

École Doctorale
Energie - Matériaux - sciences de la Terre et de l'Univers

Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé (LaMé EA7494)

THÈSE présentée par :
Koffi Djassah Selom KALIGORA

Soutenue le : **15 Novembre 2018**
pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline : Génie Mécanique

**Caractérisation du comportement mécanique des
oxydes sous stœchiométriques sous température et
atmosphère contrôlées**

THÈSE dirigée par :
Éric BLOND

Maître de Conférences, HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :
Marc FRANÇOIS
Marc HUGER

Professeur des universités, Université de Nantes
Professeur des universités, Université de Limoges

JURY :
Michel BOUSSUGE

Alain GASSER
Marc FRANÇOIS
Marc HUGER
P.-Marie GEFFROY
Jean GILLIBERT
Nicolas RICHET
Éric BLOND

Maître de Recherche, Ecole des Mines Paris-Tech
Président du Jury
Professeur des universités, Université d'Orléans
Professeur des universités, Université de Nantes
Professeur des universités, Université de Limoges
Chargé de Recherche, Université de Limoges
Maître de Conférences, Université d'Orléans
Ingénieur de Recherche, Air Liquide, Jouy-en-Josas
Maître de Conférences, HDR, Université d'Orléans

Remerciements

Cette thèse a été financée par la société Air Liquide et la Région Centre. Durant la durée de la thèse, j'ai été affilié au Laboratoire de Mécanique Gabriel LaMé (LaMé EA749) de l'Ecole d'Ingénieurs Polytech de l'Université d'Orléans.

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, M. Éric BLOND pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissant pour ses qualités pédagogiques et scientifiques. Je lui adresse ma gratitude pour tout.

J'adresse mes remerciements à mon encadrant de thèse, M. Jean GILLIBERT pour son attention de tout instant sur mes travaux et pour m'avoir aidé dans la réalisation de ce projet. Je tiens également à remercier M. Nicolas RICHET de la société Air Liquide qui m'a permis de bien définir les problématiques du sujet et d'entreprendre des collaborations avec l'industrie.

Un grand merci à M. Pierre-Marie GEFFROY pour son implication dans le projet, notamment pour ses nombreux conseils sur le plan scientifique.

Je voudrais remercier les rapporteurs de cette thèse, Messieurs les professeurs Marc FRANÇOIS et Marc HUGER, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Mes remerciements vont aussi aux examinateurs, M. Michel BOUSSUGE et M. Alain GASSER.

Je tiens à remercier Mlle Laure GUIRONNET pour son aide pour la réalisation des éprouvettes et Mlle Camille GAZEAU pour avoir posé les premiers jalons de cette étude.

Je voudrais remercier tout le personnel du laboratoire notamment les secrétaires (Sylvie PLESSARD et Christelle MARLY-CHANTELOUP) et mes collègues doctorants pour les services rendus et pour le cadre du travail.

Sur le plan personnel, un remerciement particulier pour ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes projets et mes amis Issifou ISMAEL, David AHOSE.

Et pour les personnes que j'ai oubliées de citer, merci à vous.

Merci particulier à mes parents

à mes frères et sœurs,

Yannick, Gèneviève, Odile,

à Nikah, Caleb et Eliot

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Liste des figures.....	7
Liste des tableaux	11
INTRODUCTION GENERALE.....	13
I. Chapitre 1. Contexte du sujet, état de l’art sur les conducteurs mixtes à structure pérovskite.....	15
Partie A : Contexte et problématique du sujet.....	17
Introduction	17
I.1. Contexte.....	17
I.1.1. Oxygène : production et utilisation	17
I.1.2. Position de l’étude et choix du matériau de membrane.....	21
I.1.3. Propriétés de semi-perméation	26
I.1.4. Comportement thermomécanique.....	30
I.2. Problématique et objectifs	34
Partie B : Etat de l’art sur les propriétés mécaniques de membranes pérovskites.....	41
Introduction	41
I.3. Propriétés élastiques	41
I.4. Propriétés du fluage.....	46
I.4.1. Mécanismes du fluage dans les MIECs.....	47
I.4.2. Modélisation du fluage	52
I.5. Méthodes de caractérisation mécanique	59
I.5.1. Essais de traction	59
I.5.2. Essais de flexion.....	60
I.5.3. Essais de compression	65
Conclusion.....	71
II. Chapitre 2. Développement d’un nouveau protocole expérimental	73
Introduction	75
II.1. Mise en forme des membranes	75
II.2. Choix de l’instrumentation	79
II.3. Points sur le protocole existant.....	87
II.3.1. Four d’essai : descriptif, avantages et limites.....	87
II.3.2. Mise en position de l’échantillon	90

II.4. Présentation du nouveau protocole expérimental.....	91
II.4.1. Dispositifs d'essais	91
II.4.2. Préparation et mise en position des échantillons	100
II.4.3. Estimation de la durée des essais.....	104
Conclusion.....	107
III. Chapitre 3. Développement d'un nouveau protocole numérique	109
Introduction	111
III.1. Application de la CIN à l'identification de propriétés matériaux.....	111
III.1.1. Notion de problème direct et indirect	111
III.1.2. Etapes d'analyse	113
III.1.3. Méthodes d'identification de propriétés mécaniques	115
III.1.4. Présentation de DigImCo.v0	122
III.1.5. Présentation de DigImCo.v1	122
III.2. Protocole numérique pour le post-traitement des essais.....	126
III.2.1. Présentation de DigImCo.v2	126
III.2.2. Validation de DigImCo.v2	138
Conclusion.....	148
IV. Chapitre 4. Campagne expérimentale, résultats et discussions	149
Introduction	151
IV.1. Campagne de validation	151
IV.1.1. Validation sur de l'alumine	151
IV.1.2. Validation sur de la bauxite	154
IV.2. Essai de fluage anisotherme	156
IV.3. Compressions cycliques	160
IV.3.1. Réalisation	160
IV.3.2. Résultats et discussions	162
IV.4. Essais de fluage	172
IV.4.1. Réalisation	172
IV.4.2. Résultats et discussions	173
Conclusion.....	178
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	179
Références bibliographiques	183

Liste des figures

Figure I.1 : Organigramme simplifié du processus de distillation cryogénique [Air Liquide 2017]	19
Figure I.2 : Structure pérovskite idéale ABO_3 [Gupta 2015]	23
Figure I.3 : Classe cristalline des dopants d'une structure pérovskite [Roy 1954]	25
Figure I.4 : Schéma du principe de fonctionnement du réacteur [Gazeau 2014]	27
Figure I.5 : Représentation de $\log pO_2$ vs $\log \delta$ pour LSFG8273 [Valentin 2010]	29
Figure I.6 : Variation de la concentration de lacunes en oxygène dans la membrane de composition LSCF5582 en fonction de la température opératoire durant les étapes de désorption (a) et d'adsorption (b) en oxygène [Paymoonni 2017].....	30
Figure I.7 : Déformation de la maille cristallographique idéale.....	31
Figure I.8 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du temps [Valentin 2010]	35
Figure I.9 : Essai de dilatométrie sous (a) azote et sous (b) air simulé pour la composition LSFG878273 [Valentin 2010].....	36
Figure I.10 : Membrane décomposée en volume et en surfaces [Gazeau 2014]	37
Figure I.11 : Comparaison entre résultats expérimentaux et de simulation de l'essai de dilatométrie pour (a) l'ancien modèle thermo-chimio-mécanique [Valentin 2010] et (b) le nouveau [Gazeau 2014]	38
Figure I.12 : Membranes de forme de plaque (a) à l'état initial ; (b) après 625 jours de fonctionnement montrant des signes de fluage des membranes [Anderson 2016].....	39
Figure I.13 : Forces à rupture à température ambiante et à 900°C [Gazeau 2015]	42
Figure I.14 : Modules d'Young à température ambiante et à 900°C [Gazeau 2015]	42
Figure I.15 : Modules d'élasticité du LSCF6428 en fonction de la pO_2 [Kimura 2012].....	44
Figure I.16 : Coefficients de Poisson du LSCF6428 en fonction de la pO_2 [Kimura 2012]	44
Figure I.17 : Module d'Young du LSFG8273 à 900°C [Gazeau 2014]	45
Figure I.18 : Courbe typique de fluage.....	47
Figure I.19 : Principe du fluage de Nabarro-Herring [Nabarro 1948], [Herring 1950].....	48
Figure I.20 : Principe du fluage Coble [Ashby 1973]	49
Figure I.21 : Accommodation du fluage par glissement aux joints de grains [Langdon 1975].....	50
Figure I.22 : Mécanisme de glissement aux joints de grains [Ashby 1973].....	50
Figure I.23 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée sous air et $pO_2=4\text{mbar}$ du LSCF [Huang 2012].....	53
Figure I.24 : Evolution de la vitesse de déformation en fluage du $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures [Majkic 2003].	56
Figure I.25 : Corrélation entre mécanismes et paramètres de fluage [Green 1998]	58
Figure I.26 : Quelques géométries d'éprouvettes de traction [Massard 2005].....	60

Figure I.27 : Tests de flexion biaxiale (a) anneau sur anneau [Qu 2016] (b) bille sur anneau [Chae 2010] (c) bille sur trois billes [Lube 2016]	61
Figure I.28 : Module d'Young du BSCF déterminé par les tests de flexion trois points et anneau sur anneau [Wang 2018].....	64
Figure I.29 : Essais (a) O-ring (b) C-ring	65
Figure I.30 : Principe de l'essai brésilien.....	67
Figure I.31 : Différentes configurations de réalisation de l'essai brésilien [Markides 2015]	68
Figure I.32 : Solution analytique de contrainte de l'essai brésilien [Jianhong 2009].....	69
Figure I.33 : Contours de champs de déformation normalisés (a) radiales et (b) transversales de l'essai brésilien pour différents angles de sollicitation (0 - 4,5 - 30 et 60) [Ma 2008].....	69
Figure I.34 : Contraintes radiales et tangentielles en fonction du frottement pour un essai brésilien sur du marbre [Markides 2015]	70
Figure II.1 : Protocole du synthèse par voie solide [Guironnet 2017].....	76
Figure II.2 : Dispositif d'un banc de coulage en bande [Guironnet 2017].....	77
Figure II.3 : Cycle thermique : déliantage / pré-frittage des membranes	77
Figure II.4 : Disque de pérovskite LSFG	78
Figure II.5 : Principe de l'interférométrie de Moiré	81
Figure II.6 : Principe de l'interférométrie de speckle	82
Figure II.7 : Exemple de photo de montage d'interférométrie de speckle	83
Figure II.8 : Principe de la méthode de corrélation en 2D	84
Figure II.9 : Four tubulaire d'essais mécaniques monté sur l'Instron	88
Figure II.10 : Force mesurée en fonction du déplacement pour différents états des résistances.....	89
Figure II.11 : Echantillon en position d'essai.....	91
Figure II.12 : Four en position de travail.....	93
Figure II.13 : (A) Four avec les éléments chauffants, (B) Dispositif expérimental en cours d'essai.....	94
Figure II.14 : Test de validation sur l'homogénéité de la température.....	95
Figure II.15 : Essai de mesure de la pression partielle dans le four	96
Figure II.16 : Schéma de la ligne de mesure de la pression partielle d'oxygène	98
Figure II.17 : Principe de la jauge pression partielle d'oxygène	99
Figure II.18 : Vue du four associé à la jauge de pression partielle d'oxygène.....	99
Figure II.19 : Vue d'ensemble sur la synchronisation de l'essai	99
Figure II.20 : Ensemble échantillon support monté sur le mandrin d'une perceuse verticale	101
Figure II.21 : Jeux de cales.....	103
Figure II.22 : Mise en place et positionnement géométrique de l'échantillon	103

Figure II.23 : Dispositif de positionnement des échantillons	104
Figure III.1 : Illustration de problème direct	112
Figure III.2 : Illustration de problème indirect	112
Figure III.3 : Incertitude sur (A) le déplacement (B) la déformation en fonction de la taille de ZOI [Hild 2006] – [Avril 2008].....	115
Figure III.4 : Principe de la méthode FEMU pour l'identification de propriétés mécaniques [Robert 2011]	118
Figure III.5 : Algorithme de post-traitement du programme DigImCo [Gazeau 2014]	124
Figure III.6 : Algorithme de la routine d'identification de DigImCo.v2	127
Figure III.7 : Modèle EF de l'essai de compression diamétrale.....	128
Figure III.8 : Interpolation nœuds de maillage et pixels d'images	129
Figure III.9 : Définition de la région d'intérêt (ROI)	131
Figure III.10 : Principe de l'interpolation d'une ZOI traduite d'un déplacement U	132
Figure III.11 : Principe de l'algorithme de Levenberg-Marquardt	136
Figure III.12 : Procédure de création d'images théoriques	139
Figure III.13 : Diagramme du déroulement de la procédure de validation de l'algorithme de post-traitement	141
Figure III.14 : Modèles avec différents types de maillage	142
Figure III.15 : Propriétés d'élasticité et temps de calcul en fonction du nombre d'images.....	144
Figure III.16 : Propriétés de fluage et temps de calcul en fonction du nombre d'images.....	144
Figure III.17 : Erreur relative sur les propriétés viscoélastiques en fonction du bruit de mesure	145
Figure III.18 : Propriétés fonction des paramètres initiaux	147
Figure IV.1 : Représentation schématique de la réalisation de l'essai sous azote	152
Figure IV.2 : (a) Charge en fonction du déplacement, (b) charge en fonction du temps de l'essai de compression diamétrale cyclique sur l'alumine	153
Figure IV.3 : Essai du fluage sous air sur une éprouvette de bauxite.....	154
Figure IV.4 : (A) Echantillon de bauxite sous précharge (B) Modèle 3D de l'essai.....	155
Figure IV.5 : Cycle de chargement et cycle thermique de l'essai de fluage anisotherme.....	157
Figure IV.6 : Observation (x100) d'un échantillon LSFG5573 [Gazeau 2015-b]	159
Figure IV.7 : Echantillon LSFG5573, observation x1000. La composition de chaque type de grain est donnée par le tableau en % massique [Gazeau 2015-b].....	159
Figure IV.8 : Diagramme de chargement de l'essai de compression diamétrale cyclique à 900°C sous air	161
Figure IV.9 : Diagramme de chargement de l'essai de compression diamétrale cyclique à 900°C sous azote ou argon.....	162

Figure IV.10 : Essai de compression cyclique sur du LSFG5573 des lots (1) et (2).....	163
Figure IV.11 : Essai de compression cyclique sur du LSFG8273 des lots (2)	163
Figure IV.12 : Modules d'Young des échantillons de nuance LSFG5573 pour différents lots	164
Figure IV.13 : Modules d'Young des échantillons de nuance LSFG8273 pour différents lots	165
Figure IV.14 : Contrainte à rupture des échantillons de nuance LSFG5573 pour différents lots	165
Figure IV.15 : Contrainte à rupture des échantillons de nuance LSFG8273 pour différents lots	166
Figure IV.16 : Modules d'Young (a) et contraintes à rupture (b) en fonction de la température.....	167
Figure IV.17 : Module d'Young à 900°C en fonction de la pression partielle d'oxygène.....	169
Figure IV.18 : Contrainte à rupture à 900°C en fonction de la pression partielle d'oxygène	169
Figure IV.19 : Modules d'Young en fonction de la pression partielle d'oxygène, résultats placés par rapport à la littérature.....	170
Figure IV.20 : Déformation en fluage sous air.....	174
Figure IV.21 : Déformation en fluage sous argon.....	174
Figure IV.22 : Vitesse de déformation à 900°C sous différentes atmosphères	176
Figure IV.23 : Evolution des paramètres de fluage en fonction de la pression partielle d'oxygène	177

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Point d'ébullition des principaux gaz de l'air	19
Tableau I.2 : Modèles de déformation chimique mentionnés dans la littérature	32
Tableau I.3 : Quelques mécanismes de mécanismes mentionnées dans la littérature	58
Tableau II.1 : Liants et période d'élaboration d'échantillons pérovskites.....	78
Tableau II.2 : Croisement entre besoins et moyens de mesure	87
Tableau II.3 : Tableau de synthèse de la campagne expérimentale.....	106
Tableau III.1 : Paramètres de référence du modèle de l'essai virtuel	139
Tableau III.2 : Résultats d'identification avec différents maillages (cas élastique)	142
Tableau III.3 : Résultats d'identification avec les maillages 1 & 2 (cas viscoélastique)	143
Tableau IV.1 : Résultats de l'identification sur l'alumine	153
Tableau IV.2 : Résultat de l'essai sur la bauxite	155
Tableau IV.3 : Pression partielle d'oxygène de référence	167
Tableau IV.4 : Rapports module d'Young à température ambiante sur module d'Young à 900°C	168
Tableau IV.5 : Rapports du module d'Young pour différents gaz.....	171
Tableau IV.6 : Résultats d'identification des paramètres de fluage.....	175

INTRODUCTION GENERALE

Les membranes céramiques denses à structure pérovskite trouvent des applications potentielles dans le domaine de l'industrie et de la production d'énergie. Elles permettent de séparer, de manière sélective, les composants de l'air. Elles constituent une alternative aux procédés de production d'oxygène comme les procédés cryogéniques et les procédés d'adsorption. L'utilisation de la technologie membranaire constituerait une solution attractive pour la production de gaz de synthèse, puisqu'elle permet de réaliser la réaction et la séparation en une seule étape.

Pour séparer l'oxygène de l'air, les membranes doivent opérer à des températures élevées ($> 700^{\circ}\text{C}$) et doivent être soumises à un gradient de pression partielle d'oxygène de part et d'autre. Cet environnement de travail (température élevée et réactif gaz) entraîne la déformation des membranes. Les déformations créées au sein des membranes génèrent des contraintes dont l'évolution peut entraîner la rupture des membranes. De plus, lorsque les membranes sont utilisées à long terme, les contraintes générées peuvent occasionner des déformations dues au fluage. Ainsi, le développement de la technologie membranaire est en partie lié à la connaissance des propriétés mécaniques des matériaux de membranes.

Les nombreuses études réalisées sur les membranes céramiques sont orientées sur la recherche d'un flux optimal en oxygène. Actuellement, la nécessité de connaître les propriétés mécaniques des membranes en vue de garantir leur tenue à long terme devient primordiale.

Le but de ce travail consiste donc à mettre en place des moyens de réalisation d'essai, de mesure et de post-traitement pouvant permettre la caractérisation mécanique des oxydes à structure pérovskite, utilisés comme matériaux de membranes. L'objectif est de contribuer à l'enrichissement de la base de données sur les propriétés mécaniques des matériaux de membranes. Cette étude fait suite à celles déjà réalisées au sein du laboratoire, portant sur le même type de matériaux, principalement tournées vers la modélisation.

Les travaux présentés dans ce document sont répartis en quatre chapitres.

Afin de situer le sujet dans le contexte général, la première partie du premier chapitre introduit de manière générale les réacteurs membranaires. Ensuite une étude plus détaillée sur les oxydes conducteurs mixtes à structure pérovskite, ainsi que les problématiques liées à l'utilisation de ces matériaux dans les réacteurs sont présentés.

La seconde partie du premier chapitre présente un état de l'art avec quelques rappels bibliographiques sur les propriétés élastiques, les propriétés du fluage, ainsi que sur les mécanismes de fluage dans les membranes céramiques pérovskites.

Le deuxième chapitre intitulé développement d'un nouveau protocole expérimental, montre dans un premier temps, à travers la présentation des différents moyens de mesure à chaud et sous atmosphère, un choix judicieux et discuté du moyen de mesure. Dans un second temps, le protocole expérimental qui était utilisé pour la caractérisation des membranes est présenté, et par après, le nouveau protocole expérimental qui a été développé au cours de cette étude est présenté.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des démarches numériques développées au cours de cette thèse. La stratégie générale de formulation et de résolution du problème d'identification est présentée. La validation de l'ensemble du protocole est effectuée par le biais d'essais virtuels.

Le quatrième chapitre présente tout d'abord la campagne de validation de l'ensemble du protocole expérimental et numérique via des essais réels sur deux matériaux de référence : l'alumine et la bauxite. Ensuite, il présente le déroulement de la campagne expérimentale et les résultats obtenus lors des essais de compression diamétrale cyclique et de fluage par compression diamétrale, à température ambiante, à 900°C sous air, azote et argon.

I. Chapitre 1. Contexte du sujet, état de l'art sur les conducteurs mixtes à structure pérovskite

Partie A : Contexte et problématique du sujet

Introduction

L'oxygène est un gaz incolore, inodore et sans saveur qui est présent en abondance dans la nature. Il est essentiel à la vie et réagit avec d'autres substances chimiques. Ses domaines d'utilisation sont divers et variés. Cela va de l'alimentation des cellules de nos corps via la circulation sanguine à son utilisation dans des secteurs industriels comme, par exemple, le secteur métallurgique et énergétique. L'extraction de l'oxygène de l'air est un enjeu industriel et scientifique.

Ce chapitre introduit dans un premier temps les conducteurs mixtes en général et plus particulièrement les structures pérovskites, lesquelles sont destinées à des applications potentielles dans le monde industriel en tant que matériaux de membranes séparatrices de gaz. Dans un second temps, la problématique du comportement mécanique des matériaux de membrane induit par les différents phénomènes physiques qui interagissent sont présentés. Pour finir, les objectifs de cette thèse sont détaillés.

I.1. Contexte

I.1.1. Oxygène : production et utilisation

L'air est composé de 78,08 % d'azote, de 20,95 % de dioxygène, de 0,93 % d'argon et de 0,04 % de gaz rares (xénon, néon, krypton, dioxyde de carbone ...). Les différents composants de l'air sont utilisés séparément ou ensemble pour diverses applications. Comme exemple, la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène permet de produire de l'énergie électrique dans une pile à combustible ; l'azote est utilisé pour créer des atmosphères inertes qui préservent les produits sensibles à l'oxygène ; le dioxyde de carbone est utilisé pour le traitement de l'eau potable etc.

Pour séparer les différents constituants de l'air, nombreuses sont les technologies utilisées : la séparation fractionnée par procédé d'adsorption et la séparation par cryogénie.

○ Séparation fractionnée par procédé d'adsorption

L'adsorption est une technologie de séparation ou de purification des gaz. Dans ce procédé, un matériau solide (la zéolithe ou l'alumine par exemple) capture certaines molécules de gaz, améliorant ainsi la qualité de l'air. On distingue l'adsorption modulée

en température (TSA en anglais : Température Swing Adsorption), et l'adsorption modulée en pression (PSA : Pressure Swing Adsorption).

Le procédé PSA se base sur la modification de la pression totale des gaz pour permettre l'adsorption et la désorption. En effet, lorsque la pression devient élevée, certains gaz sont facilement adsorbables. Ils sont par la suite désorbés lorsque la pression devient faible. C'est le cas de l'oxygène ou de l'hydrogène.

Le procédé TSA se base quant à lui sur la variation de température pour adsorber les constituants. Il est principalement destiné à la dépollution d'effluents gazeux. Il comporte une phase d'adsorption et une phase de régénération qui correspond au chauffage de l'adsorbeur. Contrairement à la technologie cryogénique, le dioxygène obtenu par procédé d'adsorption ne peut atteindre que 90 à 93 % de pureté.

○ **Séparation par cryogénie des gaz de l'air**

La cryogénie est la science et technologie des températures inférieures à 120 °K. Elle est le plus souvent utilisée pour densifier, liquéfier et séparer par distillation des gaz ou mélanges gazeux comme l'air. L'une de ses principales applications consiste à produire des gaz industriels dont les principaux sont l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Ainsi, pour séparer les différents constituants de l'air, on procède par liquéfaction de l'air suivi d'une distillation fractionnée. Cinq étapes principales groupables en quatre sont nécessaires comme illustrées sur la Figure I.1 :

- compression,
- épuration,
- refroidissement et liquéfaction,
- distillation et séparation.

Compression et épuration de l'air

Les étapes compression et épuration de l'air sont non cryogéniques. Au cours de la compression, l'air est aspiré à la température ambiante, filtré et comprimé à une pression comprise entre 5 et 7 bars. L'air comprimé étant chaud, il est pré-refroidi pour être ramené à la température ambiante. Ensuite, cet air est épuré pour éliminer les impuretés comme la vapeur d'eau.

Refroidissement et liquéfaction

Cette étape consiste à refroidir l'air épuré dans les échangeurs (en aluminium), en procédant par échanges thermiques, afin de le rendre liquide. Lors du refroidissement, l'azote dont le point d'ébullition ($T_{eb(azote)} = -196^{\circ}\text{C}$) est plus bas que celui de l'oxygène ($T_{eb(oxygène)} = -183^{\circ}\text{C}$) reste gazeux tandis que le dioxygène déjà liquide peut être obtenu durant l'étape de distillation et de séparation. Le Tableau I.1 donne quelques indications sur les points d'ébullition de quelques gaz.

Tableau I.1 : Point d'ébullition des principaux gaz de l'air

Gaz	Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
O ₂	-183
N ₂	-196
H ₂	-253
Ar	-186
CO ₂	-78,5

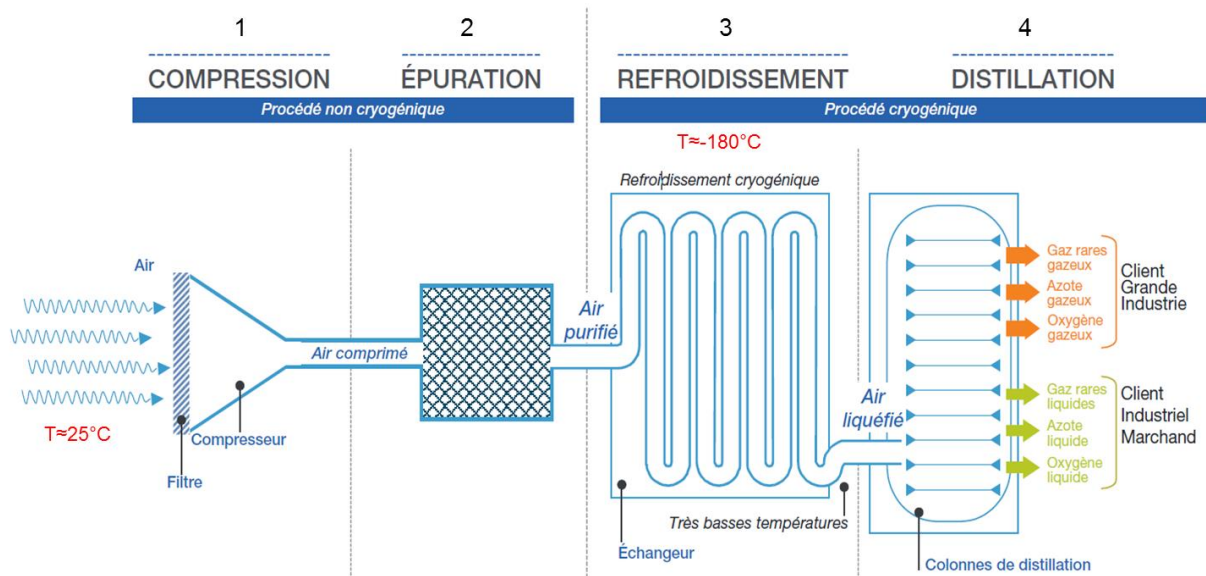


Figure I.1 : Organigramme simplifié du processus de distillation cryogénique [Air Liquide 2017]

Distillation et séparation

Au cours de cette étape, l'air liquide est récupéré dans les colonnes de distillation basse pression, tandis que l'azote qui reste gazeux se retrouve dans les colonnes de distillation haute pression et envoyé à l'étape de refroidissement. L'argon, l'un des gaz rares contenus dans l'air, avec un point d'ébullition proche de celui de l'oxygène ($T_{eb} = -186^{\circ}\text{C}$) est la principale impureté qui reste dans le dioxygène liquide. Le dioxygène obtenu par distillation cryogénique a une pureté comprise entre 99% et 99,5%.

○ Domaines d'application de l'oxygène

L'oxygène produit est utilisé pour optimiser l'efficacité de nombreux procédés et diminuer les émissions de dioxyde de carbone. Il est ainsi utilisé par exemple dans :

- le domaine de l'industrie métallurgique pour les opérations d'élaboration primaire (haut-fourneau, convertisseurs), les filières de recyclage (aciéries électriques, refusions) et la première transformation (laminage, revêtements, etc.). C'est le domaine principal d'utilisation de l'oxygène. Il consomme à lui seul 49 % de la production totale d'oxygène.
- les industries liées à l'énergie ou la chimie, où il est utilisé pour transformer le charbon, le gaz naturel ou les hydrocarbures liquides en gaz de synthèse pour la production de produits chimiques, d'essences synthétiques ou d'électricité ; aussi dans la réduction des émissions de CO_2 lors des processus d'oxycombustion,
- la pétrochimie et la raffinerie pour améliorer l'efficacité du traitement des eaux usées,
- l'industrie d'élaboration du verre où il permet de réduire l'énergie consommée et de faciliter la fusion des matières premières,
- l'industrie aérospatiale où il est utilisé comme fluide nécessaire au lancement des avions etc [[Air Liquide 2017](#)].

○ Enjeux liés à la production

Le constat est que la consommation en oxygène ne cesse de croître au fil des années. Comme le rapporte le document de référence de la société Air Liquide [[Air Liquide 2017](#)], en 2016 aux Etats Unis, la société a fourni plus de 23 000 tonnes en capacités de production d'oxygène par jour ainsi que plus de 3 500 kilomètres de

canalisations. Il est à remarquer également qu'actuellement, la production d'oxygène est assurée essentiellement par voie cryogénique et par les procédés d'adsorption.

Air Liquide est une société qui possède un certain acquis dans les technologies de valorisation du gaz naturel en gaz de synthèse ou syngas (vaporeformage). Pour optimiser la production du syngas, le procédé vaporeformage est substitué par le procédé de reformage catalytique partiel. Or ce dernier nécessite un apport d'oxygène pur qui est produit essentiellement par les procédés cryogéniques. La contradiction est que le reformage à la vapeur du méthane qui permet de produire le syngas est une technique chaude. En utilisant donc de l'oxygène pur issu de la cryogénie qui est une technologie froide, les pertes énergétiques qui en découlent sont importantes, impliquant donc des coûts économiques conséquents.

Ce décalage entre température de production de l'oxygène et température d'utilisation amène la société Air Liquide, à songer à l'utilisation de nouvelles technologies de production, plus économiques, moins énergivores et pouvant assurer la séparation de l'oxygène de l'air, ainsi que la réaction de conversion en une seule étape, sans besoins d'unités cryogéniques : la technologie membranaire.

I.1.2. Position de l'étude et choix du matériau de membrane

○ Matériau étudié

Les réacteurs membranaires, en anglais Membrane Reactor (MR), sont des réacteurs au sein desquels la membrane joue le rôle de couche séparatrice. Lorsqu'ils sont associés à un catalyseur, ils assument simultanément la séparation et la réaction de conversion. Ils sont dits réacteurs catalytiques membranaires (RCM). Les premiers travaux proposant le couplage entre membrane et catalyseur sont apparus il y a une cinquantaine d'années [Wood 1966]. Ce concept a connu une avancée spectaculaire depuis les années 90, grâce notamment aux progrès récents sur les matériaux membranaires, mais aussi à l'apparition de nouveaux modes de mise en œuvre des RCM [Miachon 2004].

La société Air Liquide a décidé d'entreprendre des travaux pour avoir les acquis nécessaires lui permettant d'intégrer ce procédé pour le reformage du méthane. Plusieurs objectifs sont à atteindre dont le premier consiste à réaliser un réacteur catalytique membranaire pilote de reformage de méthane à l'échelle du laboratoire. Après cette étape, il est nécessaire de passer de l'échelle du laboratoire à celle industrielle.

Le transfert de la technologie membranaire de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle requiert le respect de certaines exigences sur les propriétés de la membrane

qui doivent être vérifiées afin de garantir de bonnes performances. Si le flux de semi-perméation est essentiel, les propriétés thermomécaniques n'en sont pas moins importantes. Les critères de sélection de la membrane reposent sur :

- des propriétés de semi-perméation en oxygène élevées ($> 1\text{ml.cm}^2.\text{min}^{-1}$),
- une bonne tenue mécanique à 900°C et une longue durée de vie (plusieurs dizaines de milliers d'heures),
- une bonne stabilité chimique sous atmosphères réductrices à 900°C ,
- des coûts de production économiquement viables.

Pour y parvenir, un ensemble de projets ont été lancés depuis 2004 pour répondre aux exigences du procédé industriel. Les projets regroupent différents partenaires industriels et académiques : la société Air Liquide, la Région Centre, le laboratoire de mécanique Gabriel LaMé (auparavant intégré pour partie au laboratoire PRISME), l'Institut de Recherche sur les Céramiques de Limoges (IRCER) auparavant laboratoire Science des Procédés Céramiques et de traitements de Surface (SPCTS) et l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME).

Le tout premier projet PCMR « Project Catalytique Membrane Reactor » a permis de comprendre les mécanismes de transport de l'oxygène à travers les membranes, et de développer un modèle pour les caractériser. Les travaux expérimentaux liés au développement, à la caractérisation des performances des membranes (sélection de nouveaux matériaux et proposition de nouvelles architectures), ainsi qu'à la compréhension des phénomènes de transport de l'oxygène sont réalisés à l'IRCER. Ceux liés à l'étude du comportement mécanique sont effectués au LaMé. A l'issue de ce projet, il a été conclu qu'il était délicat d'intégrer les réacteurs catalytiques membranaires à l'échelle industrielle [Etchegoyen 2005], [Julian 2008], [Juste 2008], [Valentin 2010].

S'il est difficile de trouver les matériaux qui respectent tous les critères recherchés pour le réacteur, à l'issue de ces travaux, une étude synthétique réalisée par *Geffroy et al.* [Geffroy 2008] a montré que les oxydes conducteurs mixtes à structure pérovskite se positionnent néanmoins comme les plus prometteurs, puisqu'ils présentent un bon compromis entre perméation, stabilité chimique et tenue mécanique.

Le second projet MECAO2, « Membrane Céramique à Architecture Optimisée pour l'Oxycombustion », a contribué à l'optimisation de l'architecture des membranes destinées au procédé d'oxycombustion (IRCER) et a mis en lumière la compréhension des phénomènes d'échanges en surface (LaMé). Une nouvelle procédure de

caractérisation des propriétés mécaniques de membranes dans le domaine élastique linéaire isotrope a été mise en place (LaMé) [Reichmann 2014], [Gazeau 2014].

○ Matériau étudié

Le matériau d'étude est une céramique à structure pérovskite. De formule ABO_3 , la structure pérovskite est un arrangement de cations A , B et d'anions d'oxygène O^{2-} . Les cations A , de coordinence 12, sont de la classe des terres rares ou alcalino-terreux, tandis que les cations B , de coordinence 6, appartiennent à la famille de métaux de transition. Le rayon ionique des cations A est supérieur à celui des cations B . Sur la Figure I.2 est présentée une structure pérovskite idéale.

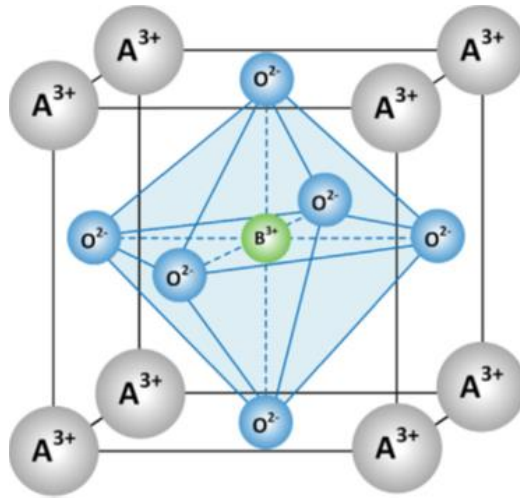


Figure I.2 : Structure pérovskite idéale ABO_3 [Gupta 2015]

En réalité une structure pérovskite idéale n'existe pas. Les formes de structures sont généralement déformées par la présence de défauts (lacunes, interstitiels, etc).

Les déviations de la structure pérovskite par rapport à une structure de référence supposée idéale sont définies par le facteur de Goldschmidt [Li 2004] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Équation I.1}$$

Avec r_A , r_B , r_O les rayons ioniques respectifs des cations A , B et de l'oxygène O .

D'après le critère défini en (Équation I.1), lorsque le facteur $t = 1$, la structure est dite cubique. Lorsque $t < 1$, la structure idéale subit des distorsions qui peuvent conduire à une symétrie rhomboédrique ou orthorhombique. Pour $t > 1$, la structure est qualifiée d'hexagonale.

Si les pérovskites sont très étudiées dans la littérature, c'est parce qu'elles offrent la possibilité de changer leurs propriétés par substitution des cations sur les sites A et B .

En effet, la substitution des cations sur les sites A permet d'augmenter le nombre de défauts, notamment en lacunes d'oxygène, dans la maille cristalline. Dans ce cas, la structure est dite sous-stœchiométrique. La concentration des lacunes d'oxygène dans les pérovskites joue un rôle important dans les mécanismes de diffusion notamment de semi-perméation à l'oxygène. Pour une structure de formule $A_{1-n}A'_nB_{1-m}B'_mO_{3-\delta}$, la concentration de lacunes est donnée par la relation d'électroneutralité :

$$\delta = 3 - \frac{n + m}{2} \quad \text{Équation I.2}$$

Avec n et m les valences des cations A et B telles que $n + m = 6$.

La substitution de la structure en site B permet d'augmenter la stabilité chimique du matériau. La Figure I.3 illustre les différents dopants qui peuvent être introduits sur les sites d'une structure de pérovskite.

Rappelons que l'une des qualités recherchées pour la technologie membranaire est d'obtenir un flux élevé d'oxygène, tout en préservant une stabilité sous atmosphères réductrices. Pour cette raison, certains matériaux sont dopés sur leurs deux sites.

Toutefois, il est à noter que le flux d'oxygène généré est contrôlé, aussi bien par les propriétés intrinsèques induites par la cristallographie du matériau suite aux différents dopages, que par les propriétés finales de la membrane, à savoir son architecture, plus précisément son épaisseur, la taille des surfaces d'échange, la taille des grains, les impuretés aux joints de grains, la présence ou non de support poreux etc. Cela a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études réalisées par nos partenaires de projets [Etchegoyen 2005], [Julian 2008], [Juste 2008], [Reichmann 2014], [Guironnet 2017].

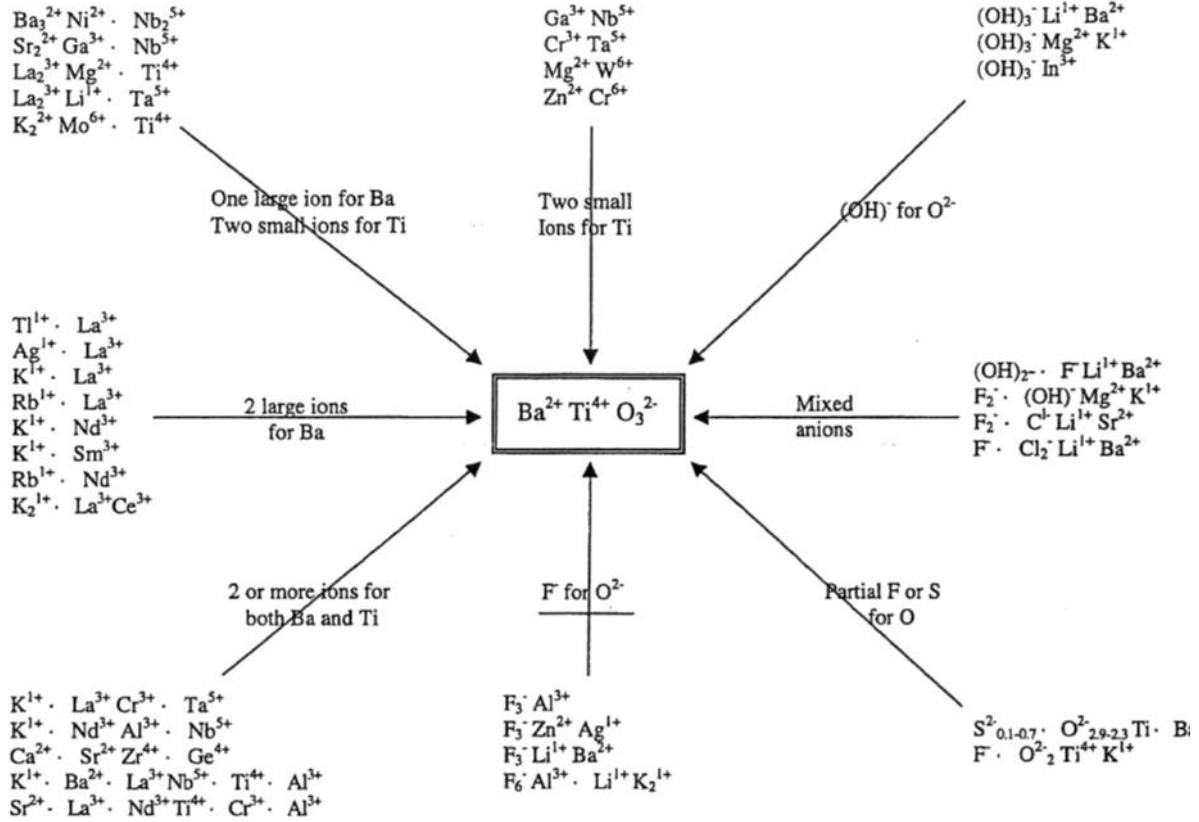


Figure I.3 : Classe cristalline des dopants d'une structure pérovskite [Roy 1954]

Pour la suite de ces travaux, le choix de la composition a porté sur la ferrite de lanthane dopée au strontium et au gallium $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$. Ce choix s'explique par le bon compromis entre stabilité chimique sous atmosphères réductrices et le flux de semi-perméation en oxygène élevé [Etchegoyen 2005], [Julian 2008], [Vivet 2011]. De plus, les partenaires du projet ont une bonne connaissance de cette composition qui a été identifiée comme très prometteuse dans les études précédentes. Sur le plan de la caractérisation mécanique, quelques données existent sur ce matériau, obtenues lors des précédents projets [Julian 2008], [Valentin 2010], [Gazeau 2014].

Formulation de la composition $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$

La composition $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ est née du dopage de la structure de référence qu'est la ferrite de lanthane $LaFeO_3$, par le gallium et le strontium. Dans un premier temps, la pérovskite $LaFeO_3$ est substituée sur le site du La^{3+} par du Sr^{2+} pour donner la composition $(La_{1-x}Sr_x)FeO_{3-\delta}$ où x représente le taux de substitution en strontium. Dans le second temps, le site B de la composition $(La_{1-x}Sr_x)FeO_{3-\delta}$ est dopé au Ga^{3+} pour

donner la composition $(La_{1-x}Sr_x)(Fe_{1-y}Ga_y)O_{3-\delta}$, avec y le taux de substitution en galium. Pour plus d'informations sur les détails liés à la formulation de cette composition, le lecteur est prié de consulter les références suivantes [Etchegoyen 2005], [Valentin 2010], [Vivet 2011].

Dans le cas où les taux de substitution des dopants Sr et Ga sont respectivement $x = 0,2$ et $y = 0,3$; la composition résultante est notée $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$. Pour des raisons de simplification, elle est notée *LSFG8273*.

I.1.3. Propriétés de semi-perméation

○ Principe

Le principe de la semi-perméation d'une membrane dense est illustré sur la Figure I.4. Sur cette figure, la membrane est intégrée dans le réacteur et sépare deux atmosphères différentes : une riche en oxygène (air) et l'autre pauvre en oxygène (ici argon). La différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane impose un gradient d'activité d'oxygène au sein de son épaisseur. Ce gradient pilote le mouvement de migration sélective de l'oxygène à travers l'épaisseur. Il est à remarquer que seul l'oxygène sous forme anionique traverse la membrane. La membrane est ainsi qualifiée de semi-perméable. La température nécessaire pour l'activation du mécanisme est supérieure à 700°C.

Ce transfert de l'oxygène à travers la membrane s'effectue en cinq étapes :

- (1) adsorption dissociative (côté air) conduisant à la formation des anions d'oxygène,
- (2) transferts de charge (réduction),
- (3) diffusion lacunaire des anions O^{2-} ,
- (4) transferts de charge (oxydation),
- (5) désorption associative (côté argon).

Ces étapes correspondent à deux groupes : les échanges en surface ((1),(5)) et la diffusion en volume des espèces ((2),(3),(4)).

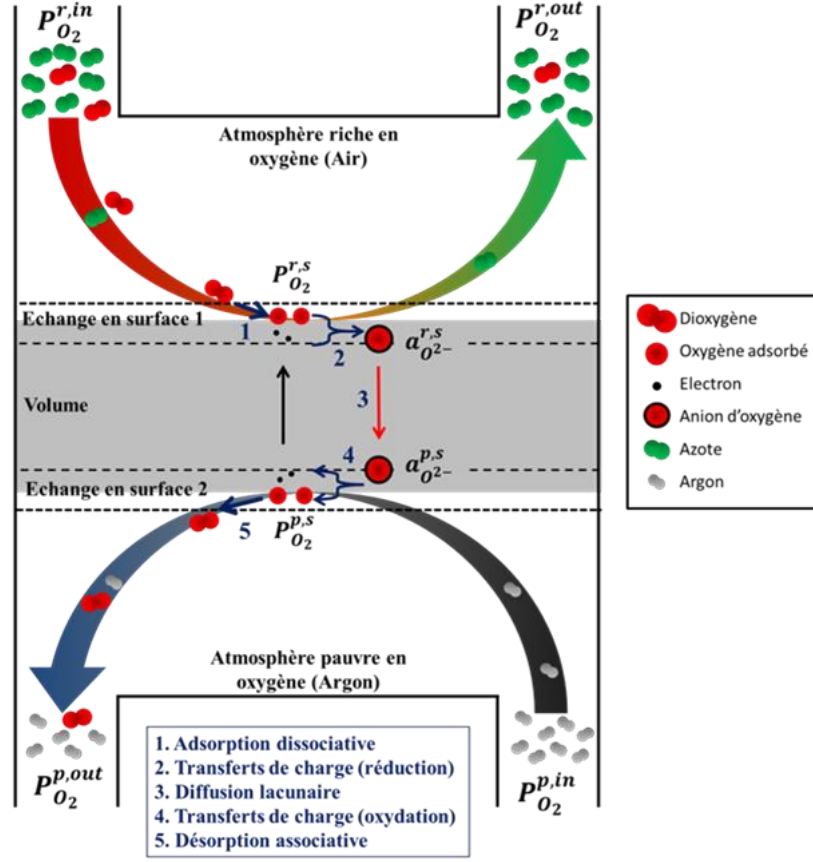


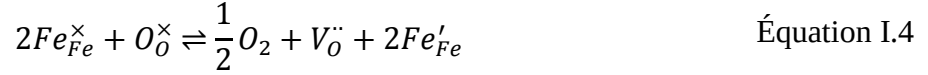
Figure I.4 : Schéma du principe de fonctionnement du réacteur [Gazeau 2014]

○ Mécanismes de contrôle de la semi-perméation

Effet de la pression partielle en oxygène

En appliquant la notation de Kröger-Vink [Kröger 1958] (voir Annexe 1) pour la composition $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$, l'équation d'équilibre thermodynamique des défauts du matériau peut être établie, respectivement dans les domaines riches et pauvres en oxygène, par [Valentin 2010] :

$$2Fe_{Fe}^{\bullet} + O_O^{\times} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Fe_{Fe}^{\times} \quad \text{Équation I.3}$$



Où $V_O^{\bullet}$ représente une lacune d'oxygène.

Il apparaît que la création de lacunes est compensée par le changement de valence du fer, présent sous forme cationique Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} .

Ainsi, à partir des équations d'équilibre des défauts (Équation I.3) et (Équation I.4), les constantes d'équilibre K_1 et K_2 respectives peuvent être déduites par :

$$K_1 = \frac{[Fe_{Fe}^{\times}](pO_2)^{1/2}}{[O_O^{\times}][Fe_{Fe}']} \delta \quad \text{Équation I.5}$$

$$K_2 = \frac{[Fe_{Fe}'] (pO_2)^{1/2}}{[O_O^{\times}][Fe_{Fe}^{\times}]} \delta \quad \text{Équation I.6}$$

En se référant à ces nouvelles équations (Équation I.5) et (Équation I.6), il est à remarquer que lorsque la membrane sépare deux atmosphères de pressions partielles identiques, elle est en équilibre avec son environnement. Tout changement de la pression partielle en oxygène va entraîner la perte de l'équilibre dans le matériau. Ainsi, pendant la phase d'adsorption dissociative (1), la surface se trouvant du côté riche en oxygène va chercher à s'équilibrer en capturant l'oxygène de l'air. Pendant la phase de désorption dissociative (5), la surface du côté pauvre (argon ou azote) va relâcher de l'oxygène pour s'équilibrer avec l'atmosphère réductrice.

