

Caractérisation des propriétés mécaniques de vernis photopolymères par micro-indentation et simulation par éléments finis.

S. GILJEAN^a, C. BELON^b, G. ARNOLD^a, C. CROUTXE-BARGHORN^b

a. *Equipe Mécanique Matériaux et Procédés de Fabrication, Université de Haute-Alsace, IUT de Mulhouse, 61 rue Albert Camus, 68093 MULHOUSE cedex (France)*

b. *Département de Photochimie Générale, CNRS, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE cedex (France)*

Résumé :

Afin de caractériser les propriétés mécaniques de vernis photopolymérisés d'épaisseurs 15 et 80 μm , des essais par Analyse Mécanique Dynamique (D.M.A.) et par micro-indentation ont été menés. Les résultats expérimentaux sont confrontés au moyen de simulations par éléments finis (Abaqus). Un premier modèle viscoélastique a permis de simuler correctement la charge et le plateau de fluage, mais s'avère insuffisant pour simuler la décharge.

Abstract :

Micro-indentation tests and Dynamic Mechanical Analysis (D.M.A.) are used to characterize the mechanical properties of 15 and 80 μm thick photopolymerised coatings. The experimental results are compared through numerical simulations (Abaqus). A simple viscoelastic law has been firstly investigated and leads to a good correlation between indentation loading curve and force holding segment, but seems to be not sufficient to model correctly the unloading curve.

Mots clefs : indentation, identification, viscoélasticité, simulation numérique, DMA

1 Introduction

Grâce à de grands progrès techniques et chimiques réalisés depuis près d'un demi-siècle, la polymérisation sous irradiation lumineuse est devenue une technique très attractive qui combine aujourd'hui des avantages écologiques et économiques : absence de solvant, durcissement et séchage de résines liquides en quelques secondes. Cette technologie trouve maintenant de nombreuses applications dans divers domaines tels que les revêtements, les arts graphiques, les applications médicales et dentaires, la microélectronique et l'optique [1,2]. Les résines photopolymérisables peuvent être séparées en deux grandes classes : radicalaire et cationique, ce qui permet la réalisation de revêtements présentant des structures et des propriétés très variées. Le revêtement photopolymère cationique étudié ici peut être utilisé comme peinture ou vernis protecteur ayant une bonne résistance à l'abrasion et une bonne adhésion sur différents substrats (verre, plastique, métal...) [3]. La caractérisation mécanique de ces revêtements reste aujourd'hui un enjeu majeur pour leur développement industriel. Cette caractérisation nécessite une connaissance approfondie de l'essai d'indentation qui est couramment utilisé pour déterminer les propriétés mécaniques de surface. La difficulté majeure de ce type de matériaux, qui possède un comportement mécanique visqueux, est d'interpréter les résultats expérimentaux d'indentation afin de faire ressortir des valeurs de dureté et de module d'Young [4,5] à partir des courbes effort-pénétration ($F-h$) enregistrées. Le développement des outils numériques permet depuis plusieurs années de simuler l'essai d'indentation et de mieux comprendre l'indentation. La simulation permet notamment de voir l'influence de la géométrie de l'indenteur [6], ou de tester une large gamme de paramètres influençant l'indentation [7] ou encore de déterminer certaines propriétés mécaniques des matériaux [8-11]. Cet article a pour but d'étudier les propriétés mécaniques de résines photopolymérisées au moyen d'essais expérimentaux de micro-indentation sur des couches de 2 épaisseurs différentes, de simulations numériques de l'essai d'indentation et d'essais par Analyse Mécanique Dynamique (D.M.A.) celle-ci étant classiquement utilisée pour étudier le comportement mécanique de ce type de matériau

(domaine caoutchoutique/domaine vitreux...). Nous tenterons aussi de montrer dans quelles mesures ces essais peuvent être complémentaires.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

2.1.1 Produits

La résine epoxy utilisée est le diglycidyl éther de bisphenol A hydrogéné (EPALLOY 5000, CVC Chemicals). Le photoamorceur, (4-méthylphenyl) [4-(2-méthylpropyl) phenyl] iodonium hexafluorophosphate (Irgacure 250) fourni par Ciba Specialty Chemicals est une solution à 75% de la substance active dans le carbonate de propylène. Le Byk 333 fourni par BYK Chemie est utilisé en tant qu'agent de mouillage. Les structures du monomère et du photoamorceur sont données dans le tableau 1.

