

Rayure de Polymère et Polymère anti rayure

Christian GAUTHIER



**Institut Charles Sadron CNRS-UPR22
23 rue du Loess
F-67034 Strasbourg Cedex 2**



Plan

- 1. Introduction : problématique, base de mécanique, et énoncé scientifique du pb
- 2. Comportement surfacique des surfaces de polymères nus
- 3. Mode d'action d'un vernis AR
- 4. Mécanismes de ruine d'un vernis AR

Conclusions et marge de progression

1. Introduction : Problématique

- Films, couches minces, vernis recouvrent les surfaces de tous les matériaux
- La rayure est une altération
 - Esthétique (brillance, couleur, blanchiment)
 - Fonctionnelle (transparence, protection)
- Les diamètres des contacts compris entre 1 µm et 100 µm
- Les épaisseurs des films 10nm et quelques 100µm.
- Les propriétés mécaniques de ces matériaux pas toujours connues



Pas une rayure mais un « emboutissage »



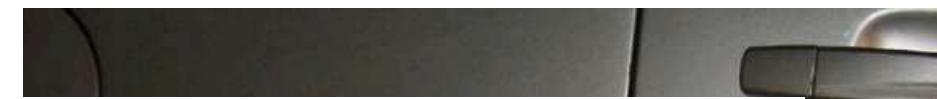
Risque majeur pour peinture



Pas aussi sensible à la rayure qu'il n'y parait



Rayure versus esthétique



Toucher / frotter sans rayer



Rayure versus surfaces fonctionnelles



1. Introduction : réponse industrielle

Structure du verre traité

Pourquoi cela marche ?
Que faire pour améliorer la performance ?

The diagram illustrates the cross-section of a treated glass. It shows a base layer of colorants, followed by a primaire d'adhésion layer, a primaire layer, a thick blue layer labeled 'Vernis anti-rayures (~3-4 μm)', an 'Anti-reflets' layer, a 'TOP COAT' layer, and finally an 'anti-salissures' layer at the top, which is described as being a few nanometers thick.

Fonction des différentes couches

Anti-salissures
(quelques nm)

Vernis anti-rayures
(~3-4 μm)

Résistance à l'impact (1μm)
Primaire d'adhésion (1μm)

colorants

1. Introduction : essai structure ou matériau

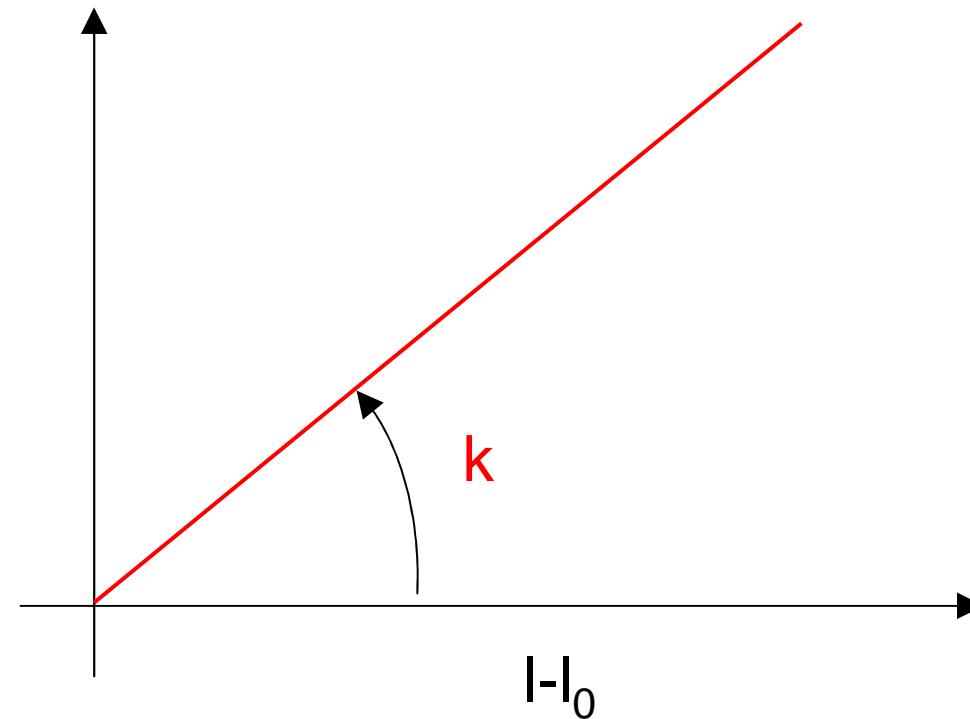
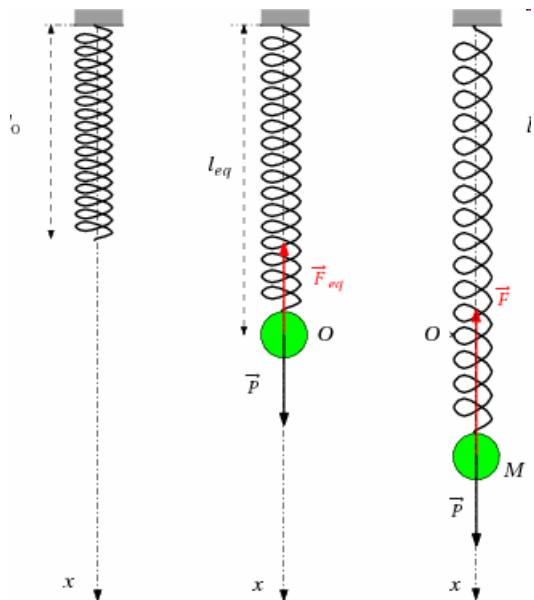
Notion de mécanique.....

Un essai de mécanique des structures mesure une raideur,
analyse une fréquence propre ...



1. Introduction : essai matériau ?

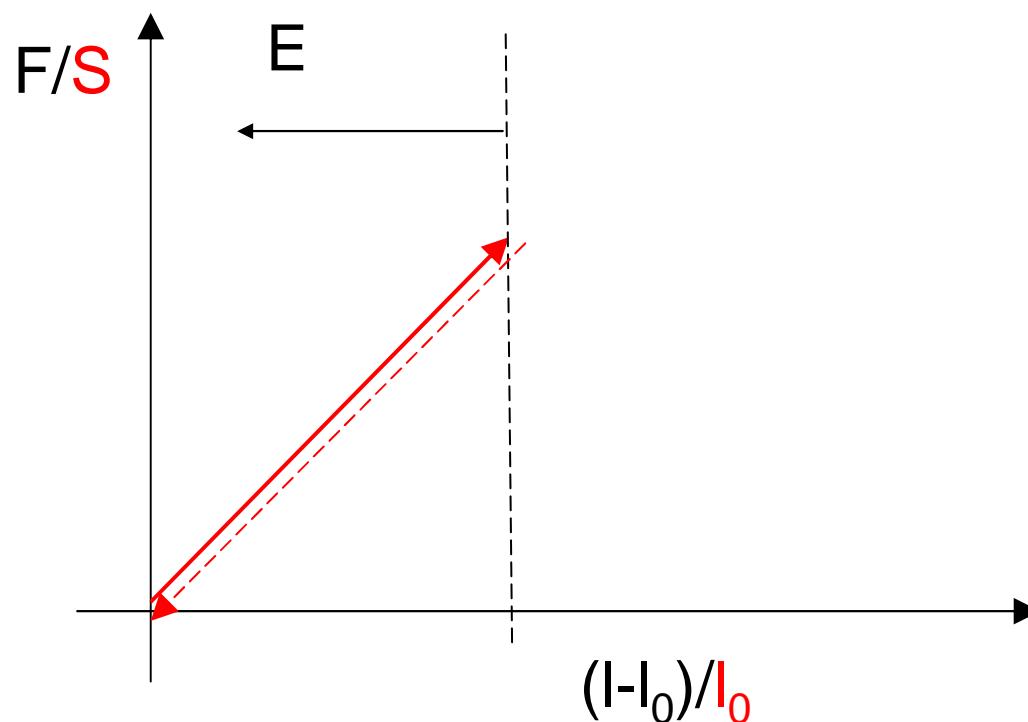
Notion de mécanique.....



k : fonction des propriétés du matériau, du diamètre d'enroulement des spires, du diamètre du fil.... donc d'éléments géométriques et de grandeurs matériaus

1. Introduction : essai matériau ?

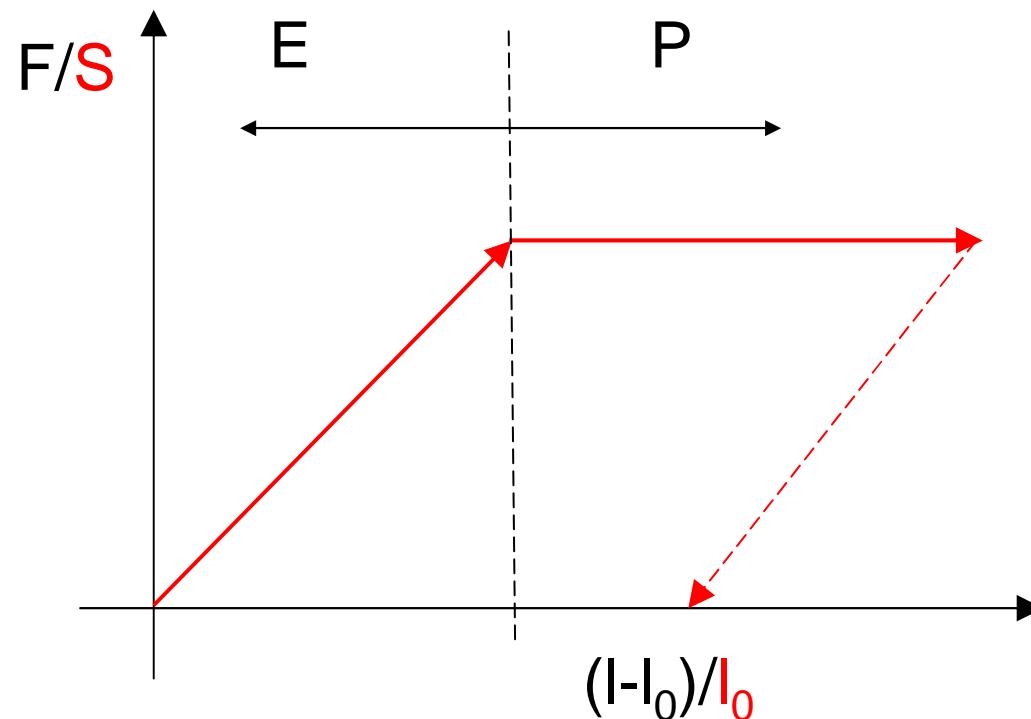
En mécanique des matériaux, on cherche à identifier la relation contrainte (Pa) versus déformation (-)



Besoin de la décharge pour interpréter le chargement

1. Introduction : essai matériau ?

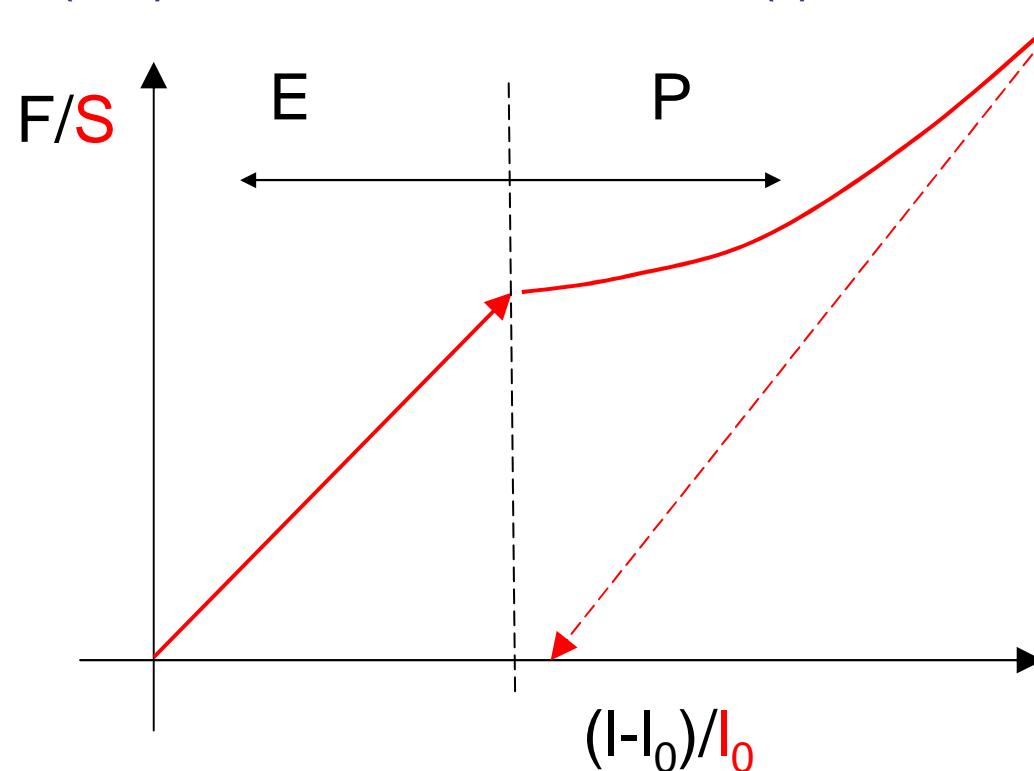
En mécanique des matériaux, on cherche à identifier la relation contrainte (Pa) versus déformation (-)



Besoin de la décharge pour interpréter le chargement

1. Introduction : essai matériau ?

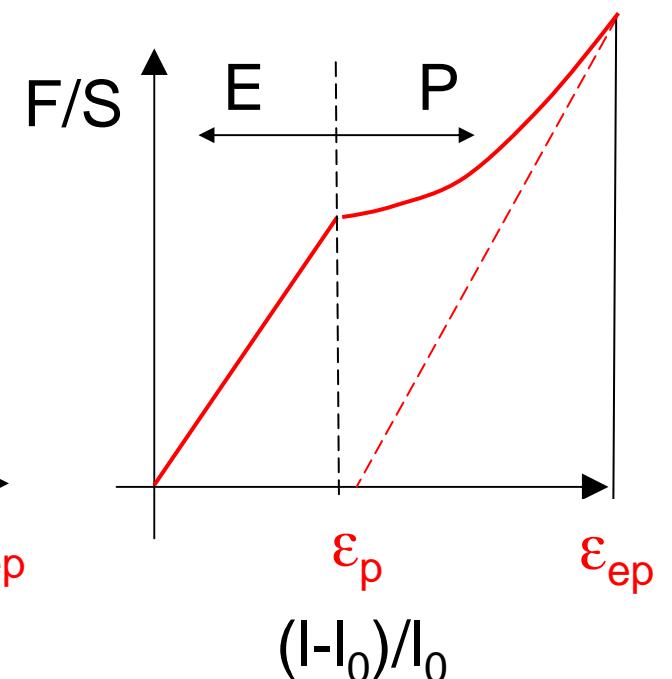
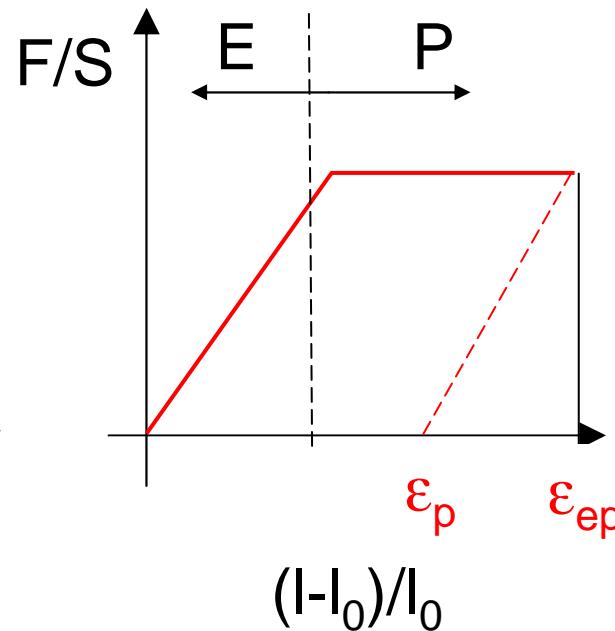
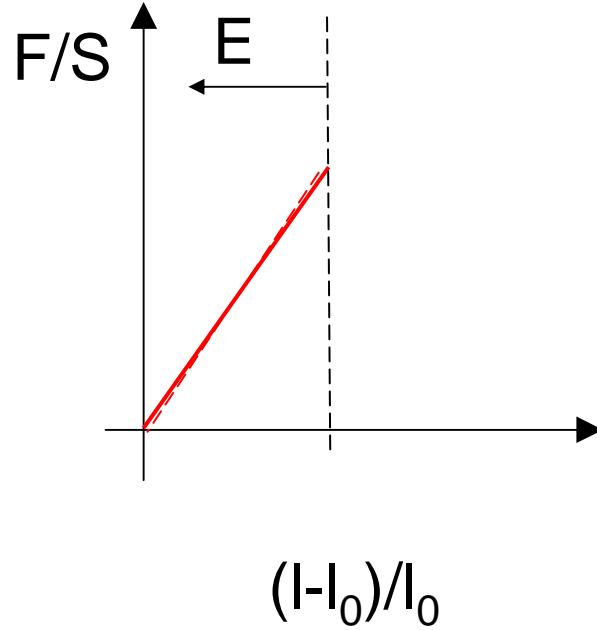
En mécanique des matériaux, on cherche à identifier la relation contrainte (Pa) versus déformation (-)



Besoin de la décharge pour interpréter le chargement

1. Introduction : essai matériau ?

En mécanique des matériaux, on cherche à identifier la relation contrainte (Pa) versus déformation (-)



1. Introduction : problématique scientifique

Essai de rayure

Essai structure ?

ou

Essai matériau ?

