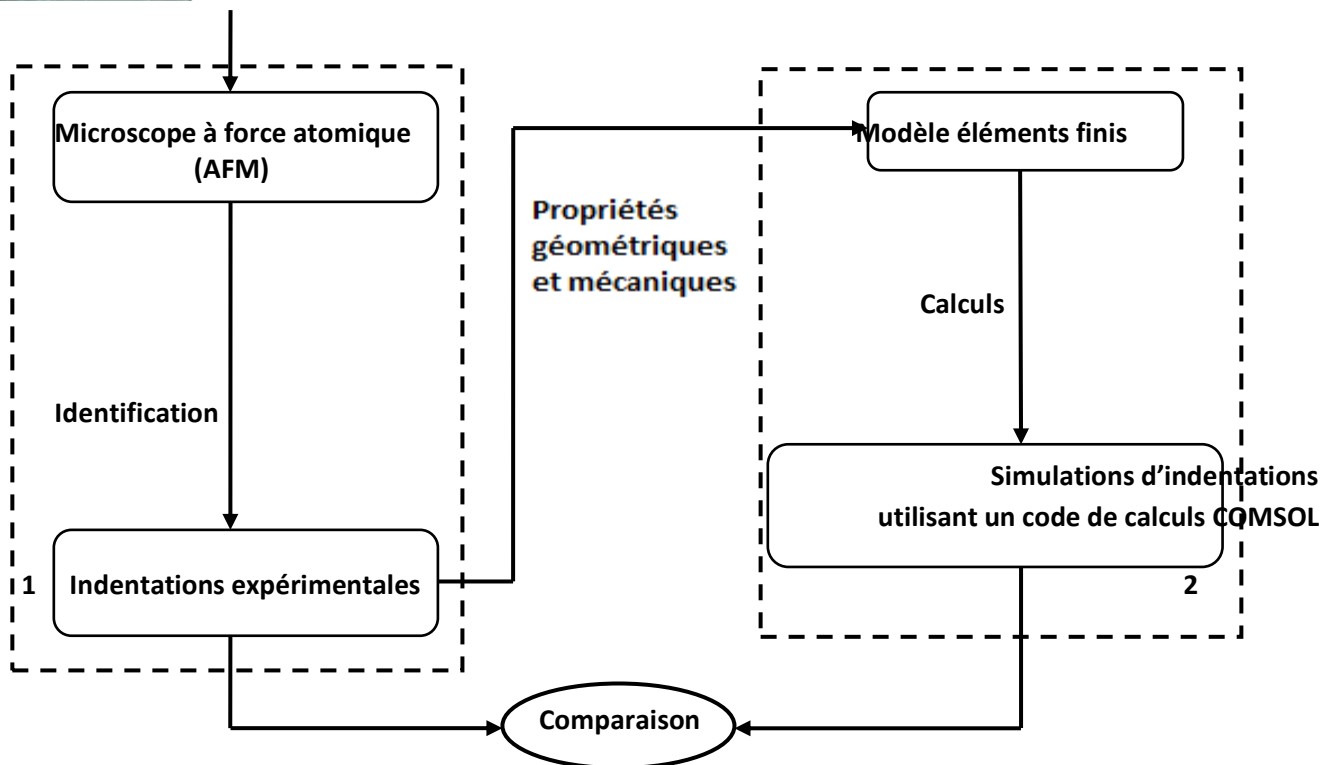
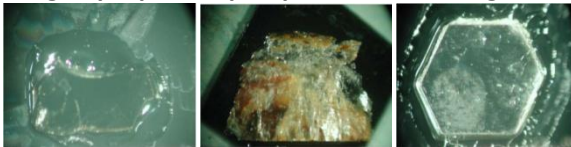


Figure V-6 : Méthodologie de comparaison entre les données expérimentales issues de mesures d'AFM et les simulations issues de la méthode éléments finis.

Les courbes charge-déplacement trouvées par la simulation numérique à l'aide de COMSOL Multiphysics 4.3, correspondant aux différents paramètres notant : le contrôle de la charge d'indentation, et le temps de fluage sont présentés dans la figure (V-7, V-8), pour les deux types d'argile la Muscovite et le Rectorite. Afin d'obtenir les propriétés mécaniques (E, H) par la procédure de la nanoindentation, un modèle a été développé pour tenter de simuler la réponse de l'essai d'indentation. Ce modèle est capable de simuler les étapes de chargement et déchargement durant le processus du test d'impression.

V- 4- Le test de la Nanoindentation :

V- 4-1- Le protocole de chargement :

Le profil de chargement est une courbe de chargement en fonction du temps, cette courbe peut être triangulaire comme elle peut être trapézoïdale, dans notre cas la courbe est trapézoïdale comportant un chargement, un maintien du charge pendant un temps de prise et un déchargement.

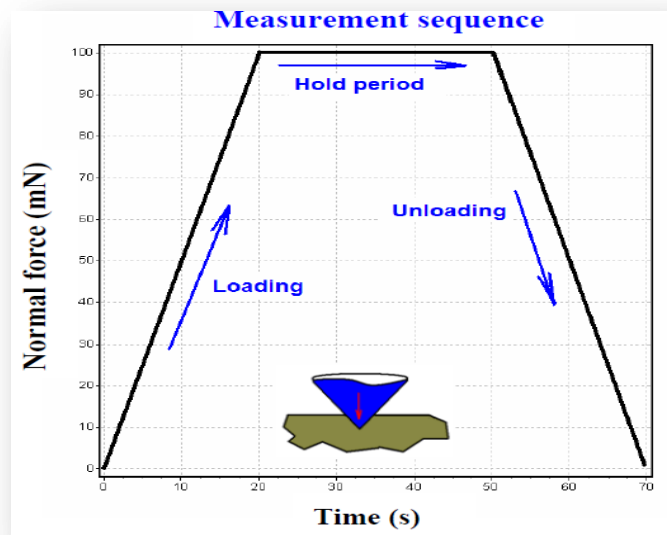


Figure V-7 : Illustration schématique de la mesure des cycles pour un penetrateur de Berkovich avec l'application de la charge (Olena Molnár Chukhrai, 2010).

