



HAL
open science

Caractérisation de l'interface fibre/matrice à l'échelle locale

Amira Jbeli, Monica Francesca Pucci, Stéphane Corn, A. S. Caro-Bretelle,
Patrick Ienny

► **To cite this version:**

Amira Jbeli, Monica Francesca Pucci, Stéphane Corn, A. S. Caro-Bretelle, Patrick Ienny. Caractérisation de l'interface fibre/matrice à l'échelle locale. JNC 23 - Journées Nationales sur les Composites, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04159014

HAL Id: hal-04159014

<https://imt-mines-ales.hal.science/hal-04159014v1>

Submitted on 27 Oct 2023

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.

Caractérisation de l'interface fibre/matrice à l'échelle locale

Characterization of the fiber/matrix interface at the locale scale

Amira Jbeli, Monica Francesca Pucci, Stéphane Corn, Anne-Sophie Caro, Patrick Ienny

LMGC, Université Montpellier, IMT Mines Ales, CNRS, 30100 Alès, France
e-mail : amira.jbeli@mines-ales.fr, monica.pucci@mines-ales.fr, stephane.corn@mines-ales.fr, anne-sophie.caro@mines-ales.fr,
patrick.ienny@mines-ales.fr

Résumé

La performance d'un matériau composite dépend des propriétés de ses constituants et de celles de la zone de transition matrice/renfort qui assure leur continuité physique et la transmission des efforts mécaniques. L'évaluation directe des propriétés mécaniques locales de cette région de dimension nanoscopique reste un défi scientifique qui nécessite l'utilisation d'une technique de mesure spécifique. Ainsi, la microscopie à force atomique (AFM), qui permet de scanner les propriétés physiques locales à la surface d'un échantillon, conduit à cette échelle à une analyse complexe des grandeurs mécaniques mesurées. En effet, qu'il s'agisse d'une interface cohésive/décohésive ou d'une interphase (zone de matrice à propriétés modifiées), un gradient de réponse mécanique est potentiellement généré par la différence de rigidité des matériaux constituant le composite. De plus, la mesure de la rigidité de contact est sensible aux paramètres de pilotage de l'essai d'AFM, à la topographie résiduelle (malgré une préparation fine de la surface de l'échantillon) et à la réponse mécanique contrastée des matériaux en présence. Afin de fiabiliser l'analyse, il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres d'essai et d'interpréter les mesures sur la base d'une modélisation en éléments finis. Cette étude propose, en première approche, des premières mesures sur composites et une simulation numérique de la variation spatiale de rigidité de contact attendue en AFM, sur un matériau composite modèle (matrice/interface/fibre). En comparant les cas d'une interface cohésive et décohésive, il est ainsi possible de prédire pour ce système la taille de la zone d'influence de l'interface.

Abstract

The performance of a composite material depends on the properties of its constituents and of the matrix/reinforcement transition zone which ensures their physical continuity and the transmission of mechanical forces. Direct assessment of the local mechanical properties of this nanoscale region remains a scientific challenge which requires the use of a specific measurement technique. Thus, the atomic force microscopy (AFM), which scans local physical properties on the surface of a sample, leads at this scale to a complex analysis of the mechanical quantities measured. Indeed, whether there is a cohesive/decohesive interface or an interphase (a matrix zone with modified properties), a gradient of the mechanical response is potentially generated by the difference in stiffness of the materials in the composite. In addition, the measurement of the contact stiffness is sensitive to the AFM control parameters, to the residual topography (despite fine preparation of sample surface) and the contrasted mechanical response of the materials involved. To rely on the analysis, it is therefore necessary to optimize the test parameters and interpret the measurements on the basis of a finite element modeling. As a first approach, this study proposes preliminary tests on composites and a numerical simulation of the spatial variation of the contact stiffness expected in AFM, on a model composite material (matrix/interface/fiber). By comparing the cases of a cohesive and decohesive interface, it is thus possible to predict the size of the zone of influence of the interface for this system.