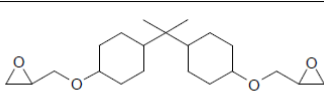
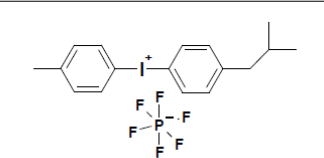
diglycidyl éther de bisphenol A hydrogéné EPALLOY 5000	monomère	
(4-méthylphenyl)[4-(2-méthylpropyl) phenyl] iodonium hexafluorophosphate Irgacure 250	photoamorceur	

TABLEAU 1 – Structure du monomère cationique et du photoamorceur.

2.1.2 Photopolymérisation

Des formulations homogènes sont préparées en mélangeant l'EPALLOY 5000 avec 2 % massique d'Irgacure 250 et 0,3 % massique de Byk 333. Avant l'irradiation, la résine photopolymérisable est étalée soit sur une lame de microscope (préalablement lavée à la soude, à l'eau distillée et à l'éthanol) soit sur un film de polypropylène en utilisant un applicateur de film automatique Elcometer 4340 équipé d'une barre calibrée. Des épaisseurs de 15 et 80 μm ont été choisies pour toutes les expériences, celles-ci ont été contrôlées avec un profilomètre optique confocal à balayage (Altisurf 500, Altimet) équipé d'une sonde Altiprobe optique de 350 μm .

La photopolymérisation se fait par passage sous un convoyeur UV (Qurtech) équipé d'une lampe à micro-onde H (Fusion UV). La vitesse du convoyeur est fixée à 10 m/mn et l'intensité de la lampe à 100 %. Les échantillons sont passés 5 fois successives sous la lampe. Dans ces conditions, la dose lumineuse reçue par l'échantillon est de 7,3 J/cm² (UVA : 2,25 J/cm², UVB : 2,1 J/cm², UVC : 0,45 J/cm² et UVV : 2,5 J/cm²) et la conversion finale en fonction epoxy se trouve entre 96 et 100 %.

2.2 Analyse Mécanique Dynamique (D.M.A.)

Les propriétés viscoélastiques des films hybrides photopolymérisés ont été obtenues avec une DMA Q800 (TA Instruments) en mode tension. Les échantillons sont des films rectangulaires (20 \times 5,5 \times 0,08 mm³) autoportés préalablement décollés du substrat de polypropylène. L'amplitude et la fréquence des déformations sinusoïdales ont été fixées à 25 μm et 1 Hz respectivement. Une rampe de température de 0 à 200 °C a été appliquée avec une vitesse de chauffe de 3 °C/mn.

2.3 Micro-indentation

Les essais expérimentaux d'indentation ont été réalisés sur des films déposés sur des lames de verre à l'aide d'un micro-indenteur instrumenté MCT (CSM Instruments). Pour chaque échantillon, 20 mesures à une charge maximale de 35 mN ont été réalisées avec un indenteur Vickers. La charge est appliquée progressivement à une vitesse de 60 mN/mn. La charge maximale est maintenue pendant 30 s puis retirée progressivement à une vitesse de 60 mN/mn. Toutes les courbes de résultats effort-pénétration $F-h$ ont ensuite été exportées et traitées à l'aide du logiciel Matlab[®] afin de calculer les propriétés mécaniques du revêtement par différentes méthodes (Oliver et Pharr [12], Feng et Ngan [5,13], Chiquot et Mercier [14]).

