



HAL
open science

Extraction des propriétés mécaniques locales d'un elastomere par nanoindentation : developpement des des protocoles et application

Clémence Fradet, Florian Lacroix, Gaelle Berton, Stéphane Méo, Éric Le Bourhis

► To cite this version:

Clémence Fradet, Florian Lacroix, Gaelle Berton, Stéphane Méo, Éric Le Bourhis. Extraction des propriétés mécaniques locales d'un elastomere par nanoindentation : developpement des des protocoles et application. *Matériaux et Techniques*, 2017, 105 (1), pp.109. 10.1051/mattech/2017013. hal-01531291

HAL Id: hal-01531291

<https://hal.science/hal-01531291v1>

Submitted on 1 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/316891611>

Extraction des propriétés mécaniques locales d'un élastomère par nanoindentation : développement des...

Article in *Matériaux & Techniques* · January 2017

DOI: 10.1051/mattech/2017013

CITATIONS

0

READS

22

5 authors, including:



Florian Lacroix

University of Tours

33 PUBLICATIONS 62 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



G. Berton

University of Tours

18 PUBLICATIONS 33 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Stéphane Méo

University of Tours

51 PUBLICATIONS 152 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Eric Le Bourhis

Université de Poitiers

242 PUBLICATIONS 2,145 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



BIOCOMP [View project](#)



mechanical properties of nanocrystalline metals [View project](#)

Extraction des propriétés mécaniques locales d'un élastomère par nanoindentation : développement des protocoles et application

Clémence Fradet^{1,a}, Florian Lacroix¹, Gaëlle Berton¹, Stéphane Méo¹ et Eric Le Bourhis²

Reçu le 21 octobre 2016, accepté le 20 février 2017

Résumé – La réponse mécanique locale d'un fluoroélastomère est présentée au travers de résultats de nanoindentation. Les propriétés des élastomères présentent notamment une dépendance à la vitesse de sollicitation et sont ainsi impactées par les variables du protocole expérimental choisies, telles que la force maximale appliquée ou les vitesses de chargement. Cette caractéristique, intrinsèque à ce type de matériaux, est considérée avec soin dans le cadre d'essais à échelle globale et doit, au même titre, faire l'objet d'une attention particulière lors d'essais de nanoindentation. L'objectif de cette étude est d'appréhender l'impact de la dépendance au temps des élastomères lors de leur caractérisation en nanoindentation. *In fine*, les investigations doivent pouvoir mener à une méthodologie robuste capable de donner des mesures quantitatives des propriétés mécaniques locales d'élastomères de pièces réelles industrielles. Ce papier dresse donc une description de la technique de nanoindentation appliquée aux élastomères et discute les résultats qui apparaissent clairement dépendants de la manière dont les essais sont conduits. Enfin, les éléments apportés par cette prospection ont été appliqués à la caractérisation d'un composite multicouche caoutchouc/polymère. Cette étude applicative a prouvé l'aptitude de la nanoindentation à détecter des gradients de propriétés au sein du composite.

Mots clés : Caoutchouc / nanoindentation / protocole / paramètres / composite

Abstract – **Extraction of local mechanical properties of an elastomer by means of nanoindentation: development of protocols and application.** The local mechanical response of a fluoroelastomer is presented through nanoindentation results. It is well known that elastomers properties are time-dependent and thus are influenced by the experimental protocol parameters such as the maximum applied load or loading rates. One should consider with great care this time-dependence in the case of nanoindentation tests as it can be in the case of global characterizations. The aim of this study is to determine the influence of the time-dependence during nanoindentation characterization of elastomers. *In fine*, these investigations should lead to a robust methodology, capable of giving quantitative measurements of the local mechanical properties of industrial products made of elastomers. Thus, this paper draws up a description of the nanoindentation technique applied on elastomers materials and discusses the results which are clearly dependent on the way they are driven. Finally, information provided by this study allowed the technique to be applied on a multilayered composite rubber/polymer, which proved the relevance of the technique by detecting properties gradients within the composite.