Sollicitation surfacique ?

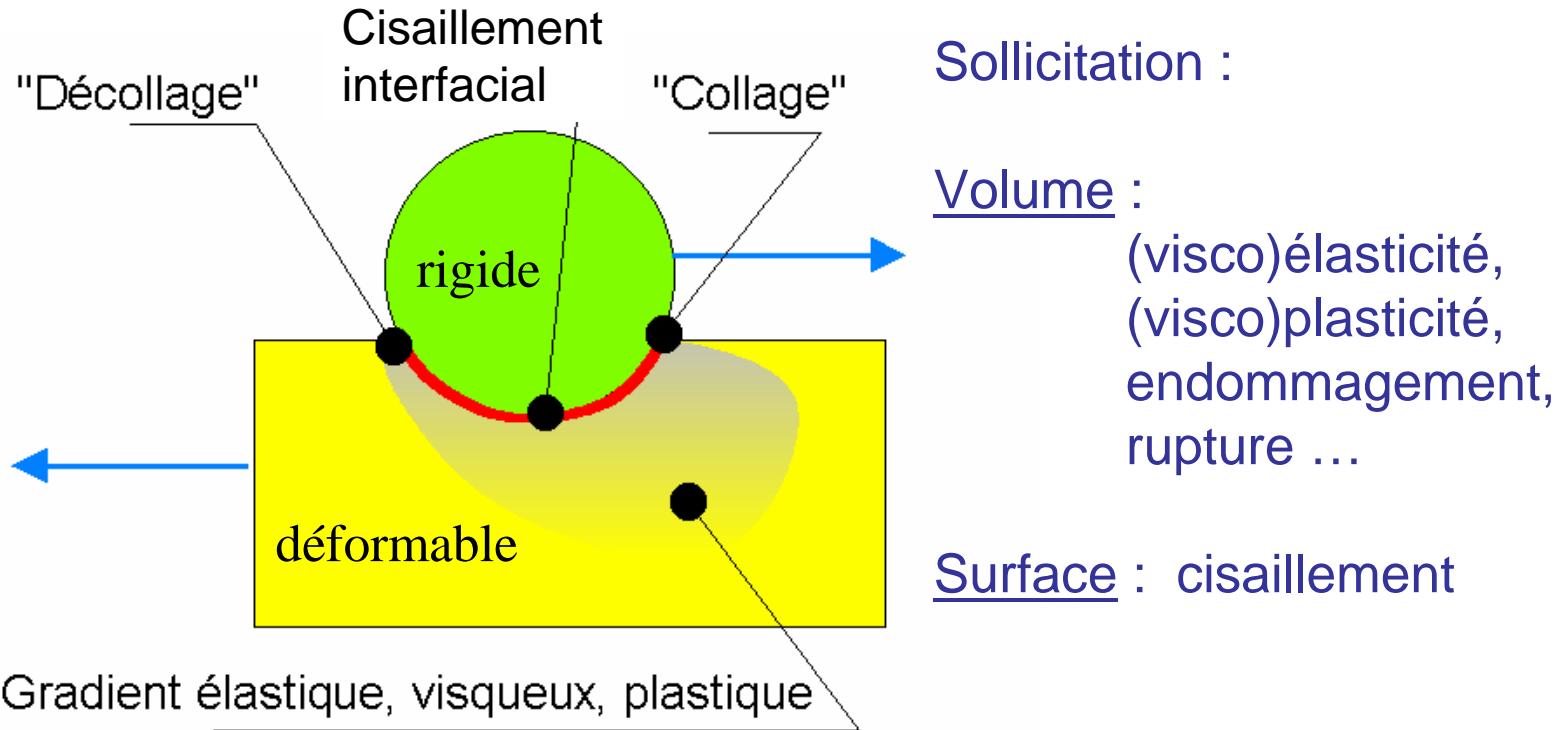
ou

Sollicitation volumique ?

Comment développer une bonne analyse en rayure ?

Peut-on / doit-on dissocier contact et sillon ?

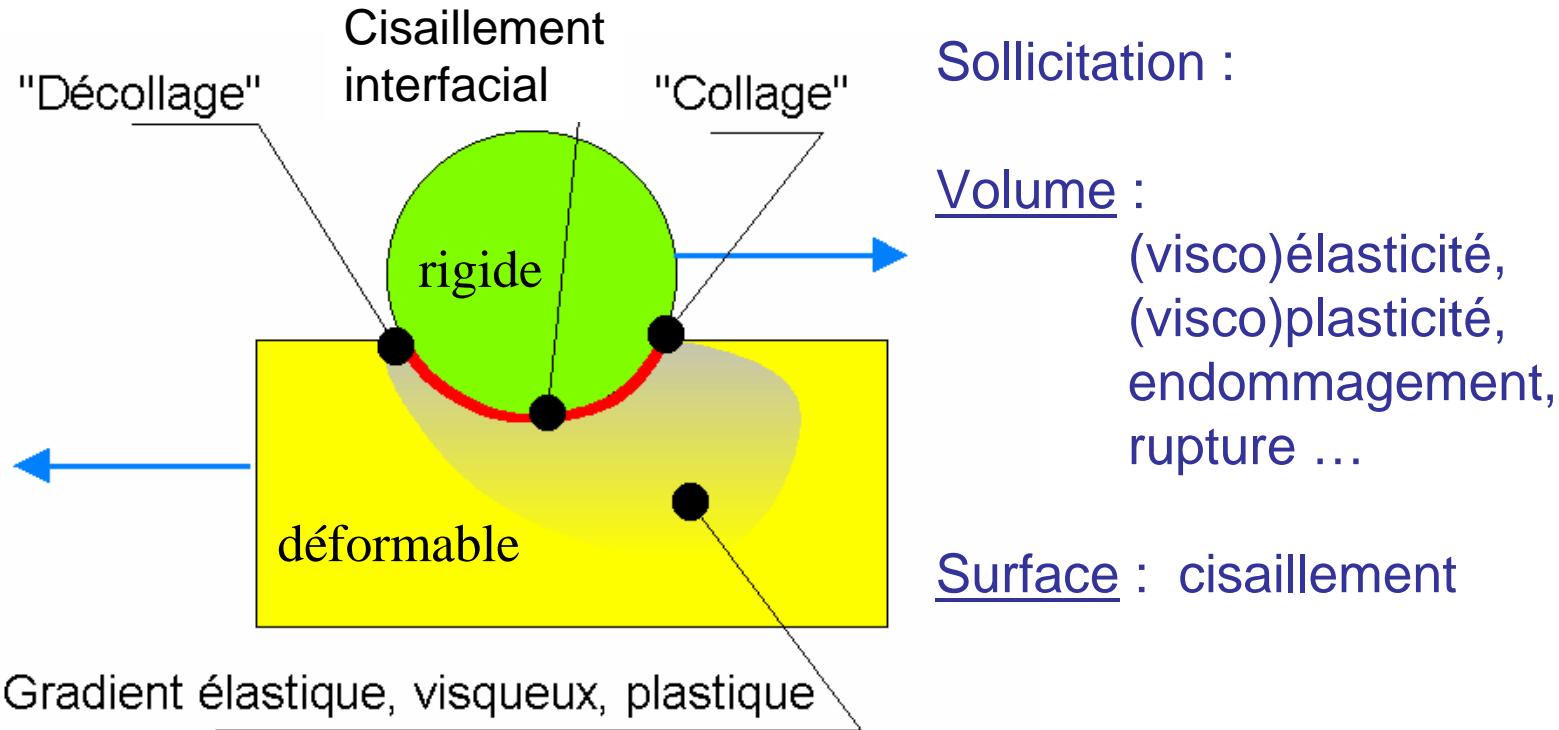
1. Introduction : problématique scientifique



Comment analyser le cisaillement interfacial (frottement), la déformation du contact, la plasticité et les mécanismes de rupture ?

Cas général : à partir d'une mesure de raideur (forces extérieures appliquées) et d'un modèle de contact.

1. Introduction : problématique scientifique

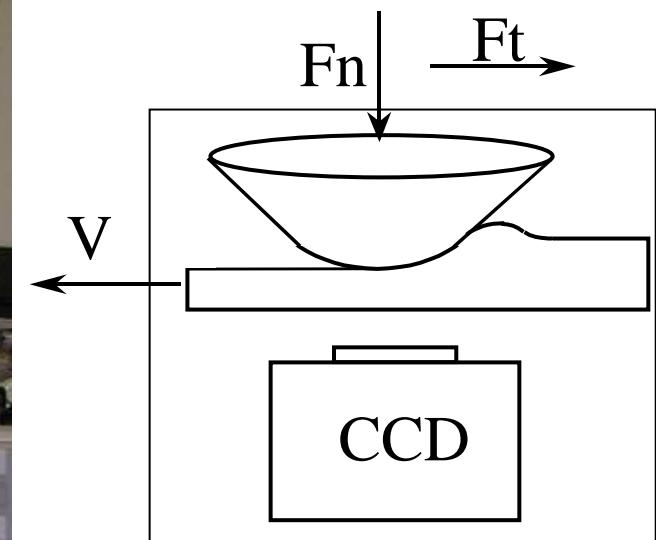
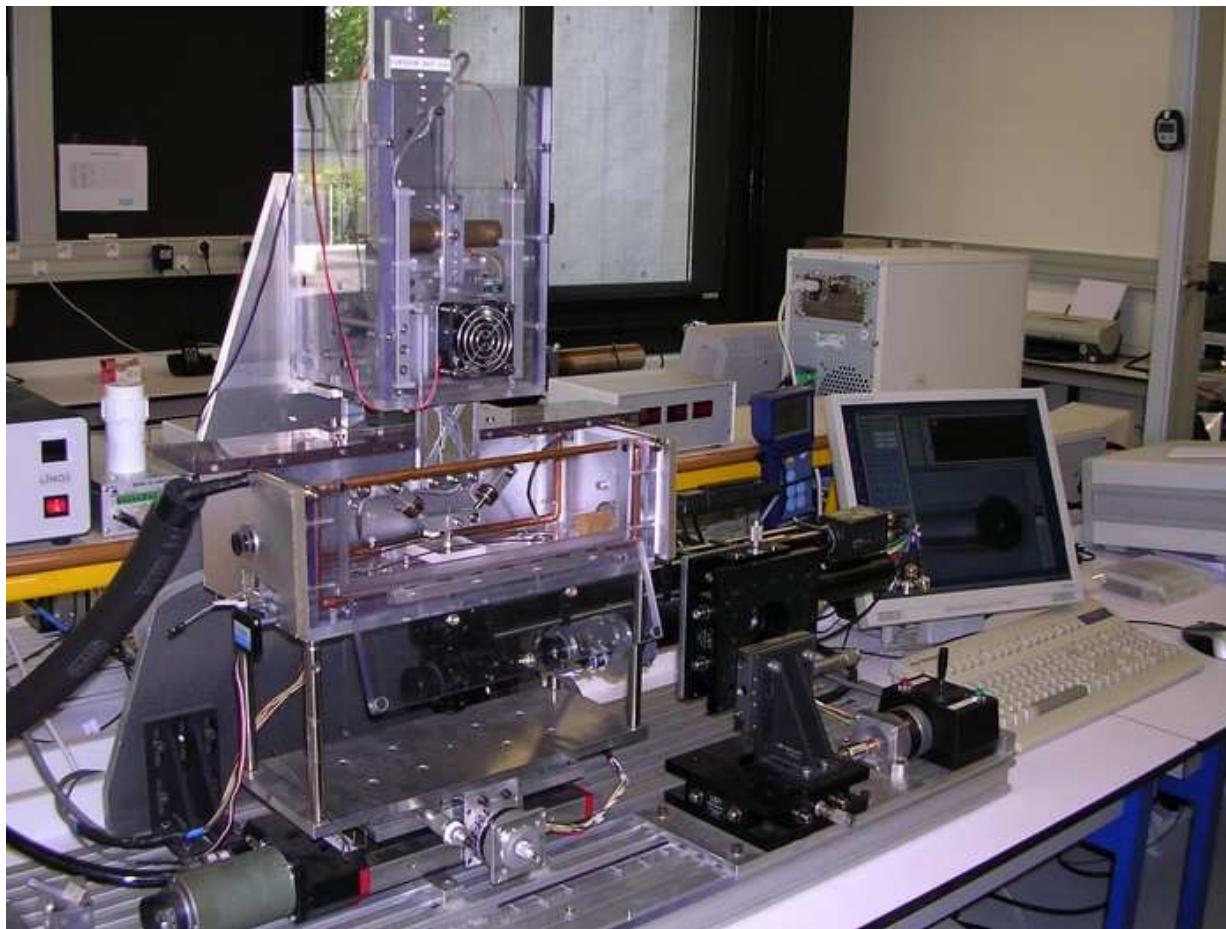


Comment analyser le cisaillement interfacial (frottement), la déformation du contact, la plasticité et les mécanismes de rupture ?

Approche ICS : contrôle de la taille de la pointe, et vision in situ du contact (pas modèle dépendant)

1. Introduction : principe des dispositifs exp.

Paramètres : géométrie pointe, température, vitesse, force normale
Mesures : force tangentielle, géométrie du contact, empreinte et sillon



- $F_n - F_t$: 0.01 à 35N
- R_{tip} : 10 μm – 50mm
- V_{tip} : 1 $\mu\text{m/s}$ à 10 mm/s
- T : -60°C à + 120 °C

1. Introduction : principe des dispositifs exp.

Géométrie pointe sphérique : ε pilotable

(Pour mémoire $\sigma = E\varepsilon$ réponse uniaxiale élastique avec $\varepsilon \approx \Delta l/l$)

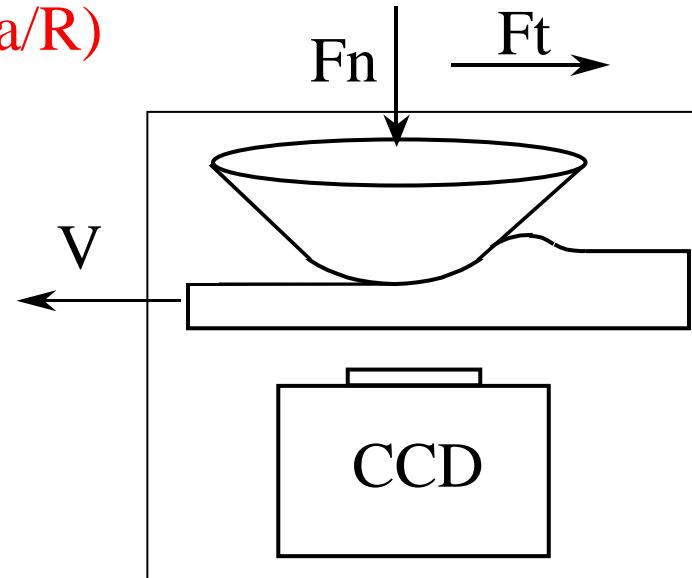
Contact élastique $p \propto E a/R$

Contact plastique $p/\sigma_y \propto \ln(E/\sigma_y a/R)$

Vitesse et Température

Essai micro : $h > 1\mu\text{m}$

Echelle optiquement intéressante

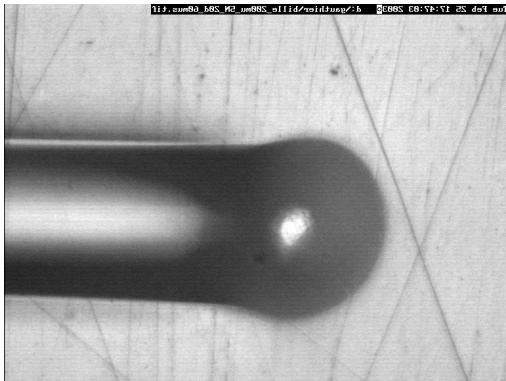


Pour tester les massifs ou les microstructures (adhérence vernis...)