Mots clés : Interface, AFM, échelle nanométrique, propriétés mécaniques locales, simulation numérique

Keywords : Interface, AFM, nanoscale, local mechanical properties, numerical simulation

1. Introduction

Un challenge essentiel pour l'avenir des matériaux composites est de développer des nouveaux matériaux écoresponsables. Cependant, dans plusieurs secteurs industriels comme l'aérospatial, l'automobile, le sport et les loisirs, les composites sont souvent renforcés par des fibres d'origine

minérale ou synthétique (les fibres de verre et de carbone). Malgré les excellentes propriétés mécaniques de ces composites, la prise de conscience écologique a souligné la problématique de leur fin de vie, ces composites étant très difficilement recyclables (cout élevé et procédés très énergivores). Dans ce cadre, la substitution de ces fibres par des fibres d'origine naturelle, tout en conservant les performances mécaniques, industrielles et économique de ces composites, constitue un défi scientifique et technique. Les matériaux composites à renforts fibreux possèdent des propriétés mécaniques et physiques optimisées, qui dépendent non seulement de celles de leurs constituants, de leur architecture mais aussi de la liaison entre fibre et matrice. La qualité de cette interface fibre/matrice, qui joue un rôle primordial dans la résistance mécanique des matériaux composites, dépend de plusieurs facteurs qui peuvent être identifiés à l'aide de différents essais réalisés à l'échelle microscopique. Des méthodes tensiométriques permettent de déterminer des critères d'adhésion à l'interface [1] en caractérisant les énergies de surface et composantes dispersives et polaires des fibres individuelles ainsi que celles de la matrice. Des essais micromécaniques tels que des tests de fragmentation et des mesures de résistance en cisaillement de l'interface (IFSS) permettent de compléter cette analyse [2]. Cette étude, a pour objectif de déterminer l'influence de la qualité de l'interface fibre/matrice sur la mesure des propriétés mécaniques locales du composite inspecté dans la matrice en périphérie des fibres par microscopie à force atomique (AFM) [3]. Dans ce cadre, des fibres de kevlar et de basalte sont incorporées dans une matrice époxy, avec ou sans modification de surface (différents traitements de compatibilisation ou ensimages) afin de moduler la qualité de l'interface (qui sera validée par les méthodes tensiométriques et par les essais micromécaniques). Les méthodes d'inspection nano-mécanique par AFM utilisées exploitent deux modes de pilotage et analyse : le mode « contact » (quasi-statique) et le mode « bimodal » (résonant) [4] [5]. Des premiers résultats expérimentaux seront présentés dans ce travail. Une simulation numérique de l'essai AFM sur la base de calculs par éléments finis (EF) (via le logiciel COMSOL Multiphysics) [6] est nécessaire pour interpréter ces résultats. Un exemple d'une première modélisation EF sera présentée dans le cas schématique d'interfaces totalement cohésive et décohésive. A terme, ces travaux devraient permettre d'améliorer l'évaluation de la zone d'interphase potentiellement induite par les traitements mis en œuvre dans la formulation des matériaux composites à renforts fibreux [7].

1.1 Caractérisation de la zone de transition dans les matériaux composites

L'AFM est souvent utilisée dans le cas des matériaux composites pour identifier les dimensions mais également l'évolution des propriétés mécaniques locales des zones de transition matrice/inclusion. Pour certains auteurs ces zones sont attribuées, dans le cas de composites à matrices polymères, à une interphase dont ils qualifient une épaisseur et les propriétés mécaniques [8] [9] [10] [11] [12] [13]. Les interactions chimiques et/ou physiques entre les chaînes de polymères locales et la matrice en seraient la cause. Le principe de fonctionnement de l'AFM consiste à balayer une pointe montée à l'extrémité d'un levier sur la surface d'un échantillon, où les déviations du levier peuvent être liées à des changements à l'échelle nanométrique de la topographie et des propriétés de la surface. Dans les dernières années, cette technique d'AFM est développée, suivant de différents modes [14] [15], pour caractériser mécaniquement les surfaces [16]. Selon le choix du signal d'excitation et du (des) mécanisme(s) de rétroaction, il est possible d'accéder à une gamme de modes opérationnels quasi-statiques et dynamiques de l'AFM. Les modes quasi-statiques de l'AFM, effectuent des mesures de spectroscopie de force en amenant la pointe d'un levier AFM en contact avec la surface d'un échantillon tout en suivant sa déflexion en fonction du mouvement de la sonde vers l'échantillon et à l'intérieur de celui-ci. Pour ce qui concerne les modes dynamiques le levier est oscillé à une fréquence élevée, à la résonance ou à proximité de celle-ci, à une certaine distance de la surface, en « mode sans contact » ou en contact intermittent « mode de tapping ». Une variation de force d'interaction entre la pointe et l'échantillon modifie l'amplitude de vibration du levier. Ces changements sont détectés et utilisés pour obtenir des informations sur les propriétés de la surface. On s'intéresse dans ce travail