Cette variation de la pression partielle d'oxygène entraîne la variation de la concentration des défauts ponctuels ioniques et électroniques, qui favorisent les mécanismes de semi-perméation. Pour assurer l'électroneutralité, la variation de la stœchiométrie est compensée par le changement de valences des cations. La Figure I.5 illustre l'évolution de la concentration de défauts dans la membrane de composition *LSFG8273* en fonction de la pression partielle d'oxygène. Il est à remarquer sur la Figure I.5 que la concentration de lacunes augmente lorsque la pression partielle en oxygène diminue. Ceci s'explique par le fait que le matériau cherche à s'équilibrer avec l'environnement qui l'entoure.

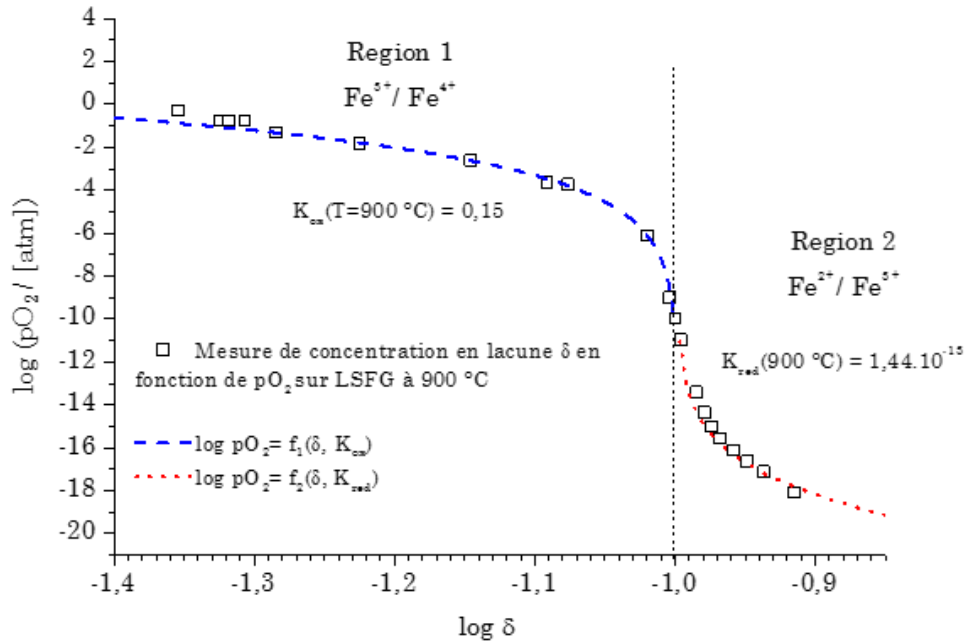


Figure I.5 : Représentation de log pO2 vs Log δ pour LSFG8273 [Valentin 2010]

Effet de la température

La semi-perméation est un phénomène contrôlé par le nombre de défauts de lacunes en oxygène. Mais pour que ce phénomène s'active, il faut que la température atteigne une certaine valeur ($T > 600^{\circ}\text{C}$). Ainsi, tout comme la variation de la pression partielle d'oxygène influence sur l'équilibre dans le matériau, la variation de la température déplace les constantes K_1 et K_2 en se référant à la relation de Gibbs. Pour maintenir le matériau en équilibre, il faut donc une variation de concentrations de défauts :

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad \text{Équation I.7}$$

Où ΔH et ΔS sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie standard de la réaction.

Cet effet de la température sur le flux d'oxygène est relayé par un bon nombre d'auteurs dans la littérature. L'exemple illustré sur la Figure I.6, issu des travaux de

Paymooni *et al.* [Paymooni 2017], montre l'évolution de la concentration en défaut en fonction de la température du composé *LSCF5582*, durant les étapes d'adsorption et de désorption de l'oxygène.

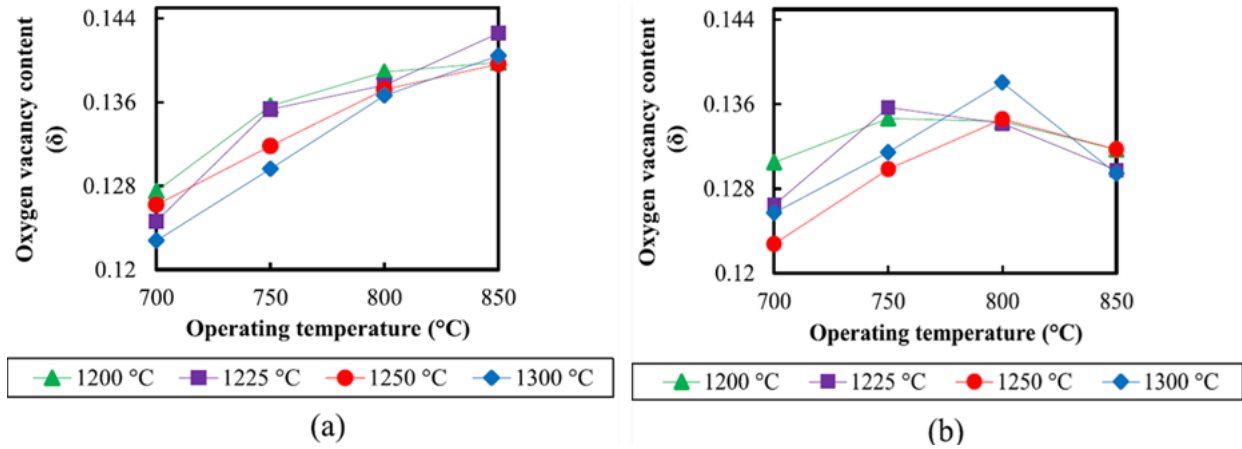


Figure I.6 : Variation de la concentration de lacunes en oxygène dans la membrane de composition LSCF5582 en fonction de la température opératoire durant les étapes de désorption (a) et d'adsorption (b) en oxygène [Paymooni 2017]

L'équation de Gibbs (Équation I.7) permet d'expliquer la Figure I.6. Il peut être remarqué que lorsque la température varie, l'équilibre du matériau est décalé, entraînant la création ou l'annihilation de lacunes, tout en gardant le nombre de moles constant. En résumé, l'évolution de la température entraîne également celle de la concentration de lacunes en oxygène.

I.1.4. Comportement thermomécanique

La diffusion dans les oxydes pérovskites fait intervenir plusieurs phénomènes physiques dont les conséquences influent sur le comportement thermomécanique des membranes. Sous les conditions extrêmes d'application, la stabilité de la membrane n'est pas seulement perturbée par la température d'opération élevée mais aussi par le gradient de la pression partielle d'oxygène à travers son épaisseur ainsi que les contraintes induites par les déformations d'origine chimique ou thermique.

○ Déformation chimique

L'équilibre thermodynamique et la conservation de l'électroneutralité induisent le changement de valences des cations. Au cours de la diffusion, le déplacement des ions oxygène, combiné avec le changement de valence, entraîne la déformation du réseau cristallin (Figure I.7) qui se traduit macroscopiquement par une déformation dite « chimique ».

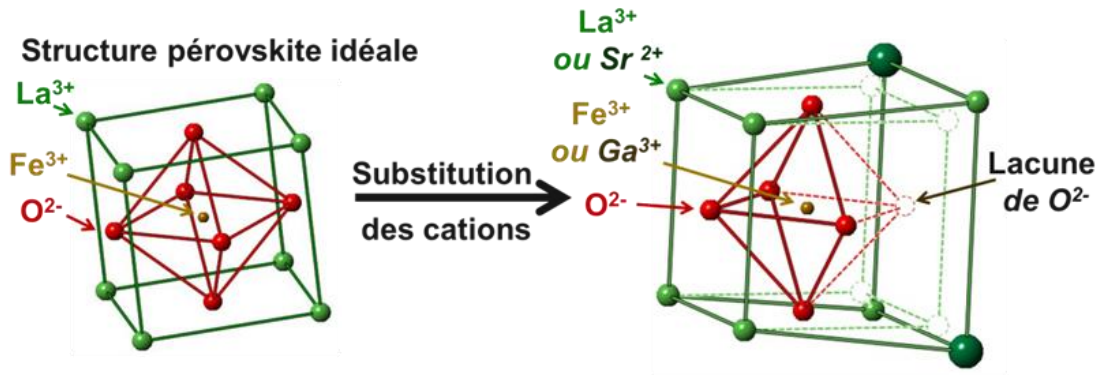


Figure I.7 : Déformation de la maille cristallographique idéale

La déformation chimique se définit donc comme un changement dimensionnel suite à la modification de la composition du matériau. Elle est fonction de l'activité de l'oxygène et est du même ordre de grandeur que la déformation thermique [Valentin 2010].

Pour quantifier les déformations chimiques, plusieurs techniques expérimentales sont utilisées. Ces techniques permettent de mesurer les dilatations et les changements de stœchiométrie, et connaissant ces données, on peut remonter aux déformations chimiques. Parmi ces techniques, peuvent être citées :

- les mesures par dilatométrie [Adler 2001] [Julian 2008] [Valentin 2011],
- les mesures par interféromètre [Golovnya 2003],
- les analyses thermographiques [Chatzichristodoulou 2010],
- la microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy TEM en anglais) [Wang 2012],
- les mesures par diffraction aux rayons-X [Valentin 2011] [Grande 2012].

A partir de ces mesures, différents modèles de déformation chimique sont proposés. Ces modèles sont regroupés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Modèles de déformation chimique mentionnés dans la littérature

Déformation chimique fonction de :	Caractéristiques	Références
Coefficient de dilatation apparente $\varepsilon_c = \left[\alpha_T + \alpha_c \frac{\langle T - T^\times \rangle}{T - T_0} \right] (T - T_0)$	<i>Avantages</i> : définit des coefficients simples pour décrire le comportement <i>Inconvénients</i> : ne permet pas de reproduire la déformation résiduelle à température ambiante et de reproduire les déformations suite aux changements d'atmosphères	[Kharton 2003] [Zuev 2010]
Concentration en lacunes d'oxygène et de leur rayon ionique $\varepsilon_c = \frac{\sum_i (C_i - C_{i0}) r_i}{\sum_i C_{i0} r_i}$	<i>Avantages</i> : introduit un critère simple de classification de matériau ; utile pour mieux cerner les effets de dopages des structures <i>Inconvénients</i> : limité pour des domaines de températures (< 700°C) et de pression partielle d'oxygène (> 10⁻² bar) car lié à des conditions particulières d'équilibre	[Kharton 2003] [Zuev 2010]
Pression partielle d'oxygène $\varepsilon_c = \begin{cases} \beta_i p_{O_2} + \varepsilon_i^0 & \text{pour } p_{O_2} \geq P_c \\ \left(\frac{\beta_i p_{O_2} + \varepsilon_i^0}{P_c} \right) p_{O_2} & \text{pour } p_{O_2} \leq P_c \end{cases}$	<i>Avantages</i> : reproduit au mieux l'expansion chimique <i>Inconvénients</i> : inexacte pour de faibles pressions partielles d'oxygène	[Blond 2008]
Activité de l'oxygène $\varepsilon_c = \varepsilon_c^p _T + \varepsilon_c^T _T \leq \varepsilon_c^{max}$ Avec $\varepsilon_c^p _T = \beta \ln \left(\frac{a_{O_2}}{a_{ref}} \right)$ et $\varepsilon_c^T _T = \alpha_{TC} \langle T - T^\times \rangle$	<i>Avantages</i> : variables du modèle contrôlables ; distinction de l'effet de la température et de la pression partielle sur la déformation <i>Inconvénients</i> : la forme linéaire imposée à la déformation d'origine thermique ne reproduit pas parfaitement l'évolution de la déformation chimique	[Valentin 2010] [Valentin 2011]
ε_c : déformation chimique, ε_c^{max} : valeur de stabilisation de la déformation chimique, α_T : coefficient de dilatation thermique, α_{TC} : coefficient de dilatation thermique d'origine chimique, $T^\times$: température d'activation de l'équilibre de défauts,		T_0 : température de référence, a_{O_2} : activité de l'oxygène, a_{ref} : activité de l'oxygène de référence pour un état de contrainte nulle α_c, β : coefficients de dilation chimique, C_i et r_i : concentration et rayon ionique de l'ion i de $ABO_{3-\delta}$

Du Tableau I.2, différentes classes de modèles se dégagent :

- les modèles qui font le parallèle entre déformation chimique et déformation thermique, en définissant un coefficient de dilatation thermique apparent pour exprimer la déformation non linéaire,
- les modèles qui font l'hypothèse de linéarité entre concentration de lacunes d'oxygène, variation de rayon ionique et déformation correspondante,
- les modèles formulés sur la variation de la pression partielle d'oxygène,
- et les modèles qui s'expriment en fonction de l'activité d'oxygène à travers la membrane.

Les avantages et inconvénients de ces méthodes amènent à conclure que le modèle de déformation qui est fonction de l'activité de l'oxygène, proposé par *Valentin et al.* [Valentin 2010] [Valentin 2011] semble le mieux adapté pour le calcul de structure.

○ **Déformation chimique et contraintes mécaniques**

En se référant à la section I.1.3, la membrane dans le réacteur sépare deux atmosphères à différentes pressions partielles d'oxygène. Elle est donc soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène à travers l'épaisseur de la membrane. Ce gradient occasionne la variation de l'état de valence des cations à travers l'épaisseur de la membrane. Par conséquent, le déplacement en permanence des ions oxygène va entraîner un ensemble de sollicitations qui se traduit mécaniquement par un gradient de déformation occasionnant la naissance de contraintes dont l'évolution peut conduire à la rupture des membranes [Pei 1995], [Blond 2008].

Ceci sous-entend que les contraintes développées au sein des membranes sont d'origines thermique, chimique (due à l'activité des espèces diffusant) et mécanique. La maîtrise ou du moins la connaissance des propriétés mécaniques des membranes et l'interaction avec ses supports (comptabilité chimique et mécanique de la membrane avec son support) est un challenge pour le fonctionnement des réacteurs à long terme. Les données sur les résistances mécaniques des membranes sont stratégiques pour des applications industrielles. Pour anticiper sur les ruptures, des modèles multiphysiques sont proposés. Tous ces modèles permettent d'écrire la déformation totale comme la somme de toutes les déformations. Ce qui permet de déduire la déformation élastique $\underline{\underline{\varepsilon_e}}$ comme :

$$\underline{\underline{\varepsilon_e}} = \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon_c}} - \underline{\underline{\varepsilon_{th}}} \quad \text{Équation I.8}$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon}}$ le tenseur de déformation totale du matériau, $\underline{\underline{\varepsilon_e}}$, $\underline{\underline{\varepsilon_{th}}}$, $\underline{\underline{\varepsilon_c}}$, respectivement les tenseurs de déformations élastique, thermique, et chimique.

Ainsi, connaissant la déformation élastique, la contrainte générée dans la membrane peut être estimée, en se basant sur la relation entre contrainte et déformation, pour un comportement élastique linéaire isotrope par :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda \operatorname{tr}(\underline{\underline{\varepsilon_e}}) \underline{\underline{I}} + 2 \mu \underline{\underline{\varepsilon_e}} \quad \text{Équation I.9}$$

Où $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur des contraintes, $\underline{\underline{\varepsilon_e}}$ le tenseur des déformations élastiques, $\underline{\underline{I}}$ le tenseur identité, tr la trace, λ et μ les coefficients de Lamé.

I.2. Problématique et objectifs

○ Problématique

La problématique porte sur le comportement thermomécanique des oxydes pérovskites, dans le but d'anticiper les dommages que peuvent entraîner leurs éventuelles ruptures en service.

Les différents travaux réalisés à travers les thèses précédentes ont permis d'acquérir des connaissances sur la technologie membranaire même si, jusqu'à présent, il n'existe pas d'application des RCM à l'échelle industrielle.

Les études portant sur la modélisation thermo-chimio-mécanique des oxydes conducteurs mixtes effectuées au laboratoire de mécanique Gabriel LaMé ont pour objectif principal de mettre en place un outil prédictif qui permette d'anticiper la tenue mécanique des RCM durant leur fonctionnement. La dernière version du modèle de déformation chimique identifié pour les matériaux pérovskites de formulation $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ a été écrite par O. Valentin [Valentin 2010].

Grâce à ces travaux, deux modèles de déformation chimique ont été développés : le premier est un modèle macroscopique et le second est un modèle microscopique [Valentin 2011]. L'intégration du modèle macroscopique dans un modèle multiphysique a permis de simuler le fonctionnement d'un réacteur pilote de la société Air Liquide. Les résultats issus de la simulation sont regardés en particulier aux points de scellement entre membrane et support, à mi-hauteur de la membrane et à son extrémité ; ceci dans différents domaines de travail (air/air ; azote/azote ; air/azote ; air/méthane). Les résultats de la simulation sont montrés à la Figure I.8.

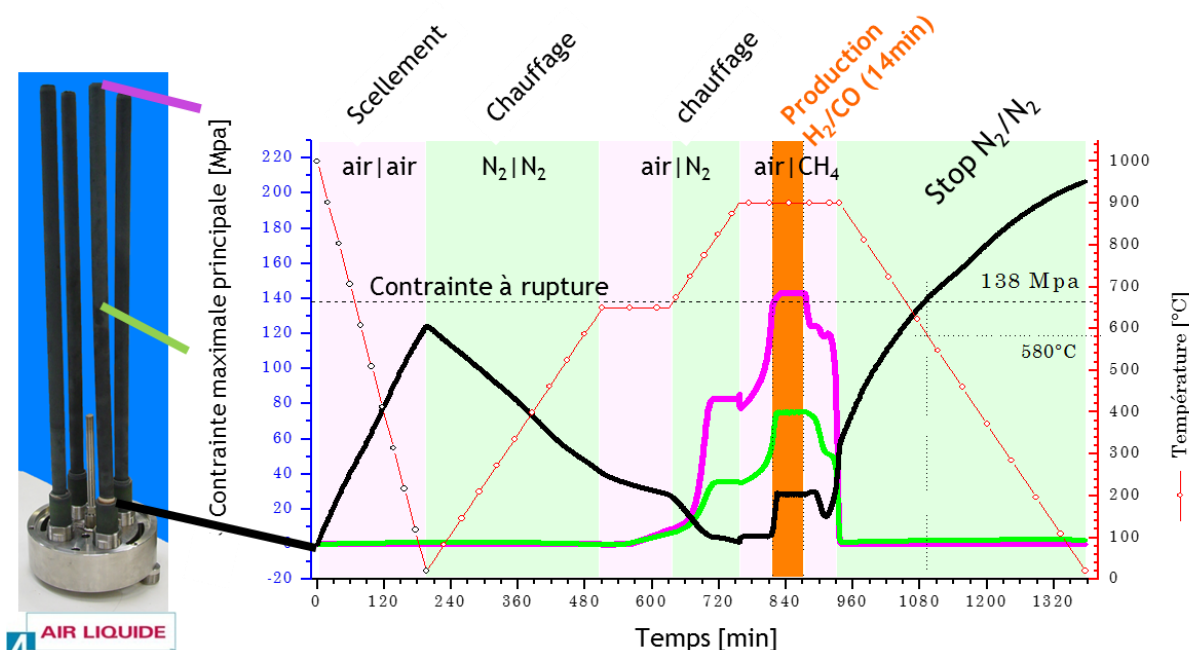


Figure I.8 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du temps [Valentin 2010]

Comme le montre la Figure I.8, la membrane est en équilibre sous air au début des essais. Pendant la phase de refroidissement sous air, la contrainte au point de scellement augmente traduisant l'évolution de la déformation au sein de la membrane. Lors de la première phase de montée en température sous azote, cette contrainte évolue un peu plus rapidement que lors de la seconde phase de chauffe en remplaçant l'une des atmosphères par de l'air, tandis que les contraintes à la mi-hauteur et à l'extrémité de la membrane augmentent. Pendant la phase de production d'une durée de 14 min, les contraintes aux différents niveaux ont augmenté. Pendant la phase de refroidissement et d'arrêt de production sous azote, les contraintes à la mi-hauteur et à l'extrémité de la membrane chutent pendant que la contrainte au point de scellement augmente jusqu'à

dépasser la contrainte à rupture déterminée. Ce qui explique les ruptures observées expérimentalement.

Il peut être conclu que le modèle multiphysique donne une bonne estimation de la contrainte ainsi que les éventuels lieux de rupture en phase de travail. Toutefois, il repose sur certaines hypothèses telles que :

- la supposition d'une loi de comportement élastique linéaire isotrope,
- la supposition de valeur constante des propriétés élastiques intégrées dans le modèle (pas d'effet de la pression partielle d'oxygène ni de la température).
- la non prise en compte des phases de changement de gaz (régime transitoire) dans le modèle

D'autre part, le modèle a été utilisé pour simuler l'essai de dilatométrie cyclé sous différentes atmosphères sur du *LSFG8273*. Les résultats de la simulation sont illustrés par la Figure I.9.

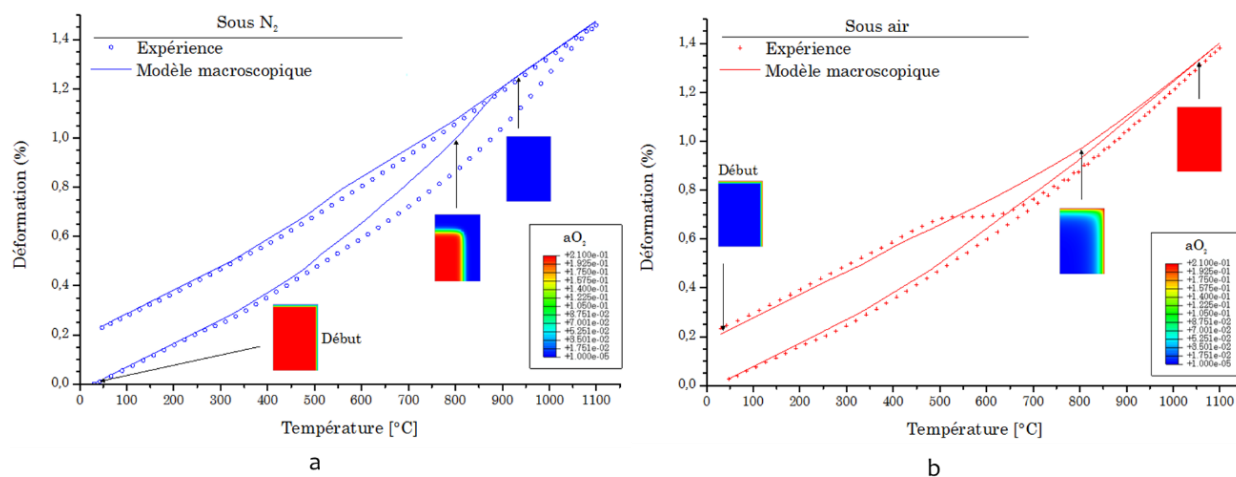


Figure I.9 : Essai de dilatométrie sous (a) azote et sous (b) air simulé pour la composition LSFG8273 [Valentin 2010]

Visiblement, sur la Figure I.9, l'aspect réversibilité de la déformation au cours de l'essai est retrouvé. Toutefois, la déformation pendant le refroidissement sous azote est bien reproduite, ce qui n'est pas le cas lors de la montée en chauffe. L'observation inverse est faite sur la déformation sous air où elle est bien reproduite pendant la phase de montée en température et moins pendant le refroidissement. Ces écarts de

reproduction viennent du fait que les cinétiques d'échanges en surfaces sont mal définies.

Ainsi, pour avoir un modèle plus complet, il est important de :

- bien reproduire les cinétiques des échanges en surfaces,
- prendre en compte l'influence de la température sur la déformation chimique en régime transitoire.

Les secondes études mécaniques sont réalisées par C. Gazeau [Gazeau 2014]. Dans ses travaux de thèse intitulés « Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion », C. Gazeau a résolu certains de ces points. Ses travaux ont conduit d'une part à la prise en compte du régime transitoire, en développant un nouveau modèle d'échanges en surface postulant l'existence en surface d'une espèce chimique transitoire O^* . Ce qui permettait de dissocier les différents phénomènes. La Figure I.10 illustre la vue d'une membrane d'après cette approche.

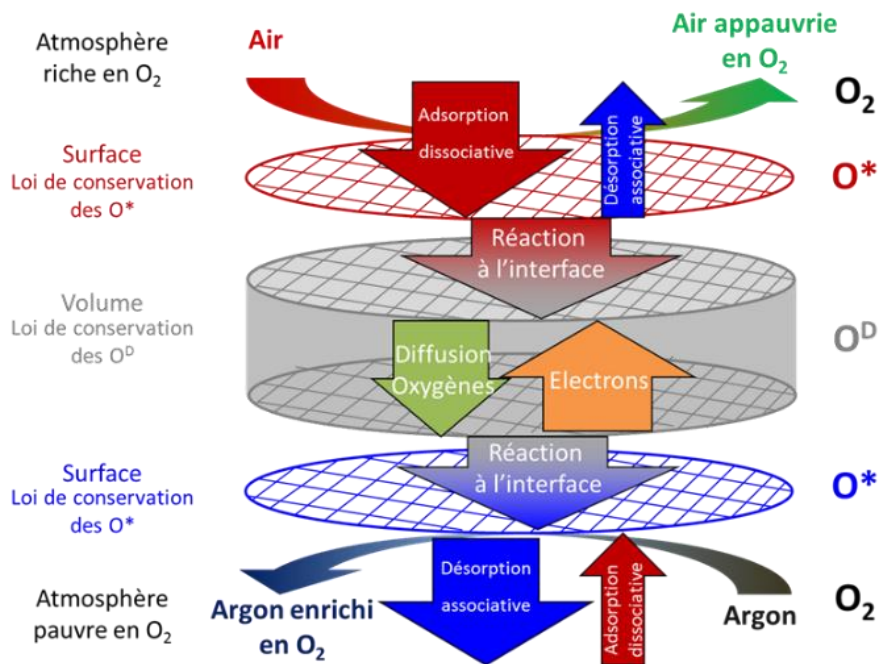


Figure I.10 : Membrane décomposée en volume et en surfaces [Gazeau 2014]

Pour tester le modèle proposé, des mesures de semi-perméation en régimes permanent et transitoire ont été réalisées sur le réacteur membranaire installé à l'IRCER. Les résultats de mesure ont été confrontés à ceux obtenus à partir de la simulation de l'essai avec les paramètres identifiés par le modèle proposé. La membrane utilisée était de composition *LSFC5573*.

Pour valider l'apport du modèle d'échanges en surface sur le modèle thermo-chimio-mécanique, il est intégré dans le modèle global. La simulation de l'essai de dilatométrie initiée par *O. Valentin* a donc été reprise. Les résultats de comparaison entre simulation et expérience pour les différents modèles sont présentés à la Figure I.11.

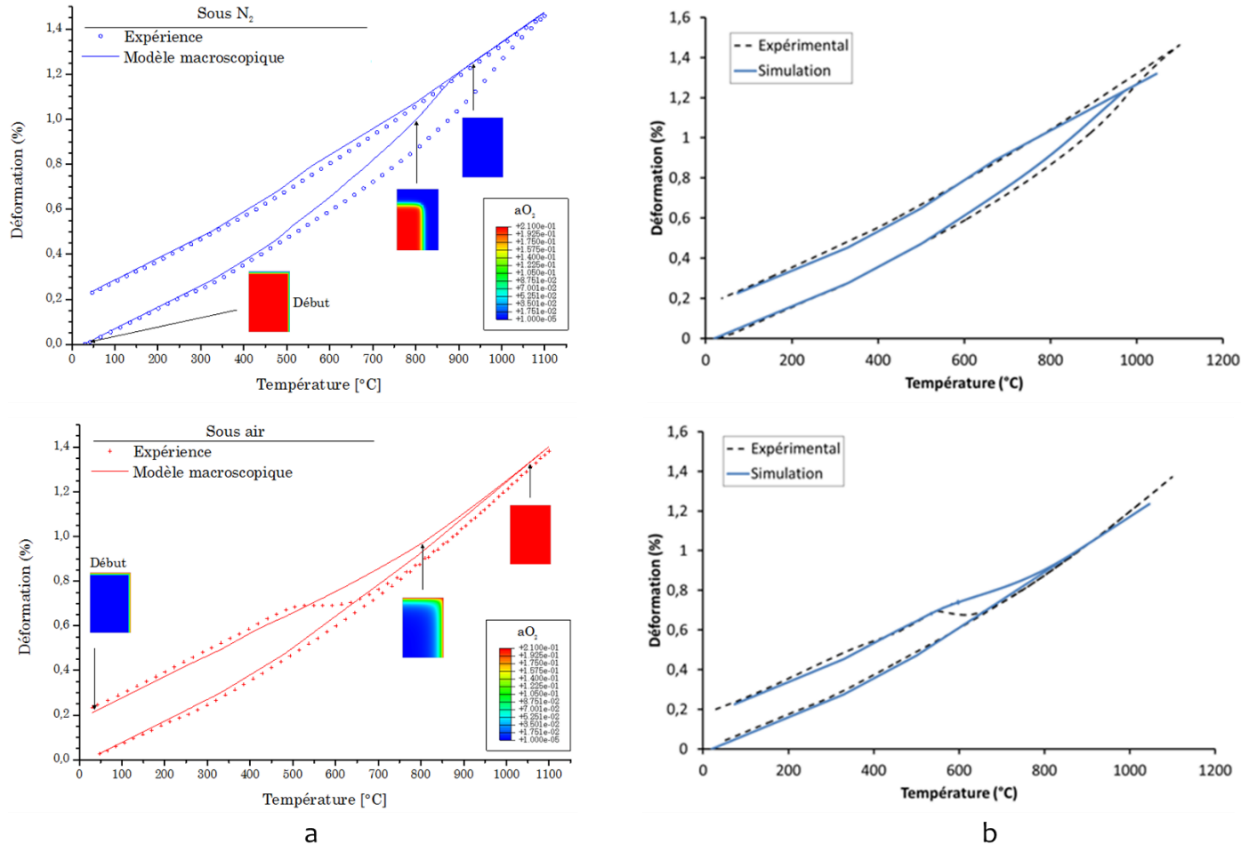


Figure I.11 : Comparaison entre résultats expérimentaux et de simulation de l'essai de dilatométrie pour (a) l'ancien modèle thermo-chimio-mécanique [Valentin 2010] et (b) le nouveau [Gazeau 2014]

Il ressort de cette Figure I.11 que l'intégration du modèle de surface dans le modèle thermo-chimio-mécanique permet d'avoir des résultats de simulation plus proches des résultats expérimentaux, même si les cinétiques de la déformation pour la simulation,

respectivement sous azote et sous air, est plus rapide pour l'un et plus lente pour l'autre. L'explication vient du fait que l'effet de la température est mal pris en compte dans le modèle actuel.

D'autre part, C. Gazeau [Gazeau 2015] a initié les travaux sur la mise en place d'un protocole expérimental et de moyens numériques pour la caractérisation mécanique des oxydes pérovskites à température ambiante et à 900°C dans le domaine élastique linéaire. Les premiers résultats ont permis de mesurer les propriétés élastiques de ces matériaux sous air.

La corrélation entre déformation chimique et contraintes mécaniques dans le matériau étant fonction de la pression partielle d'oxygène, la prise en compte de l'évolution de ces propriétés sous atmosphères est importante pour l'étude des membranes. Il faut noter que la phase de production simulée (14 min) est très loin de la réalité industrielle où les membranes sont destinées à des applications sur des milliers d'heures de fonctionnement. Elles sont donc sujettes de déformation due au fluage comme l'ont fait remarqué Anderson *et al.* [Anderson 2016] sur la Figure I.12.



Figure I.12 : Membranes de forme de plaque (a) à l'état initial ; (b) après 625 jours de fonctionnement montrant des signes de fluage des membranes [Anderson 2016]

Actuellement, la considération du comportement en fluage à long terme n'est pas faite dans le modèle de prédiction. Or, pour des températures de fonctionnement élevées, une défaillance à long terme peut survenir en raison de dommages dus au fluage. Par conséquent, la rupture par fluage sous des charges de traction et / ou de compression combinées est un aspect important à prendre en compte pour la prédiction de la tenue mécanique des matériaux de membranes destinées aux applications industrielles qui doivent fonctionner sur le long terme. Car, pendant le fonctionnement, la membrane est soumise à des contraintes de traction et de compression.

○ **Objectifs**

Les objectifs visés de ce présent travail de thèse peuvent être regroupés en deux axes liés :

- dans un premier temps, il s'agit d'apporter des améliorations au protocole expérimental existant pour pouvoir l'utiliser pour la caractérisation des propriétés élastiques des oxydes pérovskites aussi bien sous air que sous azote et argon ; à température ambiante qu'à température élevée (1000°C),
- dans un second temps, définir un nouveau protocole pour identifier les propriétés de fluage de ces matériaux sous différentes atmosphères à 1000°C, afin de compléter le modèle thermo-chimio-mécanique en intégrant un comportement non élastique.

Les travaux réalisés pour atteindre ces objectifs sont présentés dans les trois chapitres suivants. Le chapitre 2 et le chapitre 3 présentent respectivement, le protocole expérimental et le dispositif d'essai développé. Ensuite, le dernier chapitre présente la campagne expérimentale ainsi que les différents résultats obtenus sur les matériaux d'étude.

Partie B : Etat de l'art sur les propriétés mécaniques de membranes pérovskites

Introduction

La connaissance des propriétés mécaniques telles que le module de Young, la contrainte à rupture et les propriétés de fluage des oxydes pérovskites est déterminante pour le fonctionnement à long terme des membranes destinées pour les applications industrielles. Dans la littérature, peu de propriétés mécaniques existent sur quelques matériaux à base de pérovskite en général, et très peu de données mécaniques sur les pérovskites de nuance *LSFG* en particulier. Ces propriétés ainsi que les mécanismes de fluage qui prédominent dans ces matériaux sont présentés dans cette partie. Ensuite, le choix de la méthode d'essai pour caractériser les membranes pérovskites de géométrie disque est discutée.

I.3. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques telles que le module de Young, et le coefficient de Poisson ne sont étudiées que pour quelques matériaux à base de pérovskite. Ces propriétés sont des données essentielles pour la modélisation analytique ou numérique des états de contraintes dans les membranes afin de repérer les éventuelles gammes de températures critiques pour ce qui concerne la tenue mécanique du matériau. Toutefois, il est à noter que ces propriétés évoluent en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. *Bishop et al.* [[Bishop 2014](#)] ont montré, en exemple, que la valeur du module d'élasticité dépend de la distance qui sépare les atomes de la maille cristallographique ainsi que de la microstructure du matériau.

Les Figure I.13 et Figure I.14 montrent l'évolution des modules d'Young et de la contrainte à rupture en fonction de la température pour quelques matériaux pérovskites.

Il peut être remarqué à travers ces figures que certaines nuances de matériaux présentent des contraintes à rupture plus élevées à température ambiante qu'à 900°C (*LSFG5537*, *LSFG8273*, *LSFG9173* et *LCaFCo5573*). Ce qui n'est pas le cas pour d'autres nuances de matériaux. Le constat est valable également pour ce qui concerne les résultats d'indentification à température ambiante et 900 °C sur les modules d'Young. D'autres auteurs comme *Baskaran et al.* [[Baskaran 1999](#)], *Foosdal et al.* [[Foosdal 2005](#)], *Huang et al.* [[Huang 2012](#)], *Lein et al.* [[Lein 2006](#)], ont également montré la chute du module d'Young lorsque la température devient plus élevée.

Toutefois, des résultats contradictoires ont été présentés par A. Julian [Julian 2008] sur la composition *LSFG8273* où elle a observé que le module d'Young a d'abord chuté de la température ambiante jusqu'à 260°C avant d'augmenter entre 400°C et 800°C.

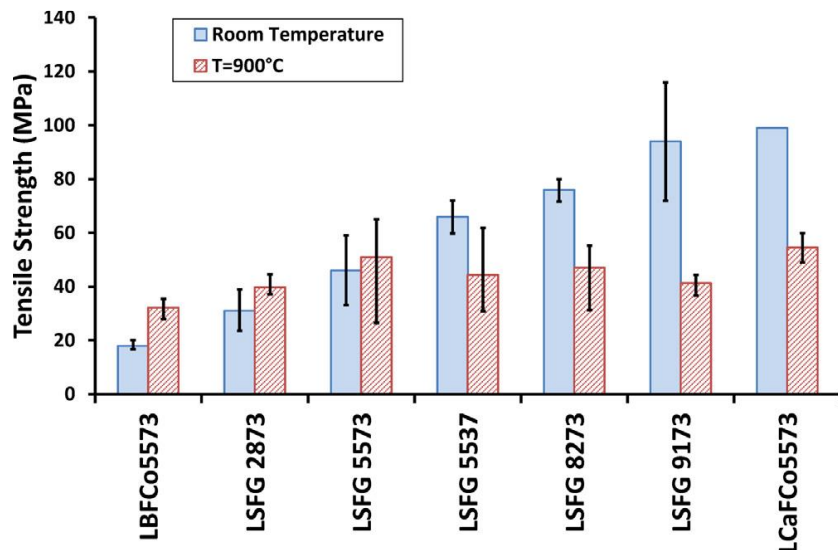


Figure I.13 : Forces à rupture à température ambiante et à 900°C [Gazeau 2015]

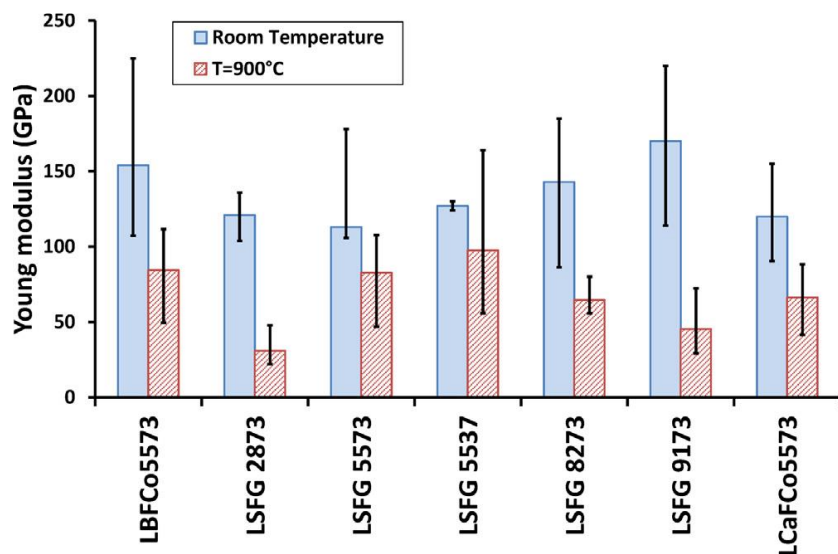


Figure I.14 : Modules d'Young à température ambiante et à 900°C [Gazeau 2015]

D'autre part, *Yasuda et al.* [Yasuda 2012] ont montré que la température de frittage a des effets sur le module d'Young de la pérovskite de nuance $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$. En effet, selon les auteurs, le module d'Young, lorsque le matériau est fritté à une température (T_1), est inférieur au module d'Young pour le cas où le matériau est fritté à une température (T_2) telle que ($T_1 > T_2$).

Des auteurs comme *Amezawa et al.* [Amezawa 2011], *Kimura et al.* [Kimura 2012], ont quant à eux étudié les effets de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés élastiques des matériaux pérovskites. Les exemples de l'étude réalisée sur du *LSCF6428* sont illustrés sur les Figure I.15 et Figure I.16.

Sur la Figure I.15, il peut être remarqué que les modules d'élasticité du *LSCF6428* présentent différentes dépendances en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température. À 600°C, la structure cristalline du matériau et la concentration des lacunes d'oxygène ne changent pas considérablement avec la pression partielle d'oxygène. Par conséquent, les modules élastiques sont indépendants de cette pression partielle d'oxygène. Par contre à 700°C, les modules d'élasticité ont considérablement augmenté avec la diminution de la pression partielle d'oxygène. Ceci s'explique par le fait qu'on assiste à une transition de phase (de rhomboédrique à cubique) et une augmentation de la concentration de lacunes en oxygène dans le matériau. la structure cristalline du *LSCF6428* se rapproche donc d'une structure cubique, ce qui explique l'augmentation de son module élastique avec la diminution de la pression partielle d'oxygène.

À 800°C, les modules d'élasticité ont légèrement augmenté avec la diminution de la pression partielle d'oxygène jusqu'à 5×10^{-3} bar, puis ont diminué avec une réduction encore plus faible de la pression partielle d'oxygène. Pour expliquer cela, il est supposé que la structure cristalline est proche de la structure cubique sans que la transition de phase ne soit complètement terminée. Les modules d'élasticité augmentent donc avec la diminution de la pression partielle d'oxygène en raison de la transition de phase progressive. À 900°C, les modules d'élasticité ont diminué de façon monotone avec la diminution de la pression partielle d'oxygène. Ceci veut dire qu'à des températures suffisamment élevées, la transition de phase s'achève même pour sous des pressions partielles d'oxygène élevées. Ainsi, les modules d'élasticité ne sont influencés que par la variation de la concentration de lacunes d'oxygène, raison pour laquelle, ils décroissent de façon monotone avec la diminution de la pression partielle d'oxygène.

La Figure I.16 montre qu'à 600°C et 900°C le coefficient de Poisson du *LSCF6428* est presque indépendant de la pression partielle d'oxygène et se situe autour de 0,3 et 0,2 respectivement. Par contre, il a chuté avec la diminution de la pression partielle d'oxygène à 700°C. À 800°C, il a légèrement chuté avec la diminution de la pression partielle d'oxygène jusqu'à 1×10^{-2} bar pour devenir constant à environ 0,2 avec une nouvelle diminution de cette pression partielle d'oxygène. En faisant le parallèle avec

les modules élastiques, il semble que le coefficient de Poisson soit affecté par la transition de phase et aussi par le changement de la concentration de lacunes en oxygène (même si l'influence de ce dernier est moins significative).

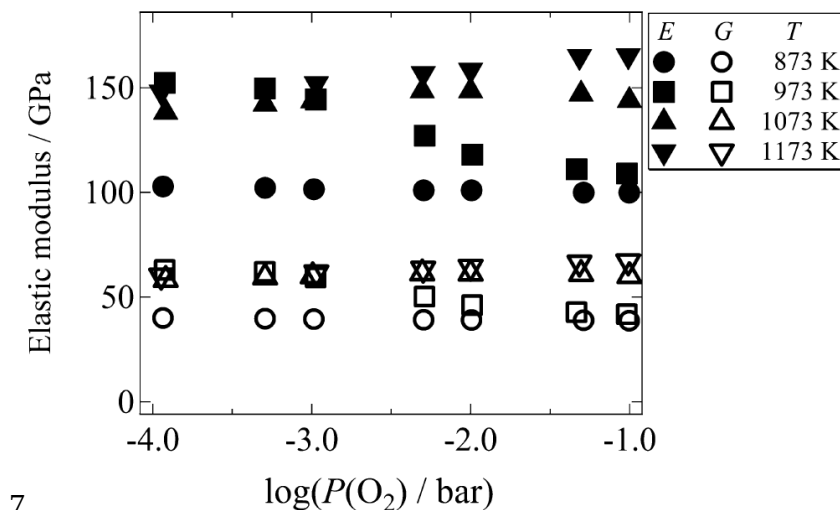


Figure I.15 : Modules d'élasticité du LSCF6428 en fonction de la pO₂ [Kimura 2012]

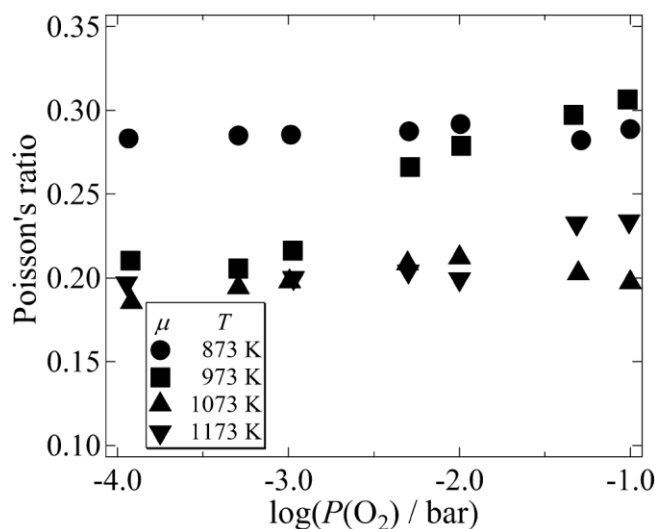


Figure I.16 : Coefficients de Poisson du LSCF6428 en fonction de la pO₂ [Kimura 2012]

Une étude réalisée par *Huang et al.* [[Huang 2012](#)] sur du LSCF dans une plage de températures allant de la température ambiante à 800°C, a montré que ce matériau présente un comportement non linéaire de la température ambiante à 700°C et un comportement linéaire à 800°C. Cette non linéarité est due à l'effet de la ferroélasticité, propriété intrinsèque donnée par la phase rhomboédrique de la structure du matériau. Selon les auteurs, cette propriété peut entraîner une relaxation des contraintes dans les zones de concentration de contraintes dans le matériau.

D'autres auteurs avant *Huang et al.* ([[Foosdal 2005](#)], [[Kleveland 2001](#)]), et d'autres auteurs après *Huang et al.* ([[Kimura 2014](#)], [[Araki 2013](#)]), ont également retrouvé cet aspect ferroélastique sur des matériaux de compositions similaires. Récemment, C. Gazeau [[Gazeau 2014](#)] a rencontré cette propriété dans les études menées sur les pérovskites *LSFG827*. Cette propriété serait à priori activée par la présence de champs magnétiques dans le domaine d'essai. Elle a montré que cette propriété influençait la valeur du module d'Young du matériau étudié comme illustré sur la Figure I.17. La ferroélasticité est donc un mécanisme de déformation important à prendre en compte pour la compréhension du comportement mécanique des pérovskites.

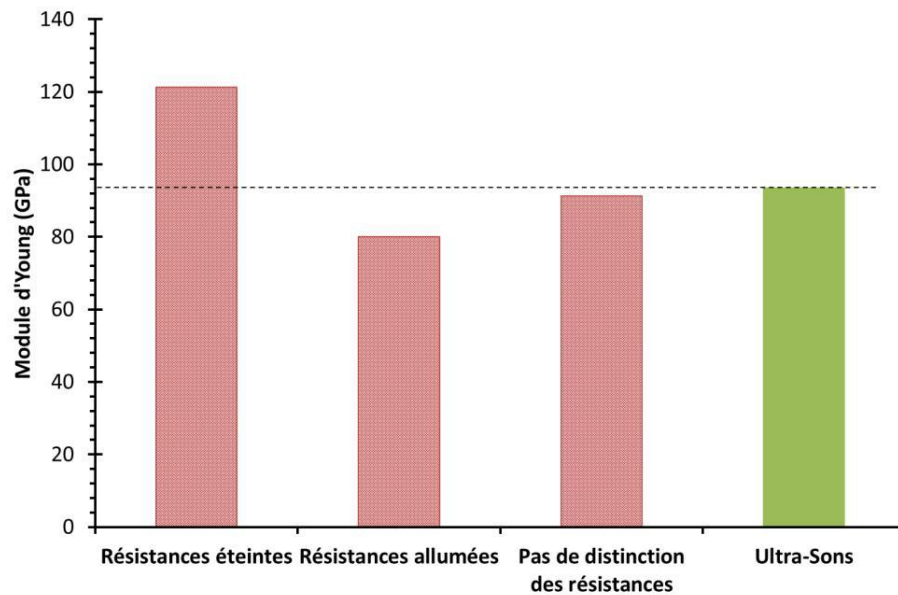


Figure I.17 : Module d'Young du LSFG8273 à 900°C [[Gazeau 2014](#)]

En conclusion, il peut être remarqué que pour des matériaux pérovskites de compositions similaires, les propriétés mécaniques peuvent être totalement différentes, et ceci pour les mêmes conditions opératoires. Il est donc nécessaire de caractériser chaque matériau pour prédire son comportement mécanique.