Key words: Rubber / nanoindentation / protocol / parameters / composite

1 Introduction

La nanoindentation, ou indentation instrumentée, est une technique de caractérisation mécanique très large-

ment reconnue dans les domaines scientifiques et industriels. Relativement facile d'utilisation et pouvant souvent être considérée comme non-destructive, la nanoindentation permet aux chercheurs d'accéder aux propriétés

^a Auteur de correspondance : clemence.fradet@etu.univ-tours.fr

¹ LMR, CERMEL, Université de Tours, 29 rue des Martyrs, 37300 Joué-lès-Tours, France

² Institut P', CNRS-Université de Poitiers-ENSMA-UPR3346, SP2MI-Téléport, 2 Bd. Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope-Chasseneuil Cedex, France

mécaniques locales des matériaux, tels que la dureté d'indentation H , le module réduit E_r ou encore les énergies stockées et restituées durant le cycle d'indentation, et ce, sur des volumes micrométriques ou submicrométriques. Il est ainsi possible de procéder à ce type de caractérisation sur une très large gamme de matériaux et d'applications : de toutes duretés (du diamant [1] aux hydrogels [2, 3]), massifs ou minces, voire composites [4, 5] ou multiphasés [6, 7], sans oublier les matériaux biologiques [8, 9]. Classiquement, la littérature relative à la nanoindentation implique des métaux [10], des céramiques [11], des polymères [12] et dans quelques rares cas des élastomères [5, 13, 14] bien que ceux-ci ne soient que très rarement étudiés sous forme de mélanges chargés [15–17]. En effet, le comportement mécanique de ces derniers est complexe à l'échelle macroscopique. Leur réponse est effectivement fortement dépendante de la vitesse de chargement (viscosité), présente une non-linéarité de comportement et une capacité à atteindre de grandes déformations. Ils sont en outre assujettis à des variations de comportement en fonction de leur environnement thermomécanique et chimique.

Les élastomères, et particulièrement les élastomères chargés, présentent des caractéristiques singulières qui peuvent également être source de difficultés tant théoriques qu'expérimentales. Ils peuvent en effet être considérés comme des matériaux anisotropes et hétérogènes à faible échelle (10^2 nm– 10^1 μ m), s'opposant ainsi aux massifs homogènes considérés dans la théorie du contact élastique. Considérant la technique d'indentation, c'est leur faible voire très faible rigidité, la recouvrance de l'empreinte de la pointe post-indentation ainsi que leur hétérogénéité locale et leur composante visqueuse qui complique le travail des expérimentateurs tant sur le plan technique que sur l'analyse des résultats. Dans les quelques études de nanoindentation sur élastomères présentes dans la littérature, le choix du protocole retenu n'est que très rarement explicité ou justifié. Les auteurs de ces travaux s'accordent en revanche sur le fait que la méthode d'Oliver et Pharr sur des matériaux à composante visqueuse doit être employée avec précaution puisque l'hypothèse de la décharge purement élastique est prise en compte dans leur modèle. Parmi les recommandations, citons l'utilisation de longs temps de charge [18] sur polyméthacrylate de méthyle [19], sur polypropylène [20], sur résine époxy, de longs plateaux de fluage [18] et d'une décharge rapide afin d'éviter le phénomène de « nose effect » [18, 19] sur PMMA et PP. Il faut néanmoins souligner que ces préconisations sont le résultat d'essais sur polymères et que les élastomères possèdent un comportement encore bien plus singulier.

Nous proposons ici une étude plus complète de la réponse d'un élastomère en fonction de différentes cinématiques d'essai. Ces travaux sont destinés à apporter des éléments pertinents pour l'établissement d'un protocole apte à fournir des valeurs de propriétés mécaniques quantitatives. Cette étude expérimentale est une étape préalable obligatoire à la mise en place d'une modélisation du comportement des élastomères à l'échelle locale. Elle

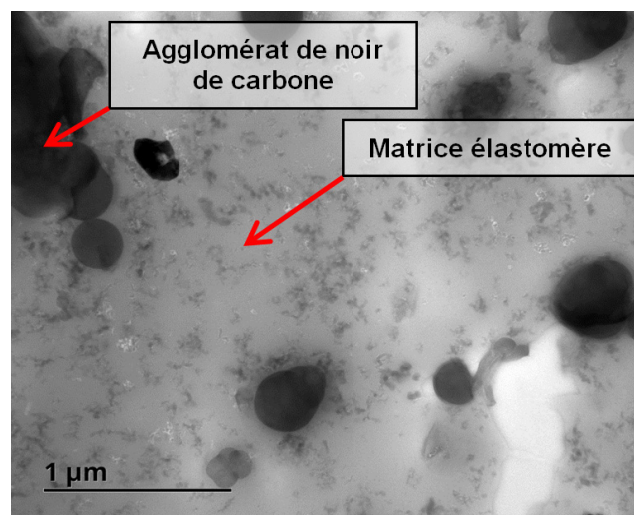


Fig. 1. Cliché du mélange élastomère pris en microscopie électronique à transmission.