au mode « contact » (quasi-statique). Malgré les nombreuses avancées, la quantification des propriétés mécaniques via l'AFM est un défi important en raison de la mécanique de contact complexe, de la sensibilité des mesures aux paramètres de pilotage de l'essai et à la topographie de surface. Les matériaux hétérogènes compliquent encore davantage les mesures AFM, car la réponse d'un matériau à l'indentation AFM est une convolution de contributions provenant d'un volume situé sous la pointe AFM et pouvant inclure plusieurs phases. En même temps, les mesures des propriétés locales sont les plus pertinentes pour les matériaux composites, car elles permettent de mettre en évidence les interactions complexes entre les deux phases constituantes. Pour assurer la fiabilité des mesures en AFM, il faut optimiser les paramètres de pilotage tels que le choix de la pointe et les forces appliquées au levier, en fonction de la rigidité des composants à évaluer. Dans tous les modes d'AFM nanomécaniques, les forces exercées sur la pointe sont mesurées en fonction du déplacement de celle-ci vers la surface puis dans l'échantillon.

1.1.1 Mode contact : quasi-statique

Le mode contact de l'AFM utilise les forces de répulsion pour mesurer la topographie de la surface de l'échantillon. La pointe est en contact avec la surface et est défléchie verticalement par toute variation topographique. La distance entre le levier et l'échantillon est ajustée en temps réel pour maintenir une force constante de répulsion entre la pointe et l'échantillon. Les informations expérimentales sont après utilisées, pour déterminer le module élastique du matériau, selon le modèle d'Oliver-Pharr [12] [17] [18]. La méthode, basée sur les travaux de Doerner et Nix [19], a été développée pour déterminer le module élastique [20] d'un échantillon à partir d'une courbe force-déplacement (Fig. 1) obtenue par l'indentation d'une pointe rigide et géométriquement auto-similaire comme la pyramide triangulaire de Berkovich. Ils ont ensuite montré que le modèle pouvait être appliqué à diverses pointes à géométrie axisymétrique comme les sphères [21]. Le modèle qu'ils ont développé est basé sur le modèle de contact de Hertz, où la rigidité normale du contact k est liée au module d'Young effectif de l'échantillon E_{eff} et au rayon de contact a par l'équation :

$$k = 2aE_{eff} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}E_{eff} \quad (\text{Eq. 1})$$

où A est l'aire de contact. On peut alors déduire le module effectif :

$$E_{eff} = 2\sqrt{\frac{\pi}{A}}k \quad (\text{Eq. 2})$$

La rigidité normale du contact k en figure. 1 est définie comme la pente de la partie supérieure de la courbe de déchargement pendant les phases initiales de déchargement [22]. Enfin, le module élastique de l'échantillon $E_{échantillon}$ peut être déterminée à partir de la connaissance du coefficient de Poisson de la pointe ν_{pointe} , du module élastique E_{pointe} , du coefficient de Poisson de l'échantillon $\nu_{échantillon}$ et de E_{eff} par la relation suivante :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu_{échantillon}^2}{E_{échantillon}} + \frac{1-\nu_{pointe}^2}{E_{pointe}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Pour une pointe très rigide, le terme $\frac{1-\nu_{pointe}^2}{E_{pointe}}$ peut être négligé :

$$E_{\text{échantillon}} = (1 - \nu_{\text{échantillon}}^2) E_{\text{eff}} \quad (\text{Eq. 4})$$