I.4. Propriétés du fluage

Le fluage des membranes doit être caractérisé et pris en compte durant les phases de conception, afin de permettre une prévision du comportement des membranes sur de très longues durées. Comme le soulignent *Lipinska-Chwalek et al.* [[Lipinska-Chwalek 2013](#)], pour garantir une stabilité à long terme, la déformation induite par le fluage des oxydes conducteurs mixtes doit être inférieure à 1% par année.

Par définition, le fluage est une déformation inélastique fonction du temps, apparaissant sous chargement constant. C'est un mécanisme qui est activé thermiquement. Par exemple, dans les matériaux céramiques, le mécanisme de fluage apparaît pour des températures supérieures ou égales à 40% de la température de fusion du matériau ($T_{af} \geq 0,4 T_{fu}$). Ici T_{af} est la température d'activation du fluage et T_{fu} la température de fusion du matériau. La réponse expérimentale d'un essai de fluage comporte traditionnellement trois étapes :

- étape I fluage primaire ou transitoire.
- étape II fluage secondaire ou stationnaire.
- étape III fluage tertiaire.

Comme illustré sur la Figure I.18, pendant le fluage primaire la vitesse de déformation décroît avec le temps. Ce stade est prédominant pour de basses températures et de basses contraintes appliquées. Au cours du stade II, la vitesse de déformation est constante. Au cours du stade III, la vitesse de déformation augmente assez rapidement conduisant jusqu'à la rupture. Ce dernier stade prédomine pour de hautes températures et pour de fortes contraintes appliquées.

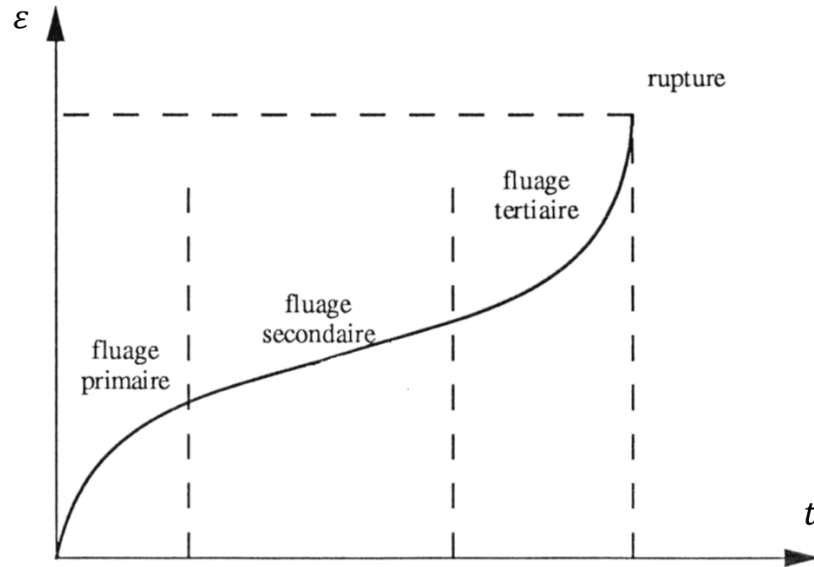


Figure I.18 : Courbe typique de fluage

I.4.1. Mécanismes du fluage dans les MIECs

Les études sur le fluage des céramiques pérovskites ont été limitées jusqu'à présent à quelques systèmes de matériaux. Les mécanismes de fluage en général peuvent être enclenchés à toute température au-dessus du zéro absolu. Bien qu'il existe de multiples compositions de matériaux pérovskites, les mécanismes de fluage rencontrés dans ces derniers sont quasiment identiques. Ils peuvent être regroupés en deux grands groupes :

- les mécanismes de fluage contrôlés par les mouvements de dislocations
- les mécanismes de fluage contrôlés par les phénomènes de diffusion

○ Fluage par mouvements de dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire ou surfacique dans un système cristallin. Les mécanismes de fluage par dislocations sont de deux types : le fluage par glissement de dislocations et le fluage par montée de dislocations (liée à la diffusion de lacunes atomiques). Pour qu'il y ait fluage par glissement de dislocations, il faut que la contrainte locale soit suffisamment grande pour enclencher le mouvement des

dislocations. Contrairement au mécanisme de fluage par glissement de dislocation, le fluage par montée de dislocation ne nécessite pas forcément que la contrainte locale soit élevée [Hausonne 2005].

Dans les oxydes pérovskites, le fluage par mouvement de dislocations est très peu observé. Ceci s'explique par la complexité des structures cristallines des matériaux céramiques et aussi par la présence de différentes liaisons (ioniques, covalentes et mixtes) qui rendent difficile le déplacement des dislocations [Hausonne 2005]. Pour ces raisons, il a été décidé dans cette étude, de se limiter uniquement aux mécanismes de fluage par diffusion et par glissement de joints de grains qui sont les plus souvent rencontrés dans les oxydes pérovskites.

○ Les mécanismes de fluage diffusion

Le fluage par diffusion est caractérisé par la diffusion de matière (cations). Cette diffusion peut s'effectuer en volume (diffusion intragranulaire) ou le long des joints de grains (diffusion intergranulaire).

Lorsque la diffusion des ions s'effectue en volume, on parle dans ce cas, du fluage de Nabarro-Herring [Nabarro 1948], [Herring 1950] (Figure I.19). C'est un mécanisme qui est activé pour des températures élevées.

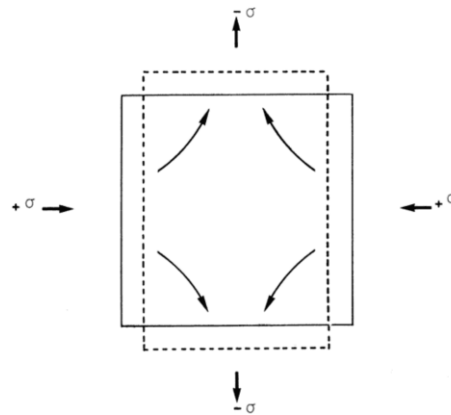


Figure I.19 : Principe du fluage de Nabarro-Herring [Nabarro 1948], [Herring 1950]

La Figure I.19 montre que lorsque l'échantillon est soumis à un chargement externe, il y a déplacement de matière des zones en compression vers les zones en extension. Ceci est dû au fait que la quantité de lacunes devient importante sur les faces en

compression, favorisant ainsi la migration d'atomes des zones en compression vers les faces en traction. Dans cette configuration, la diffusion est contrôlée par le gradient de concentration de lacunes et la taille de grains du matériau.

Lorsque la migration des atomes se fait le long des joints de grains, le fluage est dit de type Coble [Coble 1963]. C'est un mécanisme moins rapide qui intervient à des températures moins élevées que celles du fluage de Nabarro-Herring. La Figure I.20 illustre le principe du fluage par diffusion de Coble.

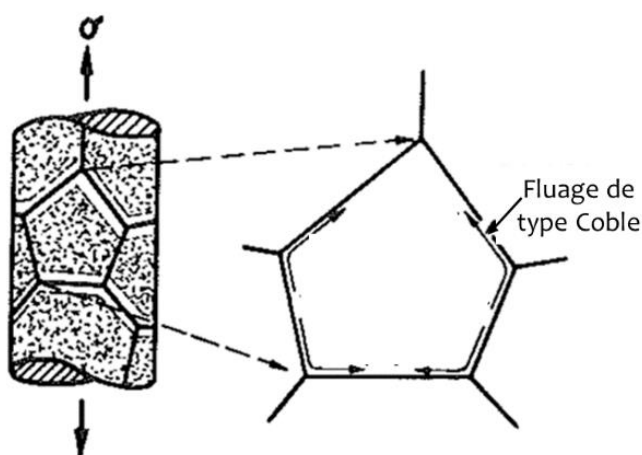


Figure I.20 : Principe du fluage Coble [Ashby 1973]

Le fluage par diffusion s'active pour des efforts relativement faibles. Comme souligné précédemment, la diffusion peut être d'origine cationique ou ionique. Dans la littérature, les mécanismes de fluage rencontrés dans les oxydes pérovskites sont souvent contrôlés par les mécanismes de diffusion des cations. Ceci s'explique par le fait que, pour bon nombre d'oxydes pérovskites, l'énergie nécessaire pour l'activation des mécanismes de diffusion de l'oxygène est inférieure à celle nécessaire à l'activation du fluage. De plus, pour qu'il y ait diffusion des anions oxygène, il faut, en plus de la température minimale nécessaire (à partir de 700°C), la présence de gradients de pression partielle d'oxygène (pO_2). Ce qui complexifierait la réalisation des essais de fluage.

Ainsi, très tôt, Park et al. [Park 1999] observent le mécanisme de fluage par diffusion des cations Ti dans le polycristallin $BaTiO_3$. Pour appuyer ces résultats, ils comparent les différentes énergies d'activation du fluage et de diffusion de matière dans ce matériau où ils remarquent la valeur faible de la première par rapport à la dernière.

Quelques années plus tard, *Polfus et al.* [Polfus 2015] mettent en lumière le mécanisme de fluage par diffusion dans un échantillon de $Ca_{1-x}Sr_xTi_{0.6}Fe_{0.15}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ de forme cylindrique. Ils font la même conclusion que l'auteur précédent sur le fait que la déformation de fluage est contrôlée par le mécanisme de diffusion des cations. Après une étude de fluage par compression sur du $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, *Donkelaar et al.* [Donkelaar 2015] affirment que le mécanisme de déformation en fluage est celui de Nabarro-Herring.

Il est à signaler aussi que les mécanismes de fluage de Nabarro-Herring et Coble peuvent coexister dans le matériau. C'est ce qui a été rencontré, par exemple, dans les travaux de *Yi et al.* [Yi 2009] sur l'oxyde de formulation $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

○ Fluage par glissement aux joints de grains

L'utilisation des liants (voir chapitre II.1) pour la densification et l'élaboration de membrane et/ou la présence d'impuretés dans les poudres utilisées, expose les membranes à une possible présence de phase amorphe aux joints de grains. Cette phase facilite les mouvements de glissements relatifs des grains et accélère le mécanisme de diffusion aux joints. Selon *T. Langdon* [Langdon 1975], pour empêcher la décohésion des grains observée au cours du fluage par diffusion, la diffusion doit être accompagnée de mouvements de glissement aux joints de grains.

Le mécanisme de glissement aux joints de grains se démarque du fluage diffusion par la cohésion intergranulaire des polycristaux. Les Figure I.21 et Figure I.22 montrent les deux configurations du fluage par glissement proposées par et *Ashby et al.* [Ashby 1973].

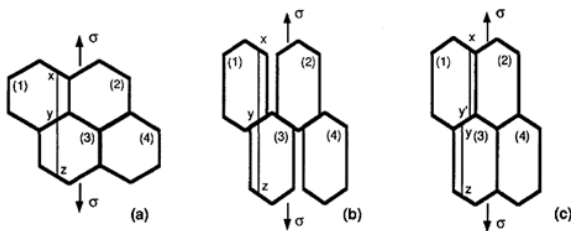


Figure I.21 : Accommodation du fluage par glissement aux joints de grains [Langdon 1975]

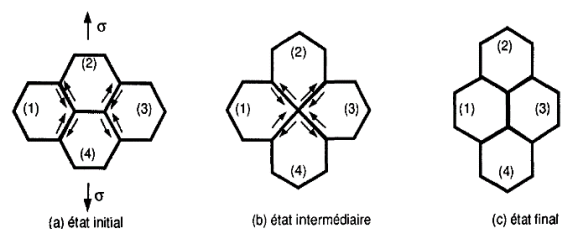


Figure I.22 : Mécanisme de glissement aux joints de grains [Ashby 1973]

Il peut être remarqué qu'après déformation, la forme des grains de la Figure I.21 a changé, ce qui n'est pas le cas pour la Figure I.22 où les grains s'intercalent entre eux pour pouvoir diffuser au cours de la déformation. Ainsi, même après déformation, le matériau conserve une structure de grains qui n'a pas variée globalement. Les informations données par la forme des grains sont très utiles pour déterminer avec exactitude le mécanisme de fluage dans les matériaux.

Il faut noter que pour de fines tailles de grains, les deux types de mécanismes (fluage par diffusion et glissement aux joints de grains) peuvent s'activer simultanément. Pour déterminer le mécanisme qui contrôle le fluage, il faut donc comparer la vitesse de diffusion des espèces. Dans le cas d'une diffusion simple, l'espèce diffusante ayant la plus faible vitesse de diffusion contrôle le mécanisme du fluage. Par contre, dans le cas de double mécanisme où la diffusion s'accompagne du glissement aux joints de grains, l'espèce diffusante ayant une grande vitesse de diffusion est celle qui contrôle le mécanisme du fluage [Chokshi 2002].

A travers une étude du fluage par compression sur des échantillons de membrane de composition $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, Araki et al. [Araki 2014] montrent que le mécanisme de fluage présent est le fluage par glissement des joints de grains. Ils justifient ce mécanisme par la séparation des joints de grains causée par la contrainte appliquée très élevée.

Contrairement aux observations de l'auteur précédent, d'autres auteurs dont Cannon et al. [Cannon 1983] montrent que le glissement des joints de grains s'accompagne souvent de mécanismes de diffusion dans les céramiques polycristallines. Dans les matériaux pérovskites, Goretta et al. [Goretta 1998] font partie des premiers auteurs à identifier le mécanisme de glissement de joints de grains accompagné de la diffusion des atomes (composition $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$). L'absence de changement de morphologie des grains (grossissement ou variations de la forme des grains) leur permet de justifier le mécanisme. Pour identifier le chemin de diffusion, ils comparent les énergies d'activation des atomes contrôlant les phénomènes de diffusion. Après comparaison entre énergie d'activation du fluage et celle de diffusion d'ions oxygène, ils concluent que le fluage est contrôlé par un mécanisme de glissement aux joints de grains, accommodé par la diffusion des cations Ba ou Ce. Majkic et al. [Majkic 2000], [Majkic 2002] retrouvent ces mécanismes dans les matériaux pérovskites $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ et $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_0Cr_{0.2}O_{3-\delta}$ après une étude de fluage par compression sous chargement élevé (jusqu'à 80MPa), suivie d'analyses microstructurales par microscope électronique à balayage (MEB). La présence jumelée de ces mécanismes a été confirmée par Wolfenstine et al. [Wolfenstine 2000] sur l'oxyde pérovskite de formule $(La,Sr)MnO_3$. Un peu plus tôt, Park et al. [Park 1999-b] reprennent les travaux de façon plus générale sur du $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-y}$, puis Cook et al. [Cook 1999] sur du $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3+\delta}$. Ces

derniers arrivent aux mêmes conclusions en ce qui concerne les mécanismes qui gouvernent le fluage dans ces matériaux.

En conclusion, la reconnaissance du type de mécanisme de fluage dans les matériaux pérovskites est délicate. Généralement, les observations brutes des échantillons après essais ne permettent pas de déduire facilement le type de mécanisme. Pour cela, il est courant de se faire aider par des données supplémentaires. Une méthode consiste à se référer aux valeurs des paramètres de modèles du fluage, ainsi que les paramètres intrinsèques du matériau comme la taille des grains et la présence ou non de pores dans le matériau. Ainsi, il faut vérifier la forme finale des grains après déformation ; leur cohésion ou décohésion avant et après essai et ou leur croissance ou pas après déformation due au fluage. D'autres paramètres extrinsèques comme la température, l'énergie d'activation apparente du fluage, sont utiles pour définir et confirmer le mécanisme du fluage.

I.4.2. Modélisation du fluage

La plupart des modèles de fluage sont formulés pour des études de fluage secondaire et quelques fois pour le fluage primaire. Rares sont les études qui portent sur le fluage tertiaire.

Pour les études réalisées en fluage secondaire, les modèles couramment utilisés pour reproduire le fluage sont les modèles construits sur la base de celui proposé par *Norton* [Norton 1929]. La loi de Norton est une loi empirique qui est formulée à partir d'observations. Elle est donnée par :

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \quad \text{Équation I.10}$$

Avec $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$), A et n des paramètres positifs qui dépendent de la température et du matériau, σ la contrainte déviatorique.

Cette expression a été généralisée par *F. Odqvist* [Odqvist 1939], puis par *N. Hoff* [Hoff 1954], pour le cas des sollicitations tridimensionnelles. Elle est dès lors appelée : loi de Norton-Hoff et est basée sur les hypothèses d'incompressibilité et d'isotropie du matériau et que la vitesse de déformation est indépendante de la pression hydrostatique. Elle est donnée par :

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{3}{2} \left\langle \frac{\sigma_{eq} - R_e}{\sigma^*} \right\rangle^n \frac{S_{ij}}{\sigma_{eq}} \quad \text{Équation I.11}$$

Avec $\dot{\varepsilon}_{ij}$ le tenseur des vitesses de déformation, σ_{eq} la contrainte équivalente de Von Mises telle que $\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}}$, S_{ij} le déviateur du tenseur des contraintes tel que $S_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} Tr(\sigma_{ij}) \delta_{ij}$, R_e la limite élastique, n et σ^* des coefficients qui dépendent de la température. Le symbole $\langle \rangle$ représente les crochets de *Macauley* défini par : $\langle x \rangle = x$ si $x > 0$ et $\langle x \rangle = 0$ si $x < 0$ [Lemaitre 2009].

○ Effet de la contrainte

La vitesse de déformation du fluage du matériau est très influencée par la contrainte. En effet, cette vitesse augmente lorsque la contrainte appliquée devient grande. Ceci est logique en se référant à la relation de Norton écrite en Équation I.10. Comme exemple, la Figure I.23 illustre l'évolution de la vitesse de déformation en fluage du matériau LSCF avec la contrainte [Huang 2012].

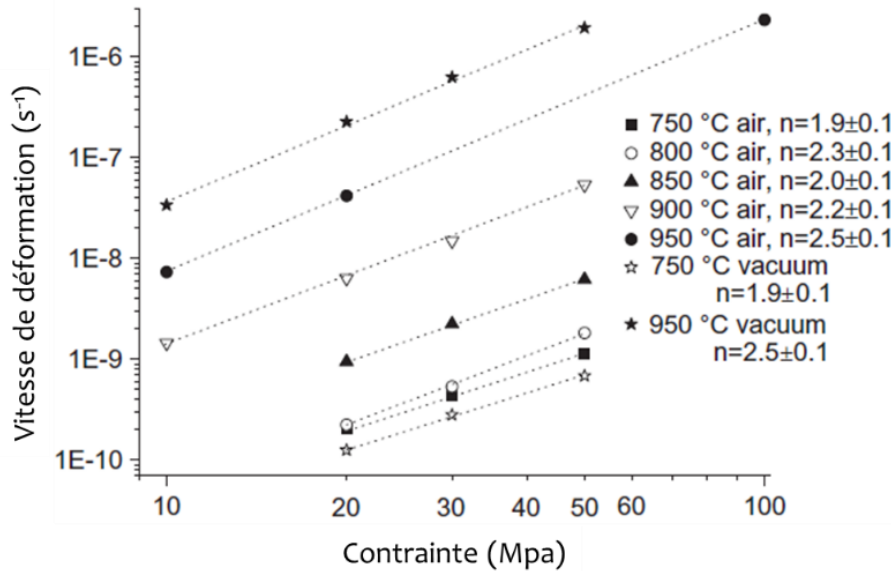


Figure I.23 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée sous air et $pO_2=4\text{mbar}$ du LSCF [Huang 2012]

○ Effet de la température

Rappelons que, dans les oxydes pérovskites, la diffusion n'est activée que lorsque la température est élevée. Ainsi, lorsque la température augmente, ceci accélère la mobilité des dislocations et / ou les mécanismes de diffusion. Pour prendre en compte l'influence de la température sur la vitesse de déformation, la loi de Norton-Hoff est réécrite en suivant la loi d'Arrhenius [Cannon 1983], [Poirier 1985].

Tout d'abord, reprenons l'Équation I.12. Elle peut être réécrite en :

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = A \left(\sigma_{eq} - R_e \right)^n \frac{S_{ij}}{\sigma_{eq}} \quad \text{Équation I.12}$$

Où A est un paramètre matériau qui peut être réécrit sous la forme :

$$A = A_o \exp(-Q_m/RT) \quad \text{Équation I.13}$$

Avec A_o une constante, Q_m l'énergie d'activation [J.mol^{-1}], R la constante universelle des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T est la température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

○ Effet de la pression partielle en oxygène

Outre l'effet de la température, le potentiel chimique d'oxygène est un autre paramètre qui influence aussi l'équilibre thermodynamique des matériaux pérovskites présentant des écarts à la stœchiométrie. En faisant varier la pression partielle d'oxygène du gaz environnant ces matériaux, l'écart à la stœchiométrie (δ) du matériau change.

Pour prendre en compte l'effet de l'écart stœchiométrique sur la déformation en fluage, Bretheau *et al.* [Bretheau 1979] propose d'exprimer le paramètre A en fonction des paramètres thermodynamiques T et pO_2 au lieu de δ . Il justifie ce choix sur le fait qu'il est difficile de connaître la valeur de δ , étant donné que cette dernière est souvent calculée à partir d'une valeur de référence, sur les bases d'hypothèses. Le paramètre A de l'Équation I.13 prend donc la forme :

$$A = A_1 n_d \exp(-\Delta H_m / RT) \quad \text{Équation I.14}$$

Où A_1 est une constante, n_d est la concentration de défauts ponctuels et ΔH_m est l'enthalpie de migration de ces défauts.

En utilisant le modèle pseudo-chimique de formation des défauts, dans certains domaines de température et de pression, n_d s'écrit :

$$n_d = A_2 \exp(-\Delta H_F / RT) (pO_2)^m \quad \text{Équation I.15}$$

Où A_2 est une constante, m un coefficient qui caractérise le défaut, ΔH_F est l'enthalpie de formation des défauts et pO_2 la pression partielle d'oxygène qui représente l'activité chimique de l'oxygène a_{O_2} supposé être un gaz parfait.

En combinant les Équation I.14 et Équation I.15, le paramètre A prend la forme :

$$A = A_1 A_2 \exp(-Q_m / RT) (pO_2)^m \quad \text{Équation I.16}$$

L'utilisation de l'Équation I.12 en intégrant le paramètre A de l'Équation I.16 pour interpréter leurs essais amène à des avis différents selon les auteurs. Pour certains auteurs comme *Lein et al.* [Lein 2006], *Huang et al.* [Huang 2012] et *Donkelaar et al* [Donkelaar 2015], la vitesse de déformation en fluage diminue lorsque la pression partielle d'oxygène augmente de 4×10^{-5} bar à 0,21 bar. Les auteurs lient ces observations à la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène dans le matériau lorsque la pression partielle d'oxygène environnant augmente, empêchant ainsi la diffusion en nombre des espèces cationiques.

Majkic et al. [Majkic 2003] avaient retrouvé ces mêmes observations dans les composés $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-\delta}$, à travers des études de fluage sous différentes pressions partielles d'oxygène (plage variant de 0,21 atm à 10^{-14} atm), à différentes températures (100°C – 1175°C). La Figure I.24, qui illustre les résultats de ces essais, montre deux grandes plages de la pression partielle d'oxygène. La plage (0,21 – 10^{-5} atm) obtenue par des mélanges gazeux d'oxygène et d'argon de haute pureté et la plage de basses pressions partielles d'oxygène souhaitées sont obtenues en mélangeant l'oxygène, l'hydrogène, l'argon et le monoxyde de carbone ou dioxyde de carbone.

Il peut être remarqué sur la Figure I.24 que dans les plages à fortes pressions partielles d'oxygène, la vitesse de déformation en fluage est moins prononcée, contrairement aux plages à faibles pressions partielles d'oxygène où cette vitesse de déformation connaît une forte augmentation lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Les auteurs expliquent ces observations par le fait que la diminution de la pression partielle d'oxygène entraîne avec elle la diminution de la concentration du cluster formé par les cations sur le site B et les lacunes d'oxygène, ce qui accélère la vitesse de déformation.

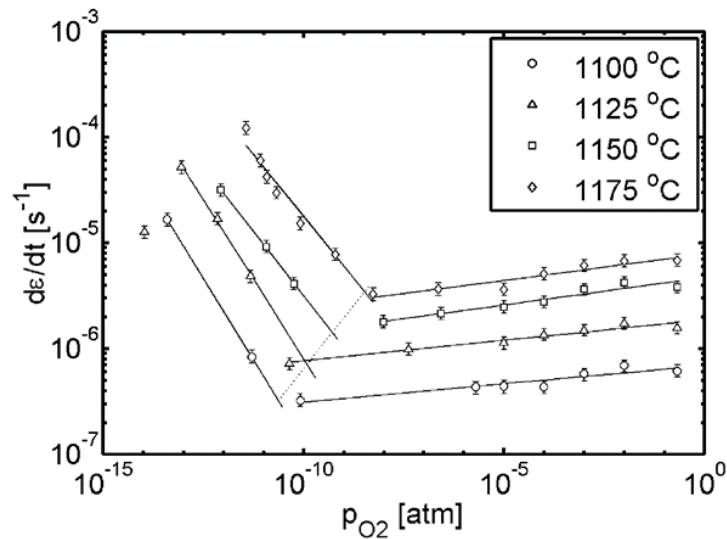


Figure I.24 : Evolution de la vitesse de déformation en fluage du $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures [Majkic 2003].

○ Effet du dopage et de la taille des grains sur le fluage

L'influence de la taille de grains sur la vitesse de déformation en fluage est non négligeable surtout pour les mécanismes de fluage par diffusion de matière. *J. Poirier* [Poirier 1995] avait par ailleurs montré que le taux de déformation viscoplastique est inversement proportionnel au carré de la taille moyenne des grains pour le fluage de type Nabarro-Herring et inversement proportionnel au triple de la taille moyenne pour le fluage de type Coble. Ce qui veut dire que la vitesse de déformation augmente lorsque la taille de grains diminue.

D'autres facteurs comme la nature des cations sur les différents sites atomiques permettent de décrire la variation de la déformation en fluage. En intégrant ces paramètres dans l'Équation I.16, *Wolfenstine et al.* [[Wolfenstine 1996](#)] reformule l'équation précédente en Équation I.17, et ceci pour un cas particulier de substitution du lanthane sur le site du strontium:

$$A = A_3(1/d)^p(pO_2)^m \exp(-Q_m/RT)[Sr'_{La}]^b \quad \text{Équation I.17}$$

Où A_3 est une constante, $[Sr'_{La}]$ la concentration de *Sr* sur le site *La* suivant la notation de *Kröger-Vink* (Annexe 1) et b l'exposant de la concentration du dopant.

Suite à cette nouvelle expression, *Wolfenstine et al.* [[Wolfenstine 1996](#)] montrent à partir de l'étude du fluage par compression sur le composé $(La,Sr)MnO_3$ que, lorsque la concentration du cation (lanthane) sur le site du strontium est faible, alors la vitesse de déformation devient plus rapide. Cette observation a été confirmée par *Kleveland et al.* [[Kleveland 2001](#)] sur le même composé. Selon les auteurs, la vitesse du fluage décroît lorsque la concentration du dopant sur le site décroît.

Le Tableau I.3 regroupe à titre informatif quelques données du fluage extraites de la littérature.

Il peut être remarqué, à partir du Tableau I.3, que le mécanisme de fluage de Nabarro-Herring et du fluage par diffusion accompagné par le glissement aux joints de grains sont les plus fréquents. Pour les compositions dérivées du composé *LSF* ou *LSM*, le fluage dans ces matériaux est contrôlé par les mécanismes de fluage par diffusion. Les exposants de contrainte identifiés sont compris entre $1 \leq n \leq 2$. Ce qui n'est pas vraiment le cas pour les compositions dérivées du composé *STF* pour lesquelles les valeurs de n peuvent aller jusqu'à 2,6. *Green et al.* [[Green 1998](#)] proposent une carte de corrélation entre mécanismes et paramètres identifiés (Figure I.25).

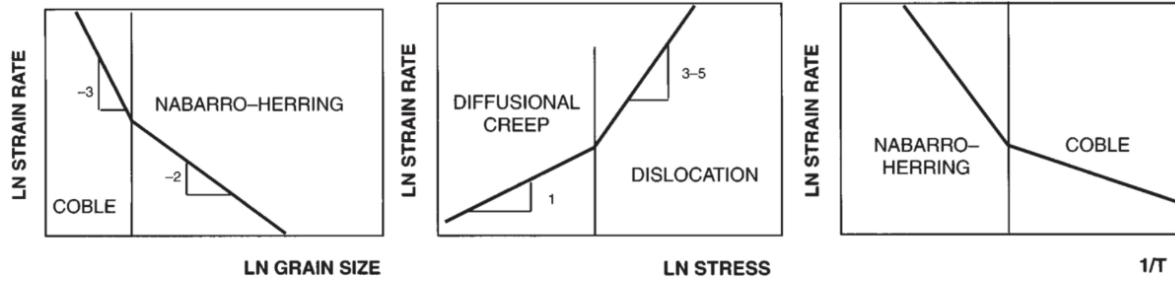


Figure I.25 : Corrélation entre mécanismes et paramètres de fluage [Green 1998]

Tableau I.3 : Quelques mécanismes de mécanismes mentionnées dans la littérature

Matériaux	T °C	n	m	p	Q_m [kJ.mol ⁻¹]	Type de fluage	Références
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	850 – 900	1,7±0,5	– 0,14±0,01	1,7±0,2	530	Di+Gli	[Rutkowski 2011]
$SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.3)	850 900 950	2±0,1 2±0,1 2,4±0,2	–	–	477±22	N-H	[Donkelaar 2015]
$SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.5)	850 900	1,5 1,2±0,1	–	–	341±18	N-H	[Donkelaar 2015]
$SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.7)	850 900 950	1,2±0,2 1,5±0,1 1,1±0,2	–	–	387±10	N-H	[Donkelaar 2015]
$(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3+\delta}$	1165 – 1250	1,3±0,2			530±40	NH+Gli	[Cook 1999]
$(La_{1-x}Sr_x)_z(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$	950 – 1350	1,49±0,1	3,1±0,2 1,9±0,1	2,5±0,6	426±9	N-H	[Luecke 2002]
$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.825}$	1150 – 1300	1,2±0,1		1,7±0,1	521±15	Di+Gli	[Wolfenstine 1996] [Wolfenstine 2000]
$La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-\delta}$	1100 – 1200	1,4	-0,5	2,3	566	Di+Gli	[Majkic 2002] [Majkic 2003]
$La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (0.5≤x≤1)	900 – 1050	1,71±0,18	0,31±0,05	1,28±0,14	392±0,14	N-H	[Lein 2006]
N-H : Nabarro-Herring Di : fluage par diffusion NH+Gli : Fluage de Nabarro-Herring accompagné de glissement aux joints de grains Di+Gli : Fluage diffusion accompagnée de glissement aux joints de grains							

Toujours à partir du Tableau I.3, il est également remarquable que les températures de réalisation des essais sont en général élevées. Elles sont supérieures ou égales à neuf cent degrés Celsius ($T \geq 900^{\circ}\text{C}$) pour les compositions dérivées du *LSF* ou *LSM* et supérieures ou égales à huit cent cinquante degrés Celsius ($T \geq 850^{\circ}\text{C}$) pour les compositions dérivées du *STF*. Ceci permet d'expliquer que les compositions dérivées du *LSF* ont tendance à peu se déformer en fluage. Pour faire le parallèle avec les matériaux à étudier dans ces travaux, il faut s'attendre à des déformations faibles et par conséquent difficiles à mesurer.

I.5. Méthodes de caractérisation mécanique

Cette partie présente de façon générale les essais de caractérisation mécanique sur les matériaux céramiques. Les conclusions et jugement portés sur ces essais sont dans l'optique de l'application de ces essais sur les échantillons disponibles pour cette étude, à savoir des disques de 25mm de diamètre et 1mm d'épaisseur. Les méthodes de caractérisation mécanique couramment utilisés sont :

- les méthodes de traction simple,
- les méthodes de flexion,
- les méthodes de compression simple.

I.5.1. Essais de traction

L'essai de traction est un essai très répandu pour caractériser les métaux puisqu'il permet de réaliser des sollicitations pures sans contrainte parasite. Cependant, son application aux céramiques est limitée. L'explication est liée à la géométrie des échantillons sollicités qui sont en général des éprouvettes de grande taille ou une géométrie spécifique aux besoins (Figure I.26). Or, obtenir cette géométrie avec les matériaux céramiques est difficilement réalisable. De plus, les matériaux céramiques sont des matériaux fragiles. Ils présentent généralement une résistance en traction beaucoup plus faible que celle en compression. Malgré tout, quelques travaux de caractérisation en traction existent dans la littérature sur les éprouvettes de céramiques [[Wereszczak 1999](#)], [[Radovic 2001](#)], [[Massard 2005](#)], [[Wang 2015](#)], [[Roebuck 2015](#)].

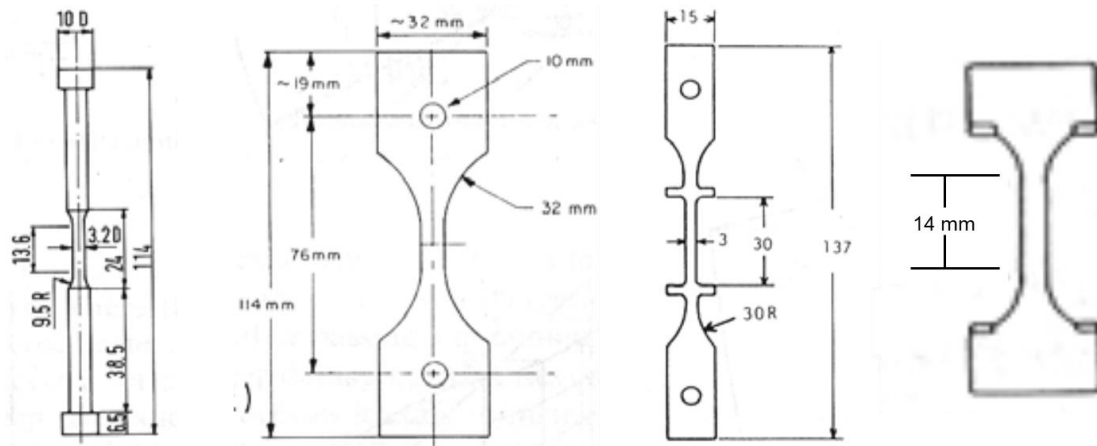


Figure I.26 : Quelques géométries d'éprouvettes de traction [Massard 2005]

I.5.2. Essais de flexion

○ Flexion trois et quatre points

Les essais de flexion sont des essais très employés pour leur simplicité de mise en œuvre à température ambiante comme à haute température. Les études menées en flexion sur les matériaux céramiques sont plus nombreuses que celles menées en traction du fait du comportement fragile de ces matériaux. Les échantillons sollicités en flexion trois ou quatre points sont de forme parallélépipédique ou cylindrique.

Les hypothèses de Bernoulli permettent d'analyser les résultats de ces essais. Elles consistent à supposer que les sections droites restent planes et perpendiculaires à l'axe neutre pendant la déformation. A partir de la courbe contrainte déformation, le module d'Young du matériau peut être identifié. Ces essais permettent également d'étudier le comportement en fluage des matériaux céramiques. L'expression de la vitesse de déformation en fluage est généralement construite sur la base de la loi de Norton [Laurencin 2011]. Toutefois, des hypothèses complémentaires sont formulées sur le comportement symétrique du matériau en traction et en compression, pour l'analyse de ces essais de fluage. En effet, certains matériaux (exemple des réfractaires) présentent en réalité un caractère dissymétrique en traction et en compression qu'il est nécessaire de prendre en compte afin de ne pas s'éloigner de la réalité expérimentale et de garantir

de meilleures analyses sur les résultats d'essais comme le suggèrent certains auteurs [Chuang 1992], [Blond 2005], [Leplay 2012].

Pour résumer, les essais de flexion trois ou quatre points sont pratiques pour l'identification du module d'Young et de la contrainte à rupture même si cette dernière est surestimée [Hild 1992]. Les modèles identifiés sur ces essais représentent bien les résultats expérimentaux mais parfois les hypothèses formulées durant les étapes d'analyses ne permettent pas une connaissance détaillée du comportement des matériaux.

Quant aux matériaux pérovskites en particulier, ils sont rarement étudiés à partir d'essais de flexion trois ou quatre points en raison de la forme des membranes [Menzler 2014]. En effet, comme signalé, les échantillons sont souvent en forme de disques, étant donné qu'il est difficile de réaliser des échantillons massifs tels que des barreaux [Paupelin 2003]. Par conséquent, les essais de flexion biaxiale sont couramment utilisés.

○ Essais de flexion biaxiale

Ces essais permettent de mesurer la résistance à la rupture de matériaux testés. Parmi eux, Il existe les tests de flexion anneau sur anneau (Figure I.27.a), bille sur anneau (Figure I.27.b) et bille sur trois billes (Figure I.27c). Le principe de réalisation est quasiment le même pour tous ces tests. Il consiste à solliciter en flexion une éprouvette à partir de différents supports.

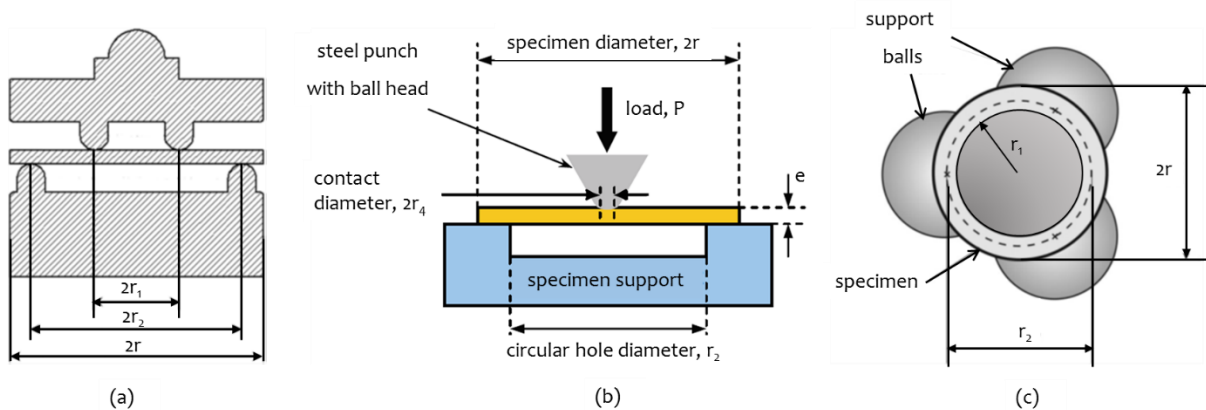


Figure I.27 : Tests de flexion biaxiale (a) anneau sur anneau [Qu 2016] (b) bille sur anneau [Chae 2010] (c) bille sur trois billes [Lube 2016]

Le calcul de la contrainte à rupture se fait à partir d'expressions analytiques (Équation I.18 pour le test anneau sur anneau ; Équation I.19 pour bille sur anneau ; Équation I.20 pour bille sur trois billes) formulées sur la base de la théorie des plaques. Les modules d'élasticité (Équation I.21 pour anneau sur anneau ; Équation I.22 pour bille sur anneau ou sur trois billes) sont déduits à partir d'hypothèses supplémentaires sur le comportement élastique linéaire homogène isotrope des matériaux.

$$\sigma_{R,\theta} = \frac{3P(1+\nu)}{2\pi e^2} \left[\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{2r^2}\right) \right] \quad \text{Équation I.18}$$

$$\sigma_{max} = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi e^2} \left[1 + 2\ln\left(\frac{r_3}{r_1}\right) + \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \left(1 - \frac{r_3^2}{2r_2^2}\right) \left(\frac{r_2}{r}\right)^2 \right] \quad \text{Équation I.19}$$

$$\sigma_{max} = \frac{P}{e^2} \left[c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \left(\frac{e}{r}\right) + c_3 \left(\frac{e}{r}\right)^2 + c_4 \left(\frac{e}{r}\right)^3\right)}{1 + c_5 \left(\frac{e}{r}\right)} \left(1 + c_6 \left(\frac{r_2}{r}\right)\right) \right] \quad \text{Équation I.20}$$

$$E = \frac{3\Delta P r_1^2 (1-\nu^2)}{4\pi \Delta r e^3} \left[\frac{r_2^2}{r_1^2} - 1 - \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \frac{(r_2^2 - r_1^2)^2}{r^2 r_2^2} \right] \quad \text{Équation I.21}$$

$$E = (1-\nu^2) \left[\frac{4r_4^3}{3Pr_1} - \frac{1-\nu_1^2}{E_1} \right]^{-1} \quad \text{Équation I.22}$$

Avec : r le rayon de l'échantillon, r_1 le rayon de l'anneau poinçon, r_2 le rayon de la bille, r_3 le rayon de l'anneau support, r_4 le rayon de contact de la bille de chargement avec l'échantillon. E et E_1 sont les modules d'Young respectifs de l'échantillon et de la bille de chargement, ν et ν_1 les coefficients de Poisson respectifs de l'échantillon et de la bille de chargement, e l'épaisseur de l'échantillon et $c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$ sont des constants matériaux.

La fiabilité des résultats calculés à partir des équations précédentes (de l'Équation I.18 à l'Équation I.22) dépend de la planéité de l'échantillon, du rayon de contact et du frottement durant le chargement, auxquels sont sensibles ces différents types d'essais.

En effet, le test de flexion bille sur trois billes est moins sensible à l'état de planéité des échantillons, compte-tenu de la surface d'appui qu'il offre (contact ponctuel permettant de négliger les frottements), et du fait qu'il est surtout isostatique. Le contact au chargement étant ponctuel, la contrainte calculée à partir de ce test dépend non seulement du rayon de la bille de chargement, mais aussi de la position de cette

dernière pendant le chargement. Par conséquent, les résultats obtenus à partir de ce test sont très dispersés [Lube 2016], [Börger 2002].

Contrairement au test bille sur trois billes, le test anneau sur anneau est très sensible à l'état de planéité des éprouvettes. En effet, les surfaces de contact entre l'éprouvette et les anneaux support et de chargement sont plus grandes. Il faut ajouter à cela, le problème de gauchissement. Ce qui ne permet pas de négliger l'influence des frottements (non négligeables) aux points de contact [Morrell 1998].

Tout comme le test anneau sur anneau, le test bille sur anneau est très sensible à l'état de planéité des éprouvettes. Et tout comme le test bille sur trois billes, il est sensible aux rayons de contact. *Morrell et al.* [Morrell 1998] ont en effet montré que la contrainte identifiée à partir du test bille sur anneau est une borne maximale, étant donné que les éprouvettes sont sollicitées sur une faible surface.

Par ailleurs, l'application des tests de flexion biaxiale à des températures élevées est très délicate. Ceci est lié à l'utilisation de matériaux intercalaires souples tels que le caoutchouc ou le papier entre les échantillons et les équipements, qui permettent d'améliorer l'uniformité du contact ou de réduire le frottement ; ce qui n'est pas réalisable pour des températures élevées [Lube 2016].

Wang et al. [Wang 2018] ont comparé les modules d'Young calculés des échantillons de *BSCF5582* à partir des essais de flexion trois points et des essais de flexion anneau sur anneau. Les résultats illustrés sur la Figure I.28 entraînent les observations suivantes : à température ambiante les modules d'Young identifiés à partir de ces deux essais sont quasiment identiques. Mais lorsque la température augmente, ceux identifiés à partir des tests anneau sur anneau deviennent légèrement plus élevés.

En se référant aux équations précédentes (de l'Équation I.18 à l'Équation I.22), il est remarquable que les contraintes à rupture et les modules d'Young sont tous fonction du coefficient de Poisson du matériau testé. Par conséquent, pour les identifier, il faut fixer le coefficient de Poisson. Cependant, si la valeur du coefficient fixé est éloignée de plus ou moins 5% de la vraie valeur, alors les résultats obtenus sont imprécis et doivent être pris avec précaution [Börger 2002].

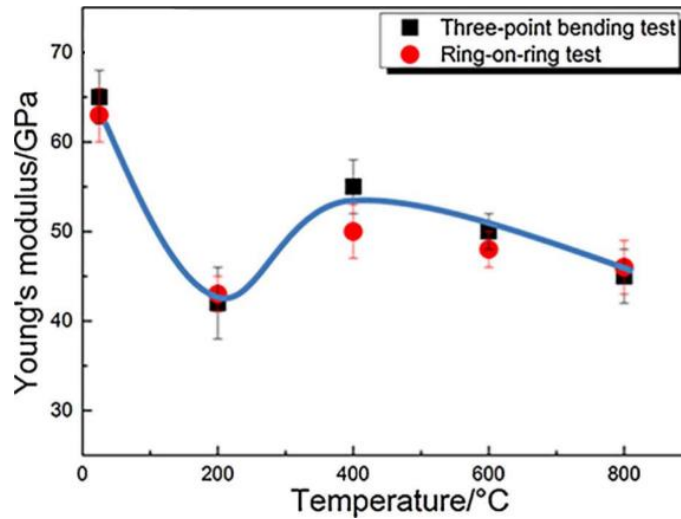


Figure I.28 : Module d'Young du BSCF déterminé par les tests de flexion trois points et anneau sur anneau [Wang 2018]

Wei *et al.* [Wei 2014] attirent l'attention sur le fait que les quantités déterminées à partir des essais de flexion biaxiale sont très dispersées et qu'il faut faire au minimum une trentaine d'essais par composition pour ressortir des résultats fiables. Or, il est difficile de faire de nombreux essais pour identifier uniquement deux ou trois paramètres vu le problème du temps nécessaire à l'élaboration des membranes. En effet, il faut trois mois pour faire une vingtaine d'échantillons.

Il faut noter que l'interprétation de ces essais en viscoplastique est très difficile. Il est rare de trouver des propositions d'équations analytiques permettant d'exprimer ou de calculer le taux de déformation en fluage.

Bien que les essais de flexion sont très utilisés pour identifier les propriétés élastiques des oxydes pérovskites, ils sont par contre très peu utilisés pour identifier les propriétés de fluage. Quelques études de fluage par flexion quatre points réalisés sont quand même à signaler [Laurencin 2011], [Boniecki 2012].

Pour l'ensemble des raisons présentées à travers les lignes précédentes (difficulté d'obtenir des barreaux de *LSFG*, difficulté de réaliser beaucoup d'essais vu le temps d'élaboration des échantillons, hypothèses formulées pour l'analyse des essais de fluage, etc), il peut être conclu qu'il est nécessaire de développer un essai adapté à la géométrie de l'échantillon qui est imposée.

I.5.3. Essais de compression

Les essais de compression sont très représentés dans la littérature. Ils sont appliqués aussi bien sur les bétons que les matériaux céramiques. Ceci s'explique par le fait que ces essais peuvent être réalisés sur des éprouvettes de géométrie simple. De plus, dans les matériaux fragiles, les déformations en compression sont plus importantes que celles obtenues à partir d'autres sollicitations.

○ Essais de compression diamétrale

L'essai de compression diamétrale consiste à appliquer un effort selon deux génératrices diamétralement opposées sur une éprouvette cylindrique. Il peut se réaliser sur des tubes en O (O ring), des tubes en C (C-ring), des échantillons cylindriques (essais brésilien), ou des disques fins.

Essais O-ring et C-ring

Les essais de compression O-ring et C-ring consistent à solliciter diamétralement des échantillons de géométrie tubulaire pour mesurer le déplacement et l'effort dans la direction de sollicitation (Figure I.29). L'objectif étant d'identifier la contrainte à rupture et les propriétés élastiques des échantillons.