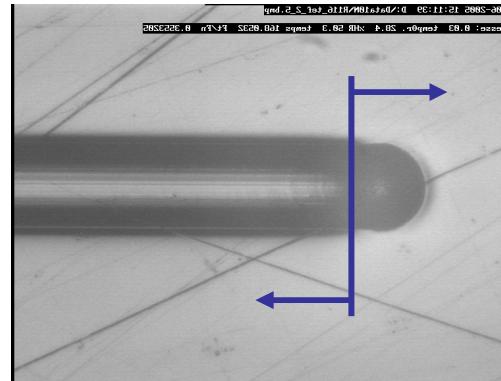
Et ne pas être modèle dépendant dans l'analyse des grandeurs moyennes

1. Introduction : contacts types.

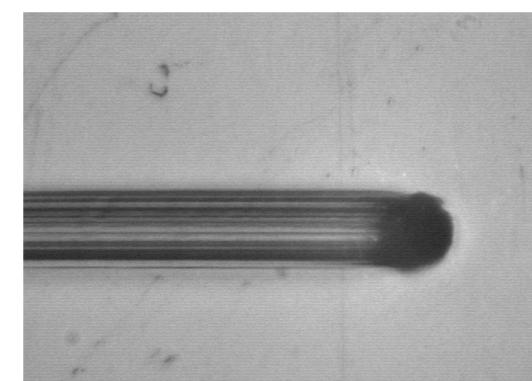
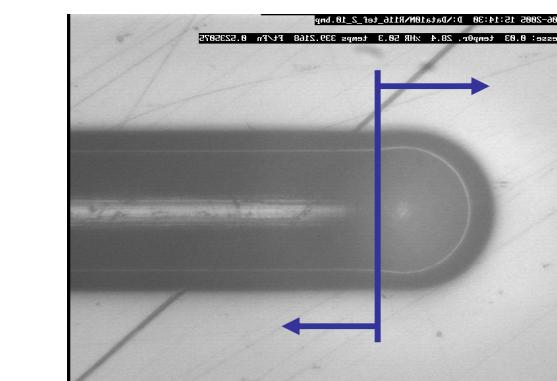
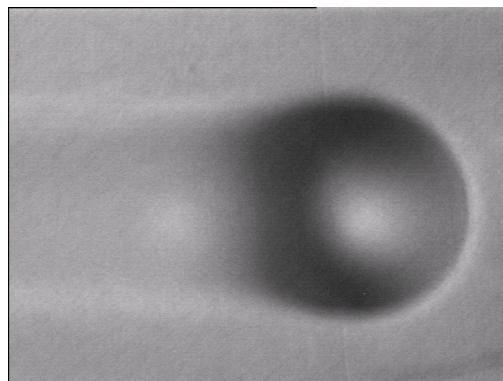
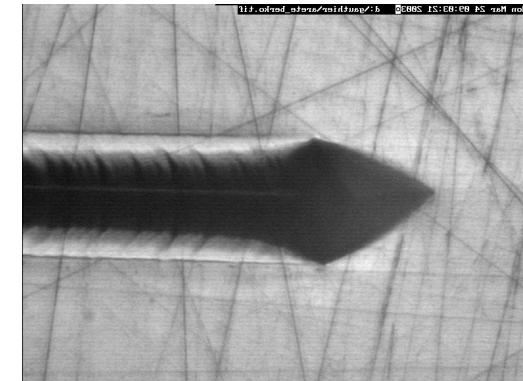
Sillon viscoélastique
a/R et μ faibles



Sillon plastique
a/R ou μ élevés,



Si singularité géométrique,
déformations locales
importantes



Dissocier contact / sillon

2. Essais sur surfaces nues : rayure

- Analyse en créneaux de déformations imposées (de forces normales)
- Analyse en vitesse et en température

Pour identifier la frontière entre contact élastique et contact plastique

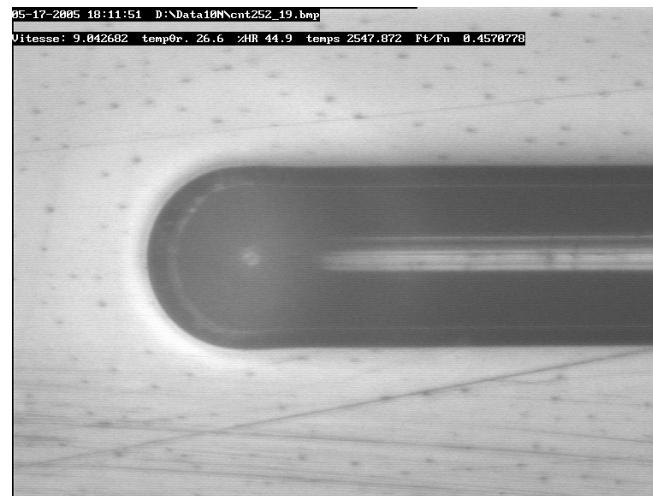
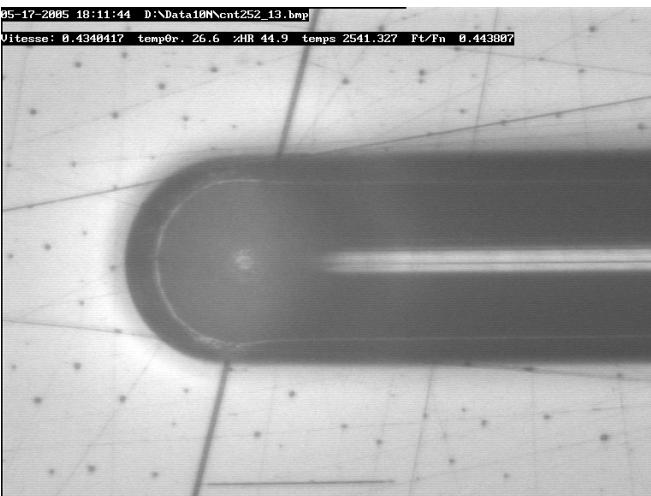
2. Essais sur surfaces nues

Balayage en V à T constante



R=116 µm
T=20°C

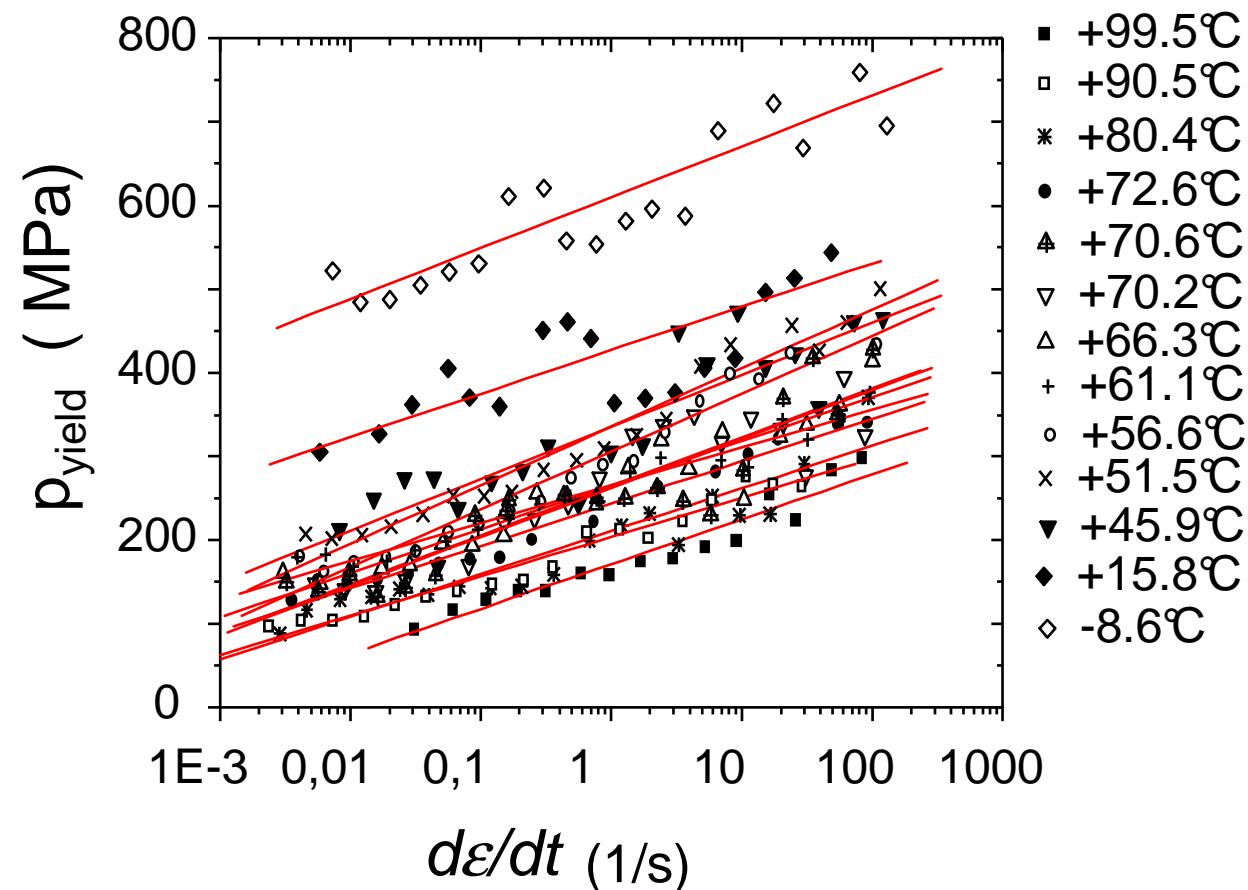
- PMMA
- Force normale constante
- Augmenter la vitesse diminue la largeur du sillon



2. Essais sur surfaces nues

- pression de contact
 $p_{yield} = F_n / \text{aire de contact}$

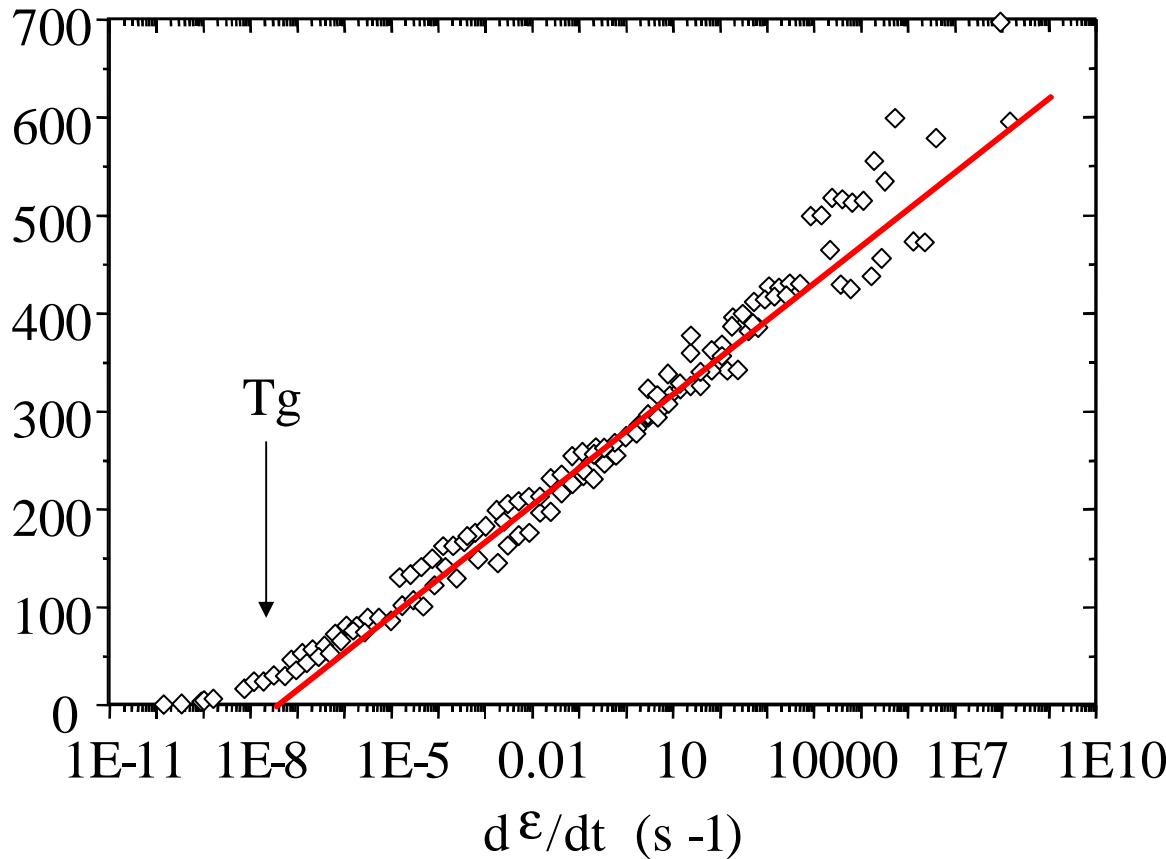
- vitesse de déformation
 $d\varepsilon/dt = V_{tip} / \text{rayon de contact}$



2. Essais sur surfaces nues

Pression moyenne de contact (MPa)

Courbe maîtresse de la pression de contact

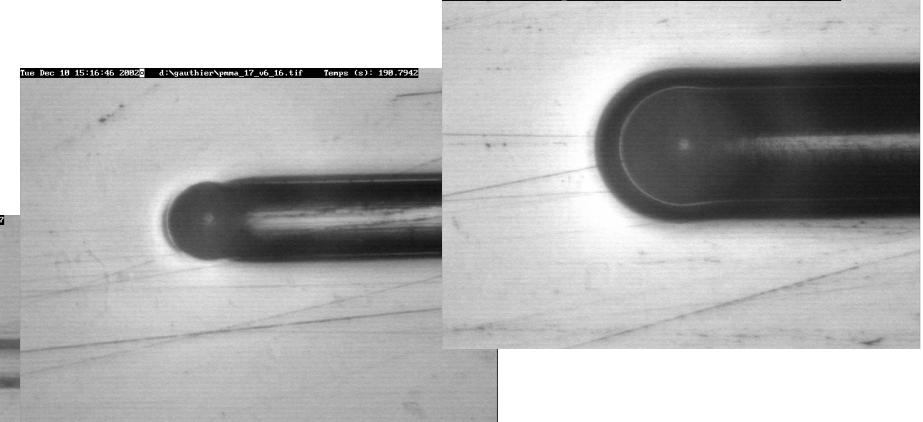
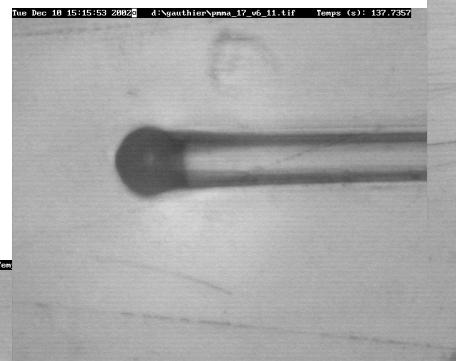
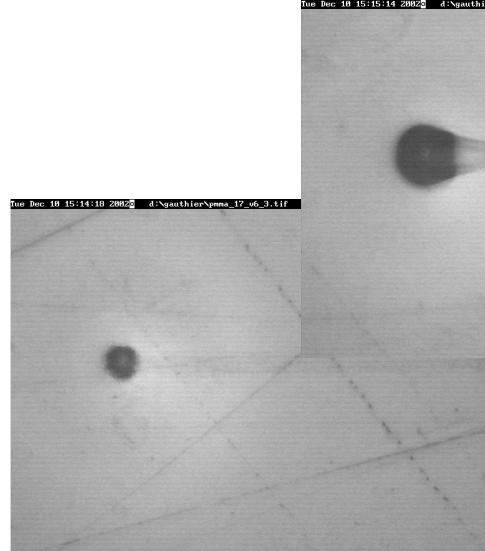


$$p \propto \sigma_y$$

Bon ordre de
grandeur pour
Ea et V^*

2. Essais sur surfaces nues

Evolution de la réponse en fonction de la déformation, V et T constantes



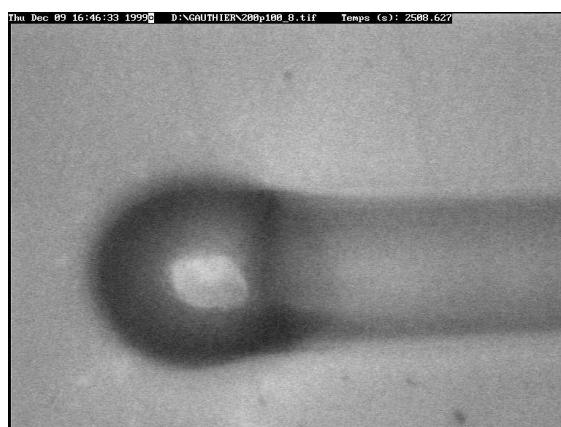
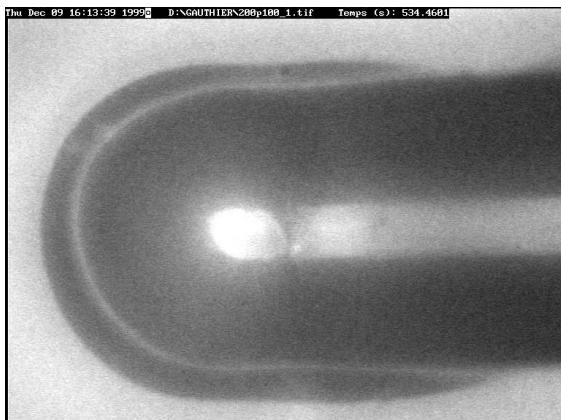
PMMA

- Bille 116 µm
- Force normale croissante
- Vitesse glissement constante
- Température ambiante