Les courbes charge-déplacement obtenues par simulation numérique, sont présentés dans les figures suivantes :

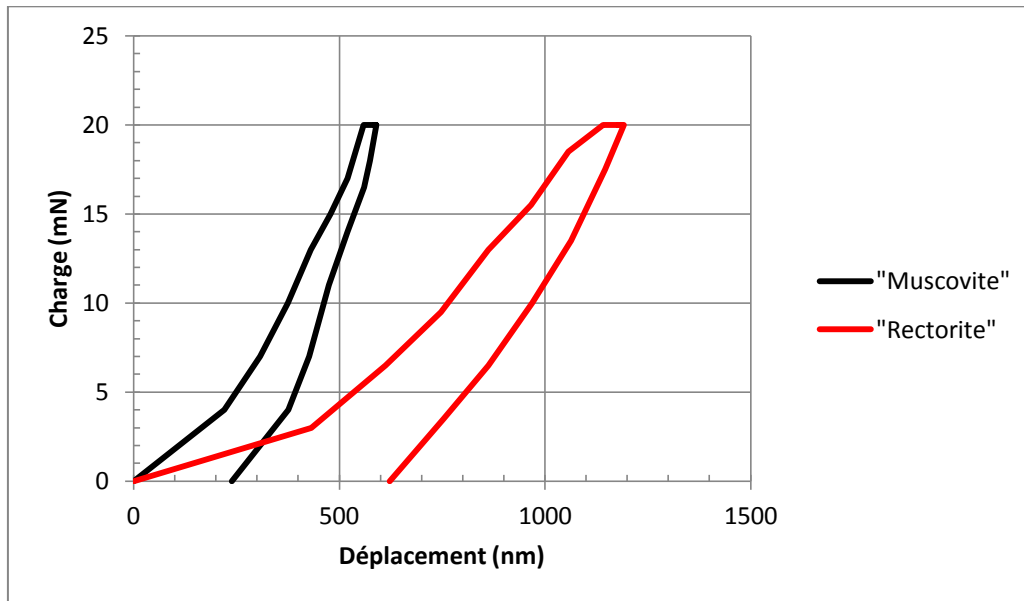


Figure V-8 : Les courbes de charge-déplacement de la Muscovite et le Rectorite sous une charge F_{max} : 20 mN obtenues par simulation numérique.

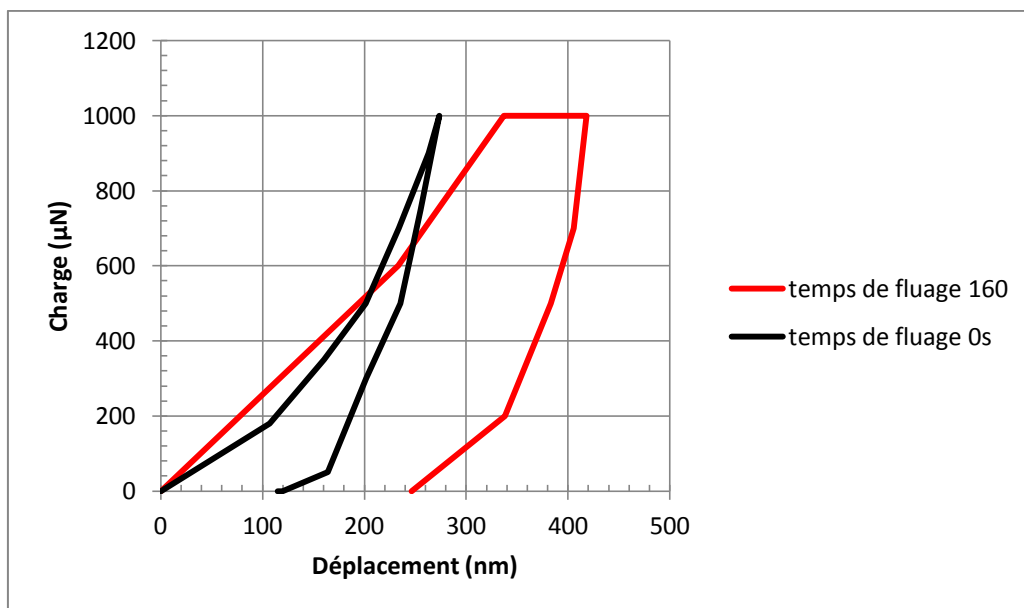


Figure V-9 : Les courbes de charge-déplacement représentant le fluage du Rectorite obtenues par simulation numérique.

Les valeurs du module de Young (E) et le coefficient de poisson (ν) calculés à partir des données expérimentales, avec une charge $F_{max}=20mN$ dans chaque expérience, ont été employées comme entrées pour le calcul de simulation par élément finie, en utilisant la méthode d'Oliver et Pharr rapportées dans le tableau suivant :

Tableau V-2 : E et H de la Muscovite et le Rectorite obtenues par simulation numérique.

Minérale	Module Elastique (E) (GPa)	La dureté (H) (GPa)
Muscovite	72,09	3,21
Rectorite	14,43	0,85

V- 5- Discussion des résultats :

Les figures (V-10) et (V-11) montrent respectivement les courbes de la charge-déplacement conçus par la méthode de simulation numérique utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics 4.3, et celles obtenues à partir des résultats expérimentaux.

L'étude de l'influence de la force maximale est réalisée sur les deux minéraux la Muscovite et le Rectorite (figure V-2 et V-3). D'abord, une étape de charge correspondant à une augmentation rapide de la force jusqu'à sa valeur maximale est constatée. Comparée aux courbes expérimentales montre un changement de pente lors de la charge. Ensuite, à lieu la première étape de fluage pendant laquelle le déplacement augmente lorsque la force maximale est maintenue constante. Cette étape est suivie d'une décharge qui représente un retrait partiel du matériau.

Pour la partie de chargement il y a bonne concordance entre les données obtenues expérimentalement, et cela calculées en utilisant le logiciel COMSOL et suivent approximativement la même évolution. Lors de la décharge, la courbe obtenue (essai expérimental) pour la Muscovite et le Rectorite est de type parabolique, alors que la courbe obtenue par COMSOL est plutôt linéaire.

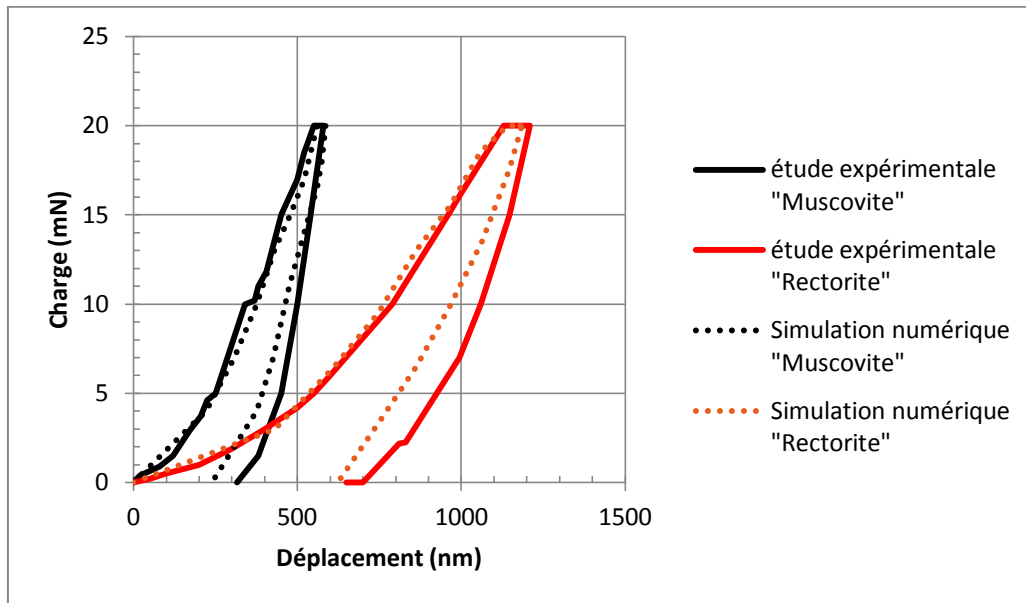


Figure V-10 : Les courbes de charge-déplacement obtenus par simulation numérique et l'étude expérimentale sous une charge F_{max} : 20 mN.

