

# UNIVERSITE DE LIMOGES

## ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

Année : 2003

Thèse N°

### Thèse

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

*Discipline / Spécialité : Procédés et Matériaux Céramiques*

présentée et soutenue par

**Nicolas TESSIER-DOYEN**

le 27/11/2003

<p><b>ETUDE EXPERIMENTALE ET NUMERIQUE DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DE MATERIAUX REFRACTAIRES MODELES</b></p>
---

Thèse dirigée par Monsieur J. C. GLANDUS

JURY :

<b>A. GASSER</b>	Maître de Conférences, LMSP, Polytech'-Orléans	Rapporteur
<b>D. ROUBY</b>	Professeur, GEMPPM, INSA de Lyon	Rapporteur
<b>J. C. GLANDUS</b>	Professeur, GEMH, ENSCI-Limoges	Examineur
<b>M. HUGER</b>	Maître de Conférences, GEMH, ENSCI-Limoges	Examineur
<b>J. POIRIER</b>	Professeur, GECC, Polytech'-Orléans	Président
<b>J. M. QUENNISSET</b>	Professeur, GMCCMM, ICMCB-Bordeaux	Examineur

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire GEMH (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes) de l'ENSCI (Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle) de Limoges.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Claude GLANDUS pour avoir brillamment dirigé cette étude et m'avoir fait partager son savoir faire et sa rigueur scientifique, ainsi que ses multiples compétences. Qu'il soit assuré de toute ma gratitude et de ma reconnaissance.*

*A Monsieur Marc HUGER, Maître de Conférences à l'ENSCI, pour les précieux conseils qu'il m'a donnés, et qui ont contribué au bon déroulement de ce travail. Qu'il me soit permis de le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années.*

*Monsieur Jacques POIRIER, Professeur à Polytech'-Orléans, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes remerciements.*

*Merci également à Monsieur Alain GASSER, Maître de Conférences à Polytech'-Orléans, Monsieur Jean-Michel QUENISSET, Professeur à l'ICMC-Bordeaux, et Monsieur Dominique ROUBY, Professeur à l'INSA de Lyon, d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Monsieur le Professeur David SMITH a témoigné de l'intérêt scientifique qu'il portait à ce travail et je lui exprime ma reconnaissance pour les fructueuses discussions que nous avons échangées.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur Jean-Pierre BONNET, Directeur du GEMH, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein du laboratoire.*

*Merci à Madame le Professeur Danièle FOURNIER et Monsieur le Professeur Jean-Paul ROGER du laboratoire d'Optique de l'ESPCI, ainsi qu'à Monsieur Jean-Michel DESMARRES, Chargé de Recherches au CNES, pour leurs collaborations respectives, extrêmement enrichissantes.*

*Je tiens à remercier Monsieur Pierre-Marie GEFFROY, ingénieur à INASMET, pour sa gentillesse et son aide déterminante dans la réalisation de ce travail.*

*J'associe tous ces remerciements à mes camarades doctorants pour l'entraide dont ils ont toujours fait preuve et l'ambiance amicale qu'ils ont su faire régner à l'ENSCI et ailleurs.*

*Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble des membres de l'ENSCI, les professeurs, le personnel technique et administratif, pour leur vif dévouement : chacun a toujours mis en avant ses compétences et son enthousiasme pour contribuer de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.*

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b><u>Partie A : CONSIDERATIONS THERMOMECHANIQUES GENERALES</u></b>	
<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I. Comportement élastique linéaire</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Elasticité linéaire</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Interprétation physique des coefficients d'élasticité</b>	<b>5</b>
I.2.a. Module d'Young et coefficient de Poisson	5
I.2.b. Module de cisaillement	6
I.2.c. Module de compressibilité	6
<b>II. Rupture des matériaux céramiques</b>	<b>7</b>
<b>II.1. Cas d'un matériau idéal</b>	<b>7</b>
<b>II.2. Résistance à la rupture des solides réels</b>	<b>7</b>
II.2.a. Résistance théorique et résistance réelle	7
II.2.b. Approche statistique de la rupture	9
<b>III. Dilatation thermique linéaire</b>	<b>9</b>
<b>IV. Transferts thermiques</b>	<b>10</b>
<b>V. Chocs thermiques</b>	<b>12</b>
<b>V.1. Analyse thermo-élastique</b>	<b>13</b>
<b>V.2. Analyse énergétique</b>	<b>14</b>
<b>V.3. Complémentarité des analyses</b>	<b>16</b>
<b>V.4. Facteurs influençant la résistance aux chocs thermiques</b>	<b>17</b>
V.4.a. Porosité	17
V.4.b. Taille des grains	17
V.4.c. Volume de l'éprouvette	17
<b>VI. Comportements atypiques de matériaux réfractaires en fonction de la température</b>	<b>18</b>
<b>VI.1. Module d'Young</b>	<b>18</b>
<b>VI.2. Coefficient de dilatation thermique</b>	<b>19</b>
<b>VI.3. Conductivité thermique</b>	<b>20</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>21</b>

## **Partie B : ELABORATION DE MATERIAUX MODELES BIPHASES**

<b>Introduction</b>	<b>23</b>
<b>I. Constituants</b>	<b>24</b>
<b>I.1. Choix des inclusions</b>	<b>24</b>
I.1.a. Inclusions solides	24
I.1.b. Inclusions dégradables en température	27
<b>I.2. Choix des matrices vitreuses</b>	<b>27</b>
I.2.a. Températures caractéristiques d'un verre	28
I.2.b. Relations structure-propriétés	29
<b>II. Procédé de fabrication des matériaux biphasés à inclusions solides</b>	<b>32</b>
<b>II.1. Préparation du mélange</b>	<b>32</b>
<b>II.2. Déliantage</b>	<b>34</b>
<b>II.3. Frittage sans contrainte</b>	<b>34</b>
II.3.a. Matrice	34
II.3.b. Matériaux biphasés	35
<b>II.4. Frittage sous charge uni axiale</b>	<b>37</b>
<b>III. Elaboration des verres poreux</b>	<b>38</b>
<b>IV. Evaluation de la fraction de surface d'inclusions par analyse d'images</b>	<b>40</b>
<b>V. Récapitulatif des nuances fabriquées</b>	<b>42</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>43</b>

## **Partie C : OUTILS DE CARACTERISATION ET DE PREDICTION**

<b>Introduction</b>	<b>45</b>
<b>I. Outils de caractérisation</b>	<b>46</b>
<b>I.1. Propriétés d'élasticité</b>	<b>46</b>
I.1.a. Cas des constituants	46
• Mesure ultrasonore en "milieu infini" par réflexion	46
• Mesure du module d'Young par nano indentation	48
I.1.b. Cas des matériaux multiphasés	49
• Mesure ultrasonore en "milieu infini" par transmission	49
• Mesure ultrasonore en mode "barre longue"	50
<b>I.2. Coefficient de dilatation thermique</b>	<b>51</b>
<b>I.3. Propriétés thermiques</b>	<b>51</b>
I.3.a. Détermination de la conductivité thermique par la méthode "mirage"	52
I.3.b. Détermination de la conductivité thermique par la technique "flash laser"	53
<b>II. Outils analytiques et empiriques</b>	<b>54</b>
<b>II.1. Outils de prédiction basés sur une approche mathématique</b>	<b>54</b>
II.1.a. Modèles à bornes	55
• Modèles issus d'arrangements parallèle et série	55
• Modèle de Hashin & Shtrikman	56
II.1.b. Modèles issus de méthodes d'homogénéisation	59
• Propriétés d'élasticité	59
• Coefficient de dilatation thermique	59
• Conductivité thermique	60
<b>II.2. Modèles à caractère phénoménologique</b>	<b>60</b>
II.2.a. Modèles pour matériaux multiphasés à inclusions solides	61
• Prise en compte d'un effet de percolation	61
• Prise en compte d'une résistance interfaciale pour la conductivité thermique	61
• Prise en compte de l'influence d'une microfissuration	62
II.2.b. Modèles spécifiques aux matériaux poreux	62
• Loi linéaire	63
• Lois parabolique et puissance	63
• Loi exponentielle : modèle basé sur le concept de l'Aire Solide Minimale (Rice)	64
• Loi homographique	64

## **Partie C : OUTILS DE CARACTERISATION ET DE PREDICTION**

**(suite)**

<b>III. Outils numériques</b>	<b>65</b>
<b>III.1. Développement d'un modèle numérique 2D respectant les relations stéréologiques</b>	<b>66</b>
III.1.a. Démarche adoptée	66
III.1.b. Calcul de la fonction de distribution des sections	67
III.1.c. Construction du modèle numérique plan	69
III.1.d. Détermination numérique des paramètres primaires	71
• Simulation d'un essai de traction pure : accès à E, $\nu$ , G et K	71
• Simulation d'un essai dilatométrique : accès à $\alpha$	72
• Simulation d'un transfert de chaleur : accès à $\lambda$	73
III.1.e. Optimisation des conditions opératoires	74
• Choix d'un logiciel MEF	74
• Type d'éléments et nombre de points de discrétisation	74
• Paramètres géométriques	75
• Résumé des conditions opératoires	76
<b>III.2. Modèle numérique 3D</b>	<b>78</b>
III.2.a. Généralités	78
III.2.b. Démarche adoptée	79
• Construction du modèle tridimensionnel	80
• Mise en œuvre de la simulation numérique	81
<b>Références bibliographiques</b>	<b>83</b>

## **Partie D : CONFRONTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX, NUMERIQUES ET ANALYTIQUES**

<b>Introduction</b>	<b>89</b>
<b>I. Détermination expérimentale des propriétés des constituants</b>	<b>90</b>
<b>I.1. Cas des matrices</b>	<b>90</b>
I.1.a. Propriétés d'élasticité	90
I.1.b. Propriétés thermiques	90
<b>I.2. Cas des inclusions</b>	<b>91</b>
I.2.a. Propriétés d'élasticité	91
I.2.b. Propriétés thermiques	92
<b>I.3. Valeurs expérimentales retenues pour la modélisation</b>	<b>93</b>
<b>II. Matériaux biphasés</b>	<b>94</b>
<b>II.1. Rappel des systèmes biphasés étudiés</b>	<b>94</b>
<b>II.2. Module d'Young</b>	<b>94</b>
II.2.a. Matériaux poreux	94
II.2.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide	95
<b>II.3. Coefficient de Poisson</b>	<b>97</b>
II.3.a. Matériaux poreux	97
II.3.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide	98
<b>II.4. Coefficient de dilatation thermique</b>	<b>99</b>
II.4.a. Matériaux poreux	99
II.4.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide	100
<b>II.5. Conductivité thermique effective</b>	<b>101</b>
II.5.a. Matériaux poreux	101
II.5.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide	102
<b>III. Discussion</b>	<b>103</b>
<b>III.1. Représentativité des coupes 2D</b>	<b>103</b>
<b>III.2. Mise en évidence de l'effet de percolation en simulation thermique 3D</b>	<b>104</b>
<b>IV. Conclusion</b>	<b>106</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>108</b>

# **Partie E : DU MATERIAU MODELE AU PRODUIT REFRACTAIRE INDUSTRIEL**

<b>Introduction</b>	<b>109</b>
<b>I. Influence de la température sur le comportement des matériaux biphasés</b>	<b>110</b>
<b>I.1. Propriétés d'élasticité</b>	<b>110</b>
I.1.a. Cas des constituants	110
I.1.b. Coefficients de dilatation voisins pour les 2 phases	111
I.1.c. Coefficients de dilatation différents pour les 2 phases	112
• Développement de contraintes en cours d'élaboration	112
• Matériaux modèles comportant des décohésions aux interfaces	114
• Matériaux modèles microfissurés	117
I.1.d. Influence de la taille des particules	119
<b>I.2. Propriétés de dilatation thermique</b>	<b>119</b>
I.2.a. Influence des décohésions interfaciales	119
I.2.b. Influence d'une microfissuration matricielle	120
<b>I.3. Propriétés thermiques</b>	<b>121</b>
I.3.a. Cas des constituants	121
I.3.b. Cas des matériaux biphasés	122
<b>I.4. Similitudes de comportements atypiques entre matériaux modèles et réfractaires industriels</b>	<b>123</b>
<b>II. Comportement aux chocs thermiques de matériaux modèles biphasés</b>	<b>124</b>
<b>II.1. Simulation numérique 2D</b>	<b>124</b>
II.1.a. Mise en œuvre du calcul	124
II.1.b. Résultats	125
<b>II.2. Résistance à la rupture</b>	<b>127</b>
II.2.a. Flexion 3 points	127
II.2.b. Modèles de description de la résistance à la rupture	127
II.2.c. Résultats expérimentaux	128
<b>II.3. Résistance aux chocs thermiques expérimentale</b>	<b>128</b>
II.3.a. Dispositif expérimental de choc thermique par trempe à l'eau	129
II.3.b. Résultats expérimentaux	130
II.3.c. Conclusion	131
<b>Références bibliographiques</b>	<b>133</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>	<b>134</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>136</b>

## NOMENCLATURE

Symbole	Signification	Unités
$\sigma$	Contrainte	Pa
$\varepsilon$	Déformation	-
$\lambda, \mu$	Constantes de Lamé	-
$\Delta L$	Allongement moyen dans la direction de l'effort	m
$\tau_{xy}$	Contrainte de cisaillement	Pa
$\gamma_{xy}$	Distorsion angulaire ou glissement	rd
E	Module d'Young	Pa
G	Module de cisaillement	Pa
K	Module de compressibilité	Pa
$\nu$	Coefficient de Poisson	-
p	Pression	Pa
$\sigma_R$	Résistance à la rupture	Pa
$\gamma_s$	Energie de surface	J.m <sup>-2</sup>
a	Taille d'un défaut	m
$K_I$	Coefficient d'intensité de contrainte en mode 1	MPa.m <sup>1/2</sup>
$\alpha$	Coefficient de dilatation thermique	K <sup>-1</sup>
$\Phi$	Flux thermique	W
$\varphi$	Densité de flux	W.m <sup>-2</sup>
$\rho$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$\lambda$	Conductivité thermique	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
c	Capacité calorifique	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$C_p$	Chaleur spécifique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$a_{th}$	Diffusivité thermique	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$\sigma_{th}$	Contrainte d'origine thermique	Pa
$\psi$	Coefficient de réduction de contrainte	-
$\beta$	Nombre de Biot	-
h	Coefficient d'échange superficiel de chaleur	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Indice m	Se rapporte à la matrice	-
Indice p	Se rapporte aux inclusions	-
P	Porosité	-

## **INTRODUCTION**

Les matériaux réfractaires industriels utilisés en sidérurgie sont des produits céramiques, généralement multiphasés, soumis à des conditions d'utilisation particulièrement sévères. Chacune de leurs applications fait appel à un cahier des charges spécifique regroupant un certain nombre d'exigences en termes de performances et de comportements. Parmi ces critères, les propriétés mécaniques et thermiques jouent un rôle particulièrement décisif sur leur comportement en service : des sollicitations thermo-mécaniques répétées sont susceptibles de les dégrader et de conduire à la ruine prématurée des pièces en fonctionnement.

Cette étude s'intéresse d'une part à la prédiction du comportement de matériaux biphasés à partir de méthodes numériques et analytiques et d'autre part à la vérification de la validité de ces deux approches prédictives à partir d'expérimentations.

Les propriétés macroscopiques des matériaux multiphasés sont souvent difficiles à appréhender par les méthodes analytiques traditionnelles. En effet, la prise en compte de leur composition (nature et nombre de constituants) et de leur microstructure (forme et distribution spatiale des grains) s'avère en général très complexe. Leur comportement dépend non seulement de la contribution de chaque constituant mais également d'interactions éventuelles entre les phases. Compte tenu des nombreux progrès effectués dans le domaine du calcul numérique (améliorations des logiciels et des outils informatiques), la modélisation par éléments finis offre manifestement des possibilités beaucoup plus étendues.

Dans la perspective de mieux comprendre l'ensemble des paramètres qui régissent la résistance aux chocs thermiques des produits réfractaires, la démarche générale a consisté en l'étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux qualifiés de "modèles", à l'aide de trois approches complémentaires : expérimentale, numérique et analytique. La particularité de ces matériaux vient du fait qu'ils présentent des compositions et des microstructures simplifiées par rapport aux matériaux industriels, ce qui facilite la caractérisation de l'influence de chaque paramètre sur le comportement global.

Ce travail a pour objectif de développer des solutions numériques en s'attachant particulièrement à rendre compte de la réalité microstructurale du matériau, la prédiction du comportement obtenu étant confortée par comparaison avec les résultats donnés par les approches analytiques.

Cinq parties composent ce document :

- la partie introductive (Partie A) est consacrée à la présentation des paramètres primaires intervenant sur le comportement aux chocs thermiques d'un solide. Par ailleurs, les évolutions atypiques des propriétés de quelques matériaux réfractaires industriels illustrent la complexité de leur comportement face aux sollicitations thermomécaniques ;

- la mise au point d'une méthode d'élaboration des matériaux modèles biphasés (particules solides dispersées dans une matrice et matériaux à porosité sphérique isolée) contenant une teneur importante en deuxième phase est ensuite présentée en Partie B, en commençant par les critères qui ont guidé le choix des constituants ;

- les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés d'élasticité et thermiques sont développées dans la Partie C. Après une revue des principaux modèles analytiques de prédiction du comportement d'un matériau multiphasé à partir de celui de ses constituants, la construction de modèles numériques 2D et 3D est décrite. Les modèles 2D sont développés en respectant les relations stéréologiques utilisées en analyse d'images ;

- dans la Partie D, les valeurs expérimentales sont mesurées pour les constituants et alimentent en paramètres d'entrée les modèles numériques et analytiques de prédiction. Dans le cas de matériaux biphasés à interfaces cohésives, les résultats issus des trois approches (expérimentale, numérique et analytique) sont confrontés ;

- en Partie E, l'évolution avec la température des propriétés primaires a été étudiée, d'une part sur des matériaux modèles non endommagés et, d'autre part, sur des systèmes biphasés présentant des décohésions interfaciales ou une microfissuration matricielle. L'objectif est d'apporter des éléments de compréhension aux comportements atypiques parfois observés sur des réfractaires industriels. Ce travail se termine par une investigation des possibilités offertes par la simulation numérique en termes de prédiction du comportement aux chocs thermiques de matériaux multiphasés.

## Partie A : considérations thermomécaniques générales

Les matériaux céramiques, bien qu'ayant un point de fusion élevé, voient leur domaine d'utilisation limité du fait de leur grande sensibilité aux chocs thermiques et mécaniques. Cette limitation est en outre aggravée par le fait que leur comportement aux chocs thermiques est difficile à prévoir de façon quantitative. Dans la problématique réfractaire, les applications en température exigent de bien maîtriser les propriétés des matériaux. Une ruine fréquente est provoquée par l'apparition de contraintes, dont l'intensité est supérieure à la résistance à la rupture du matériau. Cette aptitude à résister à l'initiation ou à la propagation de fissures est régie à la fois par des paramètres mécaniques ( $E$ ,  $\nu$ ,  $\sigma_R$ ), thermoélastique ( $\alpha$ ) et thermique ( $\lambda$ ). Afin de mieux apprécier l'implication de chacun d'eux dans ce processus, un bref rappel de différentes théories est proposé dans cette partie : élasticité linéaire, rupture des matériaux fragiles, dilatation thermique et transferts de chaleur. Les deux approches analytiques de prédiction de la résistance aux chocs thermiques des matériaux sont également décrites.

Enfin, des évolutions atypiques de quelques propriétés de matériaux réfractaires industriels en fonction de la température sont présentées pour illustrer la complexité de leur comportement face aux sollicitations thermomécaniques. Ces matériaux sont constitués de phases de différentes natures et leur microstructure semble être à l'origine des comportements anormaux observés.

## I. COMPORTEMENT ELASTIQUE LINEAIRE

### I.1. ELASTICITE LINEAIRE

Un solide métallique, minéral ou organique, sollicité sous une contrainte modérée présente, jusqu'à une certaine température, un comportement élastique : en d'autres termes, il recouvre sa géométrie initiale après suppression des sollicitations qui ont provoqué sa déformation. Le comportement élastique linéaire est un cas très particulier de ce comportement général. Il caractérise les matériaux présentant un diagramme efforts-déformations linéaire. C'est le cas typique de pratiquement tous les matériaux de construction, y compris les matériaux céramiques à température ambiante et jusqu'à des températures relativement élevées ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ).

Dans ce cas, chaque composante du tenseur des contraintes est fonction linéaire de toutes les composantes du tenseur des déformations<sup>[1]</sup> :

$$\sigma_{ij} = C_{ij}^{kl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{Eq. A-1}) \quad \varepsilon_{ij} = S_{ij}^{kl} \sigma_{kl} \quad (\text{Eq. A-2})$$

C est le tenseur de rigidité et son inverse S, le tenseur de complaisance

Les indices i, j et k prenant les valeurs 1, 2 et 3, les matrices des coefficients des tenseurs C et S possèdent 81 coefficients dont 36 seulement sont indépendants compte tenu de la symétrie des matrices des coefficients des tenseurs contraintes ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) et déformations ( $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ ). Ce nombre peut encore être réduit à 21 à partir de considérations énergétiques<sup>[2]</sup>. L'utilisation d'une notation contractée à deux indices facilite l'écriture matricielle :

$$\sigma_m = C_{mn} \varepsilon_n \quad (\text{Eq. A-3}) \quad \varepsilon_m = S_{mn} \sigma_n \quad (\text{Eq. A-4})$$

avec la loi de contraction<sup>[3]</sup>  $m = [9 - (i + j)].[1 - \delta_{ij}] + 1/2.(i + j).\delta_{ij}$   
qui donne à m toutes les valeurs de 1 à 6 ( $\delta_{ij}$  : symbole de Kronecker)

Cette valeur de 21 caractérise le comportement élastique linéaire des matériaux à structure triclinique et l'augmentation de la symétrie cristalline entraîne la diminution du nombre de constantes d'élasticité indépendantes. A la limite, 2 coefficients indépendants suffisent pour caractériser le comportement élastique des matériaux continus\*, homogènes\*\* et isotropes.\*\*\* Dans ce cas particulier, la loi de Hooke généralisée traduit les relations déformations – contraintes alors que les relations de Lamé traduisent les relations contraintes – déformations. Ainsi :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E} [\sigma_i - \nu (\sigma_j + \sigma_k)] \quad (\text{Eq. A-5}) \quad \text{et} \quad \gamma_{ij} = \frac{1}{G} \tau_{ij} \quad (\text{Eq. A-6})$$

$$\sigma_i = \lambda \Theta + 2 \mu \varepsilon_i \quad (\text{Eq. A-7})$$

$$\text{et} \quad \tau_{ij} = G \gamma_{ij} \quad (\text{Eq. A-8})$$

E est le module d'Young, G le module de cisaillement et  $\nu$  le coefficient de Poisson, ces trois paramètres étant liés par la relation  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$  (Eq. A-9).

De plus,  $\lambda = \frac{E \nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ ,  $\mu = G$  et  $\Theta$  est la trace de la matrice des déformations.

\* continuité : à chaque élément volumique  $dV$  on peut associer une masse  $dm$  non nulle, ce qui exclut les matériaux poreux.

\*\* homogénéité : la composition chimique est la même en tout point, ce qui exclut les matériaux multiphasés.

\*\*\* isotropie : à l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques ne dépendent pas de la direction d'observation.

## **I.2. INTERPRETATION PHYSIQUE DES COEFFICIENTS D'ELASTICITE**

### **I.2.a. Module d'Young et coefficient de Poisson**

Lorsqu'un solide est soumis à une sollicitation de traction pure  $F_y$  dans la direction  $(0,y)$ , on observe une élongation  $\Delta L$  selon cette direction (Figure A-1).

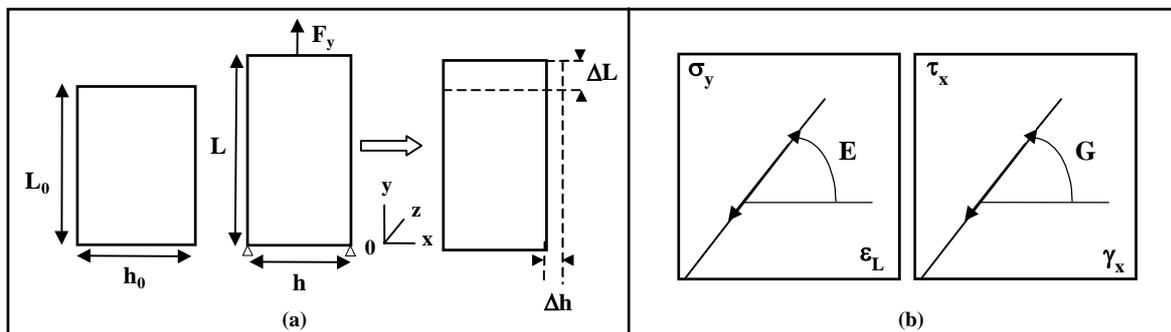


Figure A-1. (a) Schématisation d'un essai de traction pure (b) Courbes contraintes-déformations

Le module d'Young est le facteur de proportionnalité entre la contrainte  $\sigma_y$  et la déformation  $\varepsilon_y$  :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Eq. A-10}) \quad E = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = \frac{F_y}{S_0} \cdot \frac{L_0}{\Delta L} \quad (\text{Eq. A-11})$$

On observe également une contraction transversale  $\varepsilon_x$  selon  $(0,x)$  [de même selon  $(0,z)$ ]. Le coefficient de Poisson  $\nu$  caractérise le rapport (en valeur absolue) entre cette contraction latérale et l'élongation longitudinale :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = -\nu \cdot \varepsilon_y \quad (\text{Eq. A-12})$$

Selon les matériaux, sa valeur varie de 0 (0,05 pour le béryllium) à 0,5 (caoutchouc), cette limite haute caractérisant des matériaux dont la déformation élastique s'effectue à volume constant.

### I.2.b. Module de cisaillement

Lorsqu'un solide est soumis à une sollicitation de cisaillement pur sous l'effet d'une contrainte  $\tau_{xy}$ , on observe une modification angulaire des angles droits de directions  $xy$  ( $\pi/2 \rightarrow \pi/2 - \gamma_{xy}$ ). Le module de cisaillement est le facteur de proportionnalité entre la contrainte  $\tau_{xy}$  et la déformation  $\gamma_{xy}$  :

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \quad (\text{Eq. A-13})$$

La distorsion angulaire, ou glissement,  $\gamma_{xy}$  est homogène à un angle.

### I.2.c. Module de compressibilité

D'autres combinaisons linéaires des constantes d'élasticité présentent un intérêt pratique marqué. C'est le cas du module de rigidité qui relie la déformation volumique d'un solide à la compression hydrostatique ( $-p$ ) qui lui est appliquée (Figure A-2).

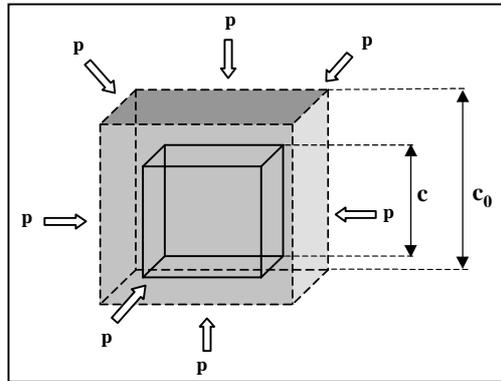


Figure A-2. Réduction de volume d'un solide soumis à une pression hydrostatique

A partir de la loi de Hooke généralisée, on montre que :

$$\varepsilon_i = -\frac{p}{E} \cdot (1 - 2\nu) \quad (\text{Eq. A-14})$$

$$\text{et} \quad \theta = \frac{\Delta V}{V} = -\frac{3p}{E} \cdot (1 - 2\nu) \quad (\text{Eq. A-15})$$

$$\text{d'où} \quad -p = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2\nu)} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{Eq. A-16})$$

$E/[3 \cdot (1 - 2\nu)]$  est un module caractéristique de la rigidité du solide. Généralement noté  $K$ , il est souvent abusivement appelé module de compressibilité.

Les modules d'Young et de cisaillement sont homogènes à une pression alors que le coefficient de Poisson est sans dimension. Contrairement, par exemple, à la résistance à la rupture, les modules d'élasticité sont des propriétés intrinsèques au matériau : ils ne dépendent

que de sa structure atomique<sup>[4]</sup> [ $M \sim \frac{\partial^2 U}{\partial r^2(r_0)}$  (Eq. A-17) avec  $M = E, G, \nu$  ou  $K$  (Figure A-3)].

Par voie de conséquence, ils sont sensibles aux variations de pression et de température.

## II. RUPTURE DES MATERIAUX CERAMIQUES

### II.1. CAS D'UN MATERIAU IDEAL

Les matériaux céramiques présentent, à température ambiante, un comportement fragile. En d'autres termes, ils sont inaptes à la déformation plastique et leur rupture intervient brutalement, sans déformation plastique préalable. D'un point de vue phénoménologique, elle s'initie par rupture des liaisons inter-atomiques en tête de fissure selon des plans cristallographiques perpendiculaires au plan de fracture et ce, à cause d'un excès de contraintes normales. Orowan<sup>[5]</sup> et Gilman<sup>[6]</sup> ont proposé une expression de la contrainte à la rupture théorique (contrainte normale) en évaluant la force nécessaire pour couper un cristal en cassant ses liaisons atomiques (Eq. A-18). Le potentiel inter-atomique, correspondant à la primitive de cette force, est minimal pour la distance d'équilibre  $r_0$  (Figure A-3).

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma_s}{r_0}} \quad (\text{Eq. A-18})$$

avec

$$\sigma_{th} \approx \frac{E}{10} \quad (\text{Eq. A-19})$$

$\gamma_s$  : énergie de surface

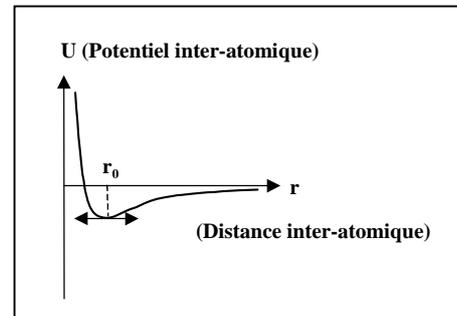


Figure A-3. Représentation du potentiel inter-atomique en fonction de la distance entre 2 atomes

### II.2. RESISTANCE A LA RUPTURE DES SOLIDES REELS

#### II.2.a. Résistance théorique et résistance réelle

Quel que soit le comportement du matériau (ductile ou fragile), sa résistance à la rupture mesurée est toujours beaucoup plus faible que la valeur calculée à l'aide du modèle précédent. Ce désaccord tient au fait que le modèle d'Orowan s'appuie sur un cristal parfait alors que les solides réels possèdent un grand nombre d'imperfections.

Dans le cas des matériaux à comportement ductile, ce sont les dislocations (taille de l'ordre de  $10^{-8}$  Å) qui, par leur mobilité, écrêtent la croissance linéaire de la contrainte en fonction de la déformation à partir de la limite d'élasticité et sont donc responsables du désaccord entre valeur mesurée et valeur théorique de la résistance à la rupture.

A l'opposé, les matériaux à comportement fragile tels que les céramiques, possèdent peu de dislocations qui, de plus, ont une très faible mobilité : le désaccord précédent ne peut donc leur être attribué. L'idée est de l'imputer à des défauts de taille micrométrique, appelés microfissures, qui regroupent toutes les familles de défauts attachées à la microstructure du solide : défauts d'élaboration (pores, joints de grains, joints de mâcles ..), défauts de mise en forme (rayures, arrachements de grains ..), défauts liés à l'usage (agressions physico-chimiques, chocs ...). Cette hypothèse a été validée par plusieurs analyses théoriques de la rupture (Irwin<sup>[7]</sup>, Griffith<sup>[8]</sup> et Inglis<sup>[9]</sup>) concluant toutes que le facteur pertinent est le produit de la contrainte appliquée par la racine carrée de la taille du défaut sur lequel elle se développe :

$$\sigma_R \sqrt{a} = \text{const} \quad (\text{Eq. A-20})$$

Irwin<sup>[9]</sup> formalise ce résultat en introduisant le concept de ténacité, au terme d'une analyse théorique du champ de contraintes au voisinage d'un défaut (Figure A-4.a). Pour des raisons de commodité de calcul, il superpose les contributions individuelles de chacune des composantes du vecteur contrainte en un point d'une surface, ce qui le conduit à introduire la notion de modes de rupture : mode 1 pour la composante normale, modes 2 et 3 pour les composantes tangentielles.

Dans le cas des matériaux fragiles, la ruine s'initie en mode 1 (critère de Caquot<sup>[10]</sup>) puis la propagation s'effectue par mixité des 3 modes.

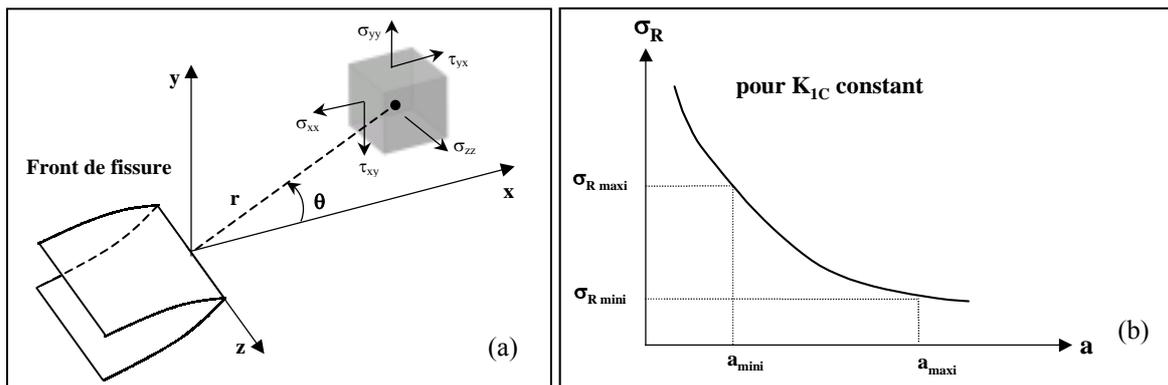


Figure A-4. (a) Schématisation des contraintes appliquées à un élément volumique au voisinage du front de fissure [Irwin], (b) Illustration de la dépendance de  $\sigma_R$  à la taille des défauts pour les matériaux céramiques

En mode 1, l'expression généralisée du champ de contraintes fait intervenir un nouveau paramètre, le coefficient d'intensité de contrainte noté  $K_1$  :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f_{ij}(\theta) \quad (\text{Eq. A-21}) \quad \text{avec} \quad K_1 = Y \cdot \sigma_{ap} \cdot \sqrt{a} \quad (\text{Eq. A-22})$$

$K_I$  ne dépend ni des coordonnées  $r$  et  $\theta$ , ni des états de contrainte ou de déformation planes mais de la taille du défaut  $a$  et de la géométrie de l'éprouvette  $Y$ . La ruine du matériau intervient lorsque  $K_I$  atteint la valeur critique  $K_{IC}$ , paramètre appelé ténacité ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) qui traduit son aptitude à s'opposer à la propagation brutale d'une fissure :

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_R \cdot \sqrt{a_R} \quad (\text{Eq. A-23})$$

### **II.2.b. Approche statistique de la rupture**

Les matériaux réels contenant des défauts de tailles très différentes présentent donc des valeurs de contraintes à la rupture s'étendant sur une large plage. Cette dispersion, empêche de définir une valeur de résistance à la rupture autre que statistique. L'analyse de Weibull<sup>[11]</sup> est la plus souvent utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux de mesure de  $\sigma_R$ . Cette approche repose sur le modèle du "maillon le plus faible" : le maillon le plus faible d'une chaîne gouverne la résistance de celle-ci. Par analogie, dans le cas d'un matériau fragile, c'est l'élément volumique contenant le grand défaut qui gouverne la ruine du solide.

La probabilité de survie du volume  $V$  à la contrainte  $\sigma$  s'écrit :

$$P_s(V) = e^{-\left[ \int_V \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dV \right]} \quad (\text{Eq. A-24})$$

où  $\sigma_u$  est la contrainte ultime ( $P_s = 100\%$  si  $\sigma < \sigma_u$ ) et  $\sigma_0$  une constante de normalisation.

Le module de Weibull  $m$  est un critère de dispersion des valeurs mesurées de  $\sigma_R$ . Il s'échelonne de 10 à 20 pour des céramiques techniques à grains fins, et prend des valeurs de 1 à de 5 pour des matériaux présentant des défauts de surface qui peuvent résulter de microstructures grossières.

## **III. DILATATION THERMIQUE LINEAIRE**

Un barreau isotrope soumis à une variation de température  $\Delta T$ , s'allonge d'une quantité :

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. A-25})$$

Son élongation unitaire ( $\varepsilon = \Delta L/L_0$ ) a donc pour expression :

$$\varepsilon_{th} = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. A-26})$$

Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéaire  $\alpha$  peut se définir comme le rapport de l'élongation unitaire à l'accroissement de température. Graphiquement, il représente la pente de la courbe  $\Delta L/L_0 = f(\Delta T)$ . Il est en général donné pour un domaine de température limité.

Le coefficient de dilatation est un paramètre intrinsèque au matériau (dépendance vis à vis de la nature chimique donc des forces inter-atomiques). Du fait de l'anharmonicité des potentiels atomiques, une augmentation de température s'accompagne d'une dilatation volumique macroscopique du solide<sup>[12]</sup>. Un matériau à caractère covalent (liaisons fortes) présente généralement de faibles valeurs de  $\alpha$ . Des anisotropies de dilatation peuvent être observées dans les matériaux multiphasés (orientation préférentielle de certaines phases).

#### IV. TRANSFERTS THERMIQUES

Dès qu'il existe entre deux corps ou deux parties du même corps une différence de température, celle-ci tend à disparaître spontanément par échanges ou transferts de chaleur. Ces échanges thermiques peuvent être assurés par 3 modes différents : le rayonnement, la convection et la conduction. Le rayonnement correspond à un transfert d'énergie par émission ou absorption d'ondes électromagnétiques visibles ou non. Il se produit en l'absence de support de matière et reste négligeable tant que la température des solides est peu élevée. La convection apparaît dès lors qu'il existe des différences de températures entre des fluides ou entre une surface et un fluide. Les mouvements de convection engendrés ont pour effet d'égaliser les températures par substitution des molécules froides aux molécules chaudes. Le transfert de chaleur s'effectue dans ce cas avec déplacement de matière. Enfin, la conduction caractérise des interactions directes entre particules voisines lors d'un transfert de chaleur avec support matériel mais sans transfert de matière. C'est la présence d'un gradient de température qui régit la propagation d'un flux de chaleur par conduction. Dans les matériaux métalliques, ce sont essentiellement les électrons libres qui servent de support aux transferts de chaleur. En revanche, dans les matériaux céramiques qui présentent en général un caractère isolant, la conduction thermique est assurée principalement par les vibrations du réseau. Ces 3 modes de propagation de la chaleur interviennent en même temps et, selon les cas, l'un pourra être prépondérant par rapport aux 2 autres.

Dans le cas général, pour un milieu à 3 dimensions, l'équation de transfert de chaleur s'écrit<sup>[13]</sup> :

$$\frac{\delta T}{\delta x^2} + \frac{\delta T}{\delta y^2} + \frac{\delta T}{\delta z^2} - \frac{1}{a_{th}} \frac{\delta T}{\delta t} + \frac{P}{\lambda} = 0 \quad (\text{Eq. A-27})$$

P caractérisant une source de chaleur en volume dépendante du temps. Cette relation fait intervenir de façon plus ou moins explicite les 3 caractéristiques thermiques élémentaires que sont la conductivité thermique ( $\lambda$ ), la chaleur spécifique ( $C_p$ ) et la diffusivité thermique ( $a_{th}$ ).

D'un point de vue local, la loi de Fourier<sup>[14]</sup> rend compte des effets de la conductivité thermique pour une distribution de température donnée dans un milieu homogène :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}T} \quad (\text{Eq. A-28})$$

où  $\vec{\varphi}$  est la densité de flux de chaleur. Dans le cas d'un transfert thermique unidirectionnel, elle s'écrit sous la forme simplifiée :

$$\Phi = -\lambda \cdot S \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{Eq. A-29})$$

Cette expression analytique (Eq. A-29) caractérise le flux de chaleur  $\Phi$  traversant une section  $S$  sur une distance  $dx$ . En régime stationnaire, le flux est donc supposé constant en tout point du système étudié. En d'autres termes, la conductivité d'un solide continu, homogène et isotrope ne varie pas en fonction du point considéré et correspond à la valeur mesurée à l'échelle macroscopique. Le signe négatif indique que le flux se dirige de la zone la plus chaude vers la zone plus froide.

La capacité calorifique ( $C$ ) d'un système représente la quantité d'énergie échangée entre celui-ci et son environnement au cours d'une transformation, pour 1 mole de produit pur, dans les conditions thermodynamiques standards. La chaleur spécifique (ou chaleur massique) est une variable expérimentale correspondant à la quantité de chaleur ( $Q$ ) nécessaire pour élever la température de l'unité de masse d'une substance de  $1^\circ\text{C}$ . Pour une transformation isobare, elle est définie par :

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (\text{Eq. A-30})$$

La chaleur spécifique, comme la conductivité et la diffusivité thermique, est un paramètre intrinsèque au matériau et ne dépend que de sa composition chimique, de l'état physique, de la structure, de la température et de la pression.

Dans le cas des matériaux céramiques, le transfert de chaleur est majoritairement assuré par les vibrations du réseau. Issue de la théorie cinétique des gaz, la loi reliant la conductivité thermique à la vitesse de groupe des phonons ( $v_g$ ), au libre parcours moyen ( $\tilde{l}$  : distance minimale entre deux collisions successives de phonons) et à la capacité calorifique par unité de volume ( $C$ ) a pour expression :

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot C \cdot v_g \cdot \tilde{l} \quad (\text{Eq. A-31})$$

L'Eq. A-31 sert souvent de point de départ pour étudier la conductivité thermique des solides en fonction de la température :  $v_g$  reste à peu près constant en fonction de  $T$ ,  $C$  suit une loi en  $T^3$  (modèle de Debye<sup>[12]</sup>) qui tend à se stabiliser entre 293-1723 K et  $\tilde{l}$  a plutôt tendance à diminuer avec  $T$ . Une compétition s'instaure entre ces 3 paramètres.

Comme le montre la Figure A-5,  $\lambda$  est nulle à 0 K, puis augmente de façon brutale (pic vers 50 K) ce qui signifie qu'elle est contrôlée par  $C_v$  (loi en  $T^3$ ) à très basse température. Dès lors que les vibrations du réseau deviennent significatives, l'évolution de  $\lambda$  est dictée par le libre parcours moyen (diminution monotone) qui tend vers  $r_0$  (distance inter-atomique). On peut considérer que sur l'intervalle [293-1723 K], la conductivité thermique devient proportionnelle à  $1/T$ <sup>[16]</sup>.

La conductivité peut donc varier localement de manière importante. La plupart des matériaux céramiques monophasés sont polycristallins puisqu'ils sont constitués de grains et joints de grains. Ces joints peuvent constituer une résistance thermique interfaciale et ainsi réduire la conductivité<sup>[17],[18]</sup>. Dans le cas de matériaux hétérogènes, les défauts tels que les pores, les fissures ou les décohésions ont un effet non négligeable sur la conductivité globale.

## V. CHOCS THERMIQUES

Soumettre un solide à un choc thermique consiste à le faire passer brutalement de la température initiale  $T_i$  à la température finale  $T_f$ . Le choc est dit descendant si  $T_i > T_f$  et ascendant si  $T_i < T_f$ . Dans le premier cas, la surface de la pièce est mise en tension tandis que le cœur, dont la température est supérieure à celle de la face refroidie, est mis en compression. Dans le second cas, c'est le scénario inverse qui se produit. Le choc est qualifié de dur si les échanges de chaleur induits sont intenses et de mou dans le cas contraire. Au cours de cette sollicitation, des dilatations différentielles internes provoquent l'apparition de contraintes appelées contraintes thermiques. Les matériaux céramiques, plus sensibles aux contraintes de traction que de compression, sont donc très sensibles aux chocs descendants qui sollicitent la surface (riche en défauts) en traction. Deux approches analytiques ont été développées pour prédire la résistance aux chocs thermiques des matériaux :

- l'analyse thermo-élastique qui considère que le choc thermique crée une fissuration du solide (supposé non pré-fissuré) lorsque la contrainte thermique devient localement supérieure à la contrainte à la rupture du matériau ;
- l'analyse énergétique qui considère que le choc thermique gouverne l'accroissement de la taille des fissures du solide supposé pré-fissuré.

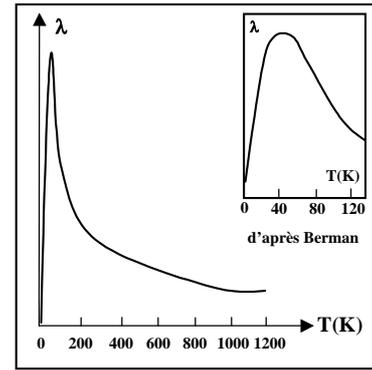


Figure A-5. Evolution de  $\lambda$  en fonction de  $T$  pour un monocristal<sup>[15]</sup>

## V.1. ANALYSE THERMO-ELASTIQUE

La principale hypothèse de cette analyse est que le champ de contraintes est biaxial et uniforme<sup>[19],[20]</sup>. De plus, le matériau est supposé continu, homogène et isotrope. D'après la loi de Hooke en 2 dimensions :

$$\varepsilon_{th} = \frac{1}{E}(\sigma_{th} - \nu \cdot \sigma_{th}) \quad (\text{Eq. A-32}) \quad \text{d'où :} \quad \sigma_{th} = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \quad (\text{Eq. A-33})$$

$$\text{Dans le cas général on obtient :} \quad \sigma_{th} = E \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot f(\nu) \quad (\text{Eq. A-34})$$

$f(\nu)$  est une fonction du coefficient de Poisson dépendant de la géométrie du solide.

Pour être applicable, cette relation suggère que la périphérie du solide passe instantanément de  $T_i$  à  $T_f$ , ce qui est physiquement impossible puisque les échanges thermiques obéissent à des lois continues et que les propriétés thermiques ont des valeurs finies. Les valeurs des contraintes issues du calcul précédent sont donc supérieures aux contraintes induites par un choc thermique réel, d'où l'introduction d'un facteur de réduction de contrainte noté  $\psi$  :

$$\sigma_{th} = \psi \cdot E \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot f(\nu) \quad (\text{Eq. A-35}) \quad \text{avec} \quad \psi = f(\beta, t) \quad \text{et} \quad 0 \leq \psi \leq 1$$

$\beta$ , appelé nombre de Biot, caractérise la sévérité du choc thermique :  $\beta = \frac{a \cdot h}{\lambda}$  (Eq. A-36)

$a$  : dimension "typique" de l'éprouvette,  $h$  : coefficient d'échange superficiel de chaleur.

La Figure A-6 représente la variation de  $\psi$  avec  $t$  et  $\beta$  dans le cas d'un cylindre infini<sup>[20]</sup> :

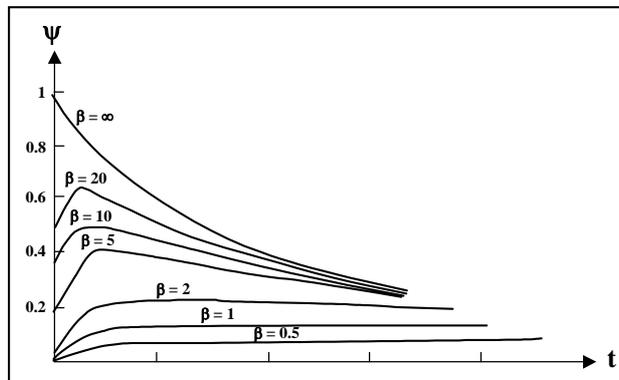


Figure A-6. Variation du facteur de réduction de contrainte  $\psi$  en fonction du temps et du nombre de Biot  $\beta$

Lorsque le niveau de contraintes thermiques atteint localement celui de la contrainte à la rupture du matériau ( $\sigma_{th} = \sigma_R$ ), le matériau se fissure. L'écart de température correspondant, appelé écart critique de température ( $\Delta T_c$ ), s'exprime par :

$$\Delta T_c = \frac{1}{\psi} \frac{\sigma_R \cdot (1 - \nu)}{\alpha \cdot E} = \psi^{-1} \cdot R \quad (\text{Eq. A-37}), \quad \text{soit : } \Delta T_c = \psi^{-1} \cdot R \quad (\text{Eq. A-38})$$

$$\text{avec } R = \frac{\sigma_R \cdot (1 - \nu)}{\alpha \cdot E} \quad (\text{Eq. A-39})$$

R, premier paramètre de résistance aux chocs thermiques, correspond à l'écart de température maximum que peut subir la pièce sans dommage, quelle que soit la sévérité du choc. C'est donc un indicateur d'initiation de fissures dans le cas de chocs sévères.

Dans le cas de chocs mous,  $\psi$  est proportionnel à  $\beta$  :

$$\psi^{-1} \approx \beta^{-1} \quad (\text{Eq. A-40}) \quad \text{donc} \quad \Delta T_c \approx \frac{\lambda \cdot R}{a \cdot h} = \frac{1}{a \cdot h} \cdot R' \quad (\text{Eq. A-41})$$

avec  $R' = \lambda \cdot R$

R', deuxième paramètre de résistance aux chocs thermiques, est un indicateur d'initiation de fissures dans le cas de chocs mous.

La théorie thermo-élastique permet ainsi de hiérarchiser les matériaux en fonction de leur aptitude à s'opposer à la fissuration macroscopique mais ne permet pas de déterminer finement l'écart critique de température  $\Delta T_c$  :  $\psi$  dépend en effet d'un terme mal défini (a), d'un paramètre dont la valeur numérique est mal connue (h) et d'un paramètre susceptible de varier fortement avec la température ( $\lambda$ ). De plus, R et R' sont fonctions de la résistance à la rupture, paramètre à caractère probabiliste.

## **V.2. ANALYSE ENERGETIQUE**

Cette analyse proposée par Hasselman<sup>[21],[22]</sup> prend en compte les défauts préexistants dans le solide et postule, qu'au cours du choc thermique, ils vont évoluer vers une configuration qui minimise l'énergie mécanique totale du solide. Le champ de contraintes thermiques est supposé triaxial et uniforme. Les défauts, uniformément distribués (densité volumique N), ont hypothétiquement la même géométrie et la même taille (disques de rayon a). Leurs propagations respectives sont supposées quantitativement identiques et simultanées.

De plus, Hasselman considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les champs de contraintes au voisinage des défauts.

Bilan énergétique :

$W_T$  (Energie totale) =  $W_{el}$  (énergie de déformation élastique) +  $W_s$  (énergie de surface)

Au cours d'un choc descendant, le système libère par fissuration l'énergie qui n'a pas été relaxée par déformation élastique ou par échanges thermiques avec le milieu extérieur. La fissuration s'initie dès lors que  $\frac{\partial W_T}{\partial a} < 0$ . La Figure A-7 représente la solution de l'équation précédente et montre qu'un réseau de courbes en U sépare le domaine de stabilité du domaine d'instabilité des fissures.

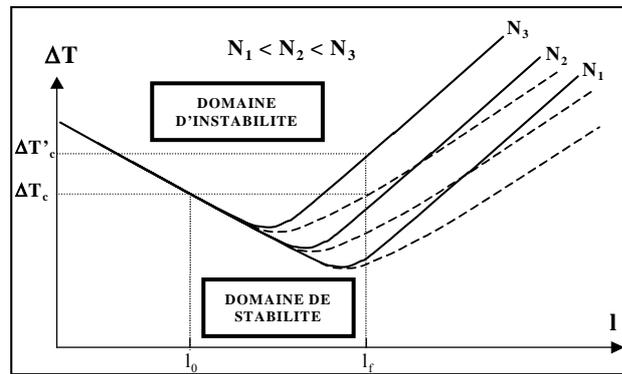


Figure A-7. Ecart critique de température en fonction de la longueur des fissures<sup>[20]</sup>

Lorsque l'écart de température imposé  $\Delta T$  atteint la valeur critique  $\Delta T_c$ , les fissures de petite taille initiale ( $l_0$  à gauche du minimum) se propagent de façon dynamique pour atteindre la valeur finale correspondant à la branche droite de la courbe en U représentée en traits continus. Les fissures de grande taille se propagent de façon quasi-statique le long de cette même branche de la courbe en U. Les parties représentées en traits pointillés jouent le même rôle que celles représentées en traits continus mais intègrent les contributions cinétiques associées au régime de propagation dynamique des fissures de petite taille initiale.

L'analyse d'Hasselman<sup>[22]</sup> permet de représenter l'évolution de la longueur des défauts en fonction de  $\Delta T$ , dont on déduit celle de la résistance à la rupture en fonction du même paramètre en s'appuyant sur l'expression de  $K_{IC}$  (Eq. A-23).

La résistance à l'endommagement par choc thermique pour un matériau contenant des fissures de petite taille initiale (propagation dynamique) correspond à la perte de résistance mécanique  $\Delta\sigma_R$  observée lorsque  $\Delta T = \Delta T_c$ . Elle est caractérisée par le quatrième paramètre de résistance aux chocs thermiques :

$$R'''' \approx \frac{E\gamma_s}{\sigma_R^2(1-\nu)} \quad (\text{Eq. A-42})$$

Dans le cas de fissures de grande taille, la résistance à la fissuration par choc thermique est caractérisée par le paramètre  $R_{st}$  :

$$R_{st} = \sqrt{\frac{\gamma_s}{\alpha E}} \quad (\text{Eq. A-43})$$

### **V.3. COMPLEMENTARITE DES ANALYSES**

Les deux analyses sont complémentaires dans le sens où l'analyse thermoélastique traite de la résistance à la fissuration et l'analyse énergétique de la résistance à l'endommagement.

Un matériau idéalement résistant aux chocs thermiques présenterait simultanément une bonne résistance à la fissuration ( $\Delta T_c$  élevé) et à l'endommagement ( $\Delta \sigma_R$  faible), ce qui est impossible compte tenu des exigences contradictoires que cela suppose en termes de module d'élasticité et de résistance à la rupture :

- $\Delta T_c$  grand, donc  $R$  grand, suppose  $E$  faible et  $\sigma_R$  grand
- $\Delta \sigma_R$  petit, donc  $R''''$  grand, suppose  $E$  grand et  $\sigma_R$  petit

Si l'on cherche à repousser la fissuration,  $\Delta T_c$  doit être important et le matériau doit posséder des défauts de faible taille. C'est le cas pour les céramiques techniques à grains fins telles que l'alumine ou les composés du silicium. Lorsque  $\Delta T_c$  est atteint, les fissures se propagent de façon brutale sur une très grande longueur, provoquant une chute drastique de résistance à la rupture (Figure A-8-⊕). Si en revanche, le matériau contient initialement des défauts de taille notable, il va présenter une faible résistance mécanique et les fissures vont se propager pour un faible gradient de température. La propagation dynamique sera ainsi limitée comme l'illustre la Figure A-8-⊖. Ce comportement face aux chocs thermiques est caractéristique des matériaux réfractaires, résistants à l'endommagement.

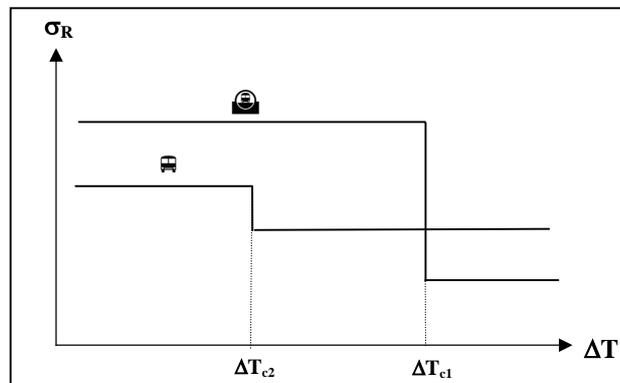


Figure A-8. Deux configurations pour l'évolution de  $\sigma_R$  en fonction de  $\Delta T$  : ⊕ matériau résistant à l'amorçage d'une fissuration macroscopique, ⊖ matériau résistant à l'endommagement<sup>[23]</sup>

---

## **V.4. FACTEURS INFLUENÇANT LA RESISTANCE AUX CHOCS**

### **THERMIQUES**

#### **V.4.a. Porosité**

Une augmentation de la porosité conduit généralement à une diminution de la résistance à la rupture, du module d'élasticité et de la conductivité thermique<sup>[24]-[27]</sup>. Dans la majorité des cas, la décroissance de  $\sigma_R$  étant plus rapide que celle de  $E$ ,  $R$  diminue. Si  $\lambda$  diminue,  $R'$  diminue également. La porosité apparaîtrait donc comme un facteur néfaste pour la résistance à la fissuration. Par contre, l'augmentation de la porosité entraîne une évolution favorable de  $R_{st}$  et  $R''''$ . En considérant cet argument, elle serait bénéfique pour la résistance à l'endommagement (cas des matériaux réfractaires).

Il s'avère délicat de généraliser l'influence que peut avoir la porosité. C'est pourquoi le recours à l'expérimentation reste pratiquement incontournable dans tous les cas.

#### **V.4.b. Taille des grains**

D'après la théorie d'Hasselman, si le défaut initial est de petite taille, la propagation de la fissure sera de type dynamique et l'endommagement important. Par contre, si le défaut initial est de taille importante, la propagation de fissure sera de type quasi-statique.