2. Essais sur surfaces nues

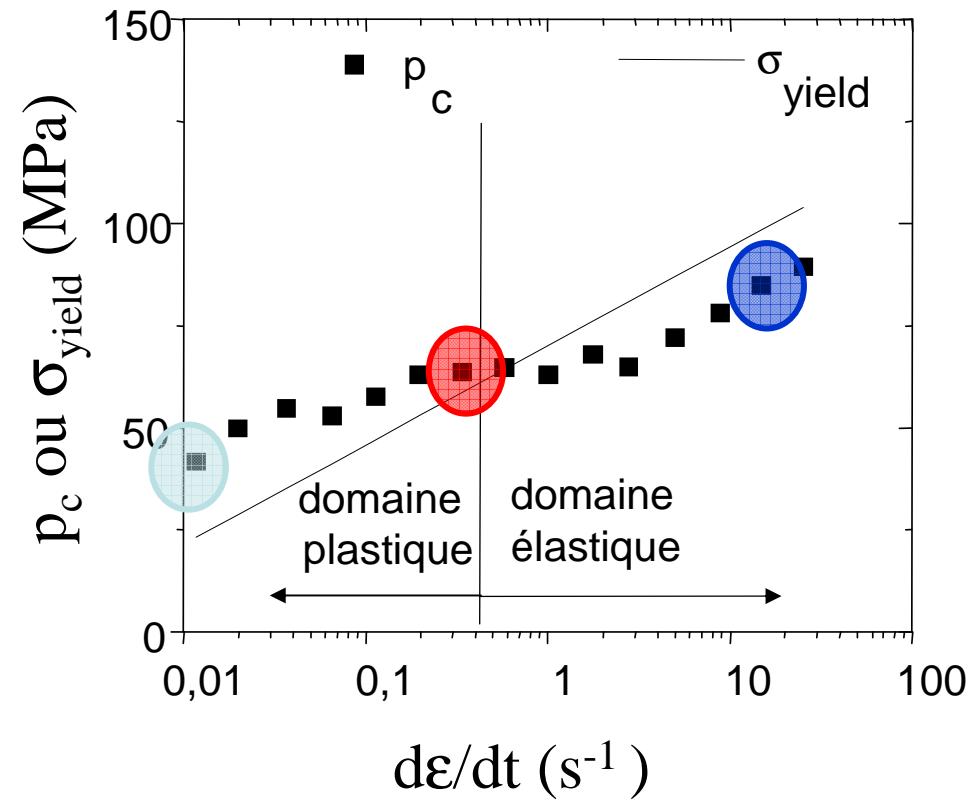
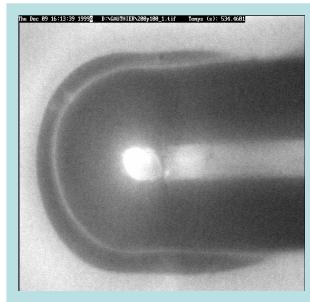
Transition de rayure à glissement Bille 200 µm T=100°C

- Charge normale constante
- Augmentation de la vitesse de glissement logarithmiquement.
- Rayon contact diminue => déformation diminue



2. Essais sur surfaces nues

Comparaison pression de contact/ σ_{yield}



$$p / \sigma_y \propto c(\varepsilon)$$

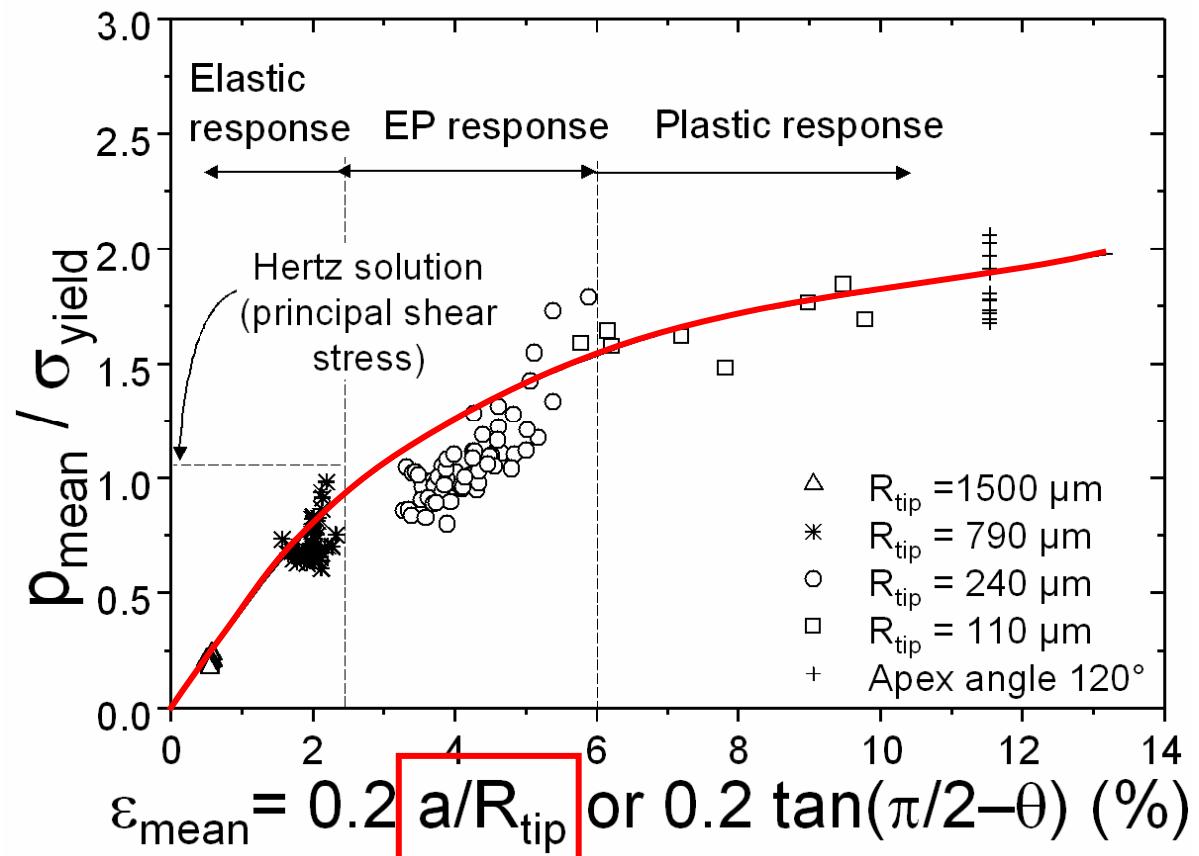
2. Essais sur surfaces nues

Courbe contrainte déformation en glissement-rayure.

- $\frac{p_c}{\sigma_{yield}}$ ne dépend pas de la vitesse ou de la température

$$\frac{p_c}{\sigma_{yield}} \approx C(\varepsilon)$$

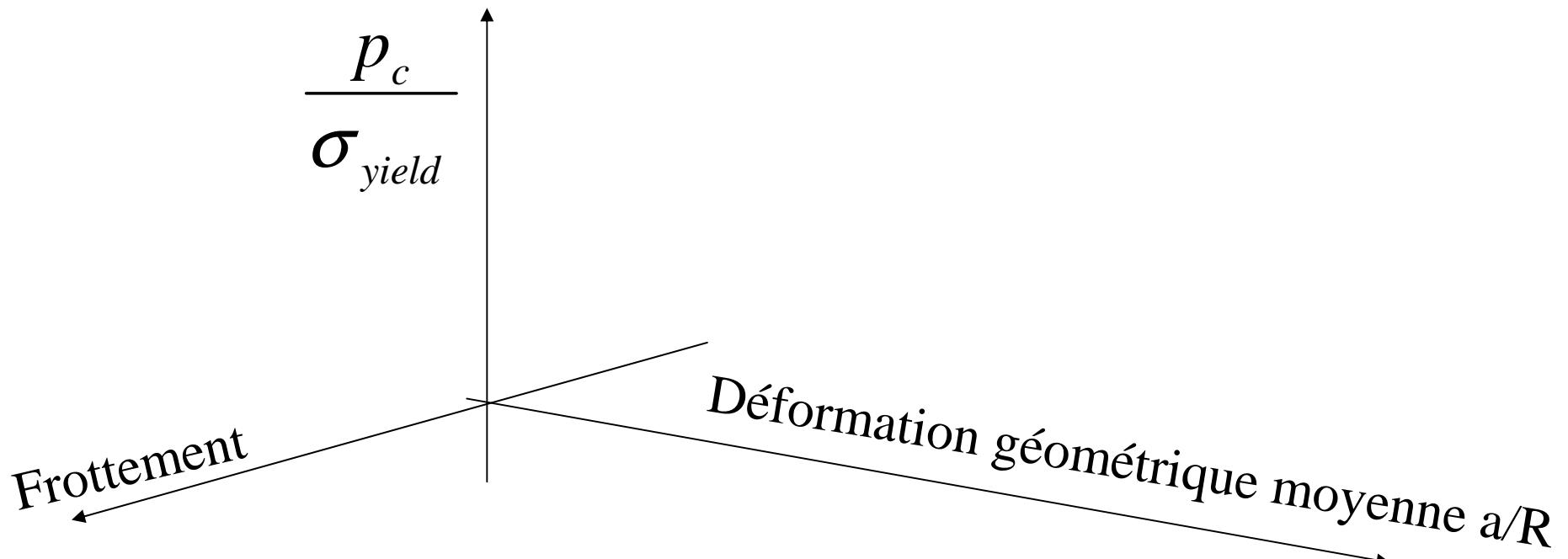
- 4 décades de vitesse
- 80° de température



2. Essais sur surfaces nues : conclusions

Analyse élastoplastique, en changeant rayon de pointe ou Fn,
à Vitesse et Température constantes

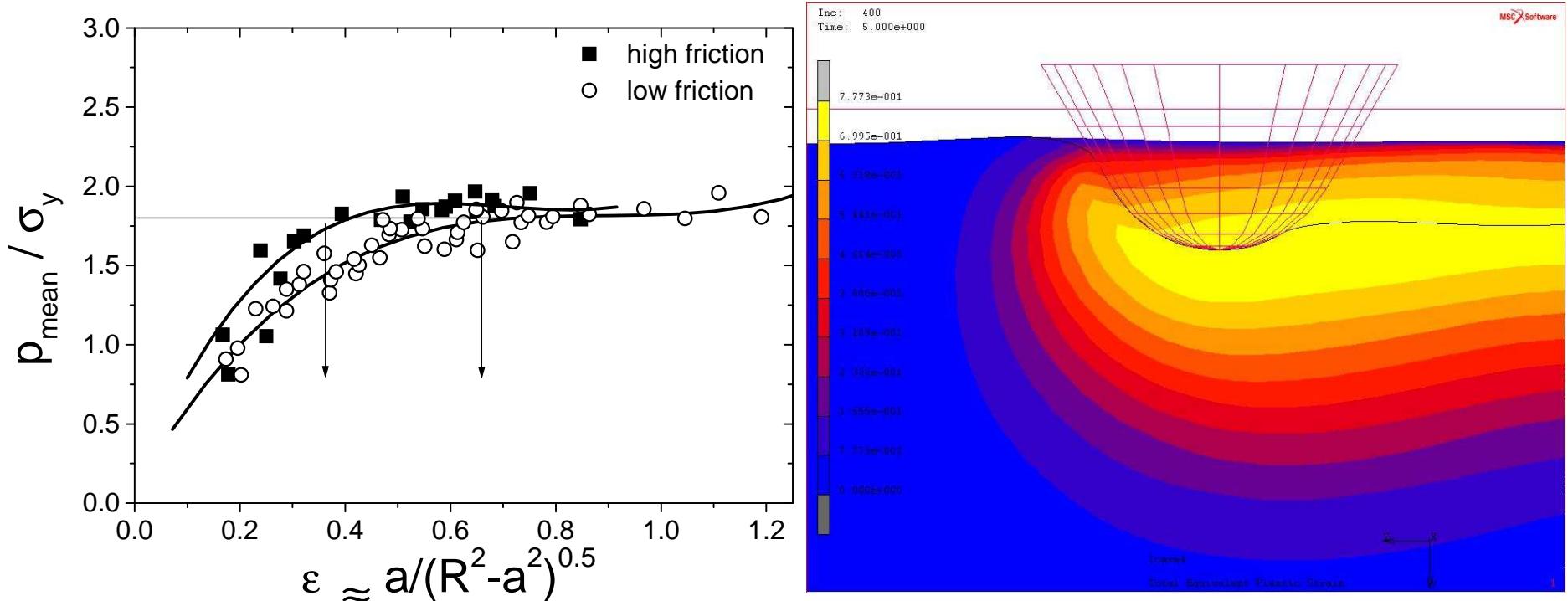
Analyse viscoplasticité, en pilotant vitesse ou température



Déformation représentative dans le contact sans frottement ?

2. Essais sur surfaces nues : enjeux

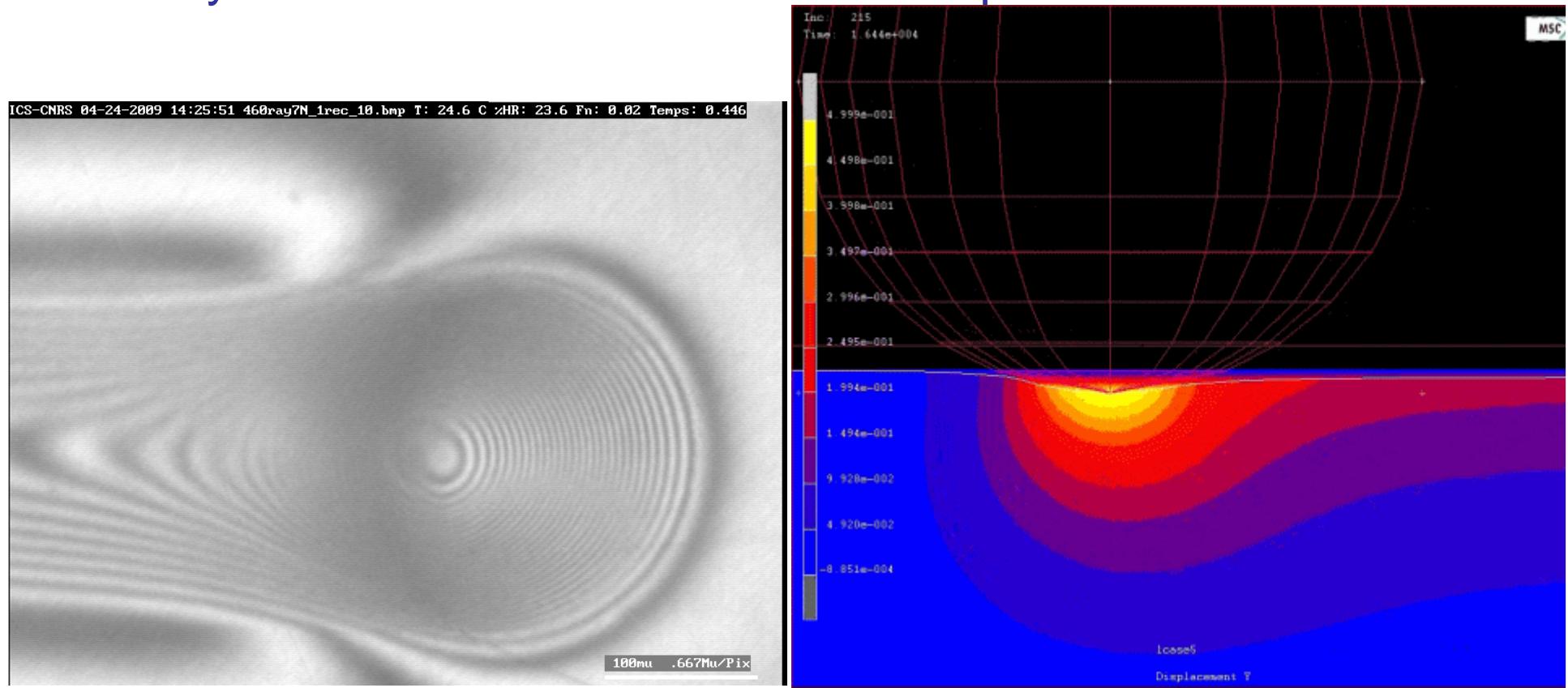
Essais avec deux niveaux de frottement (0.15 et 0.45)



Recours au numérique pour identifier une déformation rayure représentative (a/R , μ)

2. Essais sur surfaces nues : enjeux

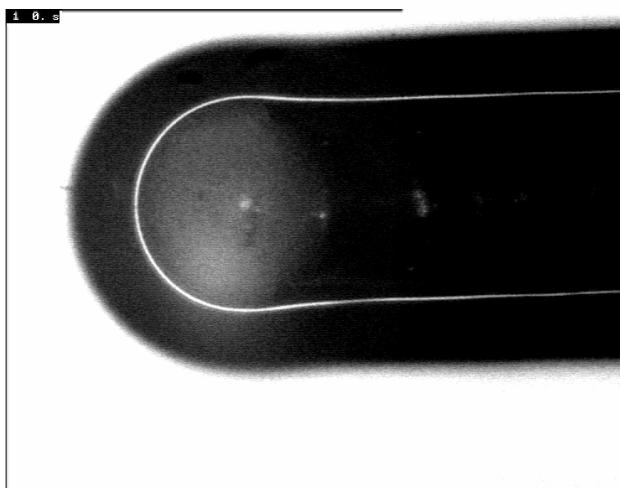
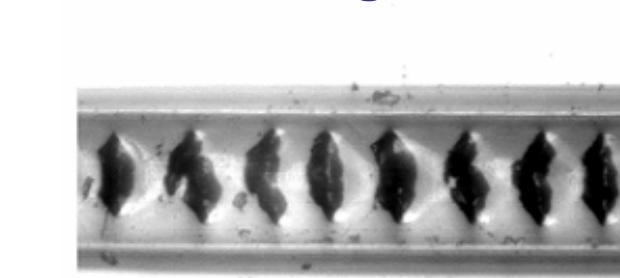
Analyse de la « cicatrisation » des empreintes et des sillons



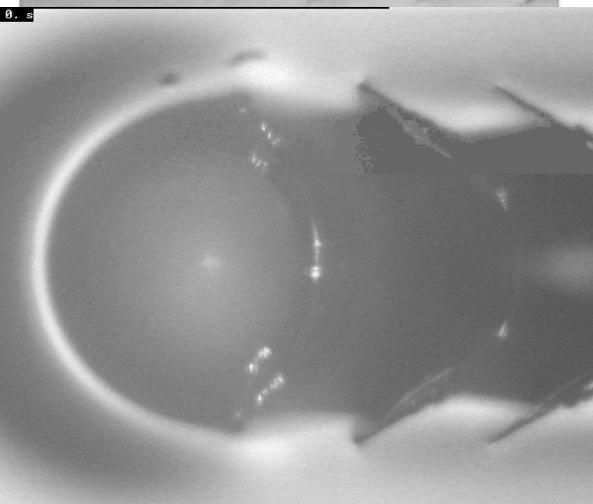
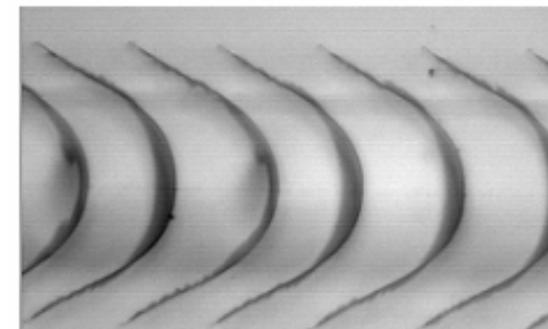
2. Essais sur surfaces nues : enjeux

Quelle condition pour rester ductile ?