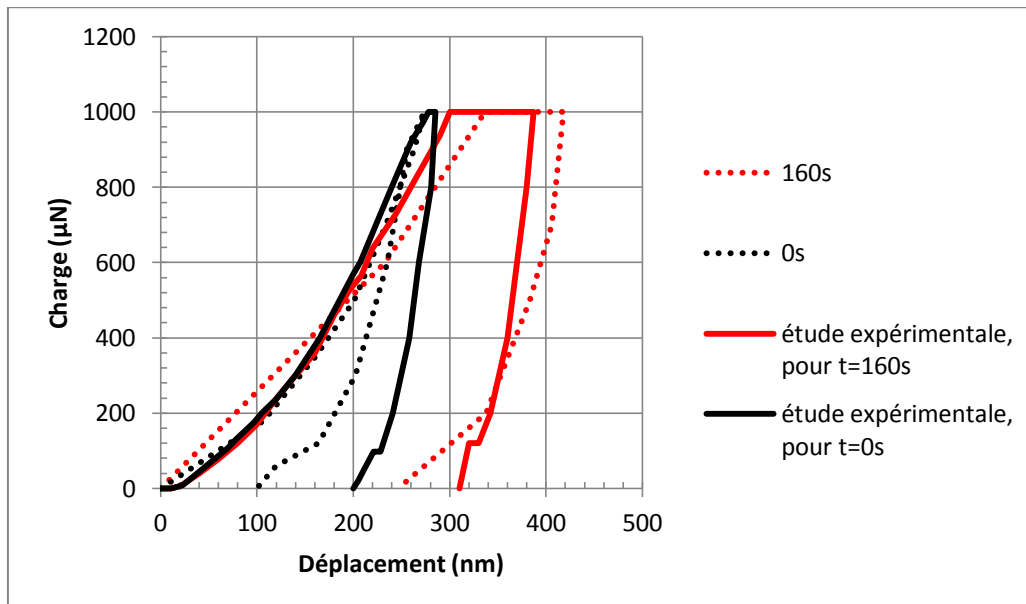


Figure V-11 : Les courbes de charge-déplacement obtenus par simulation numérique et l'étude expérimentale représentant le fluage du Rectorite à 0s et 160s.

Nous constatons que les courbes (figure V10-V11) présentent un écart entre les essais expérimentaux et la simulation numérique qui peut être expliqué par une mauvaise description du comportement plastique des matériaux (Muscovite, Rectorite). Lors du chargement le comportement reste

parfaitement élastique et bien simulé. La pente initiale (figure V10) des courbes de déchargement change de manière significative avec du temps de prise (fluage).

Le fluage peut être défini lorsque la charge reste constante, le Rectorite présente une instabilité dimensionnelle dépendant du temps.

La plupart des courbes de fluage présentent la déformation en fonction du temps. Dans notre cas, pour plus de simplicité, les courbes de fluage donnent le déplacement en fonction du temps (0s et 160s). Les deux courbes expérimentales et simulés (figureV-11) concernent la première étape de fluage à une force maximale de $F_{max}=1mN$.

La présence éventuelle de contraintes résiduelles peut également perturber les mesures. Les deux minéraux montrent une réponse dépendante du temps du chargement sous la nanoindentation, et le Rectorite montre un comportement visqueux plus prononcé que la Muscovite, et le décollement tend à se produire pour les deux minéraux sous l'impression.

Le module d'élasticité mesuré expérimentalement est différent de celui obtenu par simulation numérique. Les résultats obtenus par simulation numérique concordent donc partiellement avec les résultats expérimentaux.

Tableau V-3 : Comparaison des résultats du E et H de la Muscovite et le Rectorite obtenues par simulation numérique et l'étude expérimentale.

Minérale	Etude expérimentale		Simulation numérique	
	Module Elastique (E) (GPa)	La dureté (H) (GPa)	Module Elastique (E) (GPa)	La dureté (H) (GPa)
Muscovite	79,3	5,14	72,09	3,21
Rectorite	18,3	0,73	14,43	0,85

L'ensemble des résultats calculés sont reportés dans le tableau V-3, On remarque qu'il y'a une certaine divergence entre le module de Young (**E**) obtenu par simulation et celui obtenu par l'essai expérimentale. Cependant pour la dureté (**H**), les résultats de simulation convergent vers ceux de l'expérimentale.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cet écart :

La détermination de **E** et de **H** implique l'évaluation de la rigidité **S**, la pente de déchargements initiale **S** et la profondeur de maximum (**h_{max}**) ou de contact (**h_c**) peuvent affecter les valeurs du **E** et **H**.

Les deux minéraux se comportent différemment sous la nanoindentation, qui est provoqué par la différence dans leur structure, y compris la force de liaison de couche intercalaire, types de complexes de couche intercalaire, et expansibilité de l'espace de couche intercalaire.

La Muscovite tend à se comporter davantage comme un matériel fragile sous l'impression, alors que le Rectorite un matériel mou (visqueux). Le modèle de comportement choisi pour décrire une déformation permanente est celui d'un matériau élasto-plastique. Ces simulations sont obtenues au moyen d'un calcul statique implicite avec un code de calcul commercial COMSOL.

La dépendance forte de **E** et de **H** à l'égard des paramètres de commande d'essai démontre l'importance de choisir des paramètres appropriés d'essai et d'appliquer des corrections d'analyse de données par la contribution visqueuse au déplacement d'impression en suivant les mêmes étapes de l'essai expérimentale en tenant compte de l'effet du substrats et le coefficient de frottement entre l'indenteur et le matériau testé, et l'effet d'échelle.

En outre, cette étude présente qu'il y a une nécessité apparente de développer des théories d'impression et une mécanique du contact pour les argiles possédant les propriétés fortement anisotropes.

