

Mesure de l'adhérence interfaciale d'un système film mince / substrat à partir d'un essai de rayage

Vincent Le Houérou, Christian Gauthier & Robert Schirrer

*Institut Charles Sadron (ICS) – CNRS UPR 022,
6 rue Boussingault, 67 083 Strasbourg Cedex, France
e-mail : lehouerou@ics.u-strasbg.fr (V. Le Houérou)*

Résumé :

Une manière classique pour améliorer la résistance à la rayure d'une surface de polymère consiste à recouvrir cette dernière d'un film mince. L'explication de cette réussite n'est que partiellement connue et un problème de recherche primordial reste à approfondir : la détermination de l'adhérence interfaciale entre le film mince et le substrat par une méthode considérant les réalités propres aux applications expérimentales des champs de pression glissants.

La possibilité d'observation in-situ développée sur notre dispositif expérimental nous a permis d'analyser l'évolution de l'aire délaminée pendant le cloquage stable d'un vernis nano-composite anti-rayure déposé sur un substrat en polycarbonate que l'on a soumis à une sollicitation de rayage par une pointe rigide sphérique. Cette analyse débouche sur la proposition d'un modèle énergétique global du cloquage d'un film mince sur son substrat, permettant de déterminer l'adhérence interfaciale.

Abstract:

A typical solution in order to improve the scratch resistance of a polymeric surface consists in coating the substrate with a thin film. The origin of the success of the coating technique is still of great research interest and further work is required in order to determine the interfacial adhesion of the system through a test which considers the real-lifetime use of the material.

Using a scratching device allowing in-situ observation of the scratch, the evolution of the delaminated area of a blister obtain during scratching a nano-composite coating deposited on a polycarbonate substrate with a spherical indenter has been investigated. This analysis leads to the proposition of a global energy balance of the blistering process which allow determining the interfacial adhesion.

Mots-clefs : revêtement polymère ; rayure ; adhésion.

1 Introduction

Les surfaces de verres organiques sont sensibles à la rayure et une solution pour améliorer leur résistance au rayage consiste à revêtir la surface du polymère par un film mince. La compréhension des phénomènes en jeu durant une sollicitation tribologique des revêtements anti-rayure et la prédiction de leur ruine reste un enjeu scientifique important inhérent à l'emploi des couches minces. Pour preuve, les grandeurs mécaniques qui conditionnent la ruine des vernis par fissuration, cloquage et/ou écaillage sont nombreuses et leurs rôles respectifs dans les phénomènes en jeu restent à déterminer : adhésion film/substrat, module d'élasticité du vernis comme celui du substrat et contrainte à rupture du vernis.

Les tentatives de modélisation de la fissuration et de l'écaillage du vernis ou de l'estimation de l'adhésion film/substrat dans la littérature sont nombreuses (Hutchinson et al. – 1992 ; Bull – 1997 ; Kriese et al. – 1998 ; Gauthier et al. – 2006). Dans le cadre du travail présenté ici, les travaux traitant de l'estimation de l'adhésion entre le film et le substrat sont principalement concernés. Entre autres, les approches énergétiques semblent rencontrer quelques succès quantitatifs (Venkataraman et al. – 1992 ; Volinsky et al. – 2002). Volinsky et al. (Volinsky et al. – 2002) ont développé une modélisation énergétique du flambement du film mais les aspects les plus délicats portent sur la détermination des énergies dissipées par déformation plastique du film, du substrat ou dissipées par frottement. Les observations post mortem ne facilitent pas la

validation des hypothèses formulées sur ces mécanismes supposés car l'estimation de la surface décollée reste délicate. Afin de s'affranchir des difficultés citées ci-dessus, nous avons utilisé dans ce travail la visualisation in-situ de l'aire de contact autorisée par notre dispositif de micro-rayage (Gauthier et al. – 2000) pour étudier les mécanismes d'endommagement d'un film mince nano-composite renforcé déposé sur un verre organique. Ces essais ont été réalisés à différentes températures et vitesses de rayage (Le Houérou et al. – 2007b). Le but de cette étude est d'essayer de quantifier l'énergie de création de surface et ainsi de caractériser l'interface entre le film et le substrat, pour à terme essayer de remonter aux propriétés mécaniques du film.