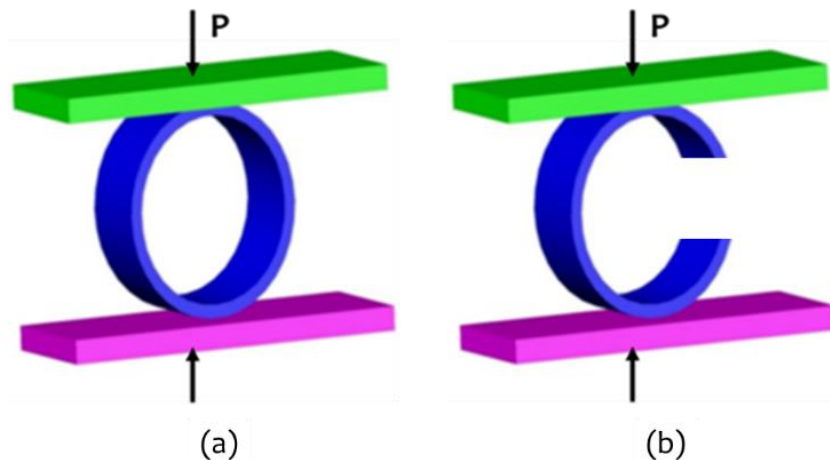


Figure I.29 : Essais (a) O-ring (b) C-ring

Les échantillons étant sollicités diamétralement, les contraintes circonférentielles maximales sont localisées sur les sections moyennes externe pour l'essai C-ring et interne pour l'essai de O-ring. En faisant l'hypothèse que les parois de ces cylindres sont minces, les expressions des contraintes maximales pour l'essai O-ring et C-ring sont respectivement données par [Faber 1998],[Nagendra 2011] :

$$\sigma_{max} = \frac{P\bar{K}}{\pi e r_e} \quad \text{Équation I.23}$$

$$\sigma_{max} = \frac{P\bar{K}}{L e r_e} \left(\frac{r_e - r}{r + \bar{K}} \right) \quad \text{Équation I.24}$$

Avec P l'effort appliqué, L et e la longueur et l'épaisseur de la membrane, r_i et r_e les rayons internes et externes de la membrane, $\bar{K}$ est fonction de r_i/r_e tel que : $\bar{K} = \ln(r_e/r_i)$ et $r = (r_e + r_i)/2$.

Toutefois, pour que ces relations soient vérifiées, il faut que le rapport épaisseur sur rayon interne soit inférieur à 0,01.

Les tests O-ring ont l'avantage de présenter moins de variabilité dans les résultats que les tests C-ring. Malgré tout, ces deux essais surestiment la valeur des propriétés à identifier [Wei 2014]. Ainsi, pour les matériaux céramiques, il est préférable de coupler les deux types d'essais afin d'obtenir plus d'informations nécessaires pour anticiper sur la rupture des échantillons.

Essai de compression diamétrale (dit essai brésilien)

L'essai brésilien consiste à comprimer des éprouvettes de forme cylindrique en appliquant les efforts suivant deux génératrices diamétralement opposées (Figure I.30). L'origine de l'introduction de cet essai reste partagée selon les auteurs. Selon A. Machida [Machida 1975], cette méthode tient son origine des travaux de T. Akazawa [Akazawa 1943] dans les années 1943. Une version contraire est donnée par Fairbairn et al. [Fairbairn 2002]. Selon l'auteur, cette méthode fut introduite en premier par F. Carneiro [Carneiro 1943] deux mois plus tôt avant les travaux de T. Akazawa.

L'essai brésilien est un essai très utilisé pour la caractérisation des roches et bétons. Il présente la particularité d'être simple et rapide à mettre en place. Tel que présenté sur la Figure I.30, l'essai brésilien sollicite l'éprouvette en compression suivant l'axe de

chargement, en traction dans la direction perpendiculaire à l'axe puis en cisaillement aux points de contacts échantillon supports.

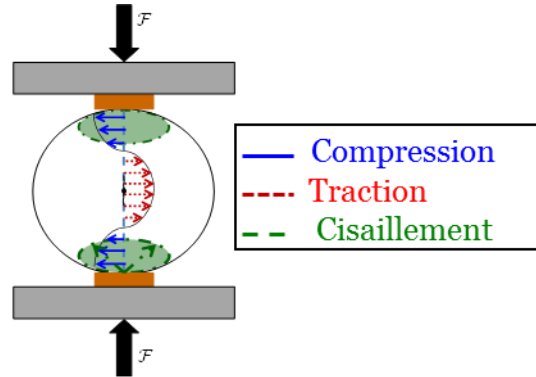


Figure I.30 : Principe de l'essai brésilien

Lorsque le chargement est élevé, il peut y avoir concentration de contraintes aux points de contacts pouvant conduire à une rupture précoce de l'échantillon. Pour réduire la concentration de contrainte de cisaillement et de compression aux points de contact, des matériaux moins raides sont introduits entre l'échantillon et les supports de chargement. Certains auteurs modifient la forme des échantillons en créant un méplat aux extrémités des éprouvettes afin de garantir la répartition du chargement sur une plus large surface. La réalisation expérimentale fait qu'il est difficile d'obtenir un chargement linéaire comme dans la théorie. Pour se rapprocher de ce cas, certains auteurs jouent sur la forme des supports en les modifiant de façon à ce qu'ils épousent la forme des éprouvettes. La Figure I.31 illustre les différentes réalisations rencontrées dans la littérature.

Pour le cas d'une ligne de chargement idéale, la contrainte maximale en tension obtenue le long du diamètre chargé, pour les conditions de déformations planes, s'exprime en fonction de la charge appliquée par [Lemaitre 2009] :

$$\sigma_{max} = \frac{2P}{\pi \phi e} \quad \text{Équation I.25}$$

Avec ϕ le diamètre de l'échantillon.

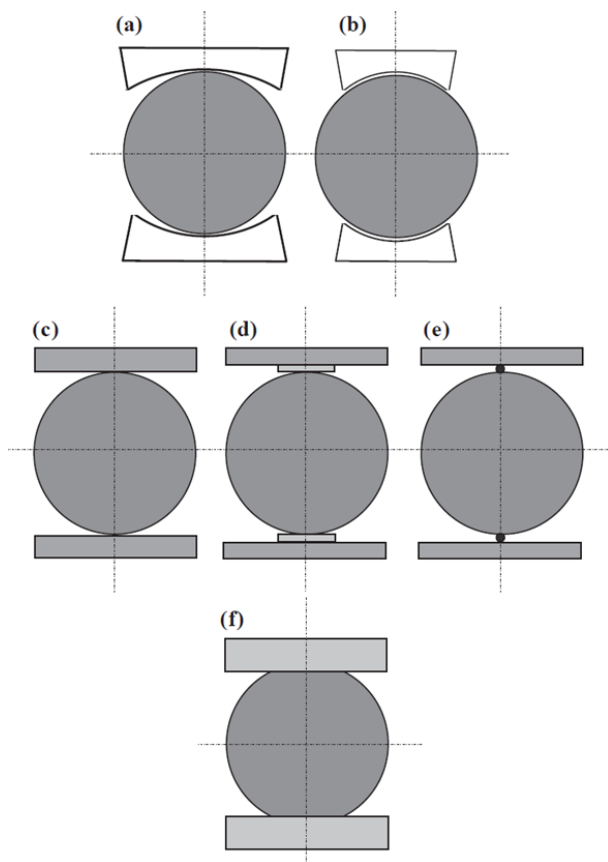


Figure I.31 : Différentes configurations de réalisation de l'essai brésilien [Markides 2015]

Les résultats de l'essai de compression dépend de deux paramètres principaux : le frottement aux points de contact avec l'échantillon et l'angle entre la direction du chargement et la verticale. Comme exemple, l'expression de la contrainte dépend du chargement et des conditions de contact. Ainsi, en faisant une hypothèse de loi de comportement élastique linéaire, *Jianhong et al.* [Jianhong 2009] montrent que la distribution des contraintes au sein de l'échantillon est hétérogène (Figure I.32). *Ma et al.* [Ma 2008] ont étudié l'influence de l'angle du secteur de contact sur les déformations générées lors de l'essai Brésilien (Figure I.33). Ils remarquent que les champs de déformations dans les échantillons restent identiques, à l'exception des zones proches de celle de chargement peu importe l'angle du secteur de contact.

Markides et al. [Markides 2015] ont étudié, l'influence des frottements aux points de contact. Ils montrent à travers une série d'essais sur des échantillons en marbre, la variation de contraintes au sein du matériau en fonction du coefficient de frottement aux zones de contact (Figure I.34). Ils remarquent une augmentation des contraintes radiales lorsque les coefficients de frottement augmentent. Par contre, les contraintes transversales diminuent avec l'augmentation des coefficients de frottement. Ils

soulignent également la diminution de contraintes lorsque les diamètres des échantillons augmentent. Ces observations confirment que ces paramètres ne doivent pas être négligés lors de la mise en place de l'essai brésilien et lors du dépouillement des essais.

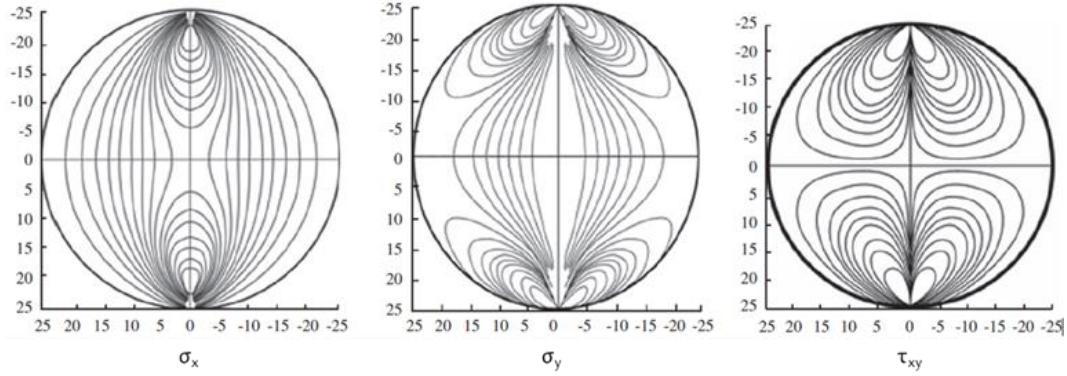


Figure I.32 : Solution analytique de contrainte de l'essai brésilien [Jianhong 2009]

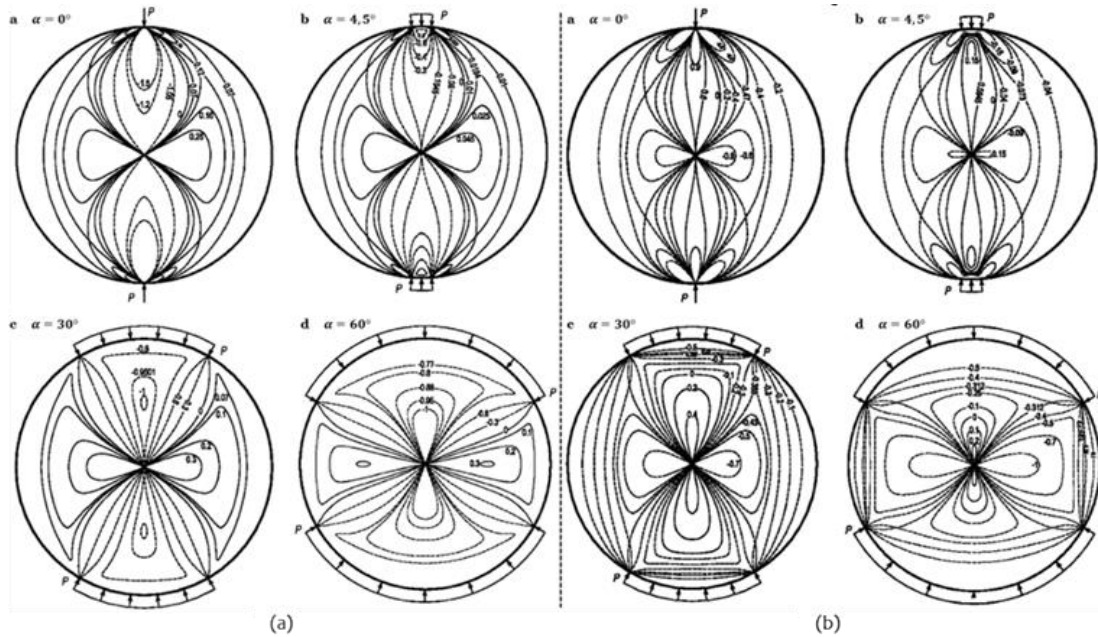


Figure I.33 : Contours de champs de déformation normalisés (a) radiales et (b) transversales de l'essai brésilien pour différents angles de sollicitation (0 - 4,5 - 30 et 60) [Ma 2008]

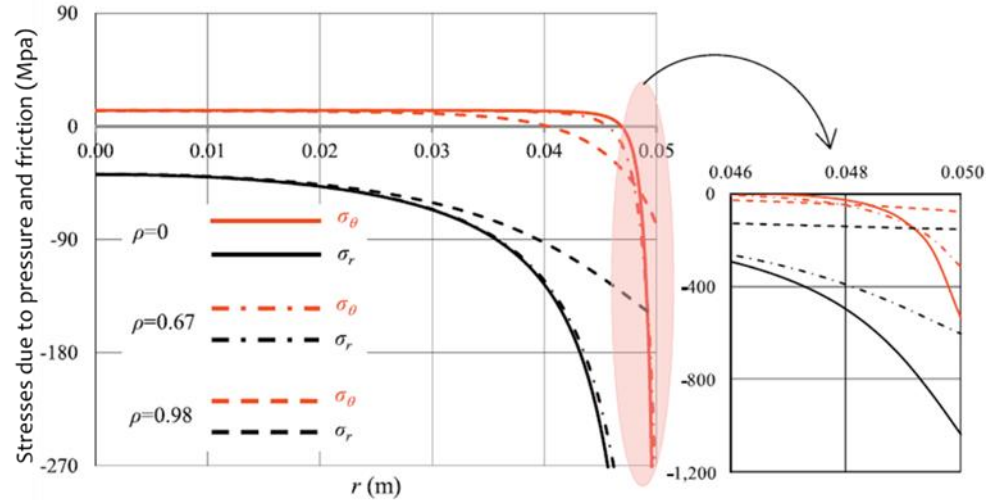


Figure I.34 : Contraintes radiales et tangentielles en fonction du frottement pour un essai brésilien sur du marbre [Markides 2015]

Dans le cas où l'échantillon sollicité a une épaisseur faible devant son diamètre ($e/\varnothing < 2$), l'échantillon travaille en état de contraintes planes. Dans cette configuration, la mise en place de l'essai devient difficile à réaliser. Ces points seront traités au paragraphe suivant.

Comparativement aux autres méthodes d'essais, l'essai brésilien est un essai riche puisqu'il sollicite les échantillons à la fois en traction, compression et cisaillement. Mais il est à noter que cet essai tel que présenté ne permet pas d'identifier directement les propriétés mécaniques.

Conclusion

Dans ce chapitre, a été abordé un état de l'art sur la déformation en fluage des matériaux céramiques en général et sur les matériaux pérovskites en particulier. De cette étude, il ressort que les travaux sur le fluage dans les oxydes pérovskites restent peu développés. Ainsi, parmi les différents mécanismes de fluage, le mécanisme de fluage de Nabarro-Herring et du fluage diffusion accompagné par le glissement aux joints de grains sont les plus rencontrés dans ces matériaux.

Il en ressort également que, du fait du caractère fragile des matériaux pérovskites, les essais de flexion, de compression et les mesures par ultrasons sont les principales méthodes d'essais utilisées pour caractériser les membranes dans le domaine élastique. La géométrie des échantillons étant généralement de forme de barreaux, de cylindres ou de tubes. Pour identifier les propriétés de fluage, les méthodes de compression sont souvent les plus utilisées.

Deux essais (essais de traction et de compression diamétrale) permettent de déterminer toutes les propriétés élastiques et de fluage ainsi que la contrainte à rupture. Toutefois, le comportement fragile des membranes ainsi que la géométrie imposée des éprouvettes ne permettent pas d'envisager la réalisation d'essais de traction.

Quant aux échantillons en forme de disque, des moyens de mesure sont développés pour la caractérisation dans le domaine élastique, mais à la connaissance de l'auteur, il n'existe pas dans la littérature de mesure des propriétés de fluage sur des membranes pérovskites planes de géométrie disque.

Pour le choix de la méthode d'essai, la méthode de compression diamétrale se positionne comme la plus favorable. Toutefois, le choix sur les moyens de mesure et de dépouillement de ces essais relève d'une grande importance pour accéder aux propriétés matériaux.

II. Chapitre 2. Développement d'un nouveau protocole expérimental

Introduction

Ce chapitre fait le point sur le protocole expérimental existant, évalue les besoins qui restent à combler pour la réalisation des essais mécaniques. Le protocole expérimental concerne la préparation des échantillons, la description du dispositif expérimental, la présentation du dispositif de mesure et d'enregistrement des données lors des essais.

Afin d'effectuer les essais sous gaz, une pré-conception d'un nouveau four d'essais mécaniques à étanchéité renforcée, suivi de la réalisation de ce four, seront présentés. Les détails sur la conception de ce four d'essais mécaniques ainsi que les moyens d'instrumentation et de mesure seront présentés.

II.1. Mise en forme des membranes

Le procédé d'élaboration influence énormément, aussi bien les propriétés finales des membranes, que la géométrie des membranes. Si l'on veut identifier les propriétés des membranes qui sont utilisées dans le réacteur pilote, il faut utiliser le même procédé d'élaboration. Dans ce cas, les possibilités en terme de géométrie pour les éprouvettes sont limitées. C'est pourquoi la connaissance du procédé d'élaboration est essentielle.

Les travaux présentés dans cette partie sont issus des travaux de thèse de *L. Guironnet* [[Guironnet 2017](#)]. Il s'agit ici d'une présentation résumée. Les étapes d'élaboration des membranes se résument en deux temps :

- la synthèse des poudres,
- la mise en forme des membranes.

○ Synthèse des poudres

La synthèse des poudres peut être réalisée par voies solide, sol-gel ou citrate. Seule la synthèse par voie solide est présentée ici, étant donné que les membranes utilisées sont synthétisées par cette voie.

Synthèse par voie solide

La synthèse des matériaux par voie solide consiste à calciner un mélange de précurseurs solides (oxydes et carbonates) qui vont inter-réagir pour former la phase cristalline. Pour ce faire, les précurseurs sont au préalable calcinés à 600°C pendant 1h et pesés à chaud (100°C), dans le but de contrôler au mieux la stœchiométrie finale du matériau. Ils sont ensuite mélangés par attrition avec des billes de zircone pendant 3h à 6000 tr.min⁻¹, afin de les rendre homogènes mais aussi de diminuer légèrement la taille des grains, favorisant ainsi leur réactivité lors de l'étape de calcination. Le mélange est ensuite broyé manuellement puis calciné sous air à 1150°C pendant 5h. Après formation de la phase pérovskite, la poudre est ensuite broyée par attrition à 1100 tr.min⁻¹ pour obtenir de petites tailles de grain (~1 µm). Notons que le choix des précurseurs tient compte de leur pureté ainsi que de leur prix. Le protocole de préparation des poudres à partir de cette technique est illustrée sur la Figure II.1.

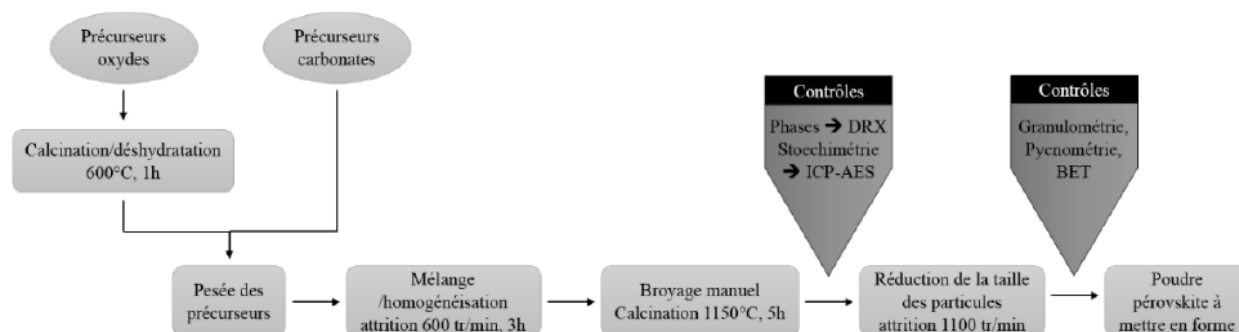


Figure II.1 : Protocole du synthèse par voie solide [Guironnet 2017]

○ Mise en forme des membranes céramiques par coulage en bande

Pour cette opération, la poudre subit les opérations d'élaboration de suspension qui lui permettent d'être homogène et prête pour le coulage. Ensuite, la suspension est laminée sur un support fixe à l'aide de couteaux mobiles (Figure II.2). Les poudres sont ensuite poinçonnées, empilées et thermocompressées sous une contrainte de 10MPa pendant 15 min et 50MPa pendant 5 min, afin d'obtenir des pastilles avec les dimensions recherchées. Les membranes sont ensuite frittées suivant le cycle thermique présenté à la Figure II.3 pour les rendre denses (> 95%). Le palier d'une demi-heure à 80°C suivi de la rampe de 0,3°C/min jusqu'à 600°C permet d'éliminer le liant. Le second palier de deux heures à 1150°C correspond au pré-frittage. Un palier de quatre

heures sous 1350°C (non représenté sur la Figure II.3) sous une charge d'environ deux grammes assure le frittage des membranes. Les membranes réalisées sont de diamètre 25 mm et d'environ 1 mm d'épaisseur (Figure II.4).

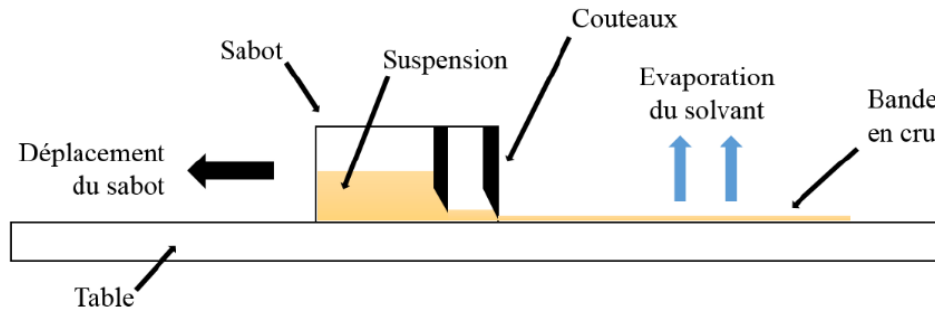


Figure II.2 : Dispositif d'un banc de coulage en bande [Guironnet 2017]

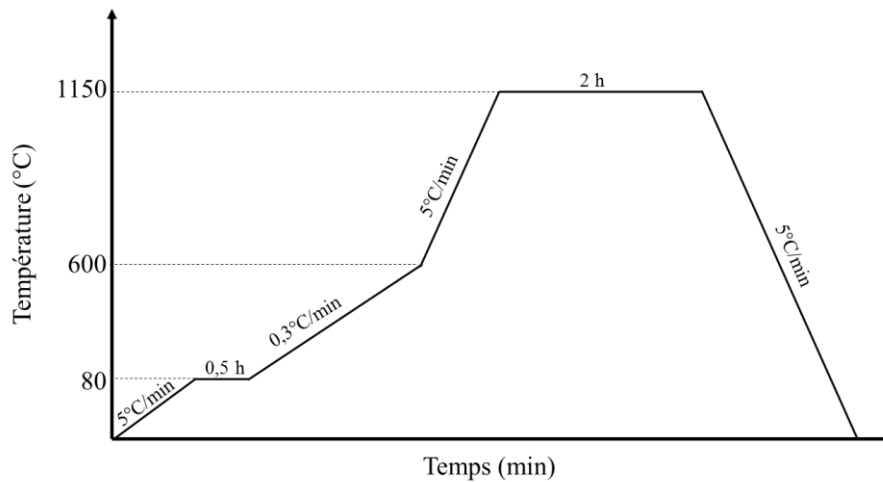


Figure II.3 : Cycle thermique : déliantage / pré-frittage des membranes

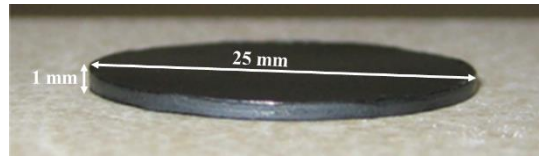


Figure II.4 : Disque de pérovskite LSGF

Pour conclure, la géométrie des membranes étant imposée par le procédé de fabrication, il faut développer un protocole expérimental adapté à cette géométrie pour caractériser les membranes.

○ Lots d'éprouvettes à caractériser

Depuis le début des différents projets, un certain nombre d'éprouvettes a été élaboré. Le Tableau II.1 regroupe les différents lots d'éprouvettes mis à la disposition du LaMé pour la caractérisation mécanique, avec les périodes d'élaboration ainsi que les liants utilisés lors de la mise en suspension de la poudre pérovskite.

Tableau II.1 : Liants et période d'élaboration d'échantillons pérovskites

Composants	Lot (1) & (2)	Lot (3)	Lot (4)
Période	2014 – 2017	2011 – 2014	2007 – 2010
Type de liants	Degalan LP 51/07 et Degalan LP 70/07	Degalan LP 51/07	Degalan LP 51/07

Les lots (1) & (2), correspondant chacun à une quinzaine d'échantillons de LSGF8273 et LSGF5573, sont les lots caractérisés dans cette thèse. Le lot (3) contient les échantillons restants de la campagne expérimentale de la précédente thèse [Gazeau 2014] et le lot (4) correspond aux échantillons utilisés dans la thèse de O. Valentin [Valentin 2010]. Il peut être remarqué à partir du Tableau II.1, qu'un même liant (Degalan LP 51/07) est utilisé durant la suspension des pérovskites pour l'élaboration des échantillons de membranes des lots (3) et (4). Mais pour les échantillons des lots (1) et (2), en plus du liant Degalan LP 51/07, le liant Degalan LP 70/07 est utilisé ponctuellement. Le Tableau II.1 donne également une idée sur les périodes où les

échantillons de chaque lot ont été fabriqués. Il sera utilisé dans le chapitre IV pour justifier quelques résultats.

II.2. Choix de l'instrumentation

○ Besoins

Pour caractériser un matériau, il est nécessaire de choisir le type d'essai, de choisir les moyens d'instrumentation des essais, ainsi que les moyens d'analyse et de post-traitement. Ces choix sont liés à la géométrie des échantillons, à la gamme de mesure, la précision de mesure et aussi la durée des essais.

Ici, les échantillons à caractériser sont des disques de diamètre moyen 25 mm avec une épaisseur moyenne de 1 mm (voir Figure II.4), élaborés par coulage en bandes à l'IRCER. Cette géométrie est donc imposée par la méthode d'élaboration. Rappelons que le but est de caractériser mécaniquement les matériaux à température ambiante, à 900°C, sous air et sous gaz neutres, pour obtenir les propriétés élastiques et de fluage ainsi que la contrainte à rupture en fonction de la température et la pression partielle d'oxygène. L'exposé réalisé dans le chapitre précédent a permis de choisir l'essai de compression diamétrale comme méthode d'essai. Le besoin actuel consiste à trouver le moyen d'instrumentation le plus approprié pour permettre de réaliser la mesure :

- dans une plage de température, allant de la température ambiante jusqu'à 900°C (voir 1000°C),
- sous air, sous azote et sous argon
- dans une plage de déformation autour de 10^{-5} .

○ Comparaison et choix de moyens de mesure

L'instrumentation des essais peut se faire en utilisant les instruments de mesure classiques que sont les jauges de déformation et capteurs de déplacement LVDT (Linear Variable Differential Transformer), ou soit en utilisant les techniques de corrélation d'images.

L'utilisation de capteurs LVDT permet de réaliser des mesures de déplacements linéaires avec un contact direct avec les échantillons. Ces capteurs peuvent être utilisés jusqu'à une température maximale de 200°C. Cette technologie a une répétabilité très grande (de l'ordre de 0,1 μm) et une longue durée de vie. Cependant, l'incertitude de

mesure des capteurs LVDT est liée à la linéarité du dispositif et à la qualité du conditionnement.

La mesure par jauges de déformation consiste à coller les jauges sur les surfaces de l'échantillon et à mesurer les déformations dans les directions du plan de sollicitation. La précision de mesure est de l'ordre de 10^{-6} . Il faut signaler que les mesures réalisées par jauges restent locales et sont très influencées par les caractéristiques opératoires étant donné que leur précision et/ou leur sensibilité dépendent de la température ainsi que de leur positionnement et orientation.

Ces deux techniques classiques sont les plus répandues. Toutefois, la température d'essai supérieure à quatre cents degrés Celsius ($> 400^{\circ}\text{C}$) élimine la mesure par jauges de déformation.

Quant aux capteurs LVDT, la nécessité de faire les essais sous pression partielle d'oxygène contrôlée, donc dans une enceinte fermée et à étanchéité renforcée, empêche leur utilisation. Il serait difficile de mettre les tiges qui sortiraient du four pour relier le LVDT à l'échantillon. Les déplacements relativement faibles des échantillons, leur gamme de déformation (déformation élastique de l'ordre de 10^{-5}), ainsi que de la gamme de température de réalisation des essais (essais allant jusqu'à 900°C), ne permettent pas d'envisager l'utilisation de capteurs LVDT.

D'une manière plus générale, le fait d'être dans une enceinte à étanchéité renforcée plaide pour des méthodes sans fil ou sans contact : d'où le choix des techniques de mesure par voie optique.

Les techniques de mesure de champs sans contact sont de plus en plus utilisées depuis les deux dernières décennies pour la richesse d'informations qu'elles fournissent. Elles paraissent les mieux adaptées pour les analyses multi-échelle de la réponse d'une structure, dans la mesure où les données brutes sont acquises simultanément pour tous les points visibles de l'objet sous forme d'images, et facilitent également l'exploitation des essais pour l'obtention des propriétés mécaniques [[Grédiac 2004](#)]. Il existe différents procédés optiques :

- les interférométries de speckle et de Moiré,
- la méthode de la grille,
- la Corrélation d'Images Numériques (CIN).

Les interférométries de speckle et de Moiré

L'interférométrie est une méthode de mesure qui exploite les interférences intervenant entre plusieurs ondes cohérentes entre elles.

L'interférométrie de Moiré consiste à superposer deux réseaux de traits identiques avec un décalage angulaire pour faire apparaître des franges d'interférence sur la surface de l'échantillon testé, dans le but de mesurer les déplacements et les déformations dans le plan [Badulescu 2009], [Bruno 2008]. Le principe de la méthode est illustré sur la Figure II.5.

L'interférométrie de Moiré a l'avantage de présenter une résolution de mesure élevée (dépendant du pas du réseau de franges déposé sur l'échantillon, celui-ci pouvant descendre jusqu'à 200 nm) et aussi de n'utiliser qu'une seule image à l'état final.

Toutefois, ce moyen de mesure nécessite un très grand besoin technologique (positionnement des miroirs par exemple, difficulté d'envoyer puis d'aligner les faisceaux lumineux à l'état non déformé) dans un four. Ce qui est complexe à réaliser dans cette thèse. De plus il peut y avoir modification des franges avec la température et le rayonnement durant les essais, ce qui peut parasiter les mesures.

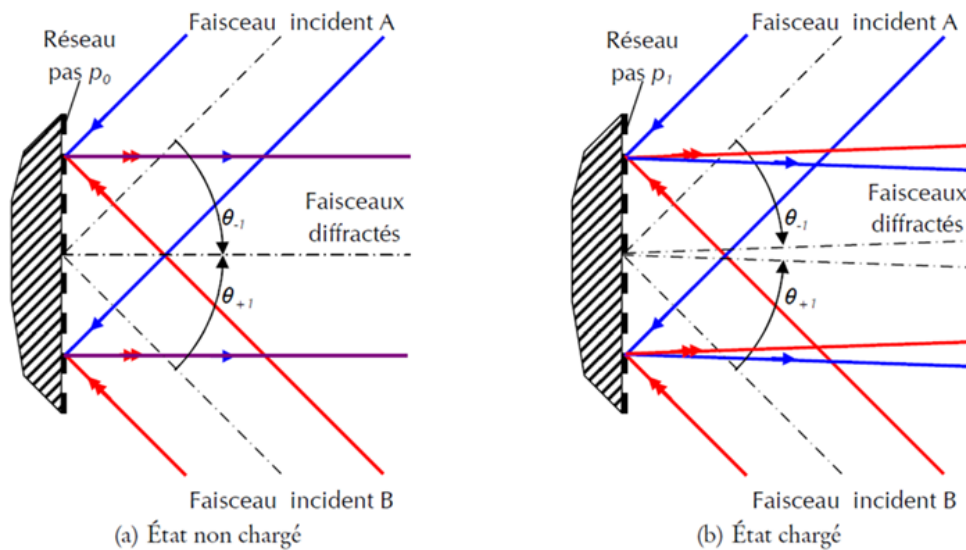


Figure II.5 : Principe de l'interférométrie de Moiré

L'interférométrie de speckle encore appelée interférométrie en lumière blanche est une technique de mesure sans contact à l'échelle micrométrique. Le principe de cette méthode est illustré à la Figure II.6. Il consiste à éclairer un objet avant et après déformation par une source laser afin d'analyser le motif aléatoire d'intensité lumineuse créé par l'interférence entre les différents faisceaux réfléchis (ou réseau de franges non réguliers), pour mesurer les déplacements ou déformations de cet objet [Bao 2016].

Comparativement à l'interférométrie de Moiré, l'interférométrie de speckle a l'avantage de mesurer les déplacements hors plan (mesure de composantes des déplacements dans les trois directions). Toutefois, elle est très sensible aux perturbations extérieures comme les turbulences de l'air, les vibrations du milieu extérieur, les variations de pression et de température.

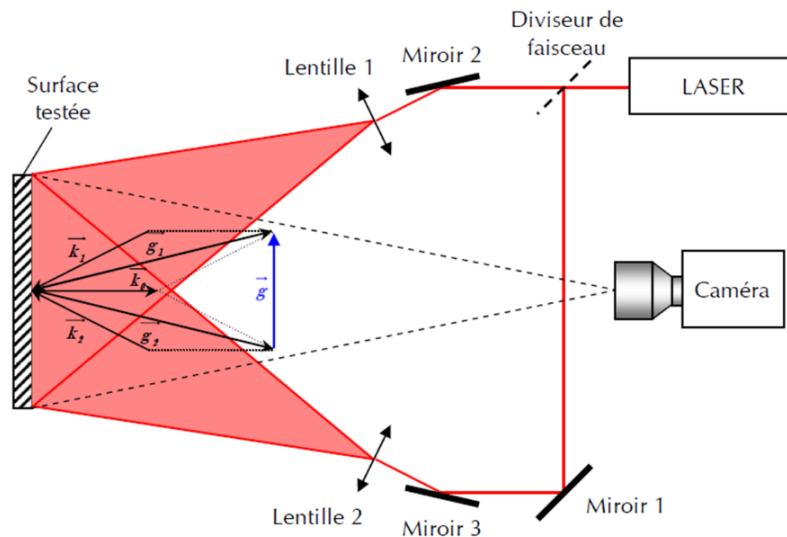


Figure II.6 : Principe de l'interférométrie de speckle

Dans cette thèse, les essais sont à réaliser de la température ambiante jusqu'à 900°C et sous différents gaz. Ils font donc intervenir les perturbations extérieures dont les effets ne sont pas neutres sur la technique d'interférométrie de speckle. Sur la Figure II.6, il est à remarquer qu'il faut plusieurs éléments importants (miroirs, lentilles, laser, etc..) pour assurer la mesure par interférométrie speckle. Vu les dimensions de la zone utile d'essais (hauteur de 180 mm, longueur de 290 mm et profondeur de 175 mm), tous ces éléments ne peuvent pas être placés dans le four. De plus, le réglage du faisceau laser au travers d'une fenêtre d'observation paraît difficilement réalisable comme on peut le voir sur la Figure II.7.

La méthode de la grille

C'est une technique optique qui consiste à mesurer le champ de déplacements d'un échantillon sollicité, en procédant par l'analyse du déplacement d'une grille déposée sur la surface de ce dernier. En effet, après sollicitation, la grille se déforme avec l'échantillon. En comparant les images prises à différents instants de sollicitation, le champ de déplacements est calculé dans les deux directions du plan d'observation. Pour obtenir les grilles sur les surfaces des échantillons à tester, elles peuvent être gravées, collées, imprimées ou déposées [Piro 2004]. Les pas de la grille doivent être réguliers. Pour définir ces pas, il est nécessaire d'avoir une idée du niveau de déplacement.

L'avantage de cette méthode est qu'elle est bien adaptée pour mesurer de faibles déplacements et déformations et présente une bonne résolution de mesure. Cependant, elle est sensible lorsque les déplacements s'effectuent hors plan [Avril 2004]. Du point de vue manipulation, il est difficile de déposer une grille périodique sur la surface de l'échantillon.

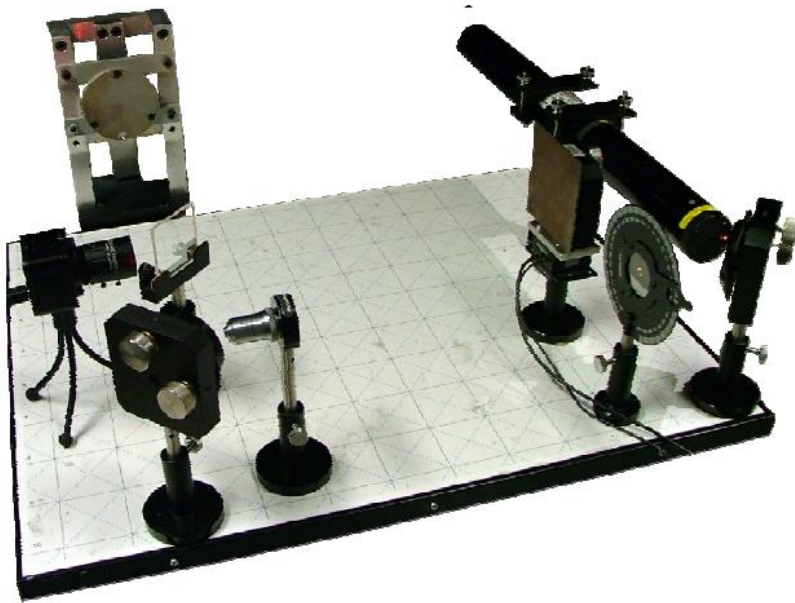


Figure II.7 : Exemple de photo de montage d'interférométrie de speckle

La Corrélation d'Images Numériques (CIN)

Les premiers travaux sur la CIN en mécanique des solides sont l'œuvre de Sutton et al. [Sutton 1983]. Très rapidement, la pertinence des résultats obtenus par l'utilisation

de cette méthode va faire que de nombreux travaux vont suivre partant de son utilisation isolée ou couplée avec d'autres méthodes, notamment les méthodes inverses pour l'identification de paramètres de loi de comportement de matériaux [Avril 2008].

La CIN peut être appliquée sur des matériaux en les observant en surface (CIN en 2D) ou en cœur/volume (CIN en 3D). Les surfaces observées peuvent être planes ou non planes [Sutton 2009]. Dans les cas où les déplacements sont mesurés sur des surfaces non planes, les techniques de stéréocorrélation sont utilisées. Cette technique nécessite plus d'investissements en termes de matériel (il faut au moins deux caméras utilisées simultanément) mais a l'avantage de permettre l'accès, en plus des déplacements dans le plan, à la mesure des déplacements hors plan. Elle se différencie de la corrélation en volume du fait que cette dernière se base principalement sur des informations en cœur des structures. Toutefois, le principe de corrélation reste identique dans les deux cas de mesure de déplacements, que ce soit en bidimensionnel ou tridimensionnel.

Le principe de la CIN consiste à appairer une image à l'état non déformé (image de l'échantillon avant sollicitation) avec une seconde image prise à l'état déformé appelée image déformée (image de l'échantillon après sollicitation), afin de mesurer le champ de déplacement correspondant. Les images peuvent être surfaciques (images de caméras) ou volumiques (série d'images). Les principes de la corrélation sont bien détaillés dans la littérature. Seules les notions de base seront résumées ci-après. Pour une revue plus détaillée des principes, le lecteur se reportera aux ouvrages de *F. Hild* [Hild 2003] et *F. Brémand* [Brémand 2011].

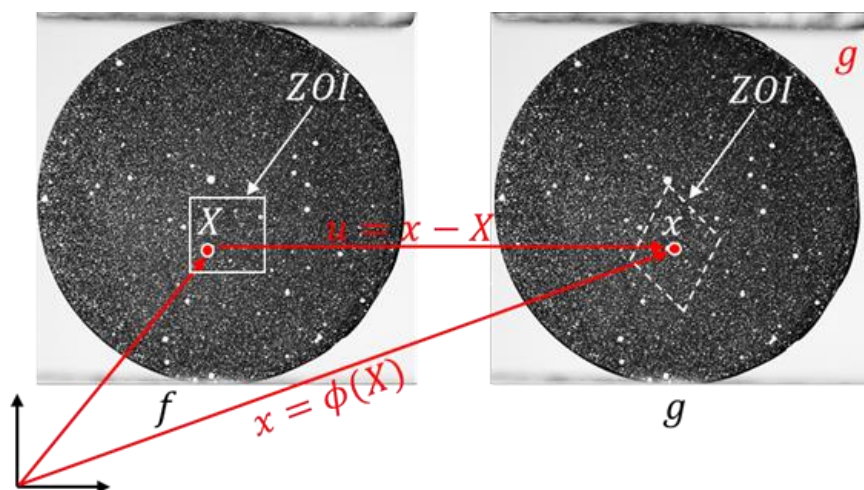


Figure II.8 : Principe de la méthode de corrélation en 2D

Généralement, la corrélation s'effectue en comparant des morceaux d'images appelées zone d'étude ou zone d'intérêt (en anglais Zone Of Interest ZOI). Chaque ZOI est composé de nombreux pixels à différents niveaux de gris. Le repérage de ces ZOIs nécessite la présence de contraste sur les parties observées. Certains matériaux présentent naturellement ce contraste, d'autres non. Pour les matériaux qui n'en présentent pas, des mouchetis ou motifs aléatoires sont posés sur les faces à observer comme dans le cas de la méthode grille. Cependant des précautions doivent être prises afin de bien définir la taille de ces ZOIs, celle des mouchetis, ainsi que la nature de ces mouchetis. Chaque ZOI est définie par sa position centrée : X pour la ZOI de l'image de référence f et x sa nouvelle position sur l'image déformée g comme montré sur la Figure II.8. Le déplacement $u(X)$ qui fait translater X de la ZOI de l'image f en x de son homologue g est modélisée par la transformation matérielle ϕ définie par :

$$x = \phi(X) = X + u(X) \quad \text{Équation II.1}$$

Ainsi retrouver les deux ZOIs consiste à retrouver la transformation matérielle ϕ de façon à ce que le flux optique se conserve dans les deux ZOIs tel que :

$$g(x) = f(x - u) + b(x) \quad \text{Équation II.2}$$

Avec $b(x)$ le bruit introduit par le capteur d'images, $g(x)$ la quantité de niveaux de gris de la ZOI sur l'image déformée g et $f(x-u)$ les niveaux de gris de la ZOI sur l'image f .

Le vecteur déplacement u est obtenu lorsque le coefficient de corrélation C donné à l'Équation II.3 atteint son minimum. Pour avoir les champs de déplacement correspondant, cette opération est répétée sur toute l'image.

$$\min_x C = \min_x \sum_{X \in ZOI} (f(x - u) - g(x)) \quad \text{Équation II.3}$$

Il existe d'autres formulations proposées dans la littérature qui sont également utilisées pour exprimer le coefficient C .

♣ *Formulation de type moindres carrés*

C'est la formulation la plus simple et la plus répandue. Elle convient au mieux lorsque les déformations sont faibles. Son expression est donnée par [Vendroux 1998], [Hild 2006] :

$$C = \sum_{x \in ZOI} (f(x - u) - g(x))^2 \quad \text{Équation II.4}$$

Dans cette formulation, il est à remarquer que le coefficient C prendra toujours des valeurs positives. Donc pour que la relation de l'Équation II.3 soit vérifiée, il faut que le coefficient soit le plus petit possible ou qu'il tende vers une valeur nulle.

♣ *Formulation de type produit scalaire ou formulation à coefficient de corrélation croisé*

Cette formulation est la plus stable et la moins sensible aux effets tels que la variation locale de luminosité et de contraste dus à la régulation thermique au cours des essais. Elle se définit sur la base de ressemblance de variation de niveaux de gris moyennée sur les ZOIs. L'expression qui permet de la calculer est donnée par l'Équation II.5. Dans la littérature, on peut la retrouver sous le nom de Zero Normalized Cross- Correlation function (ZNCC) [Germaneau 2010]

$$C = 1 - \frac{\sum_{x \in ZOI} (f(X) - \bar{f}_{ZOI})(g(\phi(X)) - \bar{g}_{ZOI})}{\sqrt{(f(X) - \bar{f}_{ZOI})^2} \sqrt{(g(\phi(X)) - \bar{g}_{ZOI})^2}} \quad \text{Équation II.5}$$

Où $\bar{f}_{ZOI}$ et $\bar{g}_{ZOI}$ sont les valeurs moyennées des niveaux de gris des ZOIs sur les images de référence et déformée.

○ Bilan

Le Tableau II.2 donne le résumé des différentes méthodes d'instrumentation et les domaines d'application. A partir de ce tableau, le choix de l'instrument de mesure porte sur la CIN. Plus tard il sera établi que ce ne sont pas toutes les méthodes de CIN qui sont applicables dans le cadre de cette thèse.

Tableau II.2 : Croisement entre besoins et moyens de mesure

		Besoins				
		Plage u (10^{-5})	Plage ε (10^{-5})	Plage T (900°C)	Plage gaz	Disque
Méthodes de mesure	Jauge	–		Non applicable	Délicat	Délicat
	LVDT	Délicat	Délicat	Délicat	Non applicable	Délicat
	IS	–	–	Non applicable	Non applicable	Délicat
	IM	Applicable	–	Non applicable	Non applicable	Délicat
	MDG	Applicable	–	Non applicable	Applicable	Délicat
	CIN	Applicable	Applicable	Applicable	Applicable	Applicable
IS : Interférométrie de speckle IM : Interférométrie de moiré				MDG : Méthode de la grille CIN : Corrélation d'Images Numériques		

II.3. Points sur le protocole existant

II.3.1. Four d'essai : descriptif, avantages et limites

Les essais réalisés sur les échantillons sont des essais de compression diamétrale instrumentée par mesure. Les essais sont réalisés à température ambiante et 900°C sous air. Les essais à 900°C sont réalisés dans un four d'essais mécaniques de forme tubulaire (Figure II.9) qui a été modifié pour ajouter une fenêtre vitrée refroidie pour effectuer la mesure.

Ce four d'essai présente la particularité de monter jusqu'à 1200°C . La montée en température est assurée grâce aux résistances montées en série dans la zone utile du four. La modification du four présente quelques avantages :

Pour ce qui concerne le refroidissement de la fenêtre vitrée d'observation, il permet d'éviter que la vitre ne se teinte de couleur sous l'effet de la chaleur pour ainsi faciliter la mesure optique.

Outre ces qualités du four, les points négatifs à améliorer sont aussi importants. Ces points concernent :

- **Le système de régulation thermique du four**

En effet, le système de régulation du four était mal défini. C'est un système de Tout Ou Rien qui permettait d'avoir des résistances totalement alimentées ou éteintes. Cet effet négatif a deux conséquences majeures liées à :

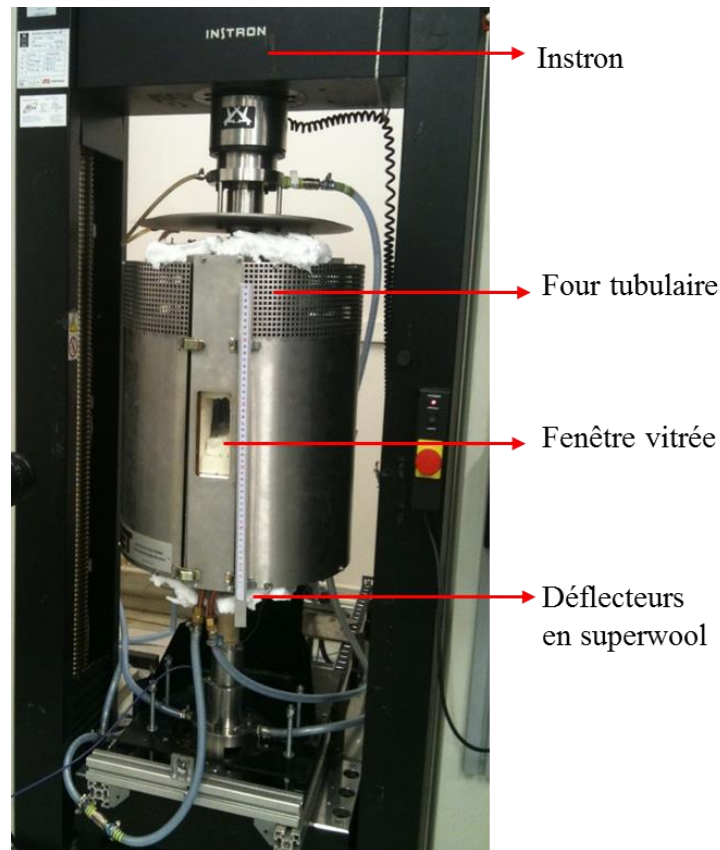


Figure II.9 : Four tubulaire d'essais mécaniques monté sur l'Instron

Conséquence n°1 : variation de l'intensité de lumière

La variation de l'intensité lumineuse n'est pas sans conséquence sur les images prises. D'une part, les images sont soit claires, traduisant les résistances allumées, soit sombres, caractérisant les résistances éteintes.