La technique d'indentation instrumentée se révèle alors être une technique très performante pour le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques. De plus, les essais expérimentaux permettent d'accéder à une réponse locale du matériau, contrairement à d'autres essais comme ceux de compression et l'essai triaxiale qui testent la réponse globale du matériau.

La caractérisation des propriétés mécaniques par la nanoindentation est un exercice difficile et coûteux, il convient de rester très critique face aux valeurs du module de Young et de la dureté mesurées. Aux incertitudes de mesure, aux défauts de forme de la pointe et aux irrégularités de surface, s'ajoute une difficulté d'interprétation nécessitant inéluctablement l'emploi de la simulation numérique.

La simulation numérique reste l'un des meilleurs moyens d'investigation, car elle permet d'identifier des paramètres et de prévoir le comportement mécanique de nombreux matériaux dans des conditions où l'observation expérimentale est délicate.

Conclusion générale

La définition du matériau nano-composite s'est considérablement élargie pour englober une grande variété de systèmes tels que les matériaux unidimensionnels, bidimensionnels, tridimensionnels et amorphe, faits de composantes distinctement dissemblables et mélangé à l'échelle nanométrique.

La classe des matériaux nano-composites est une région en croissance rapide de la recherche. D'importants efforts se concentrent sur la capacité d'obtenir le contrôle des structures nanométriques via des approches synthétiques innovantes ; les propriétés des matériaux nano-composites dépendent à la fois sur les propriétés de leurs composants individuels et également sur leur morphologie et les caractéristiques d'interface.

Ce domaine en expansion rapide génère de nombreux nouveaux matériaux passionnants avec des propriétés améliorées. Des travaux expérimentaux ont montré qu'en général tous les types et les classes de matériaux nano-composites conduisent à des propriétés nouvelles et améliorées, qui ne se trouvent pas dans leurs homologues de macro-composite.

Par conséquent, les nano-composites promettent de nouvelles applications dans de nombreux domaines tels que les pièces légères, des cathodes de batteries, pièces optiques, capteurs et autres systèmes.

L'objectif de cette étude est de déterminer le module élastique et la dureté des nano-composites à base d'argile d'une gamme de minéraux comprenant la Muscovite et le Rectorite, en utilisant une technique nouvellement développée de la nanoindentation en discutant les paramètres influant sur leurs propriétés mécaniques . Effectuer des tests d'indentation entraîne l'apparition de nombreuses difficultés dont il faut tenir compte pour mesurer correctement les propriétés mécaniques des matériaux. Pour cela nous avons utilisé une méthode de simulation numérique par élément finis, en choisissant un code de calcul COMSOL Multiphysics 4.3.

Cette technique d'impression instrumentée fournit une alternative prometteuse pour déduire les détails de l'histoire dépositionnelle qui sont étroitement liés à l'information structurelle des argiles, l'arrangement et l'association des particules d'argile dominant les propriétés mécaniques qui sont facilement déterminés par la nanoindentation. D'ou l'avantage de cette technique incluse les données sans interruption enregistrées de charge-déplacement qui fournissent une richesse d'informations pour caractériser une variété de propriétés mécaniques telles que le module élastique, la dureté, contrainte-déformation, fissures, les transformations de phase, le fluage.

Les propriétés mécaniques des minéraux d'argiles déterminés par la nanoindentation contribueront considérablement au développement dans la géophysique, les mécanismes des géomatériaux, la physique minérale fondamentale, et les nano-composites à base d'argile nano-structurées en multicouches. Ces particules de nano-argiles améliorent considérablement les propriétés mécaniques et thermiques du matériau de base, dont les principales applications sont destinées à l'industrie automobile, où une grande quantité de composants légers est nécessaire.

Au final, ce travail ouvre donc des perspectives intéressantes quant à l'utilisation de la technique de la nanoindentation pour la caractérisation mécanique des nanocomposites à base d'argiles. Les avantages apportés par rapport aux essais mécaniques conventionnels permettent d'envisager l'étude de matériaux dont on ne dispose que d'une faible quantité de matière. La possibilité à terme de travailler sur les argiles renforce encore l'intérêt de cette technique.

Références bibliographiques

- [1] Arpita Pal Bathija, « **Elastic properties of Clays** », Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Geophysics, 2009.
- [2] Armelle BALDEYROU-BAILLY, « **Etude expérimentale et modélisation de stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique** », thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2003.
- [3] ASLI TOLGA, « **Nanocomposites based on recycled Poly (Ethylene Terephthalate)** », The Graduate School of natural and applied Sciences of middle east technical University, July 2005.
- [4] Anthony. C. Fischer-Cripps, « **Nanoindentation** », Springer Vol.3, 2011.
- [5] A.C. Fischer-Cripps, « **Elastic recovery and reloading of hardness impressions with a conical indenter** », Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 750, pp. Y6.9.1–Y.6.9.6, 2003.
- [6] A. WYMYSŁOWSKI, Ł. DOWHAŃ, O. WITTLER, R. MROSSKO, R. DUDEK, « **Application of nanoindentation technique to extract properties of thin films through experimental and numerical analysis** », Wrocław University of Technology, Faculty of Microsystem Electronics and Photonics, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, Materials Science-Poland, Vol. 28, No. 3, 2010.
- [7] 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.
- [8] Alexandre M., Dubois P., « **Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials** », Materials Science and engineering, vol.28, p.1-63, 2000.
- [9] A.Bolshakov J.c. Hay and G.M.Pharr., « **Critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data** », J. Mater. Res., 14(6) :2296_2305, 1999.
- [10] A.Bolshakov, G.M.Pharr, « **Understanding nanoindentation unloading curves** », Journal of Materials Research, Vol. 17, No. 10, Okt, 2660 -2671, 2002.
- [11] Amonette, J.E., Bleam, W.F., Schulze, D.G. and Dixon, J.B. « **Soil Mineralogy with Environmental Applications** », SSSA Book Series No. 7, Soil Science Society of America, Madisn,wisconsin, 2002.
- [12] Barsoum, M.W., Murugaiah, A., Kalidindi, S.R., and Zhen, T, « **Kinking nonlinear elastic solids nanoindentations and geology** ». Physical Review Letters 92 (25), 2004.
- [13] Barsoum, M.W., Zhen, T., Kalidindi, S.R., Radovic, M., and Murugaiah, A., « **Fully Reversible dislocation-based compressive deformation of ti_3sic_2** ». Nature Materials 2 (2), 107-111, 2003.
- [14] Barsoum, M.W., Murugaiah, A., Kalidindi, S.R., Zhen, T., and Gogotsi, Y. « **Kink bands nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite** ». Carbon 42 (8-9), 1435-1445, 2004.
- [15] Basu, S., Zhou, A., and Barsoum, M.W, « **On spherical nanoindentations, kinking nonlinear elasticity of mica single crystals and their geological implications** », Journal of Structural Geology 31 (8), 791-801, 2009.