2 Expériences

2.1 Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental de micro-rayage développé au laboratoire permet d'effectuer des essais sur quatre décades de vitesses de rayage de $1 \mu\text{ms}^{-1}$ à 15mms^{-1} , à des températures comprises entre $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ et $+120 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cas de polymères transparents, une caméra CCD permet d'enregistrer in-situ et en temps réel l'aire de contact et le sillon résiduel.

Les échantillons, fournis par Essilor R&D, sont composés d'un substrat en polycarbonate revêtu par un vernis de $3,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur composé d'un élastomère renforcé par 20 % en masse de colloïdes de silice (module d'Young estimé du film par Essilor : 5,5 GPa). Le dépôt de cette couche mince est obtenu par trempage et le processus de nettoyage a été évité afin de ne pas optimiser l'adhésion du film sur le substrat, favorisant ainsi l'apparition de l'écaillage. Les échantillons se présentent sous la forme de disques de 80 mm de diamètre et d'épaisseur 2 mm.

Les essais ont été réalisés avec une pointe sphérique de $116 \mu\text{m}$ de rayon glissant sur la surface de l'échantillon à vitesse constante. Dans un premier temps, la charge normale appliquée est augmentée pas à pas jusqu'à apparition du premier endommagement du vernis. Puis un second essai est réalisé à la charge critique identifiée et une séquence vidéo est enregistrée avec une fréquence pouvant atteindre 50 images par seconde. Avant essai, la pointe et la surface de l'échantillon sont nettoyées à l'éthanol puis séchées. Les conditions expérimentales explorent les variables suivantes : température (de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $90 \text{ }^\circ\text{C}$), vitesse de rayage (de 3 à $300 \mu\text{m/s}$). L'humidité est inférieure à 5 %.

2.2 Résultats

Quatre mécanismes de rupture de film et d'écaillage ont été observés selon la température, l'influence de la vitesse de rayage apparaissant négligeable pour la gamme considérée. Ces mécanismes, reportés sur la figure 1, sont caractérisés par l'ordre d'apparition des phénomènes de ruine.

Ainsi, pour les plus basses températures, l'apparition des fissures radiales de part et d'autre de l'indenteur autorise un délaminage vernis-substrat avec un cloquage frontal qui entraîne une rupture totale du film et un écaillage. Pour les températures ambiantes, le délaminage apparaît en premier et autorise l'apparition d'une cloque. Cette cloque est partiellement transformée en écaille, conséquence de l'apparition des fissures radiales de part et d'autre de l'indenteur. Pour des températures comprises entre $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $+60 \text{ }^\circ\text{C}$, la cloque est de plus grande amplitude et l'écaillage est la conséquence de l'apparition d'une rupture frontale. Pour les plus hautes températures, le phénomène de cloquage devient remarquable : outre sa grande amplitude, la cloque initialement circulaire change de forme et adopte une géométrie baptisée de « croissant ». La croissance de cette cloque sera stoppée par rupture du vernis par fissuration radiale ou frontale, similaires à celles décrites précédemment. A noter que le grossissement utilisé pour obtenir les photographies présentées figure 1 a été diminué lorsque la température a été augmentée. Au cours de ces essais, la force normale exercée sur la pointe en mouvement

varie de 1.1 N pour les basses températures à 0.6 N pour les plus hautes températures. Les figures 1-(2), 1-(3) et 1-(4) montrent également que l'amplitude et la forme des endommagements visibles post-mortem ne sont en aucun cas représentatifs de ce qui a pu être observé in-situ, et ne permettent pas de discerner le mode de rupture du vernis (frontal ou latéral).