On peut considérer de manière générale qu'un accroissement du diamètre des grains va entraîner une augmentation de la taille moyenne des défauts préexistants dans le matériau. Ceci implique que la résistance à la rupture va diminuer, au même titre que  $\Delta T_c$ , ce qui est conforme aux deux théories. Gupta<sup>[28],[29]</sup> a mis en évidence l'existence d'une taille critique au delà de laquelle la fissuration devient de type quasi-statique.

#### **V.4.c. Volume de l'éprouvette**

D'un point de vue statistique, plus l'échantillon est de taille importante, plus la probabilité de trouver un défaut de taille critique augmente. En considérant une augmentation de  $a_R$  (l'Eq. A-23),  $\sigma_R$  diminue et engendre une diminution de  $\Delta T_c$ , de même que lorsque  $a$  (dimension "moyenne" de l'échantillon) augmente ( $\beta$  et  $\psi$  augmentent d'après l'Eq. A-37). En conclusion, ces deux approches conduisent chacune au même résultat. Glandus<sup>[3]</sup> a notamment vérifié expérimentalement cette hypothèse sur de l'alumine.

Le coefficient d'échange superficiel de chaleur  $h$  est un paramètre extrinsèque qui dépend fortement des dimensions de l'éprouvette et de la température,<sup>[30]</sup> ainsi que de l'état de surface.

Pour résumer, le volume de l'éprouvette sollicitée influe à la fois sur les résultats des essais mécaniques et de chocs thermiques. Les valeurs de  $\sigma_R$  et  $\Delta T_c$  obtenues pour des échantillons de faible volume ne sont généralement pas représentatives de la réalité des pièces de dimensions plus importantes, ce qui est le cas pour des pièces réfractaires industrielles. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des outils analytiques de transposition afin d'apprécier de façon réaliste le comportement de ces produits dans des conditions réelles de service.

## **VI. COMPORTEMENTS ATYPIQUES DE MATERIAUX**

### **REFRACTAIRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE**

Les matériaux réfractaires sont des matériaux qui peuvent tolérer une exposition à haute température (typiquement supérieure à 1000°C) sans changement notable de dimension ni perte de fonctionnalité. Les principaux critères qui vont guider leur choix pour un type d'application donné sont une bonne résistance aux sollicitations mécaniques, une importante capacité d'isolation (ou de conduction) thermique, une parfaite étanchéité aux liquides ou aux gaz, et une forte résistance à la corrosion chimique. La plupart d'entre eux sont multiphasés, ce qui offre de nombreuses possibilités en termes de combinaisons de matériaux et conduit à une multitude de comportements. Leur composition intrinsèque (nature et nombre de constituants) et leur microstructure complexe<sup>[31]</sup> (distribution spatiale des grains, présence de porosité, de fissures ou de décohésions) influent de façon notable sur leur comportement. Ce comportement macroscopique est par ailleurs fortement dépendant de la modification éventuelle de la microstructure dans les conditions de service. Trois exemples d'évolution atypique de propriétés thermoélastiques de matériaux industriels avec la température sont présentés dans cette partie.

#### **VI.1. MODULE D'YOUNG**

Les produits  $Al_2O_3/C$ <sup>[32]</sup> sont utilisés comme matériaux réfractaires de coulée continue en aciérie. Leur rôle est de former une paroi étanche protégeant l'acier en fusion contre l'oxydation. La microstructure de ces matériaux est très hétérogène puisqu'ils sont composés d'agrégats d'alumine et de graphite dispersés dans une matrice poreuse à base de carbone pyrolytique (Figure A-9). Sa conductivité thermique élevée, son coefficient de dilatation peu important et sa faible rigidité initiale en font un bon candidat pour résister aux chocs thermiques sévères subis par certaines pièces de coulée continue comme les tubes protecteurs de jet. Par ailleurs, le module d'Young présente un comportement non linéaire en fonction de la température (Figure A-9) : l'augmentation importante ( $\approx 40\%$ ) entre 450 et 650°C au cours

de la montée en température est attribuée à la fermeture de fissures et de décohésions interfaciales entre la phase liante et les grains d'alumine. La présence de ces défauts est le résultat d'un différentiel de dilatation thermique existant entre la phase liante et les agrégats d'alumine.

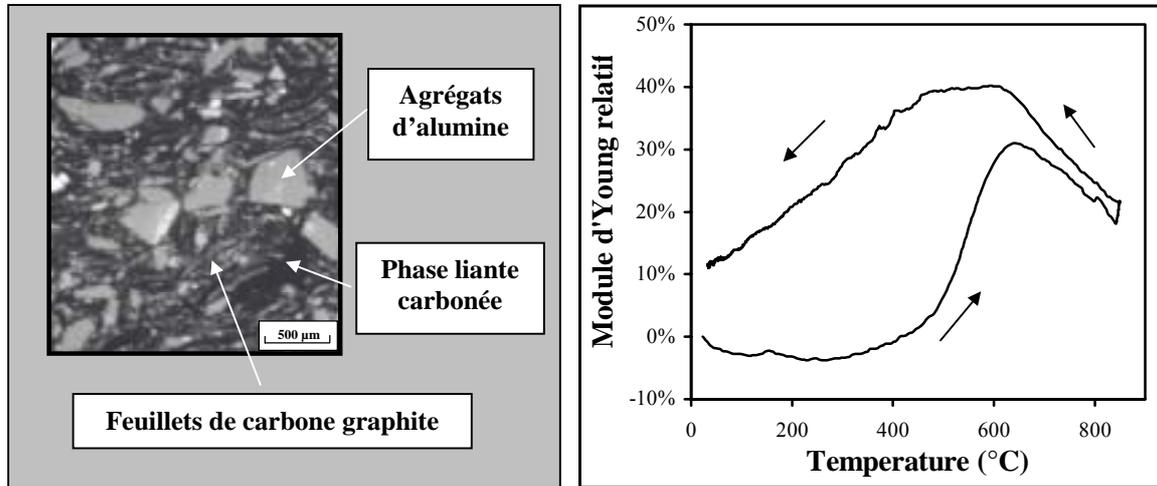


Figure A-9. Microstructure et évolution avec la température du module d'Young d'un matériau réfractaire alumine/carbone<sup>[32]</sup>

## **VI.2. COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE**

Une évolution du même type est observée en Figure A-10 pour le coefficient de dilatation thermique de matériaux réfractaires électrofondus de type AZS (43% mass. d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40% mass. de  $\text{ZrO}_2$  et 17% mass. de  $\text{SiO}_2$  vitreuse). Ces produits, caractérisés par une très faible porosité et une excellente résistance à la corrosion chimique, sont principalement utilisés dans l'industrie du verre. La transformation de phase de la zircone (monoclinique  $\leftrightarrow$  tétragonale) vers  $1000^\circ\text{C}$  est mise en évidence par une variation brutale du coefficient de dilatation thermique<sup>[33]</sup>.

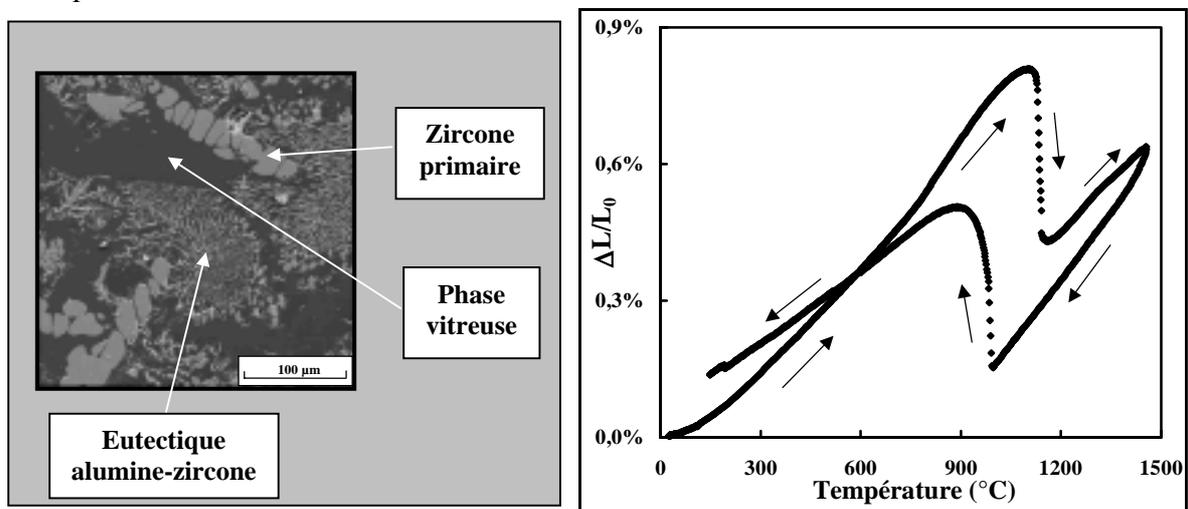


Figure A-10. Microstructure et dilatation thermique d'un matériau réfractaire de type AZS<sup>[33]</sup>

### VI.3. CONDUCTIVITE THERMIQUE

Les matériaux réfractaires à base de silice sont principalement employés comme revêtement de fours à coke. Leur bonne rigidité à chaud a permis d'améliorer la productivité générale de ces fours. Pour accroître leurs performances en termes de conductivité thermique, considérée comme trop faible, une solution consiste à incorporer une deuxième phase très conductrice, comme par exemple le carbure de silicium<sup>[34]</sup>. La Figure A-11 présente l'évolution de la diffusivité thermique d'un matériau réfractaire à base de silice à teneurs graduées en SiC. Les courbes présentent à nouveau un cycle d'hystérésis principalement occasionné par des variations microstructurales (ouverture et fermeture de fissures) dues aux différences de dilatation entre les particules de SiC et la phase liante.

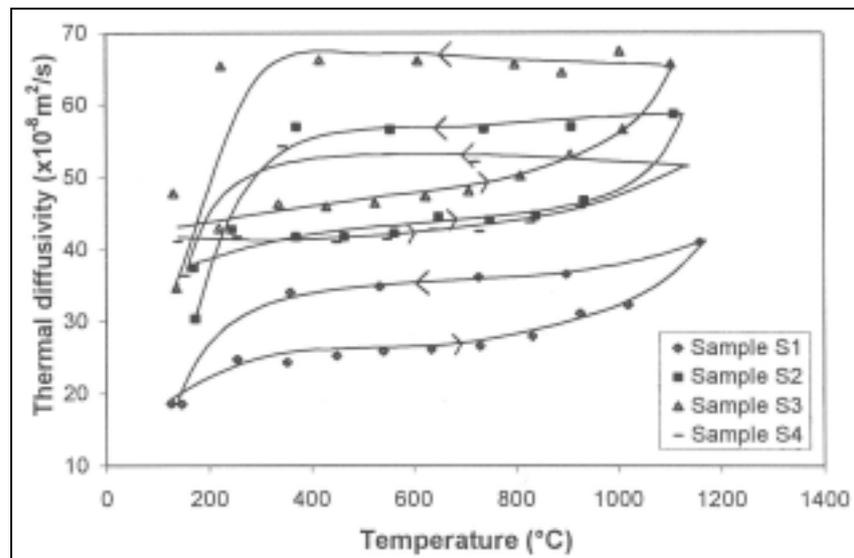


Figure A-11. Evolution de la diffusivité thermique en température de matériaux réfractaires siliceux enrichis en SiC (le teneur en SiC est croissante avec le numéro de l'échantillon noté S)<sup>[34]</sup>

---

**BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A**

- [1] **S. Timoshenko**, "Théorie de l'Elasticité", *Ed. Béranger*, 1961
- [2] **C. Zener**, "Elasticité et Anélasticité des Cristaux", *Ed. Dunod*, 1945
- [3] **J. C. Glandus**, "Rupture Fragile et Résistance aux Chocs Thermiques de Céramiques à Usage Mécanique", *Thèse*, Université de Limoges, 1981
- [4] **D. François, A. Pineau, A. Zaoui**, "Comportement Mécanique des Matériaux : Elasticité et Plasticité", *Ed. Hermès*, Paris, 1992
- [5] **E. Orowan**, "Fracture and Strength of Solids-Reports on Progress in Physics", *Phys. Soc. London*, vol.12, p.185-189, 1949
- [6] **J. J. Gilman**, "Cleavage and Ductibility in Crystals", *Proc. Inter. Conf. on Atomic Mech. of Fracture*, Tech. Press, MIT, Mass., John Wiley and Sons, p.193-199, 1959
- [7] **C. E. Inglis**, "Stresses in a Plate Due to the Presence of Cracks and Sharp Corners", *Proc. Inst. Naval Archit.*, vol.55, p.219-241 1913
- [8] **A. A. Griffith**, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, vol.A221, p.163-198, 1920
- [9] **G. R. Irwin**, "Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing a Plate", *J. App. Mech*, vol.9, p.361-364, 1957
- [10] **A. Bazergui**, "Résistance des Matériaux", *Ed. de l'Ecole Polytechnique de Montréal*, 1985
- [11] **W. Weibull**, "A Statistical Theory of the Strength of Materials", *Proc. Royal. Swedish. Inst. Eng. Res.*, vol.151, p.1-45, 1939
- [12] **C. Kittel**, "Introduction à la Physique de l'Etat Solide", *Ed. Dunod*, 1972
- [13] **J.-F. Scaccadura**, "Initiation aux Transferts Thermiques", *Ed. Tec. & Doc. 2000*, 1980
- [14] **P. G. Klemens**, "The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections", *Proc. Phys. Soc.*, vol.68, n°A12, p.1113-28, 1955
- [15] **R. Berman**, "The Thermal Conductivity of some Polycrystalline Solids at Low Temperatures", *Proc. Phys. Soc., LXV*, vol.12-A, p.1029-1044, 1952
- [16] **W. Cochran**, "The Dynamics of Atoms in Crystals", *Ed. Edwards Arnold*, p.72-79, 1973
- [17] **S. Grandjean**, "Réponse Thermique à l'Echelle Locale dans les Matériaux Céramiques-Effet des Pores et des Joints de Grains", *Thèse*, Université de Limoges, 2002
- [18] **D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen**, "Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.86, n°1, p.105-111, 2003
- [19] **W. D. Kingery**, "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramics Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.38, n°1, p.3-15, 1955
- [20] **J.-C. Glandus**, "Evaluation de la Tenue aux Chocs Thermiques des Céramiques", *L'industrie Céramique*, vol.757, p.44-50, 1982
-

- [21] **D. P. H. Hasselman**, "Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics : a Compendium", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.49, n°12, p.1033-37, 1970
- [22] **D. P. H. Hasselman**, "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.52, n°11, p.600-604, 1969
- [23] **J. C. Glandus, P. Boch**, "Main Testing Methods for Thermal Shock", *Interceram*, vol.5, p.37-38, 1984
- [24] **J.C. Glandus, P. Boch**, "Rôle de la Porosité sur la Résistance aux Chocs Thermiques de Matériaux Céramiques", *Rev. Int. Hautes Temp. & Réfractaires*, vol.19, p.257-265, 1982
- [25] **G. Ziegler, J. Heinrich**, "Effect of Porosity on the Thermal Shock Behaviour of Reaction-Sintered Silicon Nitride", *Ceramurgia International*, vol.6, N°1, 1980
- [26] **R. L. Coble, W. D. Kingery**, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.39, n°11, p.377-385, 1956
- [27] **R. D. Smith, H. U. Harlan**, "Influence of Induced Porosity on the Thermal Shock Characteristics of  $Al_2O_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.55, n°11, p.979-982, 1976
- [28] **T. K. Gupta**, "Strength Degradation and Crack Propagation in Thermally Shocked  $Al_2O_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.55, n°5, p.249-253, 1972
- [29] **T. K. Gupta**, "Critical Grain Size for Noncatastrophic Failure in  $Al_2O_3$  Subjected to Thermal Shock", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.56, n°7, p.396-397, 1973
- [30] **P. F. Becher, D. Lewis, K. R. Carman, A. C. Gonzalez**, "Thermal Shock Resistance of Ceramics : Size and Geometry Effects in Quench Tests", *Am. Ceram. Bull.*, vol.59, n°5, p.542-548, 1980
- [31] **E. Nonnet**, "Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques", *Thèse*, Université Paris VI, 1999
- [32] **S. Perruzzi**, "Simulation Numérique du Comportement Thermomécanique de Pièces Réfractaires de Coulée Continue", *Thèse*, Université de Limoges, 2000
- [33] **C. Gault, G. Petitjean**, "Propriétés Élastiques à Haute Température de Réfractaires utilisés en Verrerie", *Riv. Della Staz Sper. Vetro*, N°5, p.147-152, 1982
- [34] **W. N. dos Santos, J. B. Baldo, R. Taylor**, "Effect of SiC on the Thermal Diffusivity of Silica-Based Materials", *Mater. Res. Bull.*, vol.35, p.2091-2100, 2000

## Partie B : élaboration des matériaux modèles biphasés

Dans la partie précédente, les évolutions atypiques des propriétés mécaniques et thermiques des matériaux réfractaires ont été attribuées à une forte hétérogénéité microstructurale (nombre de phases, taille et forme de grains). Dans la perspective de mieux appréhender ces comportements, la démarche adoptée ici consiste à étudier des matériaux de microstructures simplifiées et parfaitement maîtrisées, en ne considérant que deux phases. Ces matériaux sont qualifiés de "modèles" puisqu'ils permettent d'identifier et de quantifier l'impact direct des paramètres microstructuraux sur leurs propriétés thermomécaniques, déterminées à l'aide d'outils de caractérisation et de prédiction.

La phase inclusionnaire a été choisie par référence aux caractéristiques physico-chimiques d'agrégats couramment utilisés comme constituants de base des produits réfractaires industriels : l'alumine, composé monophasé, très réfractaire et très stable chimiquement, et la magnésie, qui a la particularité de présenter un coefficient de dilatation élevé. Deux morphologies différentes, sphérique et polyédrique, ont été étudiées : la première pour vérifier expérimentalement les relations stéréologiques, la seconde pour se rapprocher de la microstructure des systèmes réfractaires réels. Le choix de la phase liante a été guidé par la volonté d'utiliser un matériau homogène, isotrope, non réactif en présence d'autres phases et dont le coefficient de dilatation thermique est ajustable par rapport à celui des inclusions. Compte tenu de ces critères, notre choix s'est porté sur des verres ; bien que leur réfractarité soit relativement faible, leur principal avantage est qu'une simple modification de composition chimique suffit à modifier leur coefficient de dilatation. Par ailleurs, une couleur sombre, obtenue par ajout d'oxydes colorés, garantit un bon contraste optique avec les inclusions, facilitant ainsi les observations visuelles et le traitement par analyse d'images. Dans un premier temps, des systèmes inclusion/matrice à interfaces cohésives (coefficients de dilatation voisins pour les deux constituants) ont été fabriqués. Suivant le procédé de fabrication employé, ces systèmes modèles ne conduisent pas toujours à des échantillons parfaitement denses. Comme dans la plupart des produits réfractaires, la porosité engendre alors une diminution des propriétés thermiques et d'élasticité. Pour étudier son influence, des verres à porosité sphérique isolée ont donc également été élaborés. Enfin, la présence de différentiels de dilatation thermique entre constituants est une situation couramment rencontrée dans les matériaux réfractaires industriels. A ce titre, des systèmes modèles biphasés pour lesquels les constituants présentent des coefficients de dilatation très différents ont été élaborés. Ils font l'objet d'une étude détaillée dans la partie E.

## I. CONSTITUANTS

### I.1. CHOIX DES INCLUSIONS

#### I.1.a. Inclusions solides

Les caractéristiques des inclusions étudiées sont reportées dans le Tableau B-1. Obtenues par extrusion suivie d'une pyrolyse laser locale (B\_500) ou par frittage à haute température (HOSO\_85), les particules d'alumine de forme sphéroïdale (billes) sont le plus souvent utilisées comme corps broyants de poudres fines (Figure B-1). De forme anguleuse et allongée, les agrégats d'alumine tabulaire (TAB\_AL) et de magnésie (MgO\_SM) entrent classiquement dans la composition de produits réfractaires industriels.

Du point de vue cristallographique, toutes les alumines se trouvent sous la variété stable  $\alpha$  corindon (Annexe n°1). On peut remarquer que les inclusions HOSO\_85 comportent une quantité d'impuretés supérieure à 15% : en effet, une analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'anorthite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) et de spinelle ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ), les oxydes CaO, MgO et  $\text{SiO}_2$  étant vraisemblablement employés comme ajouts de frittage. Le produit AL23, utilisé ici sous forme de plaques de grandes dimensions, servira d'alumine de référence pour les caractérisations mécaniques et thermiques ultérieures.

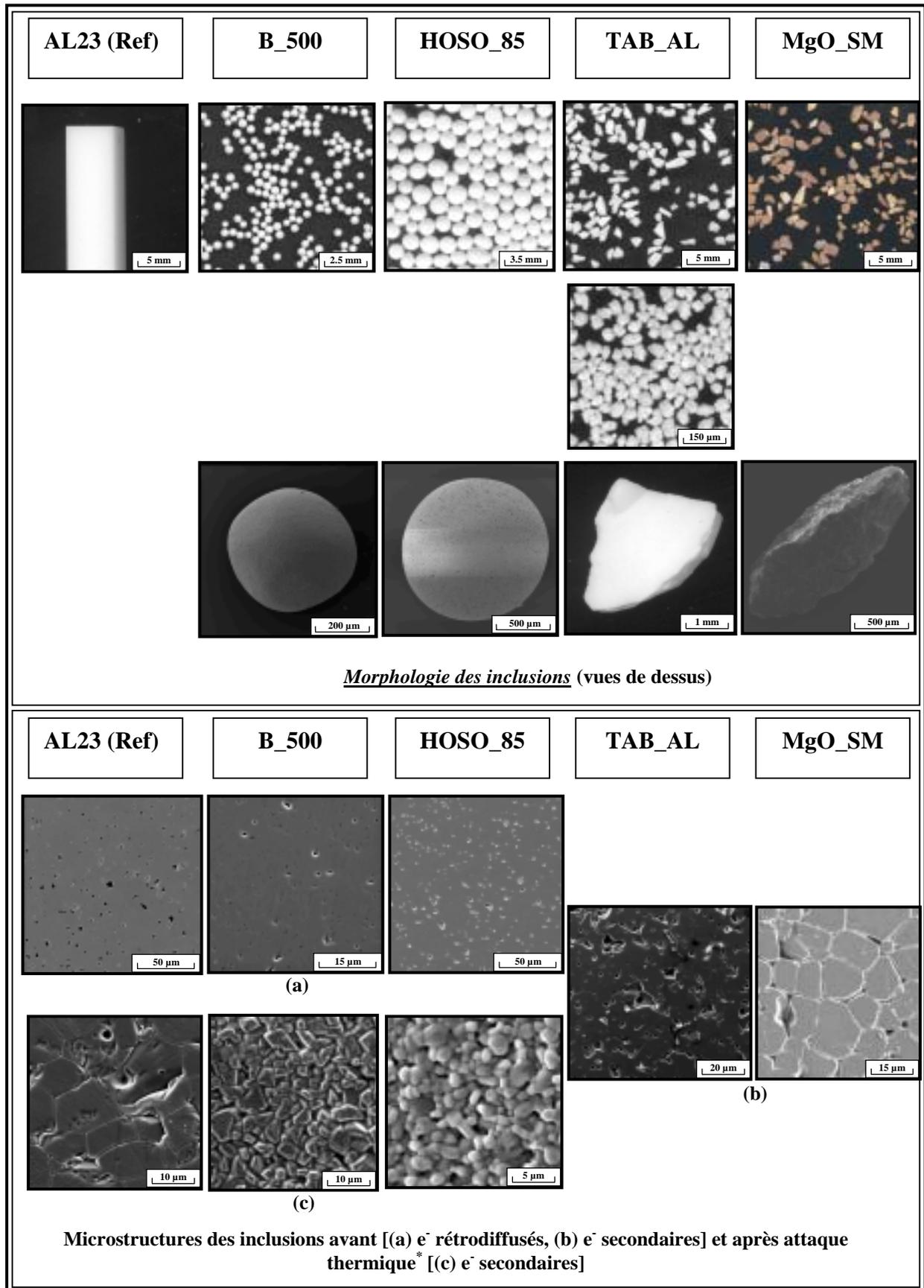
Désignation	AL23 (Ref)	B_500	HOSO_85	TAB_AL	MgO_SM
Fournisseur	Degussa	Brace Gmbh	Hosokawa Alp.	Alcoa	Plibrico. S. A.
Nature chimique	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO
Pureté chimique (%)	99,8	99,7	83,5	99,6	93,4
Géométrie	parallélépipédique	sphéroïdale	sphéroïdale	tabulaire	tabulaire
Taille moyenne (mm)	Lxlxh = 50x50x24	$D_{50} = 0,5$	$D_{50} = 1,41$	$D_{50} = 1,65^{**}$	$D_{50} = 1,3^{**}$
Couleur	blanche	blanche	blanche	blanche	beige
$\rho$ apparente ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	3970	3970	3390	3680	3410
$\rho$ absolue ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )*	3980	3980	3530	3980	3490
Porosité fermée (%)	1-2	1-2	3-5	5-10	1-3
Taille des pores ( $\mu\text{m}$ )	3-10	1-4	3-10	3-20	3-5
Taille des gains*** ( $\mu\text{m}$ )	5-20	1-5	1-3	10-20	5-20
$\alpha_{[50-450^\circ\text{C}]}$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$14,7 \cdot 10^{-6}$

\* mesurée sur poudre d'inclusions broyées (ouverture de la porosité fermée)

\*\* d'autres tailles ont été étudiées ( $D_{50} = 70\mu\text{m}$  pour TAB\_AL et  $D_{50} = 110\mu\text{m}$  pour MgO\_SM)

\*\*\* taille des grains de poudre densifiés qui constituent la particule ou l'agrégat (micrométrique)

Tableau B-1. Caractéristiques des inclusions



\* attaque thermique effectuée à 1550°C pendant 15 min

Figure B-1. Morphologies et microstructures des inclusions

La taille des particules a été déterminée par analyse d'images pour les dimensions supérieures à 500 $\mu\text{m}$  et par granulométrie laser pour les dimensions inférieures. Les différentes étapes de traitement d'images, donnant accès au diamètre moyen équivalent, sont énumérées en Annexe n°2.

La masse volumique, mesurée au pycnomètre à hélium, indique la présence d'un faible taux de porosité fermée au sein des inclusions, confirmée par une observation en microscopie électronique à balayage (Figure B-1). Ces pores, de taille variable selon la nature les inclusions, sont isolés les uns des autres. Les valeurs de porosité fermée reportées dans le Tableau B-1 proviennent d'un lot contenant environ une centaine d'objets. Des mesures effectuées sur un nombre plus restreint d'agrégats ont montré que la porosité peut être assez variable d'une inclusion à l'autre. Ceci met en évidence le fait qu'il est nécessaire d'en considérer un nombre important pour que le prélèvement mesuré soit représentatif du lot initial.

La Figure B-2 présente le comportement dilatométrique des inclusions d'alumine et de magnésie déterminé par essai dilatométrique à contact. Le protocole expérimental utilisé est décrit dans la Partie C. Les quatre alumines ont des coefficients de dilatation thermique très proches (Tableau B-1). Les inclusions HOSO\_85, contenant des impuretés, présentent une dilatation plus importante que les alumines pures jusqu'à 800°C (Figure B-2). La diminution du coefficient de dilatation observée à partir de cette température est probablement dû à un début de fluage, plus significatif vers 1100°C. De part sa morphologie et son procédé de fabrication, l'alumine tabulaire TAB\_AL peut présenter une anisotropie dilatométrique qui reste difficile à mettre en évidence. Le coefficient de dilatation de la magnésie est, quant à lui, élevé puisqu'il atteint 14,7  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sur la gamme de température 50-450°C.

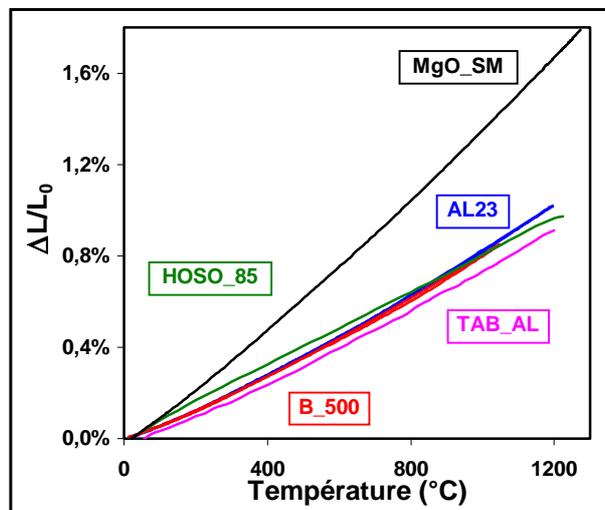


Figure B-2. Comportement dilatométrique des inclusions

### **I.1.b. Inclusions dégradables en température**

L'objectif principal de cette étude est de s'intéresser à des matériaux biphasés parfaitement denses. Le procédé de fabrication utilisé ne conduit cependant pas toujours à l'obtention de systèmes inclusion/matrice exempts de porosité. Afin d'évaluer l'impact de ce paramètre sur le comportement thermique et mécanique, des verres à porosité sphérique isolée ont été élaborés à partir d'agents porogènes. De nombreuses techniques<sup>[1]-[7]</sup> permettent d'obtenir des céramiques et des verres poreux. L'utilisation de corps porogènes<sup>[8],[11]</sup> est la méthode qui a finalement été retenue puisqu'elle a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Son principe consiste à générer des pores par élimination de composés fugaces incorporés au matériau avant sa mise en forme. La dégradation thermique au cours de l'étape de déliantage crée des pores de taille comparable à la taille initiale des agents porogènes. La porosité totale du produit final peut ainsi être maîtrisée. Le choix de corps porogènes synthétiques (billes de PMMA fournies par la société Degussa) a été dicté par leur forme sphéroïdale. La Figure B-3 montre les deux lots utilisés, classés selon la taille moyenne des billes :

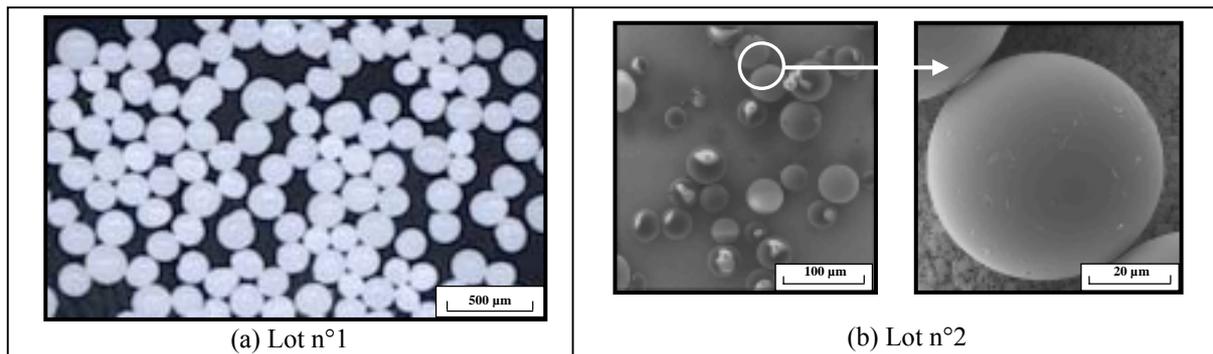


Figure B-3. Agents porogènes utilisés (billes de PMMA) : (a) lot n°1 :  $D_{50} \# 250\mu\text{m}$ , (b) lot n°2 :  $D_{50} \# 50\mu\text{m}$

### **I.2. CHOIX DES MATRICES VITREUSES**

La connaissance du coefficient de dilatation thermique des inclusions va permettre de choisir celui des matrices en fonction du différentiel de dilatation  $\Delta\alpha$  souhaité entre les deux phases. Des verres commerciaux (F\_Cu, Cofer et BA, Ferro) et artisanaux (Colab et BA\_II) ont pour cela été étudiés, l'objectif étant dans un premier temps de s'intéresser à des systèmes biphasés à interfaces cohésives. Après quelques rappels généraux sur les températures remarquables d'un verre et les relations existant entre sa structure et ses propriétés, les caractéristiques des matrices retenues en accord avec les systèmes inclusions/matrice seront présentées.

### **I.2.a. Températures caractéristiques d'un verre**

Il existe de nombreuses définitions d'un verre dans la littérature scientifique. La différence essentielle entre elles est due aux multiples sens donnés au mot "verre", considéré soit comme un état physico-chimique (prise en compte de sa composition chimique), soit comme un matériau purement technique<sup>[12]</sup>. Il peut être défini comme un produit minéral obtenu par fusion qui se solidifie en refroidissant, sans cristalliser. Par opposition aux matériaux solides cristallins, le verre est un matériau qui présente un ordre à courte distance. Sa structure est parfaitement désordonnée et correspond à une distribution statistique de ses éléments constitutifs. Il est par conséquent qualifié d'amorphe car il est considéré comme un liquide surfondu.

La technique d'élaboration classiquement employée pour fabriquer un verre consiste à élever la température d'un mélange de matières premières (mélange vitrifiable) bien au-delà de sa température de fusion (classiquement entre 1000 et 1450 °C). Pour éviter une éventuelle cristallisation, la vitesse de refroidissement doit être assez rapide et parfaitement contrôlée. Dans le cas d'un refroidissement très brutal de la fonte verrière par trempe à l'air ou à l'eau, le composé solide obtenu est un verre complexe plus ou moins transparent, ayant l'aspect d'une grenaille. Utilisé dans les formulations d'émaux pour métaux et produits céramiques, il porte le nom de "fritte".

L'étude de la viscosité est d'un intérêt majeur pour les verres puisqu'elle conditionne les températures caractéristiques de chaque phénomène qui interviennent au cours de sa mise en œuvre<sup>[13]</sup> (Figure B-4) :

Désignation	Viscosité (Pa.s.)
Température de fusion	10
Température de travail	10 <sup>3</sup>
Température d'écoulement	10 <sup>4</sup>
Température de ramollissement (point de Littleton)	10 <sup>6.6</sup>
Température de ramollissement dilatométrique	10 <sup>10.3</sup>
Température de recuisson	10 <sup>12</sup>
Température de transition vitreuse T <sub>g</sub>	10 <sup>12</sup> à 10 <sup>12.6</sup>
Température de tension	10 <sup>13.5</sup>

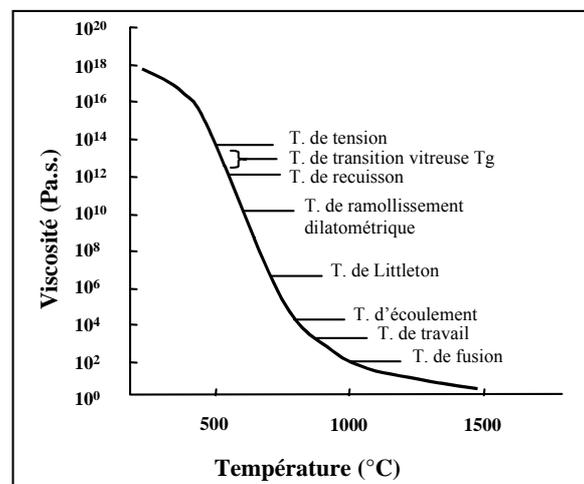


Figure B-4. Evolution de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel standard avec la température<sup>[13]</sup>

Pour les verres déjà formés, les deux températures remarquables et caractéristiques de leur changement d'état sont :

- la température de transformation ou température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette température marque la transition entre l'état solide et l'état liquide surfondu du verre. Elle dépend de sa composition chimique, de son passé thermique et plus particulièrement de sa vitesse de refroidissement. Elle représente la température pour laquelle la viscosité se situe entre  $10^{12}$  à  $10^{12,6}$  Pa.s., c'est à dire que  $T_g$  correspond expérimentalement à un intervalle de température plus ou moins étendu. La méthode basée sur un test d'allongement dilatométrique est une méthode normalisée (norme française B30-010) :  $T_g$  se trouve alors à l'intersection des deux domaines linéaires de la courbe  $\Delta L/L_0 = f(T)$  (Figure B-5). On peut noter que l'analyse thermique différentielle et la mesure du module d'Young en température permettent également de déterminer ce point caractéristique ;

- la température de ramollissement ou de Littleton  $T_r$ . Au cours d'un essai dilatométrique, elle représente la température à partir de laquelle l'éprouvette commence à se déformer (début de fluage) sous l'effort appliqué par le dilatomètre à contact. Elle est caractérisée par le maximum de la courbe dilatométrique  $\Delta L/L_0 = f(T)$  (Figure B-5).

### **I.2.b. Relations structure-propriétés**

Selon Zachariassen<sup>[12]</sup>, la formation des verres est assurée par deux groupes d'oxydes : les formateurs et les modificateurs de réseau. La silice constitue le principal formateur des verres courants. Sa structure à l'état amorphe peut être représentée sous la forme d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , liés entre eux par leurs sommets, sans cohérence particulière. Appartenant à la catégorie des produits réfractaires, sa température de transition vitreuse est élevée ( $1220^\circ\text{C}$ ). On peut noter que l'oxyde de bore en coordinence 3 (agencement sous forme de triangles) peut également jouer le rôle de formateur. Aux oxydes formateurs de réseau verrier sont ajoutés des modificateurs, dont il existe une très grande variété (alcalins, alcalino-terreux, oxydes des métaux de transition). Leur principal intérêt est de former des eutectiques complexes à bas point de fusion qui favorisent la diminution de la température de transition vitreuse de la silice en venant s'insérer dans sa structure.

Les propriétés mécaniques et thermiques d'un verre sont très fortement liées à sa composition chimique. Mises à part les vitrocéramiques qui peuvent présenter des coefficients de dilatation thermique négatifs, celui des verres peut être varier de  $0,3 \cdot 10^{-6}$  à  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Le procédé de fabrication d'un verre (fusion d'un mélange vitrifiable constitué initialement de différentes matières premières) est relativement fastidieux à mettre en œuvre car il nécessite l'utilisation de matériel spécifique. C'est pourquoi la première solution a consisté en l'étude de verres commerciaux. Mais ces produits standards n'étant pas toujours adaptés, des compositions artisanales ont par la suite été fabriquées sur mesure, en accord avec la méthode de prédiction du coefficient de dilatation thermique proposée par Appen<sup>[14]</sup>.

Les 5 verres étudiés sont des borosilicates dont la composition chimique, déterminée par analyse chimique ICP (Induced Coupled Plasma), est reportée en Annexe n°1. La présence d'oxydes de métaux de transition leur donne une coloration particulière : bleu foncé (oxyde de cobalt CoO) pour les références Colab et Cofer et vert foncé (oxyde cuivre II CuO) pour la référence F\_Cu. Quant aux références BA et BA\_II, elles sont de couleur blanche.

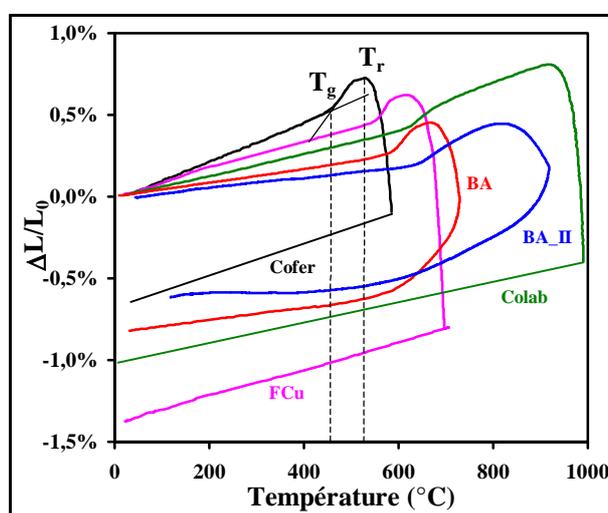


Figure B-5. Courbes dilatométriques des verres utilisés

Verre	Colab	FCu	Cofer	BA	BA_II
Fournisseur	Labo*	Ferro	Ferro	Ferro	Labo**
T <sub>g</sub> (°C)	610-630	565-585	455-475	575-595	630-645
T <sub>r</sub> (°C)	920	610	530	670	820
α <sub>[50-450°C]</sub> (K <sup>-1</sup> )	7,4 10 <sup>-6</sup>	6,5 10 <sup>-6</sup>	11,6 10 <sup>-6</sup>	4,6 10 <sup>-6</sup>	3,0 10 <sup>-6</sup>
α <sub>Appen</sub> (K <sup>-1</sup> )	7,8 10 <sup>-6</sup>	6,1 10 <sup>-6</sup>	9,9 10 <sup>-6</sup>	3,4 10 <sup>-6</sup>	3,1 10 <sup>-6</sup>

\* Verre artisanal préparé au laboratoire

\*\* Verre préparé au laboratoire par ajout de silice à la composition commerciale BA

Tableau B-2. Caractéristiques des verres utilisés

Appen a développé une approche prédictive du coefficient de dilatation pour un verre en supposant qu'il s'écrit comme la combinaison linéaire pondérée de celui de chacun de ses

oxydes constitutifs. Le diagramme de la Figure B–6 schématise l'influence de quelques oxydes, classés par ordre croissant de coefficient de gauche à droite :

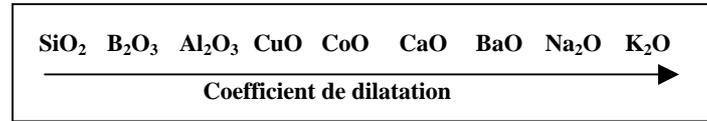


Figure B–6. Classification de quelques oxydes constitutifs des verres par coefficients de dilatation croissants [Appen<sup>[14]</sup>]

En partant de la composition d'un verre, l'ajout d'oxyde de potassium a pour effet d'accroître  $\alpha$  global du verre tandis l'ajout de silice amorphe produit l'effet inverse (Figure B–6). Les valeurs calculées avec ce modèle, à partir des compositions chimiques (Annexe n°1), sont dans l'ensemble relativement proches des résultats expérimentaux obtenus par dilatométrie (Tableau B-2). Seuls les verres Cofer et BA présentent un écart significatif. Cette approche a été adoptée pour fabriquer sur mesure le verre artisanal de référence Colab. De plus, une quantité croissante de silice (20%, 42% et 50%) a été ajoutée à la composition de référence BA dont le coefficient de dilatation initial est égal à  $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces mélanges ont été refusionnés pour former 3 nouveaux verres, dont la composition BA\_II (Figure B-7).

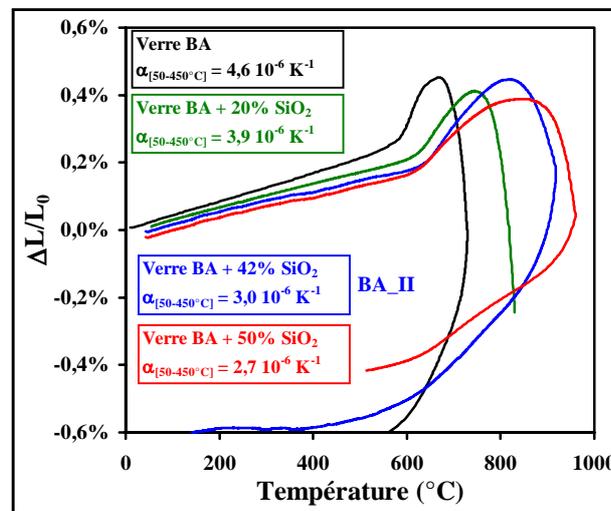


Figure B-7. Modification du coefficient de dilatation thermique et des températures caractéristiques du verre BA par ajout de silice

La silice, dont le coefficient de dilatation est faible ( $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), a donc pour effet d'accroître les températures de transition et de ramollissement, et de diminuer la dilatation. Cependant, cet effet s'atténuant au delà d'un certain pourcentage, c'est le verre BA\_II (42%) qui a été choisi car une réfractarité trop importante peut poser des problèmes au cours de l'élaboration des systèmes biphasés. Parmi les différentes matrices, le verre de référence FCu a été très largement étudié en association avec les 4 alumines.

## II. PROCÉDE DE FABRICATION DES MATERIAUX BIPHASES A INCLUSIONS SOLIDES

Les différentes étapes du protocole d'élaboration, résumées sur l'organigramme de la Figure B-8, sont détaillées tout au long de cette partie : les constituants sont d'abord mélangés, puis des plaques sont obtenues par pressage uni axial avant déliantage et frittage. Ce protocole de fabrication est commun aux 2 systèmes (matériaux biphasés à inclusions solides et verres poreux), à l'exception de l'étape de frittage sous charge réservée aux matériaux biphasés à inclusions solides. Les étapes ont cependant des importances différentes en fonction de la nature des inclusions incorporées.

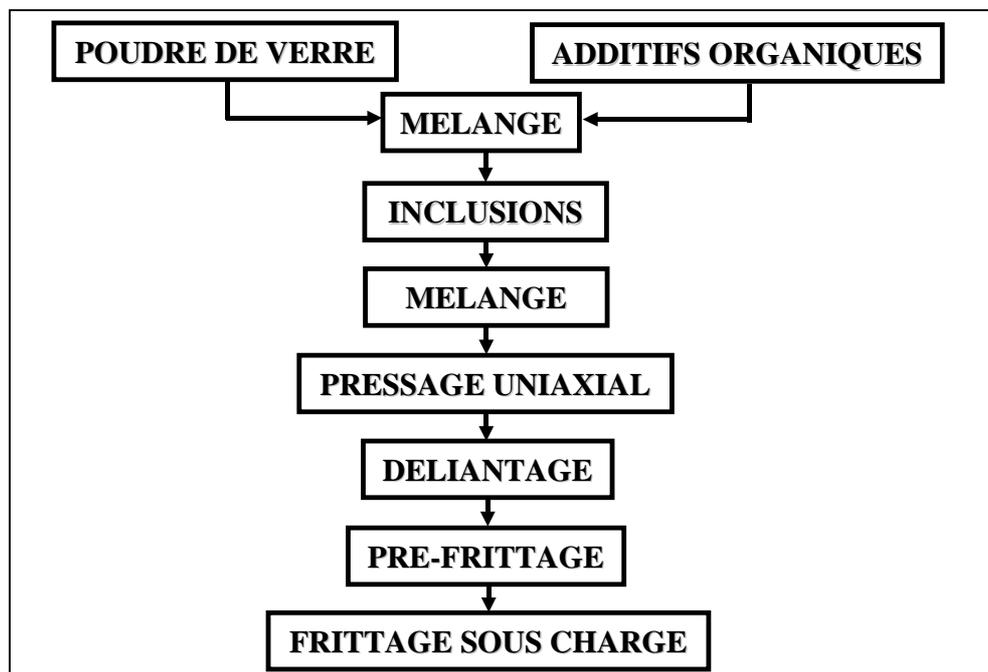


Figure B-8. Etapes du procédé de fabrication

### II.1. PRÉPARATION DU MÉLANGE

La distribution granulométrique de la poudre est un paramètre important puisqu'elle va conditionner :

- les propriétés rhéologiques du mélange avant la mise en forme et la dispersion des inclusions ;
- la température de frittage : des particules de faible taille favorisent l'activation des mécanismes responsables du frittage ;
- la maîtrise de la porosité finale.

Les systèmes verre/alumine ainsi que les verres poreux ont été fabriqués à partir du verre de référence F\_Cu, broyé selon le protocole proposé en Figure B-9.

La grenaille obtenue après trempe à l'eau de la fonte verrière se présente sous la forme de paillettes, dont la taille varie de quelques centaines de microns à plusieurs centimètres. Ces paillettes sont d'abord broyées en jarre [I] jusqu'à obtenir une taille de 100 $\mu\text{m}$ , puis au broyeur planétaire [II]. Elles subissent enfin une dernière étape de réduction de taille par attrition [III]. La répartition granulométrique finale est étendue ( $D_{10}$  : 0.8 $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  : 7 $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  : 16 $\mu\text{m}$ ) pour une surface spécifique de 0,5m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

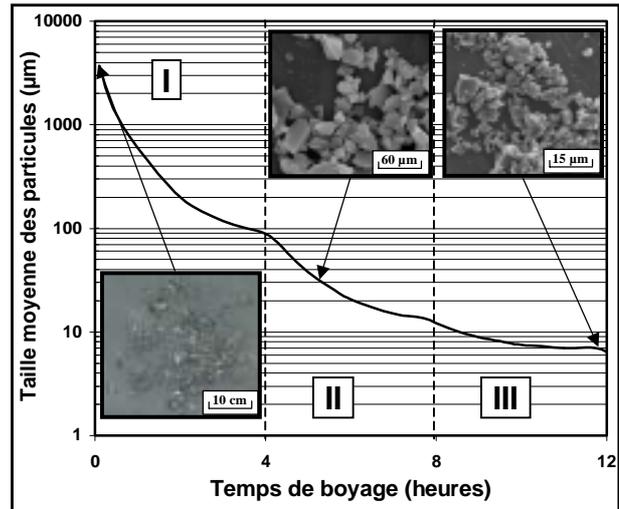


Figure B-9. Etapes de broyage du verre FCu  
[les micrographies correspondent aux granulométries initiale, intermédiaire et finale]

L'étape de mise en forme, en l'occurrence ici le pressage unidirectionnel à température ambiante, nécessite que le mélange poudre/agents porogènes soit homogène et possède, après compaction, une résistance mécanique suffisante pour être manipulé dans des conditions favorables. Pour cela, des auxiliaires organiques ont été incorporés à la poudre de verre<sup>[15]</sup>. Le liant utilisé appartient à la famille des éthers cellulosiques [cellulose éther]. Dissous dans de l'eau tiède (50°C), il se transforme en un gel visqueux en quelques heures. Le plastifiant [Polyéthylène glycol], permet quant à lui d'éviter la fissuration de la pièce crue. Le rôle du lubrifiant [acide oléique] est de limiter, en cours de compaction, les frottements entre les particules. Les masses volumiques respectives de ces composés organiques se situent entre 1100 et 1300 kg.m<sup>-3</sup>. Les proportions de chacun de ces produits rapportées au volume du mélange sont indiquées dans le Tableau B-3 ci-dessous :

Composé		%vol
Poudre de verre	-	78
Méthyle cellulose	Cellulose éther, PROLABO	6
Polyéthylène glycol	PEG 300, PROLABO	2
Acide oléique	ZSCHIMMER & SCHWARZ	1
Eau	-	13

Tableau B-3. Composition de base de la pâte de pressage à base de verre FCu

Après homogénéisation dans un malaxeur pendant 30min, le mélange est maintenu 10h à 5°C, durée nécessaire à la gélification du liant. Une fraction volumique contrôlée d'inclusions (ou d'agents porogènes) est ensuite incorporée à la pâte gélifiée. Un nouveau malaxage

pendant 1h assure la bonne dispersion des inclusions au sein du mélange. Les échantillons crus sont pressés sous forme de plaques ( $80 \times 40 \times 10 \text{ mm}^3$ ) à 80 MPa pendant 1min.

## **II.2. DELIANTAGE**

L'objectif de l'étape de déliantage est d'éliminer par dégradation thermique les auxiliaires organiques de mise en forme (liant, plastifiant et lubrifiant) et les agents porogènes avant le début du frittage des particules de poudre. Le cycle de déliantage, représenté sur la Figure B-10, a été choisi en fonction des phases critiques du processus de pyrolyse des différents produits, caractérisés par analyse thermogravimétrique. Une vitesse de montée en température très faible ( $0,2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a été choisie entre 120 et  $430^\circ\text{C}$  pour éviter la formation de défauts au sein de l'échantillon en cru au cours des transitions solide-liquide et liquide-gaz des composés (accompagnées d'une expansion volumique non négligeable). Le refroidissement est relativement lent jusqu'à  $T_g$  (Figure B-10) pour limiter l'apparition de contraintes résiduelles engendrées par des effets de gradient de température.

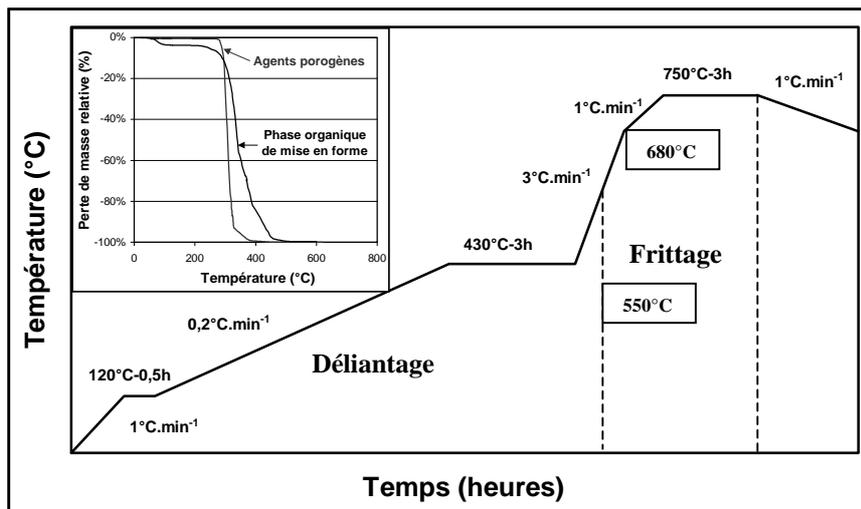


Figure B-10. Cycle thermique de déliantage et de frittage pour le verre F\_Cu

## **II.3. FRITTAGE SANS CONTRAINTE**

### **II.3.a. Matrice**

Le frittage peut être défini comme la contraction, sous l'action de la chaleur, de particules réunies en vue d'obtenir un solide densifié, sans fusion totale de celui-ci. La forme de la pièce frittée est donc conservée et son retrait volumique est accompagné d'une diminution de la porosité. Le frittage d'un produit vitreux s'effectue par un mécanisme spécifique appelé flux visqueux<sup>[16]</sup>. Sa particularité vient du fait que toutes les espèces se déplacent en même temps

et à la même vitesse pendant la densification. Il n'existe donc aucune étape de diffusion d'atomes limitante pour ce mécanisme. La tension superficielle et la viscosité sont les deux paramètres déterminants de ce processus<sup>[17],[18]</sup> :

- la tension superficielle est à l'origine des contraintes provoquées par l'écoulement visqueux. Son effet est amplifié par les fortes courbures imposés par les variations de viscosité ;
- la viscosité doit être suffisamment faible pour favoriser le mécanisme de densification, mais pas trop, sous peine de provoquer l'affaissement sous poids propre de l'échantillon.

Les différents procédés de fabrication qui utilisent le frittage en technologie verrière ont été synthétisés par Rabinovich<sup>[19]</sup>. La Figure B-11 présente les variations du retrait linéaire et de la masse volumique mesurée après frittage en fonction de la température pour la composition à base de verre F\_Cu :

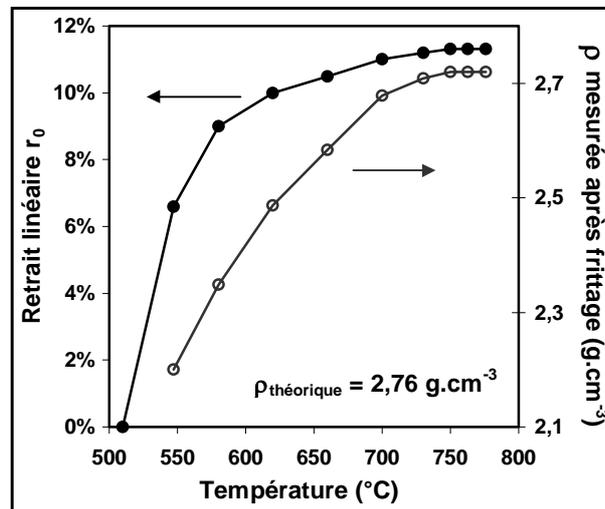


Figure B-11. Variation du retrait linéaire ( $r_0$ ) et de la masse volumique ( $\rho$ ) avec la température de frittage (sous air, palier de 3 h. à chaque température) pour le verre F\_Cu (Tableau B-3)

Le frittage du verre commence dès 550°C. Le retrait linéaire ( $r_0 = [L_0 - L]/L_0$ ), particulièrement important entre 550 et 700°C, arrive à son maximum (11,5%) à partir de 730°C ; la courbe de densification présente une allure comparable. Le verre maintenu 3h à 750°C est quasiment dense après refroidissement (compacité supérieure à 98%).

### **II.3.b. Matériaux biphasés**

L'objectif est avant tout d'obtenir des échantillons de différentes teneurs en 2<sup>ème</sup> phase, exempts de porosité matricielle, cette dernière entraînant une modification des propriétés mécaniques et thermiques. Les échantillons les plus chargés en particules monodisperses, sphériques ou non (B\_500, HOSO\_85 et TAB\_AL 1.65mm), contiennent 55vol.%

d'inclusions (la teneur théorique pour un empilement de sphères monodisperses réparties de façon aléatoire étant de 64%). Pour augmenter la compacité des échantillons, une solution consiste à utiliser une distribution granulométrique polydisperse. Selon les données de la théorie des empilements granulaires<sup>[20]</sup>, des échantillons contenant 75 et 85 vol.% de particules d'alumine tabulaire ont été préparés à partir de lots de poudres et agrégats de distributions granulométriques optimisées<sup>[21]</sup>. Les formulations diffèrent alors de celle du Tableau B-3, l'emploi d'un dispersant étant indispensable pour éviter l'agglomération des particules. Adapté aux conditions expérimentales en milieu aqueux et compatible avec les auxiliaires organiques de mise en forme, le Darvan C (polyméthacrylate d'ammonium) a été choisi.

Les éprouvettes sont mises en forme sous une pression de compaction de 80 MPa. La durée du frittage sous air est fixée à 3h. La Figure B-12 montre la variation de la masse volumique obtenue après 3 heures de frittage isotherme (760°C) par rapport à la masse volumique théorique (compacité) pour des particules d'alumine de tailles et de formes différentes.