D'autre part, cette variation impacte également sur le comportement du matériau. En effet, les efforts mesurés lorsque les résistances sont allumées, sont plus faibles que ceux mesurés pour des résistances éteintes. Ce qui signifierait que le matériau serait plus rigide lorsque les résistances sont allumées. La Figure II.10 illustre l'évolution des efforts en fonction des états des résistances.

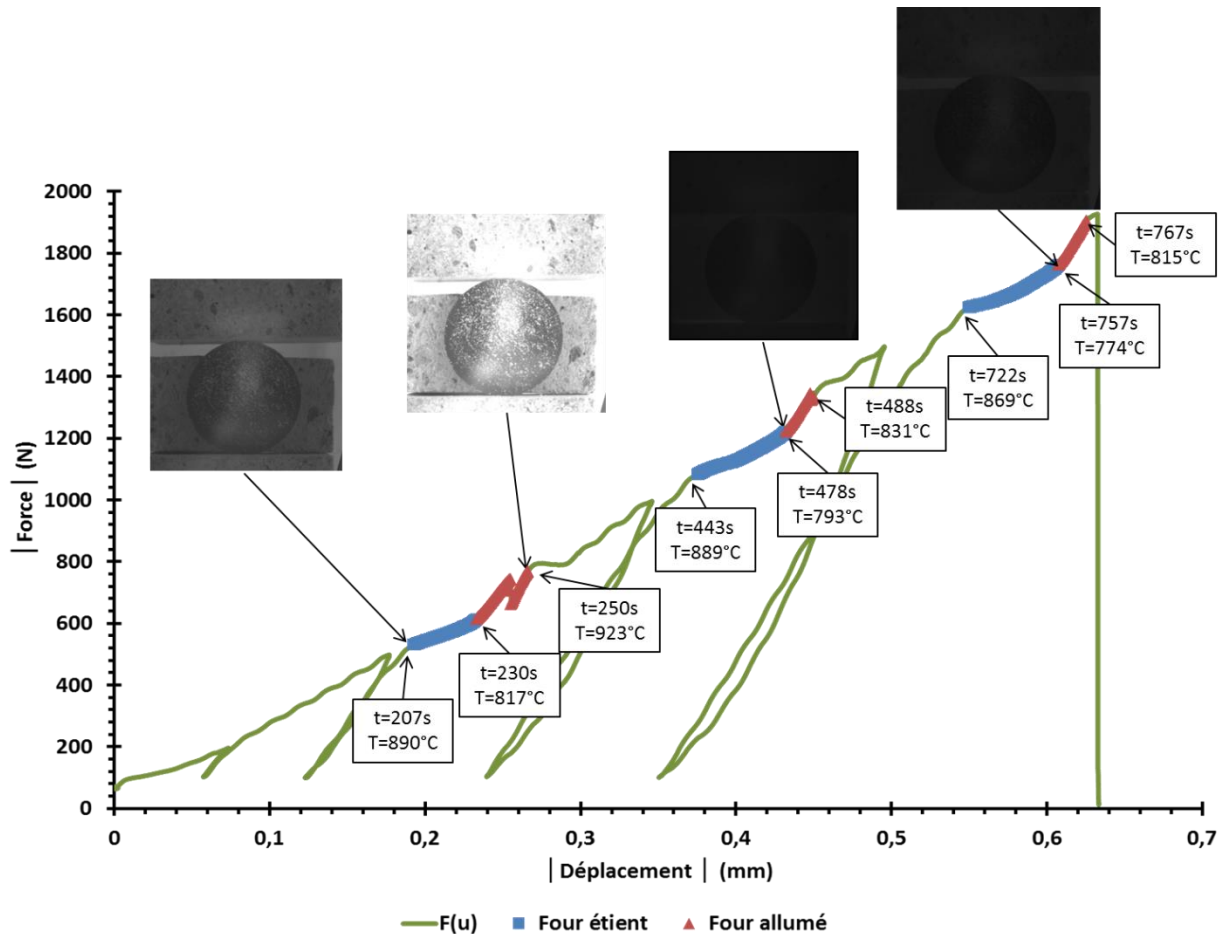


Figure II.10 : Force mesurée en fonction du déplacement pour différents états des résistances

Tous ces aspects rendaient le post-traitement des essais plus complexes puisqu'il fallait distinguer les résultats des propriétés obtenues pour chaque état de résistances. Le tableau illustre quelques résultats de post-traitement obtenus.

Conséquence n°2 : activation des propriétés de ferroélasticité du matériau.

Comme présenté dans la section, certains matériaux pérovskites présentent des propriétés intrinsèques de ferroélasticité qui peuvent s'activer en présence de champs magnétiques. C'est le cas des matériaux étudiés. Ainsi, la disposition des éléments chauffant permettait l'activation de cette propriété chez ces matériaux, qu'il faut prendre en compte lors des dépouillements des essais. Par conséquent, dans le cas d'une étude de fluage sur ces matériaux, il faut prendre en compte à la fois de cet aspect ferroélastique et des propriétés de fluage. Ce qui n'est sans doute pas une opération facile à réaliser.

○ **L'effet cheminé du four**

En plus du mauvais système de régulation thermique, le four présente un effet cheminé très poussé. Ce dernier a pour conséquence d'entraîner un flux de convection de l'air qui vient parasiter la qualité des images. Pour contourner ce problème, des déflecteurs en superwool sont placés en dessous du four et qui permettent de dévier le flux d'air chaud entre l'échantillon et l'arrière du four. C'est une très bonne solution mais elle ne prédispose pas cependant le four, à une réalisation d'essais sous gaz, vues les différentes modifications qui lui ont été apportées.

II.3.2. Mise en position de l'échantillon

Cette mise en place échantillons est réalisée en utilisant deux cales étalons, deux cales de bauxite de forme de pavé et l'échantillon. Pour ce faire, les surfaces des cales de bauxite étant planes, l'échantillon est positionné entre les cales étalons qui sont posées sur la cale de bauxite inférieure. La cale de bauxite supérieure est ensuite placée sur l'échantillon avant l'application de la précharge pour le maintien en place de l'échantillon. La Figure II.11 illustre le principe de mise en position de l'échantillon.

Le même protocole a été utilisé pour réaliser un essai de fluage sur les échantillons pérovskites à étudier. Mais ces essais n'ont pas été concluant puisque les cales de bauxite présentaient des déformations de fluage plus importantes que les matériaux étudiés. Ceci faisait que les échantillons s'indentaient dans les cales de bauxite, par conséquent, la déformation importante des cales de bauxite entraînait que les échantillons de membrane se cassaient. Il est donc important de redéfinir le protocole expérimental.

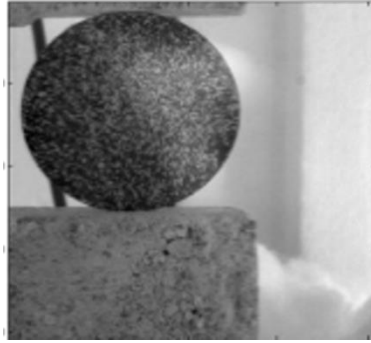


Figure II.11 : Echantillon en position d'essai

II.4. Présentation du nouveau protocole expérimental

II.4.1. Dispositifs d'essais

○ Machine d'essai

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine électromécanique de traction compression universelle Instron 4507 avec une cellule de charge de 10 kN. Le pilotage de la machine se fait par un programme Bluehill. L'essai se contrôle en déplacement avec une vitesse de chargement de 0,1 mm/min pour le cas d'un chargement cyclique. Pour le cas d'essai de fluage, la machine est asservie en force. Le chargement des échantillons se fait par des barres de compression en alumine montées sur la traverse supérieure mobile et sur la traverse inférieure fixe.

○ Four d'essai mécanique à étanchéité renforcée

Dans le chapitre I section I.1.4, il a été montré que la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère a un effet sur le comportement du matériau. Les déformations au sein des membranes sont influencées par les conditions telles que la température et l'atmosphère. Pour ces raisons, une caractérisation sous différentes atmosphères (réductrice et oxydante) et pour différentes températures s'avère nécessaire. Les essais sont donc à réaliser à température ambiante, à 900°C sous air et 900°C sous atmosphères (azote, argon). De plus, il a été présenté ci-dessus que le four utilisé dans les précédents travaux de thèse ne permettait pas de réaliser les essais sous gaz. Et qu'aussi, la disposition des éléments chauffants dans le four entraîne la création de

champs magnétiques qui activent les propriétés intrinsèques de ferroélasticité des oxydes pérovskites étudiés. Pour ces raisons, un cahier des charges a été défini pour concevoir un nouveau four à étanchéité renforcée et dont le système de chauffage ne crée pas de champ magnétique dans la zone utile a donc été conçu. Le cahier des charges de la conception était de :

- disposer d'un système de refroidissement du caisson métallique pour éviter toute brûlure au touché et empêcher le dégagement important de chaleur pouvant causer des dommages sur la caméra,
- permettre l'utilisation du four sur la machine Instron ou en dehors,
- disposer d'une fenêtre vitrée refroidie pour, en plus d'éviter que la vitre se teinte de couleur, d'éviter les mouvements de convection de l'air à 900°C pour empêcher que la caméra ne chauffe.
- pouvoir effectuer d'autres types d'essais sur des échantillons de forme standard (eg : essais de flexion),
- permettre d'obtenir une température homogène de 900°C dans la zone utile,
- avoir une étanchéité renforcée du four pour permettre la réalisation des essais avec balayage gazeux,
- éviter la présence de champ magnétique dans la zone utile,
- réguler la prise d'images sur le cycle d'allumage ou d'extinction des éléments chauffants du four de façon à obtenir des images à luminance égale.

Tous les calculs sur le dimensionnement du four et de ces accessoires, la définition des débits d'entrée du gaz, ainsi que tous les calculs thermiques sont effectués au laboratoire. La conception sur ordinateur du four et des différents éléments a été également effectuée au laboratoire. Ces informations sur la préconception du four ont été transmises à la société AET Technologies pour la réalisation. Pendant la phase de réalisation, des échanges réguliers ont eu lieu avec la société AET Technologies pour faire avancer la réalisation. La Figure II.12 montre le four en position de travail. Le dessin d'ensemble est présenté à l'Annexe 1 .

Il est fourni une armoire électrique de commande permettant de programmer et de réguler la température de réalisation des essais. Un système d'arrêt automatique de chauffe s'active en cas de problèmes liés au dysfonctionnement du système d'alimentation en eau des circuits de refroidissement. La température maximale que peut atteindre le four est $T_{\max} = 1200^{\circ}\text{C}$. L'isolation thermique est assurée par différentes couches de matériaux semi-rigides type silico-alumineux. Les boutons de

régulation permettent aussi de choisir le type d'essai à réaliser (essai avec balayage gazeux ou non).

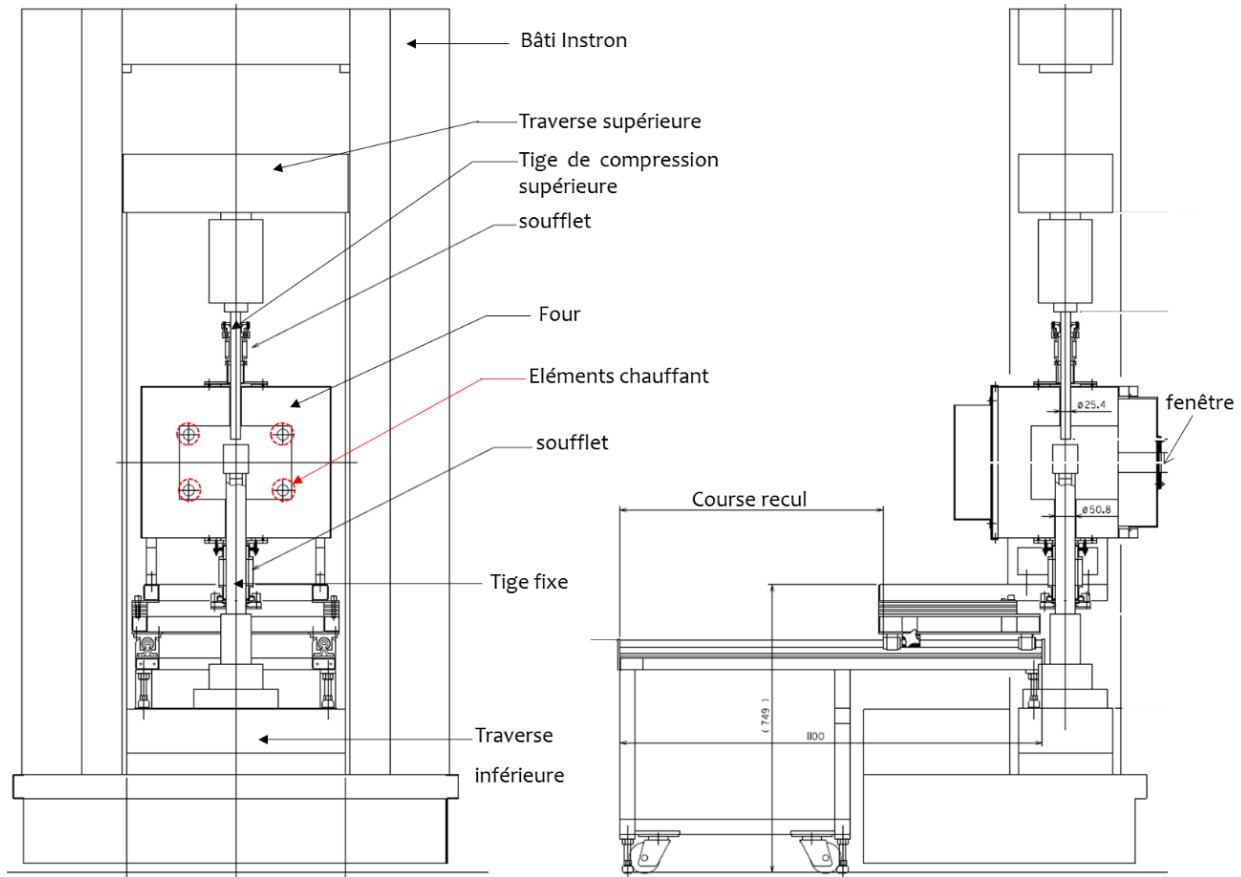


Figure II.12 : Four en position de travail

Le four est doté d'une fenêtre vitrée refroidie sur la porte pour pouvoir effectuer des mesures optiques. Il présente deux parties (inférieure et supérieure) qui sont usinées afin d'assurer le passage des barres de compression (inférieure et supérieure). Il dispose également d'un circuit d'eau permettant le refroidissement des éléments comme la coque métallique, les soufflets métalliques et autres. Une entrée de gaz est reliée à la partie arrière du four. Le chauffage est assuré par quatre solénoïdes chauffants en céramique disposés horizontalement à travers la face arrière du four de manière à annuler les champs magnétiques créés par les résistances. Ainsi, lorsque les résistances seront allumées, les champs magnétiques seront créés à l'intérieur du solénoïde mais seront nuls à l'extérieur. La Figure II.13 montre le four avec ses éléments chauffants ainsi que le dispositif d'essai.

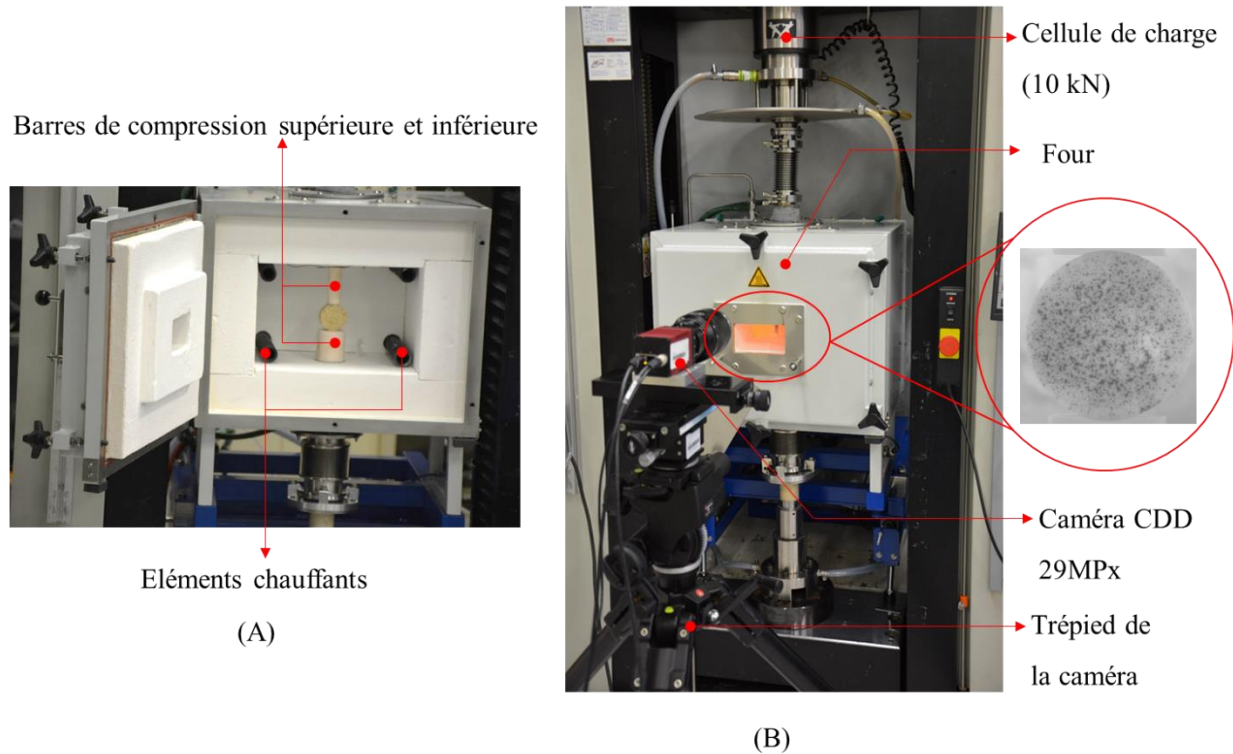


Figure II.13 : (A) Four avec les éléments chauffants, (B) Dispositif expérimental en cours d'essai

Pour la régulation, deux thermocouples type K sont placés près de la zone utile. Et pour la sécurité, un thermocouple de type K est placé à proximité des éléments chauffants. Les joints toriques sont équipés autour de la porte, en vue d'assurer son étanchéité vis-à-vis de la coque métallique. Au point de passage des barres de compression, des brides-soufflet métalliques contenant des joints toriques assurent l'étanchéité aux gaz.

Pour valider le nouveau four, un essai de validation pour vérifier l'homogénéité de la température au sein du four a été réalisé. Les résultats de cet essai, illustrés sur la Figure II.14, montrent que la mesure se confond pratiquement avec la consigne. Ce qui confirme que la température est homogène dans le four.

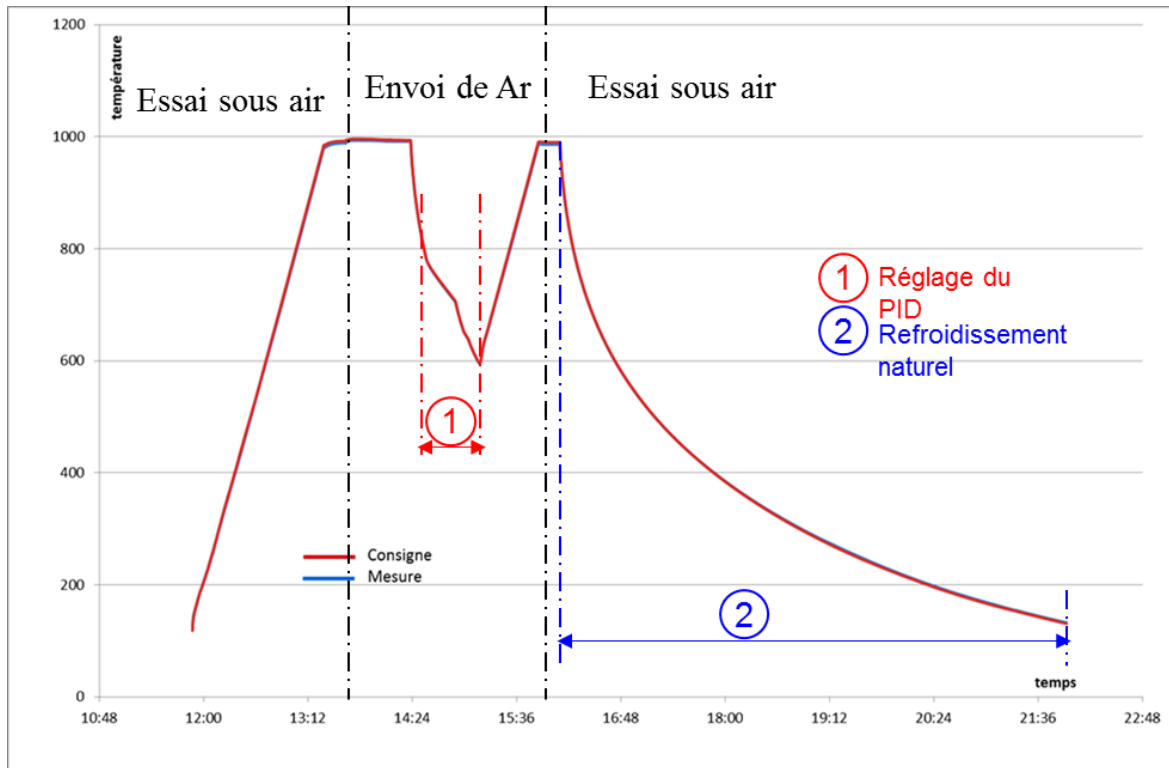


Figure II.14 : Test de validation sur l'homogénéité de la température

Pour vérifier la mesure de la pression partielle d'oxygène, un balayage gazeux a été réalisé dans le four. Le gaz utilisé l'argon avec une pression partielle d'oxygène de 10^{-6} bar. Il faut noter que cette valeur est théorique. En réalité, quelques ppm peuvent se balader. Le résultat du balayage gazeux est illustré sur la Figure II.15. Cette figure montre qu'il faut environ quatre heures pour obtenir la stabilité du gaz dans le four. Elle montre également que la valeur exacte de 10^{-6} bar n'est pas obtenue, mais la pression partielle d'oxygène mesurée donne une erreur relative acceptable de 0,53%.

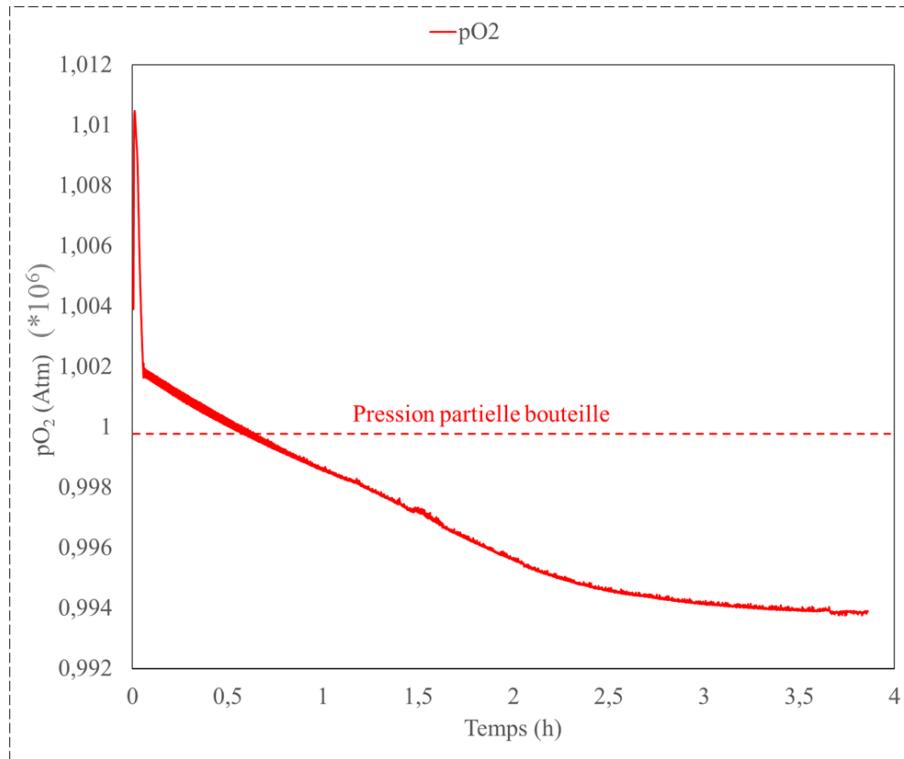


Figure II.15 : Essai de mesure de la pression partielle dans le four

○ Dispositif d'acquisition d'images

La méthode de mesure de champs nécessite l'utilisation d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) ou CMOS (Complementarity Metal Oxide Semiconductor) reliée à un ordinateur pour l'acquisition des images. La qualité de l'image dépend de celle de la caméra utilisée. Pour cette étude, il a été utilisé une caméra à capteur de type CCD de 29 Mégapixels avec une fréquence d'acquisition des images variables selon les durées et les types d'essais. Les images obtenues sont codées sous 14 bits. Pour tous les essais de compression cyclique, une fréquence d'acquisition d'une image par seconde est programmée afin d'obtenir suffisamment d'images pendant le chargement. Pour les essais de fluage, une fréquence variable est choisie. Ce choix se justifie par le fait que le taux de déformation est plus important au début du fluage avant de devenir quasiment constant au cours du temps.

Pour obtenir des images exploitables, il est nécessaire de faire un bon réglage de la caméra. Pour cela, le capteur CCD doit être parallèle à la fenêtre d'observation et parallèle à l'échantillon. La distance entre la caméra et l'échantillon doit être

convenable pour observer la totalité de l'échantillon, en fonction de la focale de l'objectif (200 mm). Pour les essais à température ambiante ainsi que pour les essais à 900°C, cette distance est d'environ 750 mm. Ce qui permet d'éviter que la caméra ne chauffe suite au flux de chaleur dégagés par le four. Un système de ventilation installé à côté du dispositif de prise d'images (la caméra et son support) permet de refroidir le capteur de la caméra pour les essais de longue durée à 900°C (essais de fluage). L'ouverture du diaphragme de la caméra est réglée en fonction de la température (essai à température ambiante ou à 900°C) en vue de ne pas saturer les images.

L'axe optique de la caméra doit être positionné perpendiculairement à la surface de l'échantillon observée. Pour cela, il faut deux réglages. Le premier réglage (grossier) se fait entre le support de la caméra et le sol. Pour régler cette position, les jambes du trépied sont réglées (une jambe du trépied est pointée vers l'échantillon et les autres jambes sont écartées ou resserrées) jusqu'à obtenir l'horizontalité avec le niveau à bulle qui se trouve sur ce dernier. Le second réglage (fin) se fait entre le capteur de la caméra et l'échantillon. La caméra est fixée sur des tables micrométriques permettant d'obtenir les six degrés de libertés.

○ Dispositif de mesure de la pression partielle d'oxygène

Le dispositif utilisé pour mesurer la pression partielle d'oxygène est illustré sur la Figure II.16. La ligne de mesure comprend une vanne d'arrêt à $\frac{1}{4}$ de tour dont le rôle consiste à contrôler l'arrivée du gaz de la bouteille au four. Le second élément du dispositif est le débitmètre placé à l'entrée du four, qui a pour rôle de régler le débit du gaz entrant dans le four à 3 l/min et de le maintenir constant durant les essais. L'obtention d'un four complètement étanche est difficile dans la pratique, il y a toujours des fuites. Ainsi, pour maintenir constante la pression partielle d'oxygène dans le four, une légère surpression est créée dans le four. La vanne pointeau du dispositif à la sortie du four est utilisée pour régler le débit de sortie à 3 l/h afin de garantir cette surpression. Les gaz de sortie sont envoyés à deux bulleurs montés antisymétriques. Le bulleur (1) empêche l'eau d'entrer dans l'analyseur s'il y a dépression et le bulleur (2) empêche l'oxygène de l'air d'entrer dans l'analyseur.

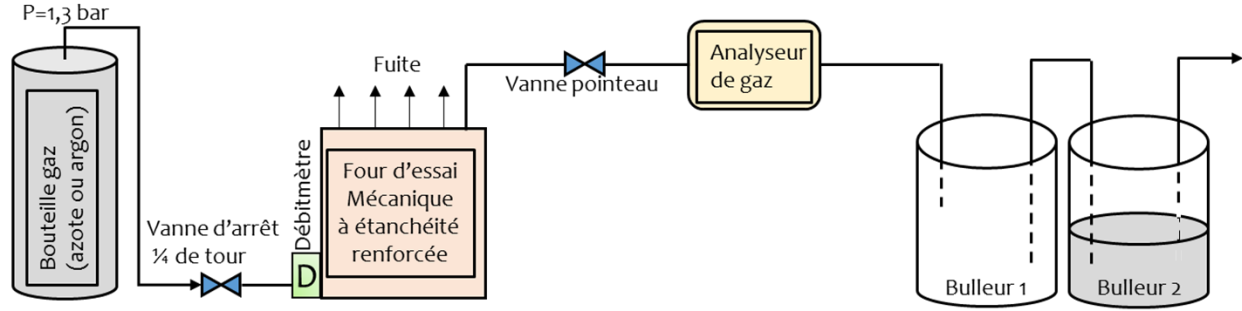


Figure II.16 : Schéma de la ligne de mesure de la pression partielle d'oxygène

La mesure de la pression partielle d'oxygène s'effectue grâce à un capteur intégrant une MicroPoas qui est une jauge électronique en zircone, spécifique à l'oxygène gazeux, miniaturisée et à référence interne métallique. Le principe est comme suit : à haute température, la zircone devient conductrice d'ions oxygène. Lorsque deux faces métallisées de la paroi en zircone sont en contact avec deux atmosphères gazeuses à des pressions partielles en oxygène différentes, une tension électrochimique est développée entre ces deux faces. Le schéma de principe est illustré sur la Figure II.17. La tension délivrée suit une loi de Nernst :

$$E_p = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{mes}}{P_{ref}} \right) \quad \text{Équation II.6}$$

Avec E_p le potentiel en Volt (V), R la constante des gaz parfaits ($R=8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température absolue en degré Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), F le nombre de Faraday, P_{mes} la pression partielle d'oxygène mesurée et P_{ref} la pression partielle d'oxygène de référence.

Ainsi, en fixant une des pressions partielles d'oxygène, appelée pression partielle de référence, et en mesurant la tension E_p et la température T , la pression partielle d'oxygène mesurée peut être déduite.

Pour mesurer de façon précise la température de la MicroPoas, un thermocouple de type « S » est placé sur cette dernière. L'ensemble est placé à l'intérieur d'un four (Figure II.18) qui permet de maintenir la température appropriée.

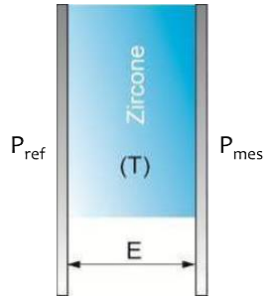


Figure II.17 : Principe de la jauge pression partielle d'oxygène



Figure II.18 : Vue du four associé à la jauge de pression partielle d'oxygène

Un programme développé sous Labview permet de piloter les essais, en envoyant un signal analogique à la commande de la machine de traction, tout en synchronisant les différentes mesures (mesure de pression partielle d'oxygène, acquisition d'images en temps réel, force délivrée par le capteur de la machine). La Figure II.19 donne une vue d'ensemble sur le déroulement des essais ainsi que la synchronisation entre les différents équipements.

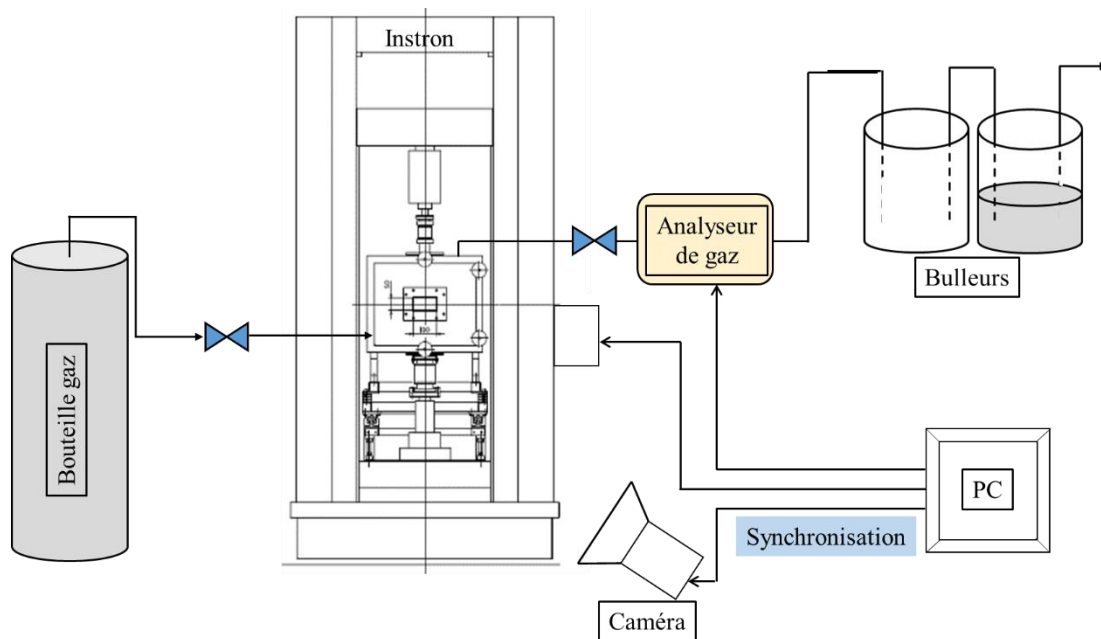


Figure II.19 : Vue d'ensemble sur la synchronisation de l'essai

II.4.2. Préparation et mise en position des échantillons

○ Préparation des échantillons

Comme signalé à la section II.1, les échantillons à tester sont théoriquement des disques de diamètre moyen de 25 mm et d'une épaisseur moyenne de 1 mm. La réalité des faits est tout autre. Les échantillons doivent être plats et normalement « prêts » à tester, ce qui n'est pas vraiment le cas après réception, notamment pour la circularité et pour l'état de surface. Pour améliorer ces points, des étapes supplémentaires sont nécessaires pour rattraper les petites imperfections engendrées par le frittage des pastilles :

- la première étape consiste à polir l'échantillon sur des papiers SiC avec différents diamètres de grains ($\emptyset 120$, $\emptyset 320$, $\emptyset 1200$, $\emptyset 2400$),
- la seconde étape consiste à enlever les bavures sur les échantillons après l'étape de polissage. Pour cela, un support en aluminium de diamètre légèrement plus petit que le diamètre des pastilles est utilisé, ainsi qu'un ruban adhésif double face. L'échantillon est collé sur le support grâce au ruban adhésif. L'ensemble est ensuite monté dans le mandrin d'une perceuse à colonne. Lorsque la perceuse est mise en route, la rotation du mandrin entraîne avec elle dans son mouvement l'ensemble support-échantillon. Ainsi, grâce au papier SiC légèrement mouillé, les imperfections sur les bords de l'échantillon sont rattrapées. La Figure II.20 illustre cette étape.
- la dernière étape qui est facultative est similaire à la première étape. Si à la précédente étape la pastille présente une forme circulaire régulière de même qu'un bon état de surface, cette dernière étape n'est pas réalisée. Dans le cas contraire, toutes les étapes sont reprises mais cette fois-ci avec du papier SiC ayant des tailles de grain plus fines.

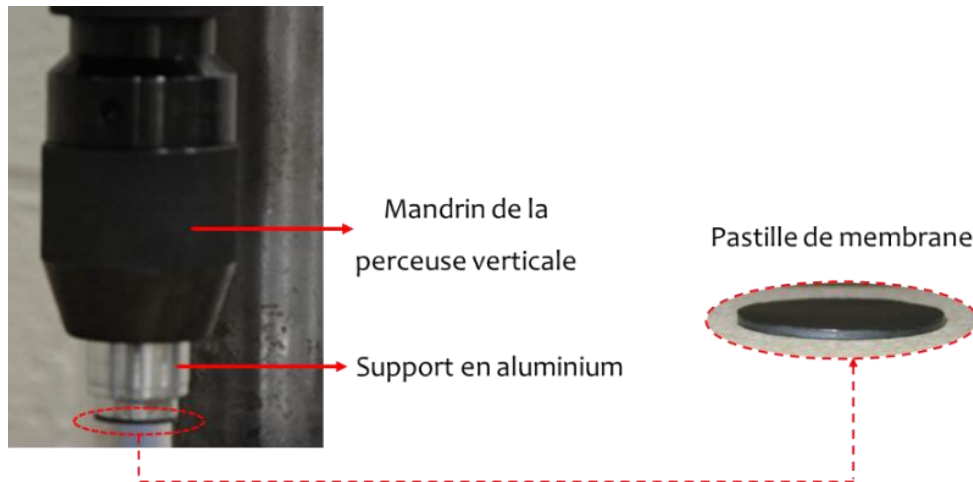


Figure II.20 : Ensemble échantillon support monté sur le mandrin d'une perceuse verticale

○ **Métrologie et mouchetis**

L'étape de métrologie s'intéresse à la mesure des dimensions de l'échantillon après préparation de ces derniers. Les nouvelles dimensions sont celles utilisées durant le post-traitement.

Le moyen de mesure adopté durant les essais est la mesure de champs par CIN (voir chapitre III). Ce moyen de mesure nécessite la présence de contraste sur la surface observée, contraste dû aux mouchetis. Les essais devant se faire à température ambiante et 900°C, deux types de mouchetis sont utilisés en fonction des domaines d'essais. Pour les essais à température ambiante, étant donné que les échantillons sont de couleur noire, les mouchetis sont réalisés à partir de bombes de peinture de couleur blanche. Par contre pour les essais réalisés à 900°C, les mouchetis sont en mortier de couleur blanche. Pour déposer les mouchetis de mortier, la surface de l'échantillon est légèrement mouillée et le mouchetis y est déposé par tamisage. Le tout est ensuite introduit dans une étuve préchauffée à une température maximale de 100°C pour faire sécher l'eau et assurer l'adhérence du mouchetis sur la surface de l'échantillon.

○ **Nouvelle mise en position des échantillons**

La réussite de la campagne expérimentale passe par le respect de deux conditions essentielles :

- une bonne mise en position,

- une maîtrise des conditions de chargement (force, déplacement, température, pression partielle d'oxygène)

Une bonne mise en position est nécessaire pour garantir l'alignement entre l'échantillon et les supports de chargement, pour éviter que l'échantillon ne tombe au début d'essai et aussi pour qu'il ne s'écaille pas dans la zone de contact avec les cales. Pour ce faire, le choix de la géométrie des cales et du matériau des cales est d'une grande importance.

Ainsi les cales de bauxite du fait de leur déformation en fluage ont été substitué par les cales en alumine, étant donné que ce matériau ne présente pas de signe de fluage aux températures prévues pour les essais. Pour éviter les concentrations de contrainte sur une petite zone de l'échantillon, la forme des cales d'alumine choisie est celle de *numéro a* illustrée sur la Figure I.31. Les cales présentent ont été usinées de façon à ce qu'elles présentent des rayons de courbure. Des calculs par simulation éléments finis ont permis de définir ces rayons. Deux types de cales sont choisis en fonction des essais (Figure II.21). La différence majeure entre les cales porte sur leur hauteur. Le four étant équipé de soufflets métalliques, il faut tenir compte de la raideur de ces soufflets pendant le chargement, de plus ces derniers limitent la course des barres de compression, ce qui explique le choix de cales de grande hauteur (qui facilitent la visibilité de l'échantillon par la fenêtre) pour les essais à température élevée. Inversement, à température ambiante, les essais ne nécessitent pas de four, et des cales plus petites peuvent être utilisées.

Pour assurer une bonne mise en place de l'échantillon (Figure II.22), il a été décidé de la réaliser en dehors du four, étant donné que la zone utile de manipulation est trop petite. Pour cela, le montage illustré sur la Figure II.23 est utilisé pour garantir le positionnement de l'échantillon par rapport aux cales, ainsi que le maintien de l'ensemble. Après, l'ensemble est déplacé du lieu de préparation au lieu d'essai.

Premièrement, une équerre de forme L (2) est mise en contact et bloquée dans son mouvement par un T rigide et fixe (1). Un support inférieur en acier (3) est bloqué dans l'équerre (2). Après, les cales en alumine (4 & 4*) sont placées alignées sur le support d'acier en se servant de la cale étalon (5) et des faces formant l'angle droit de l'équerre (2). La cale étalon (5) est ensuite utilisée pour positionner l'échantillon (6), de façon à ce qu'il se situe au juste milieu de la profondeur des cales (4 & 4*) afin que les conditions définies sur la Figure II.22 soient respectées. Une fois le contact établi, des gouttes de paraffine chauffée aux environs de 100°C permettent de le maintenir. Le second support supérieur (3*) est ensuite placé et l'ensemble peut être déplacé vers le lieu d'essai.

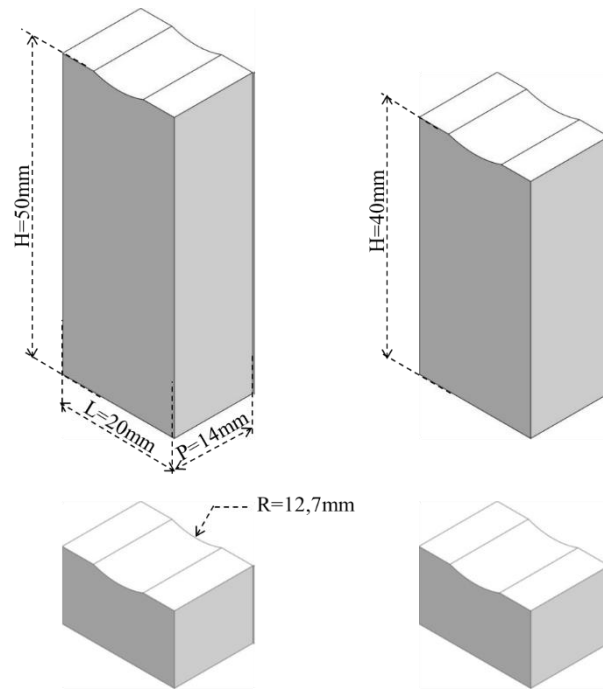


Figure II.21 : Jeux de cales

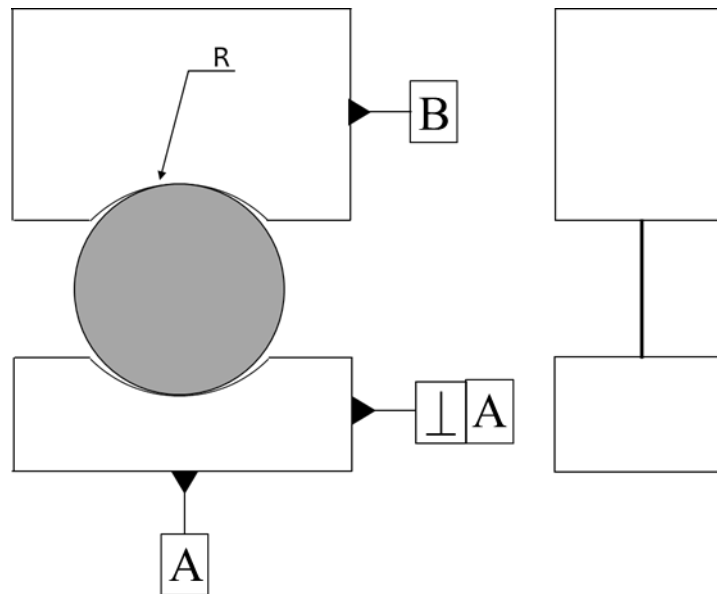


Figure II.22 : Mise en place et positionnement géométrique de l'échantillon

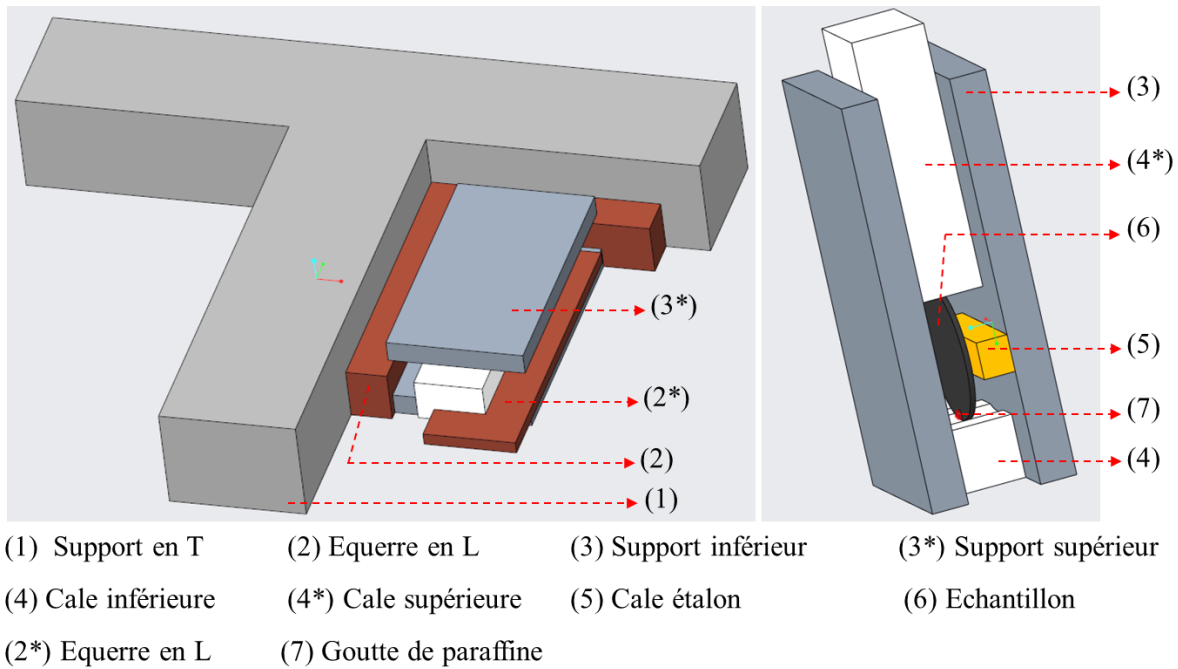


Figure II.23 : Dispositif de positionnement des échantillons

Le choix de la paraffine s'explique par le fait qu'elle brûle à basse température sans laisser de dépôts. Par ailleurs, avant son utilisation, son impact sur la qualité du mouchetis en température a été étudié. La conclusion montre qu'elle brûle totalement et ne réagit ni avec l'échantillon, ni avec le mouchetis.

II.4.3. Estimation de la durée des essais

La durée d'un essai dépend de celles nécessaires pour :

- l'installation du four,
- la préparation des échantillons,
- les réglages de la caméra,
- le type d'essai,
- la montée en température et le refroidissement du four.

L'installation du four concerne l'ensemble des manœuvres effectuées pour positionner le four par rapport à la machine d'essai, en vue d'assurer le centrage du four et garantir l'alignement entre les axes des trous de passage du four avec les axes des barres de compression (inférieure et supérieure), des soufflets métalliques, des cales et de l'échantillon. Cette installation prend au minimum une demi-journée, et il faut au moins deux personnes.