Fig. 1. Picture of the rubber blend by Transmission Electron Microscopy.

a également permis la mise en place d'un protocole robuste pouvant être appliqué à des produits réels afin de répondre à une problématique industrielle visant à déterminer la réponse mécanique locale de composites.

2 Protocoles expérimentaux

2.1 Matériau

Les tests de cette étude ont été réalisés sur des échantillons d'un mélange caoutchouc à base de fluoroélastomère. Ce type de gomme très spéciale est destiné à des pièces exposées à des contraintes chimiques et thermiques sévères. Les vulcanisats employés ont été réticulés à l'aide de peroxyde et possèdent deux réseaux de charges renforçantes : noir de carbone et silice. Le réseau de noir de carbone est organisé en agglomérats pouvant atteindre des dimensions de plusieurs dizaines de micromètres (Fig. 1) et possède *a priori* une rigidité supérieure à celle de la matrice élastomère. Les échantillons testés sont issus de plaques de caoutchouc de 2 millimètres d'épaisseur obtenues sous presse.

2.2 Protocoles d'essais

Les mesures locales ont été conduites sur un instrument NanoTest de la société MicroMaterials Limited. Celui-ci permet l'application de forces sur une gamme de 0,5 mN à 500 mN avec une résolution de 30 nN et la mesure de profondeurs inférieures à 50 μ m avec une résolution de 0,001 nm. Ce système est composé d'un mécanisme électromagnétique faisant intervenir une bobine et un aimant qui permet d'exercer une charge à la surface de l'échantillon. Le déplacement résultant est

déterminé par la variation de distance et donc de capacité électrique entre deux plaques d'aluminium disposées en parallèle. Une pyramide à trois faces en diamant de type Berkovich a été choisie en raison de sa polyvalence d'utilisations et parce qu'elle est moins sévère en termes de concentrations de contraintes que les pointes coniques ou les pyramides à quatre faces. Les essais ont été effectués à force contrôlée jusqu'à $P_{\max} = 1$ mN. Cet effort est, en effet, suffisamment faible pour obtenir une caractérisation locale (permettant de sonder des dimensions de l'ordre de la dizaine de micromètres) mais également assez important pour espérer s'affranchir de l'influence de la microstructure. Le type de protocole exploré se compose de trois phases : les classiques montée et descente en force et un plateau de maintien à P_{\max} avant la décharge. Trois formes d'essais ont ainsi été investiguées :

- (i) Variation de la vitesse de chargement, correspondant à différents temps de chargement ($t_L = 2; 5; 10; 30; 50; 100; 200; 300; 600; 1000$ s), avec temps de maintien et temps de décharge fixes, respectivement de 300 s et 100 s.
- (ii) Variation du temps de maintien à P_{\max} ($t_H = 0; 10; 30; 60; 100; 300; 600; 1800$ s), avec temps de charge et de décharge fixes de 100 s.
- (iii) Variation du temps de déchargement ($t_U = 1; 1,5; 2; 5; 10; 20; 30; 50; 100; 1000$ s) avec 100 secondes de charge et 300 secondes de maintien.

Chaque essai a été répété environ dix fois afin d'obtenir des dispersions satisfaisantes compte-tenu de l'hétérogénéité du caoutchouc. Ces mesures ont été menées en grilles de 4×3 indentations, toutes espacées les unes des autres d'une distance de 100 μm .

3 Analyse expérimentale

La mécanique du contact a été amplement étudiée depuis la fin du XIX^{ème} siècle. À partir de 1882, Hertz [21, 22] travaille sur le contact entre deux sphères élastiques et déformables. Il est alors le premier à déterminer la forme, la taille et la distribution des pressions induites au cours d'un tel contact. En 1885, Boussinesq [23] résout le problème du contact ponctuel d'un corps rigide sphérique ou cylindrique plan sur un massif élastique semi-infini. Au XX^{ème} siècle, Love [24] et Sneddon [25, 26] apportent aussi de larges contributions théoriques à l'indentation. Ils proposent respectivement les solutions au problème de l'indentation de milieux semi-infinis par un cône parfait et pour tout indenteur axisymétrique. Depuis lors, tous ces travaux ont été largement repris et développés et sont unanimement reconnus comme des références dans le domaine. Néanmoins, un certain nombre d'hypothèses ont été faites dans ces études. En effet, la mécanique du contact et la théorie de l'élasticité sont exclusivement applicables aux cas de matériaux purement élastiques, d'échantillons semi-infinis et non rugueux, de surfaces périphériques au

contact qui présentent un affaissement, d'indenteurs infiniment rigides (sauf dans les travaux de Hertz), axisymétriques et géométriquement parfaits et de l'absence d'autres forces extérieures ou interactions entre solides.