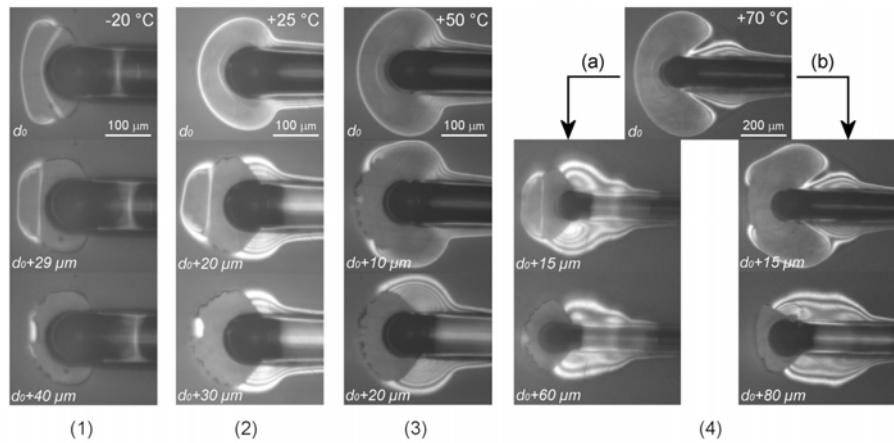


FIG. 1 – Cloquages et cinétiques de rupture du vernis lors du rayage selon la température.

Le reste du travail présenté ici se focalise sur le mécanisme de cloquage en « croissant » obtenu aux températures les plus élevées. La figure 2 illustre les différents stades de croissance de cette cloque. Au delà d'une certaine taille, la cloque circulaire change de forme : la longueur frontale tend très rapidement vers une valeur asymptotique et les longueurs latérales augmentent à mesure que la longueur de déplacement croît. Comme le film n'est pas poreux, la pression atmosphérique plaque le vernis sur le substrat après passage de la pointe. Ainsi, l'aire totale délaminée est composée de la surface de la cloque et de l'aire délaminée plaquée contre la surface dont l'étendue est délimitée sur la figure 2 par la ligne en pointillée. En revanche, la figure 1-(4) montre qu'après rupture du film, l'atmosphère peut pénétrer dans l'interface film-substrat et le vernis se décolle à nouveau. Lorsque la rupture du film n'intervient pas avant, la cloque fini par se stabiliser comme illustré sur les clichés ⑧ & ⑨ de la figure 2.

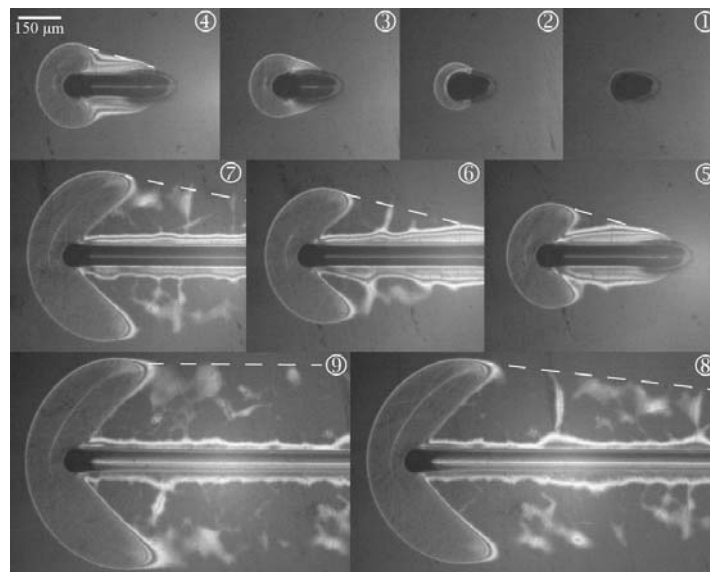


FIG. 2 – Croissance de la cloque en croissant. Le vernis est partiellement plaqué contre la surface par la pression atmosphérique : la ligne en pointillée délimite l'aire délaminée.