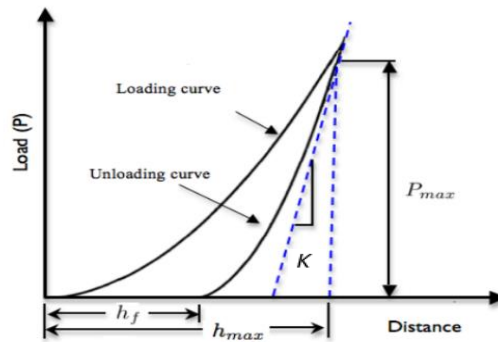


Fig. 1. Courbe force-déplacement pour l'indentation de la surface d'un échantillon par une pointe [21][17]

1.2 Modélisation et identification des propriétés locales de composites intégrant une interface

L'essai d'AFM présente une complexité significative, en raison de l'hétérogénéité de la zone de contact et donc de l'existence d'une phase contrastée à mesurer, de la haute résolution de la technique, des bruits et artefacts qui peuvent avoir un impact significatif sur les résultats, de la sensibilité des résultats aux nombreux paramètres de pilotage et de l'évolution de l'aire de contact au cours de l'essai (usure de la pointe). Pour surmonter cette difficulté, il est impératif d'adopter une approche de modélisation numérique de l'essai pour permettre l'interprétation de ces résultats [23]. En utilisant cette approche, il est possible de contrôler l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon, d'optimiser les paramètres mis en jeu en nombre et en valeur (rayon de la pointe, force d'indentation...). De plus, on peut contrôler la qualité de l'interface entre la fibre et la matrice dont le but est d'évaluer son influence sur la mesure des propriétés mécaniques locales [24]. La modélisation se base sur l'indentation d'un composite modèle constitué d'un bi-matériau en contact glissant ou adhérent (interface discontinue ou continue) par une pointe solide hémisphérique [25].

2. Matériaux et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Un composite fibre de basalte/résine époxy est caractérisé dans ce travail. Les fibres de basalte avec ou sans modification de surface sont prélevées d'un tissu quasi-unidirectionnel (référence BAS UD400) fourni par BASALTEX (Belgique). Des fibres unitaires ont été positionnées dans un moule d'inclusion. Une résine époxy partiellement bio-sourcée (référence SR Infugreen 810) fournie par SICOMIN (France) et qui réticule à température ambiante, a été ensuite coulée dans le moule afin d'obtenir des échantillons composites avec des fibres isolées. En fonction de la modification de surface des fibres, 2 types de composites à interface variable ont été formulés. Ces échantillons ont été ensuite coupés dans la direction transversale à la fibre grâce à un ultra(cryo)microtome EM UC7 (Leica, Allemagne) qui utilise des couteaux en diamant et qui permet une préparation de surface ultrafine (rugosité minimale de l'ordre d'une dizaine de nanomètres). Cette méthode a été comparée à d'autres techniques de préparation de surface ultrafine (polissage mécanique, polissage ionique) dans le but de minimiser la rugosité de surface, et particulièrement la différence de hauteur entre la fibre et la matrice observée après la découpe. Il a été observé que cette différence de hauteur peut créer des artefacts topographiques (dus au contact pointe-échantillon) et donc des artefacts également dans la réponse mécanique [10] [26] [27].

2.2 Caractérisation par AFM

Le microscope à force atomique utilisé dans cette étude est le MFP-3D Infinity (Asylum Research, USA). Deux types de caractérisation ont été menées sur les échantillons composites : des caractérisations topographiques, en mode contact intermittent (tapping), et des caractérisations nanomécaniques (couplées à l'analyse topographique) en mode bimodal (AMFM) et en mode quasi-statique (FFM). Le but de ces essais est d'évaluer la topographie et le module élastique locale dans la matrice à proximité de la fibre (zone de transition). Une pointe en silicium AC160R3 (Asylum Research) avec une raideur de ~ 26 N/m et une fréquence de résonance de ~ 300 kHz a été utilisée pour ces tests. Des essais préliminaires avec la pointe sont effectués sur des échantillons de référence en polystyrène (PSFILM-12M, Bruker) ayant une rigidité comparable à celle de la matrice époxy utilisée.