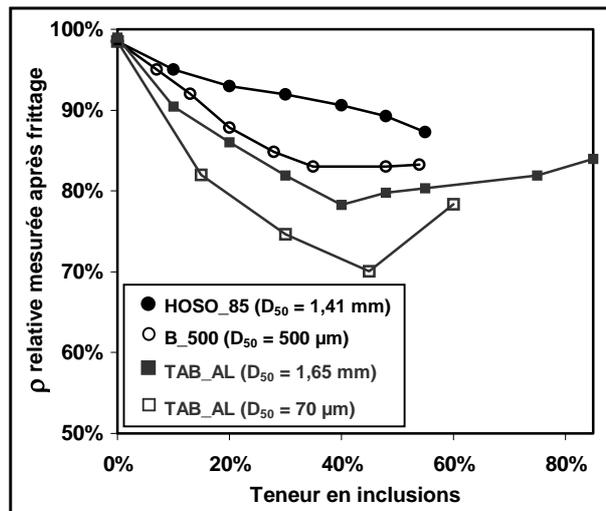


Figure B-12. Masse volumique relative après frittage en fonction de la teneur, de la taille et de la forme des inclusions

La porosité matricielle a tendance à augmenter avec la teneur en alumine introduite. L'ajout de particules d'alumine ralentit d'autant plus les mécanismes de densification que leur taille est faible et que leur forme s'éloigne de celle de la sphère. De nombreux travaux ont été effectués sur le frittage systèmes verre/alumine de ce type<sup>[22]</sup>. La plupart des auteurs évoquent la difficulté d'atteindre la masse volumique théorique par frittage sans contrainte<sup>[23]-[26]</sup>. De manière générale, elle s'en rapproche d'autant plus que la température de frittage est élevée, que la teneur en alumine est faible et que la taille des particules d'alumine est importante.

## II.4. FRITTAGE SOUS CHARGE UNI AXIALE

Les résultats obtenus par frittage sans contrainte ont montré que la densité obtenue s'éloigne de la densité théorique quand le taux d'inclusions augmente. Pour remédier à cette difficulté, la compression uni axiale à chaud a été utilisée comme traitement post frittage des éprouvettes. La composition chimique du produit après cette étape est alors semblable à celle du produit initial (frittage non réactif), la thermocompression ne servant qu'à résorber la porosité résiduelle. Le dispositif expérimental présenté sur la Figure B-13 est constitué des éléments suivants :

- une enceinte étanche au vide secondaire destinée à recevoir le creuset en carbure de tungstène dans lequel est compressé l'échantillon ;
- un ensemble vérin/bâti équipé d'un groupe hydraulique actionné par électrovannes ;
- un générateur alimentant la bobine de chauffe par induction.

L'ensemble est régulé en température et un capteur contrôle la pression du vérin au cours du cycle de thermocompression.

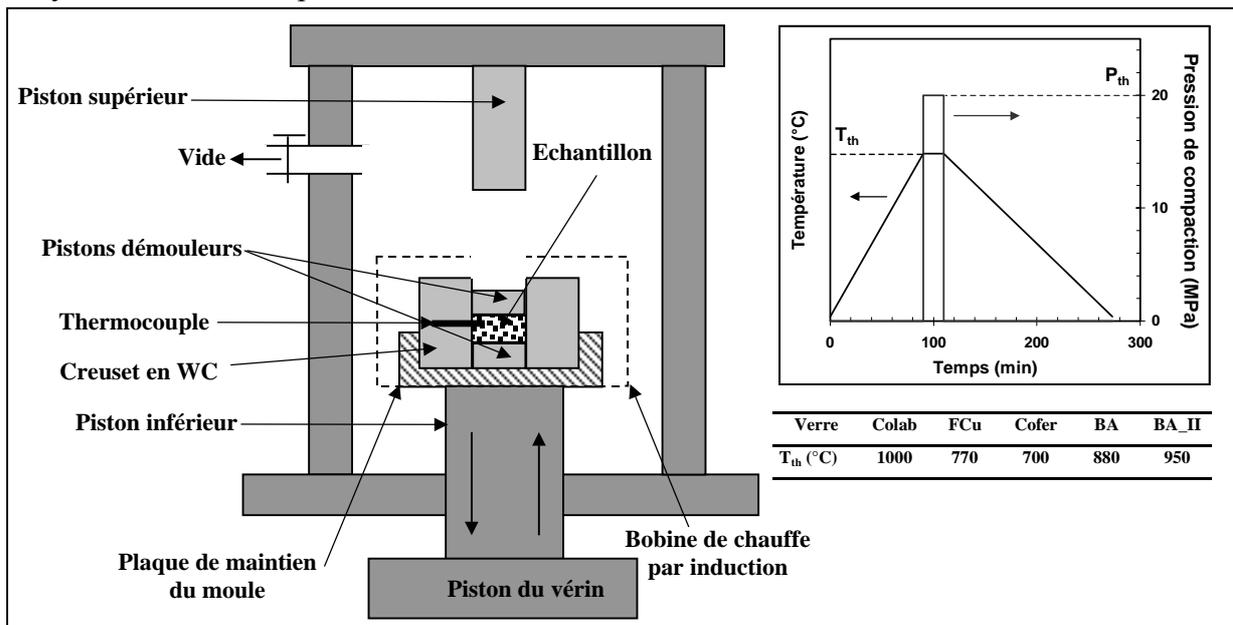


Figure B-13. Dispositif de compression uni axiale à chaud et cycle utilisé

La température de traitement est supérieure à la température de ramollissement du verre. Les matériaux biphasés ont été systématiquement recuits selon le protocole normalisé B 30-010 afin de relaxer les contraintes d'origine interne induites par les différences de température développées au cours du refroidissement. Des mesures de masse volumique par immersion ont montré que le taux de densification des échantillons thermocompressés, de teneur inférieure à 55%vol., est systématiquement supérieur à 98.5%. En revanche, une porosité atteignant 7% a été observée pour des teneurs supérieures (systèmes FCu/TAB\_AL).

### III. ELABORATION DES VERRES POREUX

Le procédé d'élaboration est identique à celui proposé pour fabriquer les systèmes verre/alumine par frittage sans contrainte (Figure B-8), les inclusions solides étant remplacées par les agents porogènes. Le PMMA étant inaltérable et insoluble au contact de l'eau et des additifs organiques de mise en forme, l'intégrité des billes est conservée pendant cette étape. Il présente cependant une déformation importante sous contrainte, c'est pourquoi la vitesse de montée en pression doit être relativement lente ( $1 \text{ MPa.s}^{-1}$ ), surtout pour des teneurs importantes en agents porogènes. Un retrait trop rapide de la charge peut provoquer un retour brutal des billes à leur dimension initiale et entraîner la fissuration de l'échantillon comprimé.

Après l'étape de déliantage (Figure B-10), le matériau cru présente deux populations de pores : les pores sphériques issus de la dégradation des agents porogènes, dont le diamètre moyen est proche de  $50 \mu\text{m}$  (lot n°2), et les pores résultant du départ des auxiliaires organiques, de taille inférieure, et localisés initialement dans les interstices de l'empilement granulaire. Slamovich et Lange<sup>[27]</sup> ont montré que si les pores sont de taille suffisamment importante, ils ne participent pas de façon directe au processus de densification : la contraction de la matrice s'effectue autour d'eux, sans affecter leur taille initiale. Le frittage ne doit donc conduire ici qu'à la résorption de la deuxième population de pores et la quantité finale de porosité doit être directement liée à la fraction volumique d'agents porogènes introduite.

Jusqu'à une teneur égale à 40%vol., les agents porogènes incorporés sont issus du lot n°2 (taille moyenne de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ , Figure B-3). Lorsque cette quantité dépasse 40%vol., des problèmes d'empilement<sup>[28]</sup> interviennent au cours de l'étape de mise en forme, provoquant l'apparition de défauts (fissuration, manques de matière interstielle). L'intégrité de l'échantillon cru n'est plus conservée. L'incorporation d'une population bimodale d'agents porogènes (lot n°1) est nécessaire dès lors que l'on souhaite obtenir des porosités comprises entre 35% et 42%. La Figure B-14 montre l'évolution de la porosité finale du matériau et de son retrait après frittage en fonction de la quantité d'agents porogènes introduite.

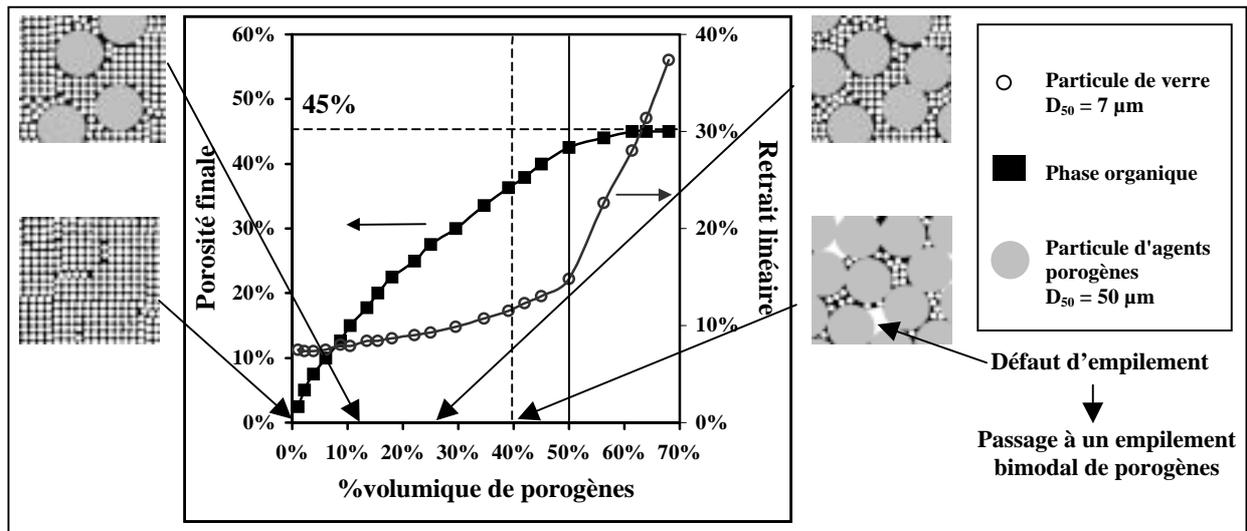


Figure B-14. Porosité finale, retrait linéaire après frittage et représentation schématique de l'empilement initial en fonction de la quantité d'agents porogènes

Pour de faibles teneurs en agents porogènes (jusqu'à 40%), le retrait varie peu et la porosité est légèrement inférieure à la fraction volumique introduite. Une augmentation drastique du retrait est constatée à partir d'une quantité de PMMA supérieure à 50%, correspondant à la diminution de la porosité finale générée. Ce phénomène témoigne de la participation des gros pores (issu de dégradation des corps porogènes) au processus de densification. Au delà de 70%, la quantité de billes incorporées est trop importante pour permettre une mise en forme acceptable de l'échantillon. La Figure B-15 montre quelques verres ainsi obtenus.

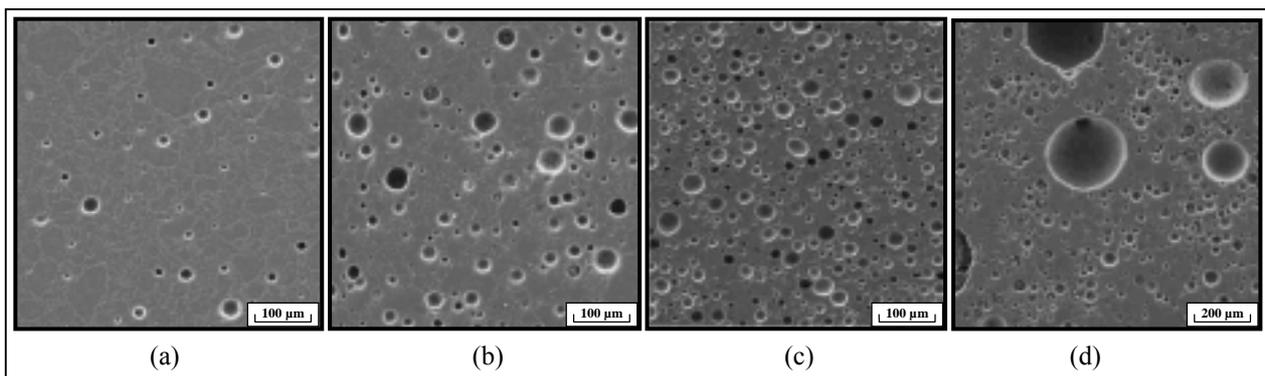


Figure B-15. Microstructures de quelques verres à porosité sphérique isolée fabriqués : (a)  $\pi = 6\%$ , (b)  $\pi = 18\%$ , (c)  $\pi = 32\%$  : répartition monomodale des pores (d)  $\pi = 40\%$  : répartition bimodale des pores

La démixtion d'un verre représente sa séparation en plusieurs phases amorphes non miscibles. Une analyse chimique par microsonde EDS du verre F\_Cu révèle des variations locales de composition chimique (Figure B-16).

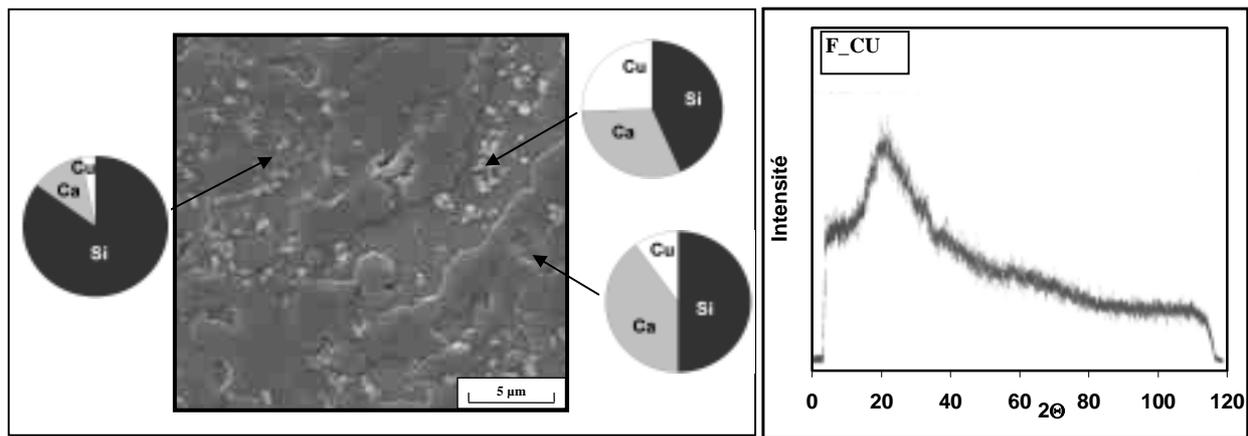


Figure B-16. Zones de démixtion au sein du verre F\_Cu (en % massique d'éléments)  
et diagramme de diffraction des rayons X

Trois zones chimiquement contrastées et plus ou moins riches en cuivre, en calcium et en silice sont observées. Le diagramme de diffraction des rayons X confirme la formation de liquides amorphes à partir du verre FCu initial, l'état homogène de ce verre étant moins stable que son état démixté.

#### IV. EVALUATION DE LA FRACTION DE SURFACE D'INCLUSIONS PAR ANALYSE D'IMAGES

La Figure B-17 montre les sections des systèmes FCu/HOSO\_85 dont la porosité matricielle est pratiquement nulle. L'interface inclusion/matrice ne semble pas présenter d'endommagement particulier (Figure B-17.b et c).

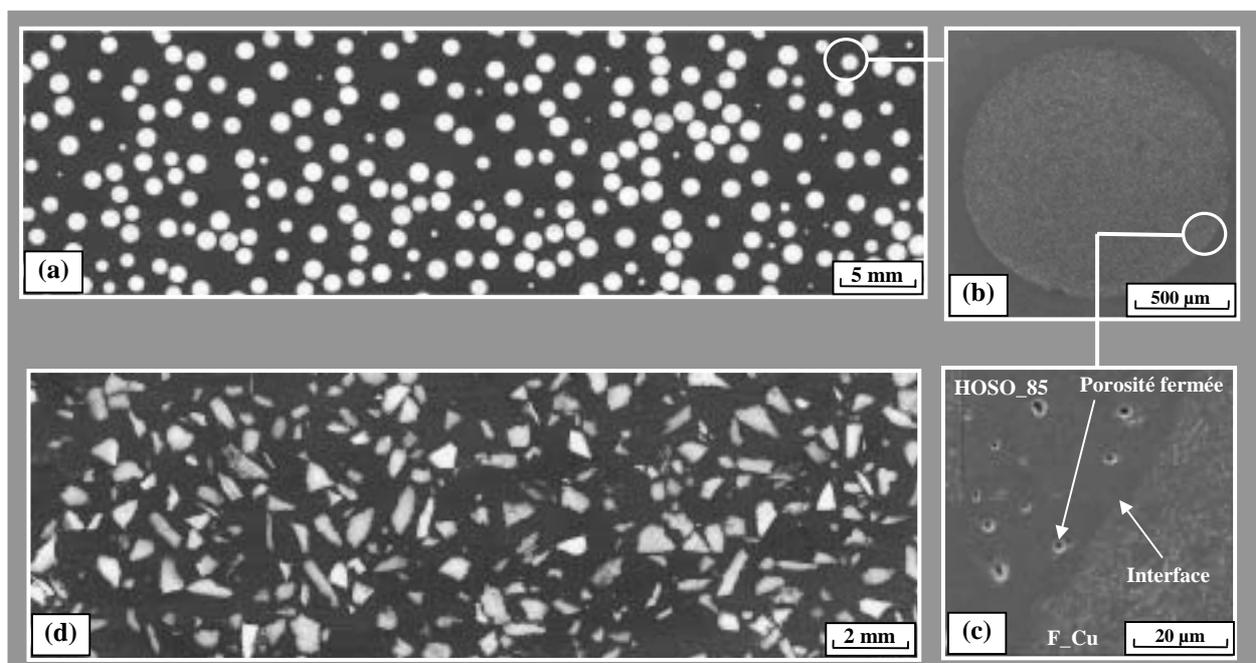


Figure B-17. Exemples de sections de matériaux biphasés verre/alumine : (a), (b), (c)  
verre F\_Cu/inclusions HOSO\_85 (28%vol.) (d) verre F\_Cu/inclusions TAB\_AL 1.65mm (28%vol.)

Le polissage effectué sur chacune des faces des barrettes thermocompressées révèle les sections circulaires issues des billes d'alumine (Figure B-17.a). La fraction de surface des sections de sphères (HOSO\_85) est évaluée par analyse d'images : les 4 faces latérales de chaque éprouvette ont été scannées en niveau de gris (résolution : 1200 ppi). Le traitement informatique ultérieur des images est facilité par le bon contraste optique billes/matrice. La fraction de surface  $s_p$  est obtenue en calculant le rapport entre la surface développée par les sections de billes et la surface totale analysée (billes + matrice). Si le champ d'observation analysé est statistiquement représentatif de la réalité 3D du matériau, les fraction surfaciques ( $s_p$ ) et volumique ( $v_p$ ) sont égales (voir Partie C).

Echantillon	$s_p$ (%)	$v_p$ (%)	$s_p - v_p$ (%)	$\rho_{exp}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{theo}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\pi$ (%)
0	0	0	0	2.757	2.760	0.1
1	5.3	5.0	0.3	2.787	2.792	0.2
2	8.6	7.5	1.1	2.794	2.807	0.5
3	11.9	13.0	-1.1	2.821	2.842	0.7
4	21.3	20.0	1.3	2.910	2.886	0
5	27.6	28.0	-0.4	2.931	2.936	0.1
6	35.7	35.0	0.7	2.982	2.981	0.1
7	48.9	47.0	1.9	3.051	3.056	0.2
8	54.2	55.0	-0.8	3.072	3.096	0.8

Tableau B-4. Fraction de surface déterminée par analyse d'images ( $s_p$ ), teneur en inclusions introduite à l'élaboration ( $v_p$ ) et mesures de masse volumique ( $\rho_{exp}$ ) par immersion [échantillons FCu/HOSO\_85]

En accord avec les relations stéréologiques relatives au passage 2D-3D d'un système biphasé, les résultats obtenus (Tableau B-4) montrent que les fractions de surface  $s_p$  déterminées par analyse d'images sont très proches des fractions volumiques d'inclusions  $v_p$  introduites expérimentalement puisque l'écart ( $s_p - v_p$ ) est inférieur à 2%. Afin d'évaluer la porosité matricielle résiduelle après l'étape de thermocompression, des mesures de masse volumique ( $\rho_{exp}$ ) ont été réalisées par pesée hydrostatique. La masse volumique théorique  $\rho_{theo}$  peut être calculée à partir de celles des 2 constituants  $\rho_m$  et  $\rho_p$  :

$$(Eq. B-1) \quad \rho_{theo} = v_p \cdot \rho_p + (1 - v_p) \cdot \rho_m \quad \pi = 1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{theo}} \quad (Eq. B-2)$$

Les porosités calculées ( $\pi$ ) à partir du pourcentage volumique introduit  $v_p$  sont faibles et du même ordre de grandeur que les imprécisions de mesures de  $s_p$  par analyse d'images.

Le traitement par analyse d'images pour les systèmes à base d'alumine tabulaire (Figure B-17) et pour les verres poreux (Figure B-15) est plus délicat. Les images étant de moins bonne qualité à cause d'un contraste moins bien marqué entre les deux phases, l'opération de seuillage ne conduit pas à une séparation très précise des deux constituants.

## V. RECAPITULATIF DES NUANCES FABRIQUEES

Pour résumer, 11 systèmes inclusions/matrice ont été élaborés. Ils peuvent être regroupés en trois catégories de matériaux biphasés suivant le différentiel de dilatation existant entre les 2 constituants (Tableau B-5). En effet, la microstructure des matériaux est différente en fonction de celui-ci.

	Système	Matrice	Inclusions	Taille moyenne des inclusions	Morphologie des inclusions	Fraction volumique $v_p$ d'inclusions
$\Delta\alpha \approx 0$	1	Colab	B_500	500 $\mu$ m	sphéroïdale	15, 30, 45
	2	FCu	B_500	500 $\mu$ m	sphéroïdale	10, 20, 30, 40, 48, 55
	3	FCu	HOSO_85	1.41 mm	sphéroïdale	5, 7.5, 13, 20, 28, 35, 47, 55
	4	FCu	TAB_AL	70 $\mu$ m	tabulaire	15, 30, 45, 60
	5	FCu	TAB_AL	1.65 mm	tabulaire	10, 20, 30, 40, 48, 55
	6	FCu	TAB_AL	0 $\rightarrow$ 1.65mm	tabulaire	25, 50, 75, 85
$\Delta\alpha < 0$	7	BA	B_500	500 $\mu$ m	sphéroïdale	15, 30, 45
	8	BA	TAB_AL	70 $\mu$ m	sphéroïdale	30
	9	BA_II	MgO_SM	0 $\rightarrow$ 1.5mm	tabulaire	15, 30, 40, 50, 75
$\Delta\alpha > 0$	10	Cofer	B_500	500 $\mu$ m	sphéroïdale	15, 30, 45
	11	Cofer	TAB_AL	70 $\mu$ m	sphéroïdale	30

Tableau B-5. Récapitulatif des matériaux modèles biphasés fabriqués

Les systèmes présentant un accord dilatométrique entre les 2 phases ( $\Delta\alpha \approx 0$ ) sont au nombre de 6. L'interface inclusion/matrice est supposée cohésive. Ces systèmes seront caractérisés dans la Partie D avec pour objectif de s'intéresser à l'effet de 3 paramètres sur les propriétés mécaniques et thermiques globales :

- la teneur (de 0 à 55% pour des particules monodisperses et de 0 à 85vol.% pour le système polydisperse n°6) ;
- la taille des particules pour une teneur donnée (distribution granulométrique discrète et resserrée :  $\sim 1.5$  mm, 500  $\mu$ m, 70  $\mu$ m et distribution granulométrique étendue : de 0 à 1.65mm) ;
- la forme de particules pour une teneur donnée (sphérique ou tabulaire).

Les systèmes pour lesquels le désaccord dilatométrique est important ( $\Delta\alpha \neq 0$ ) peuvent présenter une modification de microstructure (associations BA\_II/MgO\_SM et Cofer/Brace500). Ils feront l'objet d'une étude spécifique dans la Partie E.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PARTIE B**

- [1] **J.-M. Quian, J.-P. Wang, Z.-H. Jin**, "Preparation and Properties of Porous Microcellular SiC Ceramics by Reactive Infiltration of Si Vapor into Carbonized Basswood", *Mat. Chem. Phys.*, In Press, 2003
- [2] **D. P. H. Hasselman, R. M. Fulrath**, "Effect of Small Fraction of Spherical Porosity on Elastic Moduli of Glass", *J. Am. Cer. Soc.*, vol.47, N°1, p.52-53, 1964
- [3] **R. A. Eppler**, "Bubble Defects in Leadless Glazes", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol.72, N°9, p.62-65, 1993
- [4] **M. W. Schaffer, D. D. Awschalom, J. Warnock**, "The Chemistry and Physics of Porous Sol-Gel Glasses", *J. Appl. Phys.*, vol.61, N°12, p.5438-46, 1988
- [5] **J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar**, "Review : Self-Propagation High-Temperature Synthesis", *J. Mat. Sci.*, vol.27, p.6249-73, 1992
- [6] **L. Coronel**, "Frittage, Microstructure et Comportement Mécanique d'un Verre Fritté", *Thèse*, Université de Caen, 1989
- [7] **A. R. Boccaccini**, "Fabrication, Microstructural Characterisation and Mechanical Properties of Glass Compacts Containing Controlled Porosity of Spheroidal Shape", *J. Porous Mat.*, vol.6, p.369-379, 1999
- [8] **O. Lyckfeldt, J. M. F. Ferreira**, "Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation", *J. Eur. Cer. Soc.*, vol.18, p.131-140, 1998
- [9] **G. J. Zhang, J. F. Yang, T. Ohji**, "Fabrication of Porous Ceramics with Unidirectionally Aligned Continuous Pores", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.84, N°6, p.1395-97, 2001
- [10] **J. Saggio-Woyanski, C. E. Scott, W. P. Minnear**, "Processing of Porous Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol.71, N°11, p.1674-82, 1992
- [11] **W. P. Minnear**, "Processing of Foamed Ceramics", in *Ceramics Trans.*, vol.26, *Forming Sci. and Tech. For Ceramics*, Ed. by M. J. Cima, Am. Cer. Soc., Westerville, OH, p.149-156, 1992
- [12] **H. Scholze**, "Le Verre. Nature, Structure et Propriétés", 2<sup>nd</sup> Ed., *Institut du Verre*, Paris 1980
- [13] **J. Zarzycki**, "Les Verres et l'Etat Vitreux", *Ed. Masson*, Paris, 1982
- [14] **A. A. Appen**, "Chimie du verre", 2<sup>nd</sup> Ed., *Leningrad*, 1974
- [15] **R. Moreno**, "The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology : Part II- Binders and Plasticizers", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol.71, N°11, p.1647-57, 1992
- [16] **G. C. Kuczynski, I. Zaplatynskyj**, "Sintering of Glass", *J. Am. Cer. Soc.*, vol.39, N°10, p.349-350, 1956
- [17] **A. R. Boccaccini**, "Viscosity of Porous Sintered Glasses", *J. Mat. Sci.*, vol.30, N°22, p.5663-66, 1995
- [18] **G. W. Scherer**, "Sintering of Low-Density Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.60, N°5-6, p.236-276, 1977
-

- [19] **E. M. Rabinovich**, "Review : Preparation of Glass by Sintering", *J. Mat. Sci.*, vol.20, p.4259-95, 1985
- [20] **D. R. Dinger, J. E. Funk**, "Particle Packing : II-Review of Packing of Polydisperse Particle Systems", *Interceram*, vol.41, N°2, p.95-97, 1992
- [21] **J. M. Auvray**, "Elaboration et Caractérisation à Haute Température de Bétons Réfractaires à base d'Alumine Spinelle", *Thèse*, Université de Limoges, 2003
- [22] **Y. Imanaka, N. Kamehara, K. Niwa**, "The Sintering Process of Glass/Alumina Composites", *J. Cer. Soc. Japan, Inter. ED*, vol.98, N°8, p.77-82, 1990
- [23] **J-H. Jean, C-R. Chang**, "Characterization of a Low K Silica Glass Composite", *J. Mat. Sci. Letters*, vol.14, N°19, p.1360-61, 1995
- [24] **I. B. Cuttler, R. E. Henrichsen**, "Effect of Particle Shape on the Kinetics of Sintering of Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.51, N°10, p.604-605, 1968
- [25] **A. Ray, A. N. Tiwari**, "Compaction and Sintering Behaviour of Glass-Alumina Composites", *Mat. Chem. and Phys.*, vol.67, p.220-225, 2001
- [26] **J-H. Jean, T. K. Gupta**, "Densification Kinetics and Modeling of Glass-Filled Alumina Composite", *J. Mater. Res.*, vol.9, N°3, p.771-780, 1994
- [27] **E. B. Slamovich, F. F. Lange**, "Densification of Large Pores : I-Experiments", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.75, N°9, p.2498-2508, 1992
- [28] **D. J. Cumberland, R. J. Crawford**, "The Packing of Particles", *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, 1987

---

## Partie C : Outils de caractérisation et de prédiction

Quelle que soit sa nature, un matériau doit répondre à un certain nombre de critères qui définissent sa potentialité à remplir des fonctions particulières dans un environnement donné. Le choix des paramètres primaires à considérer est alors dicté par les conditions d'utilisation. Les propriétés mécaniques et thermiques jouent, par exemple, un rôle particulièrement décisif sur le comportement en service d'un matériau réfractaire mutiphasé. Sa composition (nature et nombre de constituants) et sa microstructure (taille, forme et distribution spatiale des grains) ont une influence directe sur ces différents paramètres. Il est donc impératif de pouvoir à la fois les maîtriser et les contrôler. L'accès expérimental à ces caractéristiques macroscopiques implique souvent des conditions opératoires liées à la taille des hétérogénéités. Dans une démarche de développement d'un matériau nouveau ou d'amélioration d'un produit existant, il est également primordial de pouvoir disposer d'outils capables de prédire l'influence d'un constituant sur le comportement effectif. Les modèles analytiques issus de théories mathématiques et prenant en compte un certain nombre d'hypothèses de base font partie de ces méthodes prédictives. Cependant, leurs expressions peuvent devenir très complexes au fur et à mesure que le nombre de phases considérées augmente et que leurs géométries et répartitions spatiales se compliquent. C'est pourquoi ces approches ne sont utilisées qu'avec précaution et restent réservées à des matériaux dont les microstructures sont relativement simples. Une autre approche de prédiction de comportement, beaucoup plus récente, est la simulation numérique. Son utilisation s'est fortement développée au cours des dernières années grâce à l'amélioration des performances des moyens informatiques et des logiciels MEF. Sa souplesse d'utilisation et la prise en compte d'un nombre important de phénomènes physiques offrent des perspectives intéressantes par rapport aux modèles analytiques. Ces deux outils de prédiction nécessitent néanmoins d'accéder expérimentalement aux propriétés mécaniques et thermiques de chaque constituant du matériau étudié.

Ce chapitre est consacré aux différents outils qui permettent de caractériser et prédire les propriétés thermoélastiques d'un matériau mutiphasé ( $E$ ,  $G$ ,  $\nu$ ,  $K$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$ ). Dans une première partie, les différentes méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés effectives d'un système hétérogène et celles de ses constituants pris individuellement sont succinctement décrites. Les modèles analytiques de prédiction les plus courants sont ensuite présentés. Enfin, la dernière partie est consacrée à la description des modèles numériques 2D et 3D développés.

## I. OUTILS DE CARACTERISATION

### I.1. PROPRIETES ELASTIQUES

De nombreuses techniques expérimentales permettent d'accéder aux propriétés d'élasticité d'un matériau. Les méthodes non destructives (méthodes par résonance, ultrasonores) ont été privilégiées au cours de cette étude puisqu'elles possèdent, entre autres, l'avantage de conserver l'intégrité des échantillons après la mesure. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence supérieure au domaine audible, comprises entre 20 kHz et quelques centaines de MHz<sup>[1]</sup>. Les vitesses de propagation dépendent des propriétés d'élasticité et de la masse volumique du milieu considéré. Une méthode ultrasonore en réflexion à 10 MHz est assez couramment pratiquée pour mesurer les caractéristiques d'élasticité de matériaux homogènes. Sa mise en œuvre est simple et les résultats sont en général précis. Dans le cas de matériaux multiphasés, la trop forte atténuation des ondes acoustiques due à la présence de multiples hétérogénéités ne permet pas d'obtenir des mesures de bonne qualité et facilement exploitables. Une solution consiste alors à diminuer la fréquence de propagation des ondes à 1 MHz et recourir à une technique en transmission. Pour des matériaux fortement hétérogènes, il est parfois nécessaire d'adopter une configuration de type "barre longue" à une fréquence encore plus faible ( $\approx 150$  KHz).

#### I.1.a. Cas des constituants

- **Mesure ultrasonore en "milieu infini" par réflexion**

La condition nécessaire à la validation des équations de propagation des ondes en "milieu infini" est que la longueur d'onde de la vibration ( $\lambda_{US}$ ) soit très faible devant les dimensions transversales ( $d$ ) de l'échantillon ( $\lambda_{US} \ll d$ ). Pour accéder respectivement aux vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinale ( $V_L$ ) et transversale ( $V_T$ ), les mesures sont effectuées avec des transducteurs de fréquence 10 MHz (Figure C-1.a). Un agent de couplage (couplant fluide pour les mesures de  $V_L$  et couplant plus visqueux pour les mesures de  $V_T$ ) assure le contact entre le transducteur et l'échantillon. Le signal visualisé sur un oscilloscope est constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions multiples de l'onde sur la face opposée de l'échantillon. Déterminé par intercorrélation<sup>[2]</sup>, l'intervalle de temps entre 2 échos correspond au temps de propagation de l'onde dans l'échantillon. Les valeurs de  $\tau_L$  (ondes longitudinales) et  $\tau_T$  (ondes transverses) ainsi que la

masse volumique apparente ( $\rho$ ) et l'épaisseur du matériau ( $e$ ) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes :

$$V_L = \frac{2e}{\tau_L} \quad (\text{Eq. C-1})$$

$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \quad (\text{Eq. C-2})$$

$$E_{\text{exp}} = \rho \cdot \frac{3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2}{\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2 - 1} \quad (\text{Eq. C-3})$$

$$G_{\text{exp}} = \rho V_T^2 \quad (\text{Eq. C-4})$$

$$\nu_{\text{exp}} = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (\text{Eq. C-5})$$

$$K_{\text{exp}} = \rho V_L^2 - \frac{3}{4} V_T^2 \quad (\text{Eq. C-6})$$

Cette technique donne des résultats précis pour des matériaux homogènes avec des éprouvettes d'épaisseur suffisamment importante (typiquement supérieure à 3 mm). Pour les inclusions d'alumine dont les dimensions sont inférieures à 2 mm, l'incertitude de mesure devient très importante car les échos ont tendance à se superposer. Une solution consiste alors à augmenter la fréquence des ondes acoustiques. Les caractéristiques des transducteurs disponibles (80 MHz) nécessitent alors de travailler en immersion dans l'eau (Figure C-1.b). La surface des inclusions sphériques a par ailleurs été rectifiée de façon à obtenir 2 faces parallèles distantes de  $e$ . La vitesse longitudinale est déterminée à partir de l'expression reportée en Eq.C-1 mais l'accès à la vitesse transverse demeure impossible dans cette configuration. Une hypothèse sur la valeur du coefficient de Poisson du matériau permet néanmoins de calculer le module d'Young à partir de l'expression suivante :

$$E_{\text{exp}} = \rho V_L^2 \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad (\text{Eq. C-7})$$

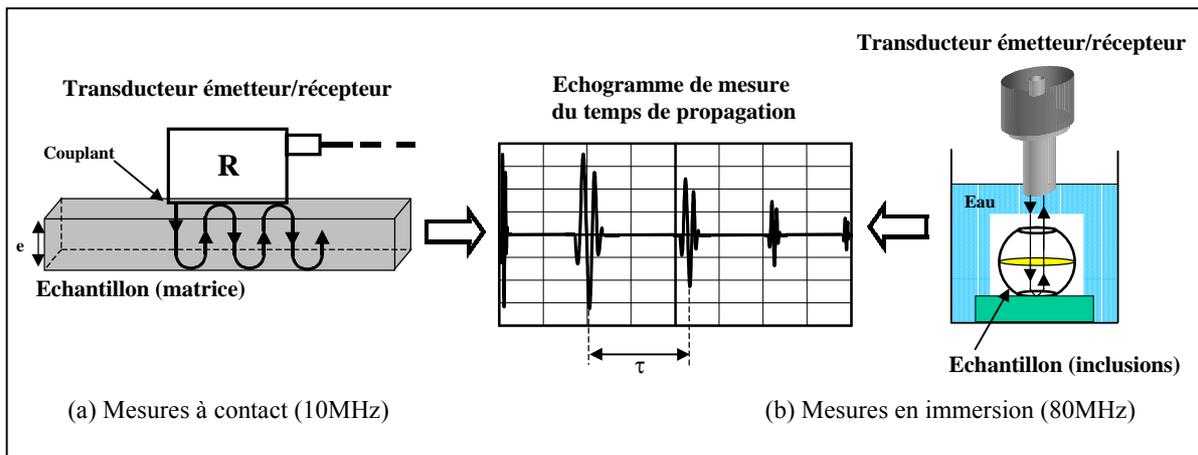
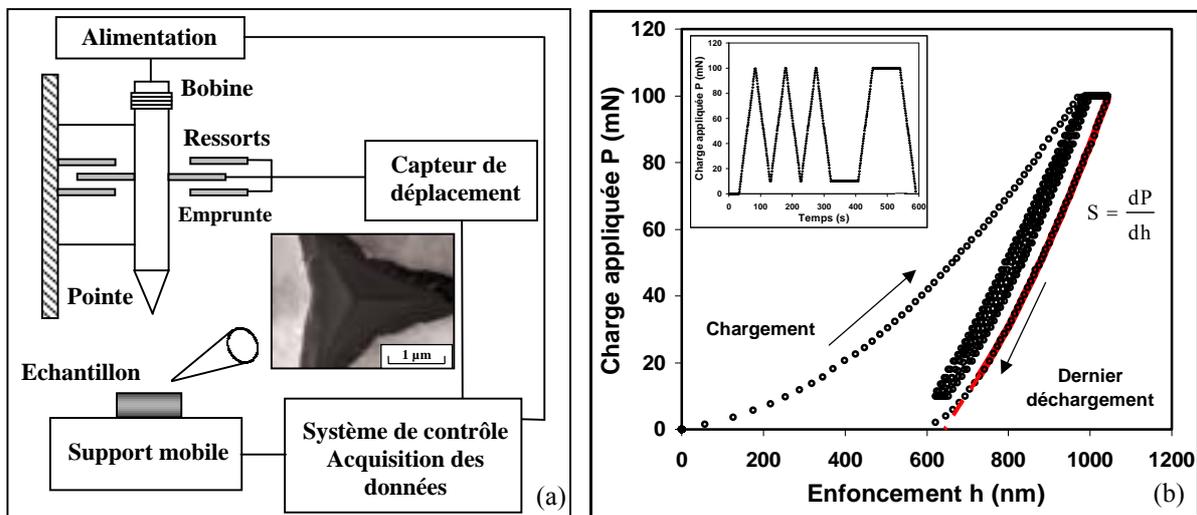


Figure C-1. Dispositifs expérimentaux de mesure ultrasonore en réflexion

- **Mesure du module d'Young par nano indentation**

La technique de nano indentation permet d'accéder au module d'Young par mesure continue de la charge et de la profondeur de pénétration d'un indenteur<sup>[3]</sup>. Elle a été utilisée pour conforter les mesures US effectuées par immersion sur les inclusions. La pénétration varie avec la charge appliquée (de 0.01 à 10N) mais reste relativement faible (du nanomètre à quelques dizaines de microns). L'appareil instrumenté utilisé (Nanoindentation TM II) est constitué d'un indenteur en diamant de forme pyramidale à base triangulaire de type Berkovich<sup>[4]</sup>. L'échantillon préalablement poli au micron est positionné sur une platine pilotée en déplacement (0.1µm). Les conditions relatives au cycle chargement/déchargement sont définies en fonction de la nature du matériau à caractériser<sup>[5]-[6]</sup>.



L'accès au module d'Young nécessite de déterminer la rigidité (S) du système (Eq. C-8) formé par le couple indenteur/matériau et correspondant à la pente du dernier déchargement (Figure C-2). Le module d'Young réduit ( $E_r$ ) issu du contact entre l'indenteur et l'échantillon est calculé à partir de S, de l'aire de contact projetée ( $A$ )<sup>[4]</sup> et d'un facteur de forme ( $\beta$ ) lié à la pointe utilisée :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (\text{Eq. C-8})$$

Le module d'Young de l'échantillon est finalement obtenu en tenant compte de la déformation de l'indenteur (de module d'Young  $E_i$  et de coefficient de Poisson  $\nu_i$ ), avec une hypothèse sur la valeur du coefficient de Poisson du matériau testé :

$$E_{\text{exp}} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (\text{Eq. C-9})$$

### I.1.b. Cas des matériaux multiphasés

- **Mesure ultrasonore en "milieu infini" par transmission**

Dans le cas de milieux homogènes comme les verres, les mesures des propriétés d'élasticité en réflexion à 10 MHz sont très précises (à  $\pm 1$  GPa près). La présence d'hétérogénéités dans les matériaux rend par contre les échogrammes plus difficilement exploitables à cause de la forte atténuation des ondes. Une méthode en transmission à basse fréquence (1 MHz) est dans ce cas mieux adaptée (Figure C-3). L'utilisation d'une cale en plexiglas entre l'échantillon et le transducteur émetteur permet d'éloigner les échos de la zone de champ proche du transducteur émetteur, source d'erreur pour les mesures de temps. L'écho  dit "de référence" correspond au signal transmis (avec la cale seule) à l'interface transducteur récepteur/cale, tandis que l'écho  dit "de mesure" correspond au signal transmis (avec la cale et l'échantillon accolés) à l'interface transducteur récepteur/échantillon. Une correction doit être apportée aux valeurs des temps bruts mesurés ( $\Delta\tau$ ) afin de s'affranchir du temps de propagation supplémentaire des ondes dans le film du couplant.

Les vitesses longitudinales et transversales sont calculées à l'aide des formules suivantes :

$$V_L = \frac{e}{\tau_L} \quad (\text{Eq. C-10})$$

$$V_T = \frac{e}{\tau_T} \quad (\text{Eq. C-11})$$

Les relations permettant d'accéder aux propriétés d'élasticité sont les mêmes qu'en réflexion (Eq. C-3 à C-6).

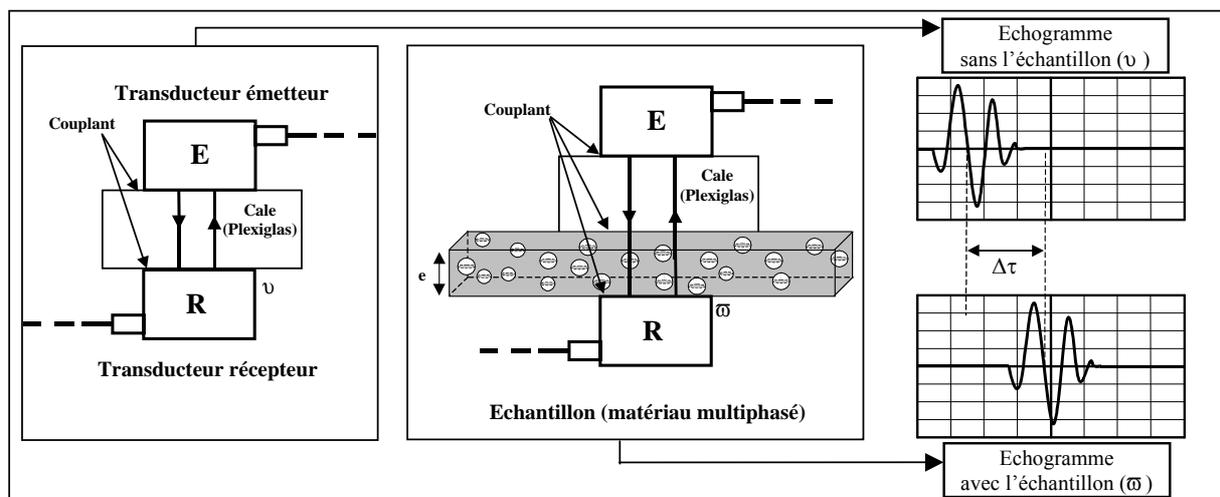


Figure C-3. Dispositif expérimental de mesure en milieu infini par transmission

- **Mesure ultrasonore en mode "barre longue"**

Le principal intérêt de cette technique, développée au laboratoire, est de pouvoir suivre in-situ l'évolution du module d'Young en fonction de la température, laquelle est directement liée au changement de microstructure d'un matériau hétérogène<sup>[7]</sup>. La condition essentielle imposée par une configuration de type "barre longue" est que les dimensions latérales,  $d$ , de l'échantillon soient faibles vis à vis de la longueur d'onde  $\lambda_{US}$  (typiquement dans un rapport  $d/\lambda_{US} \leq 0.2$ ). Inspiré des travaux de Papadakis<sup>[8]</sup>, le dispositif expérimental est présenté sur la Figure C-4 : la source ultrasonore est constituée d'un transducteur magnétostrictif placé en zone froide du système. La propagation de l'onde ultrasonore à travers l'échantillon placé dans le four est assurée par un guide d'onde en alumine.

Les conditions expérimentales particulières liées à cette technique impliquent de considérer plusieurs paramètres : adaptation d'impédance entre le guide et l'échantillon, fréquence d'utilisation, dimensions de l'échantillon, section du guide optimale en fonction de la taille des hétérogénéités<sup>[9]</sup>. En effet, pour que l'échantillon puisse être considéré comme homogène, ses dimensions ont été ajustées par rapport à la taille de ses plus grosses hétérogénéités. Pour les matériaux étudiés, des éprouvettes de  $7 \times 7 \times 80 \text{ mm}^3$  ont été préparées, la taille des inclusions se situant entre 0.07 et 1.5 mm. Le couplage entre le guide d'alumine et l'échantillon est assuré par un ciment réfractaire à base d'alumine. Le module d'Young est déterminé par la formule suivante :

$$E = \rho \cdot \left( \frac{2e}{\tau} \right)^2 \quad (\text{Eq. C-12})$$

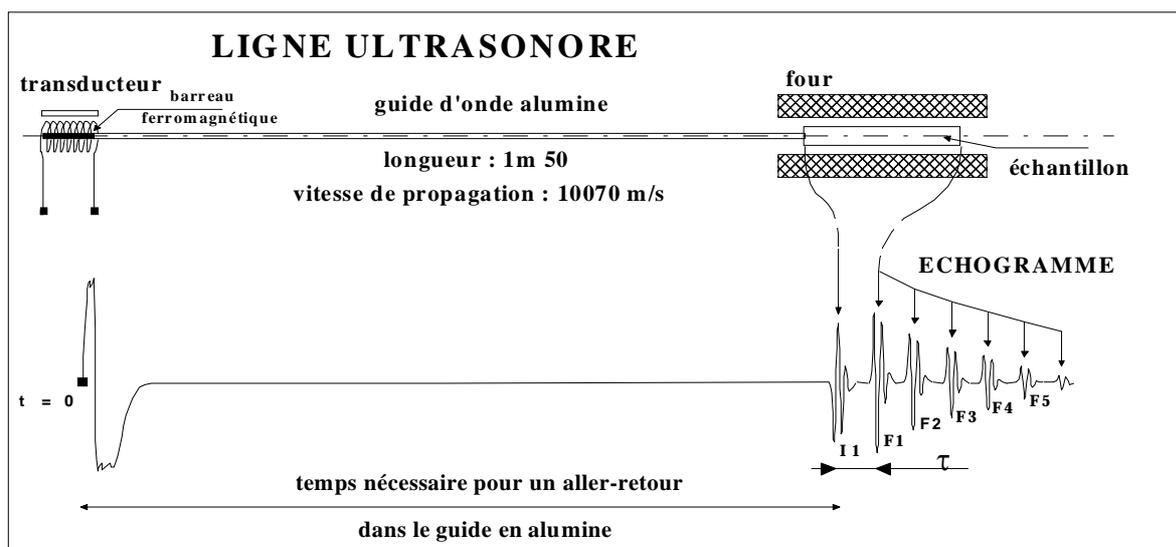


Figure C-4. Dispositif de mesures du module d'Young en température (configuration de type "barre longue")

## **I.2. COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE**

Le principe de la thermodilatométrie consiste à mesurer la variation de longueur d'une éprouvette massive parallélépipédique dans une direction donnée en fonction des variations de température. Cette technique permet bien évidemment de mesurer le coefficient de dilatation thermique sur un intervalle de température donné mais également d'obtenir des informations sur des phénomènes physico-chimiques (points caractéristiques des verres par exemple). Le dilatomètre à contact utilisé (ADAMEL, DI24) est constitué d'un four horizontal, d'une canne support en alumine et d'un poussoir en alumine relié à un capteur de déplacement (Figure C-5). Le système informatique d'acquisition enregistre la variation de longueur totale (alumine + échantillon), à laquelle est apportée une correction afin de déduire le  $\Delta L/L_0$  de l'échantillon seul. Dans le cas d'échantillons massifs, les éprouvettes mesurent 20 mm de long (section 3 x 3 mm<sup>2</sup>). Pour accéder à la dilatation des inclusions sphériques, un dispositif tubulaire en alumine est utilisé pour faciliter le maintien des inclusions disposées bout à bout.

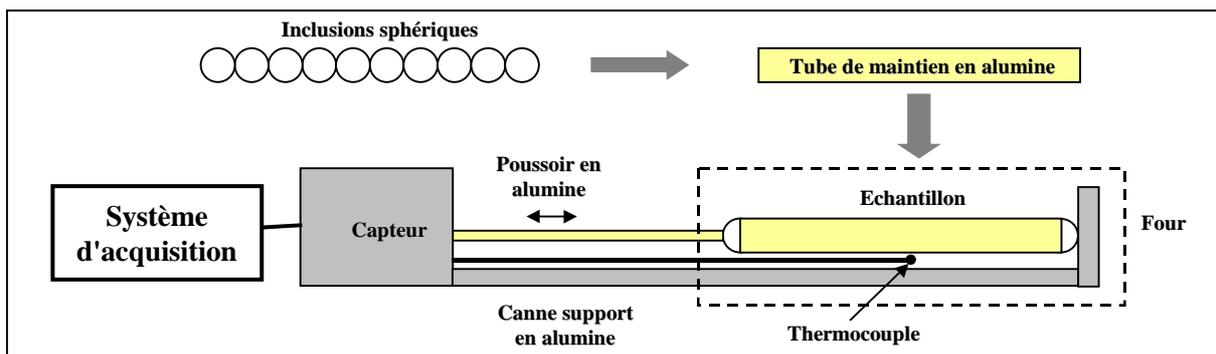


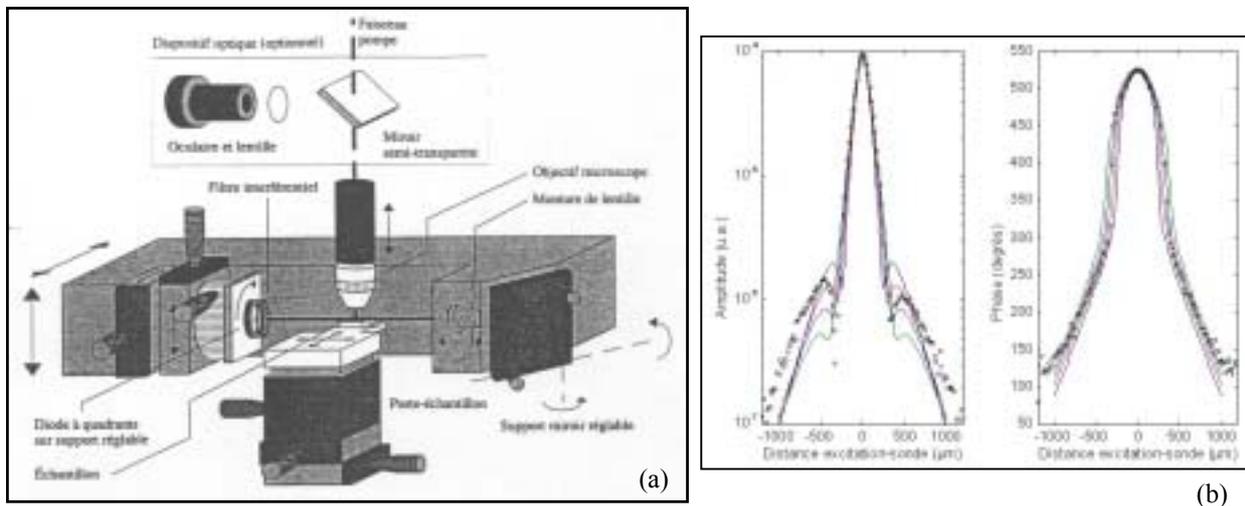
Figure C-5. Dispositif de mesure du coefficient de dilatation thermique

## **I.3. PROPRIETES THERMIQUES**

Les méthodes expérimentales de détermination de la conductivité thermique d'un solide sont très nombreuses. Elles peuvent être classées en fonction du régime d'échauffement considéré. Dans le cas d'un régime stationnaire, les expressions permettant de calculer  $\lambda$  découlent directement de la loi de Fourier, ce qui facilite sa détermination à partir d'un équipement expérimental très simple (technique de "la plaque chaude" ou du "fil chaud"). Il existe cependant deux inconvénients à ce type de régime : l'établissement de l'équilibre thermique est parfois très long et les mesures ne peuvent être effectuées que sur des échantillons de dimensions relativement importantes. En régime instationnaire, les variations de températures sont mesurées puis comparées à des modèles théoriques. C'est le cas pour les méthodes photothermiques comme les techniques "flash laser" classique ou "mirage".

### **I.3.a. Détermination de la conductivité thermique des inclusions par la méthode "mirage"**

La technique de mesure de diffusivité thermique par "effet mirage" appartient aux méthodes photothermiques dont le principe est de mesurer les variations locales de température induites à la surface d'un échantillon par absorption d'un flux lumineux modulé. Le faisceau d'excitation (faisceau pompe) est focalisé sur la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'un objectif de microscope (Figure C-6). Les variations de température induisent, dans l'air au voisinage de la surface, un gradient d'indice de réfraction modulé. La détection des variations de température est alors effectuée indirectement par la mesure de la déflexion, créée par le gradient, d'un faisceau se propageant parallèlement à la surface<sup>[10]</sup> (faisceau sonde). La méthode est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des propriétés de diffusion de chaleur à des échelles de l'ordre du millimètre.



La solution de l'équation de diffusion de chaleur dans un milieu semi-infini comportant une source de chaleur ponctuelle modulée et positionnée en  $r = 0$  s'écrit :

$$T(r, t) = T_0 \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\sqrt{a_{th}/\pi f}}}}{r} e^{j(\omega t - r/\sqrt{a_{th}/\pi f})} \quad (\text{Eq. C-13})$$

où  $T(r, t)$  est la température à une distance  $r$  de la source,  $T_0$  proportionnel à l'amplitude délivrée par la source de fréquence  $f = \omega/2\pi$ . La technique par effet mirage, opérant en régime instationnaire, donne accès à la diffusivité thermique  $a_{th}$ . La conductivité thermique  $\lambda$  est ensuite déterminée à partir de la masse volumique  $\rho$  et de la chaleur massique  $C_p$  du matériau :

$$\lambda = a_{th} \rho C_p \quad (\text{Eq. C-14})$$

Pour estimer la chaleur spécifique d'un matériau constitué de plusieurs oxydes, une loi de mélange est utilisée à partir de valeurs thermodynamiques théoriques<sup>[11]</sup> :

$$C_p = \sum_{i=1}^n m_i C_{pi} \quad (\text{Eq. C-15}) \text{ avec } m_i, \text{ fraction massique du constituant de chaleur massique } C_{pi}.$$

### **I.3.b. Détermination de la diffusivité thermique par la technique "flash laser"**

Développée par Parker<sup>[12]</sup>, cette technique présente l'avantage de pouvoir accéder très rapidement à la conductivité thermique macroscopique d'une large gamme de matériaux dont les dimensions peuvent être beaucoup plus réduites que celles imposées par les techniques en régime stationnaire. Son principe est de produire une brève impulsion thermique sur l'une des faces d'un échantillon et de suivre l'évolution de la température en fonction du temps sur la face opposée. L'analyse du thermogramme obtenu permet alors de déterminer la diffusivité thermique. Le dispositif expérimental présenté en Figure C-7 a été développé au laboratoire par S. Fayette<sup>[13]</sup>. Il est constitué d'un laser de type YAG dopé au Néodyme dont le faisceau vient échauffer la face avant de l'échantillon. La cellule de mesure est un détecteur photoconducteur infrarouge. Une fine couche de carbone graphite est pulvérisée sur les 2 faces de l'éprouvette cylindrique, pour augmenter l'absorption du flux de chaleur émis par le laser et améliorer la détection du signal. Un dispositif supplémentaire muni d'un four permet éventuellement d'effectuer des mesures en température jusqu'à 600°C. Les thermogrammes sont visualisés sur un oscilloscope puis traités à l'aide d'un logiciel intégrant différentes méthodes d'exploitation. Degiovanni<sup>[14]</sup> propose une expression parabolique de la diffusivité thermique en fonction des temps  $t_{1/3}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{2/3}$  et  $t_{5/6}$  tenant compte des pertes thermiques latérales par convection. De même que pour la méthode par effet mirage, la conductivité thermique est calculée à partir de  $a_{th}$ ,  $C_p$  et  $\rho$  (régime instationnaire).