Références bibliographiques

- [16] Benoit Minisini, « **Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nanocomposite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires** », thèse de doctorat, Université du Maine, 2004.
- [17] Bailey, S.W. « **Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals** », *American Mineralogist*, **65**, 1-7, 1980.
- [18] Brindley, G.W. and Brown, G. « **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification** », Mineralogical Society, London, England, 1980.
- [19] Brown, G. « **Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates** », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Science*, **311**, 221-240, 1984.
- [20] C. Langlais and S. Klarsfeld, « **Isolation thermique à température ambiante, Classification des isolants** », *Techniques de l'ingénieur*, vol. C3370, pp. 1-12, 2004.
- [21] C. Duriez. « **Contact frottant entre objets déformables dans des simulations temps-reel avec retour haptique** », PhD thesis, Université d'Evry France, 2004.
- [22] C. Q. Sun, H. Xie, W. Zhang, H. Ye, et P. Hing, « **Preferential oxidation of diamond** », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, no. 17, p. 2196-2199, 2000.
- [23] DIOP Mamadou Diobet, « **Contribution à l'étude mécanique et électrique du contact localisé : Adaptation de la nanoindentation à la micro-insertion** », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.
- [24] D. Tabor, « **The Hardness of Metals** », Clarendon Press, Oxford, 1951.
- [25] D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein, « **Nanoindentation: Measuring methods and applications** », *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 59.803–819, 2010.
- [26] Florian BLAKE, « **LES NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE** », Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux, Décembre 2001.
- [27] Gaylord GUILLONNEAU, « **Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température** », thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2012.
- [28] George Brindley, Grim, R. E., *Clay Mineralogy*, « **Structural mineralogy of clays, X-ray identification and crystal structures of clay minerals** », Pennsylvania State University, Pennsylvania, 1962.
- [29] Guggenheim, S. and Martin, S.T. « **Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees** », *Clays and Clay Minerals*, **43**, 255-256, 1995.
- [30] Hurlbut, C.S. and Klein C, « **Manual of Mineralogy** », 19th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [31] Hongwei Zhao, Hu Huang, Jiabin Ji and Zhichao, « **Design and Analysis of Key Components in the Nanoindentation and Scratch Test Device** », *Human Musculoskeletal Biomechanics*, Dr. Tarun Goswami (Ed.), May, 2012.
- [32] Hang Yin, « **nanomechanics of muscovite subjected to nanoindentation and the pertinent indentation size effect** », Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Civil Engineering, December, 2010.

Références bibliographiques

- [33] Hamid LADJAL, « *Développement d'un simulateur haptique pour la caractérisation et la micro-injection cellulaires* », thèse de doctorat, École doctorale sciences et technologies, Université d'Orléans, 2010.
- [34] H. Hertz. « *J. reine und angewandte Mathematik* », 92(156), 1882.
- [35] ISO (International Organization for Standardization): Metallic Materials – Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters ISO 14577, 2002.
- [36] J.N. Sneddon, « *Boussinesq's problem for a rigid cone* », Proc. Cambridge Philos. Soc. 44, pp. 492–507, 1948.
- [37] J.N. Sneddon, « *Fourier Transforms* », pages 431_449. Mcgraw-hill book company inc. edition, 1951.
- [38] J. 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.
- [39] J. Boussinesq, « *Applications des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques* », Gauthiers-villars edition, 1885.
- [40] JJ Vlassak and W.D. Nix, « *Mechanical properties tests using a scanning probe microscopy* », J. Mech. Phys. Solids, 42 :1223, 1994.
- [41] J. Němeček, « *Principals of Nanoindentation on Heterogeneous Systems* », Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, 2009.
- [42] Jeffrey M. Wheeler, « *Nanoindentation under Dynamic Conditions* », Clare College, University of Cambridge, fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, February 2009.
- [43] Jun Qu, Laura Riester, Albert J. Shih, Ronald O. Scattergood, Edgar Lara-Curzio, Thomas R. Watkins, « *Nanoindentation characterization of surface layers of electrical discharge machined WC-Co* », Journal of Materials Science and Engineering A344 125_131, 2003.
- [44] 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.
- [45] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, « *Sorption of water in nylon 6-clay hybrid* », Journal of Applied Polymer, vol. 49, pp.1259, 1993.
- [46] Lucas, B.N. and Oliver, W.C, « *Indentation power-law creep of high-purity indium* ». Metallurgical and Materials Transactions, **30A**, 601-610, 1999.
- [47] Likos, William J., & Lu, Ning, « *Pore-Scale Analysis of Bulk Volume Change from crystalline swelling in Na⁺ and Ca⁺⁺ smectite* », Clays and Clay Minerals, 54(4), 515–528, 2006.
- [48] Lambe, T.W. and Whitman, R.V, « *Soil Mechanics* », SI Version, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [49] Lucas, B.N., Oliver, W.C., Pharr, G.M., and Loubet, J.L, « *Time dependent deformation during indentation testing in thin-films* », Stress and Mechanical Properties VI, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, **436**, 233-2, 1997.

Références bibliographiques

- [50] Ludovic ODONI, « **PROPRIETES MÉCANIQUES ET EFFETS D'ECHELLE** », thèse de doctorat, ECOLE CENTRALE DE LYON, 1999.
- [51] Murugaiah Anand, « **Nanoindentations Kinking nonlinear elastic solids** », A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, 2004.
- [52] Mitchell, J.K, « **Fundamentals of Soil Behavior** », Second Edition. John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [53] Mitchell, J.K. and Soga, K, « **Fundamentals of Soil Behavior** », 3rd. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005.
- [54] Moore, D. M. and Reynolds, R. C, « **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals** », Oxford University Press, New York, 1997.
- [55] 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.
- [56] MTS Systems Corporation, TestWorks for Software for Nanoindentation Systems, 2002.
- [57] M.C. Shaw, « **The fundamental basis of the hardness test** », in The Science of Hardness Testing and its Research Applications, J.H. Westbrook and H. Conrad, Eds. American Society for Metals, Cleveland, pp. 1–15, 1973.
- [58] M.V. Swain and J.T. Hagan, « **Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass** » J.Phys. D: Appl. Phys. 9, pp. 2201–2214, 1976.
- [59] 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.
- [60] Nicolas TESSIER-DOYEN, « **Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles** », thèse de doctorat, université de limoges, 2003.
- [61] Olena Molnár Chukhrai « **Investigations of nanoindentation data obtained by the combination of normal and mixed (normal and lateral) force** », thèse de doctorat, Technical University of Chemnitz, Germany, October 2010.
- [62] P.J. Burnett and D.S. Rickerby, « **The mechanical properties of wear-resistance coatings : Modelling of hardness behaviour** », Thin solid Films, 148 :41_50, 1987.
- [63] Quang Tran Nguyen, « **Process for Improving the Exfoliation and Dispersion of Nanoclay Particles into Polymer Matrices Using Supercritical Carbon Dioxide** », Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Chemical Engineering , April 25, 2007.
- [64] R. B. King, « **Elastic analysis of some punch problems for a layered medium** », Int. J. Solids Struct., 23(12) :1657_1664, 1987.
- [65] Rabe R, Breguet JM, Schwaller P, Stauss S, Haug FJ, Patscheider J, et al, « **Observation of fracture and plastic deformation during indentation and scratching inside the scanning electron microscope** », Thin Solid Films; 469–470:206–13, 2004.