L'indentation instrumentée actuelle est basée sur la détermination des propriétés mécaniques à partir de données évaluées par l'instrument. À partir de ces données expérimentales de départ, i.e. la force maximale appliquée P_{\max} et le déplacement maximal résultant h_{\max} , il est possible de remonter progressivement au module d'indentation.

La première étape de la procédure, donnée par Oliver et Pharr [27, 28], consiste en la description de la courbe de décharge par une loi puissance de la forme :

$$P = A(h - h_f)^m \quad (1)$$

Avec A et m des constantes matériaux évaluées par la méthode des moindres carrés et h_f la profondeur finale (i.e. à $P = 0$), également estimée par les moindres carrés.

La rigidité de contact $S = dP/dh$ est ensuite calculée à partir de la portion supérieure de la courbe de décharge. L'intersection de cette tangente à la décharge avec l'axe des déplacements permet d'accéder à la hauteur de contact h_c . Pour le chargement d'un matériau n'impliquant pas de pile-up, Oliver et Pharr donnent :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (2)$$

Avec ε un coefficient correctif sans dimension dont la valeur dépend de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Berkovich, sa valeur est donnée à $\varepsilon = 0,75$.

Ensuite, au travers d'une opération de calibration, la fonction d'aire de la pointe (i.e. la relation entre la hauteur de contact et l'aire de contact projetée) peut être obtenue. Celle-ci est donnée pour un indenteur Berkovich parfait à :

$$A_p = 24,49 h_c^2 \quad (3)$$

Cependant, aucun indenteur n'étant idéalement pointu, plusieurs modèles peuvent être trouvés dans la littérature afin de corriger cette aire de contact parfaite. Ainsi, Oliver et Pharr donnent par exemple :

$$A_p = 24,49 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (4)$$

Avec C_1 à C_8 , des coefficients visant à tenir compte du défaut de pointe. Ces coefficients sont déterminés à partir de la calibration de la fonction d'aire par méthode inverse sur un matériau dont le module d'indentation est parfaitement connu : généralement la silice fondue.

Toutes ces grandeurs étant calculées, le module d'indentation peut alors être déterminé :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_p}} \quad (5)$$

Avec β un paramètre introduit par Oliver et Pharr afin de prendre en considération la non-axisymétrie des indenteurs. Pour une pointe Berkovich, sa valeur est généralement prise égale à $\beta = 1,034$.

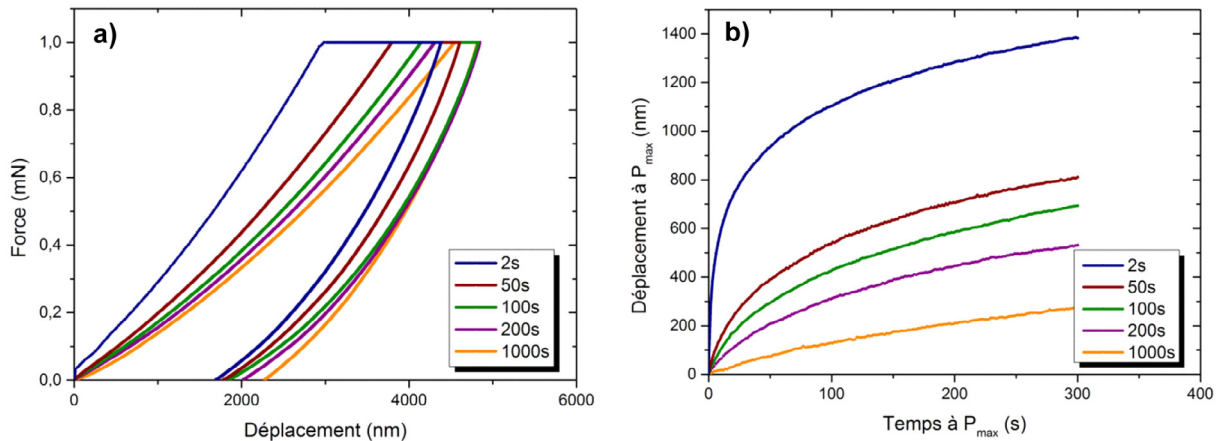


Fig. 2. (a) Hystérésis d'indentation et (b) Courbes de fluage, en fonction du temps de chargement.