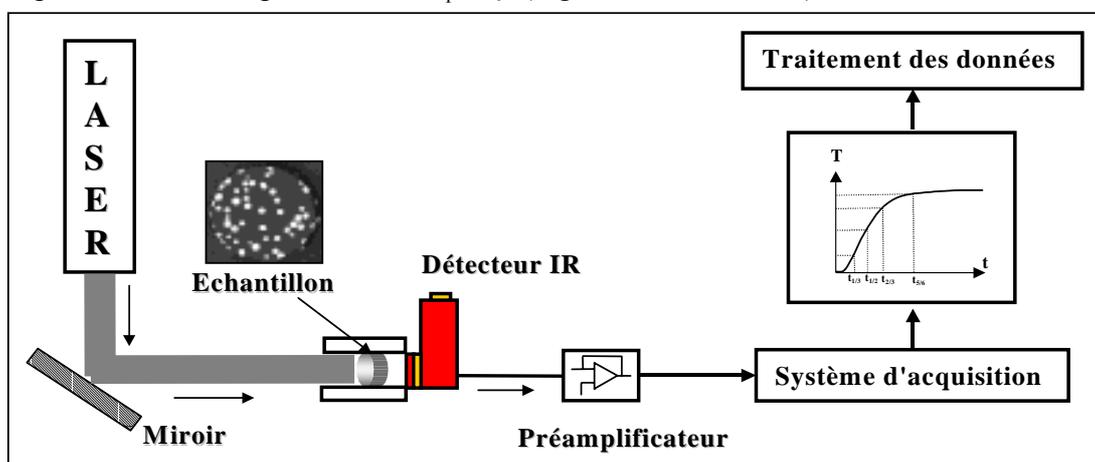


Figure C-7. Dispositif de mesure de la diffusivité thermique par la technique flash laser

## II. OUTILS ANALYTIQUES ET EMPIRIQUES

La littérature est très riche en modèles de prédiction du comportement effectif d'un matériau multiphasé à partir de celui de ses constituants. Cela s'explique par le fait qu'actuellement, aucun d'eux n'est universel pour traiter ce genre de problème. Basés sur des approches parfois très différentes, ils laissent pourtant transparaître des préoccupations et des difficultés communes. Ils peuvent être séparés en 2 classes : d'une part les modèles analytiques, développés par les mécaniciens et issus d'approches purement mathématiques et, d'autre part, les modèles empiriques ou semi-empiriques classiquement utilisés en science des matériaux. L'objectif de cette partie n'est pas de fournir une liste exhaustive de l'ensemble des modèles existants, ni de rentrer dans les détails des démonstrations propres à chacun d'eux mais de répertorier les plus pertinents et les plus simples à mettre en œuvre pour l'expérimentateur.

### **II.1. OUTILS DE PREDICTION BASES SUR UNE APPROCHE MATHEMATIQUE**

D'un point de vue analytique, les approches classiquement utilisées pour prédire le comportement de systèmes multiphasés sont les méthodes variationnelles<sup>[15]-[22]</sup> ou autocohérentes<sup>[23]-[34]</sup>. Les premières définissent un encadrement des propriétés par l'intermédiaire de 2 bornes calculées à partir de considérations énergétiques. Quant aux démarches auto-cohérentes, elles ont pour objectif de donner une estimation représentative des propriétés d'un matériau en tenant compte d'un maximum d'informations liées à sa microstructure, sa géométrie ou la répartition spatiale des phases. Basée essentiellement sur les travaux initiés par Eshelby<sup>[23],[25]</sup> relatifs aux techniques d'homogénéisation, la méthode consiste à déterminer le comportement d'un matériau hétérogène à l'échelle macroscopique en le remplaçant par un matériau homogène fictif de propriétés équivalentes. Dans ce cas, un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) doit être défini. La difficulté de la méthode est d'intégrer un nombre optimal de paramètres afin de garantir une bonne représentativité du modèle vis à vis du matériau réel sans toutefois trop compliquer sa mise en œuvre.

Les hypothèses communes à chaque modèle ne sont pas toujours très explicites, particulièrement sur la morphologie et la répartition spatiale des phases. On peut toutefois retenir quelques postulats communs :

- le matériau est considéré comme parfaitement isotrope ;

- les interactions physico-chimiques éventuelles entre les différentes phases sont négligées, c'est à dire que les constituants ont un comportement au sein du matériau identique à celui qu'ils auraient s'ils étaient considérés séparément ;
- l'adhésion entre les phases est supposée parfaite, assurant ainsi la continuité des contraintes et des déformations (ou la continuité du flux thermique et du gradient de température) aux interfaces.

Les problèmes de conduction thermique étant analogues aux problèmes de conduction électrique, les méthodes de résolution appliquées sont beaucoup plus simples que pour les problèmes d'élasticité. En effet, la prise en compte de 2 constantes indépendantes est nécessaire pour caractériser le comportement élastique linéaire d'un matériau homogène (effet Poisson) tandis qu'une seule suffit en conduction thermique.

### **II.1.a. Modèles à bornes**

- ***Modèles issus d'arrangements parallèle et série***

Les modèles les plus simples considèrent une association en parallèle ou en série des différents constituants. Leurs expressions respectives pour un assemblage de 2 phases sont reportées dans le Tableau C-1. En élasticité, ils sont plus connus sous le nom de bornes de Voigt<sup>[15]</sup> et Reuss<sup>[16]</sup>, correspondant respectivement aux modèles à déformations (borne supérieure) et à contraintes (borne inférieure) imposées dans une section droite quelconque du solide. Leur généralisation à n phases, par Hill<sup>[34]</sup> conduit aux expressions suivantes :

$$A_v = \sum_{i=1}^n A_i \cdot v_i \quad (\text{Eq. C-16})$$

$$\frac{1}{A_v} = \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{A_i} \quad (\text{Eq. C-17})$$

On peut constater que le calcul du coefficient de Poisson effectif d'un assemblage en série des phases tient compte du module d'Young (Tableau C-1).

Pour le coefficient de dilatation thermique<sup>[20]</sup>, le modèle parallèle résulte simplement d'une loi des mélanges entre les phases (Eq. C-16) tandis que l'expression pour un assemblage en série, généralisée par Turner<sup>[38]</sup>, fait intervenir le module de compressibilité :

$$\alpha_v = \frac{\sum_i^n \alpha_i \cdot v_i \cdot K_i}{\sum_i^n v_i \cdot K_i} \quad (\text{Eq. C-18})$$

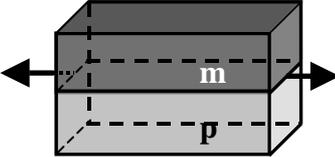
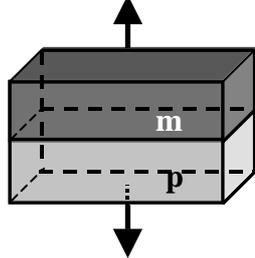
Assemblage en parallèle [Borne supérieure]	Assemblage en série [Borne inférieure]
	
<u>Cas général</u> : $A = E, G, K, \nu, \alpha, \lambda$	<u>Cas général</u> : $A = E, G, K, \lambda$
$A_v = A_m \nu_m + A_p \nu_p$ (Eq. C-22)	$\frac{1}{A_v} = \frac{\nu_m}{A_m} + \frac{\nu_p}{A_p}$ (Eq. C-20)
	<u>Cas particuliers</u> : $A = \nu, \alpha$
	$\nu_v = \frac{\nu_m \cdot \nu_m \cdot E_p + \nu_p \cdot \nu_p \cdot E_m}{E_p \cdot \nu_m + E_m \cdot \nu_p}$ (Eq. C-21)
	$\alpha_v = \frac{\alpha_m \cdot \nu_m \cdot K_m + \alpha_p \cdot \nu_p \cdot K_p}{K_p \cdot \nu_p + K_m \cdot \nu_m}$ (Eq. C-19)

Tableau C-1. Expressions analytiques pour des assemblage en parallèle et en série de 2 phases

En conduction thermique, le flux de chaleur traverse chacune des phases soit parallèlement, soit perpendiculairement à leur arrangement. Le calcul de la conductivité thermique effective  $\lambda_v$  a été effectué par approche variationnelle<sup>[21]</sup> mais peut être déduit directement à partir d'analogies électriques<sup>[35]</sup>. Une solution généralisée à n phases a été préalablement proposée par Wiener<sup>[36]</sup>.

Il est important de souligner le caractère universel de ces 2 modèles puisqu'ils correspondent à l'encadrement le plus large qu'il est possible d'obtenir pour les propriétés réelles d'un matériau. Autrement dit, le domaine délimité par les assemblages en parallèle et en série des phases englobe nécessairement les propriétés de tout matériau réel non endommagé, quelles que soient la morphologie et la répartition de ses phases. Ces modèles n'intègrent pas la totalité des contributions microstructurales et ne permettent donc pas d'obtenir une description très précise du comportement d'un matériau.

- **Modèle de Hashin & Shtrikman**

Hashin et Shtrikman proposent un encadrement plus performant des propriétés d'un matériau multiphasé. La méthode variationnelle utilisée est basée sur la résolution d'un problème d'inclusions noyées dans une matrice homogène infinie. La configuration est donc celle d'un renfort particulière de la première phase. L'assemblage de sphères composites

conçu par Hashin<sup>[17]</sup> considère des sphères semblables constituées d'un noyau sphérique (p) de rayon  $a$ , entouré d'une coquille (m) de rayon extérieur  $b$  tel que la fraction volumique de renfort  $c$  soit égale à  $(a/b)^3$ . De telles sphères peuvent remplir tout l'espace. Leur distribution spatiale est parfaitement aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infinitésimales.

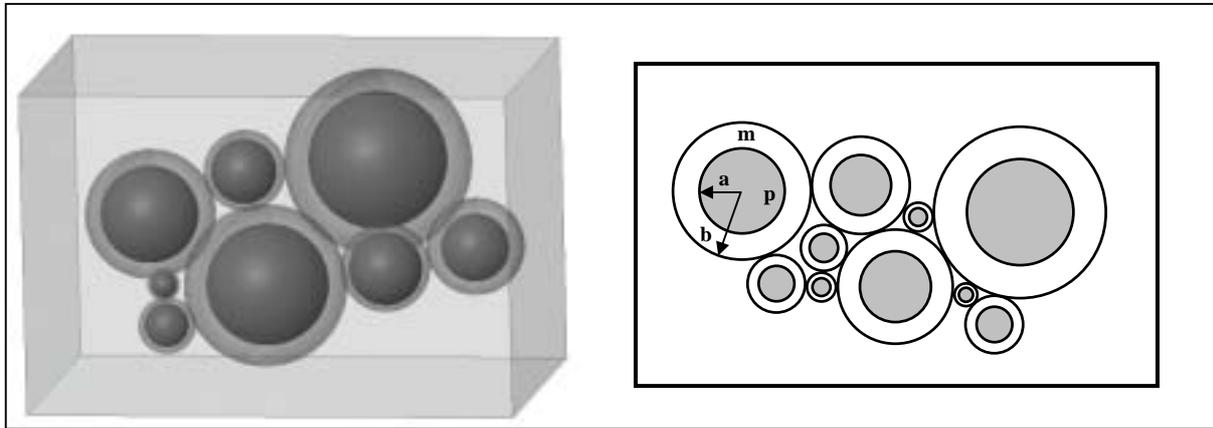


Figure C-8. Schéma équivalent de la modélisation géométrique de l'assemblage des sphères composites proposé par Hashin<sup>[17]</sup>

Hashin a proposé des relations conceptuelles existant entre l'élasticité et la conduction de chaleur (Tableau C-2) :

Elasticité		Conduction thermique	
Grandeur	Symbole	Grandeur	Symbole
Déplacement	$u_i$	Température	$T$
Déformation	$\varepsilon_{ij}$	Gradient	$\nabla_i$
Contrainte	$\sigma_{ij}$	Flux	$\phi_i$
Constantes de rigidité	$C_{ijkl}$	Conductivités	$\lambda_{ij}$
Constantes de complaisance	$S_{ijkl}$	Résistivités	$\rho_{ij}$

Tableau C-2. Relations conceptuelles entre les différentes grandeurs d'élasticité et de conduction thermique

Les expressions des propriétés d'élasticité, du coefficient de dilatation thermique et de la conductivité thermique sont regroupées dans le Tableau C-3. Le module d'Young est déduit des modules de cisaillement et de compressibilité d'après la loi de Hooke. Ces relations ont été généralisées pour un plus grand nombre de phases<sup>[19]</sup> et deviennent alors très complexes. Dans le cas de l'extension du modèle de Hashin & Shtrikman par Ravichandran<sup>[37]</sup> pour le coefficient de Poisson, Hashin a émis des réserves quant à sa validité : elle lui semble discutable dans l'optique d'une démarche variationnelle. Les bornes inférieure et supérieure sont calculées à partir de  $K_v^\pm$  et  $G_v^\pm$ .

Propriété	Borne supérieure	Borne inférieure
<b>G</b>	$G_v^- = \frac{v_p}{\frac{1}{(G_p - G_m)} + \frac{6 \cdot (K_m + 2 \cdot G_m) \cdot v_m}{5 \cdot G_m (3 \cdot K_m + 4 \cdot G_m)}} \quad (\text{Eq. C-24})$	$G_v^+ = \frac{v_m}{\frac{1}{(G_m - G_p)} + \frac{6 \cdot (K_p + 2 \cdot G_p) \cdot v_p}{5 \cdot G_p (3 \cdot K_p + 4 \cdot G_p)}} \quad (\text{Eq. C-23})$
<b>K</b>	$K_v^- = \frac{v_p}{\frac{1}{(K_p - K_m)} + \frac{3 \cdot v_m}{(3 \cdot K_m + 4 \cdot G_m)}} \quad (\text{Eq. C-26})$	$K_v^+ = \frac{v_m}{\frac{1}{(K_m - K_p)} + \frac{3 \cdot v_p}{(3 \cdot K_p + 4 \cdot G_p)}} \quad (\text{Eq. C-25})$
<b>E</b>	$E_v^- = \frac{9K_v^- G_v^-}{3K_v^- + G_v^-} \quad (\text{Eq. C-28})$	$E_v^+ = \frac{9K_v^+ G_v^+}{3K_v^+ + G_v^+} \quad (\text{Eq. C-27})$
<b>v</b>	$v_v^- = \frac{3K_v^- - 2G_v^-}{6K_v^- + 2G_v^-} \quad (\text{Eq. C-29})$	$v_v^+ = \frac{3K_v^+ - 2G_v^+}{6K_v^+ + 2G_v^+} \quad (\text{Eq. C-30})$
<b><math>\alpha</math></b>	$\alpha_v^- = \alpha_p + (\alpha_m - \alpha_p) \frac{1/K_v^- - 1/K_p}{1/K_m - 1/K_p} \quad (\text{Eq. C-32})$	$\alpha_v^+ = \alpha_p + (\alpha_m - \alpha_p) \frac{1/K_v^+ - 1/K_p}{1/K_m - 1/K_p} \quad (\text{Eq. C-31})$
<b><math>\lambda</math></b>	$\lambda_v^- = \lambda_m + \frac{v_p}{\frac{1}{\lambda_p - \lambda_m} + \frac{v_m}{3 \cdot \lambda_m}} \quad (\text{Eq. C-33})$	$\lambda_v^+ = \lambda_p + \frac{v_m}{\frac{1}{\lambda_m - \lambda_p} + \frac{v_p}{3 \cdot \lambda_p}} \quad (\text{Eq. C-34})$

Tableau C-3. Expressions analytiques de Hashin &amp; Schtrikman

Etablie par plusieurs auteurs<sup>[20],[39],[40]</sup>, l'expression générale du coefficient de dilatation thermique effectif pour 2 phases isotropes dépend du coefficient de compressibilité. En remplaçant d'expression de  $K_v^-$  (Eq. C-25) dans l'Eq. C-31, Hashin obtient la relation :

$$\alpha_v^- = \alpha_m v_m + \alpha_p v_p + \frac{4(K_p - K_m)(\alpha_p - \alpha_m)G_m v_m v_p}{3K_m K_p + 4G_m (K_m v_m + K_p v_p)} \quad (\text{Eq. C-35})$$

avec  $\alpha_m < \alpha_p$ ,  $K_m < K_p$  et  $G_m < G_p$ . La borne supérieure  $\alpha_v^+$  est obtenue en introduisant l'Eq. C-26 dans l'Eq. C-32.

Pour la conductivité thermique, le gradient de température dans chacune des phases est supposé uniforme. Ces bornes ont été généralisées à plusieurs phases par Bergman<sup>[41]</sup>. Pour un transfert de chaleur en 2 dimensions, la conductivité thermique effective d'un matériau biphasé s'écrit<sup>[22]</sup> :

$$\lambda_v^- = \lambda_m + \frac{v_p}{\frac{1}{\lambda_p - \lambda_m} + \frac{v_m}{2 \cdot \lambda_m}} \quad (\text{Eq. C-36})$$

$$\lambda_v^+ = \lambda_m + \frac{v_m}{\frac{1}{\lambda_m - \lambda_p} + \frac{v_p}{2 \cdot \lambda_p}} \quad (\text{Eq. C-37})$$

De façon générale, la borne inférieure de l'ensemble de ces modèles correspond au cas où l'inclusion possède des propriétés thermiques ou d'élasticité supérieures à celles de la matrice (inversement pour la borne supérieure). Ces bornes sont valables quelle que soit la morphologie de la phase inclusionnaire du matériau. A partir de la théorie du désordre gradué, Hervé et al<sup>[42]</sup> ont proposé de nouvelles bornes plus resserrées que celles de Hashin & Shtrikman. Cependant, il reste toujours la notion d'encadrement des propriétés d'un matériau. D'autres démarches purement théoriques conduisent à une solution unique approchée des propriétés globales : c'est le cas des méthodes auto-cohérentes.

### **II.1.b. Modèles issus de méthodes d'homogénéisation**

Parmi l'extrême variété de résultats issus de méthodes d'homogénéisation, seuls les principaux ont été répertoriés dans cette partie.

- **Propriétés d'élasticité**

A titre d'exemple, Paul<sup>[26]</sup> a déterminé une formule approchée en considérant des inclusions de forme cubique, dont l'interface avec la matrice est supposée parfaite. Sous déformation uniforme, le module d'Young effectif s'écrit :

$$E_v = E_m \left( \frac{1 + (m-1)v_p^{2/3}}{1 + (m-1)(v_p^{2/3} - v_p)} \right) \quad (\text{Eq. C-38}) \quad \text{avec} \quad m = \frac{E_p}{E_m} \quad (\text{Eq. C-39})$$

La plupart des méthodes auto-cohérentes utilisées en mécanique s'appuient sur les résultats d'Eshelby<sup>[25]</sup> et de Christensen et Lo<sup>[43]</sup>. Budiansky<sup>[28]</sup> a notamment établi une expression pour E, G et K dans le cas de matériaux à porosité sphérique isolée.

- **Coefficient de dilatation thermique**

Le premier modèle thermo-élastique pour un composite à renfort particulaire a été proposé par Kerner<sup>[24]</sup> :

$$\alpha_v = \alpha_m \cdot v_m + \alpha_p \cdot v_p + \frac{v_p \cdot (1 - v_p) \cdot (\alpha_p - \alpha_m) \cdot (K_p - K_m)}{(1 - v_p) \cdot K_m + v_p \cdot K_p + \frac{3 \cdot K_p \cdot K_m}{4 \cdot G_m}} \quad (\text{Eq. C-40})$$

Fahmy<sup>[44]</sup> a également établi une expression de  $\alpha$  en fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson de chacune des deux phases :

$$\alpha_v = \alpha_m - \frac{3(\alpha_m - \alpha_p)(1 - v_m)v_p}{(2E_m/E_p)(1 - 2v_p)v_m + 2v_p(1 - 2v_m) + (1 + v_m)} \quad (\text{Eq. C-41})$$

Du point de vue des valeurs numériques, ces deux modèles sont très proches des bornes de Hashin & Shtrikman.

- **Conductivité thermique**

Le modèle de Maxwell<sup>[45]</sup> est basé sur le schéma d'inclusions sphériques isolées de rayons quelconques, noyées dans une matrice. Les interactions entre les champs thermiques des particules sont négligées :

$$\lambda_v = \lambda_m \left[ \frac{\lambda_p + 2\lambda_m + 2v_p(\lambda_p - \lambda_m)}{\lambda_p + 2\lambda_m - v_p(\lambda_p - \lambda_m)} \right] \quad (\text{Eq. C-42})$$

Les valeurs numériques sont alors proches de celles fournies par la borne inférieure du modèle de Hashin & Schtrikman, ce qui correspond à la conductivité la plus basse qu'il est possible d'obtenir pour un système de ce type. Il n'est valable que pour des teneurs en deuxième phase n'excédant pas 15%. Sa généralisation par Eucken<sup>[46]</sup> permet de prendre en compte plusieurs sphères de conductivités différentes.

Rayleigh<sup>[47]</sup> s'appuie sur les mêmes hypothèses que Maxwell. Il considère un arrangement cubique périodique de sphères de même diamètre. Ce modèle s'applique également à un assemblage périodique de cylindres, dont la conductivité thermique équivalente dans la direction perpendiculaire à l'axe des cylindres est exprimée par :

$$\lambda_v = \lambda_m \left[ \frac{\lambda_p + \lambda_m + v_p(\lambda_p - \lambda_m)}{\lambda_p + \lambda_m + v_p(\lambda_m - \lambda_p)} \right] \quad (\text{Eq. C-43})$$

Il correspond en fait à la borne inférieure du modèle de Hashin & Shtrikman en 2 dimensions. Pour que les interactions entre les phases soient négligées, la distance entre les particules doit être plus grande que leur diamètre, d'où sa validité jusqu'à des teneurs inférieures ou égales à 15%.

Les modèles de Maxwell et Rayleigh restant limités à des fractions volumiques restreintes, Bruggeman<sup>[48]</sup> a été le premier à développer un modèle pour des teneurs plus élevées. Landauer<sup>[49]</sup> propose une expression simple issue de la "Théorie de Percolation d'un Milieu Effectif" (E.M.P.T.) pour des particules sphériques :

$$\lambda_v = \frac{1}{4} \left[ \lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_m(3v_m - 1) + \sqrt{\left[ \lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_m(3v_m - 1) \right]^2 + 8\lambda_m\lambda_p} \right] \quad (\text{Eq. C-44})$$

Ce modèle prend en compte, d'un point de vue purement analytique, la distribution des phases et les contacts susceptibles de s'établir entre les particules (ou une interconnexion éventuelle des pores) lorsque la teneur en deuxième phase devient importante.

## **II.2. MODELES A CARACTERE PHENOMENOLOGIQUE**

Certaines caractéristiques physiques ou microstructurales peuvent difficilement être prises en compte par des méthodes variationnelles ou auto-cohérentes. Afin de se rapprocher davantage du comportement d'un matériau réel, différents paramètres ajustables sont parfois

intégrés aux modèles analytiques. On peut distinguer les paramètres arbitraires dépourvus de sens physique propre et ceux dont la signification physique est clairement établie. Outre ces modèles mixtes, d'autres modèles empiriques sont destinés à décrire l'allure des courbes expérimentales par des fonctions analytiques simples, le plus performant passant par un maximum de points expérimentaux. La fiabilité de ces modèles purement descriptifs est cependant discutable puisqu'un nombre limité de cas est pris en considération.

### **II.2.a. Modèles pour matériaux multiphasés à inclusions solides**

- ***Prise en compte d'un effet de percolation***

L'approche développée par Hirsh<sup>[50]</sup> est basée sur une combinaison linéaire pondérée des modèles de Voigt et Reuss :

$$E_v = x.(E_m v_m + E_p v_p) + (1-x) \left( \frac{v_m}{E_m} + \frac{v_p}{E_p} \right) \quad (\text{Eq. C-45})$$

Ce modèle peut parfaitement s'appliquer aux paramètres  $G$ ,  $K$ ,  $\alpha$ , et  $\lambda$ .  $x$  est un paramètre arbitraire qui intègre l'effet de la microstructure du matériau. Dans le même esprit, les modèles de Takayanagi<sup>[51]</sup> et Kraus<sup>[52]</sup> sont particulièrement adaptés à l'introduction du concept de percolation puisqu'ils décrivent un réseau de sphères interceptées jusqu'à de fortes teneurs.

- ***Prise en compte d'une résistance interfaciale pour la conductivité thermique***

Le modèle développé par Hasselman<sup>[53]</sup> est basé sur les approches de Maxwell et Rayleigh avec la prise en compte supplémentaire d'une résistance interfaciale faisant office d'une barrière thermique entre l'inclusion et la matrice :

$$\lambda_v = \lambda_m \frac{x \left( \frac{\lambda_p}{\lambda_m} - \frac{\lambda_p}{ch} - 1 \right) v_p + \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + \frac{x \cdot \lambda_p}{ch} + x}{\left( 1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + \frac{\lambda_p}{ch} \right) v_p + \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + \frac{x \cdot \lambda_p}{ch} + x} \quad (\text{Eq. C-46})$$

$c$  représente le rayon des inclusions,  $1/h$  caractérise la résistance de contact et  $x$  une constante égale à 2 ou 1 selon que l'on considère respectivement un assemblage de sphères ou de cylindres orientés perpendiculairement au flux de chaleur. Lorsque  $h$  tend vers l'infini, la résistance interfaciale est négligée et l'on retrouve l'expression de Maxwell.

- **Prise en compte de l'influence d'une microfissuration**

L'existence d'un réseau de microfissures dont la fraction volumique est généralement inférieure à 1%<sup>[54]</sup> affecte les propriétés d'un matériau. Hasselman et Singh<sup>[55]</sup> proposent une expression de décroissance du module d'Young du matériau non endommagé ( $E_0$ ) en fonction de la densité de fissures (supposées circulaires) par unité de volume ( $N$ ), de leur rayon moyen ( $b$ ) et d'une constante ( $a$ ) fonction du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et de leur orientation ( $w$ ) :

$$E \approx E_0 \cdot \frac{1}{1 + a(\nu, w) \cdot N \cdot b^3} \quad (\text{Eq. C-47})$$

Ces mêmes auteurs ont établi des lois équivalentes pour  $G$ ,  $K$ ,  $\nu$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$ . Une autre forme de la dépendance du module d'Young vis à vis de la présence de fissures peut être adoptée :

$$E = E_0 \cdot [1 - a(\nu, w) \cdot D] \quad (\text{Eq. C-48})$$

où  $D$  caractérise le facteur d'endommagement par fissuration du matériau ; les différentes valeurs de  $a(\nu, w)$  sont détaillées par Kim<sup>[56]</sup>.

### **II.2.b. Modèles spécifiques aux matériaux poreux**

Tous les modèles présentés précédemment sont parfaitement transposables au cas de matériaux poreux. Il suffit pour cela d'attribuer aux propriétés d'élasticité de la seconde phase une valeur proche de zéro ou d'introduire la valeur de la conductivité thermique des pores. Certains auteurs<sup>[57]-[58]</sup> ont transposé les méthodes micromécaniques d'homogénéisation au cas de matériaux poreux. La plupart restent cependant limitées au cas de pores isolés. Excepté pour le coefficient de dilatation thermique qui reste constant en fonction de la porosité, les propriétés mécaniques et thermiques dépendent à la fois du nombre et des caractéristiques des pores (taille, morphologie, orientation et distribution) : elles ont tendance à diminuer au fur et à mesure que la porosité augmente et que la forme des pores s'éloigne de celle de la sphère. D'autres approches, de type géométrique, dont l'une a été développée par Rice<sup>[59]</sup>, consistent à prendre en compte de façon précise les paramètres microstructuraux du réseau de porosité. Les pores sont assimilés à des sphéroïdes ("oblate") de petit axe  $x$ , de grand axe  $z$  et d'orientation variable par rapport à la direction de sollicitation. Une revue des différentes formulations a été proposée par Boccaccini<sup>[60]</sup>. Quatre types de lois de comportement en ressortent : loi linéaire, loi parabolique, loi exponentielle et loi homographique. En règle générale, la décroissance des propriétés avec la porosité est plus rapide quand celle-ci est faible que lorsqu'elle est élevée. Il est d'ailleurs intéressant de souligner que dans le cas de

porosités inférieures à 15%, l'ensemble des lois proposées peuvent être approchées par une variation de type linéaire.

- **Loi linéaire**

Cette loi linéaire décrit convenablement le comportement de matériaux dont la porosité  $P$  est relativement faible<sup>[61]</sup> :

$$\frac{M}{M_0} = 1 - r.P \quad (\text{Eq. C-49})$$

où  $r$  est un paramètre ajustable

Dans le cas de matériaux poreux, (Budiansky<sup>[28]</sup>) propose 2 expressions pour les bornes supérieures des modules de cisaillement et de compressibilité. Elle s'expriment en fonction du coefficient de Poisson du matériau dense  $\nu_0$  et de la porosité  $P$  par :

$$\frac{G_v^+}{G_0} = 1 - \frac{15(1 - \nu_0)}{7 - 5\nu_0} P \quad (\text{Eq. C-50})$$

$$\frac{K_v^+}{K_0} = 1 - \frac{3(1 - \nu_0)}{2(1 - 2\nu_0)} P \quad (\text{Eq. C-51})$$

Ces expressions ne sont en réalité valables que si le coefficient de Poisson  $\nu$  n'évolue pas avec la porosité. Glandus<sup>[62]</sup> donne à partir de l'analyse de Budiansky l'expression de la variation du module d'Young en fonction du coefficient de Poisson :

$$\frac{E_v^+}{E_0} = 1 - \frac{3(1 - \nu)(1 - 2\nu) + (9 + 5\nu)}{2.(7 - 5\nu_0).(1 - 2\nu_0)} P \quad (\text{Eq. C-52})$$

Dans le cas où  $\nu = \nu_0 = 0.2$  :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{G}{G_0} = \frac{K}{K_0} = 1 - 2P \quad (\text{Eq. C-53})$$

Ce modèle de décroissance linéaire en fonction de la porosité est souvent utilisé de façon empirique pour décrire le comportement de matériaux céramiques<sup>[63],[64]</sup>.

- **Lois parabolique et puissance**

Les lois parabolique et puissance les plus couramment utilisées sont de la forme :

$$\frac{M}{M_0} = 1 - tP + uP^2 \quad (\text{Eq. C-54})$$

ou

$$\frac{M}{M_0} = (1 - aP)^n \quad (\text{Eq. C-55})$$

En partant de l'hypothèse de pores sphériques et dans le cas où  $\nu$  ne dépend pas de la porosité, Mac Kenzie<sup>[65]</sup> propose l'expression semi-empirique suivante :

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{15(1 - \nu_0)}{7 - 5\nu_0} P + 2 \frac{4 - 5\nu_0}{7 - 5\nu_0} P^2 \quad (\text{Eq. C-56})$$

Munro<sup>[66]</sup> obtient une bonne corrélation entre l'Eq. C-55 (avec  $a = 1$  et  $n = 2$  ou  $3$ ) et ses résultats expérimentaux pour le module de cisaillement de l'alumine poreuse.

Boccaccini<sup>[67]</sup> a introduit dans l'Eq. C-55 un facteur de forme ( $s = z/x$ ) et d'orientation des pores pour décrire l'évolution du module d'Young :

$$\frac{E}{E_0} = (1 - P^{2/3})^{1.21s} \quad (\text{Eq. C-57})$$

Jernot<sup>[68]</sup> a également proposé un modèle parabolique dont l'approche tient compte du nombre de coordinance des pores et des grains de la phase solide.

Schulz<sup>[69]</sup> a établi une expression de forme équivalente à l'Eq. C-55 pour la conductivité thermique, n tenant compte du degré d'interpénétration des pores, de leurs formes et orientations.

- **Loi exponentielle : modèle basé sur le concept de l'Aire Solide Minimale (Rice)**

La présence de porosité dans un matériau conduit à la baisse de ses performances. Les méthodes analytiques supposent généralement que la diminution des propriétés mécaniques et thermiques est principalement due à la concentration de contraintes ou de flux de chaleur induits par la présence de pores. L'approche développée par Rice<sup>[59]</sup> considère par contre que cette diminution est occasionnée par la réduction de l'aire solide qui transmet les contraintes ou le flux de chaleur. Pour un taux de porosité inférieur à 50%, le modèle résultant a pour expression :

$$\frac{M}{M_0} = e^{-zP} \quad (\text{Eq. C-58})$$

La souplesse de cette loi permet de modéliser correctement la plupart des évolutions expérimentales<sup>[70]</sup>, particulièrement lorsque le taux de porosité est élevé.

- **Loi homographique**

La loi homographique, issue de la théorie de l'assemblage de sphères composites de Hashin<sup>[17]</sup>, a été proposée par Hasselman<sup>[71]</sup> :

$$\frac{M}{M_0} = 1 + \frac{A.P}{1 - (A + 1).P} \quad (\text{Eq. C-59})$$

Elle reste cependant assez peu utilisée puisqu'elle a tendance à surestimer les propriétés réelles du matériau.

### III. OUTILS NUMERIQUES

Depuis quelques années, l'utilisation des logiciels de calcul par éléments finis s'est démocratisée dans la majorité des disciplines scientifiques. L'accroissement permanent des moyens informatiques est à l'origine de cet essor. En sciences des matériaux, la simulation numérique s'est implantée dans de nombreux domaines comme celui de la sidérurgie, grand consommateur de produits réfractaires. Elle a le gros avantage d'être un outil de prédiction rapide, accessible et qui permet de limiter les risques industriels. La simulation numérique peut notamment contribuer à aiguiller les démarches empiriques habituellement effectuées pour mettre au point un matériau nouveau ou améliorer ses performances. Son avantage est d'apporter des éléments de compréhension relatifs au comportement mécanique et thermique de pièces réfractaires dans leurs conditions de service, souvent extrêmes. La microstructure d'un matériau hétérogène joue un rôle primordial sur son comportement. Des propriétés globales peuvent être affectées à un matériau homogène équivalent d'un point de vue macroscopique<sup>[72]</sup>. Cette approche a le mérite d'être rapide car la microstructure d'un tel matériau est souvent très complexe à modéliser. Elle peut néanmoins priver l'utilisateur d'informations essentielles. Une autre manière d'appréhender le problème consiste à intégrer la microstructure réelle au modèle numérique et à attribuer à chacune des phases des propriétés propres. D'abord utilisée pour l'étude des mélanges binaires d'aciers<sup>[73]-[76]</sup> en métallurgie, les perspectives de cette démarche sont prometteuses puisqu'elle tend à se développer dans de nombreux domaines (géologie<sup>[77]</sup>, matériaux à phase cimentaire<sup>[78],[79]</sup>, nucléaire<sup>[80]</sup>,...).

Cette partie concerne la simulation numérique du comportement de matériaux biphasés à inclusions sphériques dont la deuxième phase est répartie de façon aléatoire dans la matrice. L'objectif est de déterminer les propriétés thermoélastiques ( $E$ ,  $G$ ,  $\nu$ ,  $K$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$ ) effectives du matériau à partir de celles de ses constituants. Facile et rapide à mettre en œuvre, une simulation plane, tenant compte des relations stéréologiques utilisées en analyse d'images, a été privilégiée dans un premier temps. La représentativité de ces coupes de matériau n'étant pas univoque, la modélisation d'architectures en trois dimensions complète l'étude.

---

## **III.1. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE NUMERIQUE 2D RESPECTANT LES RELATIONS STEREOLOGIQUES**

### **III.1.a. Démarche adoptée**

Les travaux initiés par Jaensson et Sundström<sup>[73]</sup>, suivis plus récemment par d'autres auteurs<sup>[74]-[82]</sup> ont montré que l'analyse des propriétés élastiques par éléments finis est parfaitement applicable au cas d'un matériau réel. Les premières études de la conduction thermique en 2 dimensions de milieux biphasés n'interviennent que beaucoup plus tard<sup>[83]-[84]</sup>.

L'étape préliminaire à la simulation consiste à construire un modèle numérique pour les matériaux biphasés à inclusions sphériques aléatoirement réparties dans la matrice. Dans la perspective d'accéder aux propriétés mécaniques et thermiques effectives, il doit avant tout conserver une bonne représentativité de la microstructure tridimensionnelle (dimensions, géométrie et répartition spatiale de la deuxième phase). La mise en œuvre d'une simulation informatique implique de disposer de sections de sphères numériquement exploitables. A titre d'illustration, une coupe aléatoire effectuée dans le volume d'un échantillon F\_Cu/Hoso/30% montre les sections de billes d'alumine [Figure B-17.a, page 40]. Les diamètres peuvent aller de 0 au diamètre maximal de la plus grosse bille. D'un point de vue numérique, une première voie consiste à travailler directement à partir d'une image réelle du matériau<sup>[85]</sup>. Les microstructures sont alors maillées à l'aide d'un logiciel de reconnaissance de contours. Nos premières investigations dans ce domaine ont montré que l'obtention de résultats pertinents dépend étroitement de la qualité de l'image traitée (polissage fin de la surface, définition élevée de l'image, performances du logiciel de reconnaissance de contours). Une deuxième solution consiste à générer directement des sections de sphères par l'intermédiaire d'un programme informatique prenant en compte les relations stéréologiques utilisées en analyse d'images. C'est cette démarche qui a été privilégiée puisqu'elle a l'avantage d'être beaucoup plus souple. Certains auteurs<sup>[86]-[91]</sup> ont utilisé ces méthodes de reconstructions statistiques pour des structures aléatoires. Ils s'appuient sur des modèles booléens de sphères interconnectées, tandis que le modèle développé au laboratoire s'intéresse à des sphères complètement isolées les unes des autres. Le caractère original de la méthode développée ici est qu'elle concilie à la fois la représentativité de la réalité 3D des matériaux (prise en compte des relations stéréologiques) et la facilité de mise en œuvre du traitement numérique : les sections des inclusions sphériques sont générées de façon automatique par l'intermédiaire d'un programme au sein duquel toutes les conditions opératoires sont paramétrables.

### III.1.b. Calcul de la fonction de distribution des sections

La méthode employée pour générer des coupes 2D est inspirée des travaux effectués par Fullman<sup>[92]</sup> et Watson<sup>[93]</sup> sur la reconstitution de sphères à partir des cercles induits par une coupe aléatoire. Utilisées en analyse d'images, ces relations stéréologiques, assurant le passage d'un système 2D à un système 3D (et vice versa), permettent notamment de calculer d'un point de vue statistique la répartition en nombre des diamètres 2D des sections de sphères. Les expressions mathématiques décrivant ces relations ne sont valables que si les inclusions 3D sont supposées homéomorphes et convexes<sup>[94]</sup>. La sphère étant la plus simple des particules convexes, les inclusions sont assimilées à des sphères parfaites, bien qu'en réalité certaines puissent présenter un léger écart de sphéricité [Figure B-1, page 25]. Prédire la distribution 2D des sections des sphères exige donc de connaître la distribution granulométrique réelle 3D de leurs diamètres. La Figure C-9 montre la courbe granulométrique des billes d'alumine (en nombre) déterminée par analyse d'images. La prise en compte de la granulométrie réelle dans la détermination de la loi de passage 2D-3D est possible<sup>[95]</sup> mais complique sérieusement les calculs. Par souci de simplification, un diamètre moyen  $D$  unique correspondant à la valeur  $D_{50}$  de la courbe granulométrique réelle a été choisi. Cette hypothèse d'un ensemble 3D de sphères mono-diamètres est justifiée par le fait que la répartition granulométrique réelle des billes est relativement étroite.

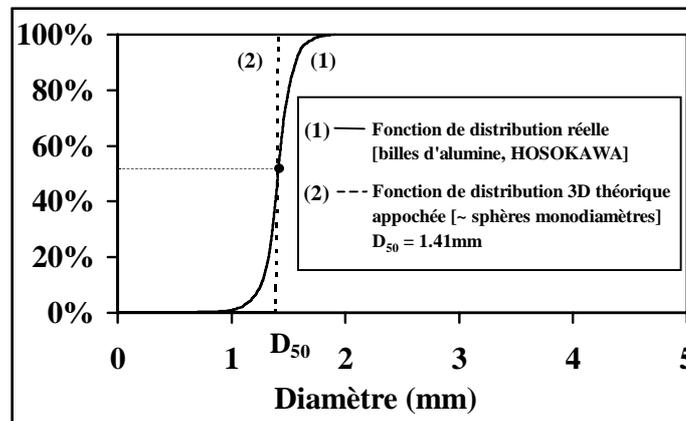


Figure C-9. Approximation de la courbe granulométrique réelle des billes d'alumine

Le schéma de la Figure C-10 représente un matériau contenant des inclusions sphériques de même diamètre et dispersées aléatoirement. Le résultat de la coupe conduit ou non à une interception des inclusions. Dans le cas d'une interception, l'altitude du plan de coupe  $\Pi$  est fixée de façon arbitraire par rapport à celle de la sphère. Le centre  $I_i$  de la section résultante est alors distant de  $x_i$  du centre  $O$ . Selon la position de la sphère, cette distance  $x_i$  peut prendre indifféremment toutes les valeurs comprises entre 0 et  $D/2$ .

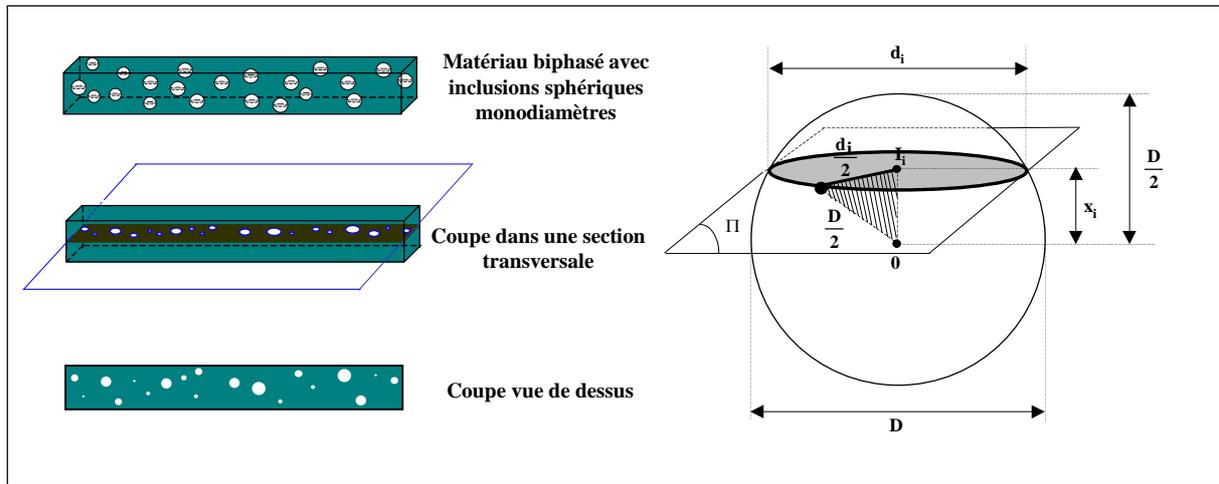


Figure C-10. Coupe 2D d'un matériau biphase avec une 2<sup>ème</sup> phase sphérique dispersée de façon aléatoire

La fonction de distribution  $F(x_i)$ , correspondant à l'équiprobabilité de la valeur de  $x_i$ , est donc linéaire de 0 à 100% pour  $x_i$  variant de 0 à  $D/2$  (Figure C-11) :

$$F(x_i) = \frac{2}{D} x_i \quad (\text{Eq. C-60})$$

Comme le paramètre intéressant pour la simulation des sections est le diamètre  $d_i$ , la relation évidente entre  $x_i$ ,  $D$  et  $d_i$  s'écrit :

$$\left(\frac{D}{2}\right)^2 = \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 + x_i^2 \quad (\text{Eq. C-61})$$

La probabilité  $F(d_i)$  pour que le diamètre d'une section  $d$  soit inférieur à  $d_i$  correspond donc à la probabilité pour que  $x$  soit supérieur à  $x_i$ .

$$F(d_i) = 1 - F(x_i) = 1 - \frac{2}{D} x_i = 1 - \frac{2}{D} \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_i}{2}\right)^2} \quad (\text{Eq. C-62})$$

$$F(d) = 1 - \frac{2}{D} \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (\text{Eq. C-63})$$

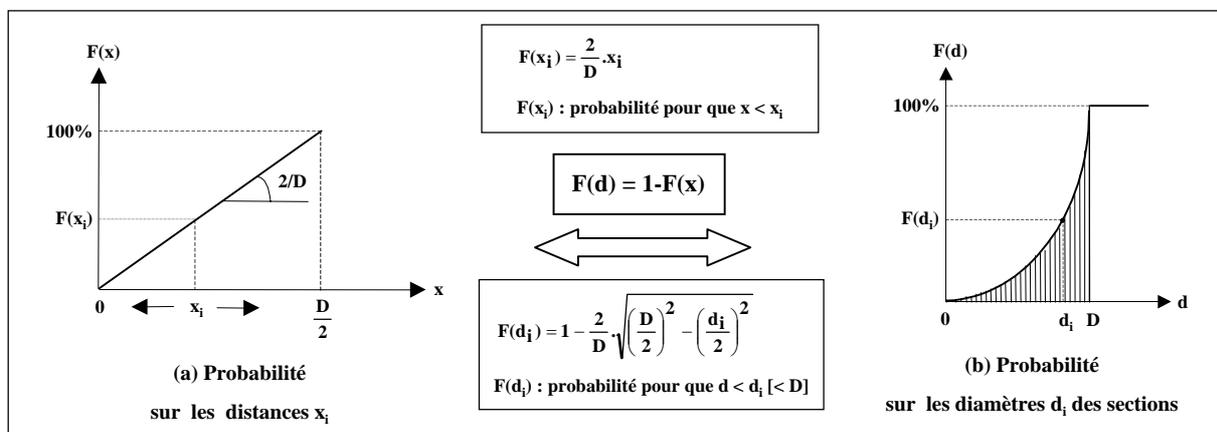


Figure C-11. Représentations graphiques des fonctions de distribution  $F(x)$  et  $F(d)$

### III.1.c. Construction du modèle numérique plan

Les sections simulées sont de géométrie parfaitement circulaire. La somme des surfaces développées par chacune d'elles permet d'accéder à la fraction de surface choisie en accord avec la teneur volumique souhaitée. Cette valeur est donc parfaitement maîtrisée. Pour de faibles teneurs, le nombre de sections représentées reste peu élevé (Figure C-12). La fonction de distribution réelle discrète correspondante est alors légèrement différente de  $F(d)$  théorique. Par contre, dans le cas de teneurs importantes, les deux fonctions de distribution ont tendance à se superposer du fait de l'augmentation du nombre de sections. Un paramètre important à prendre en compte est le diamètre de la plus petite section, qui doit être compatible avec les performances des logiciels de simulation utilisés. Une troncature de la courbe définissant sa valeur optimale est donc adoptée.

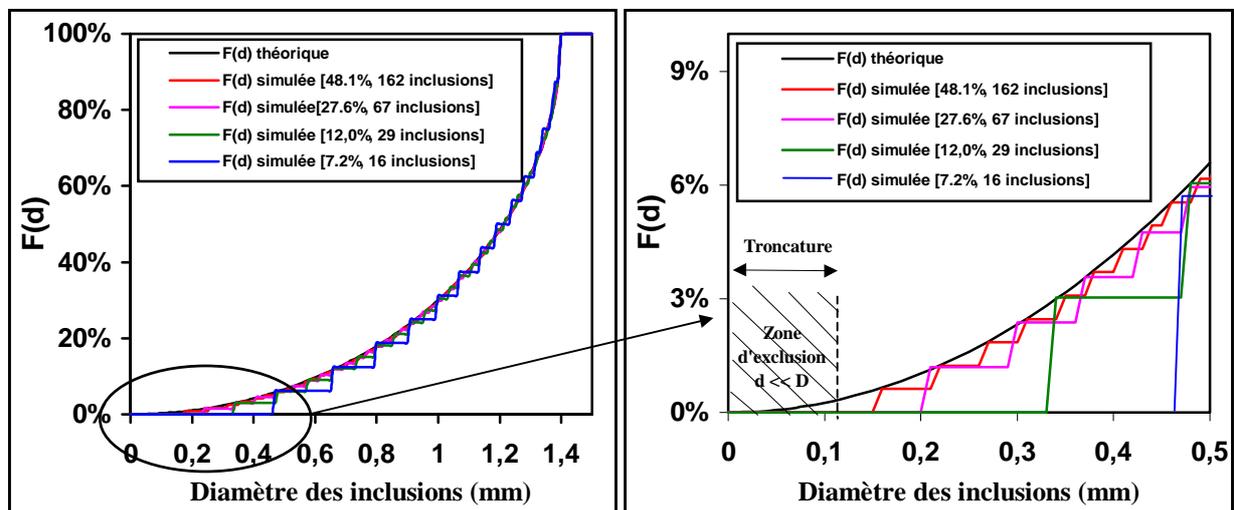


Figure C-12. Troncature de la courbe  $F(d)$  représentative de la fonction de distribution des sections simulées

A titre comparatif, le Tableau C-4 met en parallèle des coupes d'échantillons réels avec des coupes simulées de fractions de surface identiques pour un diamètre  $D$  de 1.41 mm. A la différence de ce que l'on peut observer sur des sections réelles, les inclusions ainsi générées n'interceptent jamais les bords de l'éprouvette. De plus, elles ne sont ni jointives ni sécantes pour des questions de commodité numérique.

Fraction de surface $s_p$	7.2%	27.6%	48.1%
Matériau réel			
Section simulée			

Tableau C-4. Comparaison des coupes de matériaux réelles [FCu-HOSO] et simulées



### III.1.d. Détermination numérique des paramètres primaires

La détermination numérique des propriétés thermoélastiques s'appuie sur des problèmes d'élasticité et de transferts thermiques simples, faisant intervenir un nombre réduit de paramètres d'entrée :

- essai de traction ;
- essai dilatométrique ;
- conduction thermique au travers d'une paroi.

- **Simulation d'un essai de traction pure : accès à  $E$ ,  $\nu$ ,  $G$  et  $K$**

La détermination numérique des modules  $E$ ,  $\nu$ ,  $G$  et  $K$  repose sur la simulation M.E.F. d'un essai de traction pure à contrainte imposée.

Les nœuds de la face  $\text{Ⓜ}$  sont bloqués dans la direction  $x$  et le déplacement est autorisé suivant  $y$ , inversement pour la face  $\text{Ⓝ}$ . Le chargement est appliqué sur la face  $\text{Ⓢ}$  de l'éprouvette sous la forme d'une pression  $-p_{ap}$  (Figure C15). L'analyse en contraintes planes conduit aux déplacements d'origine mécanique des nœuds des faces  $\text{Ⓢ}$  et  $\text{Ⓜ}$  dont sont déduits l'allongement ( $\Delta L$ ) dans la direction de l'effort et la contraction latérale ( $\Delta e$ ).

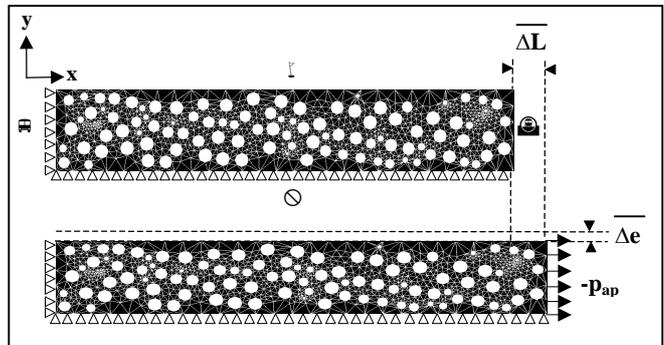


Figure C15. Détermination numérique de  $E$ ,  $\nu$ ,  $G$ ,  $K$

Les profils de déplacements dépendent du nombre, de la taille et de la position des inclusions dans l'éprouvette, c'est pourquoi la moyenne sur l'ensemble des nœuds est effectuée (Figure C-16).

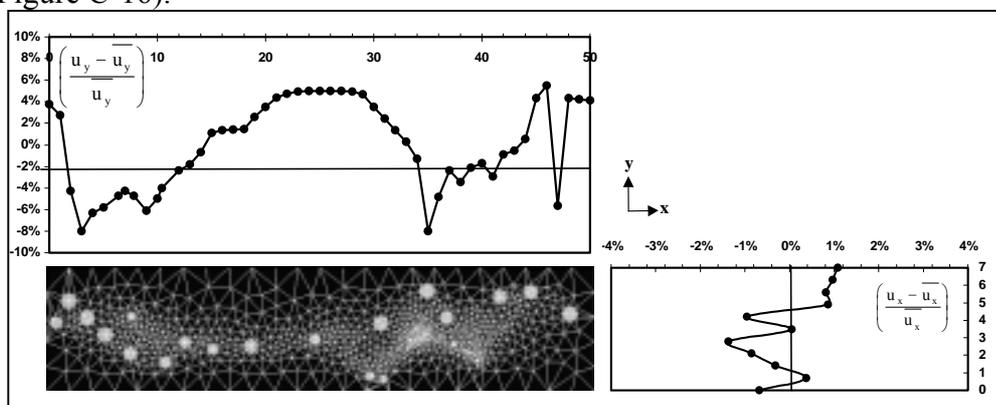


Figure C-16. Exemple de profils de déplacements mécaniques après calculs

Le module d'Young dans la direction de l'effort et le coefficient de Poisson résultant sont calculés à partir de la loi de Hooke généralisée :

$$E_v^{\text{sim}} = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{P_{\text{ap}}}{\Delta L/L_0} \quad (\text{Eq. C-64})$$

$$\nu_v^{\text{sim}} = -\frac{\overline{\varepsilon_y}}{\varepsilon_x} = -\frac{\overline{\Delta e/e_0}}{\Delta L/L_0} \quad (\text{Eq. C-65})$$

Les modules de cisaillement et de compressibilité sont déduits des équations précédentes :

$$G_v^{\text{sim}} = \frac{E_v^{\text{sim}}}{2(1 + \nu_v^{\text{sim}})} \quad (\text{Eq. C-66})$$

$$K_v^{\text{sim}} = \frac{E_v^{\text{sim}}}{3(1 - 2\nu_v^{\text{sim}})} \quad (\text{Eq. C-67})$$

### • Simulation d'un essai dilatométrique : accès à $\alpha$

Pour déterminer numériquement le coefficient de dilatation thermique linéaire, le principe est analogue à celui d'un essai dilatométrique (Figure C-17).

Les degrés de liberté des différentes faces étant identiques à ceux de l'essai de traction pure, un chargement uniforme à température imposée est appliqué à l'ensemble des nœuds du maillage. En régime stationnaire, l'allongement engendré par l'augmentation de température est calculée à partir des déplacements d'origine thermique des nœuds de la face  $\ominus$ .

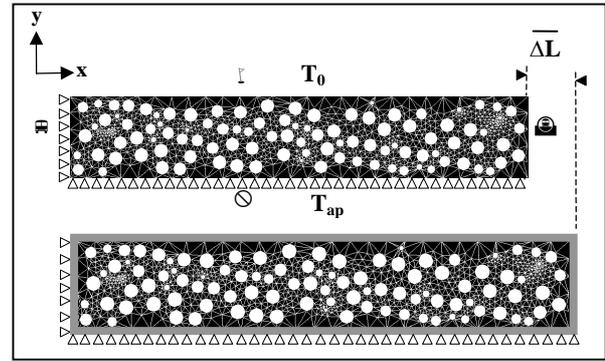


Figure C-17. Détermination numérique de  $\alpha$

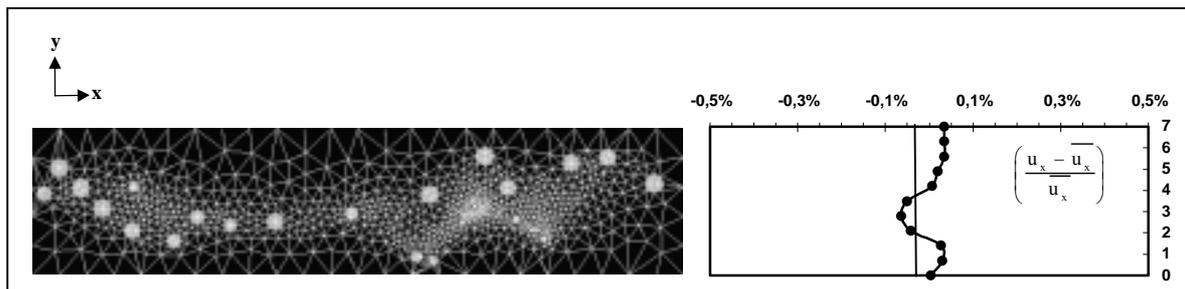


Figure C-18. Exemple de profils de déplacements thermiques après calculs

Le coefficient de dilatation thermique linéaire est déterminé à partir de la valeur moyenne des déplacements de la face  $\ominus$  (Figure C-18) par la relation :

$$\alpha_v^{\text{sim}} = \frac{\overline{\Delta L/L_0}}{T_{\text{ap}} - T_0} \quad (\text{Eq. C-68})$$

- **Simulation d'un transfert de chaleur : accès à  $\lambda$**

Pour déterminer numériquement la conductivité thermique  $\lambda$ , la démarche s'appuie sur la résolution d'un problème de conduction unidirectionnelle dans une paroi dont l'une des faces est à température fixe et l'autre échange de la chaleur avec le milieu ambiant par convection (Annexe n°4).