- [66] Sébastien ROY, « **Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation. Application à la microélectronique et au biomédical** », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [67] Sheng, N., Boyce, M.C., Parks, D.M., Rutledge, G.C., Abes, J.I., and Cohen, R.E, « **Multiscale micromechanical modelling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle** », *Polymer* **45**, 487-506, 2004.
- [68] S. Ankem, H. Margolin, « **Finite Element Method (F.E.M.) Calculations of Stress- Strain Behavior of Alpha-Beta Ti-Mn Alloy** », *Met. Trans.*, vol.13A, p.595-608, 1982.
- [69] Takeshi Sawa, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, 213-8533, « **Correlation between Nanoindentation Test Result and Vickers Hardness** », IMEKO 2010 TC3, TC5 and TC22 Conferences Metrology in Modern Context November 22–25, Pattaya, Chonburi, Thailand, 2010.
- [70] T. Chudoba and F. Richter, « **Investigation of creep behaviour under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results** », *Surface and coating technology*, 148 :191_198, 2001.
- [71] VanLandingham, M.R, « **Review of instrumented indentation** ». *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **108**, 249-265, 2003.
- [72] VanLandingham. M. R, J.S. Villarrubia, W. F. Guthrie, G.F.Meyers, « **Nanoindentation of Polymers** », American Chemical Society National Meeting, Washington, DC, August 2000.
- [73] W.C. Oliver, G.M. Pharr, « **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experimen** », *Journal of Materials Research* vol.7, 1992, pp 1564-1583, 1992.
- [74] W.C. Oliver G.M. Pharr and F.R. Brotzen, « **On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation** », *J. Mater. Res.*, 7(3) :613_617, 1992.
- [75] W. C. Oliver, G. M. Pharr, « **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to the methodology** », *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.
- [76] X. Zhou, Z. Jiang, H. Wang, and R. Yu, « **Investigation on methods for dealing with pile-up errors in evaluating the mechanical properties of thin metal films at sub-micron scale on hard substrates by nanoindentation technique** », *Mat. Science Eng. A*, 488 :318_332, 2008.
- [77] Xiaodong Li and Bharat Bhushan, « **A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications** », *Materials Characterization*, 48 :11_36, 2002.
- [78] Y. Gagou, E. Padayodi, K-E. Atcholi, D. Mezzane, M-A. Fremy et P. Saint-Grégoire, « **Etude comparative du comportement mécanique des matrices de quatre types d'argile** », LPMC, Université de Picardie Jules Verne, *Materials Characterization*, 2000.
- [79] Yan Zhang, Julian R.G. Evans, « **Approaches to the manufacture of layered nanocomposites**», *Applied Surface Science at ScienceDirect* 258 2098– 2102, 2012.
- [80] Zhongxin Wei, Guoping Zhang and Ray E. Ferrell, « **Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation** », *Applied clay sciences* ; Elsevier May, 2009.

Références bibliographiques

[81] Zhongxin Wei, « **Nanoindentation behavior of clay minerals and clay-based nanostructured multilayers** », Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in The Department of Civil and Environmental Engineering, December 2009.

[82] Conseil de la science et de la technologie, « **Éthique et nanotechnologies : Se donner les moyens d'agir** », Avis adopté à la 25^{ème} réunion de la Commission de l'éthique de la science et de la technologie, Québec 2006.

[83] source d'internet : « **Caractérisation mécanique par nanoindentation** », Rscoll centre technologique.

annexe **A**

- Calcul de la fonction d'aire d'indenteur de Berkovich :

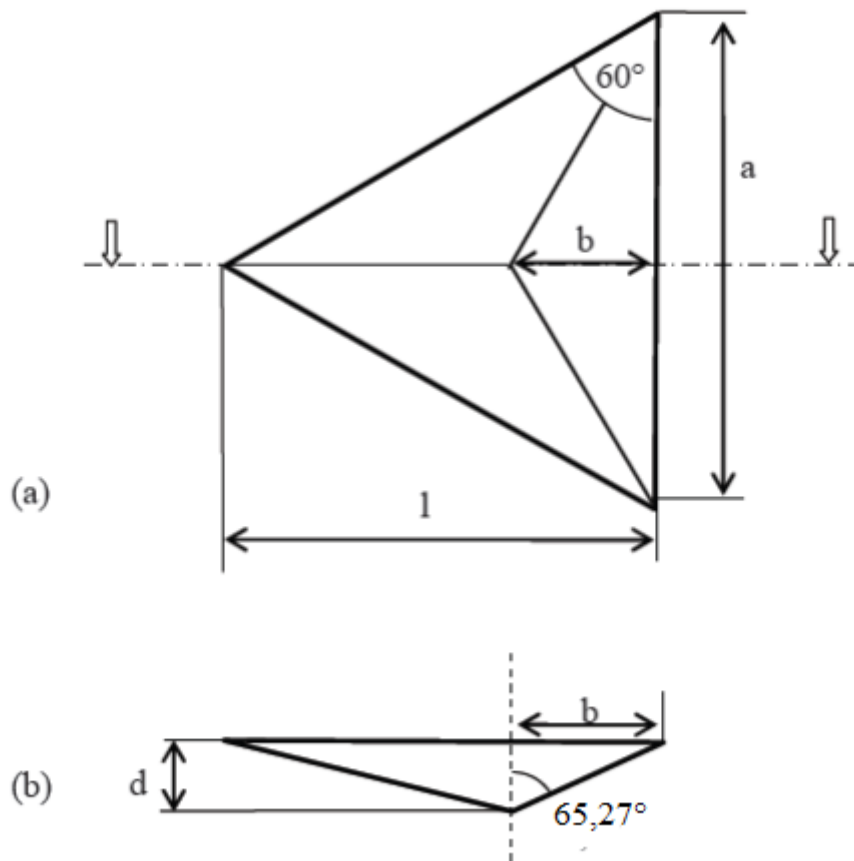


Figure 1 : Géométrie de l'indenteur Berkovich. (a) Vue de dessus, (b) vue en coupe