2.3 Modélisation numérique par EF

Une modélisation 3D par éléments finis est réalisée permettant une simulation simplifiée d'un essai de nanoindentation sur un matériau composite. Le modèle d'analyse a été résolu en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics (v. 6.1) dans un espace cartésien tridimensionnel. Le modèle numérique de nanoindentation est donc appliqué au cas d'un bi-matériau (matrice et fibre au comportement élastique : modules d'Young respectifs 1 et 10 GPa et coefficients de Poisson 0.3) afin de mettre en évidence l'existence d'une zone de gradient de propriétés à proximité de la fibre et sa dépendance à son état de cohésion avec la matrice (Fig. 2). Les deux constituants du composite sont représentés sous forme de deux blocs de même dimensions ($L = 100$ nm, $l = 140$ nm, $H = 112$ nm) en contact. Le modèle est encasté sur sa partie inférieure et les déplacements sont bloqués selon les axes x et y sur les 2 faces latérales. La zone de contact nécessite une attention particulière (type d'éléments et raffinement) afin de s'assurer de la convergence du calcul (le modèle est maillé avec 13784 éléments). La surface de composite est indentée par une pointe à géométrie hémisphérique (rayon 8 nm) et elle est considérée comme étant un matériau parfaitement rigide. Un modèle de comportement élastique a été choisi, se base sur le modèle de Hertz de contact [6] [28] est utilisé afin de calculer un module élastique réduit E_r :

$$E_r = E_{eff} = \frac{3}{4} \frac{F}{\sqrt{R} \delta^3} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$a = \sqrt{R \delta} \quad (\text{Eq. 6})$$

où δ est la profondeur d'indentation et a est le rayon du contact. Le module élastique est alors déduit à l'aide de l'équation 4.

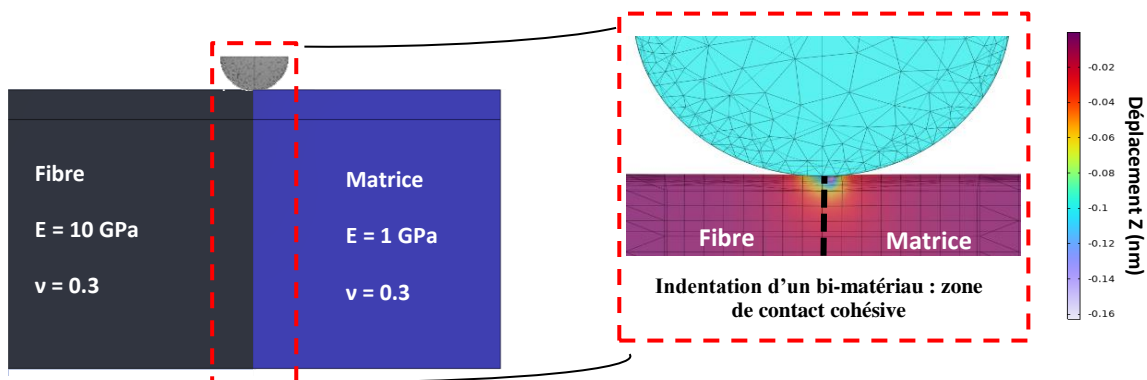


Fig. 2. Modélisation de la nanoindentation par EF (COMSOL) (vue en coupe du contact)

Nous avons considéré dans un premier temps deux cas extrêmes de propriétés d'interface : un modèle d'indentation d'un bimatériau, l'un présentant une zone de contact cohésive parfaite et l'autre présentant une zone de contact décohésive.