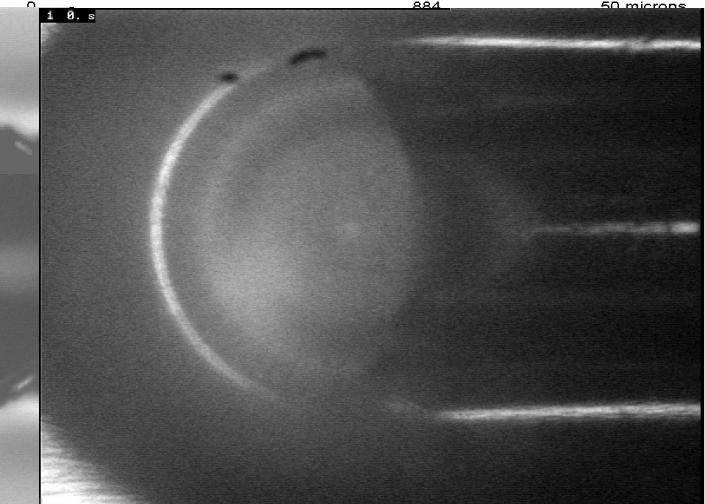
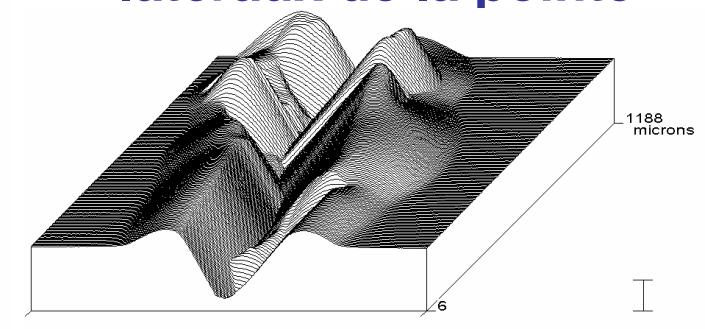
PMMA:
Crazing
perpendiculaire à la
direction de glissement



CR39:
Fissuration sur le bord
arrière du contact

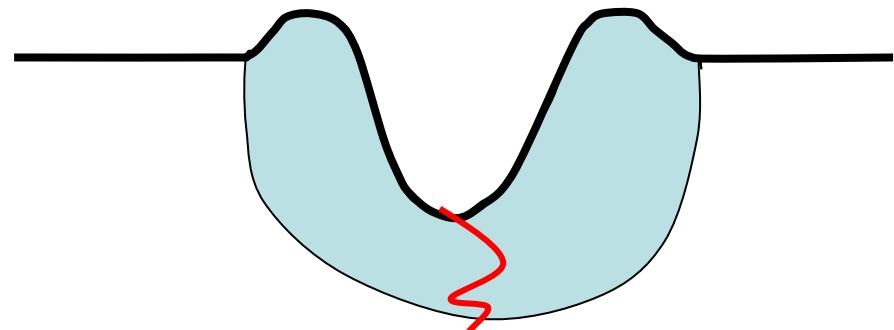


PC:
Bandes de cisaillement
entrant des déports
latéraux de la pointe

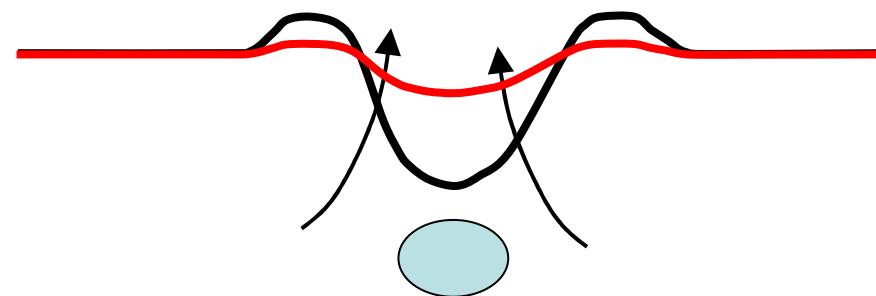


2. Essais sur surfaces nues : conclusions

« Cicatrisation » impossible si déformation plastique en surface et en volume ou si endommagement fragile



Recouvrance partielle du sillon si déformation plastique seulement en volume



Solution pour contrôler la plasticité en surface :

- diminuer le coefficient de friction
- rhéologie avec écrouissage
- utilisation d'un revêtement « élastique »

3. Vernis anti rayure : mode d'action

Augmenter la résistance à la rayure = augmenter la part élastique dans la réponse du contact glissant

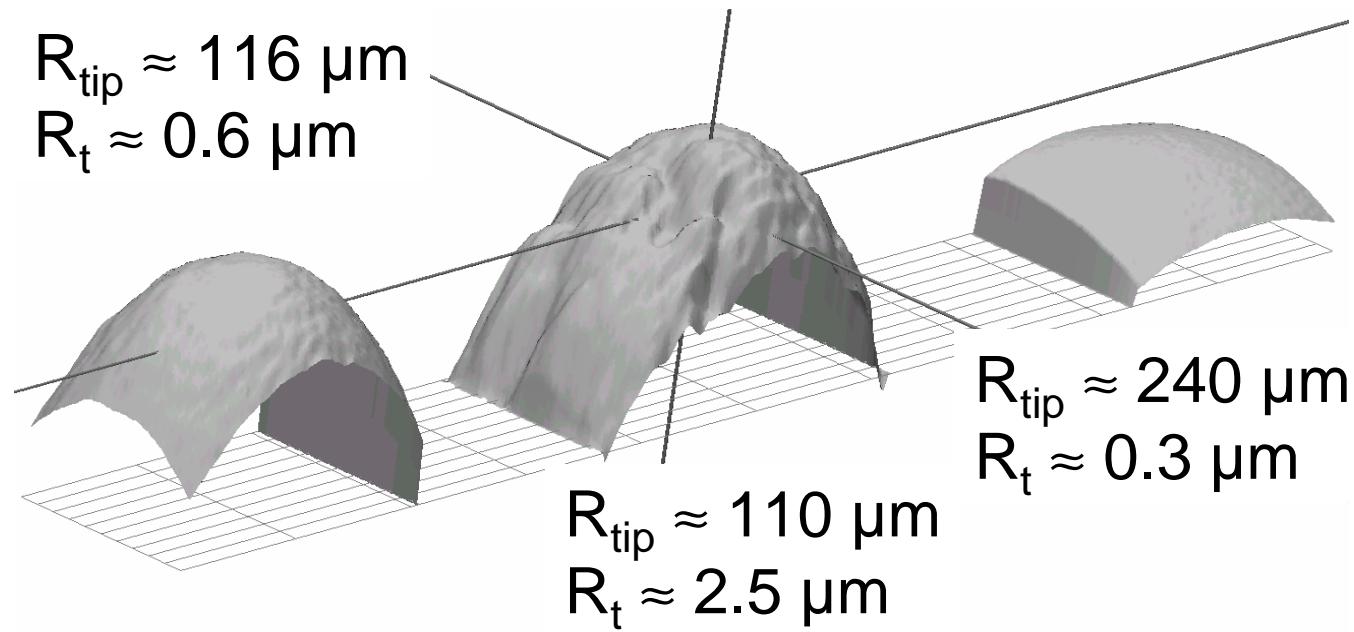
Mode d'action d'un vernis mince ?

Comment un vernis mince améliore le comportement à la rayure pour des contacts 10 à 100 fois plus grands que son épaisseur ?

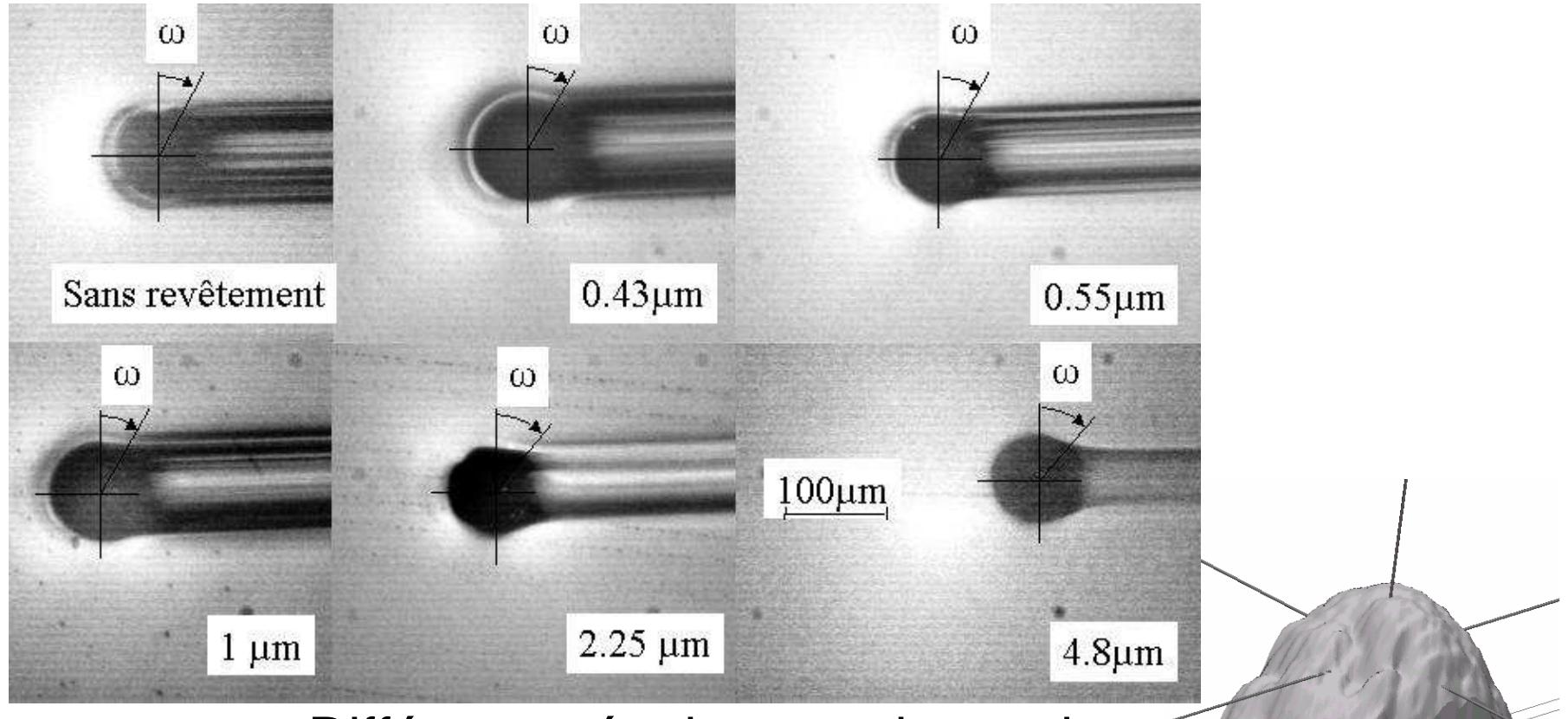
$ep \ll a$ et R_{tip}

3. Vernis anti rayure : mode d'action

Relation entre épaisseur du vernis et rugosité de la pointe ?

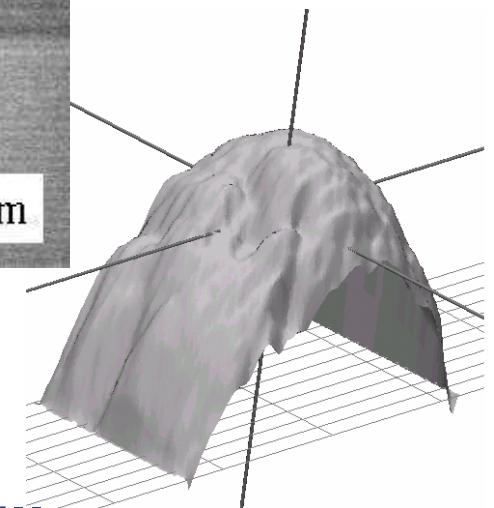


3. Vernis anti rayure : mode d'action



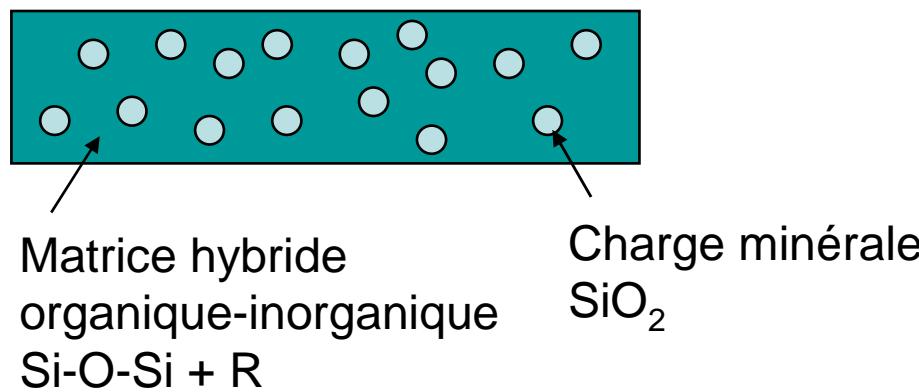
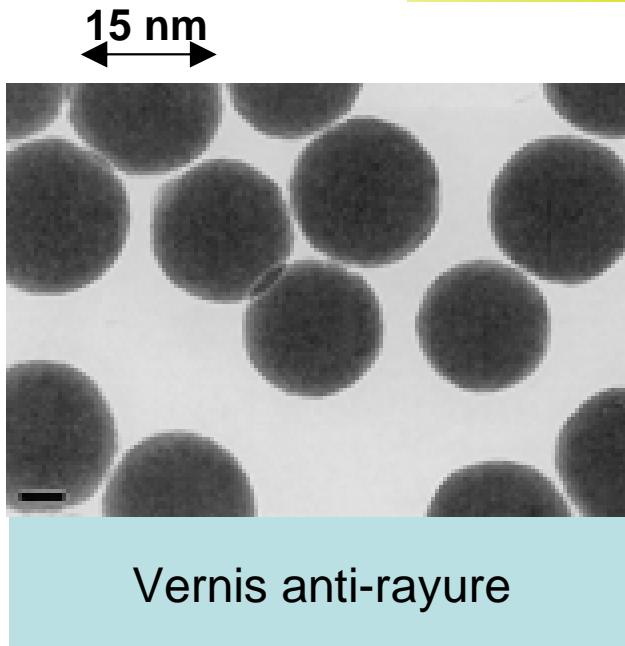
Différentes épaisseurs de vernis