2.4 Simulation numérique

La simulation numérique, réalisée à l'aide du code éléments finis Abaqus, a été utilisée dans cette étude afin de mieux comprendre le comportement viscoélastique d'un matériau pendant un essai d'indentation. La simulation permet aussi d'évaluer l'épaisseur minimale au-delà de laquelle la présence du substrat n'a plus d'influence sur le résultat de l'indentation. Dans cette étude, un modèle axisymétrique 2D a été retenu en utilisant un indenteur conique, rigide, d'angle au sommet $70,3^\circ$ qui permet d'obtenir une empreinte dont l'aire est équivalente à celle obtenue en faisant une indentation expérimentale avec un indenteur Vickers (ou Berkovich). De plus, un rayon de pointe de $0,2 \mu\text{m}$ a été modélisé afin de se rapprocher au mieux des conditions expérimentales. Le chargement simulé a le même profil que celui appliqué expérimentalement avec 30 s de charge, 30 s de maintien et 30 s de décharge.

La couche de résine photopolymérisée est modélisée en première approche par une couche purement viscoélastique, selon le modèle de Maxwell généralisé (figure 1), encastrée à la base. Des éléments à 4 nœuds ont été retenus et sont espacés de $0,5 \mu\text{m}$ dans la zone de contact en prenant en compte les grandes déformations.

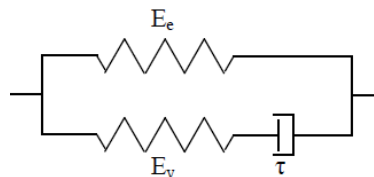


FIG. 1 – Modèle rhéologique d'un solide viscoélastique avec une constante de temps τ .

La valeur du coefficient de Poisson a été fixée à $\nu = 0,45$. Plusieurs valeurs de E_e , E_v , et τ ont été utilisées afin de faire apparaître l'influence de chaque paramètre sur l'allure de la courbe $F-h$ obtenue en indentation.

3 Résultats et Discussion

3.1 D.M.A.

Les résultats de D.M.A. obtenus sur un échantillon d'épaisseur $80 \mu\text{m}$ sont présentés sur la figure 2 pour une fréquence de 1 Hz.

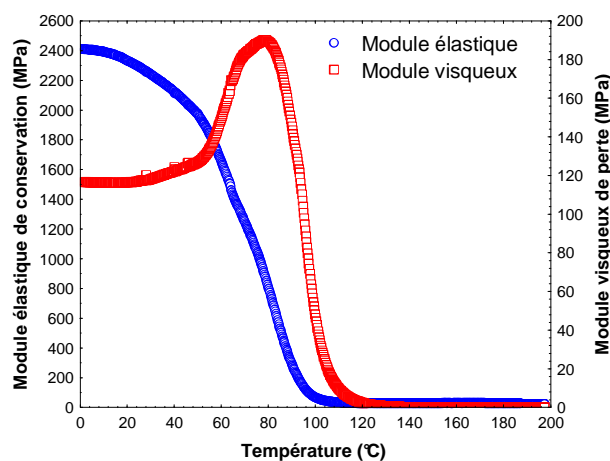


FIG. 2 – Résultats d'Analyse Mécanique Dynamique sur résine photopolymérisée à une fréquence de 1 Hz.

Les résultats de D.M.A. montrent l'évolution des deux modules, élastique et visqueux, en fonction de la température. Le module élastique varie d'une valeur $E_0 = 2400 \text{ MPa}$ à $E_\infty = 25 \text{ MPa}$. A la température de référence, $T = 22^\circ\text{C}$, utilisée lors des essais de micro-indentation, le module élastique vaut $E_{réf} = 2300 \text{ MPa}$ et la partie visqueuse du module est réduite à environ 5 % de $E_{réf}$. L'évolution du module visqueux permet aussi de déterminer une température de transition vitreuse proche de 100°C .