3. Résultats et discussions

3.1 Caractérisation nanomécanique de composites par AFM

Un échantillon basalte/ époxy a été soumis à une analyse nanomécanique locale par AFM en mode FFM. La Figure 3 présente une cartographie de la topographie à la surface de l'échantillon (Fig. 3.a) ainsi que du module d'élasticité (Fig. 3.b) calculé à partir de l'équation 4. Des profils topographiques et de module correspondants aux lignes tracées en Figure 3 sont présentés en Figure 4. Ces lignes ont été tracées dans la matrice au voisinage de la fibre jusqu'à cette dernière. Il est important de noter que le module de la fibre mesuré par l'AFM est plus faible que le module attendu du basalte. Étant donné que le levier utilisé est adapté pour caractériser la matrice (avec une raideur faible), il est difficile pour une pointe souple de s'adapter à un matériau rigide, ce qui entraîne de grandes vibrations du levier lors de contact avec la surface rigide. Cela peut affecter la précision des mesures de module au niveau de la fibre. On peut observer en Figure 4 que la préparation de la surface via l'ultramicrotome a entraîné une différence de hauteur entre la matrice et la fibre d'environ 50 nm (la topographie présente un relief lié à la préparation par ultramicrotome). En effet, on constate que cette topographie de surface n'affecte pas les valeurs de module, ce qui prouve la fiabilité de cette mesure de rigidité locale par AFM de la matrice du composite au voisinage de la fibre. Le calcul de la réponse mécanique locale, à l'aide de la théorie de Hertz, révèle un gradient en raison des variations des conditions aux limites à la proximité de l'interface fibre/ matrice.

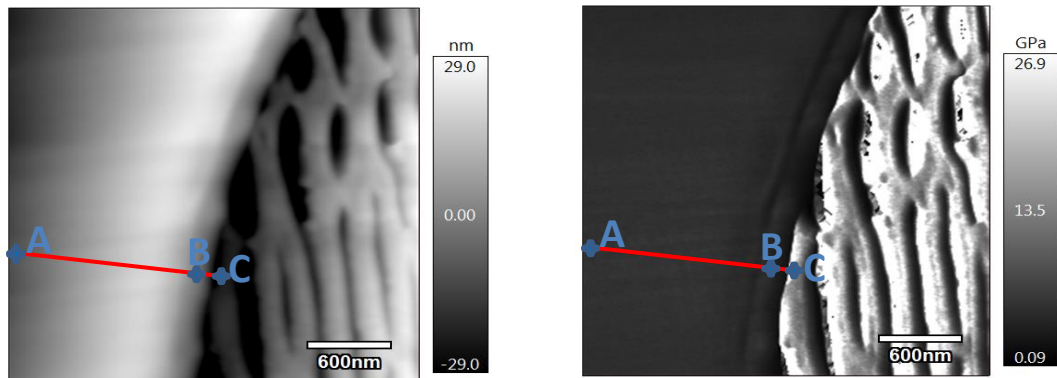


Fig. 3. (a) Topographie et (b) Mesures locales du module d'élasticité

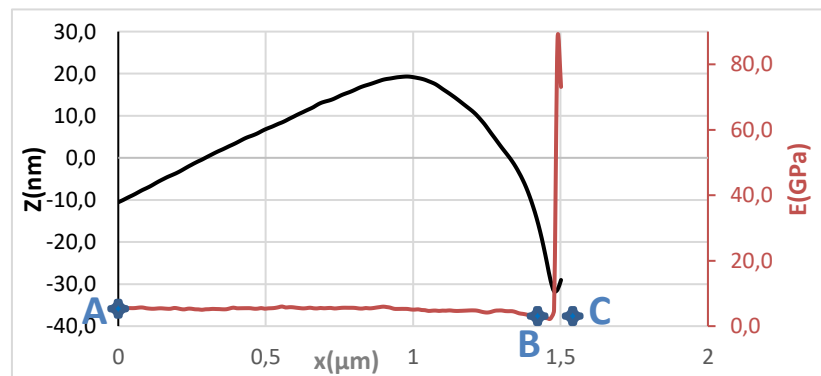


Fig. 4. Evolution de la topographie et le module d'élasticité au voisinage de la fibre

3.2 Modélisation numérique de la nanoindentation d'un bimatériau

L'évolution du module élastique (équation. 4) est présentée dans la figure 5. Dans les 2 simulations, un gradient de propriétés est bien visible sur une zone de 20 nm. Les 2 profils se distinguent sur une zone inférieure à 10 nm (de part et d'autre de l'interface). La distinction entre interfaces cohésives et décohésives semble être limitée à une très faible largeur d'investigation, ce qui nous oblige à qualifier la notion de résolution spatiale pour l'AFM.