Fig. 2. (a) Indentation hystereses and (b) Creep dwell curves, as a function of the loading time.

4 Resultats et discussion

L'investigation de l'impact des trois principaux paramètres de l'essai d'indentation est présentée ici. Il est à noter que par souci de clarté, certains temps ne sont pas représentés.

4.1 Influence du temps de charge

L'allure des hystérésis moyennes (Fig. 2a) indique clairement une dépendance du comportement du caoutchouc à la cinématique de montée en force choisie. En effet, des déplacements plus importants sous charge sont obtenus avec des temps plus longs (i.e. à vitesse plus lente). Ce type de réponse est caractéristique du comportement viscoélastique des matériaux étudiés ici. Il faut aussi noter que le temps de chargement impacte la phase de fluage (Figs. 2a et 2b). Le déplacement induit par le maintien de la force maximale P_{\max} augmente lorsque le temps de la phase de charge précédant ce maintien est court et donc que le déplacement à la charge est faible. Par ailleurs, la profondeur totale atteinte h_{\max} (somme des déplacements à la charge et au maintien) ne semble pas présenter d'augmentation notable avec l'allongement de la durée de charge. Tout cela semble témoigner d'une compensation globale du déplacement entre la phase de charge et la phase de fluage. Cela permet d'expliquer les comportements à la décharge similaires entre les différents temps menant à une faible évolution (non présentée ici) des modules réduits avec le temps de charge. En effet, au regard des portions supérieures des courbes de décharge, l'aire de contact projetée A_p augmente légèrement avec le temps tandis que la rigidité de contact semble indépendante de celui-ci. Ainsi, l'Équation (5) indique que les modules d'indentation auront tendance à faiblement diminuer avec l'augmentation du temps de chargement.

Compte-tenu de la récupération du déplacement lors du maintien de la force et de comportements à la décharge semblables, un temps de 100 s paraît être un bon compro-

mis entre l'obtention de résultats pertinents et le temps d'essai.

4.2 Influence du temps de maintien à P_{\max}

Cette partie de l'étude permet d'appréhender la dépendance du comportement de l'élastomère sous indentation vis-à-vis du temps de fluage (Fig. 3). Ce type de matériau a en effet une très grande capacité de déformation sous fluage pour autant que le temps le lui permette (Figs. 3a et 3b). L'analyse de ces courbes a révélé que l'augmentation du temps de maintien à P_{\max} est responsable d'une profondeur de contact h_c , et donc d'une aire de contact projetée A_p , supérieure mais ne cause pas de changement de la rigidité à la décharge ($S = \text{constante}$). En accord avec l'Équation (5) le module d'indentation diminue donc avec l'allongement de la phase de fluage. En effet, en nanoindentation viscoélastique, le module réduit calculé contient à la fois la réponse élastique du matériau et sa réponse visqueuse. En conséquence, une surévaluation des propriétés mécaniques, et plus particulièrement des modules, pourrait survenir si le protocole n'est pas choisi dans l'objectif de limiter cette part visqueuse (i.e. si le temps de maintien est trop court).

À la lumière de ces éléments et dans l'objectif de conserver des temps expérimentaux raisonnables, un plateau de fluage de 300 s semble être un choix judicieux en première approche.

4.3 Influence du temps de décharge

Cette dernière partie de l'étude consiste en l'investigation de l'influence de différents temps de décharge lors d'essais réalisés à 100 s de charge et 300 s de fluage. Elle doit notamment permettre d'appréhender les limites du protocole expérimental menant à l'apparition du phénomène de « nose » à la décharge. Les hystérésis moyennes (Fig. 4a) témoignent de retours à