La préparation de l'échantillon passe par plusieurs étapes (polissage, ébavurage, planéité, réalisation de mouchetis ...) comme présentée ci-dessus. Cette étape doit être soignée puisqu'elle conditionne la durée des essais. En effet, lorsque l'échantillon présente par exemple des bavures ou qu'il est non circulaire, le contact avec les cales n'est pas bien assuré et donc le chargement n'est plus uniforme. Ce qui peut accélérer la rupture de l'échantillon au cours des essais, entraînant non seulement une perte de temps mais aussi une éprouvette de moins. Cette étape prend au moins une heure par échantillon.

Il faut une demi-heure pour faire le réglage de la caméra ainsi que de ses supports. Pour les essais à 900°C, il faut attendre la stabilité du milieu d'essai afin d'effectuer le réglage des moyens d'acquisition. Par contre pour les essais à température ambiante, ce réglage peut se faire juste avant le démarrage des essais.

Le temps de chauffe varie selon le type d'essai ainsi que du type de matériau testé. Pour les essais à 900°C, il est plus long (au moins sept heures de temps) pour les essais sous argon ou azote que pour les essais sous air (au moins quatre heures de temps). Mais avant de démarrer une étape de montée en température, après installation du four, il faut ouvrir le robinet d'eau pour laisser couler l'eau (environ deux heures) dans le système afin d'assurer la stabilité thermique de la cellule pour éviter toute dérive de l'effort.

Après un essai à haute température, il est nécessaire de refroidir le four, les cellules de chargement ainsi que les brides soufflet, afin de ne pas endommager l'équipement. Le refroidissement se fait naturellement et il faut au moins six heures de temps pour revenir à la température ambiante.

En résumé, il faut au moins quatorze heures pour réaliser un essai de compression diamétrale cyclique à température ambiante, vingt-quatre heures pour réaliser l'essai de compression cyclique à 900°C sous air et vingt-huit heures pour le même essai sous argon ou azote. Pour ce qui concerne les essais de fluage, il faut rajouter une vingtaine de jours aux précédentes durées pour réaliser un seul essai. Ce qui est significatif.

L'estimation de la durée de l'essai concerne le cas où tous les points sont respectés et l'essai bien réalisé. Il peut arriver des moments où en pleine montée en température ou même durant les étapes de stabilisation de la pression partielle d'oxygène dans le

four, que l'échantillon casse. Dans ces cas, il faut attendre le refroidissement pour recommencer la procédure. Ce qui est synonyme d'énormes pertes de temps.

Le Tableau II.3 donne une synthèse sur le nombre d'essais prévus et ceux effectués. Ce tableau résume toute la difficulté à réaliser beaucoup d'essais dans des conditions de température et de pression partielle d'oxygène contrôlées.

Tableau II.3 : Tableau de synthèse de la campagne expérimentale

	Compression diamétrale	Fluage anisotherme	Fluage isotherme
Programmés	-36 dont 18 par composition (LSFG8273 & LSFG5573) : 3 à TA 3 à 900°C (air) 3 à 900°C (N ₂) 3 à 900°C (Ar)	-6 dont 3 par composition : 3 à 900°C (air) 3 à 900°C (Ar)	-18 dont 9 par composition : 3 à 900°C (air) 3 à 900°C (N ₂) 3 à 900°C (Ar)
Réalisés	-6 à TA dont : 4 LSFG5573 (2lot (1) - 2 lot (2)) 2 LSFG8273 (lot (2)) -3 à 900 °C lot (1) dont 1 (air) 1 (Ar) 1 (N ₂)	-3 sous air lot (2)	-2 LSFG5573 (lot (1)) 1 sous air 1 (Ar)

Conclusion

La nécessité de réalisation des essais sous différentes atmosphères a conduit à la préconception d'un four d'essais mécaniques à étanchéité renforcée de température maximale de travail de 1000°C. Les dispositions de conception ont été prises afin d'annuler les champs magnétiques dans la zone utile du four qui pourraient complexifier le dépouillement des essais. A la réception du four réalisé, ce dernier a été testé afin de valider l'homogénéité de la température dans sa zone utile.

Pour mesurer à temps la pression partielle d'oxygène dans le four, un dispositif de mesure a été ajouté au dispositif d'essais. Pour assurer une bonne mise en position de l'échantillon, une démarche expérimentale a été définie pour réaliser la mise en place hors du four.

Le protocole expérimental étant défini, le choix du moyen de post-traitement adéquat reste à définir.

III. Chapitre 3. Développement d'un nouveau protocole numérique

Introduction

Dans le chapitre précédent, différentes méthodes d'essais ont été présentées parmi lesquelles une seule a été retenue. Le choix du moyen de mesure n'a pas été cependant discuté.

Dans le présent chapitre. Les démarches numériques entreprises pour la caractérisation des oxydes pérovskites $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ seront présentées. Dans un premier temps, les différents moyens de mesure seront exposés et discutés afin de justifier le choix de l'instrumentation retenue. Dans un second temps, après avoir rappelé les différentes méthodes de dépouillement liées à l'instrumentation retenue, un choix sera effectué sur celle à utiliser. Les discussions liées à ce choix seront précisées. Pour finir, les moyens numériques développés seront ensuite validés sur des essais tests réalisés virtuellement. Ensuite, l'ensemble du protocole numérique sera testé pour vérifier la fiabilité des résultats obtenus à partir du protocole développé.

III.1. Application de la CIN à l'identification de propriétés matériaux

III.1.1. Notion de problème direct et indirect

○ Problème direct

On appelle problème direct, un problème qui consiste à déduire les effets connaissant les causes. Autrement dit, le problème direct permet d'obtenir des réponses de systèmes (une structure par exemple) à partir des données dites d'entrée (solicitation ou chargement du système). A travers la Figure III.1, *Grédiac et al.* [Grédiac 2004] ont présenté un schéma simple et clair décrivant le principe du problème direct. Ici, Y est la sollicitation imposée, θ les paramètres du système S et d sa réponse qui est l'inconnue à identifier.

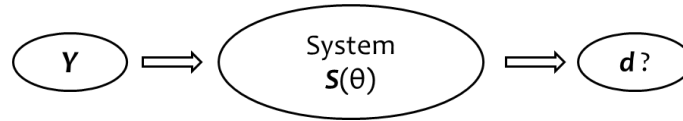


Figure III.1 : Illustration de problème direct

○ Problème inverse

En citant *J. Keller* [Keller 1976], deux problèmes sont dits inverses l'un de l'autre si la formulation de l'un met l'autre en cause. Autrement dit, en problèmes inverses, les données d'entrée et de sortie sont considérées comme connues. Les inconnues deviennent cette fois-ci le comportement du système ou les paramètres qui définissent ce comportement. La Figure III.2 illustre le principe du problème inverse. Les inconnues sont ici les paramètres θ du comportement du système S .

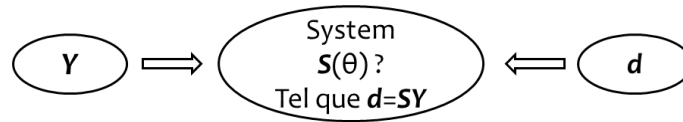


Figure III.2 : Illustration de problème indirect

Toutefois, le qualificatif direct ou inverse est arbitraire. En effet le problème inverse consiste à rechercher les données du problème direct. Pour ce faire, il faut au préalable fixer des données supplémentaires qui ne sont autres que des résultats du problème direct. Ces données sont appelées conditions initiales ou paramètres initiaux.

Les notions de problèmes inverses et directs font appels aux notions de problèmes mal ou bien posés. Selon *J. Hadamard* [Hadamard 1923], un problème est bien posé lorsqu'il respecte les conditions d'existence, d'unicité et de continuité de solution pour tous jeux de données dans son domaine d'étude. Il est dit mal posé lorsqu'une de ces trois conditions n'est pas vérifiée. De ces définitions, il est clair que les problèmes inverses sont généralement des problèmes mal posés. Pour les résoudre, il faut chercher à les ramener sous la forme d'un problème bien posé. Ce passage peut se faire via des formulations mathématiques dont la résolution nécessite, dans la plupart du temps, des méthodes ou développements numériques pour la complexité de résolution par voie analytique.

○ Nature du problème

Les paramètres matériaux de l'échantillon dont les images sont illustrées à la Figure II.8 sont non connues. Les seules données connues sont la géométrie de l'échantillon, les conditions aux limites et éventuellement les formes des champs de déplacement et de déformation calculables à partir de la technique de CIN. Par conséquent, l'Équation II.2 écrite précédemment traduit l'aspect d'un problème mal posé. Ainsi, pour obtenir les propriétés mécaniques de ces matériaux à partir de cette équation, l'analyse se fera par méthode inverse.

Vue l'étendue des travaux qui utilisent les méthodes inverses seules pour la résolution de problème donné, et ceux qui utilisent les techniques de CIN seules également pour traiter d'autres problèmes, il a été décidé dans la suite dans ce document, de se focaliser uniquement sur les travaux qui couplent ces deux méthodes d'analyses ensemble pour l'identification de propriétés mécaniques des matériaux.

III.1.2. Etapes d'analyse

L'identification de propriétés mécaniques à partir des mesures de champs peut se faire de deux façons différentes :

- la première où il est nécessaire de faire d'abord les calculs intermédiaires de champs cinématiques par CIN afin de les utiliser pour le processus d'identification de propriétés,
- la seconde où les propriétés à identifier sont directement intégrées dans les champs cinématiques de la CIN durant le processus d'identification via des hypothèses sur le comportement du matériau.

Les champs de déplacements mesurés par la CIN doivent minimiser le coefficient de corrélation C . Pour les calculer, ils sont décomposés en des fonctions de forme. La décomposition peut se faire à l'échelle locale ou globale.

L'approche locale consiste à subdiviser chaque ROI (Region Of Interest) en sous domaines ou imageries et à appliquer la technique de corrélation à l'échelle locale de la ZOI pour chaque sous domaine. La transformation matérielle ϕ de la ROI est donc décomposée en une multitude de transformations locales indépendantes, ou de fonctions de forme indépendantes définies par les paramètres locaux X^0 [Grédiac 2013]. La fonction de forme qui est retenue est celle qui offrirait une meilleure solution en termes de correspondance entre sous domaines. Son expression est donnée par :

$$u(X) = \sum_i \left[\alpha_i^0 + \sum_j \alpha_{ij}^1 (X_j - X_j^0) + \dots + \sum_{jk} \alpha_{ijk}^2 (X_j - X_j^0)(X_k - X_k^0) + \dots \right] e_i \quad \text{Équation III.1}$$

Avec e_i le vecteur unitaire suivant la direction i dans l'image et X_i les coordonnées du centre du sous-domaine.

Contrairement à l'approche locale, l'approche globale ne consiste pas à décomposer la ROI en des sous-domaines mais de la considérer en entière pour ramener l'opération de corrélation en une seule fois. Cela consiste à décomposer le champ de déplacement recherché u en un ensemble de fonction de forme $\psi_n(x)$ et de degré de liberté u_n donnée par *Besnard et al.* [Besnard 2006] :

$$u(x) = \sum_n u_n \psi_n(x) \quad \text{Équation III.2}$$

Où les u_n représentent les degrés de liberté associés à ψ_n .

L'avantage de l'approche globale sur l'approche locale est qu'elle permet de calculer puis de minimiser le coefficient C sur la ROI toute entière. Ainsi, les erreurs d'incertitudes de mesure sont minimisées, étant donné que la zone d'étude est plus grande et prise en un bloc. L'autre point est que le fait de considérer une ZOI plus grande permet d'obtenir une meilleure précision sur les résultats de l'identification. Sur la Figure III.3, les erreurs sur les mesures de déplacements et de déformation diminuent lorsque la taille de la ZOI augmente.

Toutefois, l'efficacité et toute la difficulté de l'approche globale réside dans le choix de la fonction de forme. Le problème de corrélation revient alors à résoudre un système d'équations linéaires avec comme inconnues les degrés de liberté u_n .

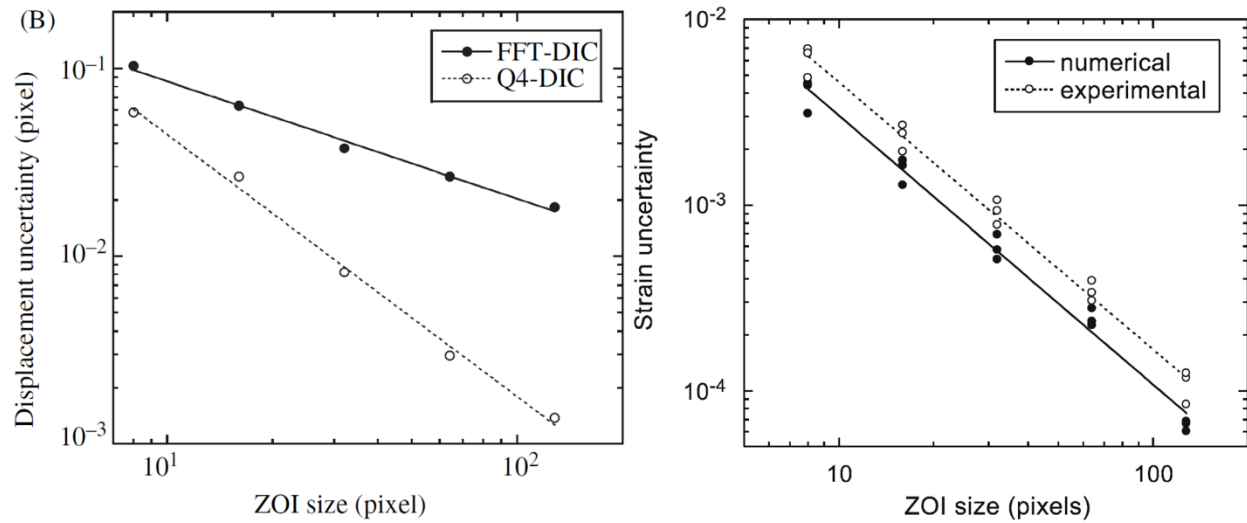


Figure III.3 : Incertitude sur (A) le déplacement (B) la déformation en fonction de la taille de ZOI [Hild 2006] – [Avril 2008].

III.1.3. Méthodes d'identification de propriétés mécaniques

Les mesures de champs de déplacement ou de déformation par CIN ne sont que des étapes intermédiaires lorsqu'on cherche à identifier les propriétés des matériaux. Pour aboutir à ces propriétés, il faut passer par les relations qui existent entre propriétés mécaniques et champs cinématiques.

Ainsi à travers un article de synthèse, *Avril et al.* [Avril 2008] ont présenté les différentes méthodes d'identification de propriétés à partir des mesures de champs cinématiques. L'ensemble de ces méthodes peut être classé en deux grands groupes à savoir les méthodes itératives et les méthodes non itératives. La synthèse étant déjà bien riche, il ne sera présenté ici que les méthodes en approches intégrées. Les autres méthodes sont présentées de façon rapide sans rentrer dans les détails. Il faut tout de même signaler que la majeure partie du développement fait ci-dessous est issue de cet article de synthèse ainsi que des travaux d'autres auteurs comme *Réthoré et al.* [Réthoré 2010] [Réthoré 2013], *Leclerc et al.* [Leclerc 2009], *Grédiac et al.* [Grédiac 2013].

○ Méthode des champs virtuels

La méthode des champs virtuels (ou Virtual Fields Method (VFM) en Anglais) fut introduite par *M. Grédiac* en 1989 [Grédiac 1989]. C'est une méthode non itérative qui

est basée sur l'équilibre global du matériau. Cet équilibre s'écrit à travers le principe des travaux virtuels :

$$-\int_{V_m} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^* dV + \int_{\partial V_m} \underline{T} \cdot \underline{u}^* dS = \int_{V_m} \rho \ddot{u} \cdot \underline{u}^* dV \quad \text{Équation III.3}$$

Avec $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur contrainte de Cauchy, $\underline{T}$ le vecteur contrainte appliqué sur le contour ∂V_m ; ρ la densité du matériau; V_m le domaine d'étude, $\underline{u}^*$ les champs de déplacements virtuels et $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$ le tenseur de déformation virtuels dérivé de $\underline{u}^*$.

Dans cette approche, les champs de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sont issus de la mesure. L'idée consiste à retrouver les paramètres de la loi de comportement qui assure l'équilibre global du système. Ces paramètres sont introduits par l'intermédiaire de la relation de comportement qui lie le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ au tenseur de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$ à savoir :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}.$$

Pour les déterminer, il faut bien définir les champs cinématiques admissibles $\underline{u}^*$ et par la suite introduire la relation entre déplacement et déformation dans l'Équation III.3. Une fois la définition des champs $\underline{u}^*$, le problème se ramène maintenant à la résolution de systèmes d'équations linéaires indépendants reliant uniquement les paramètres à identifier et les champs $\underline{u}^*$.

Cette méthode non itérative a l'avantage d'être moins gourmande en temps de calcul. L'inconvénient est par contre qu'elle nécessite des mesures de champs cinématiques complets et la résolution numérique devient complexe pour des modèles de comportement non linéaires.

○ Méthode d'écart à l'équilibre

La méthode d'écart à l'équilibre (MEE) ou Equilibrium Gap Method (EGM) en anglais est à l'origine utilisée pour déterminer les champs de propriétés des matériaux à partir des champs de déplacements mesurés [Claire 2004]. C'est une méthode qui est basée sur les relations de l'équilibre local en tout point du matériau. En l'absence de force volumique, l'équation d'équilibre et la condition aux limites statique s'écrivent :

$$\begin{cases} \underline{\text{div}}(\underline{\sigma}(u)) = \underline{0} & (V_m) \\ \underline{\sigma} \cdot \underline{n} = \underline{T} & (\partial V_m) \end{cases} \quad \text{Équation III.4}$$

Le principe consiste à réaliser de la CIN classique tout en ajoutant des contraintes mécaniques. Dans cette approche, une hypothèse est faite sur la connaissance a priori de la loi de comportement du matériau. Ce qui permet de faire une simulation par éléments finis (EF) de l'essai pour vérifier l'équilibre aux nœuds de maillage. Cette méthode est similaire à celle des champs virtuels car toutes les deux sont formulées sur l'équilibre du matériau. Toutefois, elles présentent quand même des dissimilarités :

- Contrairement à la VFM, la MEE est une méthode itérative où les champs de déplacements mesurés par CIN sont assimilés aux points de mesure et utilisés comme des données d'entrée pour la simulation par éléments finis de l'essai durant la procédure d'identification.
- Pour identifier les paramètres matériaux avec la MEE, on procède par minimisation de la norme des efforts résiduels internes aux nœuds de maillage. Ces efforts sont obtenus pour les bons champs de déplacement, étant donné qu'il existe une relation entre effort, contrainte, déformation et déplacement. L'équilibre interne est respecté lorsque la somme des efforts internes calculés est nulle.

○ Méthode de recalage par éléments finis

La méthode de recalage par éléments finis que nous allons noter (MREF), communément connu sous le nom de FEMU (Finite Element Model Updating), est une méthode itérative qui consiste à recalculer les paramètres du matériau dans un code aux éléments finis [Kavanagh 1971]. Le principe de la MREF est illustré par la Figure III.4. C'est un problème d'optimisation où il faut minimiser la fonction coût donnée par la différence entre les données expérimentales (champs cinématiques ou efforts mesurés) et celles obtenues ou prédites par la simulation EF de l'essai. L'objectif de cette méthode est d'identifier les paramètres introduits dans le modèle EF. Plusieurs formulations existent. Dans la mesure où l'approche de la FEMU se base sur un résidu formulé en déplacement, on parle de FEMU-U. Dans le cas d'une formulation en force, elle est notée FEMU-F.

La méthode FEMU-U est une approche en déplacements qui consiste à concilier la technique de CIN avec le problème d'optimisation. Elle consiste à minimiser l'écart entre les déplacements prédits par le modèle EF et ceux mesurés avec la CIN, dans le

but de déterminer les paramètres du matériau. Le résidu ou fonction J à minimiser s'écrit, dans le cas d'une approche par moindres carrés :

$$J = \frac{1}{2} \sum (u^{EF} - u^{mes})^2 \quad \text{Équation III.5}$$

Avec u^{mes} les champs de déplacements mesurés par la CIN et u^{EF} les champs de déplacements du modèle éléments finis.

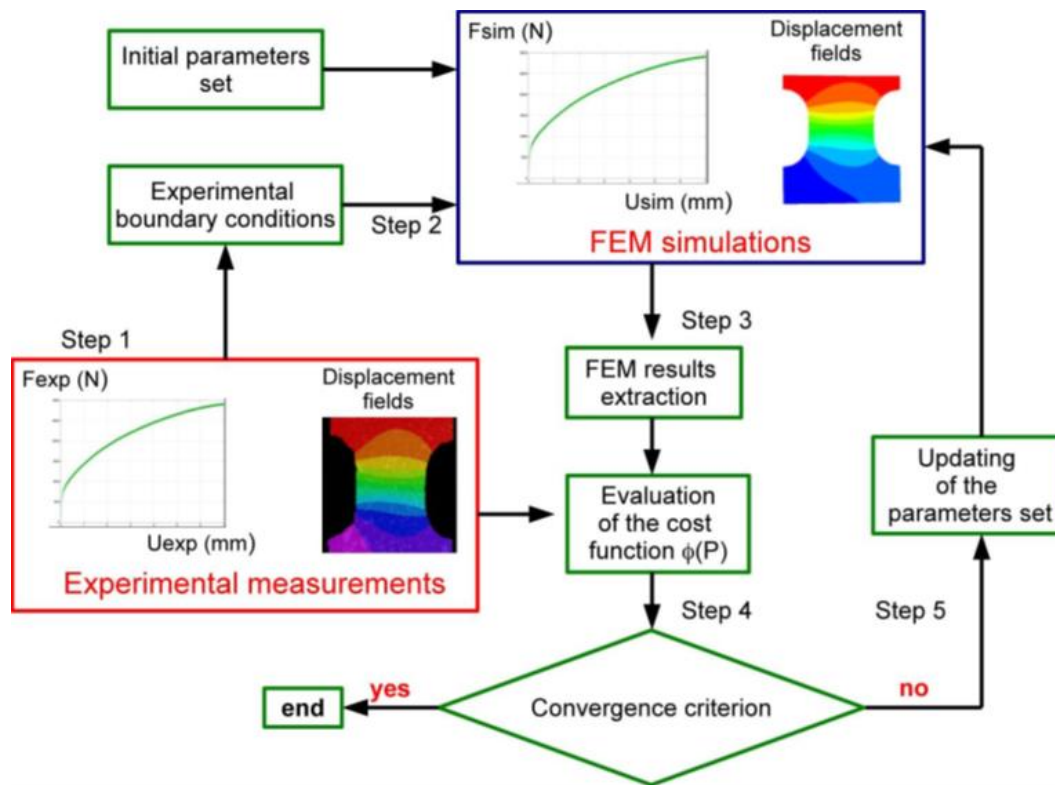


Figure III.4 : Principe de la méthode FEMU pour l'identification de propriétés mécaniques
[Robert 2011]

Les inconvénients de cette approche résident d'une part, dans la définition des conditions aux bords dont les conséquences sont non négligeables sur les résultats d'identification, et, d'autre part, sur les temps de calcul généralement longs surtout lorsque les études sont faites dans le domaine non-linéaire. Pour s'affranchir des

conditions aux bords, la formulation peut s'effectuer en déformation. Cette dernière n'est pas exempte de reproches puisque les incertitudes de calcul de déformation sont élevées, étant donné que les déformations sont obtenues via la dérivation des déplacements.

La méthode FEMU-F consiste à minimiser l'écart entre les efforts expérimentaux et ceux donnés par la méthode EF. Cette approche prend un léger avantage sur la FEMU-U puisqu'elle ne nécessite pas que les champs de déplacements soient déterminés. L'expression de la fonctionnelle est analogue à la précédente, à la différence ici des efforts au lieu de déplacements :

$$J = \frac{1}{2} \sum (F^{EF} - F^{mes})^2 \quad \text{Équation III.6}$$

Il est remarquable que dans l'approche FEMU-U, les champs cinématiques sont mesurés dans le domaine V_m et pour l'approche FEMU-F, les efforts sont mesurés sur les contours ∂V_m . Pour étendre le domaine d'étude sur tout le matériau, certains auteurs proposent de faire une formulation mixte de ces deux approches. L'approche couplée est notée FEMU-U-F [[Mahnken 2004](#)].

Pour résumer, l'application de la méthode de recalage par éléments finis pour l'identification se déroule en deux étapes : une première où il est nécessaire de mesurer les champs cinématiques (étape de corrélation), afin de l'utiliser comme données d'entrée pour le modèle EF. La seconde étape consiste à déterminer par itération les paramètres m du modèle EF qui permettent d'assurer l'équation d'équilibre :

$$KU = F \quad \text{Équation III.7}$$

Avec K la matrice de rigidité globale et $F = f + R$ le vecteur des efforts aux nœuds. f est un résultat expérimental (force expérimentale) et R la réaction aux nœuds issue de la simulation.

L'inconvénient lié à cette approche est, qu'étant donné que l'identification se déroule en deux étapes, elle est sensible aux bruits qui s'additionnent (bruit lié à la mesure durant le calcul de champs cinématiques par CIN et bruit numérique lié aux approximations par EF).

Pour diminuer le bruit, une des solutions proposée est d'augmenter la taille de maillage. Mais cette solution ne permet pas de bien représenter la cinématique réelle de

l'essai. L'autre solution consiste à procéder à l'identification de façon la plus directe possible. Ceci a conduit à des améliorations apportées aux méthodes FEMU classiques pour les perfectionner.

○ Méthode MIC : Mechanical Image Correlation

Sous l'appellation I-DIC (Integrated Digital Image Correlation) de la part de certains auteurs [Leclerc 2009] [Réthoré 2010], la méthode MIC consiste à identifier directement les paramètres du matériau via la minimisation du résidu de corrélation défini, non pas comme la différence entre champs mesurés et champs simulés, mais comme la différence en niveaux de gris entre images expérimentales f et images corrigées g (Équation III.8).

$$C = \underset{X \in ZOI}{\operatorname{Argmin}} \sum [f(X) - g(X + u^{EF}(X, m))]^2 \quad \text{Équation III.8}$$

Avec m les paramètres matériaux, u^{EF} le champ de déplacement simulé.

Il est à souligner dans cette approche que l'image déformée est une image corrigée par le champ de déplacement u^{EF} . Ce champ de déplacement provient d'une simulation EF avec des paramètres mécaniques initiaux. A la fin de l'identification, les champs de déplacements ne sont a priori pas utiles. Toutefois, la définition des conditions aux bords pour la simulation numérique du problème mécanique reste délicate. Si elles sont mal définies, les résultats d'identification risquent d'être affectés. *Leclerc et al.* [Leclerc 2009] proposent par exemple d'utiliser les champs de déplacement sur les bords non libres du maillage comme conditions aux bords du modèle numérique.

Pour améliorer cette démarche, *J. Réthoré* [Réthoré 2010] étend la méthode MIC en approche intégrée I-MIC. L'objectif est d'exclure les effets de bords sur la MIC. Le principe consiste à extraire en une seule étape les champs de déplacement u ainsi que les paramètres du matériau m , sans imposer de conditions aux bords. Le résidu de corrélation se définit comme :

$$\{m, u\} = \underset{X \in ZOI}{\operatorname{Argmin}} \left[\frac{1}{\eta_0} \sum [f(X) - g(X + u(X, m))]^2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \frac{1}{k_0} \{F_{int}\}^T \{F_{int}\} \right] \quad \text{Équation III.9}$$

Où F_{int} est le vecteur des efforts internes aux nœuds libres de maillage; η_0 et k_0 les constantes pour rendre adimensionnelle l'équation; α le paramètre de pénalité.

Cette formulation mécano-optique (mécano pour les contraintes mécaniques ; optique pour la partie résidu en niveaux de gris) fournit à la fois les paramètres de la loi de comportement et les déplacements. Elle a l'avantage d'être moins sensible aux bruits de mesure. Cependant, son domaine d'application est limité au domaine linéaire. Ce qui constitue un inconvénient pour la méthode. En effet, pour identifier par exemple les paramètres de loi de comportement élastoplastique, il est nécessaire de définir dans le modèle simulé numériquement, les conditions aux bords de type Dirichlet [Réthoré 2013]. Pour s'affranchir de cette limite et ainsi élargir le domaine d'application de l'I-MIC, l'auteur modifie l'expression du résidu de corrélation de l'Équation III.9 en Équation III.10, par insertion du champ de déplacement :

$$\{m, u\} = \underset{X \in ZOI}{\operatorname{Argmin}} \left[\frac{1}{\eta_0} \sum [f(X) - g(X + u(X, m))]^2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \frac{1}{k_0} \{u\}^T \{F_{ext} - F_{int}\} \right] \quad \text{Équation III.10}$$

○ Bilan

En faisant référence à nos besoins, la méthode MCV ne permet pas d'identifier au-delà du domaine linéaire ce qui limite son utilisation dans cette étude. L'application du MEE dans le domaine non linéaire est possible mais reste très complexe puisque la déformation faible des matériaux pérovskites ne permet pas de mesurer les champs de déplacements par CIN. Il en est de même avec la méthode FEMU où il est nécessaire de mesurer d'abord les champs cinématiques avec la CIN pour la construction de la fonction objectif, ce qui est difficilement réalisable lorsque les déplacements sont très faibles. Les méthodes MICs plus précisément l'I-MIC permettent de s'affranchir de ce problème, seulement la difficulté réside dans la manipulation des termes définissant le coefficient de corrélation (η_0 , k_0 et α).

En conclusion, de ces différentes méthodes d'identification à partir de la mesure de champs, la méthode I-MIC modifiée présente l'avantage d'être applicable pour de faibles déformations de structure ($\varepsilon > 10^{-4}$) et d'être moins influencée par les bruits. Elle reste tout de même limitée face aux besoins ($\varepsilon < 10^{-5}$).

III.1.4. Présentation de DigImCo.v0

DigImCo.v0 (Digital Image Correlation) est un programme de calcul développé par *M. François* [François 2011] qui consiste à calculer, à partir de l'ensemble : image déformée, image de référence et champs de déplacements correspondant à une sollicitation donnée (mouvement de corps rigide, champs déformation uniforme, champs de l'essai brésilien par exemple...), les fonctions de forme de champs de déplacements. La technique de calcul se base sur une approche combinée de la méthode de CIN et la technique d'identification inverse.

Avec DigImCo.v0, les formes des champs de déplacement associés à chaque sollicitation sont connues du programme. Les seuls données d'entrée sont deux images (une de référence et l'autre de l'échantillon déformé). Une fois les fonctions de forme identifiées, le calcul du module d'élasticité peut s'effectuer par un post-traitement.

DigImCo.v0 présente les avantages lorsque les champs de déplacement dus à la déformation des éprouvettes testées sont importants, étant donné que les champs de déplacements sont calculés au même moment que les propriétés recherchées. La routine DigImCo.v0 présente des limites dans le cas où les champs dus aux mouvements de corps rigides sont très importants.

En conclusion, il est nécessaire de modifier DigImCo.v0 pour l'adapter aux matériaux étudiés étant donné qu'on se trouve dans le cas où, les champs de déplacements dus aux mouvements de corps rigides dans ces matériaux, sont très supérieurs aux les champs de déplacement dus à la déformation.

III.1.5. Présentation de DigImCo.v1

○ Principes

DigImco.v1 est un programme d'identification de propriétés mécaniques développé sous le logiciel de calcul Matlab par *C. Gazeau* durant sa thèse de Doctorat [Gazeau 2014]. C'est une version évoluée de DigImCo.v0 et se base également sur une approche combinée de la méthode de CIN et la technique d'identification inverse, mais qui se différencie de DigImCO.v0 par le fait qu'il sépare les étapes d'identification en deux temps. L'objectif de DigImCo.v1 n'est pas d'identifier les fonctions de forme des champs postulés, mais de déterminer directement les propriétés mécaniques. L'algorithme d'identification est similaire à celui utilisé pour les approches MIC ou I-DIC à savoir une minimisation par moindres carrés. Le principe consiste à identifier les propriétés mécaniques à partir de N images expérimentales ($N \geq 2$). Les données d'entrée dans la boucle d'optimisation sont :

- les images expérimentales (une image de référence et N images déformées),
- l'expression du champ de déplacement a priori connue (ici analytique). Solution de l'essai et qui est fonction des paramètres expérimentaux ainsi que de ceux de la loi de comportement du matériau,
- la géométrie des éprouvettes testées,
- les hypothèses simplificatrices sur la loi de comportement et/ou sur le type de sollicitation,
- les hypothèses sur les conditions aux bords (loi de contact, données statiques tels que les efforts extérieurs ou déplacements imposés, etc.).

L'algorithme d'identification de DigImCo.v1 est illustré sur la Figure III.5.

A partir des essais mécaniques, deux séries d'images sont obtenues : l'image de référence et les images déformées expérimentalement. Ces images vont être utilisées dans la routine d'identification. Deux étapes d'optimisation sont à considérer :

- la première où il faut optimiser sur les mouvements de corps rigides,
- la seconde où il faut optimiser sur les propriétés recherchées.

Pour optimiser sur les déplacements de corps rigides (1), l'expression analytique du déplacement de corps rigide est imposée à l'image de référence expérimentale pour obtenir les images numériques de référence déplacées. Une première corrélation est effectuée entre images numériques de référence déplacées et images expérimentales déformées pour obtenir les champs de déplacements des corps rigides.

Pour optimiser sur les paramètres matériaux (2), à partir de l'image de référence expérimentale, les images de référence déformées sont créées en utilisant les champs de déplacements dus aux corps rigides et les champs de déplacement analytique solution (fonction des propriétés élastiques ainsi que les efforts et la géométrie de l'échantillon). L'optimisation consiste à déterminer les paramètres qui permettent de réduire au mieux l'écart entre images déformées expérimentales et images de référence déformées numériques.

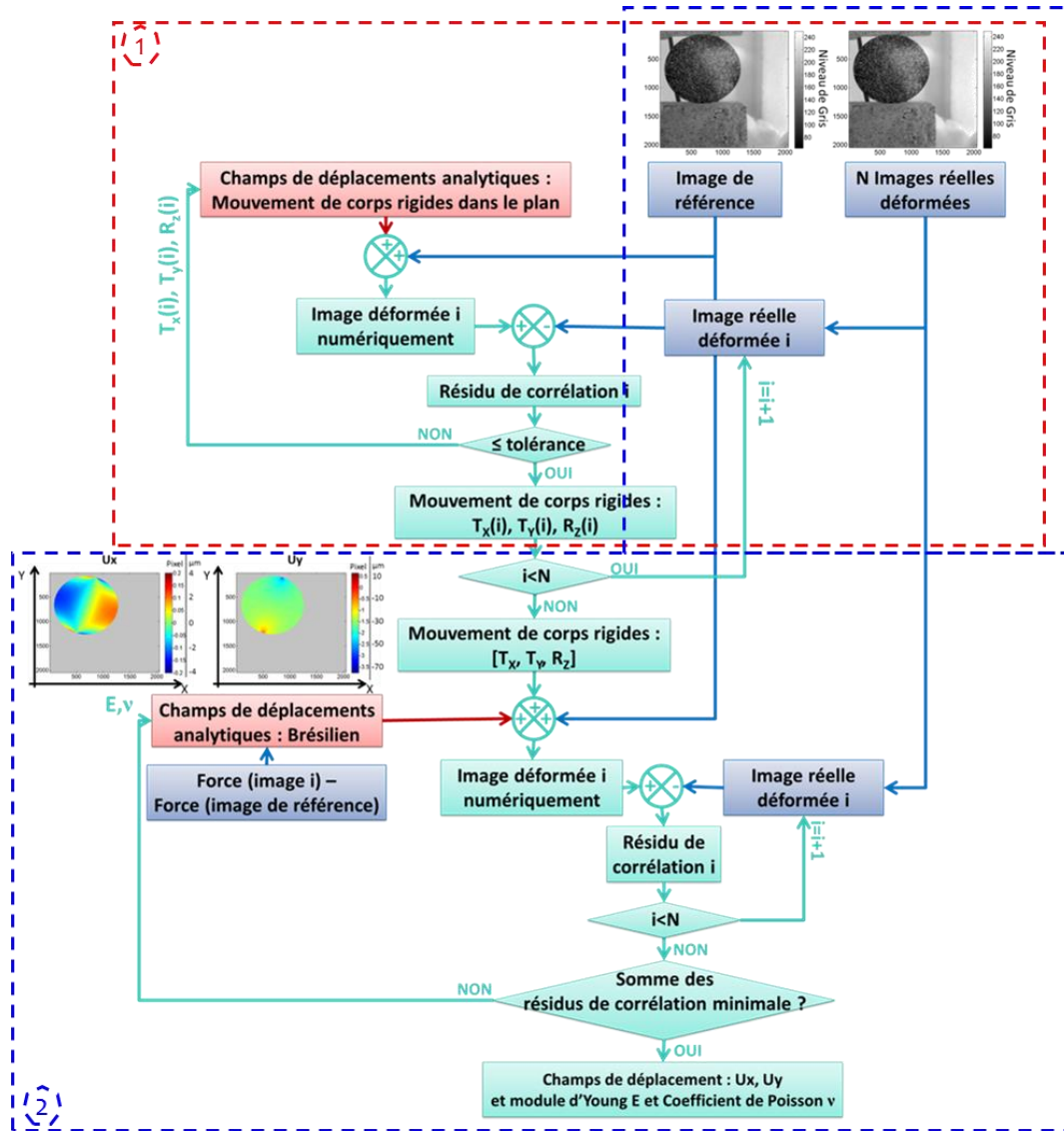


Figure III.5 : Algorithme de post-traitement du programme DigImCo [Gazeau 2014]

L'essai de compression diamétrale fait partie de ces quelques essais dont les solutions élastiques analytiques existent (champs de déplacement, de déformation ou de contrainte) tout comme les essais de flexion, de traction simple ou traction biaxiale. Dans le programme DigImCo.v1 le champ de déplacement analytique utilisé est celui proposé par *N. Muskhelishvili* [Muskhelishvili 1954]. Il est exprimé en fonction des propriétés élastiques à déterminer ainsi que les données statiques par :

$$\mathbf{U}(\mathbf{Z}) = \frac{-F}{2\pi E e} \left(4(1-\nu) \frac{\mathbf{Z}}{\phi} + 4(\nu-3) \log \left(\frac{\phi+2\mathbf{Z}}{\phi-2\mathbf{Z}} \right) + (1+\nu) \left(\frac{\phi+2\mathbf{Z}}{\phi+2\mathbf{Z}} - \frac{\phi/2-\bar{\mathbf{Z}}}{\phi/2-\bar{\mathbf{Z}}} - \log \left(\frac{\phi+2\bar{\mathbf{Z}}}{\phi-2\bar{\mathbf{Z}}} \right) \right) \right) \quad \text{Équation III.11}$$

Avec $\mathbf{U} = u_x + iu_y$ le champ complexe de déplacement à la position $\mathbf{Z} = x + iy$, u_x respectivement u_y , le champ de déplacement suivant x , respectivement y . F la force appliquée (N), e l'épaisseur de l'échantillon (mm) et ϕ son diamètre (mm), E le module d'Young (GPa) et le ν coefficient de Poisson.

La minimisation du facteur de corrélation pour l'obtention de propriétés du matériau s'écrit :

$$\{m\} = \text{Argmin} \left[\sum_N \sqrt{\sum_{\text{pixel}} [g(X) - h(u(X, m))]^2} \right] \quad \text{Équation III.12}$$

○ Limites de DigImCo.v1

L'utilisation de DigImCo.v1 sur les images expérimentales permet d'identifier uniquement les propriétés élastiques du matériau et la contrainte à rupture. De plus, des hypothèses simplificatrices sont faites sur le chargement supposé ponctuel, ainsi que la non prise en compte des effets de contact entre échantillon et support de chargement. En outre, les champs de déplacement appliqués sur l'image de référence pour créer les images de référence déformées sont issus d'une formule analytique. Or, l'un des objectifs de cette étude consiste à identifier les propriétés matériaux dans le domaine non linéaire. Cependant, jusqu'à présent, il n'existe pas de formule analytique du champ de déplacement de compression diamétrale pour un comportement non linéaire. La solution est donc d'utiliser les champs de déplacement numériques issus d'un modèle EF de l'essai. Ce qui permettrait d'intégrer n'importe quelle loi de comportement aussi complexe et sophistiquée soit elle, afin d'identifier plusieurs paramètres à la fois.

Le programme d'identification utilisé dans ces travaux de thèse est construit sur la base du programme DigImco.v1 avec quelques modifications.

III.2. Protocole numérique pour le post-traitement des essais

III.2.1. Présentation de DigImCo.v2

La méthode choisie pour cette étude est proche de celle de la méthode I DIC avec quelques différences. Cette méthode que nous avons nommée DigImCo.v2 est la deuxième version développée après celle donnée par *M. François* [François 2011] à savoir DigImco.v0. C'est un le mixte entre le DigImCo.v1 et les méthodes FEMU. Ceci dit, les principes de bases de ces trois méthodes restent identiques.

Le principe de l'algorithme est illustré sur la Figure III.6. Les changements portent sur l'introduction de champs de déplacements numériques et sur l'algorithme d'optimisation. Le coefficient de corrélation ou fonction objectif est formulé sur l'écart moyenné en niveaux de gris entre images déformées expérimentales et images déformées numériques. Ces dernières sont obtenues non pas par application de champs de déplacements analytiques mais par imposition de champs numériques issus du modèle éléments finis de l'essai. Les mouvements de corps rigides sont pris en compte dans la simulation éléments finis. Les différentes hypothèses (par exemple la loi de contact) peuvent facilement être modifiables grâce à la simulation. Quant à l'abandon des méthodes I DIC, MIC, FEMU-U ou FEMU-F, les raisons viennent du fait qu'elles sont applicables lorsque les déformations sont supérieures à 10^{-4} . Ce qui n'est pas le cas ici où les déformations sont de l'ordre de 10^{-5} . A la connaissance de l'auteur, lorsque la déformation est inférieure à deux virgule cinq pourcents (2,5%), il n'y a aucune observation avec ces méthodes à part les bruits de mesure.

Les grandes lignes de la routine d'identification sont :

- la simulation par EF de l'essai,
- création des images théoriques déformées,
- le calcul et l'optimisation de la fonction objectif.

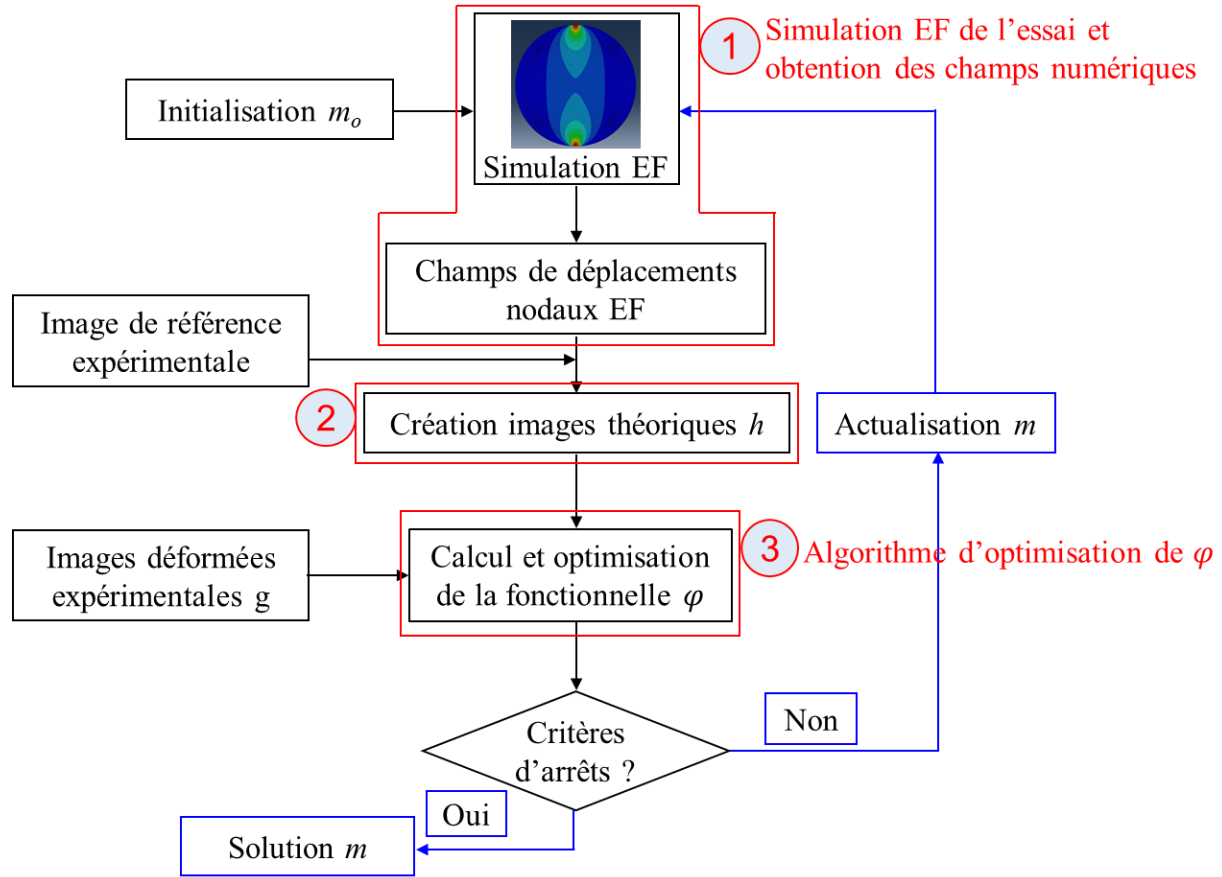


Figure III.6 : Algorithme de la routine d'identification de DigImCo.v2

Modèle de simulation EF de l'essai

Les simulations ont été réalisées avec le logiciel de calcul par éléments finis ABAQUS© [ABAQUS 2017x]. En raison des dimensions des pastilles, la simulation de l'essai est effectuée en deux dimensions (2D) avec une hypothèse de contraintes planes. Les modèles sont réalisés de façon à reproduire fidèlement l'essai en gardant les mêmes conditions (mêmes dimensions de pastille, mêmes conditions aux limites, même efforts appliqués, mêmes cales). Les modèles sont constitués d'un assemblage entre pastille, les supports, et plans analytiques rigides. La symétrie du problème est prise en compte. Pour cela, un demi disque et une demi partie des cales sont modélisés. Deux points de référence sont placés respectivement sur les plans analytiques rigides supérieur et inférieur. L'échantillon est sollicité à son extrémité supérieure par l'intermédiaire d'un effort appliqué sur le point de référence du plan analytique rigide supérieur. Son déplacement s'effectue suivant OY. Le point de référence inférieur est

bloqué par une condition aux limites de type encastrement. L'axe de symétrie est l'axe OX . Des éléments bilinéaires quadratiques à quatre nœuds (CPS4) sont utilisés dans le modèle avec une intégration complète. Les maillages sont raffinés dans les zones de concentration de contraintes (zones de contact). Les conditions de contact et de frottement sont définies sur la base de la loi de Coulomb à savoir un contact de type surface sur surface avec une hypothèse de grand glissement.

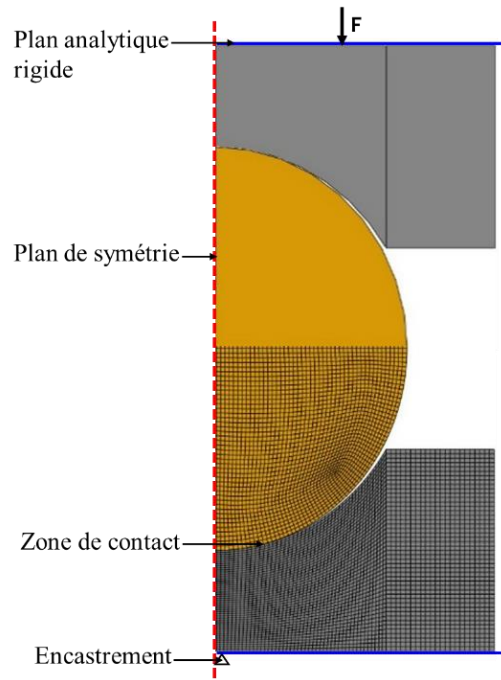


Figure III.7 : Modèle EF de l'essai de compression diamétrale

Création des images théoriques déformées

DigImCo.v2 permet de déterminer les propriétés des matériaux présentant des déformations plus basses ($< 10^{-5}$). Pour cela, l'identification de propriétés des matériaux se réalise à travers l'optimisation du résidu de corrélation formulé sur la différence entre les images numériques déformées et les images expérimentales déformées. Pour créer ces images numériques déformées, il faut :

- extraire les déplacements aux nœuds du maillage de la simulation,
- calculer les champs de déplacement des pixels,
- imposer ces champs de déplacements à l'image de référence expérimentale.