Rayon de $110\mu\text{m}$ - $Rt=2.5\mu\text{m}$

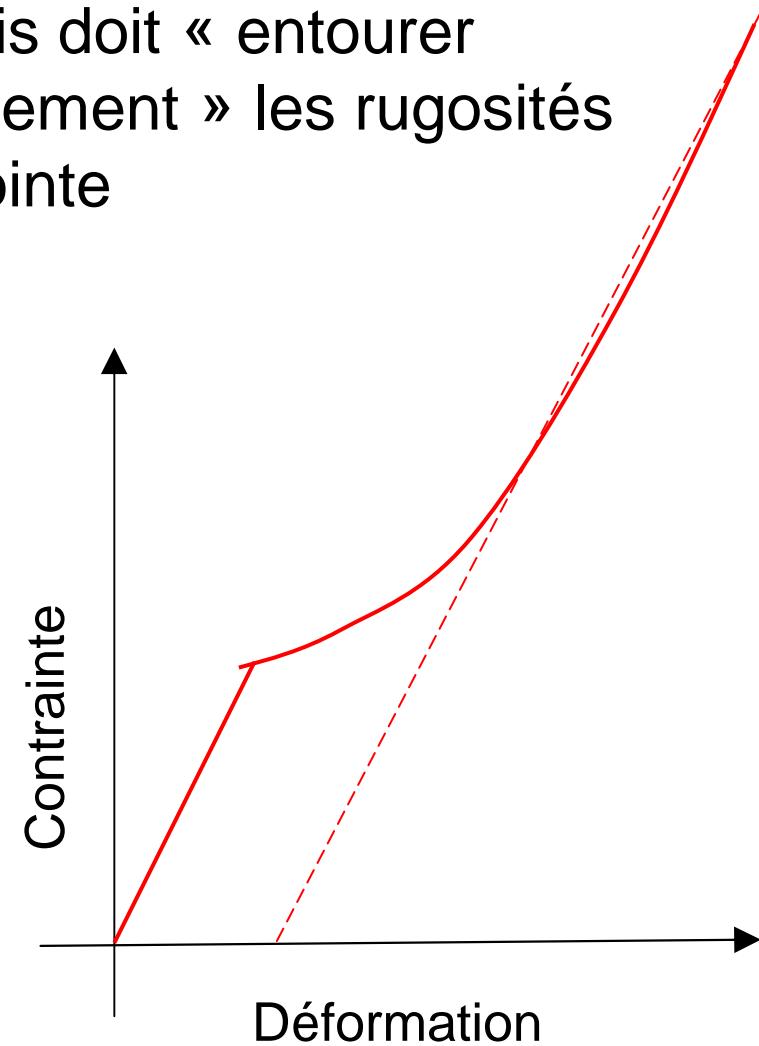


Empêcher les micro rayures dans le macro sillons

3. Vernis anti rayure : mode d'action

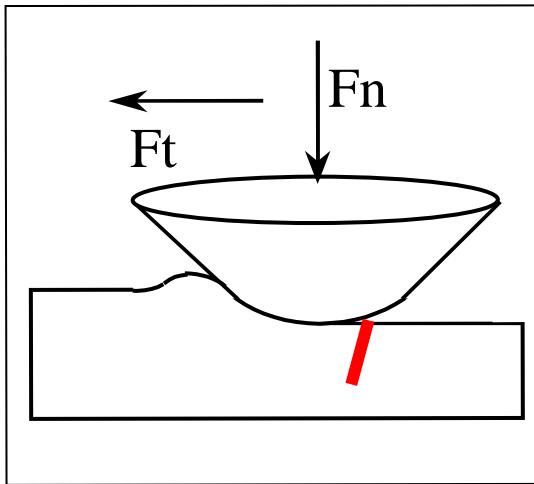
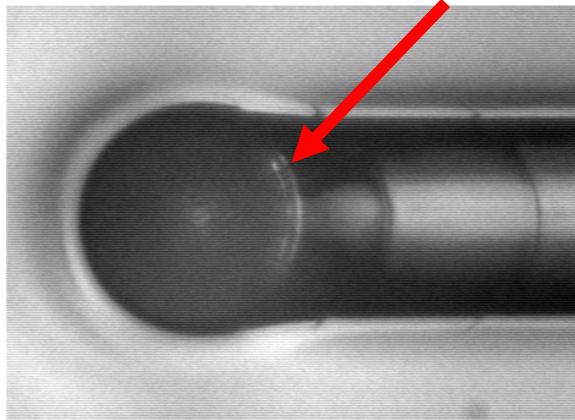


- Le vernis doit « entourer élastiquement » les rugosités de la pointe



4. Vernis AR : fissuration

Hypothèse classique :

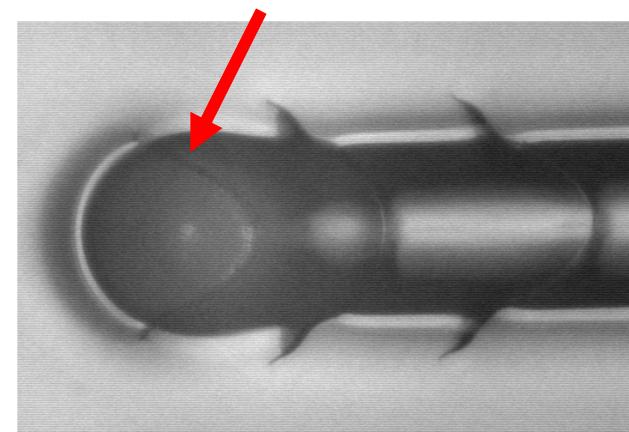


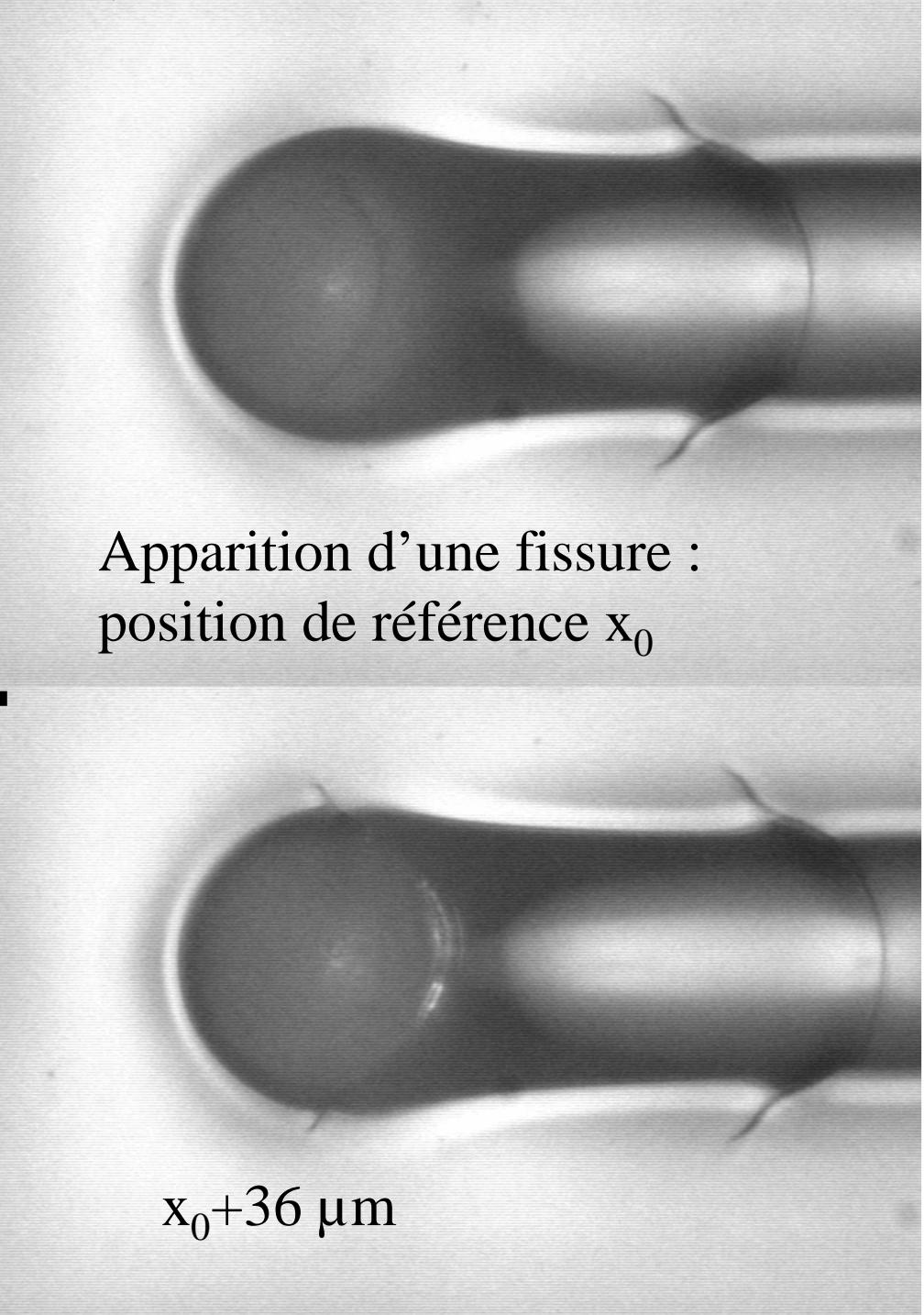
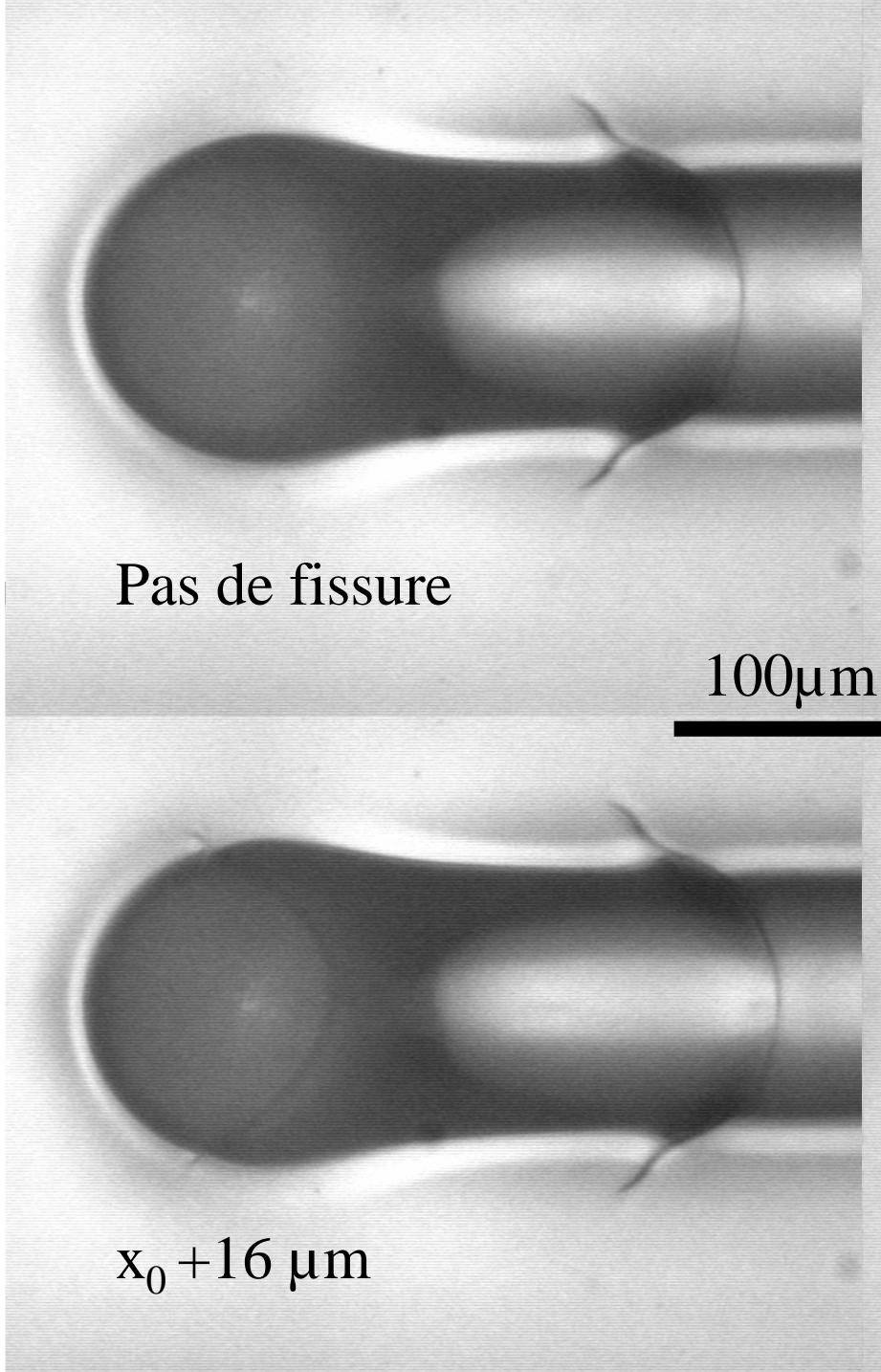
Communément admis :

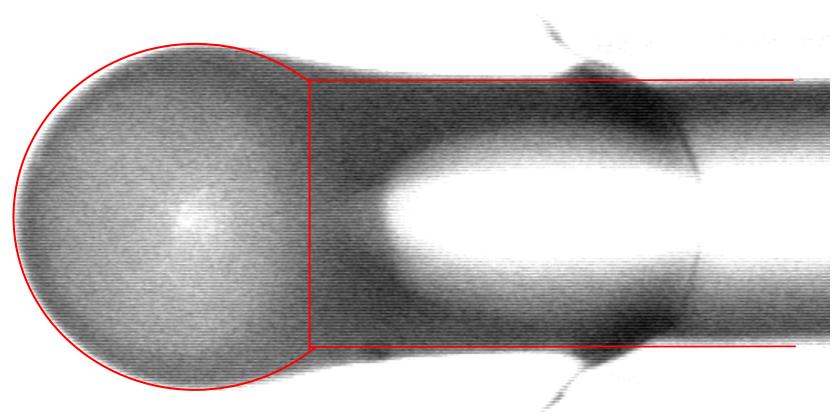
$$\sigma_{xx} \text{ arrière du contact}$$

Mais fissuration sous la pointe !