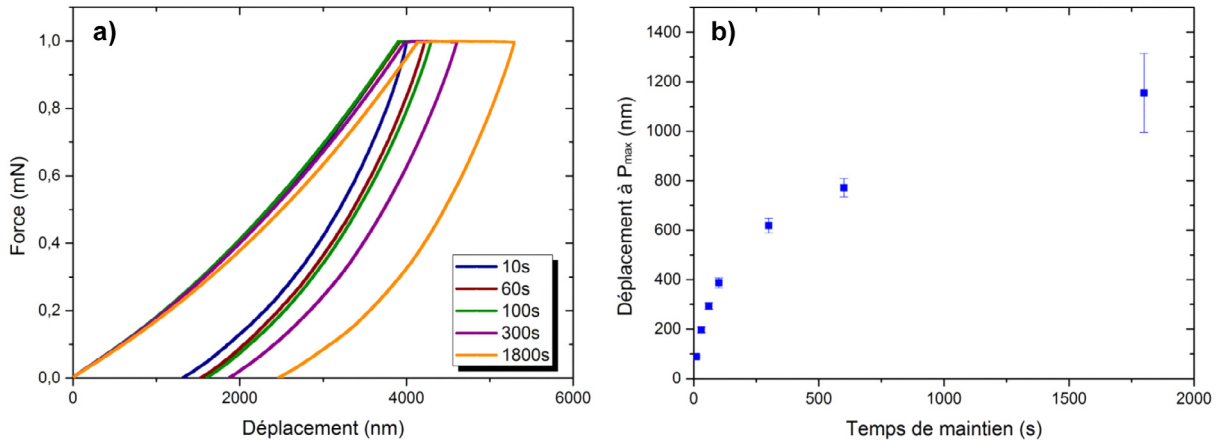


Fig. 3. (a) Hystérésis d'indentation en fonction du temps de maintien a la force maximale, (b) Déplacement sous maintien de la force maximale en fonction du temps.

Fig. 3. (a) Indentation hysteresees as a function of the dwelling period, (b) Displacement under maximal force holding as a function of the time.

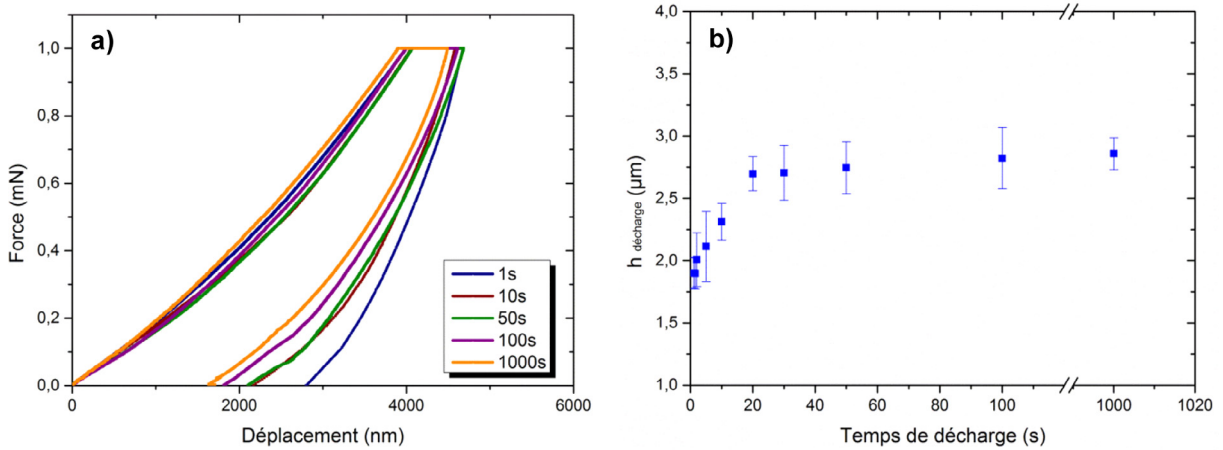


Fig. 4. (a) Hystérésis d'indentation et (b) Déplacement a la décharge, en fonction du temps de déchargement.

Fig. 4. (a) Indentation hysteresees and (b) Unloading displacement, as a function of the unloading time.

la décharge plus marqués avec des vitesses plus lentes, comme le montre également la Figure 4b (*nota* : cette figure représente le déplacement à la décharge obtenu comme suit : $h_{\text{décharge}} = h_{\text{max}} - h_{\text{final}}$ à $P = 0$). Néanmoins, ces retours à la décharge n'évoluent plus avec le temps de celle-ci à partir d'environ 20 s. Une investigation des vitesses de déformation ($\dot{\epsilon} = \dot{h}/h$) au début de la phase de décharge a montré qu'un minimum de 100 s est nécessaire afin de limiter la contribution de la viscosité lors de l'estimation du module.

En outre, les résultats indiquent une plus grande pente à la décharge S pour des temps de décharge courts. Ce comportement est ce qui est attendu considérant le caractère viscoélastique du caoutchouc. Une surestimation du module peut donc être attendue avec des vitesses de décharge inappropriées i.e. trop rapides.