Pour extraire les champs de déplacement, on procède comme suit. Après génération du fichier entrée de calcul (type *.inp), celui-ci est modifié en ajoutant les lignes de commande pour permettre d'obtenir les champs de déplacements aux nœuds du maillage situé sur la face de l'échantillon ainsi que les coordonnées correspondantes de ces nœuds. Un second fichier *.inp contenant les données matériaux est utilisé dans la routine d'optimisation, où il est modifié au fur et à mesure des nouvelles valeurs prises au cours des itérations. Le premier fichier *.inp fait donc appel à ces données matériaux du fichier précédent pour lancer la simulation de l'essai. Pendant la phase de calcul, les déplacements et coordonnées de chaque nœud sont sauvegardés dans un fichier de sortie d'extension *.dat. Ces valeurs contenues dans le fichier sont ensuite utilisées pour déterminer les champs de déplacement des pixels.

Il faut noter qu'à partir du modèle éléments finis, deux différentes zones se présentent comme illustrées sur la Figure III.8. Sur cette figure, les u_i représentent les déplacements nœaux issus de la simulation éléments finis et les u_{pi} les déplacements des pixels.

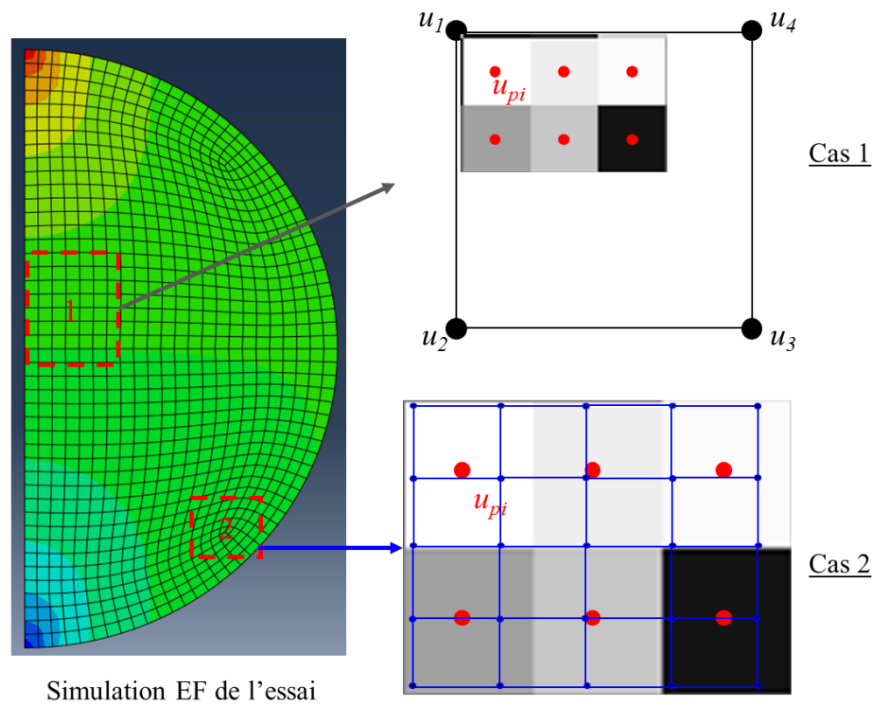


Figure III.8 : Interpolation nœuds de maillage et pixels d'images

Dans la zone 1, le maillage de la simulation est bien régulier, par contre dans la zone 2, le maillage est moins régulier. Deux cas se présentent si l'on cherche à interpoler les champs éléments finis sur l'image de référence.

Dans le cas du maillage régulier (zone 1), si la taille du pixel est plus petite que celle de l'élément de maillage (Figure III.8-cas 1), le déplacement u de ce pixel est obtenu en faisant une interpolation bilinéaire des déplacements des quatre nœuds de cet élément du maillage.

Dans le cas du maillage non régulier (zone 2) ou dans le cas où le maillage est régulier mais la taille du pixel est plus grande que celle de l'élément de maillage (Figure III.8-cas 2), le déplacement u du pixel est obtenu en faisant également une interpolation bilinéaire des déplacements des quatre nœuds de l'élément du maillage qui sont les plus proches du centre du pixel. Ces opérations sont réalisées sur l'ensemble de l'image pour obtenir les champs de déplacement des pixels. L'Équation III.13 donne en exemple l'expression qui permet de déterminer le déplacement du pixel pi par :

$$u_{pi} = (x)(y)u_3(x_3, y_3) + (1 - x)(y)u_4(x_4, y_4) + (x)(1 - y)u_2(x_2, y_2) + (1 - x)(1 - y)u_1(x_1, y_1) \quad \text{Équation III.13}$$

Avec x et y les positions du centre du pixel pi , x_i , y_i et u_i respectivement les coordonnées et les déplacements des nœuds i .

Dans ce dernier cas, le champ de déplacement calculé est uniformisé au niveau des pixels, ce qui ne prend pas en compte le gradient de champ de déplacement à l'intérieur de mon pixel. C'est une approximation forte mais il faut toutefois noter que ce cas extrême concerne les maillages situés proches des bords de l'échantillon.

Pour résoudre ce problème, deux masques ont été utilisés durant les étapes de calcul (voir Figure III.9) : le premier masque, pour créer le diamètre de l'échantillon, et le second masque pour définir la zone où est réalisée la corrélation (ROI).

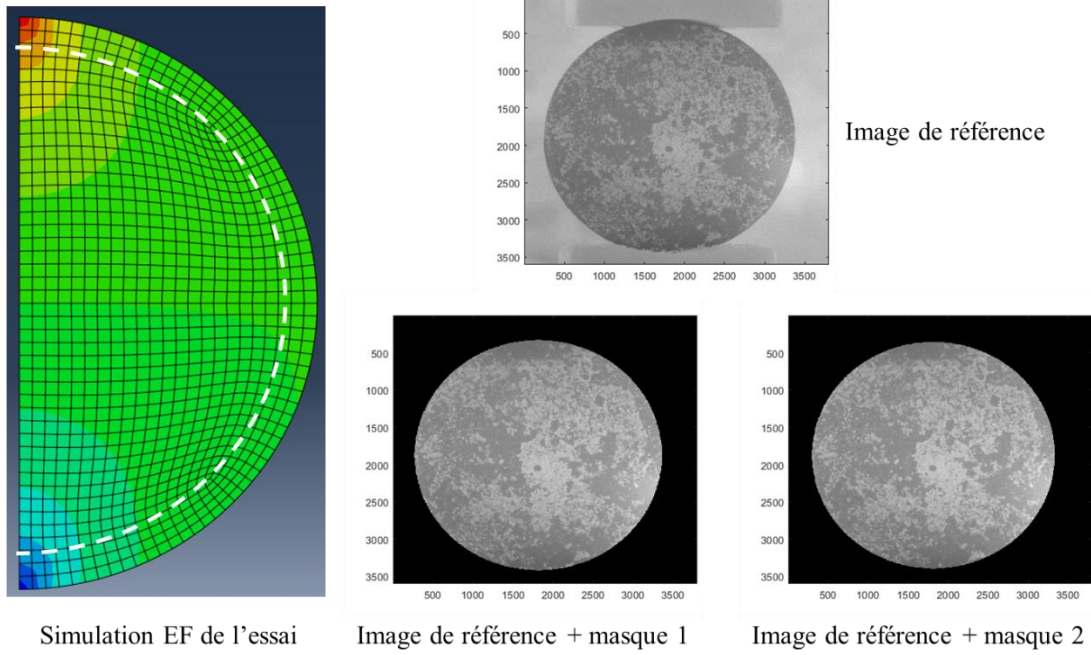


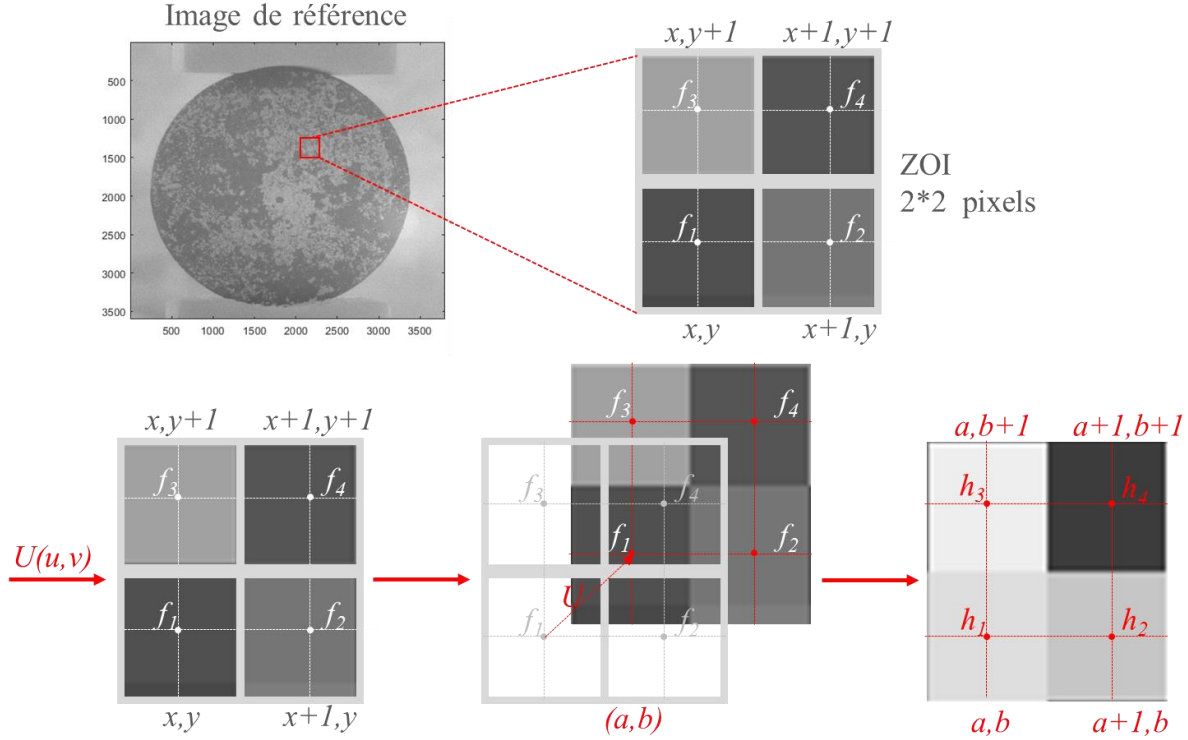
Figure III.9 : Définition de la région d'intérêt (ROI)

Pour illustrer le principe d'interpolation, prenons l'exemple d'un cas simple d'une ZOI de deux par deux pixels à différents niveaux de gris sur une image de référence. Chaque pixel est réparé par sa position centrée de coordonnées respectives en x et y et d'intensités respectives f_i .

Lorsqu'un déplacement $U(u,v)$ est imposé à la ZOI, en partant du principe que le déplacement imposé est uniforme sur chacun des pixels de la ZOI, chaque pixel va se déplacer de $U(u,v)$ et aurait de nouvelles intensités h_i , qui est une fonction bilinéaire des intensités des pixels d'à côté. Le principe de l'interpolation est illustré sur la Figure III.10.

L'Équation III.14 donne en titre indicatif, l'expression du calcul de l'intensité du h_1 du pixel déformé d'intensité f_1 .

$$h_1(a, b) = (1 - u)(1 - v)f_1(x, y) + (1 - u)(v)f_3(x, y + 1) + (u)(1 - v)f_2(x + 1, y) + (u)(v)f_4(x + 1, y + 1) \quad \text{Équation III.14}$$


 Figure III.10 : Principe de l'interpolation d'une ZOI tradatée d'un déplacement U

Formulation de la fonction objectif

Le choix de la fonction objectif relève de la nature du problème d'optimisation. Le problème peut impliquer une optimisation en non-linéaire ou en linéaire. La propriété principale d'une fonction objectif est qu'elle admette un minimum strict et unique. Cette propriété dépend du choix de la norme de cette fonction. Le choix d'une norme Euclidienne est unanimement reconnu dans la littérature, puisqu'elle conduit à une convergence rapide des méthodes d'optimisation [Levenberg 1944] [Marquardt 1963]. De plus, une fonction de norme euclidienne est strictement convexe. Ainsi, le formalisme généralement choisi pour la définition de la fonction objectif d'un problème d'optimisation en non-linéaire est une expression de type moindres carrés non linéaires avec une norme de degré deux :

$$\varphi(m) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [r_i(m)]^2 \quad \text{Équation III.15}$$

Où r_i est le vecteur résidu de paramètres représentant l'écart entre les résultats de l'expérience et les résultats du modèle, i le numéro d'images utilisées pour l'image, m les paramètres recherchés, et n le nombre de points de mesure expérimentale.

La formule du vecteur résidu r_i varie d'un auteur à un autre. Les différentes formulations sont présentées par *J.-P. Kleirnermann* [Kleirnermann 2000] dans ses travaux. Elles peuvent être résumées en deux grandes classes de formulations :

- La formulation du résidu en écart absolu pondéré par les erreurs expérimentales. Cette formulation fut proposée à la base par *Cailletaud et al.* [Cailletaud 1993] puis repris par la suite sous d'autres formes par des auteurs comme *Ghouati et al.* [Ghouati 1998], *Mahnken et al.* [Mahnken 1997], *Gelin et al.* [Gelin 1995]....

$$r_i(m) = \frac{u_i^{EF}(m) - u_i^{exp}}{\underline{E}_i} \quad \text{Équation III.16}$$

Avec $\underline{E}_i$ le vecteur des erreurs expérimentales de mesure.

- La formulation du résidu en erreur relative proposée par *A. Gavrus* [Gavrus 1996] et *J.-P. Kleirnermann* [Kleirnermann 2000] est définie par :

$$r_i(m) = \frac{u_i^{EF}(m) - u_i^{exp}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (u_i^{exp})^2}} \quad \text{Équation III.17}$$

Cette formulation a l'avantage de conférer un poids égal dans la fonction objectif à tous les points de mesure, ce qui permet de garantir la stabilisation de la solution obtenue.

T. Pottier [Pottier 2010], plus tard, a modifié la formulation de l'approche du résidu en écart absolu pondéré. Il a proposé une formulation couplée déplacement et effort, tout en remplaçant l'expression des erreurs expérimentales par le maximum de la mesure expérimentale. La nouvelle expression s'écrit :

$$r_i(m) = \left[\sum_{i,j,k=1}^{n_t, n_e} \left[\left(\frac{u_{x,jk}^{EF}(m) - u_{x,jk}^{exp}}{\max_{j,k}(u_x^{exp})} \right)^2 + \left(\frac{u_{y,jk}^{EF}(m) - u_{y,jk}^{exp}}{\max_{j,k}(u_y^{exp})} \right)^2 + n \left(\frac{F_j^{EF}(m) - F_j^{exp}}{\max_j(F^{exp})} \right)^2 \right] \right]_i^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation III.18}$$

Avec n_t le nombre de pas de temps et n_e le nombre d'essais.

L'avantage de cette formulation est qu'elle permet de s'affranchir des difficultés liées à la résolution lorsque les entités au dénominateur (déplacement ou forces) sont nulles.

L'expression de la fonction objectif dans cette thèse n'est pas directement construite sur les résidus de déplacement mais sur les résidus en pixels résultant de la différence entre images expérimentales et images théoriques déformées.

Le choix de la fonction objectif dans ces travaux de thèse s'est donc basé sur la formulation proposée par *T. Pottier* [Pottier 2010]. Mais le couplage avec les efforts n'a pas été pris en compte. Cette formulation permet de s'affranchir des valeurs nulles de certains pixels. Le vecteur résidu est donc formulé sur la somme du carré de la différence en niveaux de gris entre images expérimentales déformées et images de références déformées normées avec la plus grande valeur du pixel de l'image expérimentale, ceci permet d'obtenir une fonction objectif plus petite. Il est donné par :

$$r_i(m) = \sqrt{\sum_{pixel} \left[\frac{Im_i^{exp} - Im_i^{th}}{\max(Im_i^{exp})} \right]^2} \quad \text{Équation III.19}$$

Avec Im^{th} l'image de référence déformée numériquement et Im^{exp} l'image expérimentale déformée.

L'Équation III.15 de la fonction objectif prend ainsi la nouvelle forme :

$$\varphi(m) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[\sqrt{\sum_{pixel} \left[\frac{Im_i^{exp} - Im_i^{th}}{\max(Im_i^{exp})} \right]^2} \right]^2 \quad \text{Équation III.20}$$

Pour que certains paramètres gardent leur signification physique, il est important de définir leur domaine de validité. Comme exemple, le module d'Young ne doit pas être négatif. De même le coefficient de Poisson doit être à la fois inférieur à -1 et inférieur à 0,5. Pour intégrer les contraintes dans la formulation de la fonction objectif, *Schnur et al.* [[Schnur 1992](#)] modifient ainsi la forme de cette dernière en ajoutant un terme supplémentaire de pénalité qui est fonction des contraintes. La nouvelle expression de la fonction objectif est donnée par :

$$\varphi^*(m) = \varphi(m) + \sum_{j=1}^q \zeta_j(m) = \varphi(m) + \sum_{j=1}^q \frac{\omega_j}{c_j(m)} \quad \text{Équation III.21}$$

Où $\zeta_j(m)$ est la fonction barrière proposée par *C. Carroll* [[Carroll 1961](#)], ω_j les poids non négatifs, q le nombre de contraintes et $c_j(m)$ les fonctions contraintes telles que $c_j(m) \geq 0$.

○ Optimisation de la fonction objectif

Dans le cas de DigImCo.v1, l'optimisation de la fonction objectif est réalisée grâce à la fonction *lsqnonlin* définie sous le logiciel Matlab. Cette fonction code la méthode de Gauss-Newton pour l'optimisation multidimensionnelle sans contrainte. Elle est dédiée aux problèmes d'identification paramétrique puisque la fonction objectif doit s'exprimer sous la forme de termes élevés au carré ; chaque terme représentant la différence entre une valeur donnée et une valeur calculée par un modèle. Lorsque le champ de déplacement est calculé par une fonction analytique, les résultats d'identification sont cohérents. Par contre lorsque la fonction analytique est remplacée par un modèle éléments finis, cette routine ne permet pas d'obtenir des résultats cohérents. De plus, sa convergence n'est pas toujours assurée.

Il a été décidé d'implémenter la méthode de Levenberg-Marquardt [[Levenberg 1944](#)], [[Marquardt 1963](#)] afin de maîtriser l'ensemble du processus d'identification.

La méthode LM est une méthode de type gradient qui permet de déterminer des paramètres en combinant la méthode de Gauss-Newton et celle de descente. C'est une méthode itérative dont le principe consiste, à partir d'une estimation initiale de paramètre m_0 , de calculer sa variation dm et de lui apporter une correction jusqu'à ce que la fonction objectif soit la plus faible possible ($m^{k+1} = m^k + \beta^k dm^k$) :

$$\begin{cases} \beta^k = \frac{\text{argmin}[\varphi^*(m^{k+1})] - m^{k+1}}{dm^{k+1}} \\ m^{k+1} = m^k + \beta^k dm^k \end{cases} \quad \text{Équation III.22}$$

Où k est le nombre d'itérations, β le paramètre de descente.

Le principe de l'algorithme de Levenberg Marquardt est illustré sur la Figure III.11.

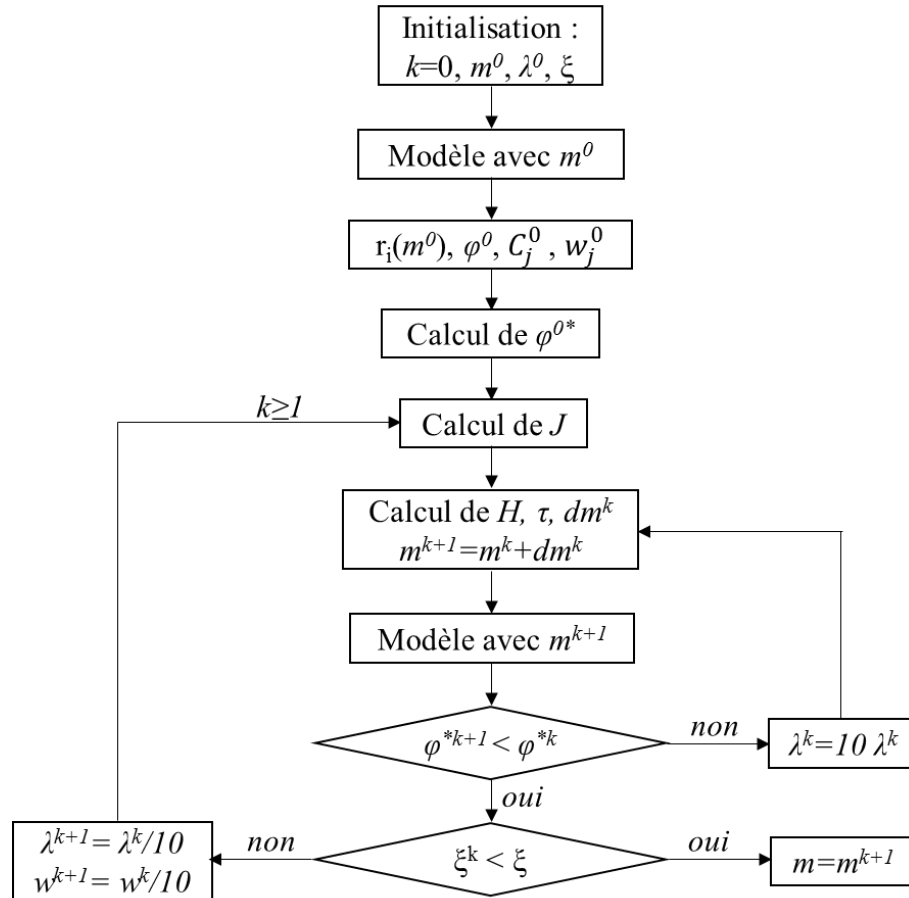


Figure III.11 : Principe de l'algorithme de Levenberg-Marquardt

Il est procédé de façon séquentielle comme suit :

- initialisation des paramètres initiaux m_0 du modèle ainsi que du paramètre λ de Levenberg-Marquardt et du coefficient du poids w_0 ,
- simulation numérique de l'essai de compression diamétrale en utilisant les paramètres m_0 . Les déplacements et coordonnées obtenus du modèle sont appliqués à l'image de référence expérimentale pour créer les images de référence déformées numériquement,
- à partir de ces images, le vecteur du résidu de corrélation r_i et la fonction objectif φ^0 sont calculés. Il en est de même pour le calcul des poids des fonctions de pénalité $w_j^{(0)}$ initiaux tels que $w_j^{(0)} = w_0 C_j^{(0)}$,
- la fonction de pénalité ζ_j^0 ainsi que la fonction objectif contrainte φ^{0*} sont ensuite évaluées,
- début d'itération : calcul de la matrice Jacobienne $\mathbf{J}$ comportant la dérivée première de la fonction objectif φ telle que :

$$J_{i\alpha} = \frac{\varphi(m)}{\partial m_\alpha} = \frac{\partial I m_i^{th}}{\partial m_\alpha} \quad i = 1, m ; \alpha = 1, n \quad \text{Équation III.23}$$

- Le calcul du pas d'itération ou correction dm à l'itération k est calculé tel que :

$$\left(\mathbf{J}^{T^k} \mathbf{J}^k + \lambda^k \mathbf{I} + \mathbf{H}^k \right) dm^k = -\mathbf{J}^{T^k} \mathbf{r}^k + \boldsymbol{\tau}^k \quad \text{Équation III.24}$$

Où $\mathbf{I}$ est la matrice identité, $\mathbf{H}$ et $\boldsymbol{\tau}$, respectivement la matrice des dérivées secondes et le vecteur des dérivées premières de la fonction de pénalité à chaque itération k .

Les éléments de $\mathbf{H}$ et $\boldsymbol{\tau}$ sont donnés respectivement en (Équation III.25, Équation III.26) par :

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{j=1}^q \frac{\partial^2 \zeta_j}{\partial m_\alpha \partial m_\beta} \approx 2 \sum_{j=1}^q \frac{\partial w_j}{c_j^3} \left[\frac{\partial C_j}{\partial m_\alpha} \frac{\partial C_j}{\partial m_\beta} \right] \quad \alpha, \beta = 1, n \quad \text{Équation III.25}$$

$$\tau_{\alpha} = - \sum_{j=1}^q \frac{\partial \zeta_j}{\partial m_{\alpha}} = \sum_{j=1}^q \left(\frac{w_j}{c_j^2} \right) \left(\frac{\partial c_j}{\partial m_{\alpha}} \right) \quad \alpha = 1, q \quad \text{Équation III.26}$$

Ainsi, à chaque itération, le paramètre λ est calculé de façon à contrôler la direction et la valeur du pas dm . La nouvelle valeur de m est calculée à partir de l'Équation III.22.

- Vérification ensuite si $\varphi^*(m^k + dm^k) < \varphi^*(m^k)$.
 - ♣ Si ce n'est pas le cas, cela veut dire le paramètre s'écarte de la solution recherchée. Le paramètre λ est ainsi recalculé par $\lambda^{k+1} = 10 \lambda^k$, de même que le pas dm actualisé, afin de changer la direction de convergence.
 - ♣ Si c'est le cas, tant que le critère de convergence n'est pas vérifié, $k = k+1$, λ et w sont diminués par $\lambda^{k+1} = \lambda^k/10$, $w^{k+1} = w^k/10$ afin de permettre une convergence lente vers la solution, et la boucle d'itération actualisée à partir du calcul du Jacobien J et du pas dm .

III.2.2. Validation de DigImCo.v2

○ Validation de la routine d'identification sur des images d'essais virtuels

La validation de DigImCo.v2 est faite en deux étapes. D'abord sur des images théoriques créées à partir d'essais virtuels simulés. Cette étape permet de vérifier la stabilité et la fiabilité des résultats fournis par la routine en démarrant l'identification avec différents paramètres initiaux et aussi en faisant l'identification sur des images parfaites sans aucun bruit de mesure puis en ajoutant un bruit artificiel. Une fois cette étape passée, la validation est faite sur des images d'essais réels sur des matériaux dont les propriétés sont bien connues.

Création d'images théoriques parfaites

La création des images théoriques nécessite la mise en place d'essais virtuels. Pour ce faire, une simulation de l'essai de compression diamétrale a été réalisée avec le logiciel de calcul éléments finis Abaqus. Des hypothèses ont été formulées pour chaque domaine d'étude considéré. Comme exemple, dans le cas où les paramètres élastiques sont ceux recherchés, le modèle de la loi de comportement considéré est un modèle élastique linéaire. Dans le cas où ce sont les paramètres de fluage qui sont à identifier, l'hypothèse est construite sur une loi de fluage secondaire de type Norton [[Norton](#)]

1929]. Comme données d'entrée dans le modèle, des paramètres de référence sont utilisés comme propriétés du matériau. Il s'agit des propriétés élastiques comme le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν pour le modèle élastique ; l'exposant de contrainte n et le paramètre matériau A en plus des paramètres élastiques pour le modèle viscoélastique (fluage). Les paramètres de référence utilisés dans la simulation sont donnés dans le Tableau III.1.

Un script Matlab est utilisé pour créer l'image de référence en utilisant la fonction aléatoire *randn*. Le principe utilisé pour créer les images déformées est le même que celui développé précédemment dans la section III.1.5. La Figure III.12 montre le déroulement de la procédure de création des images.

Tableau III.1 : Paramètres de référence du modèle de l'essai virtuel

Paramètres élastiques		Paramètres de fluage	
E (MPa)	ν	A ($s^{-1}MPa^{-1}$)	n
91 234,5	0,26	$15,512 \cdot 10^{-12}$	1

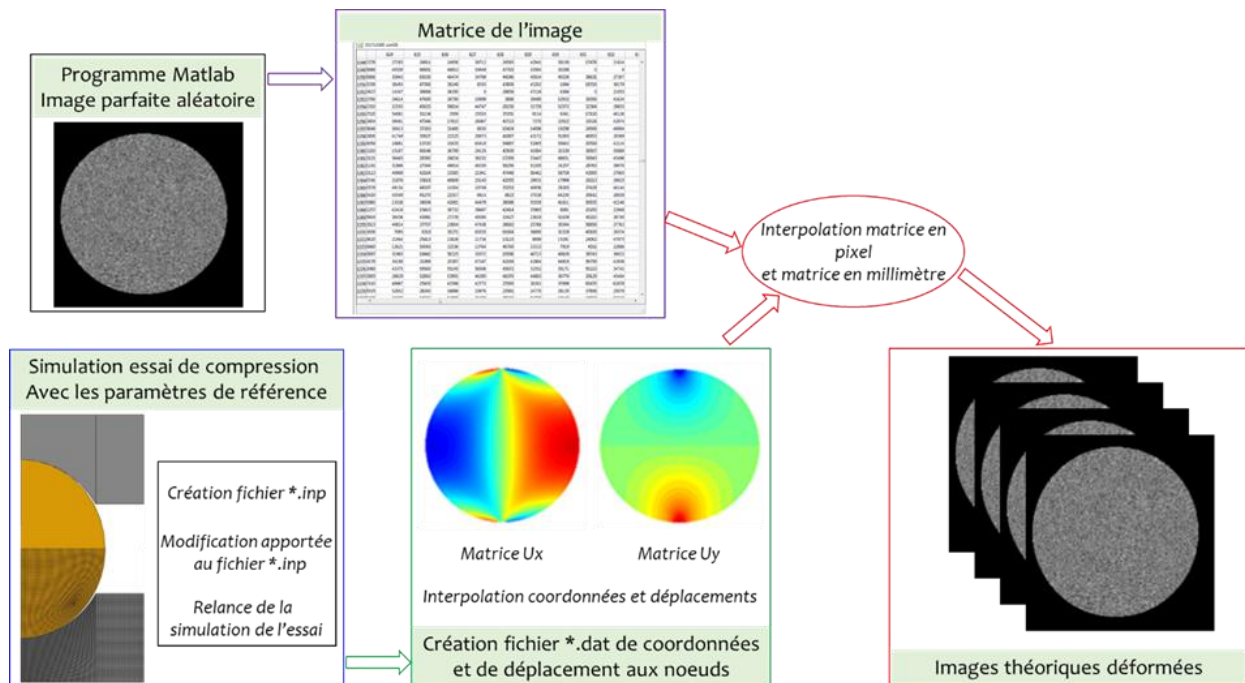


Figure III.12 : Procédure de création d'images théoriques

Après avoir obtenu les images théoriques, l'image aléatoire initiale est considérée comme l'image de référence obtenue à partir d'un essai réel et les images théoriques déformées comme images expérimentales déformées. Elles sont ensuite introduites dans la routine pour chercher à obtenir les paramètres mécaniques. L'algorithme de calcul reste identique à celui illustré par la Figure III.11. Après calcul, si les paramètres identifiés sont les mêmes que les paramètres de référence ou bien acceptables vis-à-vis de ces paramètres de référence, l'algorithme d'optimisation peut être considéré comme fiable et donc susceptible d'être utilisé pour l'identification des matériaux d'étude.

Création d'images théoriques bruitées

L'idée développée ici est de tenir compte du bruit de mesure dans les données réelles expérimentales. En effet, pendant la réalisation des essais, divers paramètres perturbent la mesure et doivent être pris en compte. Ces bruits sont de plusieurs ordres : bruit introduit par le capteur de la caméra, bruit lié aux perturbations électriques (flux optiques) ou mécaniques. Pour juger de l'influence de ces facteurs sur l'algorithme, les images créées ont été volontairement bruitées avec du bruit Gaussien. Le bruit Gaussien introduit a des variances de 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,25 caractéristiques de bruits d'amplitudes respectives de 1%, 5%, 10% et 25%.

Etapes de validation

La validation de l'algorithme d'optimisation dépend de l'influence de la taille des éléments du maillage, du nombre d'images sur lequel est réalisée l'identification, des paramètres initiaux (point de départ) utilisés, ainsi que du bruit. La prise en compte de tous ces paramètres à la fois est complexe, étant donné qu'ils sont interdépendants. Pour cette raison, pour l'étude de l'influence d'un paramètre (taille des éléments du maillage par exemple), les autres paramètres sont fixés. Le diagramme illustré sur la Figure III.13 résume comment les choix sont effectués.

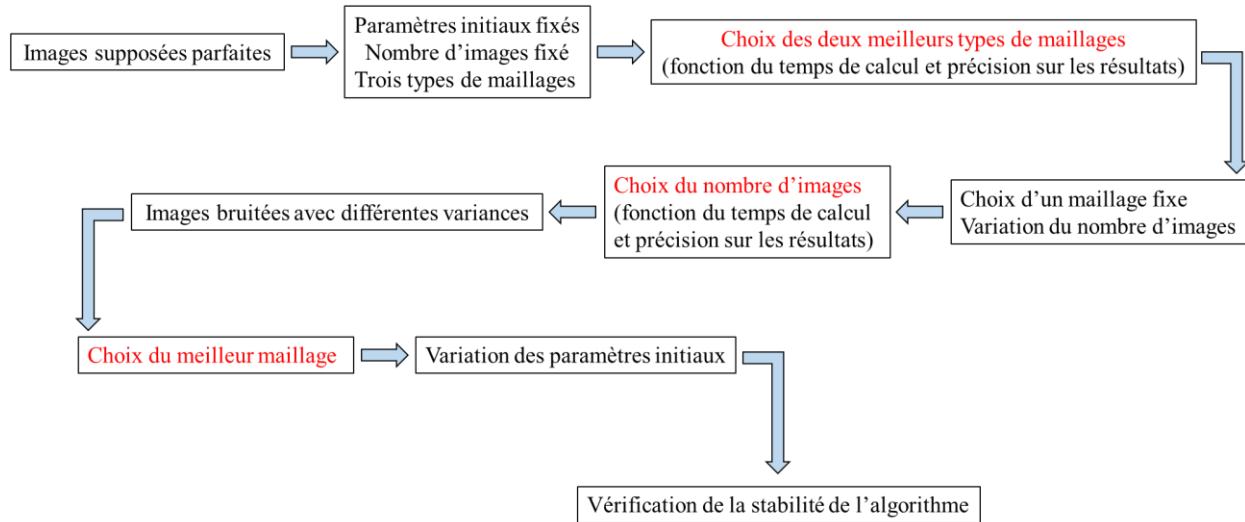


Figure III.13 : Diagramme du déroulement de la procédure de validation de l'algorithme de post-traitement

Influence du maillage

Pour choisir le type de maillage à utiliser, le modèle a été discrétisé avec trois tailles différentes d'éléments. Le premier cas correspond à un maillage grossier (maillage 1 avec 22 éléments au rayon), le second pour le cas de maillage intermédiaire (maillage 2 avec 44 éléments au rayon) et le dernier correspond pour le cas de maillage fin (maillage 3 avec 88 éléments au rayon) (Figure III.14).

Pour étudier l'influence du maillage sur les résultats d'identification, des images parfaites sont créées à partir des données issues de simulations numériques de l'essai, avec des paramètres connus et pour différents types de maillages. Ces images sont utilisées comme données d'entrée dans la routine de post-traitement. Les résultats après identification sont recueillis dans le Tableau III.2.

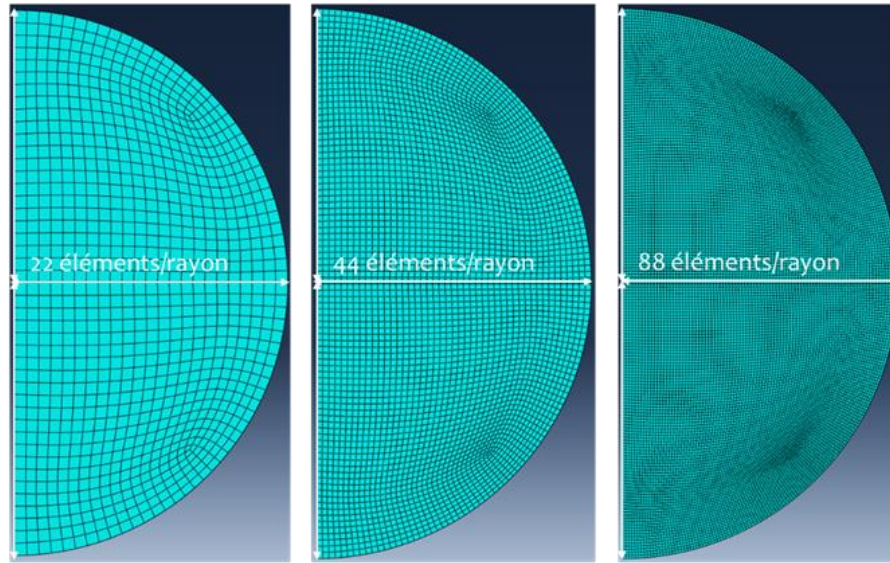


Figure III.14 : Modèles avec différents types de maillage

Tableau III.2 : Résultats d'identification avec différents maillages (cas élastique)

		Maillage 1	Maillage 2	Maillage 3
Identification	$E(MPa)$	91 309	91 309	91 309
	ν	0,259	0,257	0,257
Erreur relative (%)	ζ_E	0,08	0,08	0,07
	ζ_ν	0,38	1,15	1,15
Durée du calcul		1h03min	1h59min	4h26min

Le Tableau III.2 permet d'observer que la taille des éléments du maillage influence peu (voire pas) les résultats d'identification des propriétés élastiques. Toutefois, le type de maillage impacte la durée de l'identification. Cette durée est d'autant plus grande pour de petites tailles d'éléments. Les choix du maillage 1 et du maillage 2 sont plus bénéfiques en termes de gain de temps de calculs. Ainsi, pour la suite de l'étude concernant l'identification de propriétés viscoélastiques, seuls ces deux types de maillages seront utilisés.

Les résultats d'identification des paramètres viscoélastiques résumés dans le Tableau III.3 montrent aussi que les maillages n'ont pas vraiment d'influence sur ces paramètres viscoélastiques. Cette étude concerne le cas pour des images parfaites. Il

va falloir cependant vérifier si c'en est de même pour des images bruitées. Il a été décidé de continuer les identifications toujours sur les deux types pour juger la stabilité des résultats en fonction du bruit.

Tableau III.3 : Résultats d'identification avec les maillages 1 & 2 (cas viscoélastique)

		Maillage 1	Maillage 2
Identification	$E(MPa)$	91 236,1	91 236,1
	ν	0,258	0,258
	A	$1,56 \cdot 10^{-11}$	$1,56 \cdot 10^{-11}$
	n	1	1
Erreur relative (%)	ξ_E	0,002	0,002
	ξ_ν	0,77	0,77
	ξ_A	0,57	0,57
	ξ_n	0,08	0,08
Durée du calcul		1h03min	1h59min

Choix du nombre d'images

Le choix du nombre d'images est important pour deux raisons. La première concerne la durée de calcul durant les étapes d'identification. La seconde raison concerne l'état de déformation des échantillons. En effet, l'image déformée doit être prise par rapport à l'image considérée comme image de référence, de façon à ce que ces deux images ne soient pas identiques. Autrement dit, il faut qu'il y ait une différence entre les deux images. Ainsi, pour définir le choix du nombre d'images à post-traiter pour tous les essais, une étude de l'influence du nombre d'images sur les paramètres obtenus a été réalisée. Pour cela, pour une même durée d'essai, différentes étapes de calcul sont construites. Ce qui a permis de créer des lots de trois, six, seize, trente et trente-sept images déformées. L'identification est réalisée sur ces lots d'images.

La première identification est réalisée sur des images parfaites en faisant varier le nombre d'images. Les résultats d'identification des paramètres d'élasticité et de fluage sont tracés dans sur les Figure III.15 et Figure III.16.

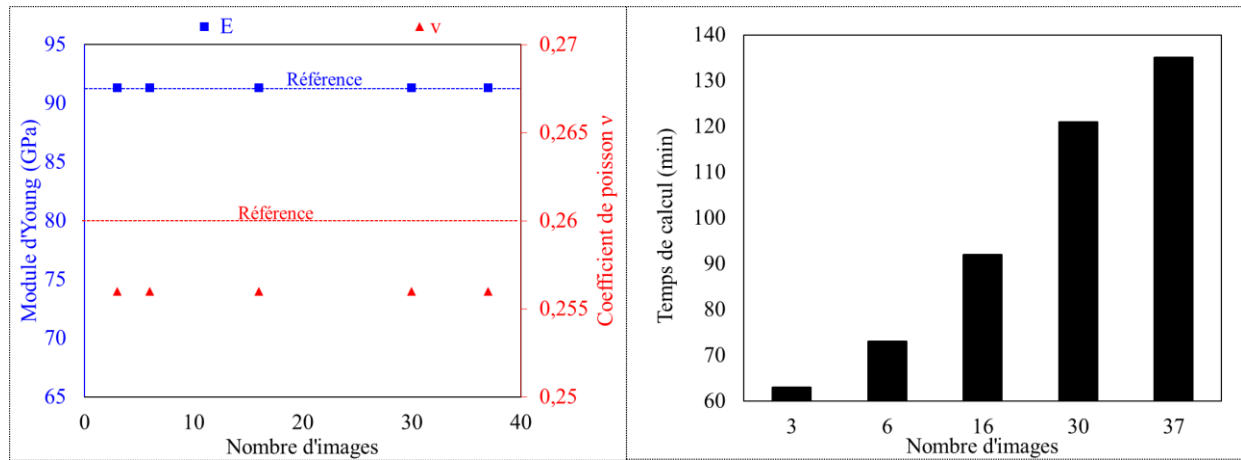


Figure III.15 : Propriétés d'élasticité et temps de calcul en fonction du nombre d'images

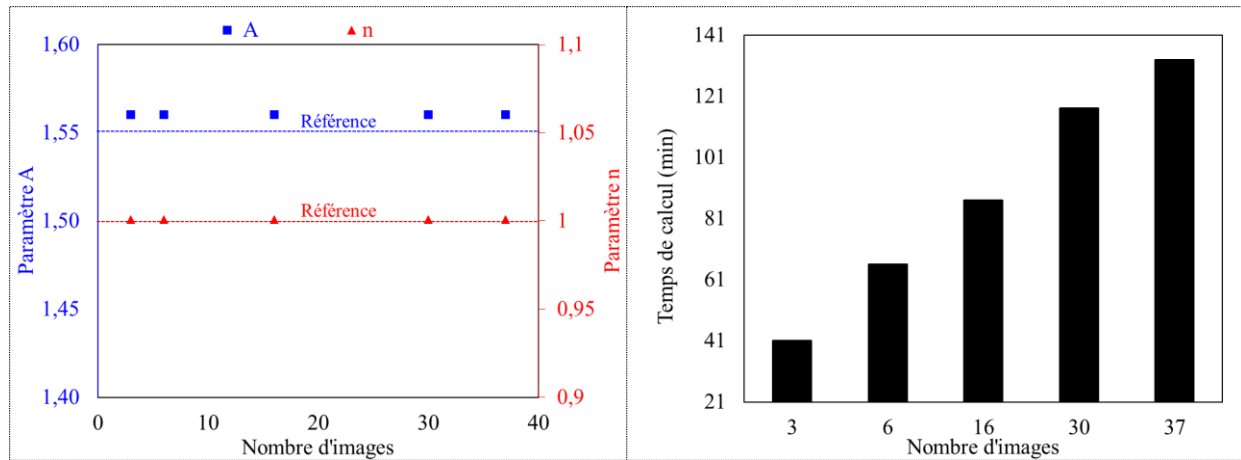


Figure III.16 : Propriétés de fluage et temps de calcul en fonction du nombre d'images

Logiquement, plus il y a d'images, plus le temps de post-traitement est long. Le code n'est pas optimisé du point de vue du temps de calcul. Mais, compte tenu des moyens de calcul (CaSciModOT¹) dont on dispose, cette phase a volontairement été mise de côté. Sur les Figure III.16 et Figure III.17, des résultats identiques sont obtenus

¹ CaSciModOT : Calcul Scientifique et Modélisation Orléans Tours

indépendamment du nombre d'images. Ce qui confirme la faible influence du nombre d'images sur les résultats d'identification. Les erreurs relatives faibles obtenues sur chaque paramètre (0,08% sur le module d'Young E , 1,54% sur le coefficient de Poisson ν , 0,59% sur le paramètre matériau A et 0,09% sur l'exposant de contrainte n), valident la fiabilité de l'algorithme.

La même procédure a été réalisée sur des images bruitées volontairement. Le nombre d'images a donc été fixé pour étudier l'influence du bruit sur l'algorithme. Le bon compromis choisi pour ces études porte sur six images. Les résultats sont illustrés sur la Figure III.17.

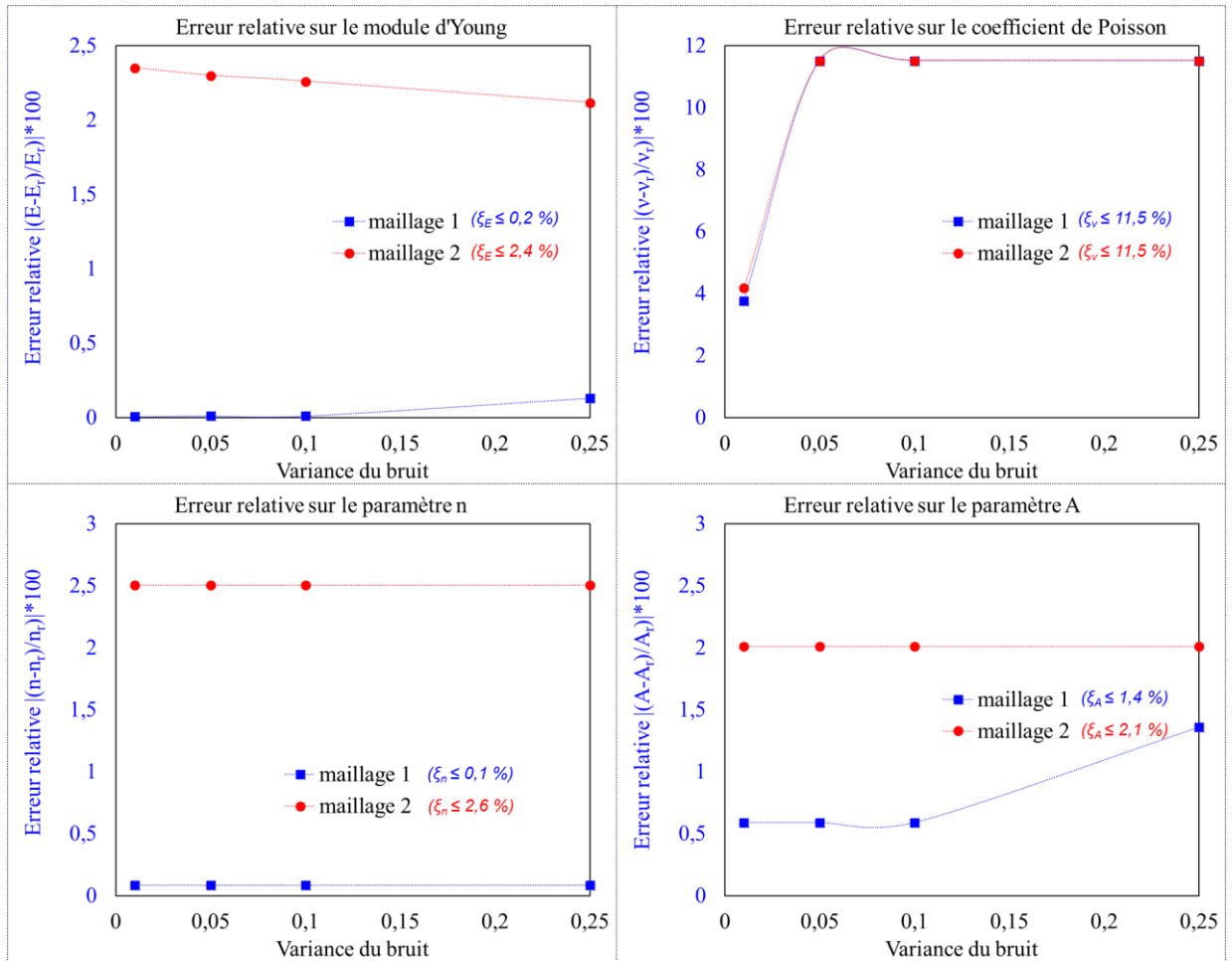


Figure III.17 : Erreur relative sur les propriétés viscoélastiques en fonction du bruit de mesure

L'erreur relative sur le module d'Young pour les deux types de maillages, peu importe la variance du bruit, est inférieure à 2,4%. Cette erreur augmente pourtant légèrement avec le bruit dans le cas du maillage 1 mais diminue avec le bruit pour le maillage 2. Toutefois, elle est d'autant meilleure avec le maillage 1 (0,2%) qu'avec le maillage 2 (2,4%). Ceci veut dire que lorsque le bruit de mesure est important, le maillage 1 est mieux adapté pour identifier le module d'Young. Toutefois, le maillage 2 reste acceptable vu la valeur de l'erreur relative maximale ($< 2,4\%$) obtenue sur les propriétés.