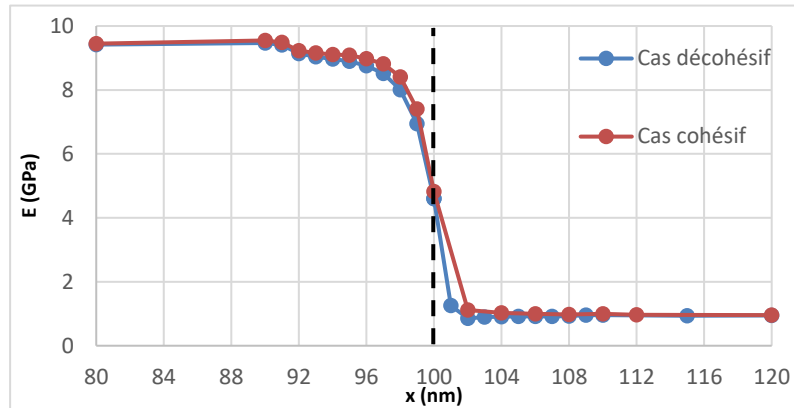


Fig. 5. Evolution du module d'élasticité au voisinage de la fibre dans le cas cohésif et décohésif

4. Conclusion et perspectives

L'ensemble des travaux présentés ici constitue la première partie de la thèse. L'utilisation de l'AFM en mode quasi-statique nous permet d'évaluer la variation de raideur apparente à proximité de la l'interface fibre/matrice d'un matériau composite. L'avantage de l'AFM est sa capacité à scanner les réponses mécaniques locales à une échelle très fine, permettant de caractériser la zone de transition dans la matrice et la fibre à proximité de l'interface. Cette zone de transition s'étend sur environ 40 nm. Ces résultats sont corroborés par un modèle numérique d'indentation d'un bi-matériau à l'aide d'une pointe sphérique. Ce choix facilite la reproduction d'un essai AFM. En effet, l'interprétation d'un essai d'AFM est rendue possible par la modélisation numérique de l'essai d'indentation et permet de mettre en évidence l'influence de la qualité de l'interface sur les propriétés de contact. Cependant ces premiers résultats montrent que l'accessibilité à la propriété de cohésion à l'interface fibre-matrice est très dépendante de la résolution spatiale expérimentale d'un AFM. Le succès de cette technique de caractérisation dépend encore des travaux futurs de la thèse. Nous cherchons à fiabiliser l'analyse et les mesures des propriétés mécaniques locales des matériaux composites, notamment de l'interface, en utilisant l'AFM. Plusieurs défis doivent être relevés, tels que la topographie de surface à proximité de l'interface entre les constituants, la géométrie réelle de la pointe utilisée, le choix approprié du mode de sollicitation de la pointe et des modèles de contact lors du post-traitement de l'essai. Cette méthodologie de caractérisation des interfaces dans les composites, conjuguant essai d'indentation par AFM et interprétation de l'essai par simulation numérique, doit permettre à terme le recalage d'un modèle d'interface dit de zone cohésive.

Références

- [1] M. F. Pucci, P. J. Liotier, and S. Drapier, "Tensiometric method to reliably assess wetting properties of single fibers with resins: Validation on cellulosic reinforcements for composites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 512, pp. 26–33, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.047.
- [2] H. Zheng *et al.*, "Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 233, no. October 2021, p. 109639, 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109639.
- [3] A. Labuda, M. Kocun, W. Meinhold, D. Walters, and R. Proksch, "Generalized Hertz model for bimodal nanomechanical mapping," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 970–982, 2016, doi: 10.3762/bjnano.7.89.