Une température uniforme  $T_{p3}$  est imposée sur la face  $\uparrow$ . La température du milieu extérieur  $T_{\infty 4}$ , fixée à  $0^\circ\text{C}$ , participe aux échanges par convection ( $h_{p4}$ ) avec la face  $\ominus$ . Les conditions aux limites appliquées sur les faces  $\oplus$  et  $\boxplus$  ( $h_{p1}=h_{p2}=0$ ) n'entraînent aucune perte thermique latérale (Figure C-19).

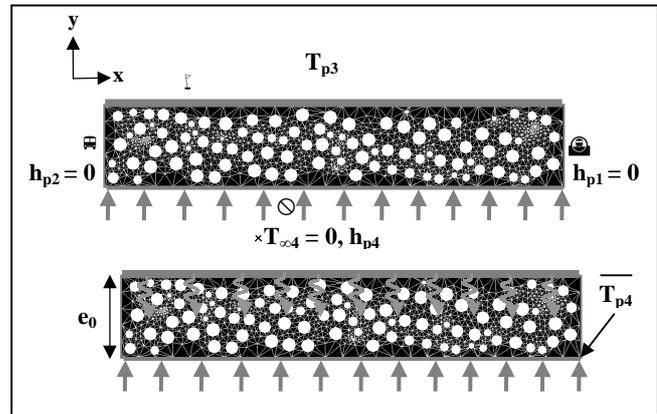


Figure C-19. Détermination numérique de  $\lambda$

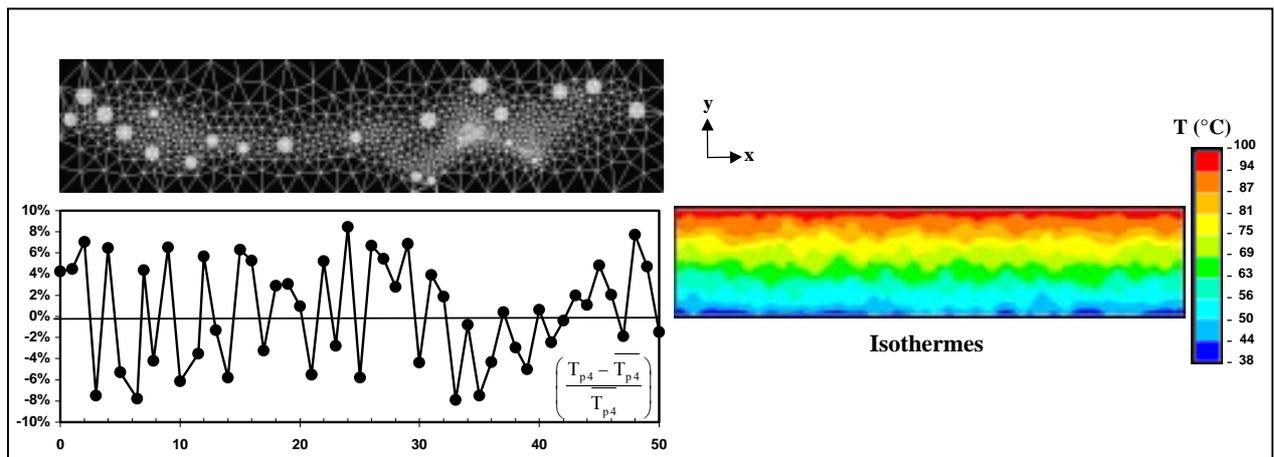


Figure C-20. Exemple de profils de température et d'isothermes après calculs

La température décroît de  $T_{p3}$  à  $T_{p4}$  et son profil dépend de la position des inclusions à l'intérieur de l'éprouvette. Compte tenu de la dispersion des valeurs de température sur la face  $\ominus$ , la température moyenne est déterminée sur l'ensemble de ses nœuds (Figure C-20). La conductivité effective est calculée à partir de l'épaisseur  $e_0$  de l'éprouvette à travers laquelle a lieu la conduction, la température imposée  $T_{p3}$ , le coefficient d'échange superficiel  $h_{p4}$  et la température moyenne relevée sur la face  $\ominus$  :

$$\lambda_v^{\text{sim}} = \frac{e_0 h_{p4} \overline{T_{p4}}}{T_{p3} - \overline{T_{p4}}} \quad (\text{Eq. C-69})$$

### **III.1.e. Optimisation des conditions opératoires**

- **Choix d'un logiciel MEF**

La méthode de résolution numérique par éléments finis est l'une des mieux adaptées aux problèmes thermomécaniques. Dans un premier temps, quatre programmes MEF (RDM-Le Mans, ALGOR, NISA et ABAQUS) ont été comparés sur 3 cas de figure. Le critère de choix a été essentiellement motivé par les temps de calcul mais aussi par leur souplesse utilisation, liée à la durée du pré-processing. Les résultats de module d'Young obtenus (Tableau C-5) étant identiques à moins de 0,5 % près, le rapide plus d'entre eux, RDM-Le Mans, a donc été systématiquement utilisé pour tous les calculs. A titre indicatif, la durée du pré-traitement pour une coupe contenant 100 sections de sphères avec ABAQUS (version 6.1) est de 2 heures. Elle augmente avec le nombre d'inclusions puisque l'affectation des propriétés matériaux doit s'effectuer de manière individuelle pour chacune d'elles. En revanche, seulement 2 minutes sont nécessaires avec RDM-Le Mans.

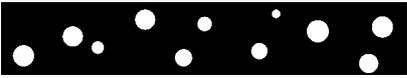
	$s_p$	RDM Le Mans	ALGOR	NISA	ABAQUS	Ecart maximal
	9.5%	86.81	86.62	86.60	86.69	0.25%
	21.6%	92.77	92.60	92.65	92.73	0.18%
	30.5%	105.70	105.54	105.67	105.64	0.16%

Tableau C-5. Comparaison des valeurs numériques du module d'Young calculées à l'aide de plusieurs logiciels

- **Type d'éléments et nombre de points de discrétisation**

Le modèle numérique plan se décompose en éléments de formes et de tailles différentes appelés mailles et limités par des nœuds. A chaque nœud du maillage sont associées les inconnues du problème (déplacements, température,...) appelés degrés de liberté. La nature des éléments, dont il existe une grande variété, est choisie en fonction des paramètres physiques étudiés (mécanique, thermique, électrique...) et des caractéristiques géométriques du système (2D, 3D, axisymétrique). Ce choix peut s'avérer déterminant puisqu'un maillage mal adapté peut conduire à des résultats erronés<sup>[74]</sup>. Pour cette étude, des éléments souples triangulaires à 6 nœuds ont été privilégiés puisqu'ils sont bien adaptés aux géométries fortement convexes. Pour un nombre de points de discrétisation périphérique  $N_d$  donné, le

nombre de nœuds autour de chaque inclusion après maillage est ainsi  $2 N_d$ . La discrétisation du contour circulaire en segments de droite entraîne leur facettisation (Figure C-21.a). Pour  $N_d = 8$ , le calcul de la surface d'un hexadécagone rapportée à celle d'un disque de diamètre équivalent indique une sous estimation de 2.6%. La Figure C-21.b montre néanmoins que les résultats en termes de module d'Young restent quasiment identiques pour  $N_d$  supérieur ou égal à 8. Pour une coupe 2D donnée, l'augmentation de  $N_d$  au delà de 8 conduit à une densité du maillage plus importante qui n'a finalement pour effet sensible que d'allonger les temps de calcul.

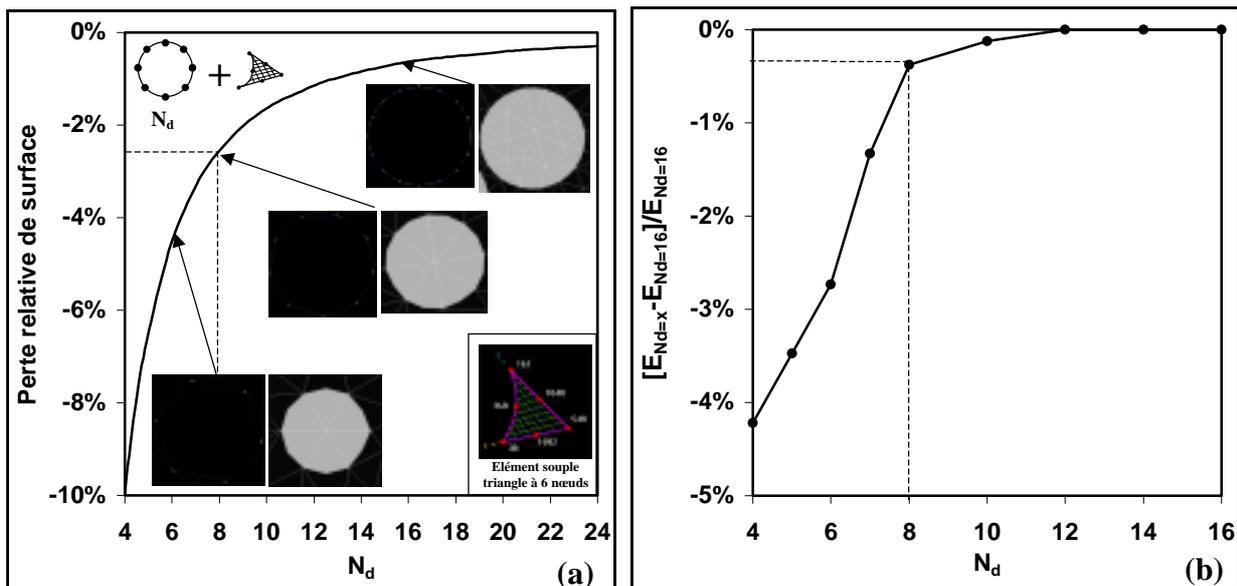


Figure C-21. Influence du nombre de points de discrétisation sur les résultats du module d'Young (étude effectuée sur une coupe de teneur égale à 35% et comportant 100 inclusions)

- **Paramètres géométriques**

Au cours de la génération automatique des inclusions par le programme, la distribution des sections de sphères s'effectue de façon aléatoire et automatique par ordre décroissant de taille à l'intérieur de l'éprouvette. La fraction volumique maximale théorique d'un empilement 3D aléatoire de sphères jointives de même diamètre est de 64%<sup>[98]</sup>. Gouvernée par la résolution numérique du logiciel, la condition de non interception des sphères entre elles et avec les bords de l'éprouvette impose une distance minimale de  $100\mu\text{m}$  entre 2 entités géométriques. La teneur maximale se trouve alors réduite à 55% dans les sections 2D simulées, voire moins dans certaines conditions. Le schéma de la Figure C-22 présente la fraction de surface maximale qu'il est possible d'obtenir en fonction du nombre d'inclusions générées, pour différents rapports  $e_0/D$ . Par exemple, pour un rapport  $e_0/D$  de 3.2, la teneur maximale est de 42%, ce qui correspond à un nombre d'inclusions voisin de 80. L'obtention

de valeurs de  $s_p$  plus élevées nécessite alors de répartir des objets de taille plus faible, en augmentant (dans la mesure du possible) le rapport  $e_0/D$  : en effet, plus les inclusions sont petites, plus leur contribution individuelle rapportée à la fraction de surface est faible. De plus, les limites numériques du logiciel peuvent être atteintes si elles sont trop fortement représentées. Pour résumer, les 2 limitations possibles à la génération d'inclusions avec une teneur importante sont :

- l'impossibilité d'en disposer en quantité suffisante si leur diamètre est trop important par rapport à la hauteur  $e_0$  de l'éprouvette (limitation d'empilement)
- le nombre d'entités supportées par le logiciel. S'il est trop important, des problèmes numériques peuvent survenir soit au niveau du maillage, soit au cours du calcul (limitation numérique).

Entre ces différentes limitations, il est donc nécessaire de trouver un compromis, représenté par une zone intermédiaire sur la Figure C-22.

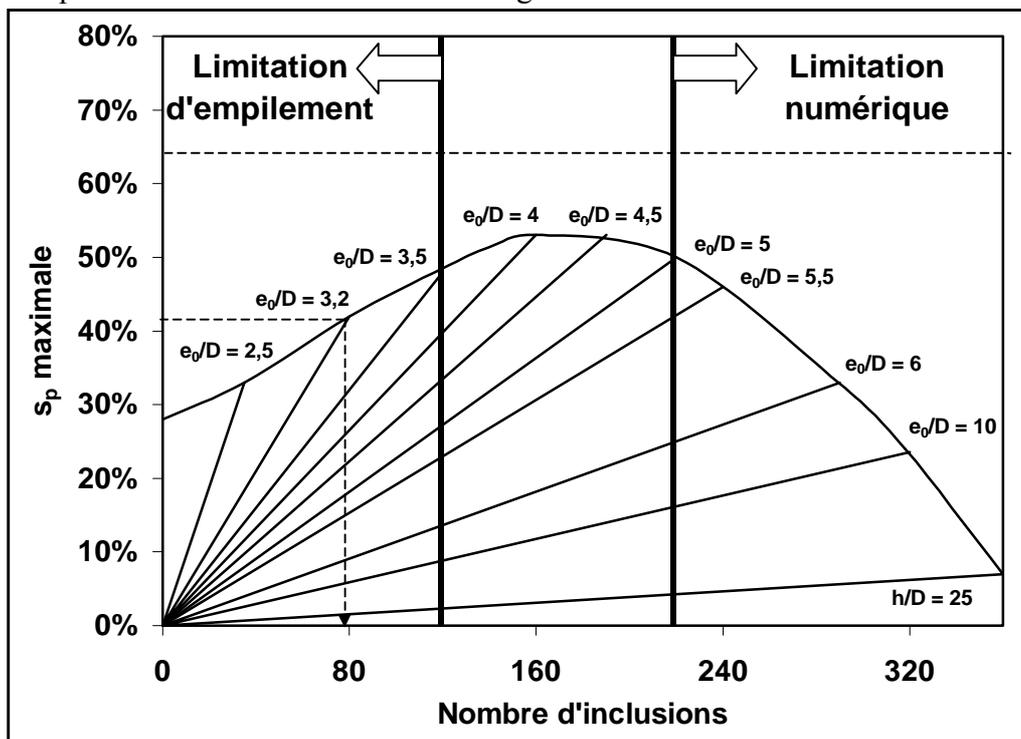


Figure C-22. Compromis entre les différentes contraintes expérimentales

### • **Résumé des conditions opératoires**

Pour qu'un matériau hétérogène soit considéré comme macroscopiquement homogène, la taille de son volume élémentaire représentatif doit être beaucoup plus grande que celle de ses hétérogénéités. Un nombre important d'inclusions doit ainsi être choisi afin que les fluctuations locales des grandeurs physiques n'aient qu'un effet négligeable sur son comportement global. Mais pour les questions de résolution numérique et d'augmentation des

temps de calculs évoquées précédemment, cette solution n'est pas la plus judicieuse. Les coupes 2D traitées ne comportent en fait qu'un nombre limité d'inclusions, typiquement compris entre 10 et 350. De plus, la génération des inclusions étant de nature aléatoire, il existe de multiples possibilités quant au positionnement de chacune d'elles à l'intérieur de l'éprouvette. Ces fluctuations statistiques ont un effet sur les paramètres mesurés (température et déplacement) et conduisent à des profils parfois différents d'une éprouvette à l'autre. Afin de s'en affranchir, une multiplication des configurations aléatoires pour des fractions de surface identiques permet d'obtenir un résultat global moyen représentatif. Compte tenu de la rapidité du traitement, au moins 4 coupes 2D ont donc été systématiquement simulées et ceci pour chacune des teneurs étudiées. Le Tableau C-6 récapitule les conditions opératoires adoptées.

<b>Paramètre</b>	<b>Conditions</b>
Logiciel M.E.F.	RDM Le Mans
Type d'éléments	Triangulaires à 6 nœuds
Nombre d'éléments	500-4500
$N_d$	8
Nombre d'inclusions	10-350
$L_0/e_0$	4-8
$e_0/D$	3,5-5
$d_{\min}$	160-400 $\mu\text{m}$
Temps de calcul	4-30 s

Tableau C-6. Résumé des conditions opératoires

## **III.2. MODELE NUMERIQUE 3D**

### **III.2.a. Généralités**

Pour modéliser le comportement des matériaux réels, la simulation numérique directe d'architectures en 3 dimensions constitue indéniablement la meilleure approche. Dans ce cas, les configurations géométriques sont beaucoup plus proches de la réalité que les modèles en 2 dimensions, puisque la réponse n'est pas subordonnée à l'hypothèse statistique sous-jacente imposée par la stéréologie. L'ambiguïté sur la représentativité des modèles 2D est de ce fait levée. En effet, une coupe 2D contenant des sections circulaires est aussi représentative d'un parallélépipède contenant un ensemble de sphères disposées aléatoirement que du même parallélépipède contenant des cylindres parallèles de diamètres différents (Figure C-23).

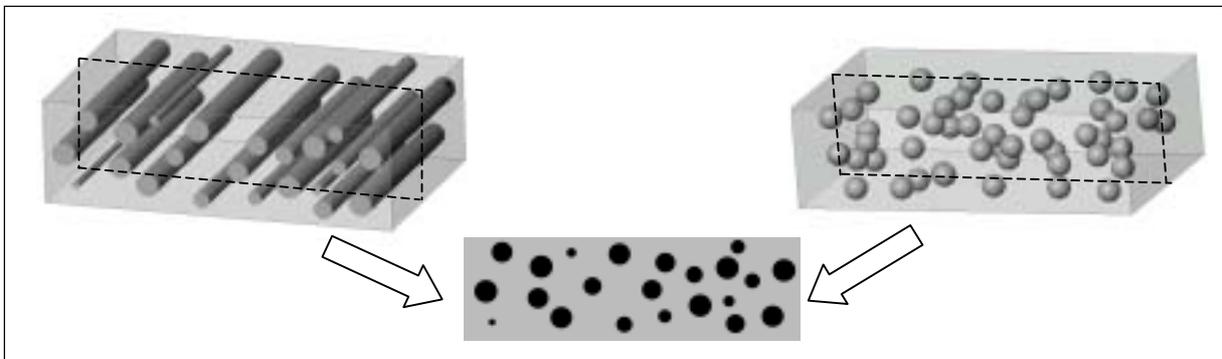


Figure C-23. Caractère dual de la représentativité d'une coupe bidimensionnelle contenant des sections circulaires de diamètres différents

De plus, les interactions spatiales des champs de contraintes locales peuvent être prises en compte.

La simulation numérique d'architectures tridimensionnelles tend à se développer en sciences des matériaux. La plupart des travaux réalisés concernent principalement les matériaux poreux<sup>[96],[99],[100]</sup>. Hormis quelques modélisations monobilles, l'extension au cas de matériaux multi-constituants<sup>[101]</sup> reste peu répandue à cause de la lourdeur générale de l'approche :

- l'étape préliminaire à la simulation proprement dite consiste à disposer d'architectures numériquement exploitables. La construction géométrique en trois dimensions peut être excessivement longue et fastidieuse en fonction de la complexité du modèle étudié ;
- la gestion et l'attribution des "propriétés matériaux" s'effectue éléments par éléments ;

- la manipulation du modèle maillé est difficile dès lors que sa taille est importante, ce qui rend délicate la mise en place des conditions aux limites ;

- les temps de calcul sont d'autant plus longs que la complexité et la taille du modèle sont importants.

Ces inconvénients ont eu pour effet de limiter pendant longtemps la mise en œuvre des approches 3D, réservées aux utilisateurs de plates-formes matérielles et logicielles lourdes. Les dernières générations de logiciels de CAO ont très largement contribué à la démocratisation des outils de simulation numérique :

- leur orientation vers le 3D est fortement marquée ;

- l'intégration de modeleurs solides aux logiciels MEF et l'amélioration des interfaces avec les modeleurs externes facilite grandement la mise œuvre de la simulation (souplesse, rapidité et convivialité) ;

- la durée du pré-processing peut être écourtée grâce à l'apport de fonctions particulières de gestion des entités géométriques propres aux modeleurs solides.

D'un point de vue pratique, ces apports permettent d'accéder directement aux éléments constitutifs de la géométrie d'une pièce (points, arêtes, surfaces et volumes). Le masquage d'un ou plusieurs constituants de base est un atout supplémentaire puisque la mise en place des conditions aux limites est facilitée.

D'autre part, grâce aux récents progrès effectués dans le domaine de l'imagerie, la tomographie X<sup>[102]</sup> permet de reproduire n'importe quelle structure, aussi complexe soit elle : cette technique assure la reconstruction, sous forme de voxels, d'images en 3 dimensions de matériaux réels. Leur microstructure 3D est ainsi parfaitement respectée.

L'ensemble de ces améliorations et la sortie du système Unix permettent la mise œuvre du calcul 3D à l'aide de micro-ordinateurs fonctionnant sous Windows.

### **III.2.b. Démarche adoptée**

La démarche choisie pour cette étude est récapitulée sur le schéma de la Figure C-14 (page 70). Dans un premier temps, elle a consisté en l'utilisation d'un modeleur solide externe (SolidWorks), puis d'un logiciel MEF (Algor), entre lesquels une passerelle logicielle fiable peut être établie (format de fichiers IGES compatibles).

- **Construction du modèle tridimensionnel**

Des structures tridimensionnelles ont été générées à l'aide du modelleur solide SolidWorks, version 2001<sup>PLUS</sup>. La construction du modèle comporte 5 étapes successives :

- construction de la géométrie de l'éprouvette (cylindrique ou parallélépipédique) ;
- construction de la géométrie des inclusions (sphérique ou cylindrique) ;
- insertion des inclusions dans l'éprouvette à partir d'un fichier d'assemblage de pièces : elle a été effectuée de façon manuelle en évitant volontairement les interceptions des inclusions entre elles et avec les bords de l'éprouvette. Toutefois, la mise en place automatique de chacune d'elle est envisageable puisque la version 2001<sup>PLUS</sup> est dotée d'une fonction d'insertion de familles de pièces, dont les positions et les dimensions sont paramétrables. Le développement de routines de génération parfaitement automatiques est donc possible ;
- création du modèle négatif (éprouvette – inclusions) obtenu par l'intermédiaire d'une fonction d'empreinte. La fonction d'assemblage complexe des entités géométriques autorise le paramétrage de l'épaisseur de la calotte sphérique située entre la surface de l'éprouvette et la surface des inclusions. Afin d'obtenir une interface parfaite entre les deux phases, une valeur nulle lui a été attribuée. L'intérêt de ce paramètre est d'offrir la possibilité de créer des modèles comportant des objets décohésifs ;
- exportation : le modèle négatif poreux (éprouvette comportant des vides) peut être directement exporté au format IGES. Dans le cas d'un modèle constitué d'entités géométriques solides, SolidWorks offre la possibilité de transformer deux surfaces matérielles en une surface géométrique unique.

Pour des raisons de commodités numériques, les inclusions sphériques ont été choisies monodiamètres et leur nombre volontairement limité à 50. Cette faible représentation des inclusions implique une deuxième limitation compte tenu des problèmes de compacité de sphères à l'intérieur d'un cylindre ou d'un parallélépipède : la teneur maximale atteinte n'excède pas 33%.

La Figure C-24 montre quelques architectures de cylindres et parallélépipèdes contenant des sphères et des cylindres creux ou solides.

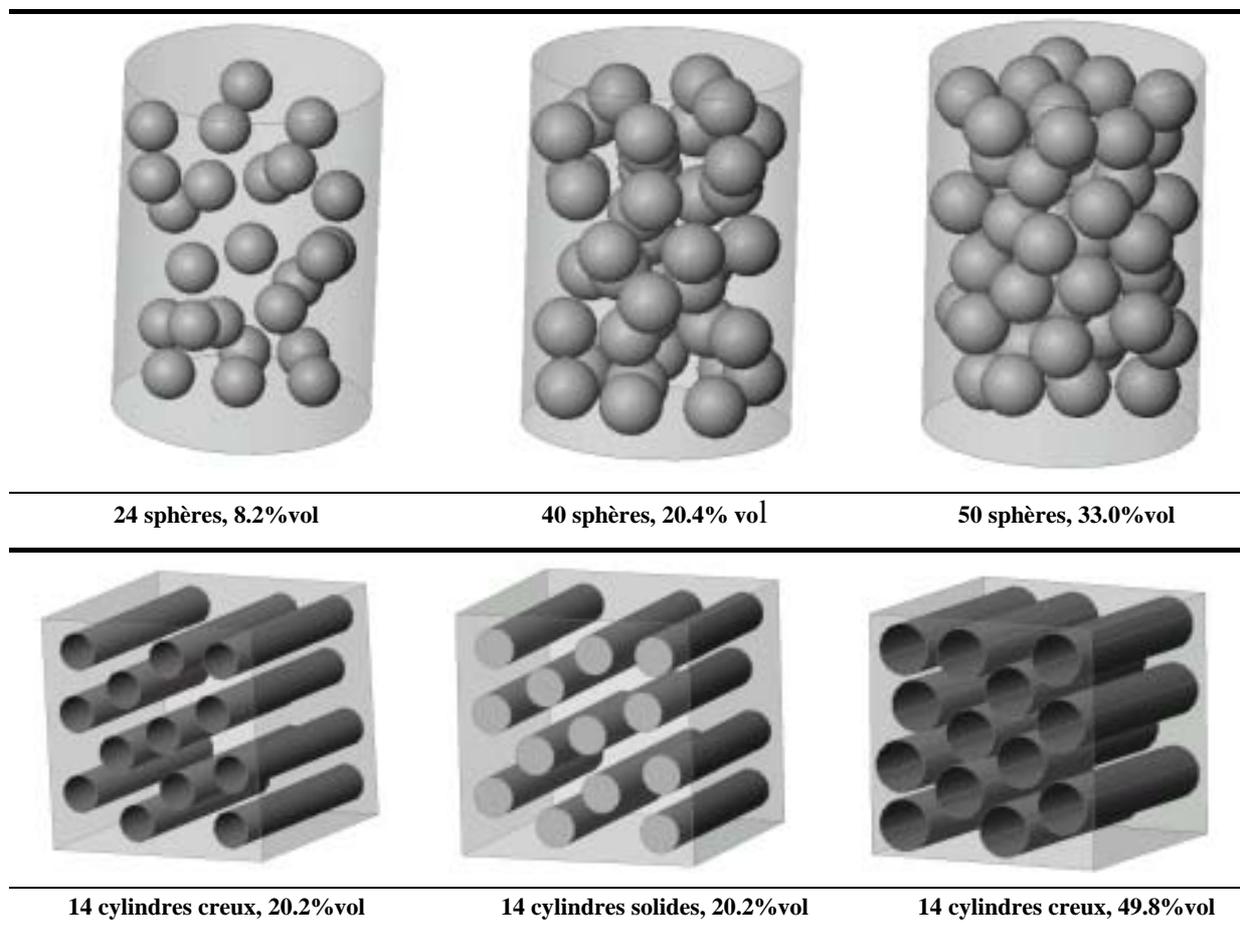


Figure C-24. Exemples d'architectures 3D simulées (sphères et cylindres)

- **Mise en œuvre de la simulation numérique**

Les données relatives au modèle géométrique sont exportées dans un format IGES compatible avec le logiciel MEF Algor. L'architecture est maillée automatiquement par création d'un pré-maillage surfacique servant d'appui au maillage volumique final (paramétrage de la densité et du type d'éléments : "briques", "tétraèdres" ou briques"), avec possibilité de raffinement global ou local. L'affectation globale des propriétés des matériaux s'effectue non pas élément par élément, mais directement sur les entités géométriques (matrice et chaque inclusion) grâce au module FEMPRO d'Algor.

Les conditions de chargement sont identiques à celles imposées aux sections 2D (traction pure, dilatation thermique et conduction thermique au travers d'un mur).

La moyenne des déplacements et des températures utilisée dans le calcul des paramètres  $E$ ,  $\nu$ ,  $G$ ,  $K$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$  est prélevée sur l'ensemble des nœuds de la surface libre (Figure C-25). Sa valeur est accessible directement grâce la possibilité de sélection préférentielle des entités surfaciques, même en post processing.

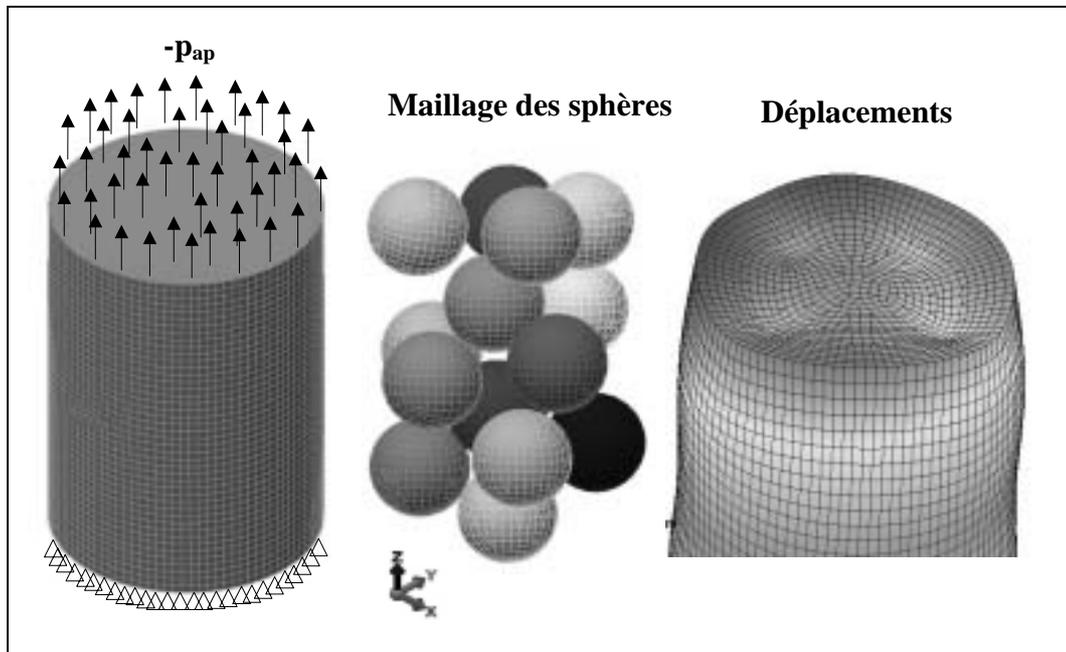


Figure C-25. Simulation 3D d'un essai de traction pure

Les temps de calcul étant multipliés en moyenne par 100 (entre 30 minutes et 3 heures selon la complexité des structures) par rapport la modélisation d'une coupe 2D, le nombre maximal de configurations aléatoires pour une teneur donnée a été limité à 2.

De plus, la détermination de la conductivité thermique d'une architecture 3D cylindrique contenant 14 sphères solides conduit à des fichiers de données brutes de calcul dont la taille moyenne dépasse 350 Mo. Cet exigence implique de disposer d'espaces mémoire de fortes capacités, la taille de ces fichiers augmentant très rapidement avec le nombre d'entités géométriques qui constituent le modèle 3D.

Pour résumer, la partie originale de ce travail est due en grande partie à la simulation numérique du comportement d'architectures 3D élaborées. Cette approche allie la souplesse d'utilisation du modéleur solide SolidWorks avec les possibilités de gestion des entités géométriques offertes par le logiciel MEF Algor.

---

**BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C (Chapitre I)**

- [1] **J. Slizard**, "Physical Principles of Ultrasonic Testing", dans "*Ultrasonic Testing, Non-Conventional Testing Techniques*", Wiley-Interscience Publication, p.1-24, 1982
- [2] **T. Cutard, D. Fargeot, C. Gault, M. Huger**, "Time Delay and Phase Shift Measurements for Ultrasonic Pulses using Autocorrelation Methods", *J. Appl. Phys*, vol.75, N°4, p.1909-13, 1994
- [3] **W. C. Oliver**, "Progress in Development of a Mechanical Properties Microprobe", *MRS Bull.*, p15-19, 1986
- [4] **W. C. Oliver, G. M. Pharr**, "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments" *J. Mater. Res.*, vol 7, N° 6, p.1564-83, 1992
- [5] **J.-L. Lagrange, B. Passilly, M. Parlier, P. Colomban**, "Détermination des Propriétés Mécaniques Locales des Constituants de Composites Céramique-Céramique", *C. R. 8<sup>ème</sup> Journées Nationales sur les Composites (JNC-8)*, Palaiseau, AMAC Paris, 1992
- [6] **S. Paletto, G. Fantozzi**, "Nanoindentation : Théorie et Applications", *Rev. Comp. Mater. Avancés*, vol.3, n°2, p.139-160, 1993
- [7] **M. Huger, D. Fargeot, C. Gault**, "High Temperature Measurement of Ultrasonic Wave Velocity in Refractory Materials", *High Temp. - High Press.*, vol.34, p.193-201 2002
- [8] **E. P. Papadakis, K. A. Fowler, L. C. Lynnworth**, "Ultrasonic Measurements of Young's Modulus and Extensional Wave Attenuation in Refractory Metal Wires at Elevated Temperature with Application to Ultrasonic Thermometry", *J. Appl. Phys*, vol.45, N°6, p.2409-2420, 1974
- [9] **M. Huger**, "Oxydation et Endommagement d'Origine Thermique, Evalués par Techniques Ultrasonores à Haute Température, de Composites SiC/C/SiC Non Protégés", *Thèse*, Université de Limoges, 1992
- [10] **D. Fournier, B. Forget, K. Plamann, J. F. Bisson, C. Pelissonnier-Grosjean, A. Thorel**, "Photothermal Methods : Application to Diamond, Aluminium Nitride and Zirconia", *La Revue de la Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, p.641-647, 1999
- [11] **O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann**, "Thermal Chemical Properties of Inorganic Substances", *2<sup>nd</sup> Ed., Pub. in Springer Verlag*, Berlin, 1976
- [12] **W. J. Parker**, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity", *J. Appl. Phys.*, vol.32, p.1679-1684, 1961
- [13] **S. Fayette**, "Conduction Thermique dans la Matériaux Hétérogènes, Influence des Joints de Grains", *Thèse*, Université de Limoges, 2001
- [14] **A. Degiovanni**, "Diffusivité et Méthode Flash", *Rev. Int. Gen. Therm. Fr.*, vol.185, p.420-441, 1977

---

**BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C (Chapitre II)**

- [15] **W. Voigt**, "Lehrbuch der Kristallphysik", *B. G. Teubner*, Berlin, 1910
- [16] **A. Reuss**, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle", *Z. angew. Math. u. Mech.*, vol.9, N°1, p.49-58, 1929
- [17] **Z. Hashin**, "The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials", *J. Appl. Mech.*, vol.29, N°1, p.143-150, 1962
- [18] **Z. Hashin and S. Shtrikman**, "On Some Variational Principles in Anisotropic and Nonhomogeneous Elasticity", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.10, p.335-342, 1962
- [19] **Z. Hashin and S. Shtrikman**, "A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behavior of Multiphase Materials", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.11, p.127-140, 1963
- [20] **R. A. Shapery**, "Thermal Expansion Coefficient of Composite Materials Based on Energy principles", *J. Composite Mater.*, vol.2, p.380, 1968
- [21] **W. F. Brown**, "Solid State Properties", *J. Chem. Phys.*, vol.23, N°8, p.1514-17, 1955
- [22] **Z. Hashin, S. Shtrikman**, "A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials", *J. Appl. Phys.*, vol.33, p.3125-3131, 1962
- [23] **J. D. Eshelby**, "The Continuum Theory of Lattice Defects", *Prog. Solid State Phys.*, vol.3, F. Seitz-D. Turnbull, *Academic Press Inc.*, p.79-144, 1956
- [24] **E. H. Kerner**, "The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Materials", *Proc. Phys. Soc. D*, vol.B69, p.808-13, 1956
- [25] **J. D. Eshelby**, "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems", *Proc. R. Soc. Lond.*, vol.A421, p.376-396, 1957
- [26] **B. Paul**, "Prediction of Elastic Constants of Multiphase Materials", *Trans. Metal. Soc. AIME*, vol.218, p.36-41, 1960
- [27] **R. Hill**, "A Self-Consistent Mechanics of Composite Material", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.13, p.213-222, 1965
- [28] **B. Budiansky**, "On the Elastic Moduli of some Heterogeneous Materials", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.13, p.223-227, 1965
- [29] **W. E. A. Davies**, "The Elastic Constants of a Two-Phase Composite Material", *J. Appl. Phys.*, vol.D4, p.1176-1181, 1971
- [30] **E. Kröner**, "Self-Consistent Scheme and Graded Disorder in Polycrystal Elasticity", *J. Phys. F-Met. Phys.*, vol.8, N°11, p.2261-68, 1978
- [31] **R. M. Christensen, K. H. Lo**, "Solutions for Effective Shear Properties in Three Phase Sphere and Cylinder Models", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.27, p.315-330, 1979
- [32] **E. Hervé, A. Zaoui**, "N-Layered Inclusion-Based Micromechanical Modelling", *Int. J. Eng. Sci.*, vol.31, p.1-10, 1993
- [33] **R. Hill**, "The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate", *Proc. Phys. Soc. Lond.*, vol.A65, p.349-354, 1952
- [34] **R. Hill**, "Elastic Properties of Reinforced Solids : some Theoretical Principles", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.11, p.357-372, 1963
-

- [35] **N. M. Tallan**, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass", *Ed. M. Dekker Inc.*, New York, 1974
- [36] **O. Wiener**, "Abhandlungen der Mathematisch-Physischen Klasse der Koniglichen Sachsischen Gesellschaft der Wissenschaften", *Akademie des Wissenschaften*, Leipzig, vol.32, p.509, 1912
- [37] **K. S. Ravichandran**, "Elastic Properties of Two-Phase Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.77, N°5, p.1178-1184, 1994
- [38] **P. S. Turner**, "Thermal Expansion Stresses in Reinforced Plastics", *J. Res. Nat. Bur. Standards*, vol.37, p.239., 1946
- [39] **V. M. Levin**, "On the Coefficients of Thermal Expansion of Heterogeneous Materials", *Mech. Sol.*, vol.2, p.58-61, 1967
- [40] **B. W. Rosen, Z. Hashin**, "Effective Thermal Expansion Coefficients and Specific Heats of Composite Materials", *Int. J. Eng. Sci.*, vol.8, p157-173, 1970
- [41] **D. Bergman, J. L. Lions, G. Papanicolaou**, "Les méthodes d'Homogénéisation : Théorie et Applications en Physique", Paris, Eyrolles, 1985
- [42] **E. Hervé, C. Stolz, A. Zaoui**, "A propos de l'Assemblage de Sphères Composites de Hashin", *C. R. Acad. Sci.*, vol.313, N°II, p.857-862, 1991
- [43] **R. M. Christensen, K. H. Lo**, "Solutions for Effective Shear Properties in Three Phase Sphere and Cylinder Models", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.27, p.315-330, 1979
- [44] **A. A. Fahmy, A. N. Ragai**, "Thermal Expansion of Two-Phase Solids", *J. Appl. Phys.*, vol.41, N°13, p.5108-11, 1970
- [45] **J. C. Maxwell**, "Treatise on Electricity and Magnetism", *1<sup>st</sup> Ed.*, Clarendon Press, Oxford, 1873
- [46] **A. Eucken**, "Thermal Conductivity of Ceramics Refractory Materials", *Forsch. Geb. Ing.*, B-3, Forschung Sheft N°353, p.6-21, 1932
- [47] **Lord Rayleigh**, "On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium", *Phil. Mag.*, vol.34, p.481-502, 1892
- [48] **D. A. G. Bruggeman**, "Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen. I-Dielectrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus Isotropen Substanten", *Ann. Der. Physik.*, vol.5, N°24, p.636-664, 1935
- [49] **R. Landauer**, "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures", *J. Appl. Phys.*, vol.23, N°7, p.779-784, 1952
- [50] **T. J. Hirsh**, *J. Am. Conc. Inst.*, vol.59, p.427-430, 1962
- [51] **M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minamio**, "Application of Equivalent Model Method to Dynamic Rheo-Optical Properties of Crystalline Polymer", *J. Polym. Sci.*, vol.5C, p.113-122, 1964
- [52] **G. Krauss, K. Rollmann**, "Multicomponent Systems", *Am. Chem. Soc.*, Adv. Chem, F. Gould Ed., Chap. 12, 1971
- [53] **D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson**, "Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance", *J. Cp. Mat.*, vol.21, p.508-15, 1987

- [54] **B. B. Budiansky, R. J. O'Connell**, "Elastic Moduli of Cracked Solid", *Int. J. Sol. Struct.*, vol.12, p.81-97, 1976
- [55] **D. P. H. Hasselman, J. P. Singh**, "Analysis of Thermal Stress Resistance of Microcracked Brittle Ceramics", *Ceram. Bull.*, vol.58, N°9, p.856-860, 1979
- [56] **Y. Kim, E. D. Case**, "The Effect of Surface-Limited Microcracks on the Effective Young's Modulus of Ceramics", *J. Mater. Sci.*, vol.28, p.1885-1901, 1993
- [57] **A. R. Boccaccini, G. Ondracek, P. Mazilu, D. Windelberg**, "On the Effective Young's Modulus of Elasticity for Porous Materials: Microstructure Modelling and Comparison between Calculated and Experimental Values", *J. Mech. Behav. Mater.*, vol.4, N°2, p.119-128, 1993
- [58] **J. Luo, R. Stevens**, "Mechanics of Randomly Oriented Ellipsoidal Inclusion Composites. Part I: Stress, Strain and Thermal Expansion, Part II: Elastic Moduli", *J. Appl. Phys.*, vol.79, N°12, p.9047-63, 1996
- [59] **R. W. Rice**, "Evaluation of the Porosity Dependence of Properties", In Porosity of Ceramics, *Ed. by M. Decker Inc.*, New York, p.43-99, 1998
- [60] **A. R. Boccaccini**, "A New Approach for Young's Modulus-Porosity Correlation of Ceramic Materials", *Ceram. Int.*, vol.23, p.239-245, 1997
- [61] **P. Wagner, J. A. O'Rourke, P. E. Armstrong**, "Porosity Effects in Polycrystalline Graphite", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.55, N°4, p.214-219, 1972
- [62] **J. C. Glandus**, "Rupture Fragile et Résistance aux Chocs Thermiques de Céramiques à Usage Mécanique", *Thèse d'Etat*, Université de Limoges, 1981
- [63] **J. Francl, W. D. Kingery**, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.37, p.99, 1954
- [64] **P. Wagner, J. A. O'Rourke, P. E. Armstrong**, "Porosity Effects in Polycrystalline Graphite", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.55, N°4, p.214-219, 1972
- [65] **J. K. Mackensie**, *Proc. Phys. Soc.*, vol.63B, p.2-6, 1950
- [66] **R. G. Munro**, "Effective Medium Theory of the Porosity Dependence of Bulk Moduli", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.84, N°5, p.1190-92, 2001
- [67] **A. R. Boccaccini, G. Ondracek, P. Mazilu, D. Windelberg**, "On the Effective Young's Modulus of Elasticity for Porous Materials: Microstructure Modelling and Comparison between Calculated and Experimental Values", *J. Mech. Behav. Mater.*, vol.4, p.119-128, 1993
- [68] **J. P. Jernot, M. Coster, J. L. Chermant**, *Phys. Status Solidi*, vol.A72, p.325, 1982
- [69] **B. Schulz**, "Thermal Conductivity of Porous and Highly Porous Materials", *High Temp. High Press.*, vol.13, p.649-660, 1981
- [70] **R. M. Spriggs**, "Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminium Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.44, N°12, p.628-629, 1961
- [71] **D. P. H. Hasselman**, "On the Porosity Dependence of the Elastic Moduli of Polycrystalline Refractory Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.45, N°9, p.452-453, 1962

---

**BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C (Chapitre III)**

- [72] **S. Perruzzi**, "Simulation Numérique du Comportement Thermomécanique de Pièces Réfractaires de Coulée Continue", *Thèse*, Université de Limoges, 2000
- [73] **B. O. Jaensson, B. O. Sundström**, "Determination of Young's Modulus and Poisson's Ratio for WC-Co Alloys by Finite Element Method", *Mater. Sci. Eng.*, vol.9, p.217-222, 1972
- [74] **S. Ankem, H. Margolin**, "Finite Element Method (F.E.M.) Calculations of Stress-Strain Behavior of Alpha-Beta Ti-Mn Alloys", *Met. Trans.*, vol.13A, p.595-608, 1982
- [75] **S. Ankem, J. G. Shyue, M. N. Vijayshankar, R. J. Arsenault**, "The Effect of Volume Per Cent of Phases on the High Temperature Tensile Deformation of Two-Phase TiMn Alloys", *Mater. Sci. Eng.*, vol.A111, p.51-61, 1989
- [76] **S. Ankem, J. G. Shyue, M. N. Vijayshankar, R. J. Arsenault**, "The Effect of Volume Per Cent of Phases on the High Temperature Tensile Deformation of Two-Phase Ti-Mn Alloys", *Mater. Sci. Eng.*, vol.A111, p.51-61, 1989
- [77] **C. H. Arns, M. A. Knackstedt, W. Val Pinczewski, E. J. Garboczi**, "Computation of linear Elastic Properties from Microtomographic Images : Methodology and Agreement Between Theory and Experiment", *J. Geophysics*, vol.67, N°5, p.1396-1405, 2002
- [78] **E. J. Garboczi, J. G. Berryman**, "New Effective Medium Theory for the Diffusivity or Conductivity of a Multi-Scale Concrete Microstructure Model", *Conc. Sci. Eng.*, vol.33, p.124-128, 2000
- [79] **P. Navi, C. Pignat**, "Three-Dimensional Characterization of the Pore Structure of a Simulated Cement Paste", *Cement & Concrete Res.*, vol.29, p.507-514, 1999
- [80] **K. Bakker, H. Kwast, E. H. P. Cordfunke**, "Determination of a Porosity Correction Factor for the Thermal Conductivity of Irradiated UO<sub>2</sub> Fuel by Means of the Finite Element Method", *J. Nucl. Mater.*, vol.226, p.128-143, 1995
- [81] **S. Neti, M. N. Vijayshankar, S. Ankem**, "Finite Element Method Modeling of Deformation Behavior of Two-Phase Materials. Part I : Stress-Strain Relations. Part II. Stress and Strain Distributions ", *Mater. Sci. Eng.*, vol.A145, N°1, p.47-64, 1991
- [82] **A. P. Roberts, E. J. Garboczi**, "Elastic Properties of a Tungsten-Silver Composite by Reconstruction and Computation", *J. Mech. Phys. Sol.*, vol.47, p.2029-2055, 1999
- [83] **K. Bakker, H. Kwast, E. H. P. Cordfunke**, "The Contribution to Thermal Radiation to the Thermal Conductivity of Porous UO<sub>2</sub>", *J. Nucl. Mater.*, vol.223, p.135-142, 1995
- [84] **J. Berryman, E. J. Garboczi**, "New Effective Medium Theory for the Diffusivity or Conductivity of a Concrete Microstructure Model", *Conc. Sci. Eng.*, vol.2, p.88-96, 2000
- [85] **L. Zhonghua et G. Haicheng**, "Baushinger Effect and Residual Phase Stress in Two Ductile-Phase Steels", *Met. Trans.*, vol.A21, p.717-732, 1990
- [86] **R. P. King**, "Random Geometrical Models for Porous Media and other Two-Phase Materials", *Chem. Eng. J.*, vol.62, p.1-12, 1996
-

- [87] **A. P. Roberts, M. A. Knackstedt**, "Structure-Property Correlations in Model Composite Materials", *Physical Rev. E.*, vol.54, N°3, p.2313-28, 1996
- [88] **A. P. Roberts**, "Statistical Reconstruction of Three-Dimensional Porous Media from Two-Dimensional Images", *Physical Rev. E.*, vol.56, N°3, p.3203-12, 1997
- [89] **A. P. Roberts, E. J. Garboczi**, "Elastic Properties of Tungsten-Silver Composite by Reconstruction and Computation", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.47, p.2029-55, 1999
- [90] **C. Delisée, D. Jeulin, F. Michaud**, "Caractérisation Morphologique et Porosité en 3D de Matériaux Fibreux Cellulosiques", *C. R. Acad. Sci., Paris, Série I-b*, p.179-185, 2001
- [91] **A. S. Dequiedt, M. Coster, J. L. Chermant, D. Jeulin**, "Towards a Model of Concrete Mesostructure", *Cem. & Concr. Comp.*, vol.23, p.289-297, 2001
- [92] **R. L. Fullman**, "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies", *Trans. AIME J. Met.*, vol.5, p.447-452, 1953
- [93] **G. S. Watson**, "Estimating Functionals of Particle Size Distributions", *Biometrika*, vol.58, N°3, p.483-490, 1971
- [94] **M. Coster, J.-L. Chermant**, "Précis d'Analyse d'Images", *Ed. du CNRS*, Paris, 1989
- [95] **D. L. Sahagian, A. A. Prousevitch**, "3D Particle Size Distributions from 2D Observations : Stereology for Natural Applications", *J. Volc. Geo. Res.*, vol.84, p.173-196, 1998
- [96] **C. T. Herakovich, S. C. Baxter**, "Influence of Pore Geometry on the Effective Response of Porous Media", *J. Mater. Sci.*, vol.34, N°7, p.1595-1609, 1999
- [97] **R. H. Gallagher**, "Introduction aux Eléments Finis", *Ed. Pluralis*, 1976
- [98] **D. J. Cumberland, R. J. Crawford**, "The Packing of Particles", *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, 1987
- [99] **K. Bakker**, "Using the Finite Element Method to Compute the Influence of Complex Porosity and Inclusion Structures on the Thermal and Electrical Conductivity", *Int. J. Heat & Mass Transf.* Vol.40, N°15, p.3503-3511, 1997
- [100] **A. P. Roberts, E. J. Garboczi**, "Elastic Properties of Model Porous Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.83, N°12, p.3041-48, 2000
- [101] **E. J. Garboczi, A. R. Day**, "An Algorithm for Computing the Effective Linear Elastic Properties of Heterogeneous Materials : 3-D Results for Composites with Equal Poisson's Ratios", *J. Mech. Phys. Solids*, vol.43, p.1349-1362, 1995
- [102] **B. P. Flannery, H. W. Deckman, W. G. Roberge, K. L. D'Amico**, "Three-Dimensional X-Ray Microtomography", *Science*, vol.237, p.1439-1444, 1987

## Partie D : Confrontation des résultats expérimentaux, numériques et analytiques

Ce chapitre est consacré à la confrontation des résultats des propriétés effectives des matériaux biphasés, déterminées à température ambiante, par les trois approches : expérimentale, numérique et analytique. Les valeurs expérimentales des paramètres thermiques et d'élasticité des matrices et des inclusions ont dans un premier temps été évaluées. En effet, l'utilisation des modèles numériques et analytiques réclame, en amont, la connaissance de paramètres pertinents vis à vis des matériaux réels, d'où la nécessité de mettre en œuvre un certain nombre de caractérisations des différentes phases. Il est important de souligner qu'une mauvaise campagne de caractérisation conduit systématiquement à des résultats erronés. Les propriétés des matrices denses ont d'abord été déterminées. Pour les inclusions d'alumine, la présence de porosité a une incidence sur les modules et la conductivité thermique effectifs : les valeurs mesurées sont ainsi susceptibles d'être différentes de celles d'un produit parfaitement dense. Le niveau d'échelle caractéristique de la technique expérimentale choisie doit être compatible à la fois avec les dimensions des inclusions (de 70  $\mu\text{m}$  à 1,65 mm) et avec celles des pores (de 1 à 20  $\mu\text{m}$ ). Elle doit permettre ainsi d'accéder à une valeur globale (intégrant la microstructure des particules) et représentative du lot d'inclusions.

Dans un deuxième temps, les propriétés thermiques et d'élasticité des systèmes biphasés, dont l'interface entre la matrice et l'inclusion est supposée cohésive (coefficients de dilatation voisins pour les 2 phases), ont été caractérisés, ainsi que les verres poreux. A partir des paramètres de chacun des constituants, les prédictions analytiques et numériques sont effectuées, puis comparées aux valeurs expérimentales obtenues pour chaque propriété (module d'Young, coefficient de Poisson, coefficient de dilatation thermique et conductivité thermique).

## DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS

Les propriétés des matrices et des inclusions ont été mesurées par différentes techniques expérimentales opérant à différentes échelles. Par ailleurs, l'alumine AL23 (Degussa) a été utilisée comme matériau de référence.

### I.1. CAS DES MATRICES

#### I.1.a. Propriétés d'élasticité

Les résultats expérimentaux des propriétés d'élasticité des matrices sont reportés dans le Tableau D-1.

Propriété	Colab	FCu	Cofer	BA	BA_II
Porosité (%)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
E <sub>US/MI-T</sub> (GPa)	<b>76</b>	<b>78</b>	<b>72</b>	<b>68</b>	<b>72</b>
G <sub>US/MI-T</sub> (GPa)	31	32	29	28	30
V <sub>US/MI-T</sub>	0,21	0,21	0,23	0,20	0,19
K <sub>US/MI-T</sub> (GPa)	44	45	44	38	39
E <sub>NI-FC</sub> (GPa)	<b>80</b>	<b>81</b>	-	<b>61</b>	-
E <sub>NI-CM</sub> (GPa)	<b>78</b>	<b>80</b>	<b>77</b>	<b>65</b>	<b>72</b>

US/MI-T : mesures ultrasonores en milieu infini en transmission

NI-FC : mesures par nano indentation avec une tête de forte charge (gamme = d'effort : 0-1000mN)

NI-CM : mesures par nano indentation avec une tête de charge moyenne (gamme = d'effort : 0-180mN)

Tableau D-1. Comparaison des valeurs expérimentales du module d'Young des matrices

Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont les méthodes ultrasonores en milieu infini, développées au laboratoire, et la nano indentation, munie d'une tête permettant d'appliquer soit une charge importante (de 0 à 1000 mN, CNES à Toulouse), soit une charge moyenne (de 0 à 180 mN, GEMPPM à l'INSA de Lyon). Les résultats de module d'Young et de coefficient de Poisson obtenus pour les 5 verres quasiment denses sont dans l'ensemble assez voisins. La nano indentation conduit à des valeurs expérimentales de module un peu plus élevées que la technique US. La dispersion des résultats est ici équivalente pour les 2 techniques (environ 2%).

#### I.1.b. Propriétés thermiques

Le Tableau D-2 récapitule les valeurs expérimentales de conductivité thermique, calculées à partir de la diffusivité thermique, de la masse volumique ainsi que de la chaleur spécifique (estimée à partir des valeurs thermodynamiques théoriques de chaque oxyde constitutif des verres). Comme pour les propriétés d'élasticité, les valeurs obtenues par flash laser sont très similaires pour les 5 verres. La dispersion des résultats est généralement

inférieure à 5%. La méthode mirage (laboratoire d'optique à l'ESPCI) a conduit au même ordre de grandeur de conductivité pour le verre FCu.

Propriété	Colab	FCu	Cofer	BA	BA_II
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	2520	2760	2570	2440	2310
Porosité (%)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	768	746	805	737	752
$a_{th}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) [FL]	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$\lambda_{FL}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>1,2</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>
$a_{th}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) [M]	-	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
$\lambda_M$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	-	<b>1,0</b>	-	-	-

FL : mesures de conductivité thermique par technique flash laser

M : mesures de conductivité thermique par méthode mirage

Tableau D-2. Comparaison des résultats expérimentaux de conductivité thermique des matrices

## **I.2. CAS DES INCLUSIONS**

### **I.2.a. Propriétés d'élasticité**

Les valeurs expérimentales du module d'Young et du coefficient de Poisson des inclusions sont reportées dans le Tableau D-3.

Propriété	AL23	B500	HOSO_85	TAB_AL (1,65 mm)	TAB_AL (70 $\mu$ m)	MgO_SM
Porosité (%)	1-2	1-2	3-5	5-10	<0,5	3-5
$E_{US/MI-T}$ (GPa)	<b>390</b>	-	-	-	-	-
$G_{US/MI-T}$ (GPa)	157	-	-	-	-	-
$\nu_{US/MI-T}$	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
$K_{US/MI-T}$ (GPa)	250	-	-	-	-	-
$\nu$	0,24*	0,24**	0,24**	0,24**	0,24**	0,25*
$E_{US/MI-R}$ (GPa)	<b>394</b>	<b>340</b>	<b>230</b>	<b>350</b>	-	<b>260</b>
$E_{NI-FC}$ (GPa)	<b>380</b>	<b>420</b>	<b>210</b>	-	-	-
$E_{NI-CM}$ (GPa)	<b>390</b>	-	<b>240</b>	<b>320</b>	<b>392</b>	-

US/MI-T : mesures ultrasonores en milieu infini en transmission

US/MI-R : mesures ultrasonores en milieu infini en réflexion

NI-FC : mesures par nano indentation avec une tête de forte charge (gamme = d'effort : 0-1000mN)

NI-CM : mesures par nano indentation avec une tête de charge moyenne (gamme = d'effort : 0-180mN)

\* valeur mesurée

\*\* hypothèse

Tableau D-3. Comparaison des résultats expérimentaux du module d'Young des inclusions

Pour l'alumine AL23, les résultats obtenus par les techniques ultrasonores en milieu infini (transmission et réflexion) et par nano indentation sont très proches. Le niveau d'échelle auquel sont effectuées les mesures est sans d'incidence : 390 GPa est en effet une valeur classique du module d'Young pour une alumine dense. En nano indentation, la dispersion des résultats est quand même beaucoup plus importante pour l'alumine AL23 (20%) que pour les verres (2%). En effet, dès lors que la pointe de l'indenteur rencontre un pore ou même un joint de grain (cf Figure B-1, p.25), des variations importantes de rigidité sont enregistrées.

Le coefficient de Poisson mesuré par technique US vaut 0,24. C'est cette valeur qui a été choisie de façon systématique pour déterminer le module de toutes les alumines par nano indentation.