Compte-tenu de ces différentes observations, et de l'absence de « nose effect » pour les vitesses de décharge très lentes, le choix du temps de retrait devrait se porter sur 100 ou 1000 s. Cependant, la similarité des compor-

tements à la décharge entre ces deux temps ne justifie pas de multiplier par trois la durée de l'essai pour un calcul pertinent du module. Une décharge réalisée en 100 s semble, par conséquent, tout à fait adéquate dans le cadre de la nanoindentation sur cet élastomère.

5 Application sur composite caoutchouc/polymère

Les trois paramètres d'essai choisis (100 s de charge, 300 s de maintien à P_{max} et 100 s de décharge) se sont vus utilisés lors de l'étude locale d'une interface caoutchouc/polymère.

Structurellement, des fibres de polymères sont incluses dans la matrice élastomère avec, entre les deux, deux matériaux interfaciaux d'une dizaine de micromètres d'épaisseur chacun. Le choix de la caractérisation par nanoindentation s'est naturellement imposé compte-tenu de l'échelle considérée.

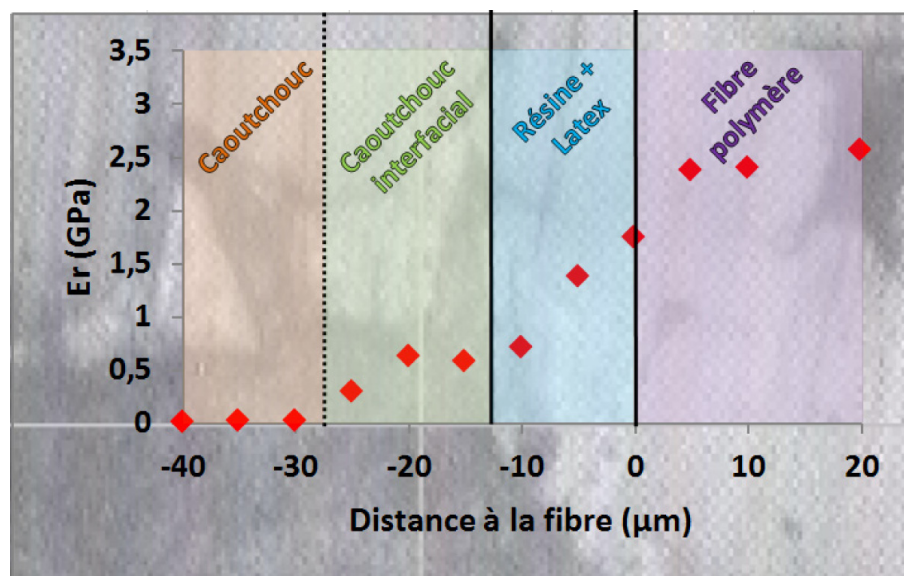


Fig. 5. Distribution du module d'indentation en fonction du matériau constitutif indenté.

Fig. 5. Distribution of the reduced modulus as a function of the indented constitutive material.

Le composite a été caractérisé grâce à l'étude de la distribution linéaire du module d'indentation au cœur du composite : en partant de l'extérieur (caoutchouc) vers l'intérieur (fibre polymère) *via* les deux matériaux intermédiaires. Cette évolution du module est obtenue en réalisant des indentations successives, tous les 5 μm, tout au long des quatre matériaux constitutifs (Fig. 5).

La nanoindentation a permis la caractérisation micromécanique individuelle de chaque constituant du composite. Il semblerait donc que le protocole proposé dans le cadre de ces travaux soit pertinent pour l'étude locale de ce type de produit industriel. La distribution des modules ainsi obtenue met en exergue la présence de gradients de propriétés le long de l'interface. En effet, cette évolution de modules indique que les matériaux interfaciaux (i.e. le caoutchouc interfacial et dépôt résine/latex) possèdent des propriétés mécaniques intermédiaires à celles du caoutchouc et du polymère. Il est également intéressant de noter que le module présente des variations au sein même des couches interfaciales permettant ainsi un gradient continu et progressif favorisant la bonne tenue globale du composite en utilisation.

6 Conclusion

Dans cette étude, une large gamme de protocoles d'indentation a été investiguée, incluant plusieurs temps de chargement, de maintien à la force maximale et de déchargement.

Ces prospections avaient en effet pour objectif de mettre en place un protocole expérimental apte à fournir des modules locaux quantitatifs, pour, à terme, être employé dans la mise en place de modélisations analytiques ainsi que dans la résolution de problématiques industrielles.

Il est évident, au vu des résultats présentés ici et de la littérature, que les matériaux visqueux sont sensibles à ces paramètres. La raison principale à cela est leur dépendance au temps et à leur historique mécanique, qui par définition proviennent de leur viscosité.