Origine ? Déformation max
dans le contact en lieu avec
plasticité

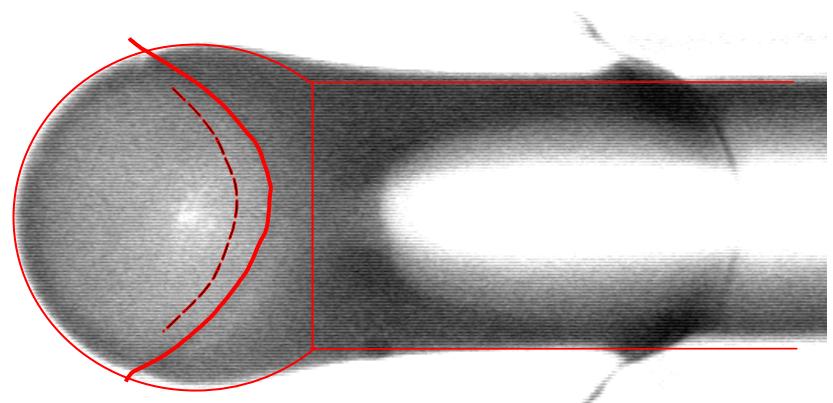




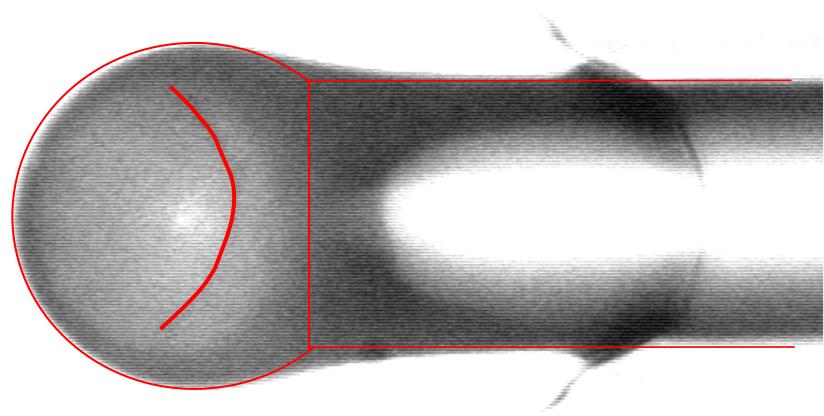


Pas de fissure

100 μm

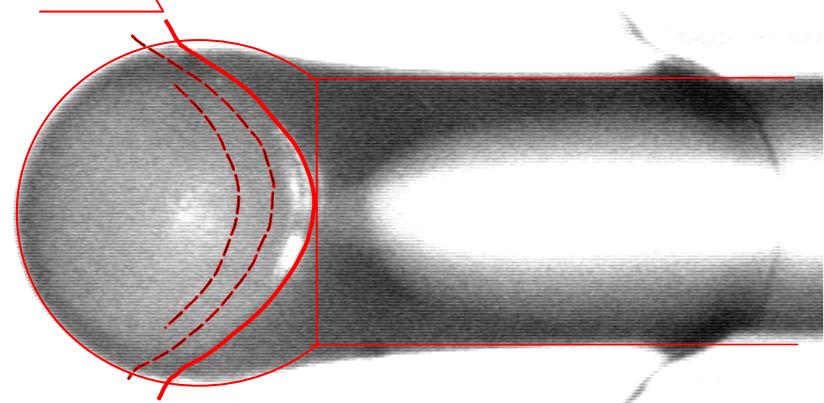


$x_0 + 16 \mu\text{m}$

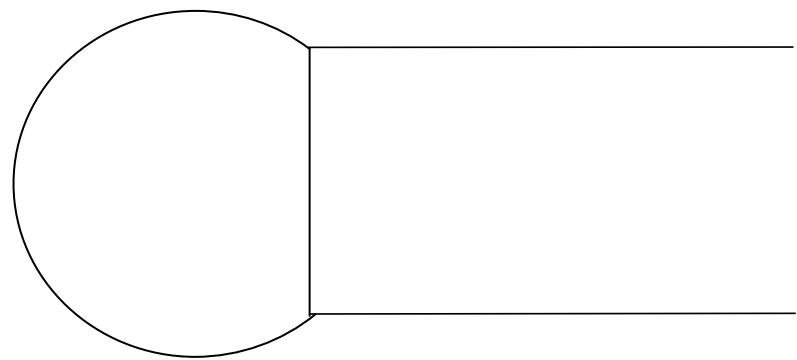


Apparition d'une fissure :
position de référence x_0

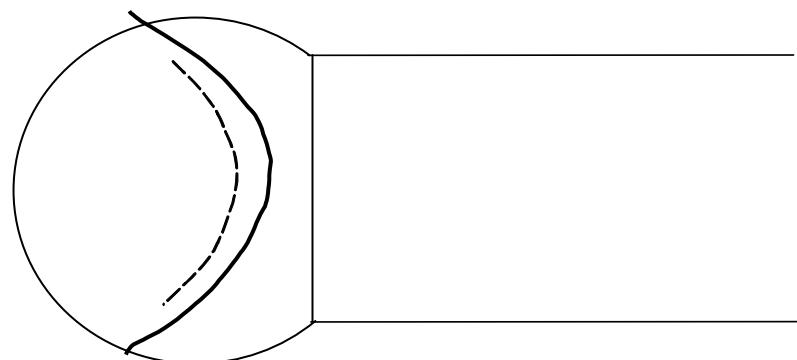
45°



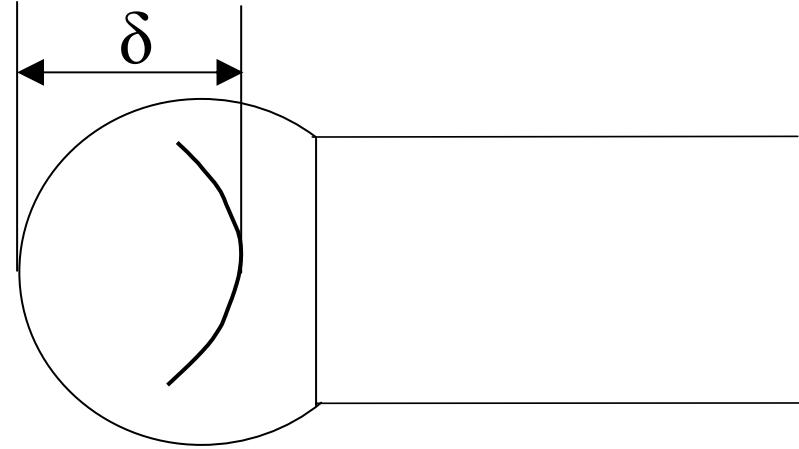
$x_0 + 36 \mu\text{m}$



Pas de fissure

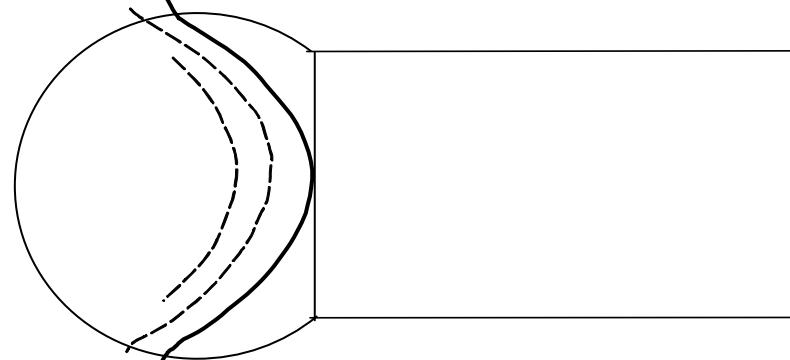


$x_0 + 16 \mu\text{m}$



Apparition d'une fissure :
position de référence x_0

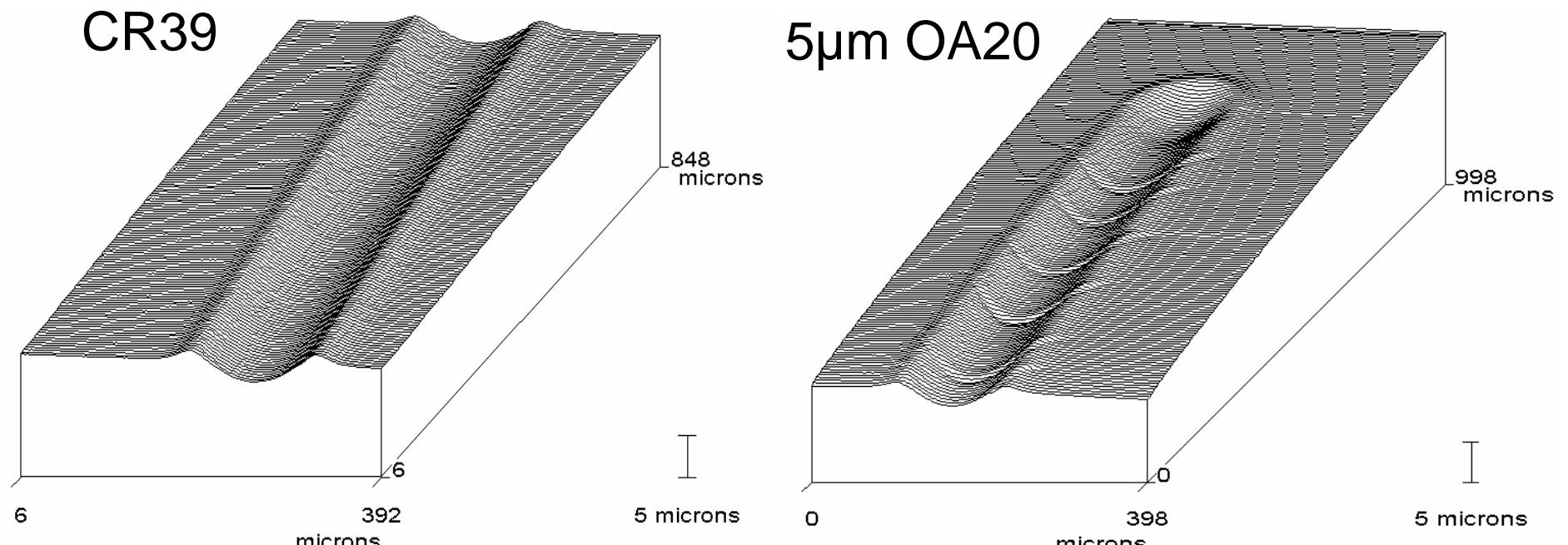
45°



$x_0 + 36 \mu\text{m}$

4. Vernis anti rayure : endommagements

Un vernis anti-rayure n'empêche pas les déformations plastiques !



$$F_n=2N$$

4. Vernis anti rayure : endommagements

Simulation numérique EF

Vernis élastique ou élasto-plastique
sur substrat élastique ou élasto-plastique

Prise en compte progressive de l'EP, de l'écrouissage...

Résultats

- Plasticité du substrat,
- Confinement a/h ,
- Rapport E_v/E_s ,
- Frottement μ

jouent un rôle important sur la valeur et la position de la contrainte principale σ_1 et de la déformation principale.

4. Vernis : conclusions partielles

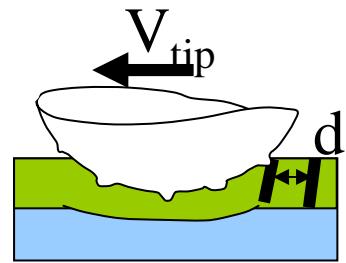
- Si le vernis est élastique et le substrat élastoplastique, contrainte principale de traction peut entrer dans le contact
« Peau élastique sur un substrat à seuil »
- Si vernis élastique et substrat EP avec écrouissage, la contrainte principale de traction est repoussée sur le bord arrière du contact.
- Si, vernis EP avec écrouissage, la contrainte principale de traction diminue
- Seule la déformation principale max semble rester dans le contact.

4. Vernis : conclusions partielles

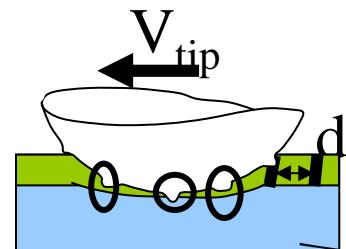
- Si le vernis est élastique et le substrat élastoplastique, contrainte principale de traction peut entrer dans le contact
« Peau élastique sur un substrat à seuil »
- Si vernis élastique et substrat EP avec écrouissage, la contrainte principale de traction est repoussée sur le bord arrière du contact.
- Si, vernis EP avec écrouissage, la contrainte principale de traction diminue
- Seule la déformation principale max semble rester dans le contact.

Enjeu : réaliser des vernis tenaces en traction, rhéodurcissant en compression et faiblement frottant

4. Vernis anti rayure : endommagements



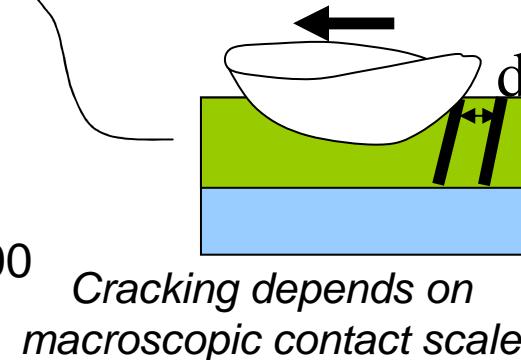
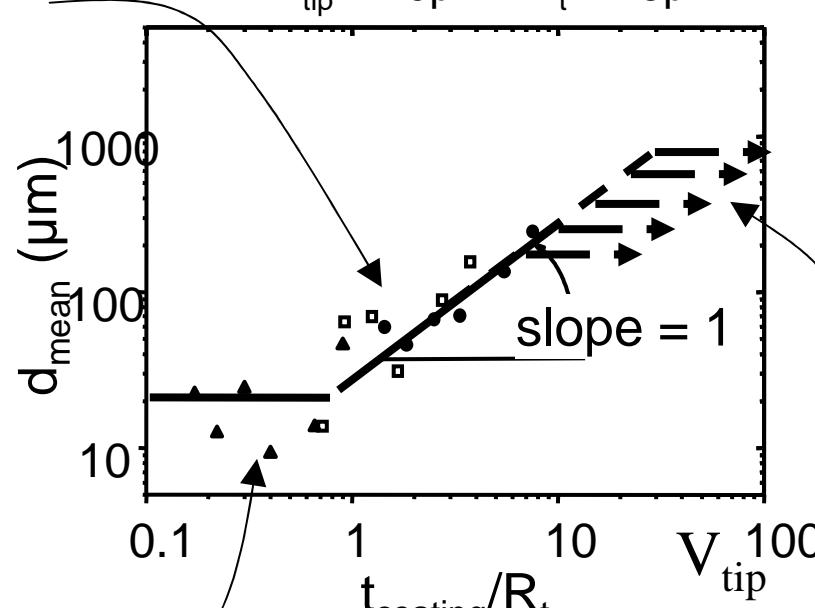
Cracking controlled by both local scale and macroscopic contact scale



Cracking depends on local scale

Fissuration / rugosité/ épaisseur

- $R_{tip} = 240\mu m - R_t = 0.3\mu m$
- $R_{tip} = 116\mu m - R_t = 0.6\mu m$
- △ $R_{tip} = 110\mu m - R_t = 2.5\mu m$



Cracking depends on macroscopic contact scale

4. Ecaillage de vernis minces

Exemple d'écaillage remarquable

3.5 µm vernis nanocomposite (20% de silice 20nm),

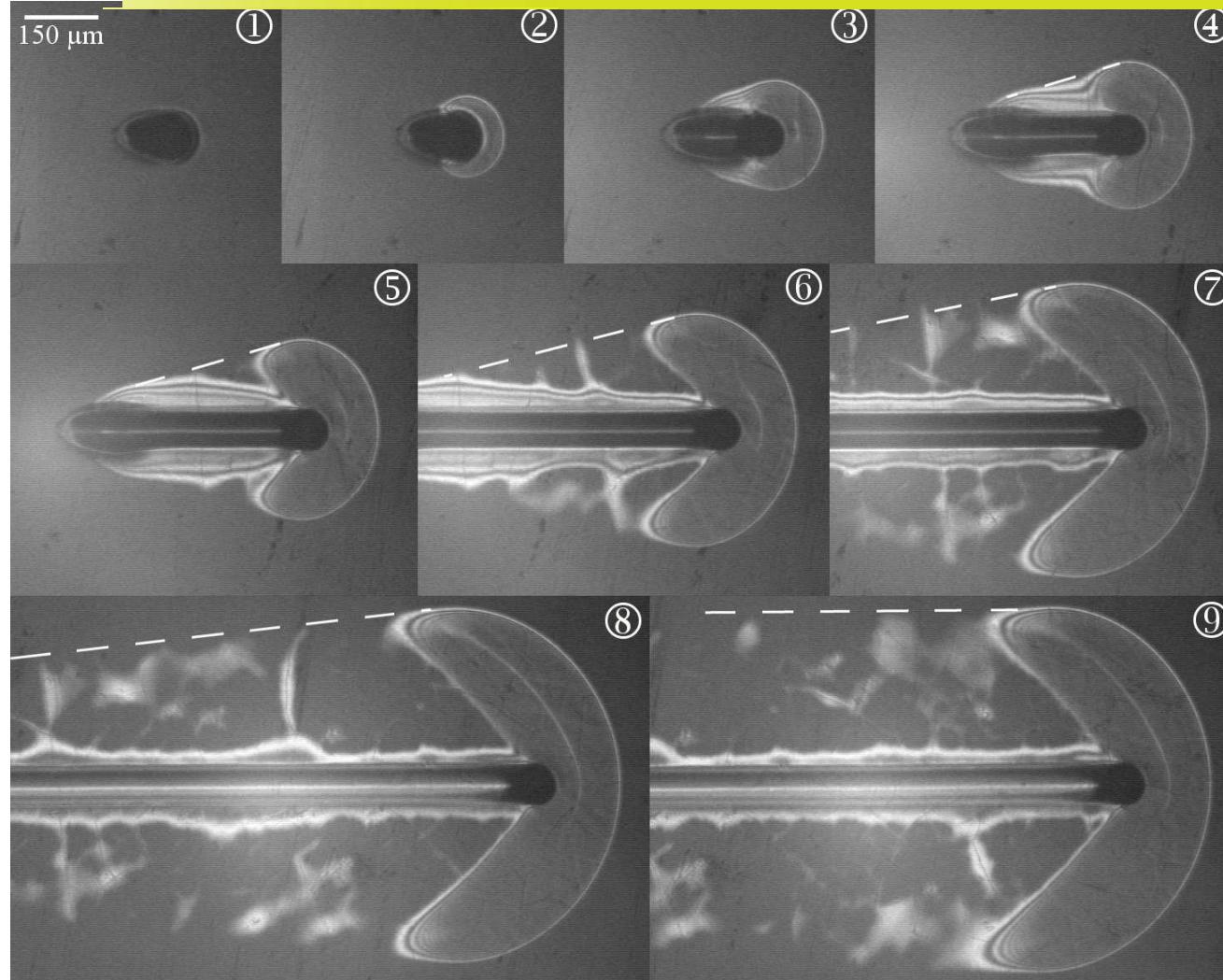
Plasticité du substrat (PC) comme prometteur de l'écaillage

T = 70°C.