En ce qui concerne les inclusions B500, qui possèdent a priori à peu près les mêmes caractéristiques microstructurales que l'alumine de référence, les valeurs locales sont assez différentes des valeurs macroscopiques (420 contre 340 GPa). Par mesures de masse volumique et observations des microstructures, on a constaté que les inclusions pouvaient présenter des porosités différentes. De plus, la quantité et la répartition de cette porosité peuvent varier, d'une part d'une inclusion à l'autre et, d'autre part, au sein même de celle-ci. La profondeur maximale des empreintes ne dépasse pas 1,3  $\mu\text{m}$  pour une charge de 180 mN et 5  $\mu\text{m}$  pour une charge de 1000 mN, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la taille moyenne des pores. Par manque de temps, les mesures de nano indentation, effectuées seulement sur 2 inclusions, n'ont pu être confirmées. Compte tenu de la forte dispersion des mesures locales, il aurait été souhaitable de tester un nombre d'échantillons plus important pour obtenir un résultat représentatif.

En résumé, les mesures ultrasonores ont été retenues comme étant les plus représentatives : les valeurs reportées dans le Tableau D-3 correspondent à une moyenne effectuée sur au moins 10 inclusions. Les mesures effectuées avec le nano indenteur ne sont qu'exploratoires et ne peuvent ainsi être considérées comme les plus pertinentes. Compte tenu des impuretés chimiques (cf Annexe n°1) et de la porosité, les valeurs de modules mesurées sur les inclusions HOSO\_85 semblent malgré tout cohérentes.

### **I.2.b. Propriétés thermiques**

Les conductivités thermiques des inclusions ont été déterminées par technique flash laser et méthode mirage (Tableau D-4).

<b>Propriété</b>	<b>AL23</b>	<b>B500</b>	<b>HOSO_85</b>	<b>TAB_AL</b>	<b>MgO_SM</b>
$\rho$ apparente ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	3970	3970	3390	3680	3410
<b>Porosité (%)</b>	1-2	1-2	3-5	5-10	3-5
$C_p$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	771	771	777	771	913
$a_{\text{th}}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) [Flash laser]	$1,10 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
$\lambda_{\text{FL}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	<b>34</b>	-	-	-	-
$a_{\text{th}}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) [Mirage]	$0,95 \cdot 10^{-5}$	-	$0,75 \cdot 10^{-5}$	-	-
$\lambda_{\text{M}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	<b>29</b>	-	<b>23</b>	-	-
$\lambda_{\text{LDP}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	<b>34</b>	<b>34</b>	<b>25</b>	<b>31</b>	-

FL : mesures de conductivité thermique par technique flash laser

M : mesures de conductivité thermique par méthode mirage

LDP : loi de dépendance à la porosité

Tableau D-4. Comparaison des résultats expérimentaux de conductivité thermique des inclusions

Les mesures de conductivité thermique par méthode flash laser nécessite de disposer d'échantillons sous forme de pastille d'au moins 8 mm de diamètre. Par conséquent, elles n'ont pu être effectuées sur l'ensemble des inclusions, dont la taille se situe entre 70  $\mu\text{m}$  et 1,65 mm). Pour l'alumine de référence, les résultats obtenus sont un peu inférieurs à ceux d'une alumine monocristalline ( $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Mise à part la présence de porosité, les joints de grain entraînent une diminution de la conductivité, d'autant plus importante que la taille de grains est faible :  $34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est une valeur acceptable pour une alumine pure et dense à grains fins.

Compte tenu des hétérogénéités importantes des échantillons, le même problème que pour les mesures par nano indentation se pose avec la méthode mirage : des fluctuations locales importantes des valeurs de diffusivité entraînent une forte dispersion des résultats (jusqu'à 30%). Pour estimer la conductivité thermique des inclusions B500, HOSO\_85 et TAB\_AL, une loi de décroissance linéaire en fonction de la porosité a finalement été utilisée :

$$\lambda = \lambda_0 \cdot (1 - P) \quad (\text{Eq. D-1})$$

en prenant pour  $\lambda_0$  la valeur de l'alumine de référence, soit  $34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### **I.3. VALEURS EXPERIMENTALES RETENUES POUR LA MODELISATION**

Les valeurs utilisées dans les modèles de prédiction analytiques et numériques sont reportées dans les Tableaux D-5 et D-6.

Propriété	Colab	FCu	Cofer	BA	BA_II
E (GPa)	76	78	72	68	72
$\nu$	0,21	0,21	0,23	0,20	0,19
$\alpha$ ( $\text{K}^{-1}$ ) [50-450°C]	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$11,6 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
$\lambda$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	1,4	1,4	1,2	1,1	1,2

Tableau D-5. Valeurs retenues pour les propriétés d'élasticité et thermiques des matrices

Propriété	AL23	B500	HOSO_85	TAB_AL (1,65 mm)	TAB_AL (70 $\mu\text{m}$ )	MgO_SM
E (GPa)	390	340	240	350	390	260
$\nu$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25
$\alpha$ ( $\text{K}^{-1}$ ) [50-450°C]	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$14,7 \cdot 10^{-6}$
$\lambda$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	34	34	25	31	34	41

Tableau D-6. Valeurs retenues pour les propriétés d'élasticité et thermiques des inclusions

En règle générale, l'obtention de mesures pertinentes exige d'effectuer des mesures sur un maximum d'échantillons pour obtenir une bonne représentativité du lot, mais également de croiser les résultats par plusieurs techniques expérimentales, opérant à des niveaux d'échelle différents.

## II. MATERIAUX BIPHASES

L'objectif principal de ce travail consiste à s'intéresser aux paramètres effectifs de matériaux modèles biphasés à inclusions solides. L'étude de l'impact de la porosité sur leurs propriétés présente également un intérêt dans le cas d'une densification incomplète de ceux-ci après élaboration. La confrontation entre les résultats expérimentaux, analytiques et numériques a donc été effectuée pour les 2 types de matériaux : poreux et à inclusions solides.

### II.1. RAPPEL DES SYSTEMES BIPHASES ETUDIES

Les caractéristiques des verres poreux sont reportés dans le Tableau D-7.

Matrice	Tailles des pores	Morphologie des pores	Taux de porosité
FCu	20 → 300 $\mu\text{m}$	sphéroïdale	0 → 45%

Tableau D-7. Caractéristiques des verres poreux

C'est le verre FCu qui a été choisi pour déterminer l'influence de la porosité sur les propriétés thermiques et d'élasticité parce qu'il entre dans la composition de la majorité systèmes biphasés, comme le montre le Tableau D-8. Les 6 systèmes verre/alumine présentés ont été étudiés dans le but d'évaluer l'effet de 3 paramètres (teneur en deuxième phase, taille et morphologie des particules) sur les propriétés mécaniques et thermiques globales.

Système	Matrice	Inclusions	Taille des inclusions	Morphologie des inclusions	Fraction volumique d'inclusions ( $v_p$ )	
$\Delta\alpha \approx 0$	1	Colab	B_500	500 $\mu\text{m}$	sphéroïdale	15, 30, 45
	2	FCu	B_500	500 $\mu\text{m}$	sphéroïdale	10, 20, 30, 40, 48, 55
	3	FCu	HOSO_85	1,41 mm	sphéroïdale	5, 7.5, 13, 20, 28, 35, 47, 55
	4	FCu	TAB_AL	70 $\mu\text{m}$	tabulaire	15, 30, 45, 60
	5	FCu	TAB_AL	1,65 mm	tabulaire	10, 20, 30, 40, 48, 55
	6	FCu	TAB_AL	0 → 1,65 mm	tabulaire	25, 50, 75, 85

Tableau D-8. Systèmes biphasés étudiés ( $\alpha_m - \alpha_p \approx 0$ )

### II.2. MODULE D'YOUNG

#### II.2.a. Matériaux poreux

La Figure D-1.a présente les valeurs du module d'Young obtenues par les 3 approches. On constate que les résultats de simulation 3D et le modèle analytique de Hashin & Shtrikman

suivent tous les deux des évolutions similaires, ce qui est également le cas pour les résultats expérimentaux et numériques 2D. Les courbes obtenues en simulation 2D suivent une loi de décroissance commune, qui peut être approchée par une fonction exponentielle de la forme  $E/E_0 = e^{-2.4.P}$ , quelle que soit la valeur du module initial  $E_0$  (Figure D-1.b).

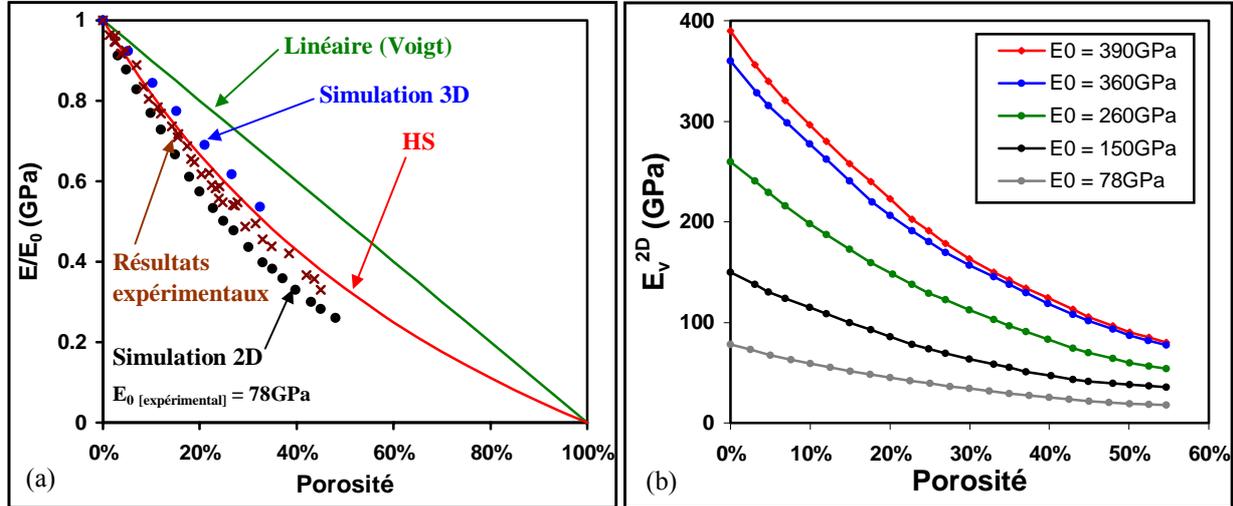
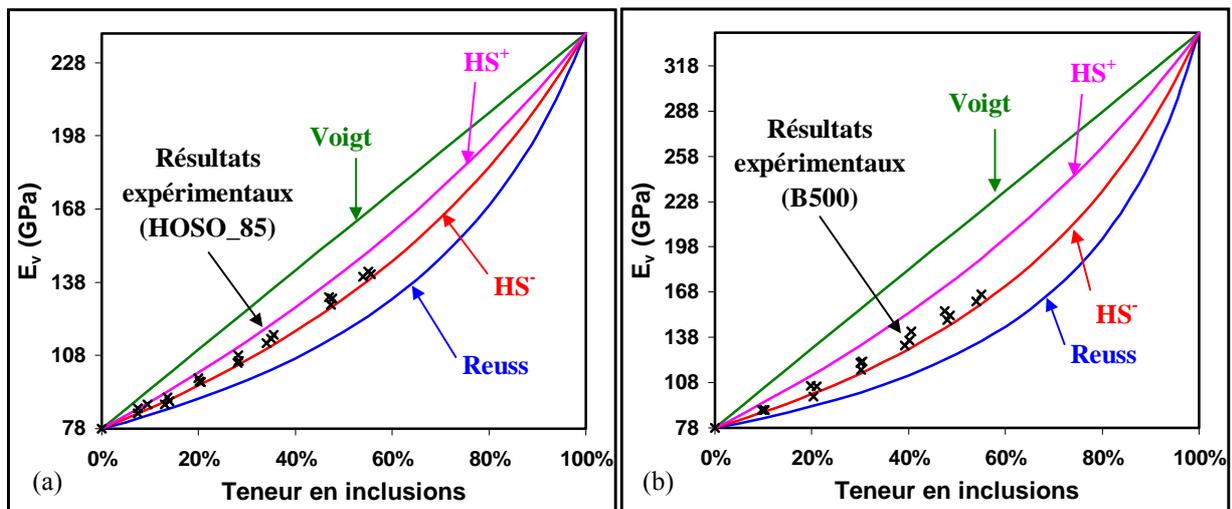


Figure D-1. (a) Comparaison des résultats expérimentaux, numériques et analytiques obtenus pour les verres poreux FCu, (b) Dépendance de  $E$  à la porosité en simulation numérique 2D

## II.2.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide

Les résultats expérimentaux du module d'Young sont reportés sur la Figure D-2. Pour les 4 systèmes présentés, les valeurs expérimentales se situent au voisinage de la borne basse du modèle de Hashin & Shtrikman, même pour des teneurs en deuxième phase élevées. Ces résultats sont en accord avec ceux classiquement obtenus pour des matériaux à renfort particulaire<sup>[1]</sup>.



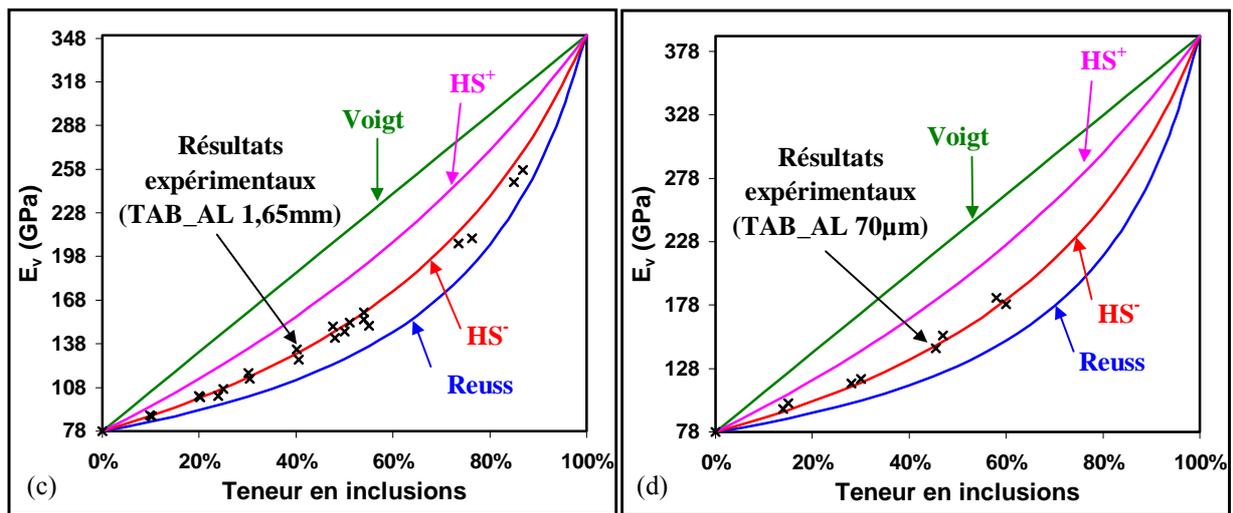


Figure D-2. Comparaison des résultats expérimentaux et des modèles analytiques de prédiction du module d'Young pour les systèmes FCu/HOSO\_85 (a), FCu/B500 (b) et FCu/TAB\_AL (c) et (d)

Il semblerait également que la taille des particules soit sans influence. Les échantillons contenant des inclusions d'alumine tabulaire présentent cependant un module d'Young effectif légèrement inférieur. Ceci est peut être dû à la présence de quelques fissures, apparues lors du refroidissement du matériau après frittage, et engendrées par l'anisotropie de dilatation des agrégats d'alumine tabulaire.

La Figure D-3 montre les résultats 2D et 3D de module d'Young obtenus en simulation numérique.

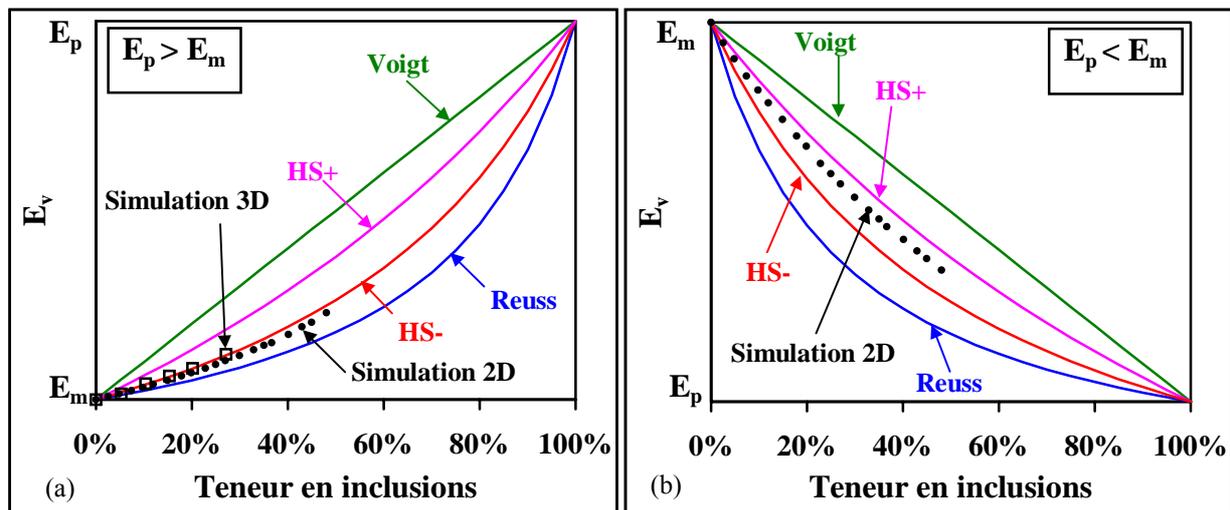


Figure D-3. Comparaison des valeurs numériques et analytiques pour le module d'Young

En 2 dimensions, la dispersion des valeurs n'excède pas 1,5%. Dans le cas où les propriétés d'élasticité de la matrice sont inférieures à celles de la deuxième phase (Figure D-3.a), les valeurs 2D suivent la borne inférieure du modèle de Hashin & Shtrikman,

et la borne supérieure dans la configuration opposée (Figure D-3.b). Ces résultats, quasiment indépendants des valeurs de coefficient de Poisson de chacune des 2 phases, sont en accord avec la théorie de l'assemblage des sphères composites de Hashin. Quant aux résultats de simulation numérique 3D, ils concordent parfaitement avec le modèle de prédiction de Hashin & Shtrikman.

Comme dans le cas des matériaux poreux, les résultats numériques 2D restent systématiquement inférieurs aux prédictions de Hashin & Shtrikman. La Figure D-4 représente l'écart relatif  $(E_{HS^-} - E_{SIM}^{2D})/E_{HS^-}$  en fonction de la teneur en inclusions et pour des rapports  $E_p/E_m$  variant de 3 à 40. Cet écart augmente avec la fraction volumique d'inclusions. Il est plus marqué dans le cas où les propriétés des inclusions sont plus faibles que celles de la matrice et peut atteindre 24% dans le cas extrême  $E_p/E_m = 40$  et  $v_p = 50\%$  (Figure D-4a). Pour les systèmes verre/alumine étudiés (rapport  $E_p/E_m$  voisin de 5), les résultats de simulation 2D restent proches du modèle analytique de prédiction.

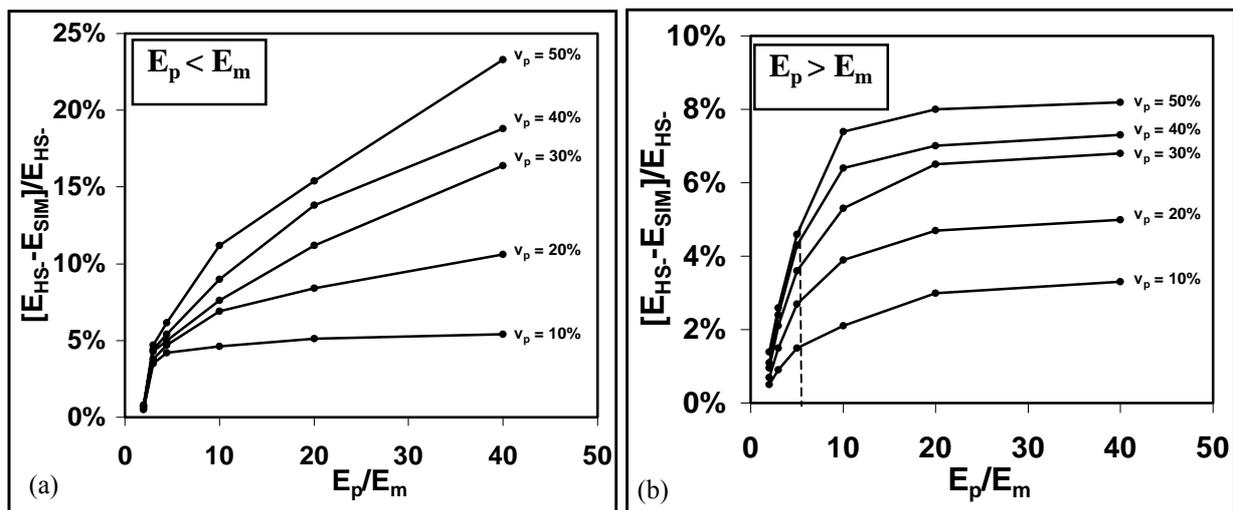


Figure D-4. Écarts entre les modules d'Young calculés à partir du modèle de prédiction de Hashin & Shtrikman et les résultats de simulation numérique 2D

## **II.3. COEFFICIENT DE POISSON**

### **II.3.a. Matériaux poreux**

La dépendance du coefficient de Poisson à la porosité du verre FCu est représentée sur la (Figure D-5.a). On constate que  $\nu$  reste constant, ce qui est en accord avec les prédictions analytiques. En revanche, la simulation numérique 2D prévoit une croissance quasi linéaire. La Figure D-5.b montre l'évolution du coefficient de Poisson, calculé numériquement à partir de coupes 2D poreuses : quelle que soit la valeur initiale  $\nu_0$ , l'extrapolation des résultats

simulés le ferait tendre vers une valeur supérieure à 0,5 pour des taux de porosité inférieurs à 100%!

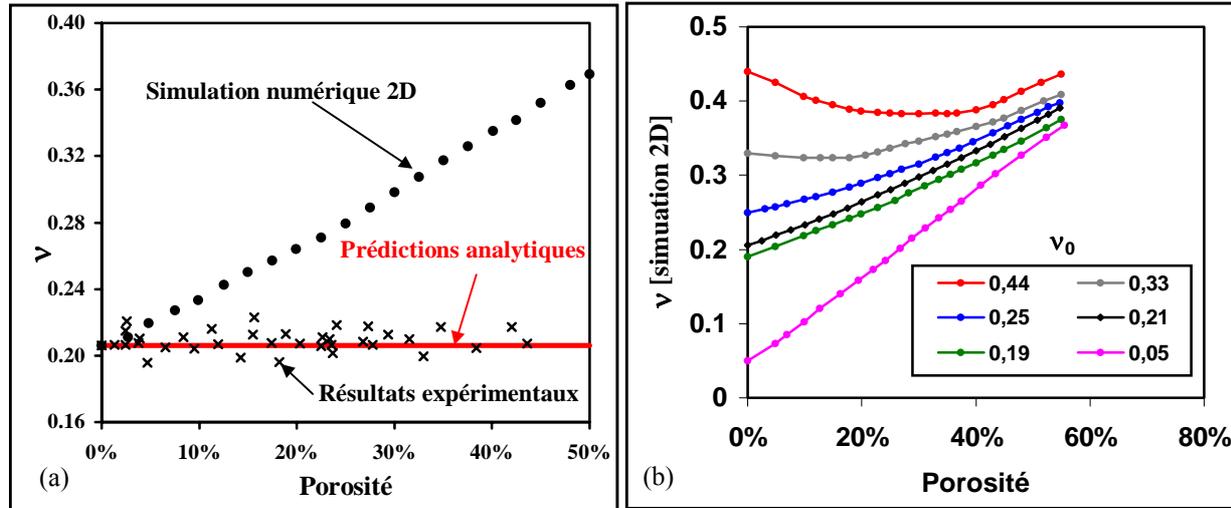


Figure D-5. Coefficient de Poisson des verres poreux

Roberts<sup>[2]</sup> a obtenu en simulation numérique en 3D une convergence de  $\nu$  vers 0,22 à 100% de porosité en considérant n'importe quelle valeur de  $\nu_0$  comprise entre 0 et 0,4. Nos investigations en simulation 2D conduisent à des accroissements sans commune mesure avec ces résultats. Le coefficient de Poisson a pourtant été évalué directement à partir de critères physiques : allongement dans la direction de l'effort et contraction latérale de l'éprouvette. Par manque de temps, la simulation numérique tridimensionnelle n'a pas été mise en œuvre pour la détermination de ce paramètre.

Les valeurs contradictoires obtenues nous incitent également à nous interroger sur la méthode de détermination des valeurs expérimentales :  $\nu$  est déduit indirectement de  $E$  et  $G$ , eux-mêmes issus des vitesses longitudinales et transversales. Expérimentalement, certains auteurs<sup>[3],[4]</sup> ont même remarqué une diminution sensible de  $\nu$  quand la porosité du matériau augmente. La géométrie et la répartition des pores a vraisemblablement une forte incidence sur les valeurs expérimentales.

A ce jour, ces comportements obtenus en simulation numérique ne peuvent être validés à cause d'un manque de données expérimentales.

### **II.3.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide**

La Figure D-6 montre l'évolution du coefficient de Poisson mesuré sur les nuances F\_Cu/B500, ainsi que les prédictions analytique et numérique correspondantes. La courbe expérimentale rejoint progressivement le modèle de Reuss quand la teneur en inclusions

d'alumine augmente. Les résultats de simulation numérique 2D prévoient une augmentation du coefficient de Poisson, comprise entre les 2 bornes du modèle de Hashin & Shtrikman. Il faut tout de même rappeler que Ravichandran<sup>[1]</sup> a étendu ces bornes au cas de  $\nu$ , mais que Hashin<sup>[5]</sup> émet des réserves quant à la validité de cette démarche. De plus, la valeur du coefficient de Poisson des inclusions ( $\nu_m = 0,24$ ) peut être remise en question puisqu'elle ne résulte pas d'une mesure directe, mais d'une hypothèse (valeur mesurée pour l'alumine de référence).

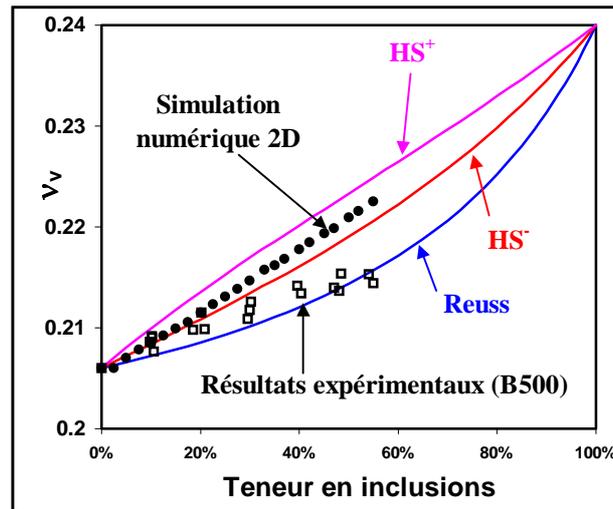


Figure D-6. Coefficient de Poisson des matériaux biphasés à inclusions solides

## II.4. COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE

### II.4.a. Matériaux poreux

La Figure D-7 montre que le coefficient de dilatation thermique est quasiment indépendant de la porosité.

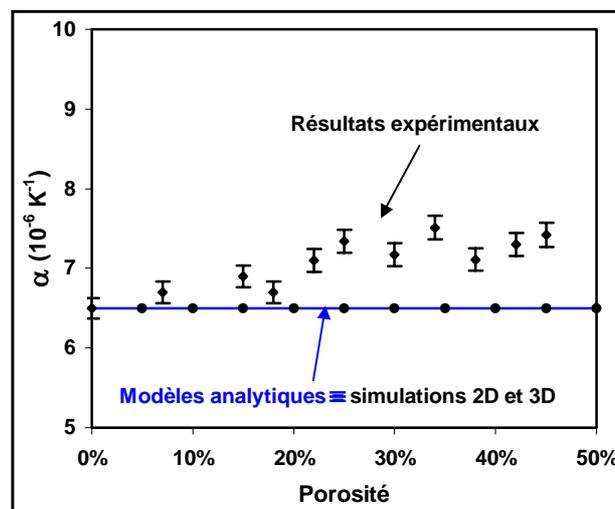


Figure D-7. Influence de la porosité sur le coefficient de dilatation thermique des verres poreux

Expérimentalement, on constate cependant une croissance monotone de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 0 et 45% de porosité. Ces résultats sont à première vue un peu surprenants, compte tenu du fait que le coefficient de dilatation thermique est la seule propriété indépendante de la porosité. Une légère modification de composition chimique du verre liée au procédé de fabrication en est peut être à l'origine : il est probable que le départ d'une faible quantité d'oxyde de bore, composé à caractère volatil, soit favorisé dans le cas où le réseau poreux est important. Ceci pourrait entraîner une augmentation générale de la dilatation du verre. Il faut toutefois relativiser cette croissance compte tenu du fait qu'elle reste relativement faible.

### **II.4.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide**

En ce qui concerne les matériaux à inclusions solides dont les coefficients de dilatation thermique des deux phases sont voisins (nuances TAB\_AL), les résultats expérimentaux et les prédictions analytiques sont quasiment confondus (Figure D-8).

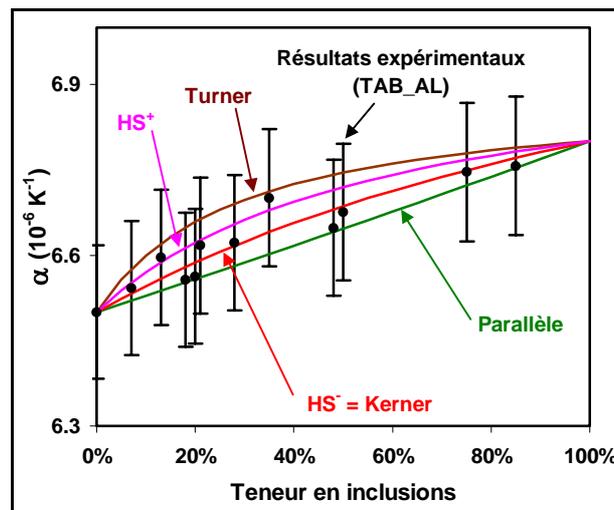


Figure D-8. Coefficient de dilatation thermique pour les systèmes FCu/TAB\_AL

Les propriétés d'élasticité de chacune des phases interviennent sur le coefficient de dilatation global d'un matériau biphasé. Afin d'appréhender leur influence, les résultats de simulation numérique 2D ont été confrontés aux modèles analytiques courants dans les 4 situations représentées en Figure D-9. Lorsque  $E_m = E_p$ , toutes les prédictions convergent vers le modèle d'assemblage en parallèle des 2 phases. D'une manière générale, les résultats de simulation numérique 2D sont invariablement très proches du modèle de Kerner<sup>[6]</sup> : ils se situent légèrement en dessous lorsque  $\alpha_m < \alpha_p$  et un peu au dessus pour  $\alpha_m > \alpha_p$ , avec un écart

toujours inférieur à 2%. On peut également remarquer que la prédiction numérique 3D correspond exactement au modèle de Kerner (Figure D-9.a).

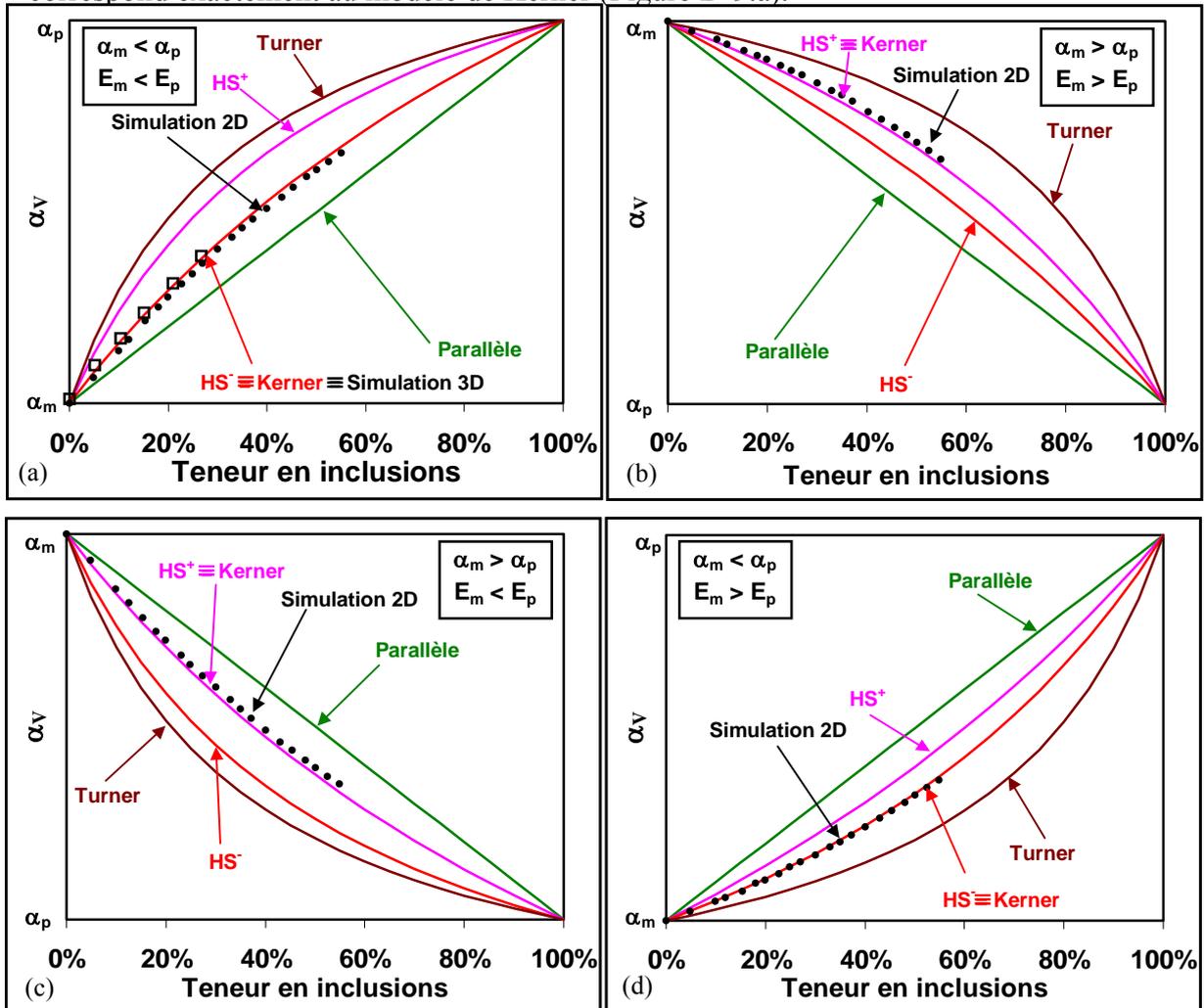


Figure D-9. Comparaison des valeurs analytiques et numériques du coefficient de dilatation thermique

Les résultats expérimentaux de  $\alpha$  obtenus pour des systèmes dont les phases présentent des coefficients de dilatation différents sont décrits dans la Partie E.

## **II.5. CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE**

### **II.5.a. Matériaux poreux**

Les valeurs de conductivité thermique mesurées pour les verres poreux sont reportées sur la Figure D-10. La conductivité thermique des pores est supposée égale à  $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{air}} [25^\circ\text{C}]^{[7]}$ ) et cette valeur a été introduite dans les modèles analytiques. Les résultats expérimentaux se situent au voisinage des modèles de Maxwell<sup>[8]</sup> et de Rayleigh<sup>[9]</sup>, dont les prédictions respectives correspondent exactement aux résultats de simulations 3D et 2D.

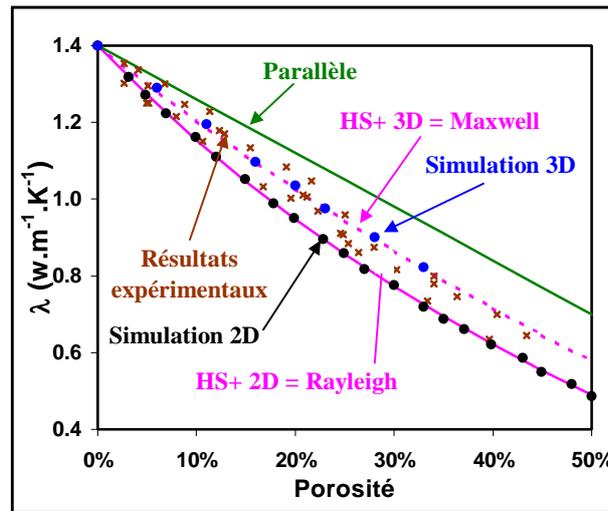


Figure D-10. Conductivité thermique des verres poreux

### **II.5.b. Matériaux à phase inclusionnaire solide**

En ce qui concerne les résultats expérimentaux obtenus pour les matériaux biphasés à inclusions solides (Figure D-11), ils se trouvent également à proximité des modèles de Maxwell et de Rayleigh, même pour des teneurs importantes en deuxième phase.

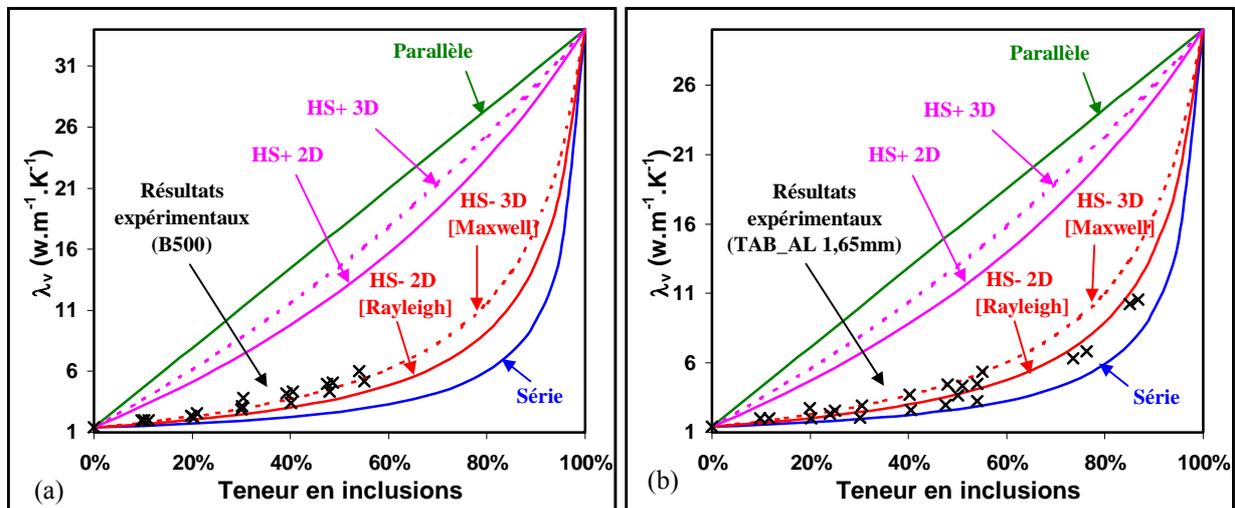


Figure D-11. Conductivité thermique des matériaux biphasés à inclusions solides F\_Cu/B500 (a),  
F\_Cu/TAB\_AL (b)

Le nombre de contacts entre particules, qui augmente lorsque la teneur croît, est insuffisant pour permettre l'observation d'un effet de percolation des inclusions d'alumine, plus conductrices que la matrice. De la même façon que pour le module d'Young, il

semblerait que la forme tabulaire conduise à des valeurs de conductivité plus basses que celles obtenues dans le cas d'inclusions sphériques.

Comme le montre la Figure E-12, les résultats de simulation 2D restent toujours inférieurs au modèle de Rayleigh (écart systématiquement inférieur à 1,5%).

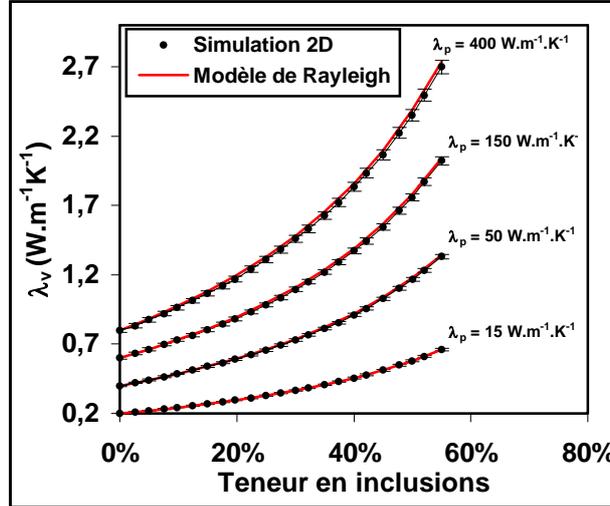


Figure E-12. Comparaison des résultats de simulation 2D avec le modèle de Rayleigh

### III. DISCUSSION

#### III.1. REPRESENTATIVITE DES COUPES 2D

La simulation numérique a montré une sous-estimation systématique des valeurs 2D par rapport à celles obtenues en 3D, plus importante en élasticité qu'en thermique. L'origine de cette sous-estimation peut être attribuée aux relations existant entre les différents paramètres. Thorpe<sup>[11]</sup> a pour cela proposé de nouvelles relations pour les propriétés d'élasticité d'un matériau isotrope en 2 dimensions. Seul le module de cisaillement  $G$  reste inchangé quelle que soit la dimension de l'espace considéré (Tableau D-9).

3D	Relations 2D-3D	2D
	$G_{3D} = G_{2D} = G : G_{3D/2D} = \frac{E_{3D/2D}}{2(1 + \nu_{3D/2D})}$	
$E_{3D} = \frac{9K_{3D}G}{3K_{3D} + G}$	$E_{2D} = \frac{E_{3D}}{1 - \nu_{3D}^2}$	$E_{2D} = \frac{4K_{2D}G_{2D}}{K_{2D} + G_{2D}}$
$\nu_{3D} = \frac{3K_{3D} - 2G}{6K_{3D} + 2G}$	$\nu_{2D} = \frac{\nu_{3D}}{1 - \nu_{3D}}$	$\nu_{2D} = \frac{K_{2D} - G}{K_{2D} + G}$
$K_{3D} = \frac{E_{3D}}{3(1 - 2\nu_{3D})}$	$K_{2D} = K_{3D} + G/3$	$K_{2D} = \frac{E_{2D}}{2(1 - \nu_{2D})}$

Tableau D-9. Relations 2D/3D entre les constantes d'élasticité établies par Thorpe<sup>[11]</sup>

Elles ont été calculées à partir de la loi générale de Hooke dans l'hypothèse de déformations planes. En contraintes planes, les expressions en 2D et 3D sont similaires et les relations entre les différents paramètres correspondent à celles habituellement rencontrées en élasticité linéaire (Partie A). Toutefois, l'application numérique de ces relations originales ne conduit pas à des résultats très probants.

Une coupe 2D contenant des sections circulaires est aussi bien représentative d'un parallélépipède contenant un ensemble de sphères disposées aléatoirement dans l'espace que du même parallélépipède contenant des cylindres parallèles et de diamètres différents. Afin de lever l'ambiguïté sur la représentativité de ces coupes, le module d'Young effectif d'architectures 3D contenant d'une part des cylindres et, d'autre part, des sphères, a été calculé par simulation numérique (Figure D-13).

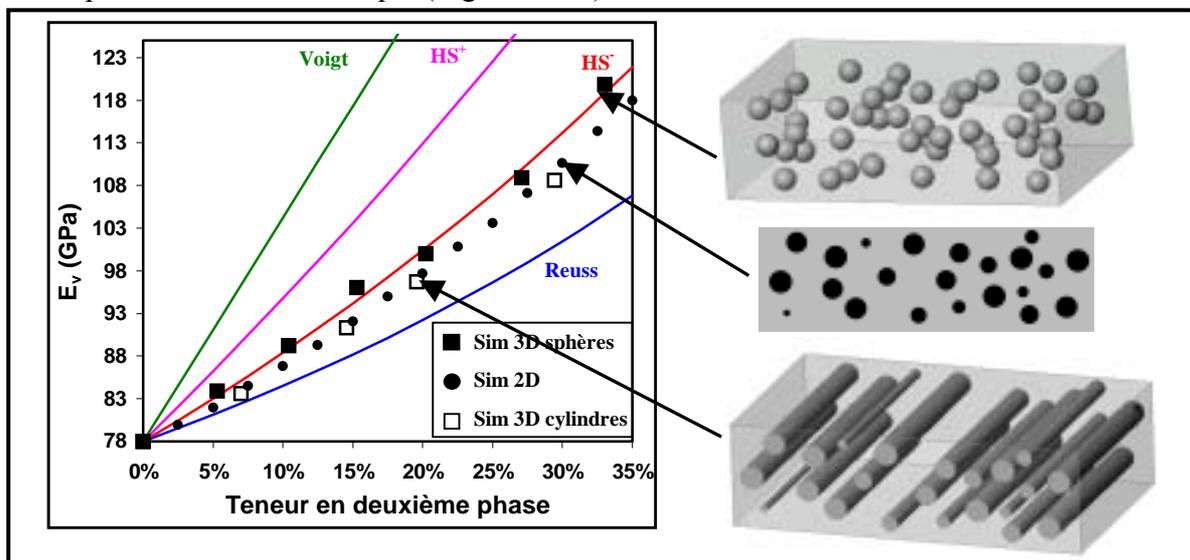


Figure D-13. Comparaison des résultats numériques du module d'Young obtenus à partir d'architectures 3D (parallélépipède contenant soit un ensemble de sphères disposées aléatoirement, soit des cylindres parallèles) et d'une coupe 2D

Le module d'Young effectif du matériau composite fibreux unidirectionnel correspond exactement à celui obtenu à partir de la coupe plane. Comme déjà mentionné, la structure 3D poreuse conduit quant à elle à un résultat équivalent à la prédiction de Hashin & Shtrikman.

### **III.2. MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DE PERCOLATION EN SIMULATION THERMIQUE 3D**

Comme le montre la Figure D-14, la simulation numérique 3D de la conductivité thermique a été effectuée sur des architectures élémentaires (1 seule inclusion) ainsi que sur des architectures plus élaborées (14 inclusions minimum).

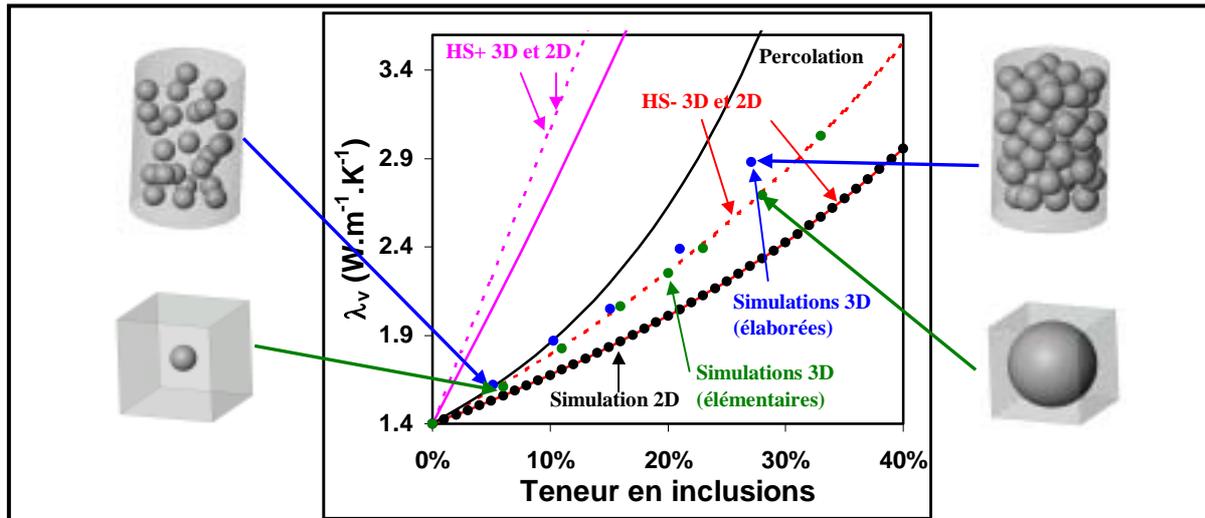


Figure D-14. Mise en évidence d'un effet de percolation en simulation numérique 3D\*

Dans le cas d'une seule sphère, les résultats suivent parfaitement la borne inférieure du modèle de Hashin & Shtrikman (ou le modèle de Maxwell), ce qui est conforme aux hypothèses de base qui stipulent que les interactions entre phases sont négligées. En revanche, un petit effet de percolation est observé pour les architectures 3D à teneurs importantes contenant plusieurs sphères : les échanges thermiques sont alors plus élevés du fait de la proximité des inclusions les unes des autres. Cette évolution reste cependant assez éloignée du modèle théorique de percolation d'un milieu effectif proposé par Landauer<sup>[10]</sup>. En élasticité, la simulation numérique de ces mêmes architectures n'a pas conduit à des effets similaires.

## IV. CONCLUSION

Sur les 3 approches utilisées, l'expérimentation reste incontestablement l'outil incontournable. Une multiplication des expériences est en général nécessaire à l'obtention de comportements fiables et représentatifs de la réalité du matériau. De plus, le fait de croiser au maximum les techniques et d'opérer à différentes échelles permet de mieux appréhender chacun des paramètres.

Quelle que soit la technique expérimentale utilisée, les propriétés des matrices denses étudiées ont été relativement bien caractérisées, compte tenu de l'absence de porosité et de la forme parallélépipédique des échantillons. La principale difficulté a été d'obtenir des mesures pertinentes des propriétés macroscopiques des inclusions, dont le taux de porosité et la répartition varient de l'une à l'autre. Une solution consiste, d'une part à choisir une technique expérimentale opérant à un niveau d'échelle adapté à la taille des pores et, d'autre part, à caractériser un maximum d'inclusions pour obtenir des valeurs représentatives du lot dont elles sont issues. Pour l'ensemble des matériaux biphasés étudiés, contenant des constituants à coefficients de dilatation thermique voisins, les propriétés effectives mesurées se situent à proximité de la borne inférieure du modèle de Hashin & Shtrikman. Quelle que soit la teneur, le nombre de contacts entre les particules d'alumine semble insuffisant pour qu'un effet de percolation puisse être observé. La taille moyenne des inclusions étudiées (entre 70  $\mu\text{m}$  et 1,65 mm) ne semble pas affecter les résultats. En revanche, les valeurs expérimentales de conductivité thermique et de module d'Young sont légèrement inférieures pour les matériaux contenant des alumines tabulaires. Outre l'aspect morphologique, la présence de quelques fissures, résultant vraisemblablement de l'anisotropie dilatométrique de l'alumine tabulaire, en est peut être à l'origine. L'incertitude majeure vient de la dépendance du coefficient de Poisson à la porosité : les mesures ultrasonores effectuées sur les verres à porosité sphérique isolée ont montré qu'il reste constant, conformément aux lois analytiques, alors que les résultats de simulation numérique 2D prévoient, de façon surprenante, une augmentation importante. Il semblerait que la forme des pores conditionne étroitement les valeurs mesurées (augmentation, évolution constante ou diminution de  $\nu$  quand la porosité croît).

D'une manière générale, les résultats de simulation 2D sont inférieurs à ceux obtenus sur les architectures tridimensionnelles. Les écarts, plus importants en élasticité qu'en thermique,

restent néanmoins acceptables : pour des systèmes modèles verre/alumine, les variations relatives atteignent au maximum 8% pour le module d'Young et la conductivité thermique contre 2% pour le coefficient de dilatation.

En conclusion de cette étude, l'utilité de la simulation numérique peut paraître discutable, étant donné qu'elle conduit à des résultats comparables aux modèles analytiques : la prédiction du comportement thermoélastique de matériaux biphasés peut être mise en œuvre en se limitant uniquement à un tableur interactif, regroupant les modèles les plus pertinents (Annexe n°5). Un de ses intérêts réside pourtant dans la possibilité d'accéder rapidement au comportement effectif d'un matériau multiphasé, contenant des inclusions de morphologies et de tailles différentes les unes des autres. Contrairement aux modèles analytiques, inadaptés au traitement de ce genre de problèmes, la simulation numérique peut être mise en œuvre sans difficulté supplémentaire par rapport à un simple modèle numérique biphasé.

Un autre avantage est que des phénomènes physiques comme la percolation en thermique peuvent être mis en évidence grâce à une étude en 3 dimensions. De plus, la morphologie réelle des phases, aussi complexe soit elle, peut être reproduite de manière très fidèle, ce qui offre des possibilités importantes en termes de prédiction de comportement.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PARTIE D**

- [1] **K. S. Ravichandran**, "Elastic Properties of Two-Phase Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.77, N°5, p.1178-1184, 1994
- [2] **A. P. Roberts, E. J. Garboczi**, "Elastic Properties of Model Porous Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.83, N°12, p.3041-3048, 2000
- [3] **J. C. Glandus**, "Rupture Fragile et Résistance aux Chocs Thermiques de Céramiques à usage mécanique", *Thèse*, Université de Limoges, 1981
- [4] **M. Asmani, C.Kermel, A. Leriche, M. Ourak**, "Influence of Porosity on Young's Modulus and Poisson's Ratio in Alumina Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol.21, p.1081-86, 2001
- [5] **Z. Hashin**, "Analysis of Composite Materials-A Survey", *J. Appl. Mech.*, vol.50, p.481-505, 1983
- [6] **E. H. Kerner**, "The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Materials", *Proc. Phys. Soc. D*, vol.B69, p.808-13, 1956
- [7] **J. F. Scaccadura**, "Initiation aux Transferts Thermiques", *Ed. Tec. & Doc. 2000*, 1980
- [8] **J. C. Maxwell**, "Treatise on Electricity and Magnetism", *1st Ed.*, Clarendon Press, Oxford, 1873
- [9] **Lord Rayleigh**, "On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium", *Phil. Mag.*, vol.34, p.481-502, 1892
- [10] **R. Landauer**, "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures", *J. Appl. Phys.*, vol.23, N°7, p.779-784, 1952
- [11] **M. F. Thorpe, I. Jasiuk**, "New Results in the Theory of Elasticity for Two-Dimensional Composites", *Proc. R. Soc.*, vol.A438, p.531-544, 1992

## Partie E : Du matériau modèle au produit réfractaire industriel

Les modèles analytiques et numériques dont les prédictions ont été comparées précédemment aux résultats expérimentaux ne sont valables que dans le cas d'interfaces parfaites entre la matrice et les inclusions. Grâce à des coefficients de dilatation voisins pour chacune de leurs phases, les matériaux étudiés jusqu'à maintenant ont rempli cette condition. Mais lorsqu'un différentiel de dilatation important existe entre les deux constituants, des contraintes d'origine thermique se développent au cours de l'élaboration, conduisant à température ambiante à un état microstructural caractéristique d'un matériau endommagé (présence de décohésions et/ou de microfissures). Les propriétés élastiques et thermiques se trouvent diminuées à température ambiante et sont susceptibles d'évoluer avec une augmentation de la température. En effet, comme elles sont fonctions de la structure atomique du matériau (propriétés intrinsèques), toute modification locale d'ordre structural (dilatation du réseau, changement de microstructure) a une incidence directe sur leurs valeurs.

Dans cette partie, la première étape consiste à déterminer le comportement individuel de chaque constituant en fonction de la température. Ces évolutions expérimentales permettent ensuite d'alimenter le modèle de prédiction de Hashin & Shtrikman. Les comportements expérimentaux des matériaux biphasés non endommagés, puis endommagés, sont alors comparés à cette évolution prédictive.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés thermomécaniques à caractère extrinsèque des matériaux biphasés (résistance à la rupture et aux chocs thermiques). Elles ont été étudiées en simulation numérique, puis expérimentalement sur des systèmes verre/alumine dont les constituants présentent des coefficients de dilatation voisins, ainsi que sur des verres poreux.

# I. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT DES MATERIAUX BIPHASES

## I.1. PROPRIETES D'ELASTICITE

### I.1.a. Cas des constituants

De manière générale, l'élévation de température d'un matériau de structure atomique stable provoque un affaiblissement des liaisons interatomiques. Une décroissance régulière et réversible du module d'Young expérimental est ainsi souvent observée. La Figure E-1 représente l'évolution de E et de la dilatation des inclusions d'alumine et de magnésie et des matrices vitreuses BA, Colab et Cofer en fonction de la température (cf Annexe n°6-1 pour les matrice FCu et BA\_II).