3.2 Micro-indentation

Les résultats expérimentaux des essais de micro-indentation sont représentés sur la figure 3 pour les deux épaisseurs de résine considérées. Les courbes montrent une bonne reproductibilité de l'essai. L'apparition d'un plateau dû au fluage lors du maintien de la charge maximale est caractéristique de matériaux dont le comportement mécanique dépend du temps.

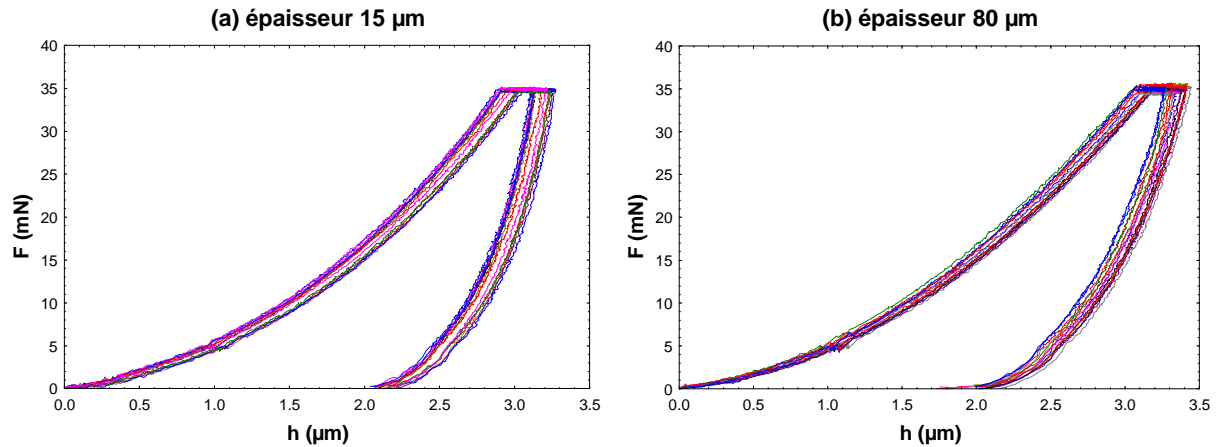


FIG. 3 – Résultats des essais expérimentaux d'indentation.

Pour traiter les résultats $F-h$, nous avons appliqué le modèle d'Oliver et Pharr [12]. La figure 4 présente un exemple de traitement d'une courbe et illustre la signification de chaque paramètre. Ce modèle est connu pour donner des résultats satisfaisants sur matériaux ayant un comportement à l'indentation de type *sink in* [11]. Les valeurs calculées à l'aide de ce modèle sont données dans le tableau 2 où H_{it} représente la dureté de pénétration, H_v la dureté Vickers, E_{it} le module d'Young, F_m la charge maximale appliquée, h_m la profondeur maximale d'indentation, S la raideur élastique et $\Delta h_{plateau}$ la pénétration de fluage. La différence d'épaisseur entre les deux vernis se traduit par une différence importante des raideurs de contact S et dans une moindre mesure par une différence de pénétration maximale h_m .

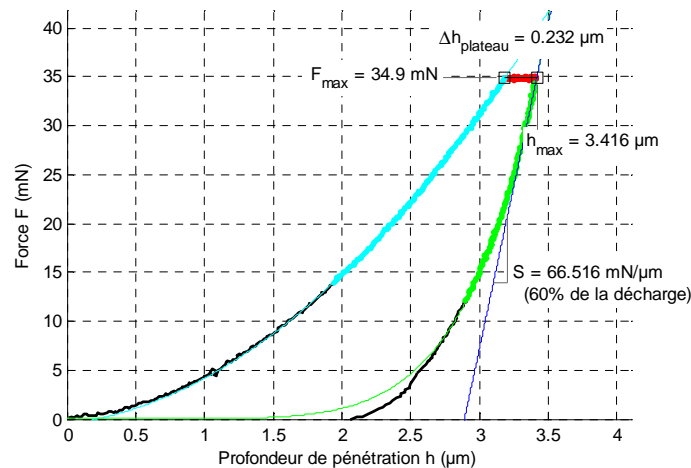


FIG. 4 – Exemple de courbe effort-pénétration (épaisseur 80 µm).