2.3 Analyse

Les séquences vidéo in situ enregistrées pendant chaque essai permettent d'effectuer une analyse d'images afin d'estimer l'aire délaminée totale. L'évolution de l'aire totale délaminée en fonction du déplacement est tracée figure 3. Après l'apparition du cloquage qui intervient par amorçage d'une fissure interfaciale, la croissance de la cloque suit deux états différents. Tout d'abord l'état transitoire : la surface délaminée totale évolue selon une loi polynomiale du second degré, ce qui est cohérent avec la forme de la zone délaminée qui est approximativement un secteur angulaire d'un disque dont le rayon est égal à la distance de rayage et d'angle deux fois celui entre la ligne en pointillés et la rayure (voir photos ④ à ⑦ de la figure 2). Ensuite, l'état stationnaire : l'aire totale délaminée évolue de manière linéaire comme illustré par la figure 2. Cet état correspond à la stabilisation de la cloque (voir photos ⑧ & ⑨ de la figure 2).

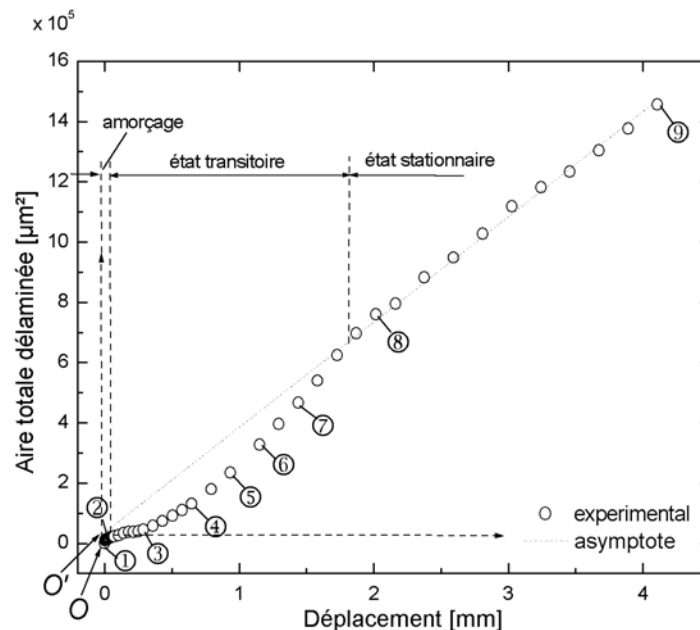


FIG. 3 – Evolution de l'aire totale délaminée en fonction de la distance de rayage. Les index ① à ⑨ correspondent à ceux reportés dans la figure 3.

3 Le bilan d'énergie global

3.1 Description du bilan d'énergie global

Par soucis de simplicité, le bilan d'énergie global dans le cas présent (voir (Le Houérou et al. – 2007a) pour le cas général) sera écrit entre le début de l'état transitoire jusqu'à l'issue de l'état stationnaire, excluant ainsi de l'analyse l'amorce de la fissure interfaciale et l'éventuelle rupture du film. La forme variationnelle du bilan énergétique entre deux moments arbitraire de la croissance de cloque s'écrit :

$$\Delta W = \Delta E_F + \Delta E_D + \Delta E_E \quad \text{Eq. 1}$$

avec ΔW le travail fourni par l'indenteur ; ΔE_F l'énergie de rupture qui correspond ici à l'énergie dissipée dans la rupture interfaciale ; ΔE_D l'énergie de dissipation perdue dans la déformation plastique du substrat (le film mince ne se déforme qu'élastiquement) et le frottement entre l'indenteur et la surface de l'échantillon ; ΔE_E l'énergie élastique due aux contributions des phénomènes réversibles. Soit d la distance de rayage considérée dans l'écriture du bilan énergétique global.