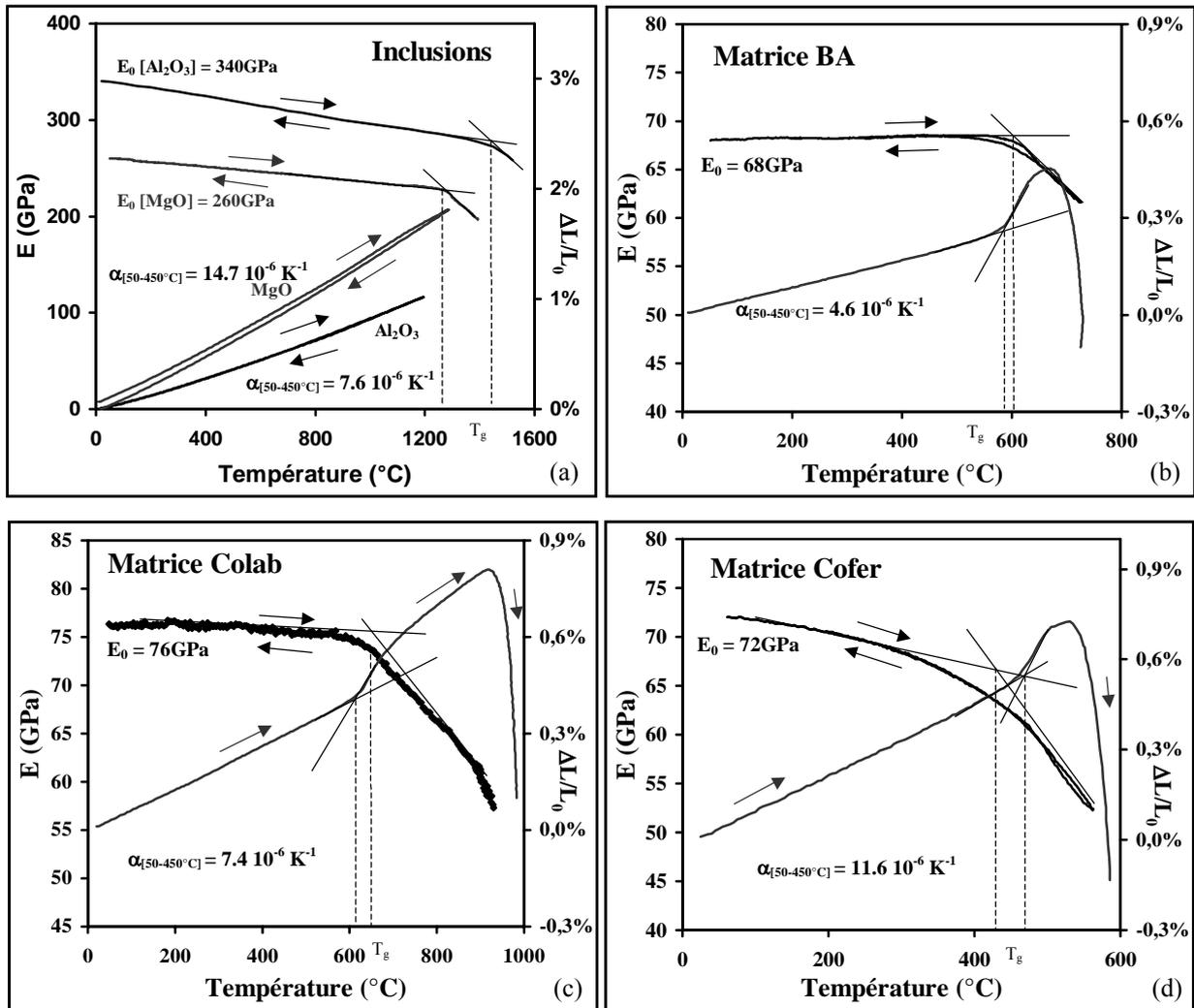


Figure E-1. Evolution du module d'Young et de la dilatation des constituants sous air

en fonction de la température [  $\dot{\theta} = 5^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$  ]

Pour l'ensemble des constituants, une faible décroissance de  $E$  est constatée lorsque la température augmente et cette tendance est réversible au refroidissement. Ce comportement est caractéristique des céramiques massives à grains fins et des produits vitreux pour des températures raisonnables. Watchman<sup>[1]</sup> a ainsi établi une loi de décroissance quasi linéaire avec la température :

$$E(T) = E_0 - BT e^{-\frac{T}{T_0}} \quad (\text{Eq. E-1})$$

Sur la Figure E-1.a, la chute brutale du module de la magnésie est plus significative que celle de l'alumine et intervient à une température inférieure, ce qui est caractéristique de sa moins bonne réflectivité, liée à la présence d'impuretés. Contrairement aux autres verres, la matrice Cofer présente une décroissance monotone sans rupture de pente marquée, d'où la difficulté de déterminer précisément sa température de transition vitreuse.

En ce qui concerne la dépendance du coefficient de Poisson à la température, Soga<sup>[2]</sup> et Sakaguchi<sup>[3]</sup> ont obtenu expérimentalement une légère augmentation, quasiment constante, pour l'alumine et la magnésie (accroissements respectifs de 0.23 à 0.24 et 0.185 à 0.205, entre 20 et 800°C). Dans le cas de verres azotés, Lemerrier<sup>[4]</sup> a par ailleurs constaté que le coefficient de Poisson était sensiblement constant en fonction de la température, même au delà de la température de transition vitreuse.

En supposant donc que  $\nu$  est un paramètre indépendant de la température, les modules de cisaillement et de compressibilité de chaque constituant ont été déduits du module d'Young à l'aide des relations suivantes :

$$G(T) = \frac{E(T)}{2(1+\nu)} \quad (\text{Eq. E-2})$$

$$K(T) = \frac{E(T)}{3(1-2\nu)} \quad (\text{Eq. E-3})$$

### **I.1.b. Coefficients de dilatation voisins pour les 2 phases**

Les résultats de la partie D ont montré que les modules d'élasticité expérimentaux des matériaux modèles dont les deux phases présentent des coefficients de dilatation voisins, sont relativement proches de la borne basse du modèle de Hashin & Shtrikman ( $HS^-$ ). Connaissant les évolutions expérimentales des modules de chaque constituant en fonction de la température [ $G_m(T)$ ,  $G_p(T)$ ,  $K_m(T)$  et  $K_p(T)$  d'après les Eq. E-2 et E-3], ce modèle est susceptible de prédire le comportement effectif du matériau biphasé sur le domaine de température correspondant. Le module d'Young  $E_{HS^-}$  a ainsi été déterminé en utilisant l'Eq C-27. Cette prédiction peut ainsi être confrontée aux valeurs expérimentales directement obtenues sur le matériau biphasé.

L'évolution du module d'Young des matériaux biphasés à matrice Colab et inclusions B\_500 [ $\Delta\alpha = -0.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $v_p = 15, 30 \text{ et } 45\%$ ] a été suivie en fonction de la température par propagation d'ondes ultrasonores (Figure E-2). La vitesse de montée en température est de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour l'ensemble des échantillons caractérisés, les mesures ayant été effectuées sous air. Dans le cas où  $\alpha_m - \alpha_p \approx 0$ , les matériaux biphasés ont un comportement en température réversible caractéristique de l'absence d'évolution microstructurale au cours du cycle thermique. Pour les trois teneurs étudiées, l'allure du modèle HS<sup>-</sup> est relativement bien corrélée à celle des courbes expérimentales.

A température ambiante, un écart avec les valeurs du module d'Young mesurées en mode milieu infini a été systématiquement constaté, les valeurs expérimentales mesurées en mode barre longue étant généralement inférieures de 2 à 5 GPa.

On peut également remarquer que, quelle que soit la teneur en deuxième phase, la température de transition vitreuse varie peu. Pour une teneur très élevée en inclusions (85% vol.),  $T_g$  n'est pratiquement pas perceptible (cf Annexe n°6-2.a) : le matériau a tendance à présenter un comportement mixte pour lequel celui de l'alumine domine au détriment de celui du verre.

### **I.1.c. Coefficients de dilatation différents pour les 2 phases**

- ***Développement de contraintes en cours d'élaboration***

L'introduction de particules sphériques dans une matrice de natures chimique et physique différentes entraîne, de sa température d'élaboration jusqu'au refroidissement, l'apparition de contraintes d'origine thermique. Ces contraintes résiduelles intéressent l'intégralité du solide. Elles dépendent des propriétés d'élasticité ainsi que du coefficient de dilatation thermique des deux phases. Dans le cas d'une inclusion sphérique noyée dans une matrice isotrope infinie, la

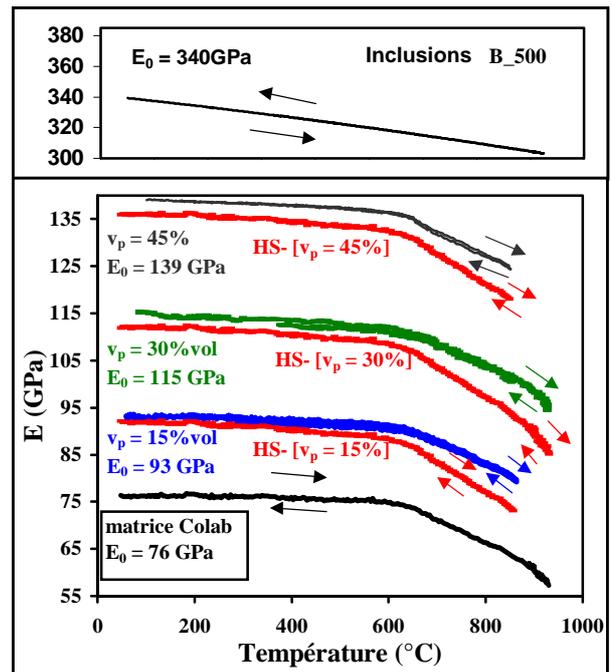


Figure E-2. Comparaison des modules d'Young prédictifs (borne inférieure du modèle de HS<sup>-</sup>) et expérimentaux ( $\Delta\alpha \approx 0$ )

pression hydrostatique à l'interface inclusion/matrice engendrée par une variation de température a pour expression<sup>[5]</sup> :

$$p = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}} \quad (\text{Eq. E-4})$$

où  $\Delta T$  représente l'intervalle de température (lors du refroidissement) au delà duquel la plasticité de la matrice n'est plus suffisante pour accommoder cette pression (typiquement de  $T_g$  à la température d'apparition d'endommagement significatif dans le matériau si la matrice est un verre). Les contraintes radiales et orthoradiales augmentent quand la distance par rapport au centre de l'inclusion (O) diminue et atteignent une valeur maximale en O. A l'interface entre la matrice et l'inclusion, elles s'écrivent alors respectivement :

$$\sigma_{\text{rad}} = -p \quad (\text{Eq. E-5})$$

$$\sigma_{\text{orth}} = \frac{p}{2} \quad (\text{Eq. E-6})$$

En fonction du différentiel de dilatation existant entre la matrice et les inclusions ( $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$ ), les trois configurations microstructurales envisageables sont schématisées sur la Figure E-3.

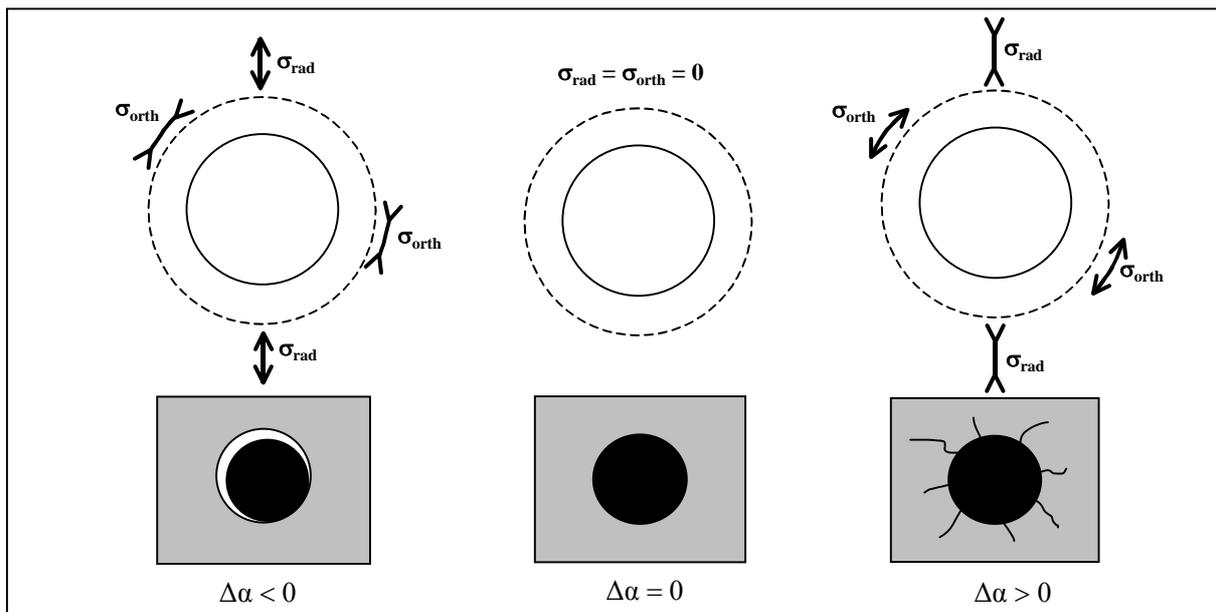


Figure E-3. Contraintes résiduelles développées au cours du refroidissement d'un matériau à renfort particulaire

Dans le cas d'un accord de dilatation parfait, aucune contrainte n'apparaît puisque la matrice et l'inclusion se contractent de la même quantité au refroidissement depuis la température de frittage. En revanche, un désaccord dilatométrique peut conduire à un endommagement du matériau caractérisé par l'apparition de microcavités ou de microfissures<sup>[6]</sup>. Lorsque  $\Delta\alpha < 0$ , la contraction de la matrice est inférieure à celle de la particule. Entraînée par cette dernière (si l'interface est supposée cohésive au début du

refroidissement), la matrice est progressivement sollicitée en traction radiale et en compression orthoradiale. L'intensité de la contrainte de traction peut conduire à une décohésion interfaciale partielle ou totale. Enfin, une contraction de la matrice plus élevée que celles des inclusions ( $\Delta\alpha > 0$ ) soumet la matrice à des contraintes de traction orthoradiale et de compression radiale, l'inclusion étant en compression. Lorsque la matrice n'est plus capable d'accommoder la déformation, on peut s'attendre à ce que la contrainte orthoradiale exercée atteigne une valeur critique et initie des microfissures radiales. Dans certains cas, ces fissures peuvent se propager tout autour des particules provoquant ainsi leur déchaussement partiel.

L'observation de la microstructure de systèmes de ce type montre la présence de décohésions aux interfaces (Figure E-4.a, système BA\_II/MgO\_SM) et de fissures dans la matrice (Figure E-4.b, système Cofer/B500) :

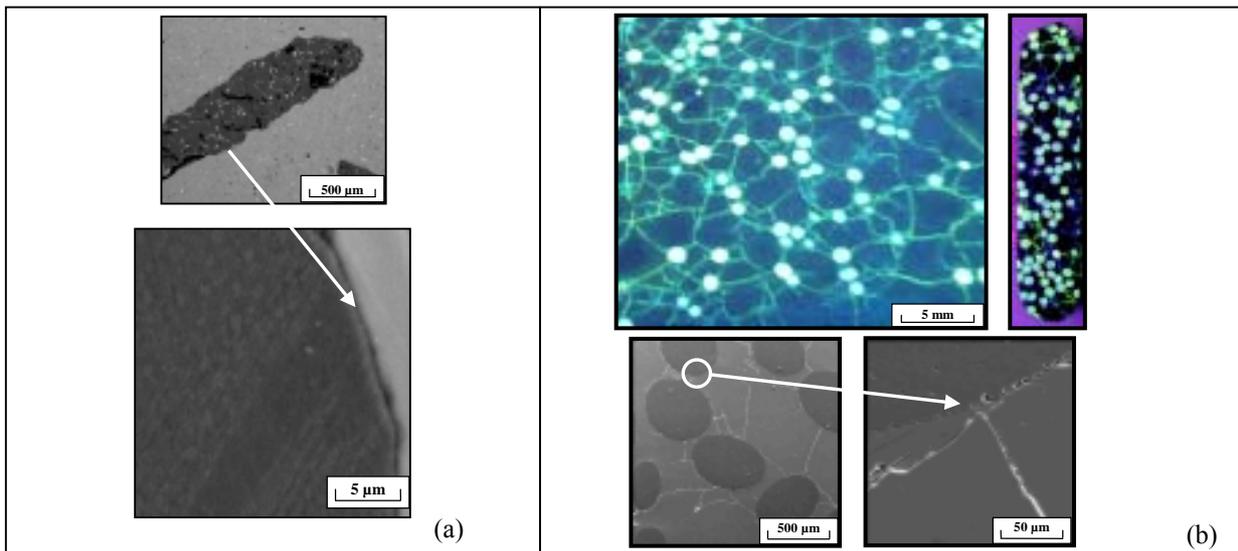


Figure E-4. (a) Décohésion d'un grain de magnésium dans la matrice BA\_II, (b) Microfissuration matricielle dans le système Cofer/B500, 15%vol.

- **Matériaux modèles comportant des décohésions aux interfaces**

La Figure E-5 représente les valeurs mesurées du module d'Young à température ambiante des matériaux biphasés matrice BA/inclusions B500 [ $\Delta\alpha = -3.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ] et matrice BA\_II/inclusions MgO\_SM [ $\Delta\alpha = -11.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ].

Les résultats se situent systématiquement en dessous de la borne de HS<sup>-</sup> et s'en éloignent au fur et à mesure que la teneur en inclusions augmente et que le différentiel de dilatation entre les deux constituants est important. Ceci traduit bien la présence d'un déchaussement des inclusions dans la matrice, l'endommagement global du matériau étant accentué par l'augmentation de la quantité de particules introduites.

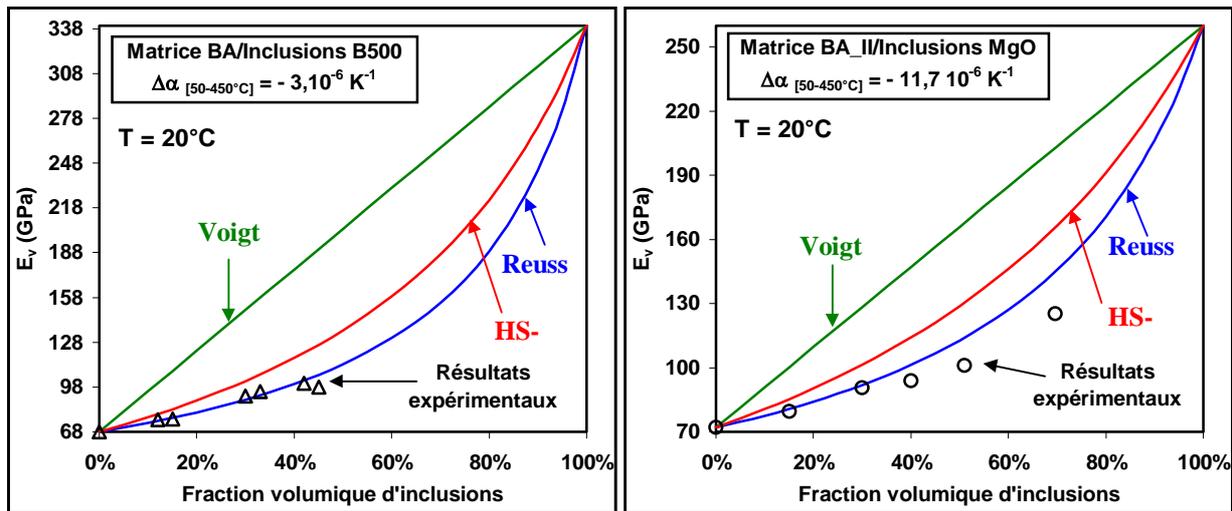


Figure E-5. Valeurs expérimentales du module d'Young à température ambiante de matériaux biphasés présentant un état de décohésion interfaciale comparées aux modèles analytiques

Les variations du module d'Young d'un matériau peuvent servir de critère de description de son endommagement<sup>[7]</sup> :

$$E = E_0(1 - D) \quad (\text{Eq. E-7})$$

D est le facteur ou la variable d'endommagement ( $D = 0$  correspondant au matériau non endommagé). Comme les résultats expérimentaux sont toujours très proches de la borne HS' (Figure E-2), cette dernière est donc assez représentative du matériau vierge. Le facteur d'endommagement peut alors être suivi en fonction de la température :

$$D(T) = 1 - \frac{E(T)}{E_{\text{HS}'}(T)} \quad (\text{Eq. E-8})$$

Les courbes reportées sur la Figure E-6 présentent un cycle d'hystérésis caractéristique de l'ouverture et de la fermeture successives des décohésions, engendrées par un différentiel de dilatation négatif entre les deux constituants.

L'évolution du module d'Young est différente de celle observée pour les matériaux à interfaces cohésives. Pour l'ensemble des teneurs étudiées, l'état de déchaussement initial des particules est caractérisé par un module inférieur à celui du modèle. La diminution de l'endommagement lorsque la température augmente est due à la fermeture des décohésions. Ce phénomène se décompose en différents stades (Figure E-6.d) :

☺ [de  $T_{\text{ambiante}}$  à  $T_g$ ] : la dilatation des inclusions étant inférieure à celle de la matrice, les décohésions interfaciales se résorbent progressivement. L'apparition franche de cette résorption intervient d'autant plus tôt que la teneur en inclusions est importante.

☹ [de  $T_g$  à  $T_{\text{frittage}}$ ] : à partir  $T_g$ , le phénomène est couplé avec la chute de module engendrée par le comportement visqueux de la matrice. Le matériau biphasé, libre de toutes contraintes, adopte d'ailleurs un comportement similaire à celle-ci.

↑ et ⊙ [de  $T_{\text{Frittage}}$  à  $T_{\text{ambiante}}$ ] : au refroidissement, le comportement du matériau biphasé suit bien le modèle de prédiction jusqu'à la réouverture des décohésions, apparaissant alors à une température plus basse que lors de la fermeture observée donnant la montée en température. Elle est d'autant plus faible que la teneur en inclusions diminue. La liaison interfaciale est alors soumise à une contrainte radiale de traction ( $\sigma_{\text{rad}} \approx 86 \text{ MPa}$  d'après l'Eq. E-5 et les données expérimentales du Tableau D-2) depuis  $T_g$  jusqu'à  $280^\circ\text{C}$ , provoquant ainsi sa rupture et le déchaussement de l'inclusion dans la matrice.

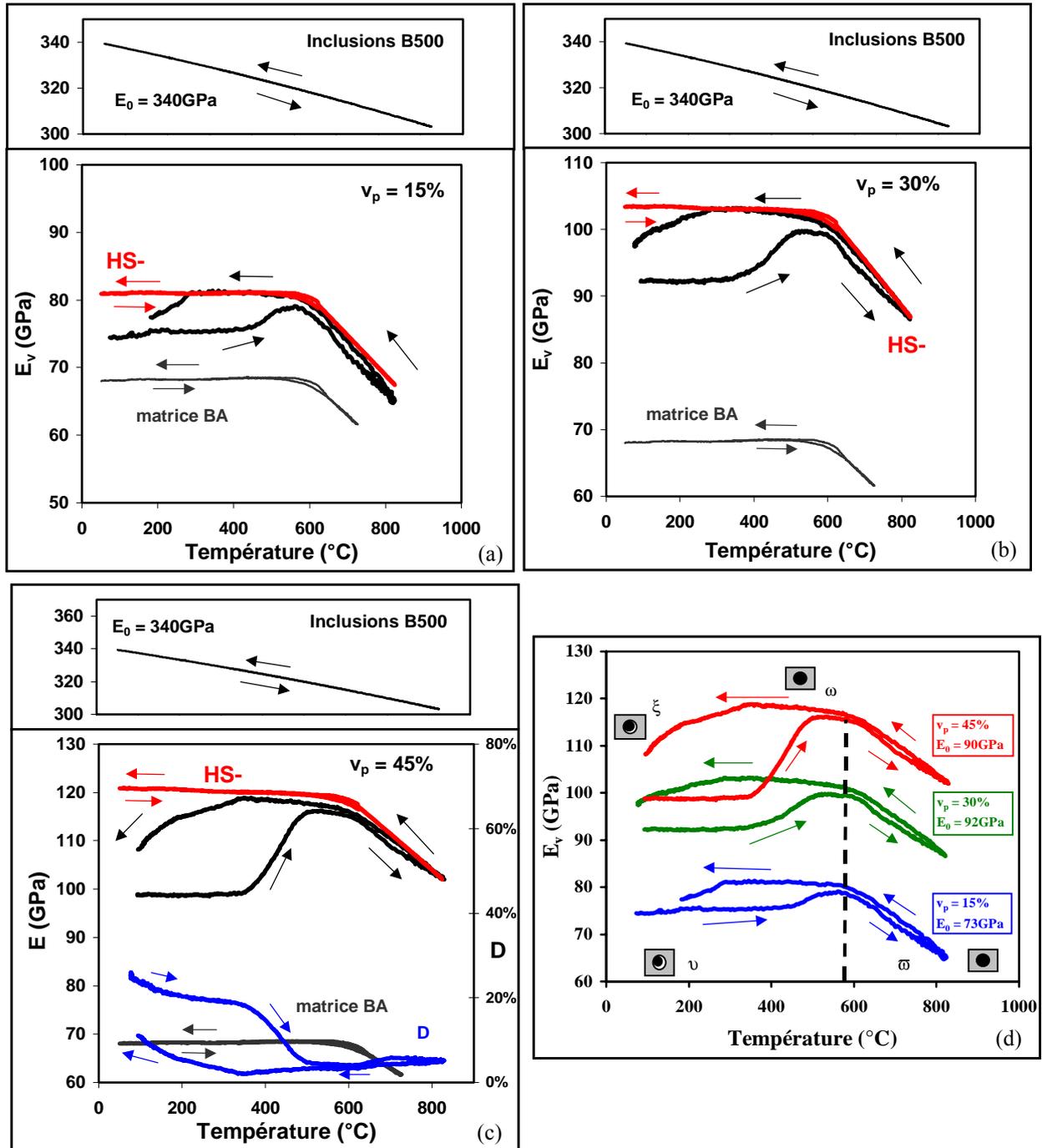


Figure E-6. Modules d'Young prédictifs et expérimentaux de matériaux biphasés à interfaces décohésives en fonction de la température (système BA/B500,  $\Delta\alpha = -3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

Le module d'Young final, mesuré juste à la fin du refroidissement, est un peu supérieur au module initial (le cycle d'hystérésis n'étant pas complètement fermé). Une mesure 24 heures plus tard montre que l'échantillon évolue dans le temps pour retrouver un état décohésif comparable à celui de départ. Le matériau le plus chargé en inclusions est endommagé à hauteur de 20% à température ambiante. Pour un  $\Delta\alpha$  plus élevé (cf. Annexe n°6-2.b, système BA\_II/MgO\_SM,  $\Delta\alpha = -11.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), l'endommagement est environ 3 fois plus important car l'état décohésif est beaucoup plus marqué dans le cas de ce système.

- **Matériaux modèles microfissurés**

La présence de fissures dans la matrice a un effet d'endommagement à 20°C beaucoup plus important que celui occasionné par les décohésions interfaciales (Figure E-7.a) et le matériau biphasé montre également un comportement atypique non linéaire (Figure E-7.b).

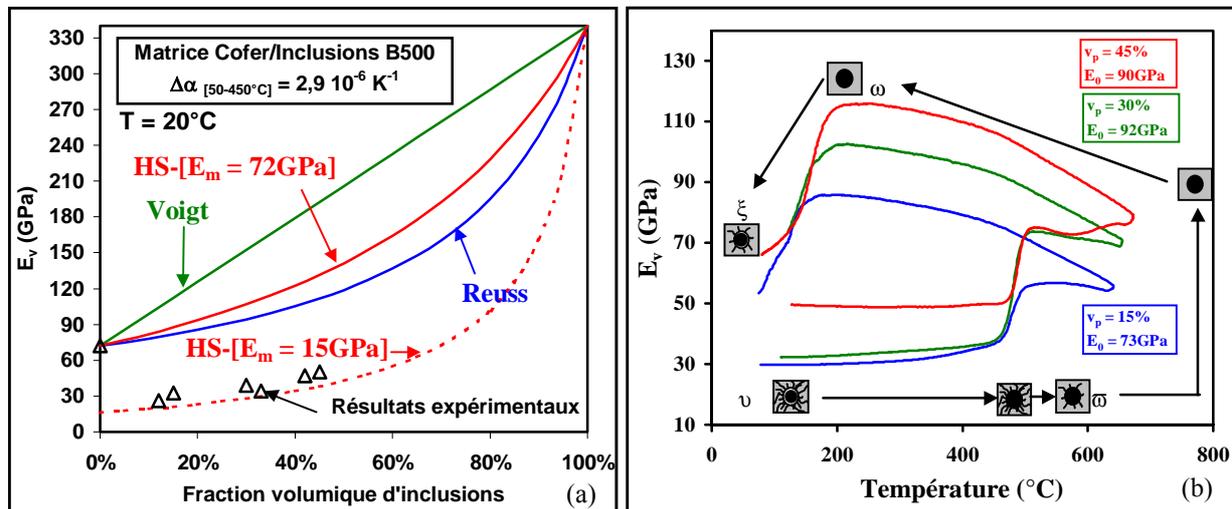


Figure E-7. Module d'Young des matériaux biphasés fissurés (a) valeurs mesurées à température ambiante (b) et synthèse des phénomènes se produisant en température

A température ambiante, la fissuration matricielle conduit à un module d'Young initial peu élevé. En fonction de la température, l'état microstructural du matériau va évoluer :

☺ [de  $T_{\text{ambiante}}$  à  $T_g$ ] : la dilatation de la matrice étant plus importante que celle des inclusions, les fissures se referment progressivement ;

☹ [de  $T_g$  à  $T_{\text{Frittage}}$ ] : à partir de la température de transition, représentée par un maximum sur la courbe, le phénomène est couplé avec la chute de module engendrée par le caractère visqueux de la matrice. Le matériau biphasé adopte un comportement similaire à celle-ci, les deux phases étant libres de toute contrainte ;

⌋ et Ⓞ [de  $T_{\text{Frittage}}$  à  $T_{\text{ambiante}}$ ] : au début du refroidissement, le comportement du matériau biphasé est identique à la prédiction de Hashin & Shtrikman (Figure E-8). Puis les

inclusions sont mises progressivement sous contrainte par la matrice, depuis  $T_g$  jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  (température pour laquelle les fissures réapparaissent de façon brutale). La contrainte maximale de traction ( $\sigma_{\text{orth}}$ ) développée sur la matrice au voisinage de l'interface est de l'ordre de 60 MPa (calcul effectué à partir de l'Eq. E-6 et des données expérimentales du Tableau D-2).

La Figure E-8 montre séparément les évolutions du module d'Young des 3 nuances étudiées : en première approximation, l'endommagement semble être équivalent pour chacune d'elles. A température ambiante, l'attribution d'une valeur de 15 GPa à la matrice endommagée (au lieu de 72 GPa pour la matrice saine) est justifiée par le fait que le modèle de HS<sup>-</sup> prévoit, en considérant cette valeur pour  $E_m$ , une évolution en fonction de la température comparable à celle observée expérimentalement.

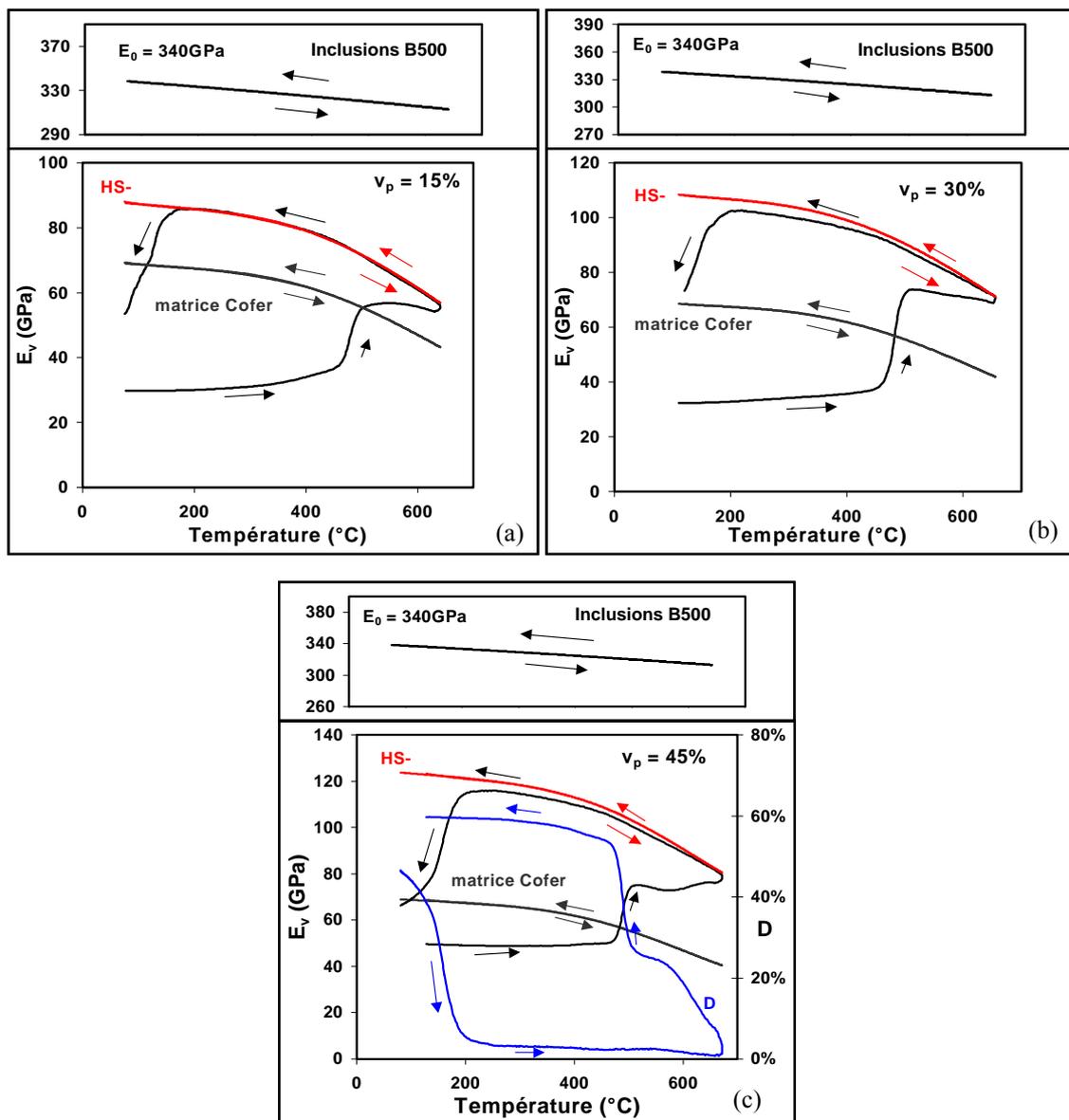


Figure E-8. Evolutions avec la température du module d'Young de matériaux biphasés à fissuration matricielle

### **I.1.d. Influence de la taille des particules**

Des particules d'alumine (TAB\_AL) de taille moyenne 70 $\mu$ m ont été incorporées à hauteur de 30%vol. aux matrices BA et Cofer. Le différentiel de dilatation  $\Delta\alpha$  est ainsi identique à celui des échantillons étudiés précédemment. L'évolution du module d'Young (Figure E-9) rend compte dans ce cas d'un endommagement beaucoup plus faible que pour un diamètre moyen de 500 $\mu$ m.

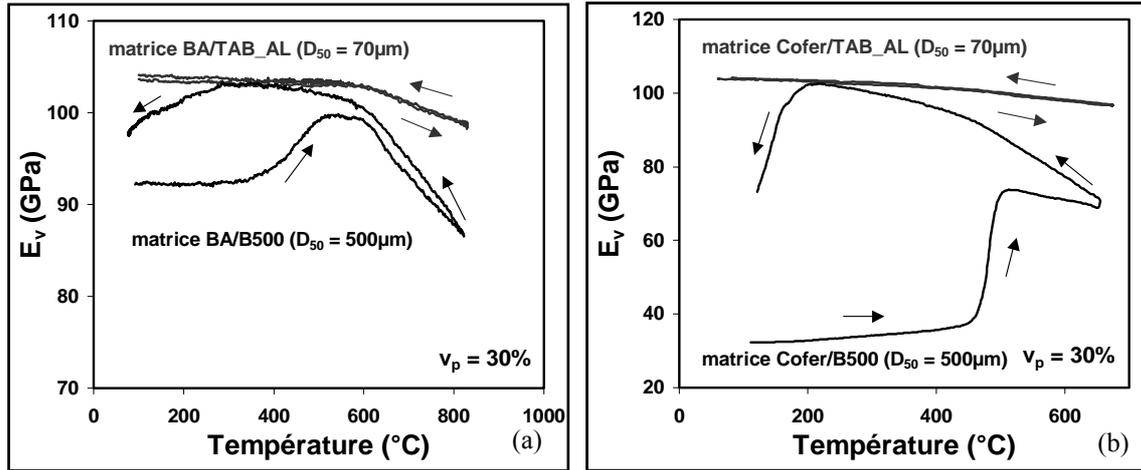


Figure E-9. Influence de la taille des particules sur l'endommagement des matériaux biphasés dont les constituants ont des coefficients de dilatation différents

## **I.2. PROPRIETES DE DILATATION THERMIQUE**

### **I.2.a. Influence des décohésions interfaciales**

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  correspond à la pente de la courbe représentant la dilatation relative en fonction de la température :

$$\alpha = \frac{d([L - L_0]/L_0)}{dT} \quad (\text{Eq. E-9})$$

et sa valeur varie généralement en fonction de la température. A ce titre, Munro<sup>[8]</sup> propose de décrire les courbes obtenues à partir d'une formule empirique d'interpolation du type :

$$\alpha(T) = A_L + B_L T - C_L e^{-D_L T} \quad (\text{Eq. E-10})$$

où  $A_L$ ,  $B_L$ ,  $C_L$  et  $D_L$  sont des paramètres ajustables ayant pour valeurs respectives  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4.8 \cdot 10^{-9}$ ,  $4.3 \cdot 10^{-6}$  et  $8.8 \cdot 10^{-3}$  dans le cas de la magnésie MgO\_SM (Figure E-10). A partir de l'évolution de  $\alpha(T)$ ,  $K(T)$  et  $G(T)$  de chacune des 2 phases, l'expression de Hashin en fonction de la température s'exprime sous la forme :

$$\alpha_v^-(T) = \alpha_m(T)v_m + \alpha_p(T)v_p + \frac{4[K_p(T) - K_m(T)][\alpha_p(T) - \alpha_m(T)]G_m(T)v_m v_p}{3K_m(T)K_p(T) + 4G_m(T)[K_m(T)v_m + K_p(T)v_p]} \quad (\text{Eq. E-11})$$

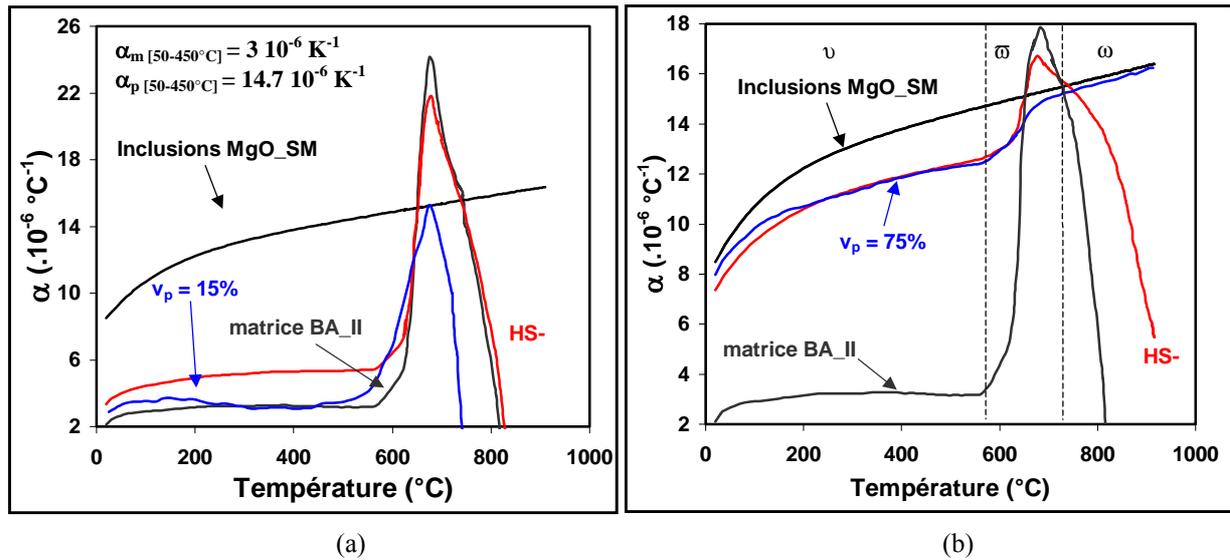


Figure E-10. Exemples d'évolutions du coefficient de dilatation thermique d'un matériau biphasé comportant des décohésions interfaciales [ $\alpha_m [50-450^\circ\text{C}] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_p [50-450^\circ\text{C}] = 14.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]

La Figure E-10 montre que le comportement d'un matériau biphasé de faible teneur en magnésie (15% vol.) est similaire à celui de la matrice. C'est elle qui contrôle la dilatation au détriment des inclusions car le modèle HS<sup>-</sup> prévoit un coefficient de dilatation supérieur. La présence de décohésions interfaciales de 20 à 500°C implique que les inclusions se dilatent à l'intérieur des microcavités. Au delà de 500°C, l'augmentation de  $\alpha$  qui intervient un peu avant celle de la matrice est due, sans doute, à la reprise de contacts interfaciaux (début de fermeture de quelques décohésions). Mais cet effet se trouve rapidement masqué par l'augmentation drastique de  $\alpha$  au voisinage de la température de transition vitreuse de la matrice. L'évolution du coefficient de dilatation d'un matériau présentant une très forte teneur en magnésie (75% vol.) est par contre similaire à celle de HS<sup>-</sup> avant  $T_g$  (Figure E-9.b, ☹). A partir de  $T_g$ ,  $\alpha$  augmente légèrement mais le matériau biphasé adopte le comportement des inclusions et s'éloigne du modèle de HS<sup>-</sup>. La matrice s'étant complètement ramollie, les inclusions se trouvent majoritairement au contact les unes des autres.

### **I.2.b. Influence d'une microfissuration matricielle**

La présence de fissures entraîne une chute du coefficient de dilatation effectif par rapport à un matériau biphasé non endommagé. Le modèle de Hashin & Shtrikman (Eq. C-35) tient compte des propriétés d'élasticité des deux constituants. Comme le module d'Young de la matrice microfissurée se trouve fortement diminué, le coefficient de dilatation thermique

global va être limité par le plus faible, en l'occurrence celui des inclusions. L'hypothèse d'une chute de  $E_m$  de 72 à 15 GPa au cours de l'endommagement paraît satisfaisante étant donnée la bonne corrélation obtenue entre les valeurs expérimentales et l'expression du modèle HS<sup>-</sup> (Figure E-11). Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Rossi<sup>[9]</sup> sur des matériaux composites fissurés BeO-SiC.

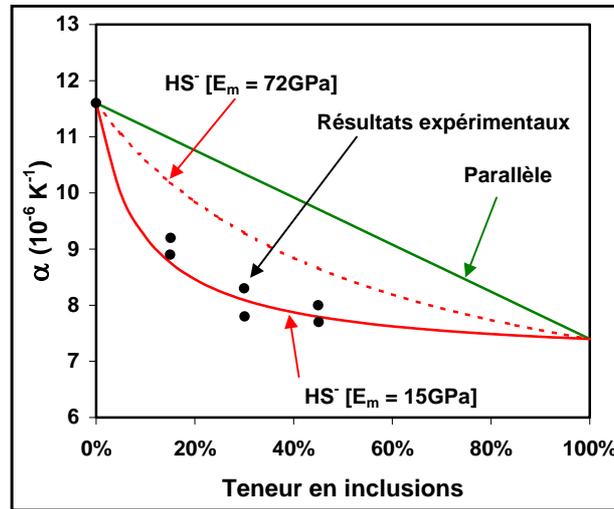


Figure E-11. Influence de la microfissuration sur le coefficient de dilatation thermique

### **I.3. PROPRIETES THERMIQUES**

#### **I.3.a. Cas des constituants**

Cochran<sup>[11]</sup> et Kingery<sup>[12]</sup> ont montré que, pour une température située entre  $\theta_D/2$  et  $\theta_D$  ( $\theta_D$  correspondant à la température de Debye), la conductivité thermique d'un matériau est directement proportionnelle à l'inverse de la température. Cette loi tient compte des vibrations de réseau engendrées par les collisions entre phonons, qui augmentent avec la température, et contrôlent fortement la variation de la conductivité dans cet intervalle. La Figure E-12 représente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température, déterminée par la technique Flash Laser pour le verre Colab, l'alumine dense AL23 et une alumine contenant 20% de pores [AL25, Degussa]. Son calcul prend en considération l'évolution théorique de la chaleur spécifique massique avec la température, exprimée par la relation :

$$C_p = \frac{A + B \cdot 10^3 T + C \cdot 10^{-6} T^2}{M} \quad (\text{Eq. E-12})$$

où A, B et C sont des coefficients caractéristiques du matériau<sup>[13]</sup> et M sa masse molaire.

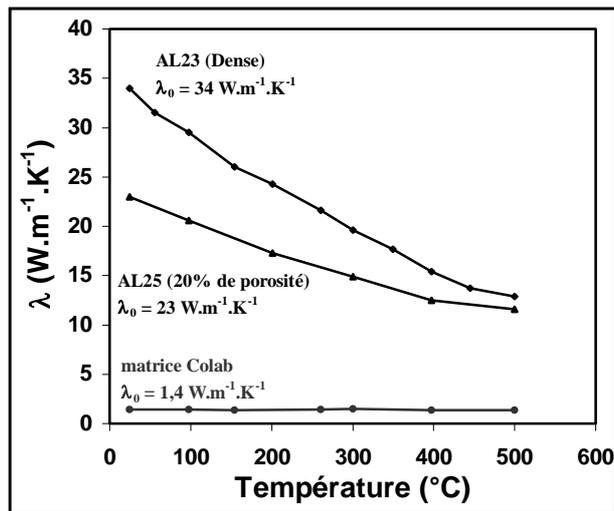


Figure E-12. Evolution de la conductivité thermique du verre Colab , d'une alumine dense (AL23) et d'une alumine poreuse (AL25) en fonction de la température (technique "flash laser")

### I.3.b. Cas des matériaux biphasés

En présence de décohésions et de fissures, la conductivité thermique globale du matériau biphasé n'est que légèrement affectée (Figure E-13) : les valeurs expérimentales se situent en dessous du modèle de Hashin & Shtrikman (ou de Maxwell) mais demeurent assez proches.

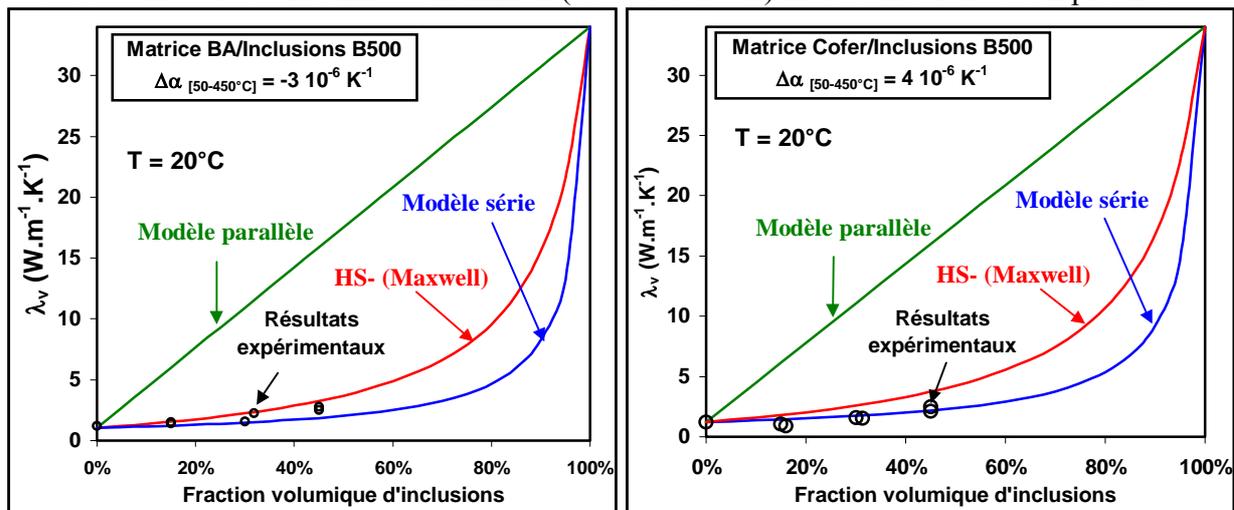


Figure E-13. Conductivité thermique à température ambiante des matériaux biphasés endommagés

L'évolution de  $\lambda$  en fonction de la température pour le système BA/B500 et Cofer/B500 a par ailleurs été mesurée par technique "flash laser". Les résultats n'ont pas montré une évolution très différente de celle de la matrice (pas d'effets notables). Il faut cependant modérer ces conclusions compte tenu de la dispersion obtenue pour les valeurs de  $\lambda$  au dessus de 300°C (jusqu'à 20%). L'amplitude des phénomènes engendrés par la guérison des défauts des systèmes biphasés étudiés est bien inférieure en conductivité thermique à celle observée pour le module d'Young. Des effets d'hystérésis ont été constatés par Hasselman<sup>[14]</sup> sur des matériaux alumine-titanate d'aluminium présentant une anisotropie dilatométrique importante.

#### **I.4. SIMILITUDES DE COMPORTEMENTS ATYPIQUES ENTRE MATERIAUX MODELES ET REFRACTAIRES INDUSTRIELS**

A titre comparatif, la Figure E-14 montre la dépendance du module d'Young à la température pour un matériau réfractaire de coulée continue utilisé en aciérie (agrégats d'alumine tabulaire dispersés dans une matrice carbonée) et pour le système modèle à base d'inclusions sphériques d'alumine B500 et de verre BA, étudié précédemment.

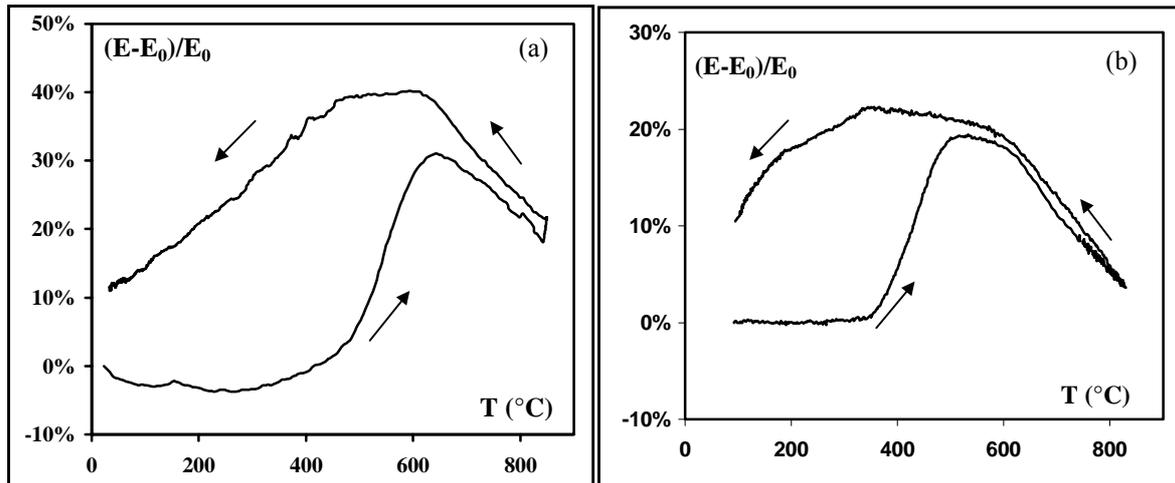


Figure E-14. Similitudes de comportement entre (a) un matériau réfractaire industriel alumine/carbone ( $v_p = 30\%$ ) et (b) le système alumine B500/verre BA ( $v_p = 45\%$ ) présentant des décohésions interfaciales

Les deux évolutions observées étant très similaires, l'existence de phénomènes communs à ces deux matériaux est fortement probable. La modification microstructurale engendrée par les mécanismes de résorption/apparition des décohésions interfaciales au cours du cycle thermique en est à l'origine. Ces similitudes de comportement confirment l'intérêt de la démarche générale qui consiste à étudier des matériaux modèles : leur microstructure simplifiée peut permettre de mieux appréhender le comportement de matériaux plus complexes, notamment celui des matériaux réfractaires multiphasés.

Les propriétés interfaciales particulières induites par les contraintes thermiques résiduelles, apparaissant au cours du refroidissement après élaboration, contrôlent de façon importante les propriétés macroscopiques des matériaux multiphasés. La plupart des travaux ayant fait l'objet d'études locales des interfaces concernent les composites fibreux.<sup>[15]</sup> La rugosité des surfaces inclusion/matrice en contact est par exemple un paramètre qui influe fortement sur comportement interfacial.<sup>[16]</sup> L'approche numérique de ces phénomènes, et plus particulièrement des décohésions, est encore peu répandue<sup>[17]-[18]</sup>. Cette solution constitue pourtant un moyen de prédiction prometteur, permettant d'apporter des éléments d'interprétation supplémentaires des comportements macroscopiques observés.

## II. COMPORTEMENT AUX CHOCS THERMIQUES DE MATERIAUX MODELES BIPHASES

Ce chapitre est consacré à la résistance aux chocs thermiques de matériaux biphasés. Dans un premier temps, une simulation numérique plane, mise en œuvre en appliquant des conditions de chocs fictives, a été étudiée pour estimer le rôle de la porosité et de la teneur en inclusions sur les contraintes thermiques induites. Ensuite, quelques expériences exploratoires ont permis de vérifier si les mécanismes de fissuration par choc thermique décrits pour la théorie énergétique (propagation cinétique puis quasi statique) étaient applicables au cas des matériaux biphasés.

### II.1. SIMULATION NUMERIQUE 2D

#### II.1.a. Mise en œuvre du calcul

L'analyse s'effectue en déformations planes dans une section droite de l'éprouvette (4x4mm), générée automatiquement à partir du programme décrit dans la Partie C. Le diamètre des inclusions est fixé à 500 $\mu$ m. Après l'attribution des paramètres matériaux aux 2 phases (Tableau E-1), le problème est d'abord traité d'un point de vue thermique en régime instationnaire avec le logiciel RDM-Le-Mans : le chargement est appliqué sur les quatre faces sous la forme d'une convection avec le milieu extérieur ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $h = 20000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ). La température initiale, correspondant à la température de préchauffe de l'éprouvette avant le choc, est maintenue à 200 $^{\circ}\text{C}$ . Le pas de temps utilisé pour le calcul est ajustable (il varie typiquement de 100 à 800 ms).

Paramètres	Verre FCu	Inclusions B500
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	2760	3970
Module d'Young (GPa)	78	340
Coefficient de Poisson	0.206	0,240
Coefficient de dilatation thermique ( $\text{K}^{-1}$ )	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Capacité calorifique ( $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	746	771
Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1,4	33,0

Tableau E-1. Paramètres utilisés pour la simulation numérique plane d'un essai de choc thermique

Après la récupération du maillage par un module spécifique, le problème mécanique est généré par création d'autant de situations thermiques stationnaires qu'il y a de pas de temps. Pour chacune de ces situations, la cartographie thermique sert de chargement thermique nodal

au problème mécanique, finalisé par l'application de liaisons adaptées. Toutes ces opérations ont été effectuées automatiquement par des modules spécifiques développés au laboratoire.

En post-processing, les contraintes thermiques engendrées par le choc, sont finalement analysées. Le cœur de l'éprouvette se trouve en compression tandis que la surface est en traction. Conformément aux prévisions de la théorie thermo-élastique, la contrainte thermique exercée sur la périphérie de la section, pour le verre et l'alumine, est faible dans les premiers instants du refroidissement. Elle atteint ensuite une valeur maximale, puis diminue, adoptant la même allure que le facteur de réduction de contraintes (Figure E-15.b). Localisée au milieu des faces, la contrainte thermique maximale induite conduit donc, en premier, à une fissuration longitudinale de l'éprouvette.

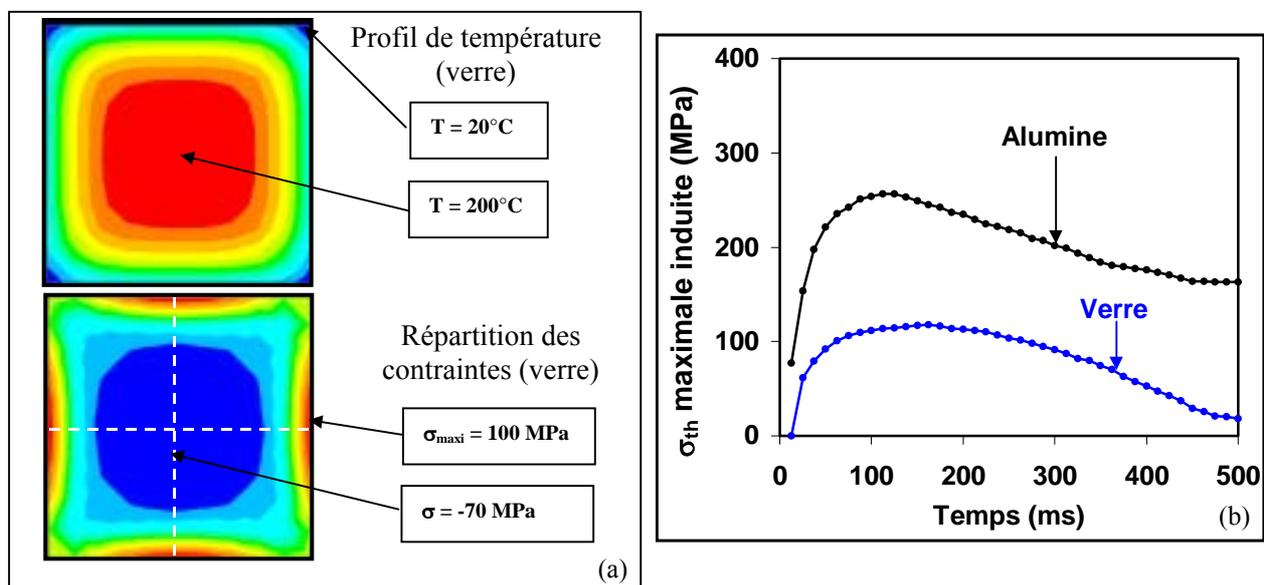


Figure E-15. Exemples de cartographies thermique et mécanique d'un choc thermique simulé

### **II.1.b. Résultats**

Bien qu'aucun essai expérimental n'ait été réalisé sur les matériaux poreux, la simulation a été effectuée en considérant la deuxième phase soit comme des pores (Figure E-16.a), soit comme des inclusions solides (Figure E-16.b). Par ailleurs, l'influence de l'interception des particules de la deuxième phase avec les bords de l'éprouvette a été étudiée. La disposition des inclusions dans la section ayant une influence notable sur le résultat, les calculs ont été effectués sur 5 configurations aléatoires par teneur.