	H_{it} (MPa)	H_v	E_{it} (GPa)	F_m (mN)	h_m (µm)	S (mN/µm)	$\Delta h_{plateau}$ (µm)
$e = 15 \mu\text{m}$	$167,5 \pm 6,8$	$15,83 \pm 0,64$	$4,50 \pm 0,14$	$34,77 \pm 0,13$	$3,19 \pm 0,06$	$92,4 \pm 2,6$	$0,23 \pm 0,01$
$e = 80 \mu\text{m}$	$162,8 \pm 5,5$	$15,38 \pm 0,52$	$3,10 \pm 0,16$	$34,99 \pm 0,31$	$3,37 \pm 0,06$	$64,8 \pm 3,1$	$0,23 \pm 0,01$

TABLEAU 2 – Principaux paramètres extraits des courbes d'indentation par le modèle d'Oliver et Pharr.

Afin de prendre en compte les effets de la viscosité sur la mesure par indentation, certains auteurs ont proposé des améliorations au modèle d'Oliver et Pharr. Ainsi, Feng et Ngan [5,13] ont montré que la raideur élastique S devait être corrigée afin d'éliminer l'effet du fluage dans le traitement des courbes selon l'équation (1):

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S} - \frac{\dot{h}_h}{\dot{F}_u} \quad (1)$$

où S est la pente de la courbe $F-h$ mesurée au début de la décharge, \dot{h}_h est la vitesse d'enfoncement de l'indenteur à la fin du maintien de la charge (juste avant la décharge) et \dot{F}_u est la vitesse de décharge (ici imposée à l'aide de l'appareil). Ce modèle permet ici de déterminer un module d'Young de l'ordre de

3950 MPa et 2820 MPa respectivement pour les épaisseurs 15 et 80 μm . De leur côté, Chiquot et Mercier [14] ont proposé d'évaluer la constante de temps τ caractéristique du comportement visqueux à l'aide d'un modèle rhéologique décrivant le fluage pendant le maintien de la charge :

$$h(t) - h_0 = \frac{F_{\max}}{26,43 \cdot C \cdot h_0} \left[\frac{1}{E_r} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right] \quad (2)$$

où h_0 est la profondeur de pénétration au début du plateau de maintien de la charge, C est le coefficient de proportionnalité proposé par Tabor [15] et E_r le module d'Young réduit. Cette méthode permet, sur nos expériences, de déterminer un temps τ caractéristique du comportement visqueux de l'ordre de 10 s.

3.3 Comparaisons entre la simulation et l'expérimentation de l'indentation

La simulation a été réalisée pour différentes valeurs de E_e , E_v et τ . Toutes les simulations numériques montrent que le modèle viscoélastique, que nous avons retenu, conduit à un comportement de type *sink in* lors de l'indentation (non représenté ici). Les résultats de D.M.A. à 1 Hz et une température de 22 °C ont été utilisés, pour réaliser une première simulation, avec les valeurs suivantes : $E_e = 2300$ MPa, $E_v = 150$ MPa et $\tau = 1$ s (jeu 1). Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 5b. Cette simulation n'apparaît pas du tout adaptée pour modéliser la courbe expérimentale moyenne. En effet, le module élastique apparaît comme trop élevé et la proportion de module visqueux et le temps caractéristique ne sont pas adaptés pour faire apparaître le plateau observé lors du maintien de la charge.