Le travail de l'indenteur ΔW est donnée par :

$$\Delta W = F_t \cdot d = \mu_{app} \cdot F_n \cdot d \quad \text{Eq. 2}$$

avec respectivement F_n et F_t les efforts normal et tangentiel et μ_{app} le coefficient de frottement apparent, i.e. $\mu_{app} = F_t/F_n$. L'expression de ΔW est facilement accessible puisque d , F_n et F_t sont continuellement enregistrés pendant l'essai.

L'énergie de rupture ΔE_F dans le cas présent, est due à la rupture interfaciale et s'écrit :

$$\Delta E_F = 2 \cdot \Delta A \cdot \gamma_s \quad \text{Eq. 3}$$

avec ΔA l'aire créée et γ_s l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface interfaciale. γ_s est l'inconnue du problème. En revanche, ΔA peut être suivie et quantifiée durant l'essai grâce à la vision in-situ de notre dispositif expérimental comme le montre les figures 2 et 3.

L'énergie de dissipation ΔE_D dans le cas présent, s'écrit en fonction de la distance de rayage d :

$$\Delta E_D = (\delta W_{DP} + \delta W_{DF}) \cdot d \quad \text{Eq. 4}$$

avec δW_{DP} l'énergie dissipée par unité de distance de rayage associée à la déformation plastique du substrat et δW_{DF} l'énergie dissipée par unité de distance de rayage associée au frottement local μ_{local} entre l'indenteur et la surface de l'échantillon.

L'expression de l'énergie plastique par unité de distance de rayage est :

$$\delta W_{DP} = \sigma_y \cdot S_t \quad \text{Eq. 5}$$

avec σ_y la contrainte d'écoulement plastique du substrat et S_t l'aire de la section transverse de la zone plastique qui peut être approximée par une part de demi-disque de rayon a (a étant de rayon de contact) comme il est communément admis. Une fois enlevée l'épaisseur du film mince qui reste élastique durant l'essai, l'expression de S_t est :

$$S_t = \frac{\pi \cdot a^2}{2} - R^2 \cdot \arcsin \frac{a}{R} + a \cdot \sqrt{R^2 - a^2} - 2\pi \cdot a \cdot e \quad \text{Eq. 6}$$

La contribution énergétique du frottement local entre la surface de l'échantillon et l'indenteur est simplement donné par :

$$\delta W_{DF} = F_n \cdot \mu_{local} \quad \text{Eq. 7}$$

L'énergie élastique ΔE_E nécessaire pour maintenir la cloque sous sa forme flambée est nulle si le bilan énergétique variationnel est restreint à l'état stationnaire. En revanche, si l'état transitoire est considéré dans le bilan énergétique variationnel, l'énergie élastique associée peut s'écrire :

$$\Delta E_E = \delta W_E \cdot d = \Delta A_B \times p_{atm} \times \overline{h_a} \times d \quad \text{Eq. 8}$$

avec ΔA_B l'aire de la cloque, p_{atm} la pression atmosphérique et $\overline{h_a}$ la hauteur moyenne de la cloque. En effet, l'énergie considérée correspond à l'opposé de l'énergie fournit par la pression atmosphérique pour maintenir la forme de la cloque. De plus, comme il a été montré par ailleurs (Le Houérou et al. – 2007b), la croissance de la cloque est linéaire pendant tout l'état transitoire et $\overline{h_a}$ est constante pendant l'essai (l'amorce du cloquage exclue), ce qui justifie la forme linéaire de l'expression de ΔE_E en fonction de d . La déformation élastique du film à proprement dit est ici négligée compte tenu du module d'Young faible du matériau. L'énergie élastique estimée grâce à l'Eq. 8 est de l'ordre de 10^{-12} J et sera donc négligée dans la suite.

Le bilan énergétique global dans le cas présent, se réduit à :

$$F_t = \frac{2 \cdot \Delta A \cdot \gamma_s}{d} + \delta W_D + \delta W_E \quad \text{Eq. 9}$$

avec les notations précédemment introduites.