- [4] O. Arnould, D. Siniscalco, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, “Better insight into the nano-mechanical properties of flax fibre cell walls,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 97, pp. 224–228, 2017.
- [5] S. Benaglia, C. A. Amo, and R. Garcia, “Fast, quantitative and high resolution mapping of viscoelastic properties with bimodal AFM,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 32, pp. 15289–15297, 2019, doi: 10.1039/c9nr04396a.
- [6] D. W. Collinson, M. D. Eaton, K. R. Shull, and L. C. Brinson, “Deconvolution of Stress Interaction Effects from Atomic Force Spectroscopy Data across Polymer-Particle Interfaces,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 22, pp. 8940–8955, 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b01378.
- [7] V. Cech, E. Palesch, and J. Lukes, “The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 83, pp. 22–26, Jun. 2013.
- [8] L. Belec, T. H. Nguyen, D. L. Nguyen, and J. F. Chailan, “Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale Composites : Part A Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties fro,” *Compos. PART A*, vol. 68, no. May 2019, pp. 235–241, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.09.028.
- [9] E. M. S. L. Gao, “Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. no 4, pp. 559–576, 2002.
- [10] D. W. Collinson, R. J. Sheridan, M. J. Palmeri, and L. C. Brinson, “Best practices and recommendations for accurate nanomechanical characterization of heterogeneous polymer systems with atomic force microscopy,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 119, p. 101420, 2021, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101420.
- [11] Y. Wang and T. H. Hahn, “AFM characterization of the interfacial properties of carbon fiber reinforced polymer composites subjected to hygrothermal treatments,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 92–101, Jan. 2007.
- [12] L. S. FARAJI, “Nanoscale carbon fiber-matrix interphase characterization with atomic force microscopy indentation,” *Oklahoma State Univ.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–15, 2014.
- [13] T. J. Young, L. E. Crocker, W. R. Broughton, S. L. Ogin, and P. A. Smith, “Observations on interphase characterisation in polymer composites by nano-scale indentation using AFM and FEA,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 50, pp. 39–43, 2013.
- [14] B. Cappella and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope : Technique , interpretation and applications,” vol. 59, pp. 1–152, 2005, doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
- [15] R. Garcia, E. T. Herruzo, I. D. M. De Madrid, and I. Newton, “The emergence of multifrequency force microscopy”.
- [16] D. Wang and T. P. Russell, “Advances in Atomic Force Microscopy for Probing Polymer Structure and Properties,” 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.7b01459.
- [17] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” no. 1, 1992.
- [18] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*. 2004. doi: 10.1007/978-1-4757-5943-3_4.
- [19] W. D. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments,” no. May, 2014.
- [20] A. M. Díez-pascual, M. A. Gómez-fatou, and F. Ania, “Nanoindentation in polymer nanocomposites,” *J. Prog. Mater. Sci.*, vol. 67, pp. 1–94, 2015, doi: 10.1016/j.jpmatsci.2014.06.002.
- [21] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [22] D. Tranchida, S. Piccarolo, and M. Soliman, “Nanoscale mechanical characterization of polymers by AFM nanoindentations: Criticalr approach to the elastic characterization,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 13, pp. 4547–4556, 2006, doi: 10.1021/ma052727j.
- [23] L. Belec and Y. Joliff, “Mechanically affected zone in AFM force measurements - Focus on actual probe tip geometry,” *Mater. Des.*, vol. 104, pp. 217–226, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.05.043.
- [24] L. Riaño, L. Belec, J.-F. Chailan, and Y. Joliff, “Effect of interphase region on the elastic behavior of unidirectional glass-fiber/epoxy composites,” *Compos. Struct.*, vol. 198, no. November 2017, pp. 109–116, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.05.039.
- [25] Z. Parlak and F. L. Degertekin, “Contact stiffness of finite size subsurface defects for atomic force microscopy: Three-dimensional finite element modeling and experimental verification,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 11, 2008, doi: 10.1063/1.2936881.
- [26] T. Plichta, R. Zahradnick, and V. Cech, “Surface topography affects the nanoindentation data,” *Thin Solid Films*, vol. 745, no. January, p. 139105, 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139105.
- [27] G. Stan and R. F. Cook, “Mapping the elastic properties of granular Au films by contact resonance atomic force microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 23, pp. 1–10, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/23/235701.
- [28] K. L. Johnson, “One hundred years of hertz contact,” *Proc. Inst. Mech. Eng.*, vol. 196, pp. 363–378, 1982.