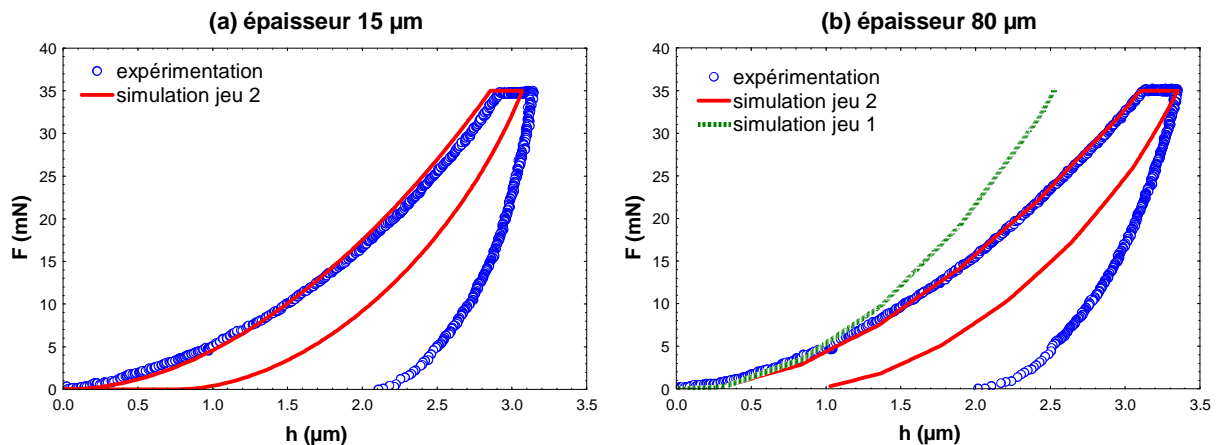


FIG. 5 – Comparaison des résultats expérimentaux et des simulations.

Ces résultats étaient prévisibles car l'essai de D.M.A. ne nous a pas permis de déterminer la constante de temps de notre modèle. Le modèle de Chicot indique que cette constante de temps caractéristique du comportement visqueux de la couche était de l'ordre de 10 s. L'essai de D.M.A. qui pourrait permettre d'identifier les composantes viscoélastiques du matériau doit être réalisé à 0,1 Hz. L'essai n'a pas été effectué car cette fréquence correspond à la limite de fonctionnement de l'appareil. Une manière d'obtenir des résultats à ces fréquences serait d'utiliser le principe d'équivalence temps/température décrits par les lois d'Arrhénius et de Williams-Landel-Ferry.

Des simulations faisant intervenir le temps caractéristique de 10 s ont permis d'identifier, par méthode inverse, des valeurs de E_e et E_v afin de reproduire au mieux la charge et le plateau de l'indentation pour l'épaisseur 80 μm . Les valeurs ainsi obtenues sont $E_e = 1250$ MPa et $E_v = 500$ MPa (jeu 2). La décharge n'est cependant pas du tout corrélée avec l'expérimentation et, même en faisant varier τ pour les valeurs de modules considérées, la décharge ne peut pas être mieux décrite. La courbe de charge reste bornée entre 2 courbes extrêmes correspondant à des matériaux purement élastiques de module $E_e + E_v$ et E_e . Le modèle viscoélastique que nous avons retenu en première approche montre alors ses limites. Cependant, la simulation effectuée sur la couche de 15 μm à l'aide des paramètres viscoélastiques identifiés précédemment permet de bien décrire la charge et le plateau de fluage. De plus, cette simulation permet de rendre compte du confinement de la couche sous l'indenteur qui se traduit par un doublement du niveau de la contrainte à une profondeur de 15 μm entre les épaisseurs 80 et 15 μm . Les valeurs de module d'Young et de dureté mesurées par indentation sont donc logiquement surévaluées pour $e = 15$ μm . Cependant, le module identifié par la simulation reste très inférieur à la valeur expérimentale déterminée par le modèle de Feng et Ngan.