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

$$A(d) = \frac{a l}{2} \dots\dots\dots (1)$$

La vue de dessus de l'indenteur (fig. 1a) montre qu'il existe la relation suivante :

Annexes

$$l = \frac{a}{2} \tan 60 = \frac{a}{2} \sqrt{3} \dots\dots\dots (2)$$

Ce qui donne, en remplaçant l dans l'équation 1 :

$$A(d) = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4} \dots\dots\dots (3)$$

La figure 1a montre que l'on peut également écrire :

$$b = \frac{a}{2} \tan 30 = \frac{a}{2\sqrt{3}} \dots\dots\dots (4)$$

Ce qui donne donc :

$$a = 2\sqrt{3} b \dots\dots\dots (5)$$

En remplaçant 'a' dans l'équation 3 on obtient alors :

$$A(d) = 3 \sqrt{3} b^2 \dots\dots\dots (6)$$

Or, la vue en coupe de l'indenteur (fig. 1b) montre qu'il est possible de relier 'b' à 'd' suivant la relation :

$$b = d \tan 65.27 \dots\dots\dots (7)$$

Ce qui donne finalement, en substituant b dans l'équation 6 :

$$A(d) = 3 \sqrt{3} d^2 \tan^2 65.27 = 24.5 d^2 \dots\dots\dots (8)$$

• La Nanodureté Instrumentée

Nous utilisons un dispositif commercial de type Nano-indenteur XP, MIS Nano-Instruments, Oak Ridge, TN, USA.

1. Le Nano-indenteur XP:

Le Nano-indenteur XP permet de faire des essais à l'échelle du nanomètre. Pour cela il est important qu'il soit bien isolé de l'extérieur de façon à éviter toutes les perturbations dues aux bruits ou aux variations de température. Par conséquent, l'appareil repose sur une table à coussin d'air et l'ensemble est enfermé dans une boîte acoustique. De plus, pour limiter encore ces perturbations, le nano-indenteur XP est entièrement programmable ce qui permet de réaliser les expériences de nuit. Afin de bien comprendre le principe de fonctionnement du Nano-indenteur XP, étudions son schéma de principe.

1.1 Schéma de principe:

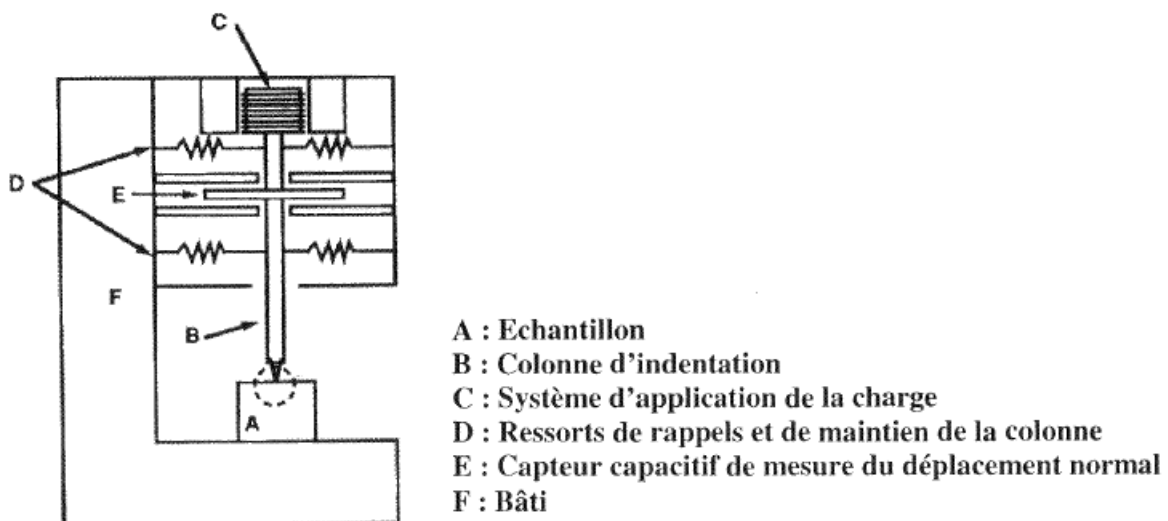


Schéma de principe du nano-indenteur XP

- L'application de la charge est réalisée par l'intermédiaire d'un solénoïde (repérée C) inséré dans un aimant. En faisant passer un courant dans le solénoïde cela génère une force dans l'axe de la colonne (repérée B). C'est cette force qui correspond à la charge appliquée.

Annexes

- Les ressorts de rappels et de maintien (repérés D) servent à assurer le guidage de la colonne. Ils maintiennent la colonne perpendiculairement à la surface des échantillons. Leur raideur est de 100 N/m. C'est cette grandeur que nous retrouvons dans les segments d'approche.
- La mesure du déplacement se fait par l'intermédiaire d'un capteur capacitif (repéré E). Ce capteur capacitif est constitué:
 - d'un disque de silice, revêtu d'une couche mince métallique, solidaire de la colonne
 - de deux disques métalliques solidaires du bâti positionnés de part et d'autre du disque de silice revêtu. L'écartement de ces deux disques est de 2mm pour la tête standard et forte charge et de quelques microns pour la tête DCM (voir § 1.2).

La force créée par le solénoïde va provoquer le déplacement de la colonne ce qui va se traduire par une variation de la capacité du capteur : $Q=C*V$. Il y aura accumulation de charge sur le disque du bas et perte de charge sur le disque du haut lorsque la colonne descendra. La mesure de la capacité est une mesure différentielle entre la valeur de la plaque du haut et la valeur de la plaque du bas.

- La tête de mesure est montée sur un bâti (repéré F) qui présente la caractéristique intéressante d'avoir une rigidité très élevée de 7 millions de N/m. L'intérêt d'avoir une valeur si élevée de rigidité est de pouvoir se rapprocher le plus possible des expériences idéales c'est à dire à colonne infiniment rigide. La valeur de la rigidité du bâti est supérieure d'un ordre de grandeur au moins aux rigidités typiques de contacts entre l'indenteur et l'échantillon. Ainsi les essais ne seront pas perturbés par la rigidité du bâti.
- Le porte échantillon du Nano-indenteur XP (repéré A) permet de disposer cinq échantillons dans le dispositif. Chaque échantillon est collé sur un plot cylindrique de diamètre 25mm. Pour repérer l'endroit où l'essai doit être fait, un microscope ayant un grossissement de 1000 est utilisé. Ce microscope permet aussi de visualiser les indentations et les rayures justes après la fin de l'expérience. Une table à mouvement croisé permet le positionnement des échantillons avec une précision meilleure que le micromètre sous la tête de mesure.