Malgré la présence de dispersions de mesures dues à l'hétérogénéité du matériau, des tendances sur les évolutions des différents déplacements, des aires de contact projetées A_p , des rigidités de contact S et des modules réduits (non présentés ici) ont pu être trouvées.

Cette étude permet dans un premier temps de conclure que les expérimentateurs cherchant à caractériser de tels matériaux doivent définir leur cadre expérimental avec grand soin afin de ne pas entacher les résultats de sous- ou surestimations. Il est néanmoins important de souligner qu'il n'existe pas de protocole idéal. En effet, le choix de celui-ci devra se faire en fonction de la pertinence scientifique mais également en fonction de contraintes temporelles notamment. Tenant compte de ces deux considérations, un composite caoutchouc/polymère a été caractérisé avec le protocole suivant : 100 s de charge, 300 s de maintien à la force maximale et 100 s de décharge. Cette étude applicative a ainsi permis de mesurer tout le potentiel de la technique de nanoindentation lorsque celle-ci est appliquée à ce type de produits réels.

Références

- [1] A. Richter, R. Ries, R. Smith, M. Henkel, B. Wolf, *Diam. Relat. Mater.* **9** (2000) 170-184
- [2] J.C. Kohn, D.M. Ebenstein, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **20** (2013) 316-326
- [3] J.D. Kaufman, C.M. Klapperich, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2** (2009) 312-317
- [4] C.A. Stevens, *Polym. Bond. 1st Int. Conf. Munich* (2004) 67-76

- [5] C. Valantin, F. Lacroix, M.-P. Deffarges, J. Morcel, N. Aït Hocine, *J. Appl. Polym. Sci.* **132** (2015) 1-13
- [6] G. Constantinides, K.S. Ravi Chandran, F.-J. Ulm, K.J. Van Vliet, *Mater. Sci. Eng. A* **430** (2006) 189-202
- [7] G. Constantinides, F.-J. Ulm, *J. Mech. Phys. Solids.* **55** (2007) 64-90
- [8] N. Rodriguez-Florez, M.L. Oyen, S.J. Shefelbine, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **18** (2013) 90-99
- [9] W. Gindl, T. Schöberl, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **35** (2004) 1345-1349
- [10] V. Králík, J. Němeček, *Mater. Sci. Eng. A* **618** (2014) 118-128
- [11] E. Le Bourhis, *Comptes Rendus Mécanique* **339** (2011) 466-472
- [12] M. Beyaoui, P.-E. Mazeran, M.-F. Arvieu, M. Bigerelle, M. Guigon, *Int. J. Mater. Res.* **100** (2009) 943-949
- [13] F. Alisafaei, C.S. Han, S.H. Reza Sanei, *Polym. Test.* **32** (2013) 1220-1228
- [14] C. Valantin, F. Lacroix, E. Dion, C. Fradet, F. Eradi, E. Le Bourhis, *Matériaux Tech.* **103** (2015) 608-1-608-5
- [15] D.M. Bielinski, Application of Microindentation to Study Ageing of Rubber, KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe **62** (2009) 50-54
- [16] G. Petitet, J.L. Loubet, *Rhéologie* **5** (2004) 36-45
- [17] A.H. Tsou, A.D. Westwood, J.S. Schulze, E.G. Herbert, *Rubber Chem. Technol.* **77** (2004) 678-690
- [18] T. Jin, X. Niu, G. Xiao, Z. Wang, Z. Zhou, G. Yuan, X. Shu, *Polym. Test.* **41** (2015) 1-6
- [19] B. Tang, A.H.W. Ngan, *J. Mater. Res.* **18** (2003) 1141-1148
- [20] K. Fu, Y. Chang, Y. Tang, B. Zheng, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25** (2014) 3552-3558
- [21] H. Hertz, *J. Für Die Reine Und Angew. Math.* **92** (1882) 156-171
- [22] H. Hertz, On hardness, Verhandlungen Des Vereins Zur Beförderung Des Gewerbeleisses, 1882
- [23] M.J. Boussinesq, Mémoire, Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques, principalement au calcul des déformations et des pressions que produisent, dans les solides, des efforts quelconques exercés sur une petite partie de leur surface, Lille, 1885
- [24] A.E.H. Love, *Q. J. Math.* **10** (1939) 161-175
- [25] I.N. Sneddon, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **44** (1948) 492-507
- [26] I.N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* **3** (1965) 47-57
- [27] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564-1583
- [28] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 3-20