4 Conclusions et perspectives

Des essais de D.M.A. et d'indentation ont été menés pour caractériser les propriétés mécaniques de vernis photopolymères et confrontés aux moyens de simulations numériques par éléments finis. Une seule mesure de D.M.A. en balayage température n'est pas suffisante pour identifier le comportement. Des essais complémentaires à d'autres fréquences devraient permettre de mesurer les propriétés viscoélastiques en dehors des gammes de fréquences permises par l'appareil en utilisant le principe d'équivalence temps-température. L'essai d'indentation apparaît mieux adapté pour mesurer certaines propriétés mécaniques à conditions d'employer les modèles appropriés pour le traitement des courbes $F-h$. Nous avons utilisé la méthode de Feng et Ngan pour corriger le modèle d'Oliver et Pharr afin de tenir compte des effets visqueux dans la mesure du module d'Young. Le modèle de Chicot et Mercier nous a permis quant-à-lui d'évaluer la constante de temps de notre modèle rhéologique. Le modèle viscoélastique ainsi identifié ne permet pas de simuler les essais d'indentation de manière satisfaisante. Une approche par méthode inverse nous a permis d'identifier les paramètres de notre modèle afin de décrire correctement la courbe d'indentation de l'échantillon d'épaisseur 80 μm pendant la charge et le plateau de fluage. Le modèle permet de mettre en évidence l'effet du confinement du vernis sous l'indenteur pour le vernis de faible épaisseur. La courbe de décharge n'a pu être simulée de manière satisfaisante. Nous envisageons d'identifier un modèle visco-élasto-plastique afin d'introduire une déformation irréversible dans le modèle, ce qui permettra de décrire l'essai d'indentation complet.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Myriam Brosse pour son implication lors des essais d'indentation.

Références

- [1] Fouassier J.P., Photochemistry and UV Curing: New Trends, Research Signpost, 2006.
- [2] Davidson R.S., Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing, SITA Technology Limited, 1999.
- [3] Carroy P., Decker C., Dowling J.P., Pappas P., Monroe B., Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, PKT Oldring, John Wiley and Sons & SITA Technology Limited, 1997.
- [4] Anand L., Ames N.M., On modeling the micro-indentation response of an amorphous polymer, *Int.J.Plast.*, 22, 1123-1170, 2006.
- [5] Ngan A.H.W., Wang H.T., Tang B., Sze K.Y., Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation, *Int.J.Solids Struct.*, 42, 1831-1846, 2005.
- [6] Bucaille J.L., Stauss S., Felder E., Michler J., Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters, *Acta Mater.*, 51, 1663-1678, 2003.
- [7] Kermouche G., Loubet J.L., Bergheau J.M., Cone indentation of time-dependent materials: The effects of the indentation strain rate, *Mech.Mater.*, 39, 24-38, 2007.
- [8] Antunes J.M., Fernandes J.V., Menezes L.F., Chaparro B.M., A new approach for reverse analyses in depth-sensing indentation using numerical simulation, *Acta Mater.*, 55, 69-81, 2007.
- [9] Ovaert T.C., Kim B.R., Wang J., Multi-parameter models of the viscoelastic/plastic mechanical properties of coatings via combined nanoindentation and non-linear finite element modeling, *Prog.Org.Coat.*, 47, 312-323, 2003.
- [10] Cheng Y.T., Cheng C.M., Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements, *Mater.Sci.Eng.R*, 44, 91-149, 2004.
- [11] Kermouche G., Loubet J.L., Bergheau J.M., Extraction of stress-strain curves of elastic-viscoplastic solids using conical/pyramidal indentation testing with application to polymers, *Mech.Mater.*, 40, 271-283, 2008.
- [12] Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J.Mater.Res.*, 7, 1564-1583, 1992.
- [13] Tang B., Ngan A.H.W., Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials, *J.Mater.Res.*, 18, 1141-1148, 2003.
- [14] Chicot D., Mercier D., Improvement in depth-sensing indentation to calculate the universal hardness on the entire loading curve, *Mech.Mater.*, 40, 171-182, 2008.
- [15] Tabor D., The hardness of Metals, Oxford University Press, 1951.