1.2 Les trois têtes de mesure:

Afin de réaliser les essais d'indentation et de rayure, le Nano-indenteur XP est équipé de trois têtes de mesures. Ce sont :

- la tête standard XP couplée à la tête forte charge XP.
- la tête DCM.

Annexes

Décrivons les caractéristiques des différentes têtes utilisées dans le Nano-indenteur XP :

1. Tête standard XP

Amplitude en Force: 500 mN
Résolution en Force : 10 nN
Amplitude en déplacement: 100 μm
Résolution en Déplacement : 0.5 nm
Plage d'étude en fréquence : 1 mHz à 100 Hz

C'est la tête utilisée pour effectuer les essais classiques. En effet l'amplitude en force de 500mN suffit généralement à effectuer des essais à quelques dizaines de microns de profondeur. Pour fixer les idées, pour réaliser des rayures de 500nm de profondeur résiduelle sur un polymère de type Polystyrène, il faut appliquer une charge de 15mN.

2. Tête forte charge XP

Amplitude en Force: 10 N
Résolution en Force : 1 μN
Amplitude en déplacement : 100 μm
Résolution en Déplacement : 0.5 nm
Plage d'étude en fréquence : 1 mHz à 100 Hz

Cette tête est couplée à la tête standard. La différence entre ces deux têtes est qu'un actionneur mécanique vient directement pousser la colonne afin d'appliquer la charge suffisante lorsque le courant envoyé dans la bobine ne permet plus d'appliquer une force suffisante. L'intérêt de cette tête est de conserver la même résolution en déplacement de 0.5nm que celle de la tête standard.

3. Tête DCM

Amplitude en Force : 10 mN
Résolution en Force : 1 pN
Amplitude en déplacement : 1 à 10 μm
Résolution en Déplacement : 1 pm
Plage d'étude en fréquence : 1 mHz à 500 Hz

Cette tête se distingue des deux autres têtes par ses dimensions réduites. Ainsi par exemple l'écart entre les deux disques du capteur capacitif est de 2mm dans le cas de la tête standard alors qu'il est de quelques microns dans le cas de la tête DCM. Grâce à la très bonne résolution en force et en déplacement de cette tête, il est possible d'étudier l'extrême surface des matériaux (< 10 premiers nanomètres), Cette tête à l'état de prototype n'est pas utilisée dans ce travail.

C

annexe

- **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 III-8). 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 :

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

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 ($\tilde{h}(t) = h(P + P_1 \exp j\omega t)$). Nous pouvons alors exprimer un développement de Taylor :

$$h(P + P_1 \exp j\omega t) = h(P) + P_1 \exp j\omega t \frac{dh(P)}{dP} + \frac{(P_1 \exp j\omega t)^2}{2!} \frac{d^2 h(P)}{dP^2} + \dots + \frac{(P_1 \exp j\omega t)^n}{n!} \frac{d^n h(P)}{dP^n} + R_n(P + P_1 \exp j\omega t) \dots \dots \dots C.2$$

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 (C.1) et (C.2), nous pouvons effectuer une identification terme à terme.

Par exemple, nous pouvons faire correspondre la première harmonique de l'équation (C.1) avec le terme du premier ordre contenu dans l'équation (C.2). Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$h_1 \exp (-j \varphi_1) = P_1 \frac{dh(P)}{dP} \dots \dots \dots C.3$$

Les amplitudes d'oscillation en force et en déplacement sont fonction de la dérivée de h par rapport à P .

$$\frac{P_1}{h_1} \exp (-j \varphi_1) = K - \omega^2 m + jC\omega \dots \dots \dots C.4$$

Annexes

L'équation (C.4) permet d'exprimer $\frac{dh(P)}{dP}$ en fonction de la raideur, de la masse et de l'amortissement du système :

$$\frac{dh(P)}{dP} = \frac{1}{K - \omega^2 m + jC\omega} \dots\dots\dots C.5$$

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 (C.1) avec le terme du second ordre de l'équation (B.2) nous donne l'équation suivante :

$$h_2 \exp(-j\varphi_2) = \frac{P_1^2}{2!} \frac{d^2h(P)}{dP^2} \dots\dots\dots C.6$$

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 $\frac{d^2h(P)}{dP^2}$.

Pour comprendre le principe de la mesure, le nano-indenteur doit être considéré comme un oscillateur harmonique, schématisé par l'ensemble de ressorts et d'amortisseurs présenté dans la figure III-10.

La colonne, de masse m et de raideur K_f , qui supporte la pointe Berkovich, est maintenue par une série de ressorts de raideur K_s . Le contact avec l'échantillon est représenté par le ressort S et l'amortisseur D_s . La machine possède également son propre amortissement nommé D_i . Tout au long de la phase de pénétration dans l'échantillon, la colonne est excitée par une force sinusoïdale d'amplitude F_0 et de pulsation ω .

La jauge de déplacement mesure l'amplitude d'oscillation de la colonne z_0 ainsi que le déphasage ϕ provoqué par l'amortissement de l'échantillon et de la machine. La raideur globale équivalente K du dispositif est donnée par la relation suivante :

$$K = \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{K_f} \right)^{-1} + k_s \dots\dots\dots C.7$$

K peut être calculé en résolvant une équation différentielle, ce qui donne :

$$K = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \cos \phi + m\omega^2 \dots\dots\dots C.8$$

Annexes

Il est alors possible d'extraire la raideur de contact **S** connaissant les paramètres de l'appareillage **K_f** et **K_s** et **m** calibrés par le constructeur.

Il est important de noter que les raideurs harmoniques utilisées dans les calculs (**K_f**, **K_s**, et **S**) augmentent continument au cours de l'essai d'indentation du fait que l'excitation sinusoïdale est superposée au déplacement global de l'indenteur.

De la même façon, l'amortissement de contact **D_s** peut être déterminé par la relation suivante :

$$\omega D_s = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \sin \phi - \omega D_i \dots \dots \dots C.9$$

Le calcul de l'amortissement de contact **D_s** peut être intéressant dans le cas des matériaux polymères.

Le calcul de la raideur de contact en continu permet donc de calculer l'aire de contact et par conséquent la dureté et le module tout au long de la pénétration, ce qui représente un avantage indéniable face à la méthode traditionnelle de mesure de **S** à la décharge, qui ne fournissait qu'un unique point de mesure par cycle.

La plupart des auteurs constatent une très bonne corrélation entre les valeurs de **S** calculées par CSM (appelée alors raideur harmonique) et celles obtenues selon la procédure classique à la décharge. Cette remarque se limite cependant aux corps non viscoplastiques. Les matériaux visqueux présentent un module harmonique plus élevée que le module à temps long mesuré lors de la décharge complète.