3.2 Estimation de l'adhésion interfaciale γ_s

Finalement, la ré-écriture de l'Eq. 9 donne :

$$\Delta A = \frac{d}{\gamma_s} f(F_n, \mu_{app}, \mu_{local}, \sigma_{yield}, S_t) \quad \text{Eq. 10}$$

Avec f une fonction qui dépend des variables entre parenthèses. Cette équation indique que l'aire totale délaminée est une fonction linéaire de la distance de rayage qui peut donc être représentée par une droite de pente f / γ_s sur la figure 3. L'origine du cloquage a été décalée de O à O' sur cette figure pour s'affranchir de l'amorçage du phénomène. L'asymptote tracée en pointillés correspond donc à la propagation maximale de la cloque. Par conséquent, la détermination de la pente de cette asymptote permet le calcul de l'adhésion interfaciale γ_s .

Dans le cas présent : F_n est environ 1 N, μ_{app} environ 0.3, μ_{local} a été estimé à 0.2 par la méthode décrite par Lafaye (Lafaye et al. – 2005), σ_y pour le polycarbonate à 70 °C est environ 60 MPa et la demi-largeur du sillon résiduel est d'environ 40 μm .

Par conséquent l'adhésion a été calculée à 52 J/m², ce qui est cohérent avec la valeur faible attendue du fait de la non optimisation du processus d'élaboration du système revêtu.

4 Conclusions

Le travail présenté ici contribue à la détermination de l'adhésion d'un film mince sur un substrat à partir d'un essai de rayage capable de reproduire de manière relativement fidèle la vie du matériau considéré dans son emploi quotidien.

Un modèle par bilan d'énergie global du cloquage du film durant les tests de rayage est proposé. Il permet de déterminer l'adhésion du système au travers du suivi de l'évolution de la surface totale délaminée en fonction de la distance de rayage. Le modèle a été appliqué à un phénomène expérimental de propagation stable de cloque. Le modèle permet d'estimer une valeur d'adhésion d'environ 52 J/m² qui est cohérente avec l'adhésion attendue.

Références

- Bull, S. J., 1997, Failure mode maps on the thin film scratch adhesion test. *Tribology International*, **30**(7), 491-498.
- Gauthier, C., Durier, A.-L., Fond, C. & Schirrer, R., 2006, Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution. *Tribology International*, **39**/2(Special Issue "180 years of scratch testing", edited by S.K. Sinha), 88-98.
- Gauthier, C. & Schirrer, R., 2000, Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces. *Journal of Materials Science*, **35**(9), 2121-2130.
- Hutchinson, J. W. & Suo, Z., 1992, Mixed mode cracking in layered materials. *Advances in Applied Mechanics*, **29**, 63-191.
- Kriese, M. D., Boismier, D. A., Moody, N. R. & Gerberich, W. W., 1998, Nanomechanical fracture-testing of thin films. *Engineering Fracture Mechanics*, **61**, 1-20.
- Lafaye, S., Gauthier, C. & Schirrer, R., 2005, A surface flow line model of a scratching tip: apparent and true local friction coefficients. *Tribology International*, **38**, 113-127.
- Le Houérou, V., Gauthier, C. & Schirrer, R., 2007a, Measurement of interfacial adhesion using a scratch test. *soumis au Journal Of Materials Science*.
- Le Houérou, V., Robert, C., Gauthier, C. & Schirrer, R., 2007b, Mechanisms of blistering and chipping during scratching a nano-composite thin film. *soumis au journal Wear*.
- Venkataraman, S., Kohlstedt, D. L. & Gerberich, W. W., 1992, Microscratch analysis of the work of adhesion for Pt thin films on NiO. *J. Mater. Res.*, **7**(5), 1126-1132.
- Volinsky, A. A., Moody, N. R. & Gerberich, W. W., 2002, Interfacial toughness measurements for thin films on substrates. *Acta Materialia*, **50**, 441-466.