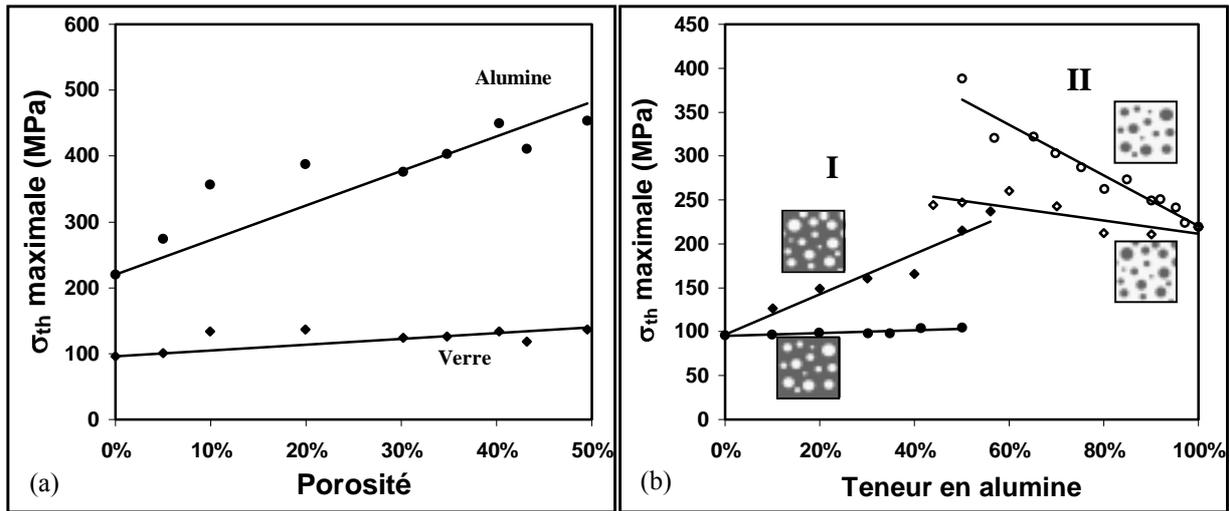


Figure E-16. Contrainte thermique maximale simulée en fonction (a) de la porosité, (b) de la teneur en inclusions

De façon générale, la contrainte thermique induite augmente avec la porosité ou la teneur en inclusions. Dans le cas de systèmes verre<sub>(m)</sub>/alumine<sub>(p)</sub> (I),  $\sigma_{th}$  n'augmente que très légèrement lorsque les inclusions n'interceptent pas les bords, beaucoup plus dans le cas contraire. La permutation des propriétés matériaux (matrice d'alumine contenant des inclusions de verre II) conduit au même résultat. La Figure E-17 montre bien que  $\sigma_{th}$  est d'autant plus élevée que le nombre d'inclusions interceptant les bords de l'éprouvette est important, et particulièrement pour les systèmes verre/alumine.

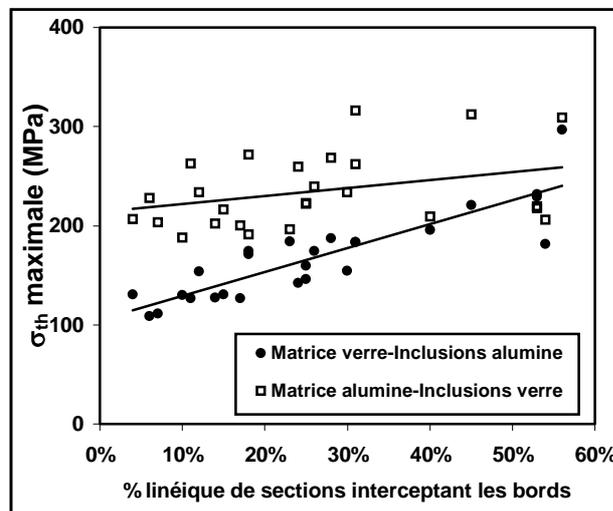


Figure E-17. Evolution de la contrainte thermique maximale en fonction du pourcentage linéique d'inclusions interceptant les bord de l'éprouvette

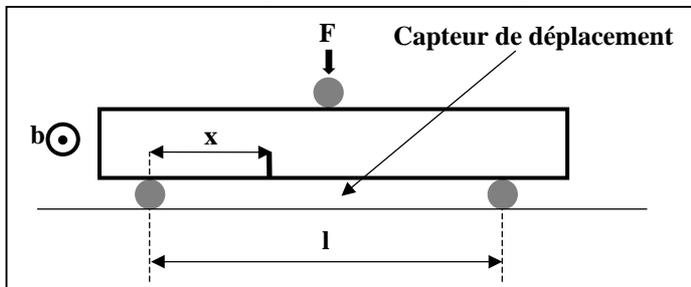
Des simulations complémentaires effectuées sur des modèles numériques plans, pour lesquels l'influence de distance moyenne des inclusions (de géométrie carrée) à la surface a été étudiée, ont permis de mettre en évidence un effet de peau sur le comportement au choc thermique.

Dans le cas des matériaux poreux, ces résultats sont conformes aux prévisions de la théorie thermoélastique : plus la quantité de pores interceptés par la surface est importante, plus le nombre de sites de nucléation augmente, ce qui fait croître  $h$  et  $\beta$ , donc  $\sigma_{th}$ . Ce phénomène n'a pourtant pas été directement pris en compte en simulation.

## **II.2. RESISTANCE A LA RUPTURE**

### **II.2.a. Flexion 3 points**

Le seuil de rupture à température ambiante des échantillons biphasés a été déterminé par flexion 3 points. L'éprouvette repose sur deux appuis simples distants de  $l$  et la charge  $F$  est appliquée au milieu de la travée. Dans le cas d'une éprouvette de section rectangulaire ( $b \times h$ ), la résistance à la rupture est calculée à partir de l'Eq. E-13.



$$\sigma_R = \frac{3.F.x}{b.h^2} \quad (\text{Eq. E-13})$$

Figure E-18. Montage de flexion 3 points

$x$  représente la distance séparant la section de rupture de l'appui le plus proche ( $x < l/2$ ). Par rapport à la flexion 4 points, cet essai est plus facile à mettre en œuvre, mais les résultats sont moins facilement exploitables : les contraintes développées varient linéairement avec l'abscisse et l'ordonnée du point considéré, ce qui ne garantit pas que la rupture soit gouvernée par le défaut le plus critique dans cet intervalle. Des éprouvettes parallélépipédiques ( $4 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ ), ont été polies à  $5 \mu\text{m}$  et chanfreinées sur les 2 arêtes de la face d'appui. La vitesse de traverse est fixée à  $0,5 \text{ mm.mn}^{-1}$ .

### **II.2.b. Modèles de description de la résistance à la rupture**

En ce qui concerne la dépendance de  $\sigma_R$  à la porosité, les modèles analytiques proposés ne sont que purement descriptifs. En effet, la prise en compte de l'intégralité des paramètres physiques qui gouvernent la rupture est impossible à cause de leur nombre important et de leur spécificité. Les 2 lois les plus souvent rencontrées sont de type puissance<sup>[19]</sup> (Eq. E-14) et exponentiel<sup>[20]</sup> (Eq. E-15) en fonction de la porosité  $P$ .

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (1 - P)^m \quad (\text{Eq. E-14})$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = e^{-nP} \quad (\text{Eq. E-15})$$

Pour les matériaux biphasés, la littérature ne fait référence à aucun modèle de prédiction de  $\sigma_R$  tenant compte de la teneur en inclusions.

### **II.2.c. Résultats expérimentaux**

Les valeurs de  $\sigma_R$  mesurées pour les verres poreux et les matériaux biphasés FCu/B500 sont reportées sur les courbes de la Figure E-19. Le nombre d'éprouvettes testées par teneur est mentionné à côté des points expérimentaux.

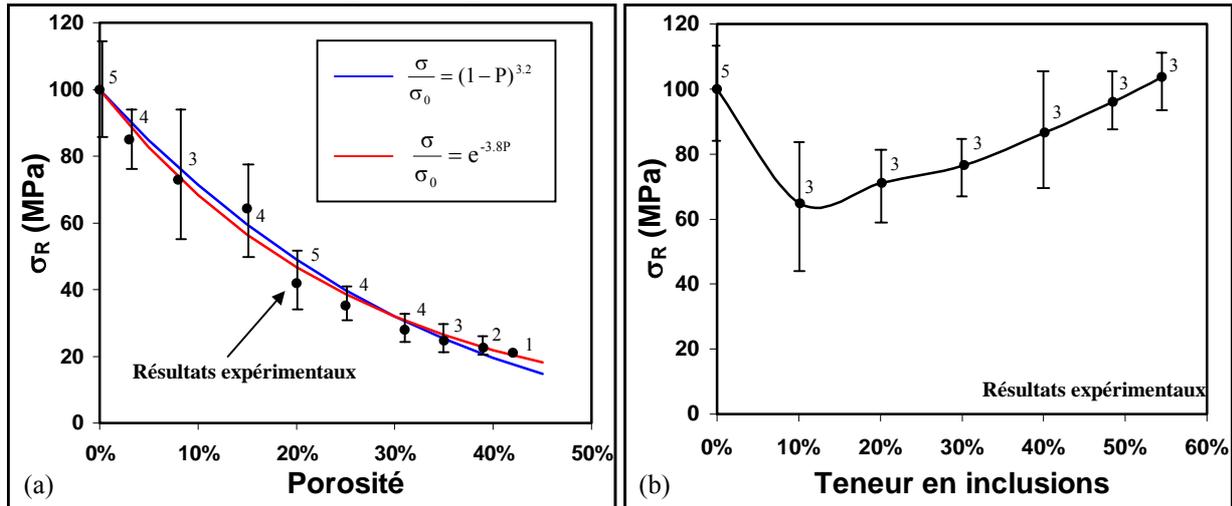


Figure E-19. Résistance à la rupture en flexion 3 points (a) verres poreux  
(b) matériaux biphasés verre/alumine (FCu/B500)

La résistance à la rupture diminue de façon monotone avec l'augmentation de porosité. Par contre, lorsque la teneur en inclusions augmente, la courbe  $\sigma_R = f(\text{teneur})$  pour les matériaux biphasés présente une allure caractéristique de "courbe en U", dont le minimum se situe aux alentours de 10vol.%. Pour cette teneur, la résistance à la rupture n'est plus que de 63 MPa, puis elle croît pour recouvrer sa valeur initiale (100 MPa) pour une teneur de 54vol.%. Ce type de comportement a déjà été observé pour des matériaux biphasés similaires<sup>[21],[22]</sup>.

La résistance à la rupture déterminée sur des éprouvettes d'alumine AL23 est de l'ordre de 360 MPa.

### **II.3. RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES EXPERIMENTALE**

D'un point de vue expérimental, les tests de trempe à l'eau sont les essais de chocs thermiques les plus couramment utilisés car ils sont relativement simples à mettre en œuvre. La caractérisation ultérieure de l'endommagement subi par l'éprouvette peut faire appel à des essais non destructifs (méthodes US ou par résonance, ressuage,...) ou des essais de rupture avec estimation de  $\sigma_R$ . Dans le cas d'essais de rupture, les résultats sont fiables, sous réserve

que les défauts soient convenablement orientés par rapport au champ de contraintes. Dans le cas contraire, des problèmes d'interprétation peuvent parfois se poser. Pour cette étude, des essais de flexion 3 points ont été privilégiés car ils ont l'avantage de renseigner à la fois sur la résistance à la fissuration ( $\Delta T_c$ ) et sur la résistance à l'endommagement ( $\Delta T/\sigma_0$ ). En revanche, ils ont pour inconvénient majeur d'être destructifs et assez coûteux.

### **II.3.a. Dispositif expérimental de choc thermique par trempe à l'eau**

Le montage développé au laboratoire est un banc de chocs thermiques entièrement automatisé (Figure E-20).

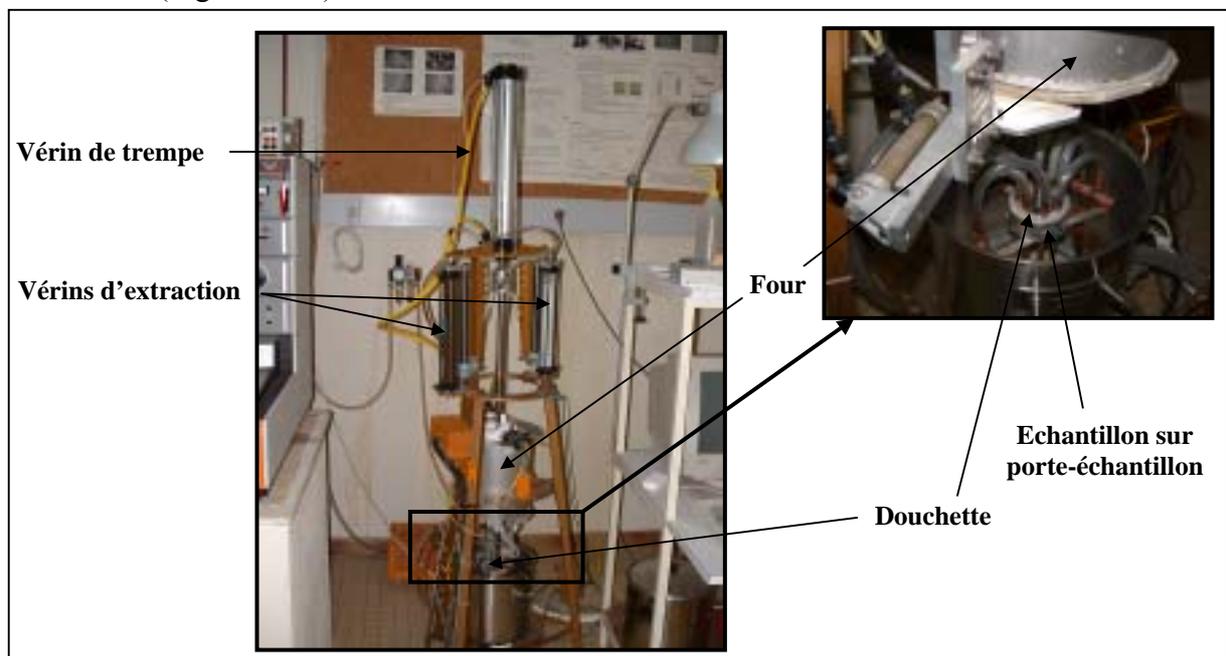


Figure E-20. Dispositif expérimental de chocs thermiques

La source chaude est composée d'un four vertical régulé en température (de 20 à 1000°C) dont l'ouverture/fermeture des extrémités est assurée par des tiroirs. La source froide est constituée d'un système de "douchette". Le principal avantage par rapport à un banc de choc thermique traditionnel par immersion dans un bain est que les chocs durs sont privilégiés (échanges thermiques importants au moment de la trempe). Un système de vérins d'extraction et de trempe permet un déplacement rapide de l'éprouvette d'une source à l'autre, maintenue verticalement par un porte-échantillon adapté. La procédure comprend 3 phases successives :

- une préchauffe des éprouvettes à la température désirée pour que la surface et le cœur soient à la même température ;
- un refroidissement brutal de l'éprouvette par flux continu d'eau à 20°C ;
- la mesure de la résistance à la rupture après choc déterminée en flexion 3 points.

### II.3.b. Résultats expérimentaux

Les temps de chauffe et de trempe sont fixés respectivement à 15 min et 15 s. La Figure E–21 représente l'évolution de la résistance à la rupture des éprouvettes après choc thermique en fonction de l'écart de température imposé.

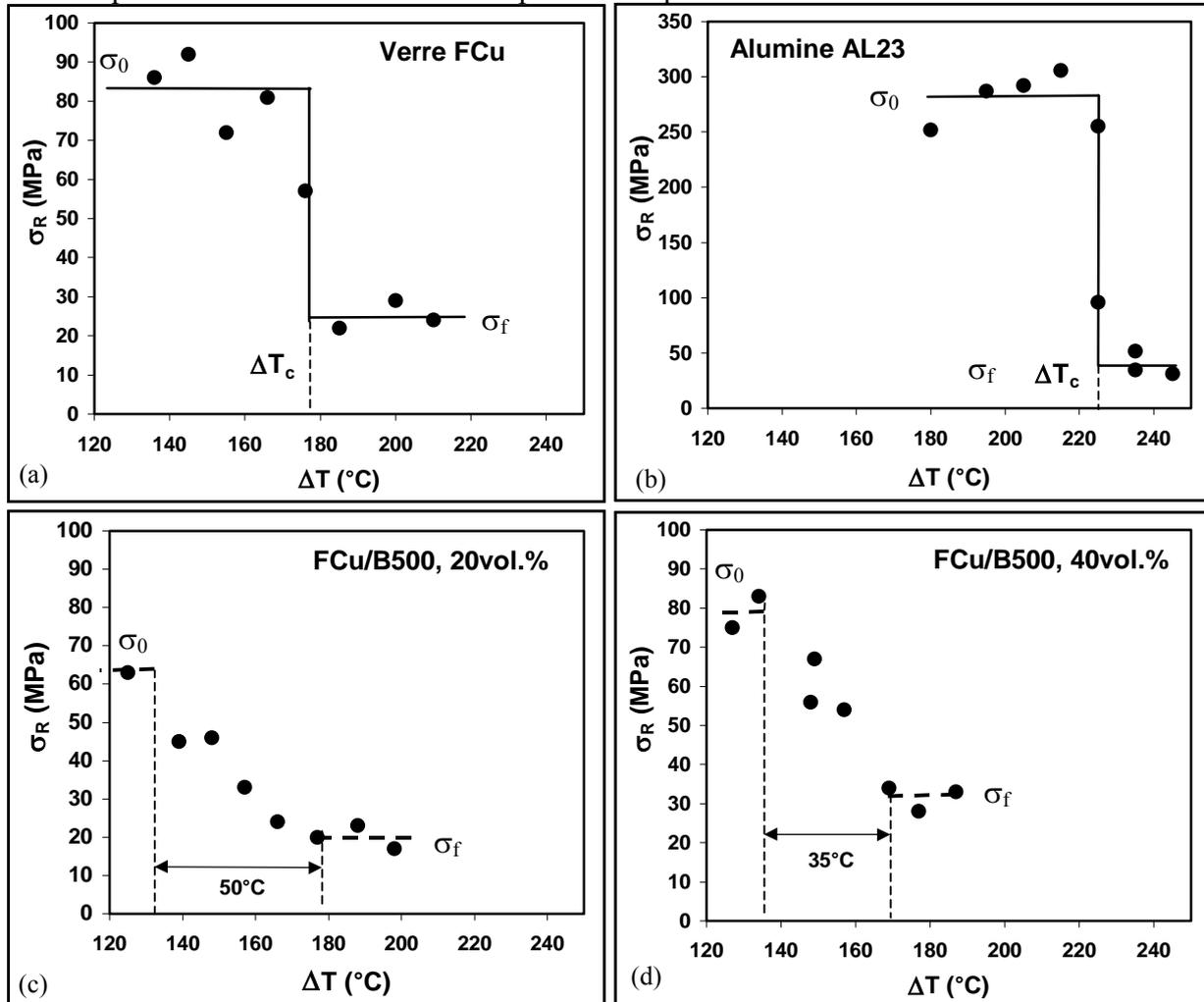


Figure E–21. Comportement aux chocs thermiques : (a) verre FCu, (b) alumine AL23, (c) nuance FCu/B500 20vol.% et (d) nuance FCu/B500 40vol.%

Les inclusions ont une taille moyenne de 500  $\mu\text{m}$ . Le verre et l'alumine présentent un comportement caractéristique de matériaux céramiques résistants à la fissuration mais pas à l'endommagement : les discontinuités de résistance mécanique apparaissent respectivement après un  $\Delta T_c$  de 175 et 225°C (Figure E–21.a et b). En revanche, l'allure des courbes pour les matériaux biphasés montre que dans les 2 cas, la résistance à la rupture passe progressivement de la valeur initiale ( $\sigma_0$ ) à la valeur finale ( $\sigma_f$ ), la transition s'effectuant sur des intervalles de 50°C (20%vol.%) et 35°C (40vol.%). Cette évolution correspond à celle de matériaux pré-endommagés, et donc à une propagation quasi statique de fissure (Figure E–21.c et d). Etant

donné que la porosité des ces matériaux est inférieure à 1,5%, les défauts préexistants sont peut être des fissures apparues au cours du refroidissement post frittage. Les interfaces inclusions/matrice, légèrement décohésives ( $\Delta\alpha = -0,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), peuvent également être à l'origine de ce comportement.

### **II.3.c. Conclusion**

La simulation numérique avait pour objectif de tester l'influence des paramètres que sont les taux de porosité et d'inclusions sur la contrainte thermique induite. D'une manière générale, l'introduction progressive d'inclusions ou de pores à tendance à augmenter  $\sigma_{th}$ , localisée au milieu des faces de la section. Pour des particules n'interceptant pas les bords de l'éprouvette, cette augmentation n'est que très légère, et bien inférieure par rapport au cas où les interceptions des bords sont importantes. Un effet de peau a été mis en évidence.

Les résultats des quelques expériences réalisées ont montré que, contrairement aux constituants pris séparément, la transition de  $\sigma_R$  observée sur les courbes des matériaux biphasés est plutôt douce. En somme, ce comportement est caractéristique de matériaux pré-endommagés, de ce fait plus résistants à l'endommagement qu'à la fissuration. Les prédictions de la théorie thermoélastique ne sont donc pas valables dans cette configuration.

Le contrôle de l'endommagement par mesure de  $\sigma_R$  en flexion après choc présente l'intérêt de renseigner à la fois sur la résistance à la fissuration et sur la résistance à l'endommagement. Le champ de contraintes développé est alors parallèle à la direction des premières fissures et l'information obtenue en termes de  $\Delta T_c$  est légèrement "en retard" par rapport à la valeur réelle. Cela dit, cet effet reste mineur dans le cas des matériaux biphasés puisque le transition observée à  $\Delta T_c$  est douce.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PARTIE E**

- [1] **J. B. Watchman, W. E. Tefft, D. G. Lam, C. S. Apstein**, "Exponential Temperature Dependence of Young's Modulus for Several Oxides", *Phys. Rev.*, vol.122, N°6, p.1751-59, 1961
- [2] **N. Soga, O. L. Anderson**, "High-Temperature Elastic Properties of Polycrystalline MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.79, N°7, p.355-359, 1966
- [3] **S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama, F. Wakai**, "The Poisson's Ratio of Engineering Ceramics at Elevated Temperature", *J. Mater. Sci. Letters*, vol.10, p.282-284, 1991
- [4] **H. Lemercier**, "Verres du Système Y-Si-Al-O-N : Propriétés, Structure et Cristallisation", *Thèse*, Université de Limoges, 1995
- [5] **J. Selsing**, "Internal Stresses in Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.1, p.419, 1961
- [6] **P. Ladeveze**, "Sur l'Endommagement des Composites", *Comptes Rendus des 5<sup>èmes</sup> Journées Nationales sur les Composites (JNC5)*, Ed. Pluralis, Paris, p.667-683, 1986
- [7] **S. Baste, A. Gérard**, "Endommagement Anisotrope des Composites à Matrice Céramique", *C. R. Acad., Sci.*, Paris, Série-II, vol.305, p.1511-16, 1987
- [8] **R. G. Munro**, "Evaluated Material Properties for a Sintered  $\alpha$ -Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.80, N°8, p.1919-28, 1997
- [9] **C. Rossi**, "Thermal Expansion of BeO-SiC Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.52, N°5, p.290-291, 1969
- [10] **F. F. Lange**, *In Fracture Mechanics of Ceramics*, R. C. Bradt et al., Plenum Press, vol.2, p.599, 1974
- [11] **W. Cochran**, "The Dynamics of Atoms in Crystals", Ed. Edwards Arnold, p.72-79, 1973
- [12] **W. D. Kingery, H. Bowen, K. Uhlmann**, "Introduction to Ceramics", *Wiley-Interscience Publication*, p.581-645, 1976
- [13] **O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann**, "Thermal Chemical Properties of Inorganic Substances", 2<sup>nd</sup> Ed., Pub. in Springer Verlag, Berlin, 1976
- [14] **D. P. H. Hasselman, K. Y. Donalds, E. M. Anderson, T. A. Johnson**, "Effect of Thermal History on the Thermal Diffusivity and Thermal Expansion of an Alumina-Aluminum Titanate Composite", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.76, N°9, p.2180-84, 1993
- [15] **K. Debray, R. Martin, J. M. Quénisset**, "The Effect of Interfacial Reactions on Residual Stress Fields within Composites", *J. Comp. Mat.*, vol.33, N°4, p.325-350, 1999
- [16] **M. Benoît, P. Brenet, D. Rouby**, "Comportement des Interfaces dans des Composites Céramique-Céramique", *Rev. Comp. Mater. Avancés*, vol.3, N°HS, p.235-251, 1993
- [17] **A. Thionnet, J. Renard**, "Nécessité d'une Interaction Forte entre l'Expérience et la Simulation pour l'Analyse et la Modélisation d'un Matériau Composite : Application à la Détermination d'un Critère de Décohésion", *Annales des Composites*, vol.1, p.131-141, 1998
-

[18] **C. P. Tsui, C. Y. Tang, T. C. Lee**, "Finite Element Analysis of Polymer Composites Filled by Interphase Coated Particles", *J. Mater. Process., Tech.*, vol.117, p.105-110, 2001

[19] **A. R. Boccaccini**, "On the Porosity Dependence of the Fracture Strength of Ceramics", in *3<sup>rd</sup> Euro-Ceramics*, Ed. by P. Duran, J. F. Fernandez, Espagne, p.895-900, 1993

[20] **W. H. Duckworth**, "Discussion of Ryshkewitch Paper", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.36, N°2, p.68, 1953

[21] **D. P. H. Hasselman, R. M. Fulrath**, "Proposed Fracture Theory of a Dispersion-Strengthened Glass Matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.49, N°2, p.68-72, 1966

[22] **F. F. Lange**, "Fracture Energy and Strength Behavior of a Sodium Borosilicate Glass-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite System", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.54 N°2, p.614-620, 1971

[23] **J. C. Glandus, P. Boch**, "Rôle de la Porosité sur la Résistance aux Chocs Thermiques de Matériaux Céramiques", *Rev. Int. Hautes Temp. & Réfractaires*, vol.19, p.257-265, 1982

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Compte tenu de leur hétérogénéité microstructurale importante, les matériaux réfractaires peuvent présenter des comportements thermomécaniques délicats à interpréter. La forte dépendance des propriétés vis à vis de la microstructure, souvent complexe pour de tels matériaux, peut conduire à des évolutions atypiques des paramètres primaires en fonction de la température. Dans ce cas, le recours à la simulation numérique par éléments finis est susceptible d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires par rapport aux méthodes analytiques classiques.

L'objectif de ce travail était de confronter trois approches basées sur la détermination (1 outils expérimentaux) et à la prédiction (2 outils numériques et 3 analytiques) des propriétés globales d'un matériau à partir de celles de ses constituants.

Dans cette optique, la présente étude a consisté dans un premier temps à élaborer deux types de matériaux modèles biphasés : d'une part des systèmes à matrice vitreuse contenant des inclusions d'alumine, dont l'interface entre la matrice et les particules est supposée cohésive ( $\Delta\alpha \approx 0$ ) et, d'autre part, des verres à porosité sphérique isolée. Des modèles numériques 2D représentatifs de sections de sphères monodisperses, dont la génération a été automatisée, ont été construits en tenant compte des relations stéréologiques utilisées en analyse d'images. Ce travail a par ailleurs permis de mettre au point des architectures tridimensionnelles élaborées et numériquement exploitables à partir d'un modèleur solide externe et d'un logiciel MEF, entre lesquels une passerelle logicielle fiable a pu être établie.

L'étape incontournable et préalable à toute prédiction consiste à accéder aux propriétés des différentes phases. L'alimentation des codes de calcul et des lois analytiques en paramètres pertinents vis à vis des matériaux réels nécessite de mettre en œuvre des moyens de caractérisation adaptés à la géométrie et aux dimensions des constituants. Les résultats obtenus pour les matrices denses ont été validés par plusieurs techniques expérimentales, opérant à différentes échelles. En revanche, les valeurs des propriétés thermiques et d'élasticité mesurées pour les inclusions peuvent varier en fonction de la technique employée : la présence de porosité, dont le taux et la répartition diffèrent à la fois d'une particule à l'autre et au sein même de celles-ci, est essentiellement responsable de ces écarts.

Pour les systèmes à deux constituants solides étudiés, les résultats expérimentaux des propriétés thermiques ( $\alpha$ ,  $\lambda$ ) et d'élasticité ( $E$ ,  $G$ ,  $K$ , et  $\nu$ ) se situent au voisinage de la borne inférieure du modèle de Hashin & Shtrikman, quelles que soient la taille moyenne (de 70  $\mu\text{m}$

---

à 1,65 mm), la forme (sphérique ou tabulaire) et la teneur (de 0 à 85vol.%) de la deuxième phase. Il semble néanmoins que lorsque la morphologie des particules s'éloigne de celle de la sphère, les propriétés diminuent légèrement. En revanche, aucun effet de percolation notable n'a été observé sur la gamme de teneurs exploitée.

En simulation numérique, une sous-estimation des valeurs 2D par rapport à celles obtenues en 3D est systématiquement constatée. L'origine de cet écart semble provenir du caractère statistique des relations stéréologiques, qui laisse transparaître une ambiguïté sur la représentativité des coupes 2D vis à vis d'architectures 3D contenant des sphères.

Dans un deuxième temps, l'étude expérimentale du comportement à température ambiante de systèmes biphasés, dont les constituants présentent des coefficients de dilatation thermique différents ( $\Delta\alpha \neq 0$ ), a montré la présence d'endommagement microstructural (décohésions et microfissures). Affectées à température ambiante, les propriétés peuvent présenter des évolutions atypiques en fonction de la température (cycle d'hystérésis), similaires à celles observées pour des produits réfractaires industriels ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  par exemple). Les mécanismes de résorption/reformation des décohésions interfaciales (et/ou des microfissures), communs aux matériaux modèles biphasés et aux réfractaires, en est à l'origine. Ces similitudes de comportement confirment l'intérêt de la démarche générale qui consiste à étudier des systèmes modèles : leur microstructure simplifiée permet dans certains cas de mieux appréhender le comportement de matériaux multiphasés plus complexes.

La simulation numérique s'affiche comme un outil d'avenir en termes de prédiction de comportement. Bien qu'inférieurs, les résultats de simulation 2D restent relativement proches de ceux obtenus en 3D. Compte tenu de sa souplesse d'utilisation et de la rapidité des calculs, cette approche bidimensionnelle doit être privilégiée le plus souvent possible. Elle est certes d'un intérêt majeur dans le cas d'une étude préliminaire destinée à cibler les paramètres nécessaires au développement ultérieur de modèles numériques plus élaborés, mais elle permet aussi de prendre en compte des paramètres extrinsèques au matériau, ce qui est beaucoup plus délicat d'un point de vue analytique. Dans tous les cas, une forte interaction avec l'expérimentation est indispensable à l'obtention de résultats pertinents vis à vis du comportement du matériau en situation réelle.

Ce travail laisse entrevoir la possibilité d'appliquer les méthodes numériques mises en œuvre dans cette étude au cas de matériaux multi-constituants, avec la prise en compte supplémentaire de décohésions interfaciales entre la matrice et les inclusions dans les modèles numériques.

---

## Annexe n°1

Référence des inclusions					
Oxyde	AL23	B500	HOS85	TAB_AL	MgO_SM
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.8%	99.7%	83.5%	99.6%	0.8%
SiO <sub>2</sub>	< 0.1%	< 0.1%	7.4%	< 0.1%	2.9%
Na <sub>2</sub> O	< 0.1%	< 0.1%	0.4%	0.3%	< 0.1%
CaO	-	< 0.1%	5.1%	< 0.1%	1.8%
MgO	-	-	3.6%	-	93.4%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.1%	-	< 0.1%	< 0.1%	1.0%

Référence des verres					
Oxyde	Colab	FCu	Cofer	BA	BA_II
SiO <sub>2</sub>	69%	42%	68%	56%	74%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3%	18%	5%	24%	15%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4%	7%	3%	13%	7%
Na <sub>2</sub> O	-	4%	15%	-	-
K <sub>2</sub> O	11%	2%	3%	-	-
CaO	11%	6%	5%	-	-
BaO	-	-	-	6%	4%
CuO	-	20%	-	-	-
CoO	2%	-	1%	-	-
Autres	-	1%	-	1%	< 1%

Figure 1. Composition chimique des inclusions et des verres (en % massique d'oxyde) déterminée par ICP

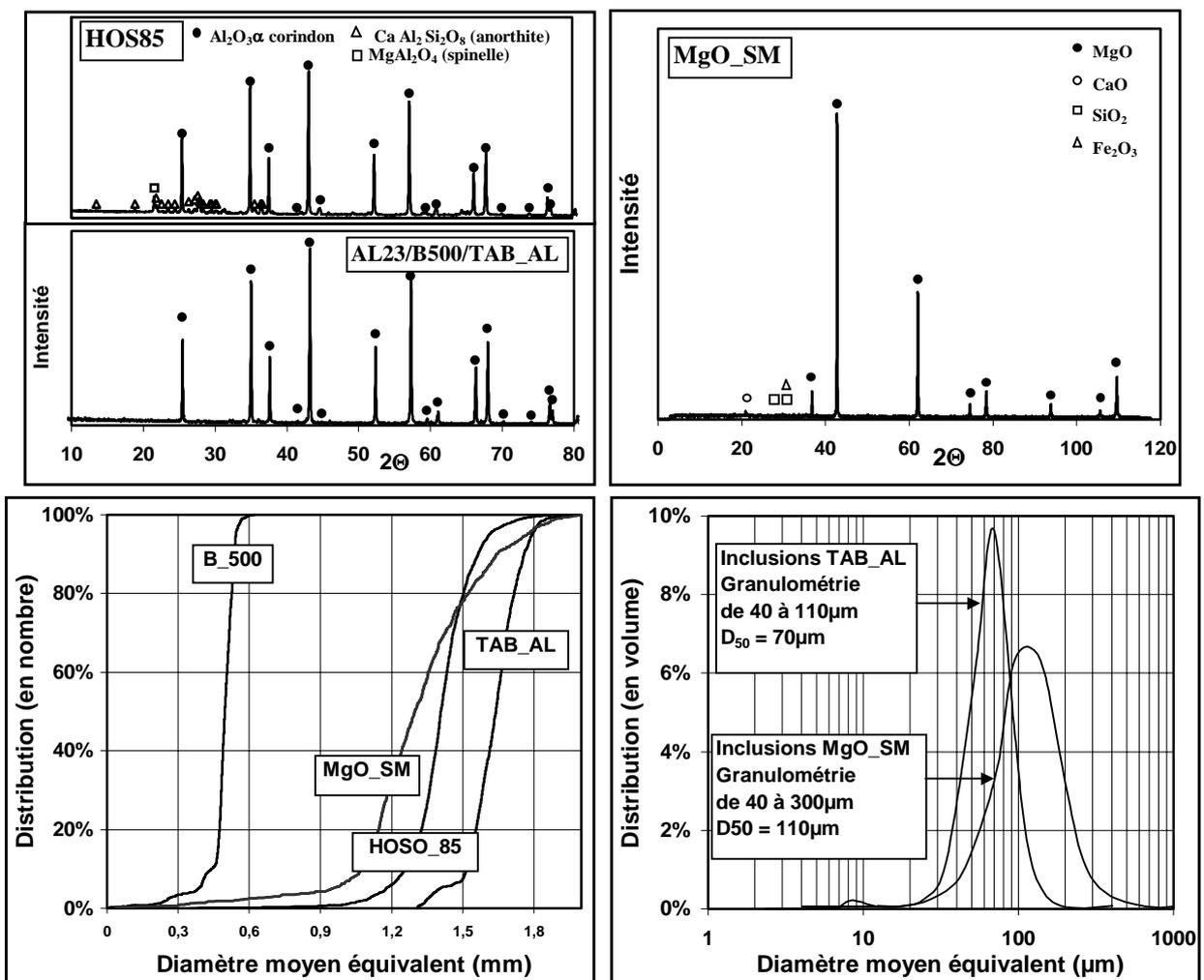


Figure 2. Diagrammes de diffraction RX et distributions granulométriques des inclusions : (a) distribution en nombre déterminée par analyse d'image (b) distribution en volume mesurée au granulomètre laser

**Annexe n°2 : granulométrie 3D mesurée directement par analyse d'images\***

La démarche qui consiste à mesurer la distribution granulométrique de particules par analyse d'images comporte les étapes suivantes\*\* (exemple pour les inclusions B\_500) :

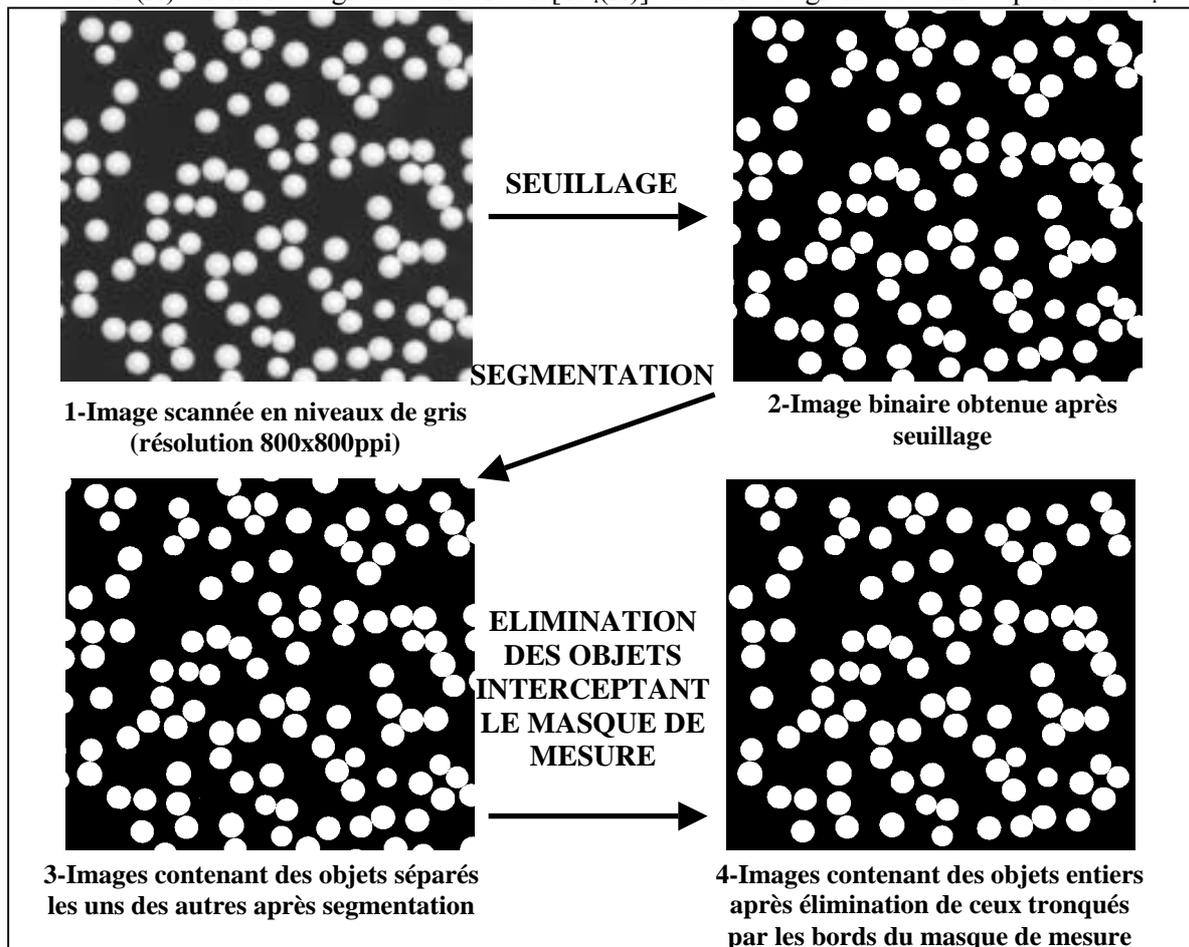
- 1-Seuillage : opération qui permet de séparer des zones de niveaux de gris différents. En pratique, le seuillage délimite les 2 phases grâce au passage d'une image en niveau de gris à une image binaire
- 2-Segmentation : elle permet de séparer les objets proches les uns des autres
- 3-Elimination des objets interceptés par le masque de mesure
- 4-Recensement du nombre d'objets et calcul de la surface  $S_i$  occupée par chacun d'eux
- 5-Calcul du diamètre moyen équivalent  $d_i$  (diamètre du disque qui développerait la même surface que la particule) à partir de  $S_i$ , en supposant que les objets sont de géométrie parfaitement sphérique :

$$d_i = \sqrt{\frac{4.S_i}{\pi}}$$

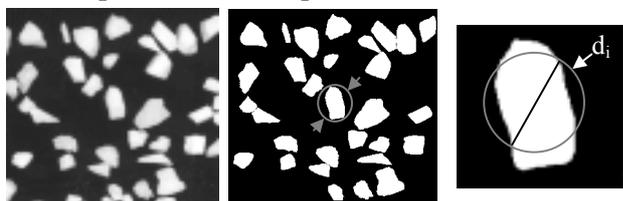
$$F(d_i) = \frac{N(X) - N[T_{d_i}(X)]}{N(X)}$$

6-Tracé de la distribution granulométrique en nombre :

avec  $N(X)$  : nombre de grains dans X et  $N[T_{d_i}(X)]$  : nombre de grains de taille supérieure à  $d_i$ .



Exemple de traitement pour les aluminés tabulaires TAB\_AL



\* M. Coster, J.-L. Chermant, "Précis d'Analyse d'Images", Ed. du CNRS, Paris, 1989

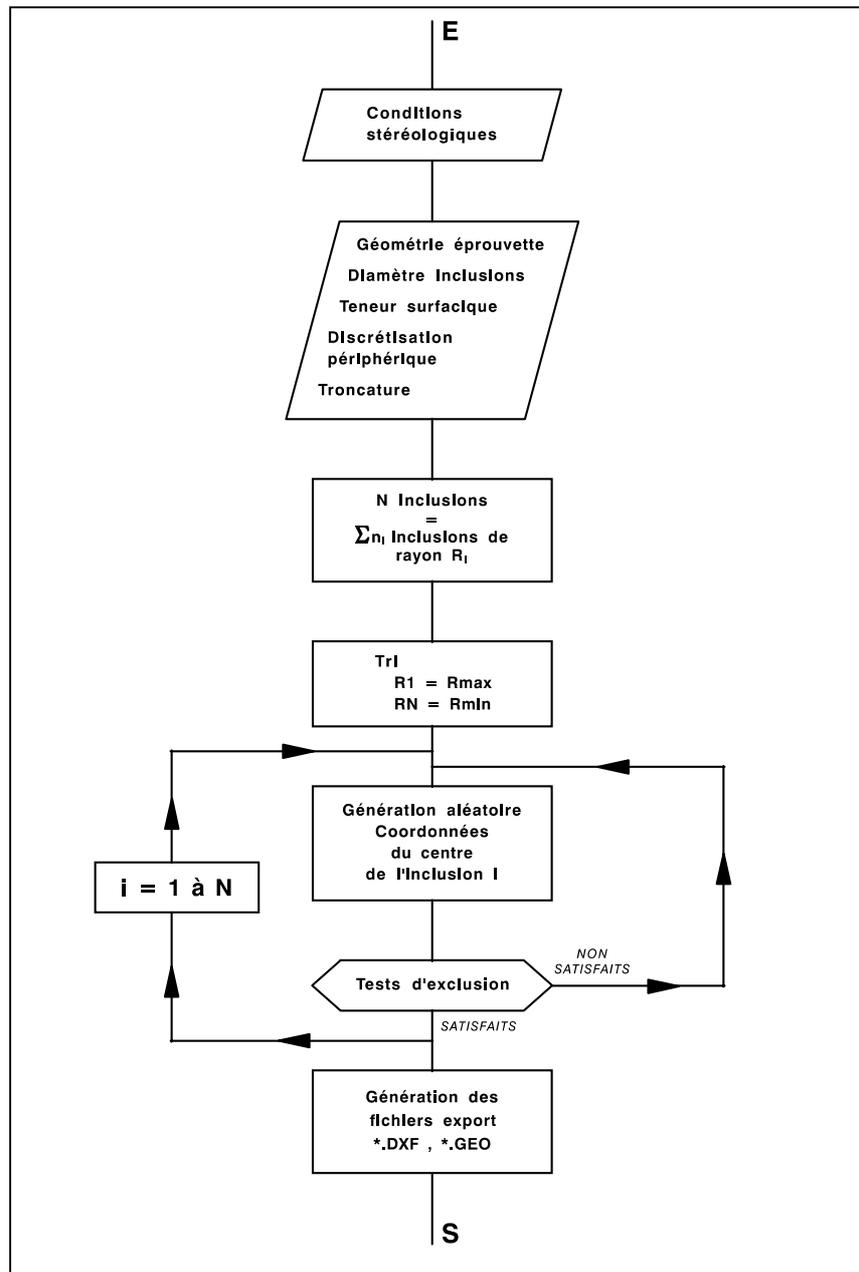
\*\* J. Kiennemenn, "Microstructure et Propriétés Élastiques de Matériaux Réfractaires Modèles par Analyse d'Image et Technique Ultrasonore", Mémoire de DEA, ENSCI, 1999

**Annexe n°3 : construction du modèle numérique plan**

Ajustement des paramètres (tableur interactif)

<b>Echantillon</b>					
Largeur (mm)	<input type="text"/>	8		<b>EXPORT</b>	
Longueur (mm)	<input type="text"/>	45			
<b>Discretisation</b>	<input type="text"/>	8			
<b>Billes</b>					
D (mm)	<input type="text"/>	2.50			Surface Totale Echantillon (mm <sup>2</sup> ) 360
Teneur (%)	<input type="text"/>	23			Surface Théorique de Billes (mm <sup>2</sup> ) 82.8
Troncature (mm)	<input type="text"/>	0.20			Surface Réelle de Billes (mm <sup>2</sup> ) 84.12
					Teneur Réelle (%) 23.37%
					Nombre d'inclusions <b>26</b>

Organigramme de programmation



### Annexe n°4 : problème de conduction unidimensionnelle dans un mur

La figure suivante représente un mur constitué de 2 parois et dans lequel se propage un flux de chaleur  $\Phi$  selon la direction  $x$ .

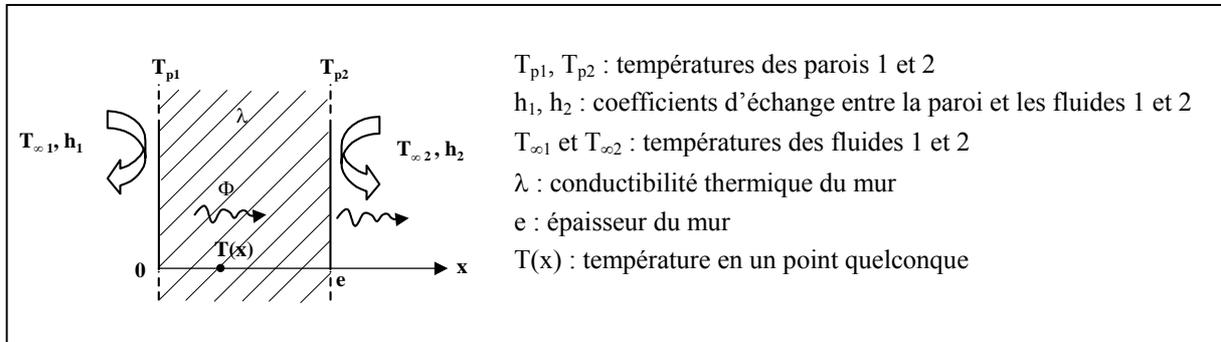


Figure. 1. Conduction unidirectionnelle dans un mur au contact de 2 fluides

- le régime est supposé stationnaire donc la température en chaque point  $x$  du système est indépendante du temps, soit  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  (Eq. 1)

- la chaleur se propage uniquement suivant la normale aux parois donc les isothermes leur sont parallèles. Il s'établit un échange convectif entre les parois et les 2 fluides de températures  $T_{\infty 1}$  et  $T_{\infty 2}$ . Le problème étant unidimensionnel, la conservation du flux se traduit par l'égalité entre les flux entrant, traversant et sortant de la paroi :

$$\Phi = (T_{\infty 1} - T_{p1})h_1S = \frac{\lambda}{e}(T_{p1} - T_{p2})S = (T_{p2} - T_{\infty 2})h_2S \quad (\text{Eq. 2})$$

- en notant les résistances thermiques convectives  $R_1$  et  $R_2$  et conductrice  $R$  :

$$R_1 = \frac{1}{h_1S} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$R = \frac{e}{\lambda S} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$R_2 = \frac{1}{h_2S} \quad (\text{Eq. 5})$$

D'après le relation de Chasles,

$$T_{\infty 1} - T_{\infty 2} = \Phi \sum R \quad (\text{Eq. 6})$$

on obtient l'expression du flux échangé entre les fluides 1 et 2 en fonction des températures des fluides, des caractéristiques du mur et des coefficients d'échange convectifs :

$$\Phi = \frac{T_{\infty 1} - T_{\infty 2}}{R_1 + R + R_2} \quad (\text{Eq. 7})$$

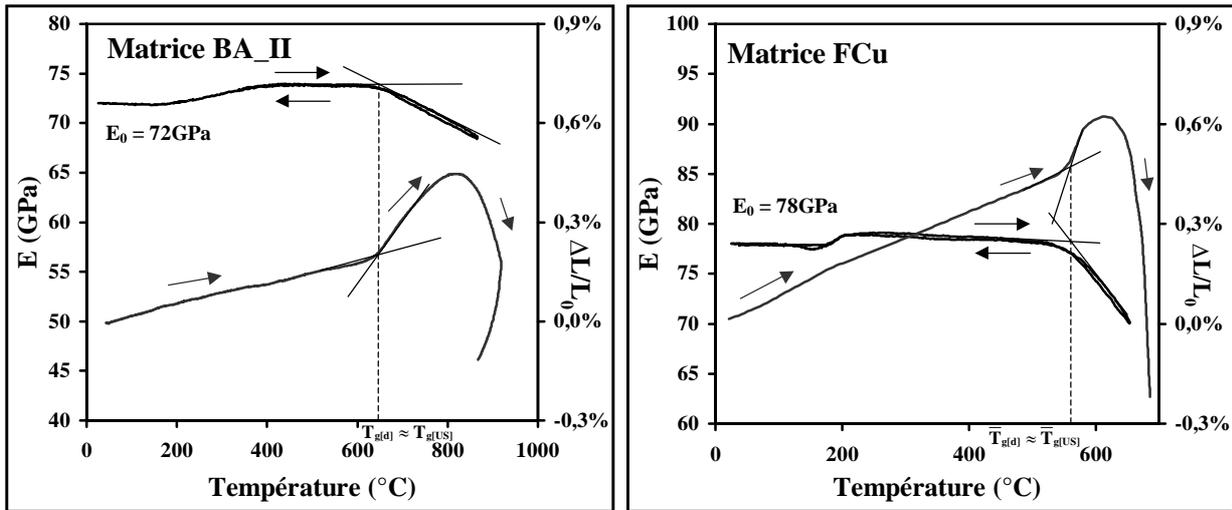
- la température  $T(x)$  en un point quelconque de la paroi est donnée par la relation :

$$T_{\infty 1} - T(x) = \left[ R_1 + \frac{x}{\lambda S} \right] \Phi \quad (\text{Eq. 8})$$

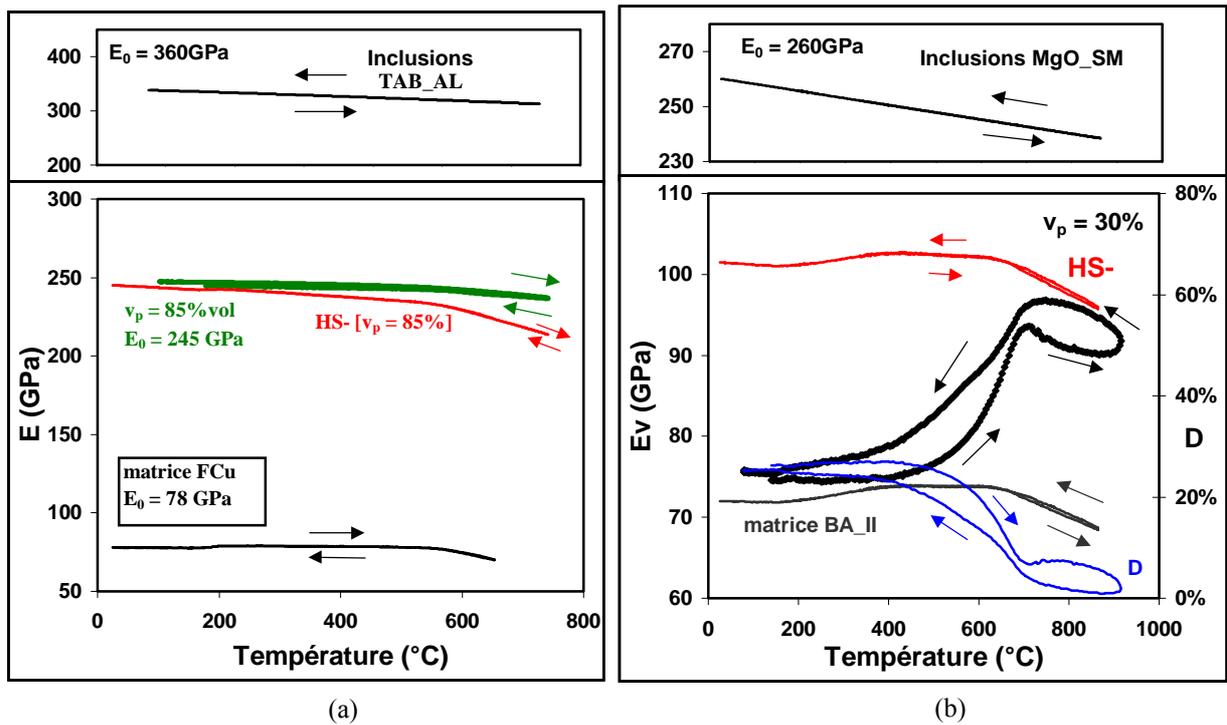
En remplaçant  $\Phi$  par l'expression de l'Eq.7, on obtient :



**Annexe n°6 : quelques évolutions du module d'Young avec la température**



(a) (b)  
**1-Module d'Young et dilatation des matrice BA\_II (a) et FCu (b) :**



(a) (b)  
**2-(a) Module d'Young en température d'un système à forte teneur en inclusions (FCu/TAB\_AL, 85%.vol,  $\Delta\alpha = -0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )**

**(b) Module d'Young en température d'un système fortement décohésif (BA\_II/MgO\_SM,  $\Delta\alpha = -11.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )**

## **RESUME**

L'étude des propriétés thermomécaniques des matériaux réfractaires multiphasés a fait l'objet de nombreux travaux basés principalement sur l'aspect analytique du problème. Depuis quelques années, la démocratisation des logiciels de calcul par éléments finis offre, à côté des démarches analytiques et expérimentales, une nouvelle voie d'accès à la caractérisation des lois de comportement de tels matériaux. Ce travail s'intéresse à des matériaux modèles biphasés dont le comportement thermomécanique a été déterminé par trois approches complémentaires : expérimentale, numérique et analytique. En règle générale, les résultats expérimentaux et numériques (obtenus à partir de modèles 2D et 3D) se situent au voisinage de la borne inférieure du modèle de Hashin & Shtrikman. Dans le cas d'un désaccord dilatométrique entre les constituants, des comportements atypiques en fonction de la température, similaires à ceux observés pour des matériaux réfractaires industriels, ont été mis en évidence.

## **MOTS CLES**

**Systemes biphasés**

**Matériaux réfractaires**

**Modélisation**

**Propriétés thermomécaniques**

**Simulation numérique 2D et 3D**

---

## **ABSTRACT**

The thermomechanical properties of multi-phased refractory materials have been studied in many papers, mainly focused on the analytical aspect of the problem. For a few years, the large diffusion of FEM software offers, beside the analytical and experimental approaches, a new popular way to characterize the behavior laws of such materials. This work deals with bi-phased model materials whose thermomechanical behavior was determined by using the three previous approaches : experimental, numerical and analytical. On the whole, experimental and numerical results (calculated from 2D and 3D models) are close to the lower bound of the Hashin & Shtrikman's model. When considering thermal expansion mismatch between the constituents, abnormal evolutions at high temperature, similar to those observed for industrial refractory materials, are established.

## **KEYWORDS**

**Two-phased systems**

**Refractory materials**

**Modelisation**

**Thermomechanical properties**

**2D and 3D numerical simulation**