Vitesse : 30 µm/s

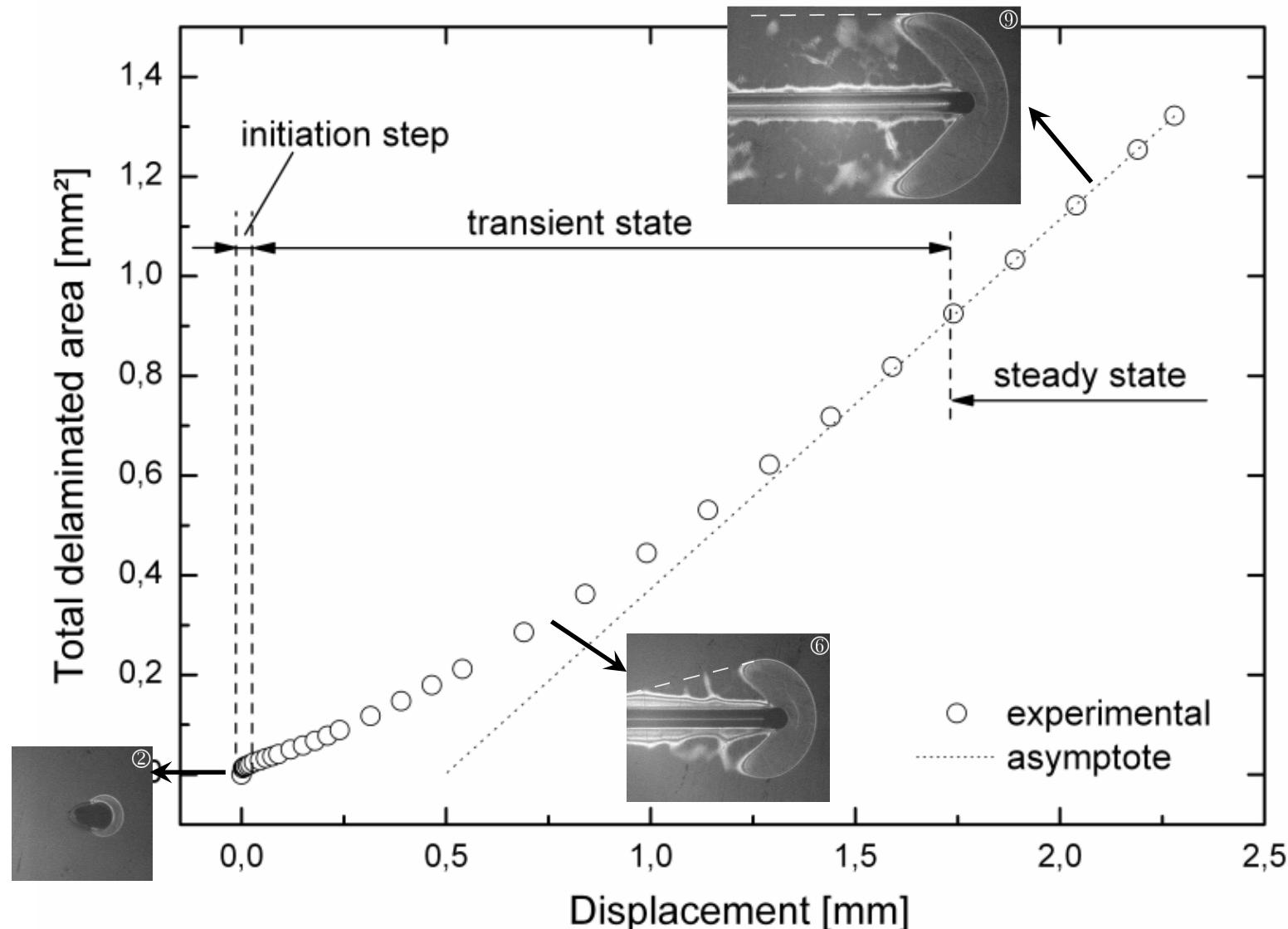
R_{tip} 116 µm

4. Ecaillage de vernis minces



Après passage de la pointe, la pression atmosphérique
replaqué le vernis sur le substrat

4. Ecaillage de vernis minces



4. Ecaillage : analyse énergétique



Forme variationnelle du bilan énergétique global

$$\Delta W = \Delta E_F + \Delta E_D + \Delta E_E$$

- ΔW : travail de l'indenteur

$$\Delta W = F_t \cdot d$$

- ΔE_F : énergie de rupture (délaminage film / substrat)

$$\Delta E_F = 2\Delta A_{interf} \cdot \gamma_{s-interf}$$

- ΔE_D : énergie de dissipation (plasticité du substrat, frottement)

$$\Delta E_D = (\sigma_{yield} \cdot S_t + F_n \cdot \mu_{local}) \cdot d$$

- ΔE_E : énergie élastique

$$\Delta E_E = 0$$

4. Ecaillage : analyse énergétique



formulation simple :

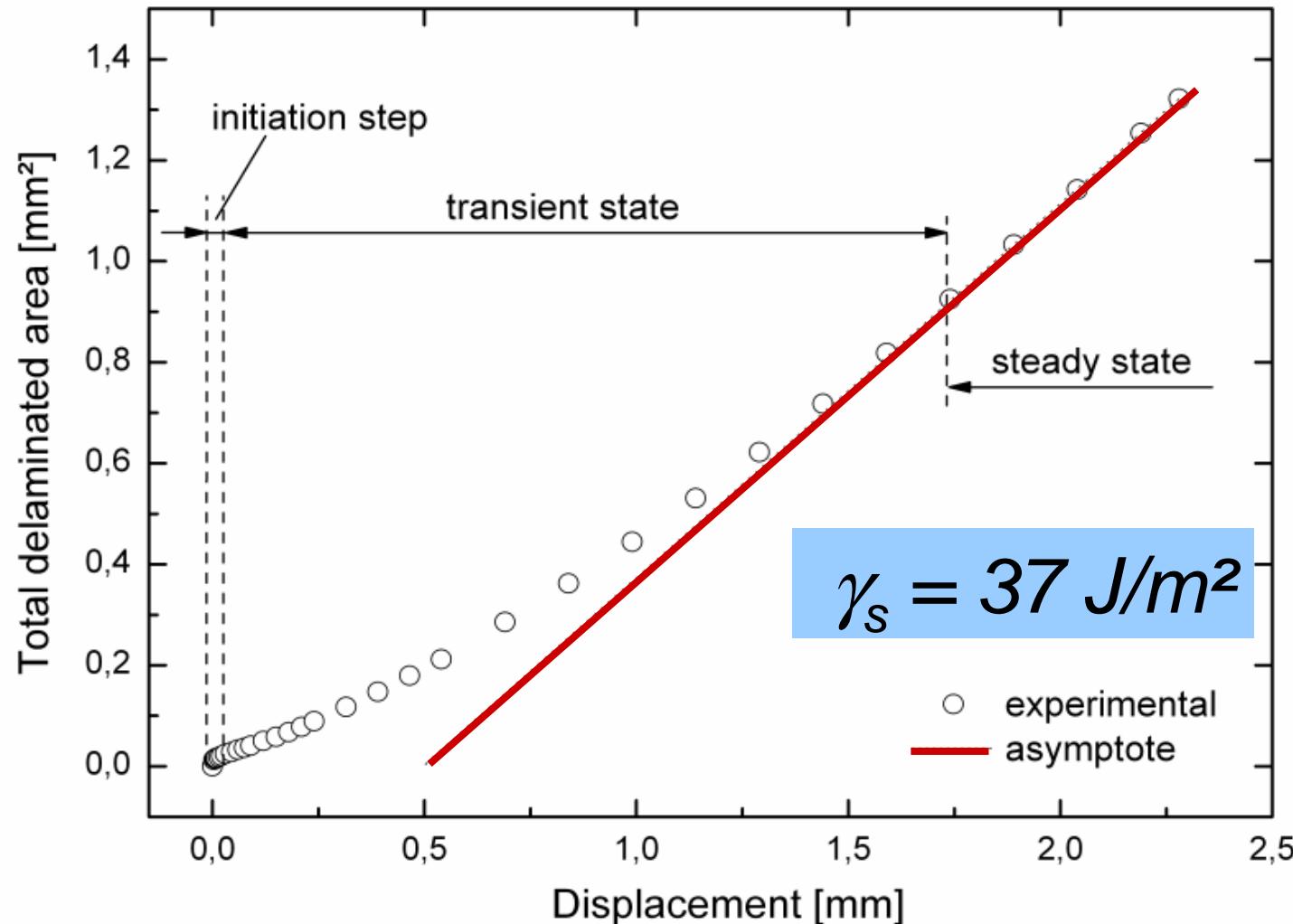
Relation linéaire entre l'aire délaminée
et la distance de rayage

$$\Delta A_{interf} = \frac{d}{\gamma_{s-interf}} f(F_n, \mu_{app}, \mu_{local}, \sigma_{yield}, S_t)$$



Pente : $\frac{f}{\gamma_{s-interf}}$

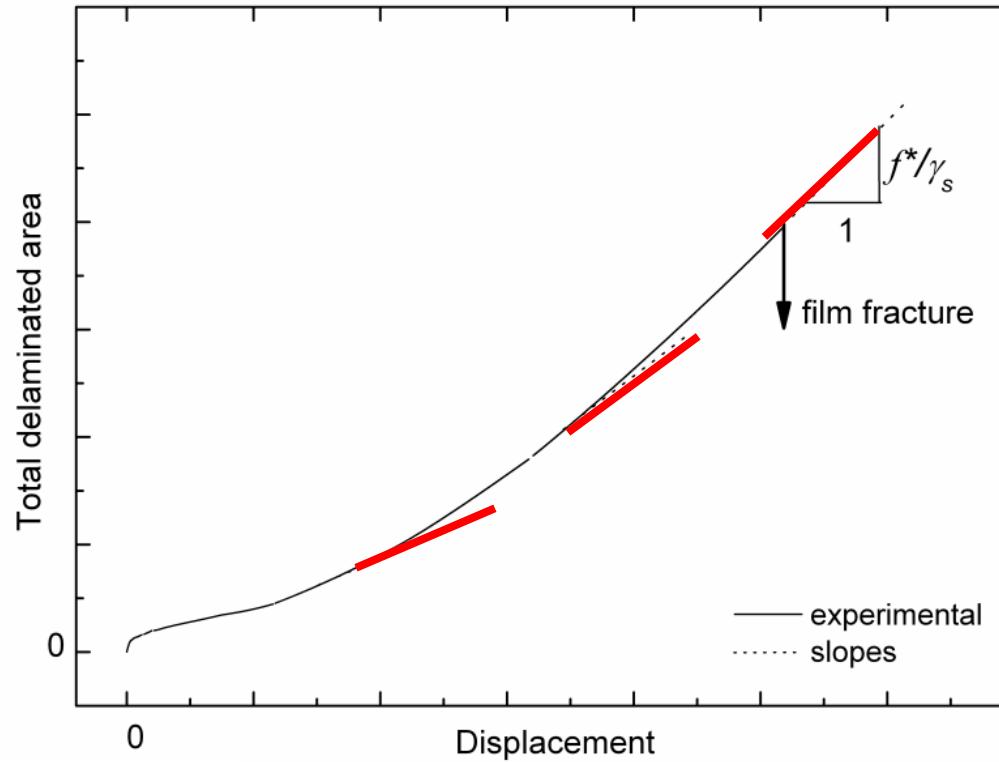
4. Ecaillage : analyse énergétique



adhésion Van der Waals $\approx 10 \text{ mJ/m}^2$ - fracture cohésive $\approx 3000 \text{ J/m}^2$

4. Ecaillage : analyse énergétique

➡ Cas particulier : rupture du film avant stabilisation



Pente : $\frac{f}{\gamma_{s-interf}}$ plus faible ➡ borne max de $\gamma_{s-interf}$!

Conclusion générale

Aux échelles étudiées, les propriétés mécaniques de surfaces sont en lien avec les propriétés volumiques,

- couplées avec le frottement
- mesurées (souvent) par un essai de structure (Force, longueur, raideur)

Progrès récents en Mécanique-Physique des Surfaces,
Progrès récents dans les modèles / expériences

On sait expliquer les endommagements,

On commence à pouvoir prédire les caractéristiques du matériau idéal. « Reste à le fabriquer en couches minces »

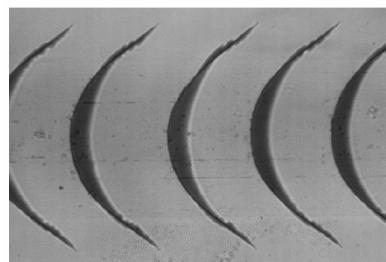
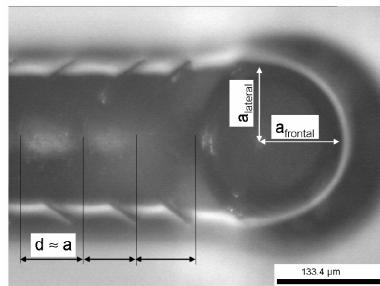
Enjeux / questions

- Gérer un changement d'échelle
- Relation frottement adhérence ? Quelle est l'épaisseur de la couche cisaillée dans lors d'un glissement ?
- Quand forces de surfaces ne sont plus négligeables devant forces volumes (échelle submicronique) que deviennent les mesures de raideurs de contact ?
- Analyser la « cicatrisation » des empreintes et des sillons
- Coupler des analyses complémentaires pour enrichir l'analyse – et / ou travailler avec des physicochimistes pour bloquer des variables expérimentales

Enjeu / Perspective

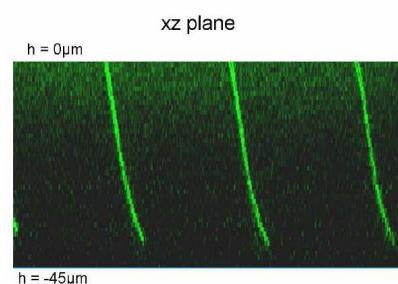
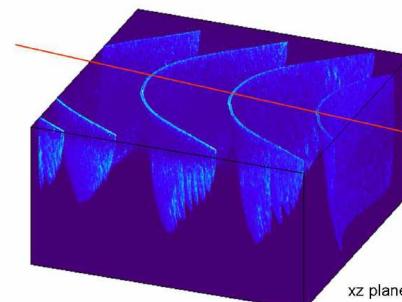
Comment estimer une contrainte à rupture en traction pour un matériau fragile ?

**Expériences + simulation
des conditions de
contact**

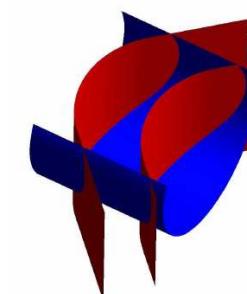
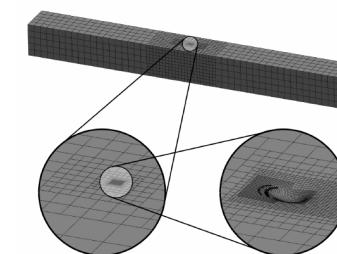


133.4 μm

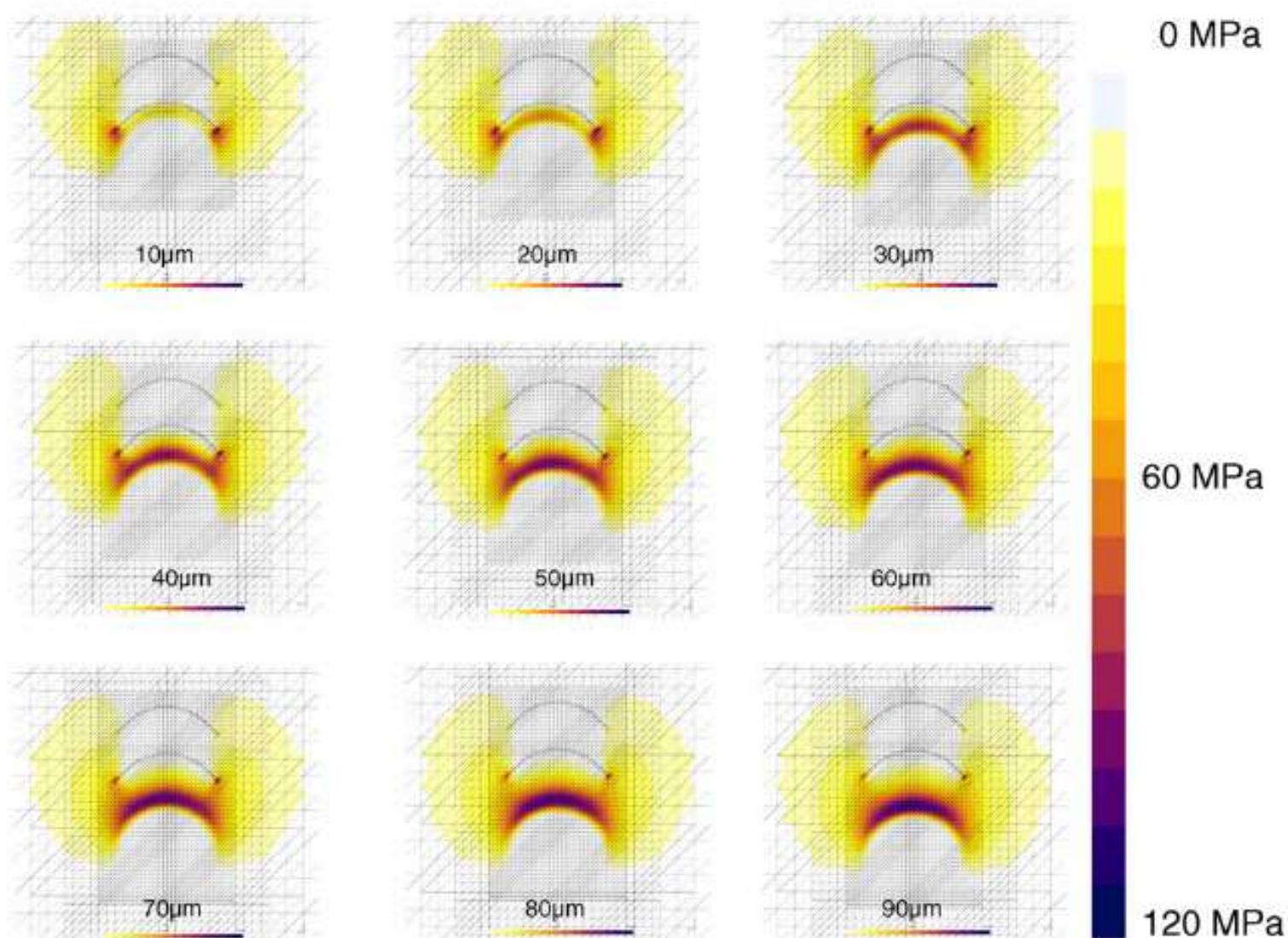
Analyse des périodicités



**Modélisation 3D X-
FEM multigrid pour
analyser la périodicité**



Enjeu / Perspective



Surface maximum tensile principal stress

Enjeu / Perspective

Surface maximum tensile principal stress