Concernant les résultats sur le coefficient de Poisson, l'erreur augmente avec le bruit avant de rester constante. Elle est inférieure à 4,5% pour les deux maillages avec la variance 0,01, mais assez élevée pour une variance de 0,25 (11,5%). Par conséquent, les résultats sur le coefficient de Poisson restent moins précis avec l'algorithme lorsque le bruit devient important, et ceci quelle que soit la taille des éléments du maillage.

Les erreurs relatives sur l'exposant de contrainte n et le paramètre matériau A conduisent à deux conclusions. La première c'est que les résultats obtenus en utilisant le maillage 1 sont meilleurs que ceux obtenus avec le maillage 2 ($\xi_{n1} < 0,1\%$ et $\xi_{A1} < 1,4\%$ contre $\xi_{n2} < 2,6\%$ et $\xi_{A2} < 2,1\%$). La seconde est que ces erreurs de mesure n'influencent pas l'exposant de la contrainte n pour les deux types de maillages, mais ont une légère influence sur le paramètre A uniquement sur le maillage 1, bien que cette dernière soit acceptable vis à vis de la valeur de l'erreur ($\xi_{A1} < 1,4\%$). Pour conclure, ces deux types de maillages se valent en terme de sensibilité aux bruits de mesure. Dans la suite de ces travaux de thèse, il a été décidé pour la suite de ces travaux d'utiliser, pour la simulation numérique de modèles, le maillage 1.

Pour finir, l'identification est réalisée en fixant la variance du bruit à 25% (cas défavorable) avec des modèles créés en utilisant le maillage 1. Différents paramètres initiaux sont utilisés durant les étapes de calcul. La Figure III.18 résume les résultats obtenus pour les paramètres du modèle viscoélastique utilisé.

Les résultats montrent une légère influence des paramètres initiaux sur les propriétés identifiées. Cette influence est plus flagrante sur le coefficient de Poisson que sur les autres propriétés. Toutefois, les erreurs relatives sont acceptables. La routine peut donc être utilisée, même si des améliorations devront être apportées pour réduire au maximum les erreurs relatives. Dans certaines identifications, le coefficient de Poisson a été fixé, étant donné sa faible influence sur les résultats d'identification.

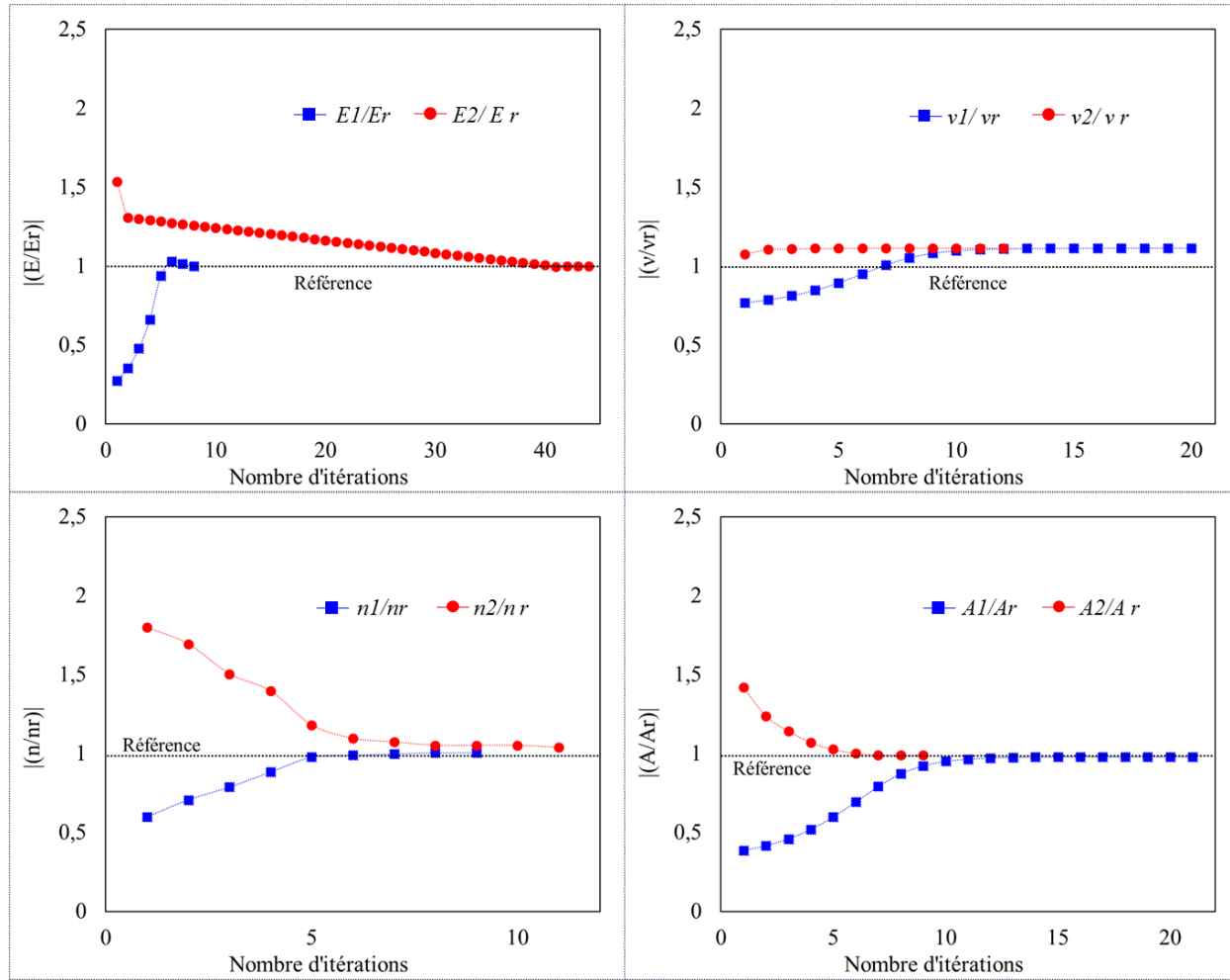


Figure III.18 : Propriétés fonction des paramètres initiaux

Conclusion

Le couplage de la méthode CIN avec les méthodes inverses permet d'identifier les propriétés des matériaux. Cette identification peut s'effectuer en deux étapes en déterminant d'abord les champs cinématiques, avant de remonter aux propriétés matériaux, ou en intégrant directement ces propriétés dans un modèle à résolution itérative (approche intégrée). La première approche semble meilleure quant à son application pour l'identification dans le domaine élastique. La seconde approche, plus générale et complète, est lourde en termes de temps de calcul mais présente tout de même des bilans intéressants en terme de moyens d'analyse dans le domaine autre que le domaine linéaire. Par ailleurs, lorsque les déformations sont très faibles ($< 10^{-5}$), certaines de ces méthodes sont limitées, d'où l'idée de proposer un autre moyen de post-traitement basé sur les méthodes existantes. Ceci a conduit au premier développement de moyen de post-traitement maison : DigImCo.v1. Toutefois, l'absence d'expression analytique du champ de déplacement pour les essais brésiliens dans le domaine non linéaire a conduit au développement de DigImCo.v2. L'algorithme implémenté dans DigImCo.v2 pour l'optimisation de la fonction objectif est construit sur la base de celui de Levenberg-Marquardt. Des modifications ont été apportées à l'algorithme de base afin d'optimiser l'ensemble des paramètres. La validation de la routine d'identification a été réalisée sur les images issues d'essais virtuels.

Pour finir, la routine nécessite néanmoins certaines améliorations pour réduire les erreurs relatives importantes obtenues sur certains paramètres comme le coefficient de Poisson lorsque le bruit de mesure devient important. Il serait intéressant d'optimiser la procédure afin de réduire le temps de post-traitement relativement long (jusqu'à 6h de temps). Il est également souhaitable de valider les moyens de mesure sur des cas réels d'essais.

IV. Chapitre 4. Campagne expérimentale, résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le déroulement de la campagne expérimentale ainsi que l'application de la routine de post-traitement pour la caractérisation mécanique des éprouvettes de ferrites de lanthane. Mais avant tout, une pré-campagne serait effectuée pour valider l'ensemble du protocole expérimental et numérique développé et présenté dans les deux derniers chapitres précédents.

Pour ce qui concerne le déroulement de la campagne expérimentale, une série d'essais anisothermes visant à atteindre 1200°C ainsi qu'une campagne d'essais de compression diamétrale cyclique préliminaires ont été effectuées. Les résultats et conclusions de ces séries d'essais ont permis de définir les paramètres qui conditionnent le bon déroulement des essais de fluage isotherme. Les différents essais (essais cycliques et de fluage) sont ensuite présentés et discutés. Les influences des conditions opératoires telles que la température et l'atmosphère sur les propriétés mécaniques du matériau seront ensuite discutées.

IV.1. Campagne de validation

IV.1.1. Validation sur de l'alumine

Afin de valider les moyens de mesure, des essais à température ambiante, à 900°C sous air et sous atmosphères sont réalisés sur de l'alumine. L'objectif est de vérifier la prise d'images et de s'assurer que la qualité des images dans les conditions opératoires permet l'identification des propriétés mécaniques.

○ Réalisation des essais

A température ambiante tout comme à 900°C, l'essai de compression diamétrale réalisé n'a pas été conduit jusqu'à la rupture des échantillons étant donné la nature du matériau. Les échantillons en question sont des pastilles d'alumine de dimensions moyennes de 29 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Les supports sont également en alumine avec des rayons de courbure épousant la forme de l'échantillon. Pour l'essai réalisé sous azote, le principe est montré à la Figure IV.1 : une pré-charge de 60 N est imposée pour maintenir l'échantillon pendant la phase de montée en température de l'ambiante jusqu'à celle de réalisation de l'essai à 900°C. A cette température, le circuit de gaz est ouvert jusqu'à ce que le matériau soit en équilibre et qu'il y ait stabilisation de la pression partielle d'oxygène dans le four. Une fois cette stabilisation atteinte, les

réglages caméra sont effectués et toute juste après l'essai est démarré. Les images sont prises avec une fréquence d'une image par seconde. Pour ce qui est de la mise en œuvre, il faut au moins quatorze heures pour réaliser l'essai sous air et au moins vingt heures pour un essai sous argon, temps de montage du four et essai compris.

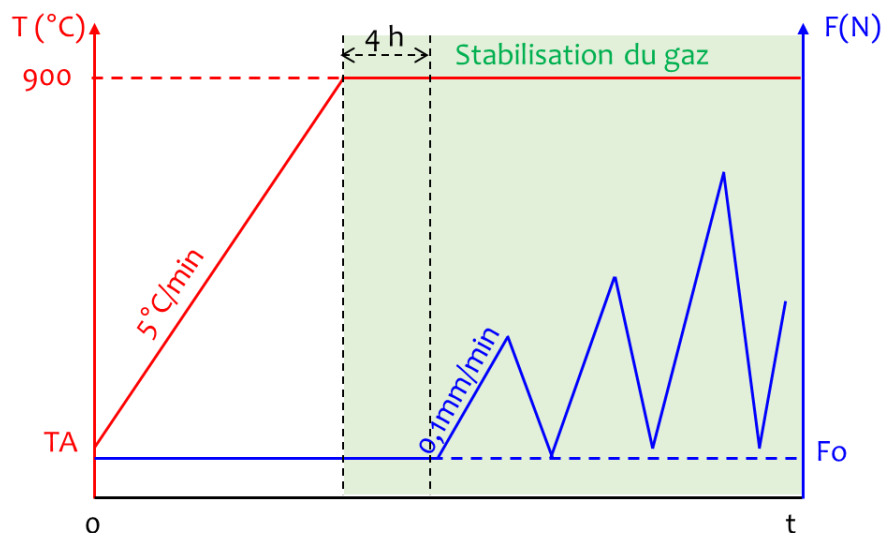


Figure IV.1 : Représentation schématique de la réalisation de l'essai sous azote

○ Post-traitement essais

La Figure IV.2-a illustre un exemple de courbe brute de l'essai sous azote. C'est une courbe charge-déplacement. Or pour le post-traitement des essais, les données à exploiter sont les images, les instants d'acquisition ainsi que la force appliquée à l'instant de prise d'image. Pour ces raisons, il est rapporté sur la Figure IV.2-b la courbe reliant force et temps.

L'identification est ainsi réalisée sur la partie linéaire (en rouge pointillé encadré sur la Figure IV.2-b) de la courbe charge décharge des essais. La zone de décharge est sélectionnée étant donné qu'en décharge l'effet mesuré est moins influencé par les éléments du système [de Bilbao 2010]. Les résultats des post-traitements sont donnés dans le Tableau IV.1

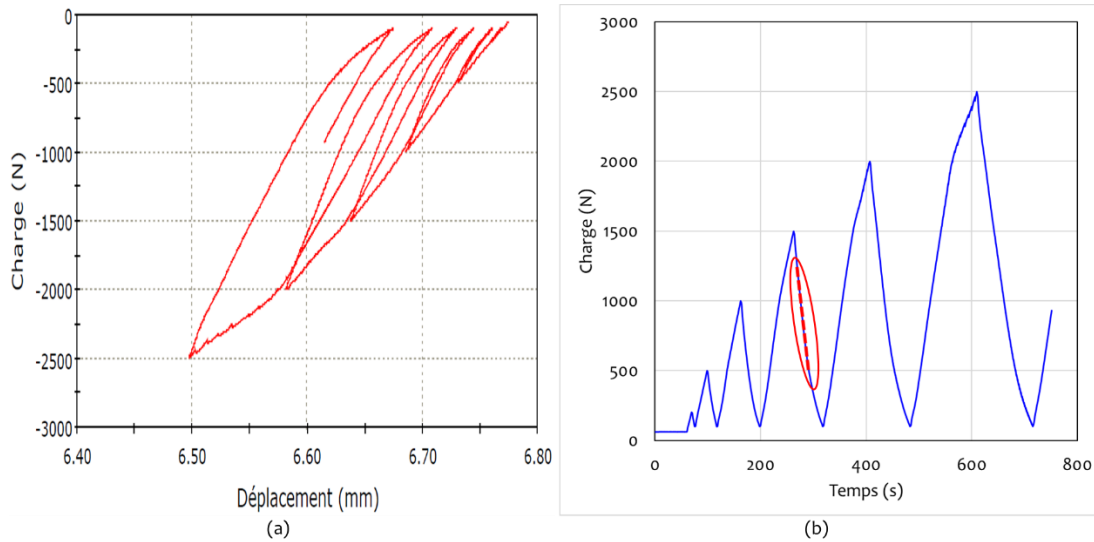


Figure IV.2 : (a) Charge en fonction du déplacement, (b) charge en fonction du temps de l'essai de compression diamétrale cyclique sur l'alumine

Tableau IV.1 : Résultats de l'identification sur l'alumine

	Paramètres identifiés			[Ceramaret 2016]	
	T.A	900°C (Air)	900°C (N ₂)	(96%)	(99,7%)
Module d'Young (GPa)	373	358	351	350	400
Coefficient de Poisson	0,3	0,3	0,3	0,23	0,23

Les propriétés de l'alumine sont stables dans cette gamme de température et de pression partielle d'oxygène. Ne connaissant pas la référence exacte de cette alumine, il peut être considéré qu'à température ambiante, la valeur de 373 GPa est acceptable au vue des valeurs de la littérature.

Si les résultats d'identification à température ambiante sont pris comme référence, alors l'erreur relative obtenue sur les résultats à 900°C sous air est de 4,02%. Elle est inférieure à 5%. Il peut être conclu que l'influence de la température sur la chaîne de mesure est acceptable.

En prenant cette fois-ci les résultats d'identification à 900°C sous air comme référence, l'erreur relative est de 1,95% pour les résultats sous azote. Par conséquent, l'influence induite par le flux de gaz est inférieure à 2%, donc négligeable. Cependant,

il faudrait plus d'essais et de mesures sur des matériaux bien documentés pour confirmer avec certitude ces résultats. Néanmoins, la qualité des d'images, en vue de l'identification, est validée à 900°C sous gaz (l'azote ici).

IV.1.2. Validation sur de la bauxite

Pour valider l'ensemble des protocoles numérique et expérimental sur des essais de longue durée, un essai de fluage a été réalisé sur une éprouvette de bauxite de forme cylindrique de 50 mm de diamètre et de 23 mm d'épaisseur. Le choix de la bauxite vient du fait qu'elle présentait une déformation en fluage plus importante que les matériaux pérovskites. De plus, des données de fluage sont disponibles sur ce matériau dans la littérature, dont l'on peut se référer pour comparer les résultats identifiés par la routine développée.

L'essai sur la bauxite a été réalisée sous air et sous une température de 1000°C. Une precharge de 10 N est appliquée pour maintenir l'échantillon pendant la phase de chauffe jusqu'à 1000°C et un effort de fluage de 1000 N est appliqué. L'essai a duré une semaine. La Figure IV.3 illustre le principe de réalisation de l'essai.

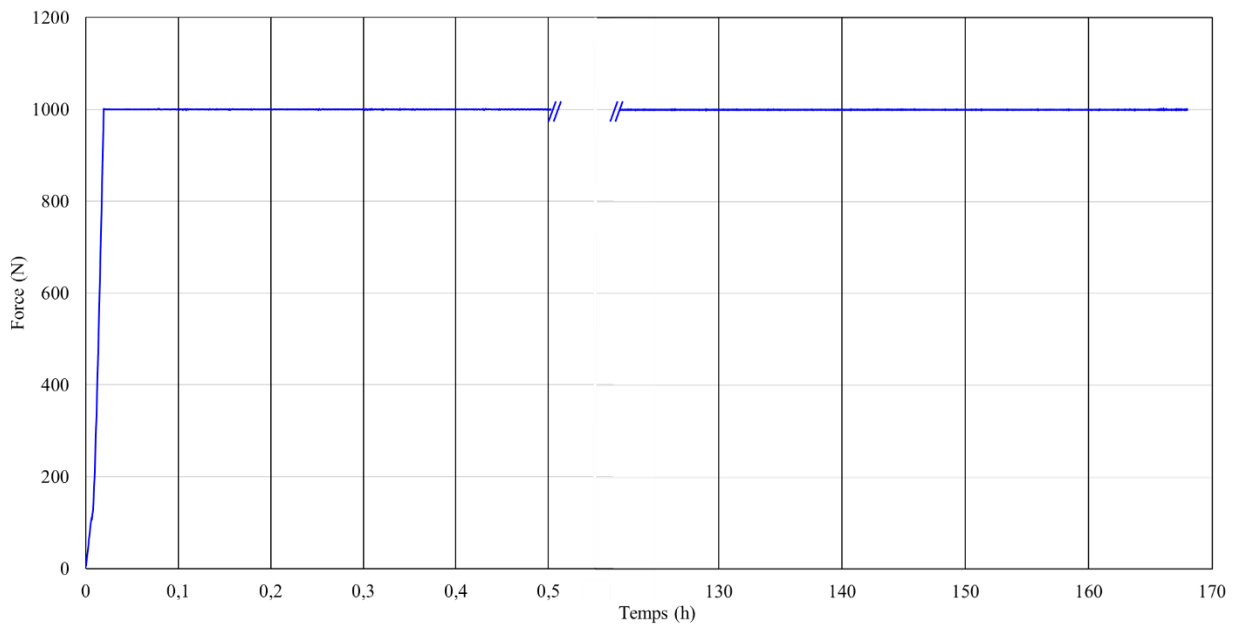


Figure IV.3 : Essai du fluage sous air sur une éprouvette de bauxite

Pour simuler l'essai, la loi de fluage utilisée dans le modèle éléments finis est une loi de type Norton. Vues les dimensions de l'échantillon, le modèle est construit en trois dimensions. Les données recherchées à partir de la simulation sont les champs de déplacements et les coordonnées au nœuds. Elles sont extraites à la surface observée de l'échantillon. La Figure IV.4 illustre la réalisation expérimentale et le modèle numérique construit.

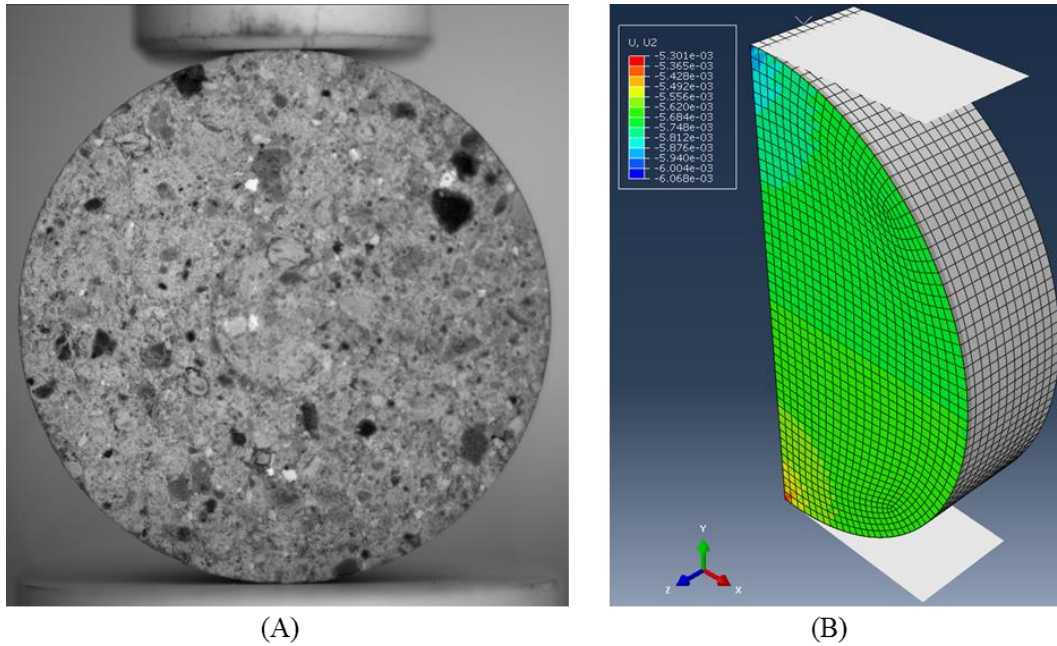


Figure IV.4 : (A) Echantillon de bauxite sous précharge (B) Modèle 3D de l'essai

Les résultats du post-traitement de l'essai sont résumés dans le Tableau IV.2. Dans ce même tableau, sont donnés les valeurs référence connues de ce matériau.

Tableau IV.2 : Résultat de l'essai sur la bauxite

Paramètres identifiés	Types d'essais		
	Compression diamétrale	Compression simple	Flexion 3 points
E (MPa)	10 127,3	6 500	15 000
K (MPa.s ^{1/n})	68,62	560	60
n	1,8	2,7	2,8
Références	Cette étude	Bauxite B85PCU, [Blond 2003]	

Il faut noter que les essais réalisés sur les éprouvettes de bauxite qui ont permis d'obtenir les valeurs de référence sont : l'essai de compression simple et l'essai de flexion. Pour les essais de compression simple, les éprouvettes de B85PCU sont des cylindres de 25 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. Par contre, pour les essais de flexion trois points, les éprouvettes sont des parallélépipèdes de section carrée de 25 mm de côté et de longueur de 150 mm. Le modèle de comportement utilisé pour l'identification des paramètres est un modèle élasto-visco-plastique dissymétrique.

A travers le Tableau IV.2, il peut être remarqué que les résultats d'identification obtenus sur la bauxite à partir de l'essai de compression diamétrale diffèrent de ceux obtenus sur du B85PCU dans la littérature [Blond 2003], même si la valeur obtenue sur le paramètre K dans cette étude est proche de celle obtenue pour le cas de l'essai de flexion. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que la loi de comportement considérée pour ces deux cas d'étude n'est pas la même que pour notre cas d'étude.

La conclusion sur l'essai de fluage réalisé, montre que l'ensemble des protocoles permet toute de même à identifier les propriétés matériaux. Cette conclusion serait un peu plus pertinente, si nous postulons pour une même loi de comportement dans la routine développée. Ce point n'a pas été traité dans cette étude puisqu'il est complexe à réaliser. En effet, pour le faire, il va falloir réaliser l'identification en deux temps. Un premier temps, où il faut rechercher les parties de l'échantillon qui sont sollicitées en traction afin d'identifier les paramètres correspondant, puis dans un second temps où il faut rechercher cette fois-ci, les parties où l'échantillon est sollicité en compression pure.

IV.2. Essai de fluage anisotherme

La nécessité d'avoir une bonne reproductibilité impose la définition d'un protocole d'essai précis. Pour l'essai de compression diamétrale, le seul besoin porte sur la définition de la précharge pour maintenir l'échantillon avant démarrage de l'étape de compression. Il n'est pas nécessaire de définir l'effort maximal à atteindre puisque l'essai est conduit jusqu'à la rupture de l'échantillon. Par contre, pour les essais de fluage, en plus de la précharge qui est nécessaire pour maintenir l'échantillon lors de la montée en température et de l'installation de la pression partielle d'oxygène, il est important de connaître l'effort de fluage à appliquer afin d'éviter toute rupture précoce pour ainsi garantir une durée d'essai correcte. En plus de tous ces points, il est important de vérifier la tenue des mouchetis au cours du temps, sous température et sous atmosphères, pour valider qu'il n'y a pas de perte de contraste durant les essais.

Pour cela, un ensemble d'essais de fluage anisotherme est réalisé (trois au total). L'essai anisotherme permet également de connaître la température à partir de laquelle le

matériau présente des signes de début de fluage. Le diagramme de chargement du fluage anisotherme est illustré sur la Figure IV.5.

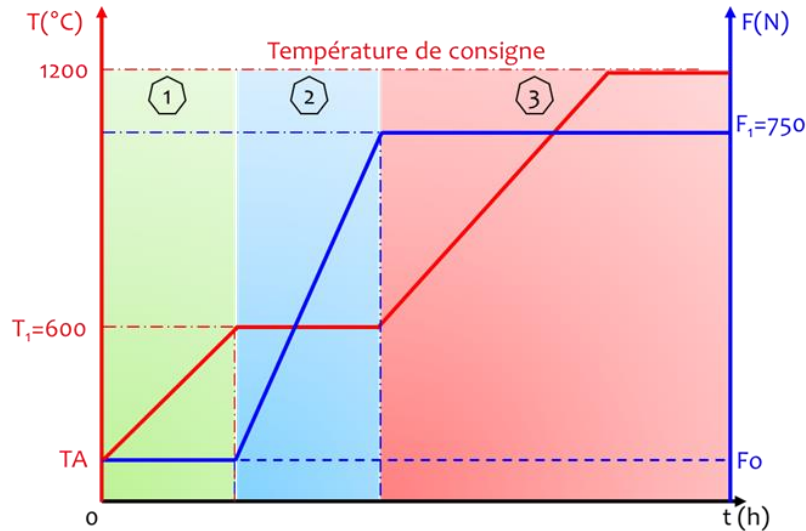


Figure IV.5 : Cycle de chargement et cycle thermique de l'essai de fluage anisotherme

Le diagramme présente trois phases :

- La phase 1 où l'échantillon sous précharge subit une rampe de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre 600°C . Le système de régulation du four est programmé pour garder cette température une fois qu'elle est atteinte.
- La phase 2 où un chargement mécanique est appliqué sur l'échantillon via le déplacement de la traverse supérieure de la machine avec une vitesse de chargement de $0,1\text{ mm}/\text{min}$ pour augmenter l'effort de chargement jusqu'à atteindre celui défini (F_1) pour la réalisation de l'essai. La température est maintenue à 600°C .

Le choix de l'effort de fluage à appliquer F_1 est basé sur les valeurs des forces à rupture obtenues lors des essais précédents. Cette valeur est proche du deux tiers de l'effort de rupture à 900°C pour la composition LSFG5573 (Figure I.13), soit un effort F_1 de 750N .

- A la phase 3, la machine d'essai est asservie en force pour maintenir l'effort constant. Une seconde montée en température avec une rampe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ est appliquée pour atteindre 1200°C .

Les trois essais de fluage anisotherme ont été réalisés sur les échantillons de membrane pérovskite du lot (2). Ces essais ont permis de confirmer la tenue en température des mouchetis. Toutefois, la durée courte des essais (environ 8 heures hors le temps de mise en position de l'échantillon) n'a pas permis d'observer de déformation en fluage. Un autre point qu'il faut souligner concerne le fait qu'aucun de ces essais n'a été conduit jusqu'au bout pour atteindre les 1200°C. En effet, des ruptures prématurées pour des températures un peu au-dessus de 900°C sont observées sur deux échantillons et une rupture à 1060°C sur le troisième échantillon. L'origine de ces ruptures précoces des échantillons au-dessus de 900°C est difficile à expliquer. Mais en se référant aux résultats des Figure I.13 et Figure I.14 sur les éprouvettes de composition *LSFG5573*, il est remarqué que les modules d'Young à 900°C sont inférieurs aux modules à température ambiante. En suivant la logique sur les conclusions précédentes, plusieurs hypothèses peuvent être formulées. La toute première consiste à rattacher les ruptures précoces à la chute de la contrainte à rupture des échantillons au-dessus de 900 C. Cependant, aucun essai mécanique au-dessus de 900 C n'a été réalisé jusqu'à présent sur ces matériaux. Il est donc difficile d'infirmer ou de valider cette hypothèse. Il serait intéressant de vérifier les faciès de rupture des membranes qui donneraient plus d'informations sur l'origine des ruptures, mais malheureusement après la rupture des échantillons, les cales utilisées pour le chargement tombent sur ces derniers pour les briser en plusieurs morceaux. La seconde hypothèse consiste à supposer un changement de microstructure ou de phase à 900°C. Enfin, une dernière hypothèse consiste à lier les ruptures à la dérive de température pendant le frittage des membranes.

Les observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées par C. Gazeau [Gazeau 2015-b] sur du *LSFG5573* permettent d'apporter quelques éléments de réflexion quant à l'évolution de la microstructure. Ces observations ont révélé la présence de macropores qui sont générés lors de la fabrication du matériau (Figure IV.6). Des analyses complémentaires par spectrométrie à rayons X (EDS) (Figure IV.7) mettent également en évidence la présence de différentes phases secondaires dans ces matériaux.

L'hypothèse d'un changement de phase n'est donc pas à écarter. Cependant, devant la répétabilité du phénomène, devant le manque de temps et considérant la température de l'application envisagée (700 – 900°C), il a été décidé de ne pas aller plus loin sur cette question et de baisser la température maximale des essais au départ prévue à 1000°C, à la température de 900°C. Il a été également décidé de redéfinir l'effort de fluage à partir des valeurs des efforts à rupture qui seront déterminées cette fois-ci sur des échantillons appartenant au lot à caractériser (lot (1) & (2)) car, les propriétés mécaniques dépendent fortement des imperfections lors de la fabrication des échantillons.

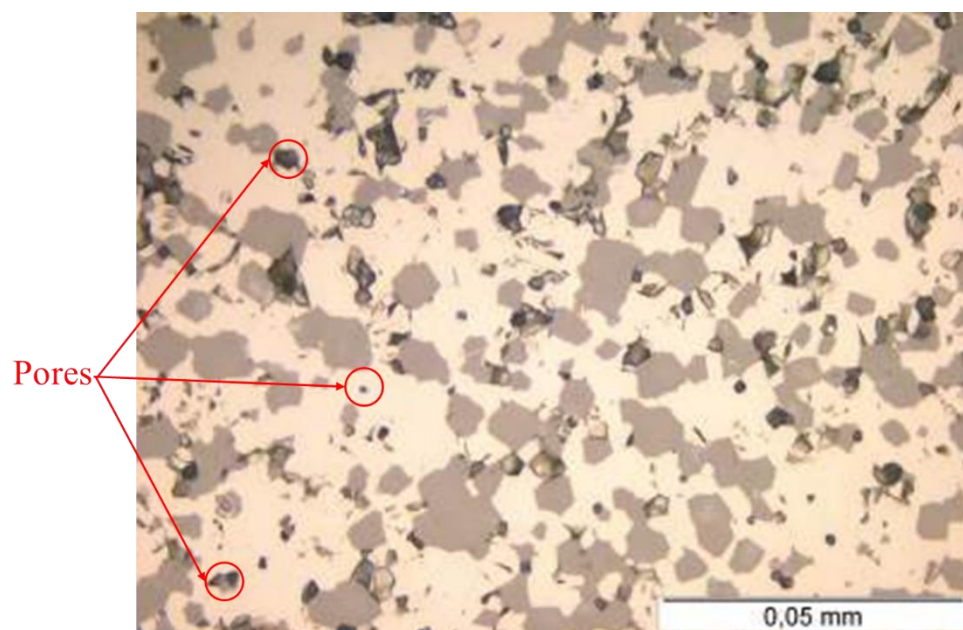


Figure IV.6 : Observation (x100) d'un échantillon LSFG5573 [[Gazeau 2015-b](#)]

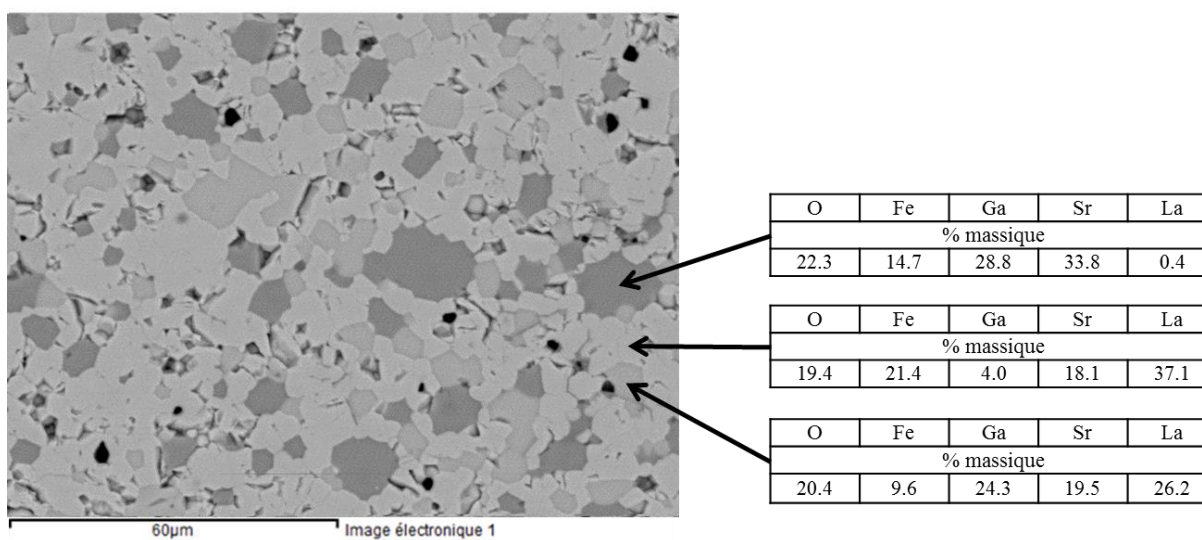


Figure IV.7 : Echantillon LSFG5573, observation x1000. La composition de chaque type de grain est donnée par le tableau en % massique [[Gazeau 2015-b](#)]

IV.3. Compressions cycliques

IV.3.1. Réalisation

La finalité de ces essais est de déterminer les propriétés élastiques pour compléter la base de données existantes et surtout pour obtenir les contraintes à rupture sous différentes atmosphères, afin de redéfinir l'effort à appliquer pour la réalisation des essais de fluage.

La méthode d'essai est la même que celle présentée au paragraphe IV.1.1 : une précharge pour maintenir l'échantillon, suivie d'un chargement cyclique jusqu'à la rupture de l'échantillon. La vitesse de la traverse supérieure est de 0,1 mm/min. Pour les essais à température ambiante, les mouchetis sont réalisés à partir de bombes de peinture de couleur blanche. Les images sont prises avec une fréquence d'acquisition de 1 Hz. Elles sont codées sous 16 bits avec une taille moyenne de 3400*3400 pixels.

Les essais à 900°C sont réalisés uniquement sur les échantillons de composition *LSFG5573* du lot (1). Ils sont réalisés sous air, sous azote puis sous argon. Le fait de réaliser les essais sous différents gaz permet de vérifier si les propriétés mécaniques du matériau sont influencées par la pression partielle d'oxygène. Les mouchetis sur les échantillons sont réalisés à partir du mortier blanc. Le principe de réalisation des essais est presque identique à celui présenté au paragraphe IV.1.1, avec quelques modifications. La petite différence se situe au niveau de la rampe de montée en température qui a été modifiée. Deux rampes de montées en température sont définies. Le principe de l'essai sous air est illustré sur la Figure IV.8.

La première rampe de 10°C/min permet d'atteindre 600°C, suivie d'un palier d'environ une heure pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint dans le matériau. La seconde rampe de chauffe de 5°C/min permet d'atteindre la température de 900°C, suivie d'un autre palier de maintien d'environ une heure, temps nécessaire pour que la température soit complètement homogène, que le matériau revienne à l'équilibre et pour permettre de finaliser les réglages des moyens de mesure avant le démarrage de l'étape de compression.

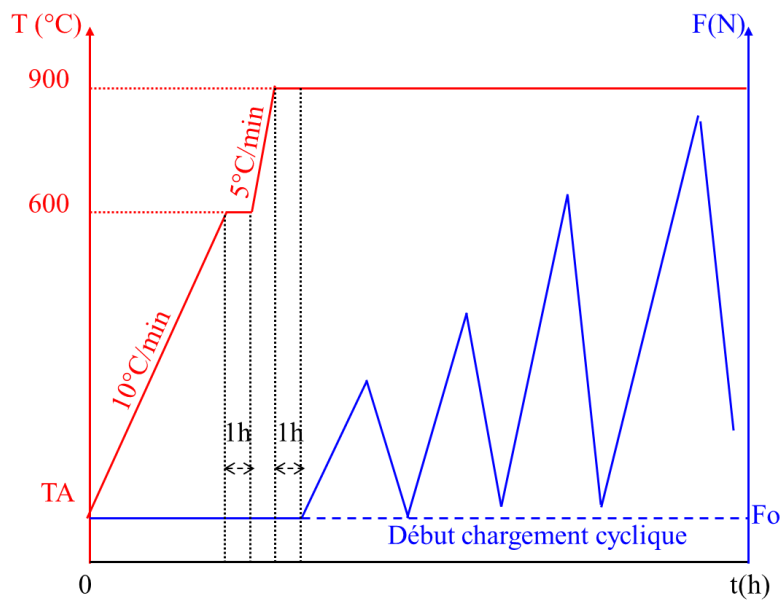


Figure IV.8 : Diagramme de chargement de l'essai de compression diamétrale cyclique à 900°C sous air

Le principe de réalisation des essais sous azote ou argon est illustré sur la Figure IV.9. Il est identique au principe de réalisation sous air avec une modification apportée au temps nécessaire pour l'équilibrage avec l'atmosphère du matériau et que la pression partielle d'oxygène se stabilise au niveau de la jauge de mesure la pression partielle d'oxygène en sortie du four (quatre heures), après la première rampe de montée jusqu'à 600°C sous air. La pression du gaz à la sortie de la bouteille est réglée à 1 bar et le débit de gaz à l'entrée du four est de 3 l/h. Après la seconde rampe de montée (5°C/min), il faut de nouveau patienter une heure pour l'équilibre du matériau avant le démarrage des cycles de compression.

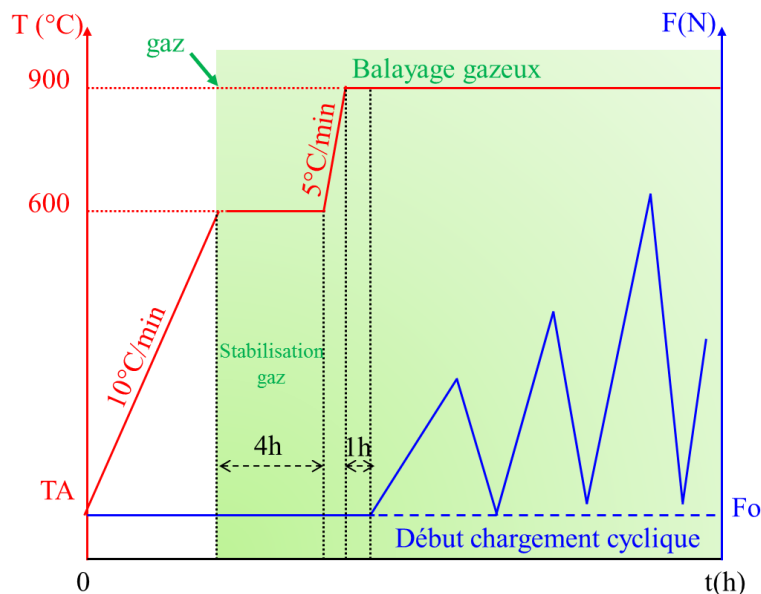


Figure IV.9 : Diagramme de chargement de l'essai de compression diamétrale cyclique à 900°C sous azote ou argon

IV.3.2. Résultats et discussions

Les Figure IV.10 et Figure IV.11 illustrent les résultats de courbes d'essais de compression cyclique, respectivement sur les deux compositions d'échantillons *LSFG5573* et *LSFG8273*. Elles permettent d'observer que les réponses de ces matériaux sont similaires. Les artefacts rencontrés sur certaines parties des courbes et notées respectivement zones A et B sur ces figures sont sans doute liés au début d'endommagement. Il faut toutefois noter que deux essais seulement par composition ont été réalisés.

Les forces notées F sur les Figure IV.10 et Figure IV.11 indiquent les valeurs pour lesquelles la rupture des échantillons survient. Pour une même composition, deux valeurs distinctes sont obtenues. Au-delà de la dispersion au sein d'un même lot, l'écart observé peut être dû à l'opérateur qui a fabriqué les échantillons (les deux lots ont été réalisés par des personnes différentes) ou à l'agent liant utilisé lors de l'élaboration des suspensions (cf Tableau II.1).

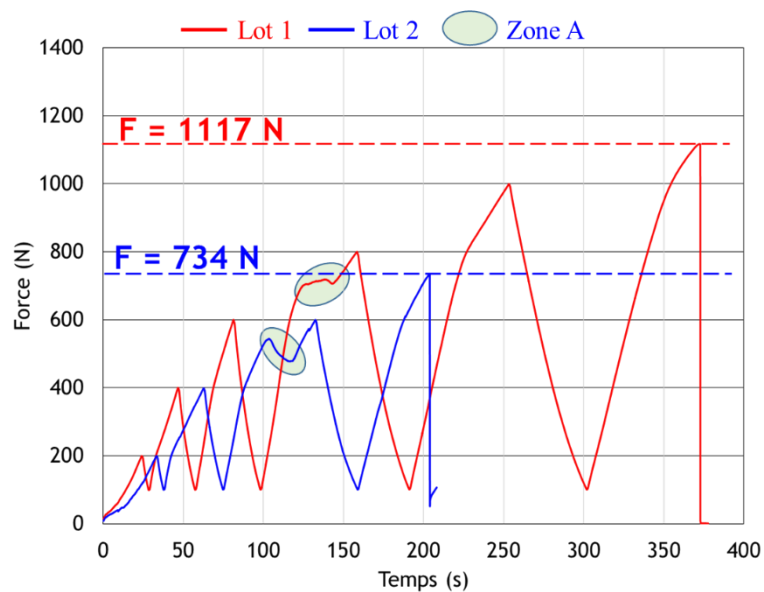


Figure IV.10 : Essai de compression cyclique sur du LSFG5573 des lots (1) et (2)

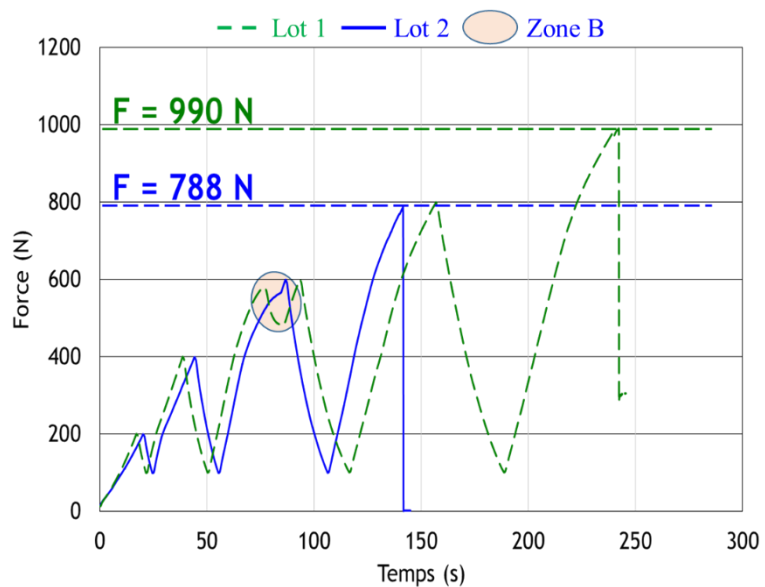


Figure IV.11 : Essai de compression cyclique sur du LSFG8273 des lots (2)

Le post-traitement des essais est réalisé sur des images prises sur les parties linéaires des courbes pendant la décharge en utilisant la méthode présentée précédemment à la section IV.1.1. Les résultats identifiés des modules d'Young sont illustrés sur les Figure IV.12 et Figure IV.13 où ils sont positionnés par rapport à la littérature, et les résultats des contraintes à rupture sont illustrés sur les Figure IV.14 et Figure IV.15. Les lots (1) et (2) sont les lots caractérisés. Les résultats d'identification provenant des lots (3) et (4) sont issus respectivement des précédentes thèses [Gazeau 2015], [Valentin 2010]. Les barres d'erreur sur les figures représentent les valeurs maximales et minimales identifiées.

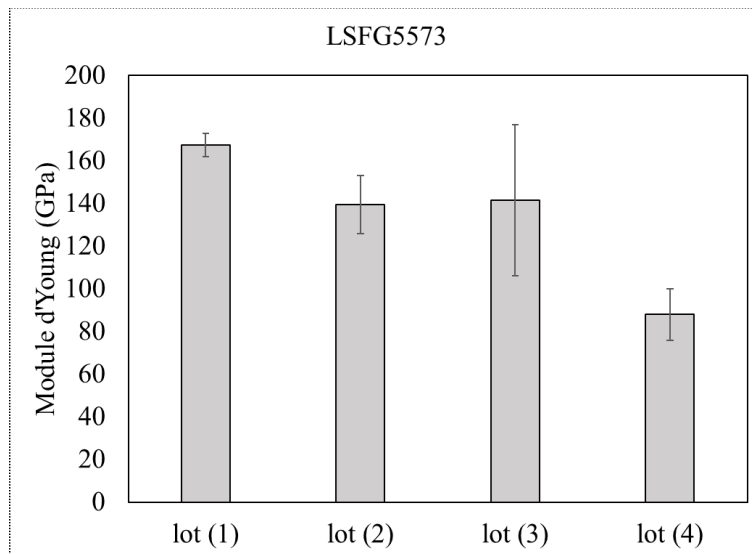


Figure IV.12 : Modules d'Young des échantillons de nuance LSFG5573 pour différents lots

La Figure IV.12 permet de remarquer sur les lots caractérisés dans cette thèse, que les modules d'Young de la composition *LSFG5573* du lot (1) sont plus élevés que ceux du lot (2). L'explication peut être la même que celle présentée précédemment, c'est à dire le fait que les éprouvettes sont fabriquées par deux opérateurs différents et que les liants utilisés sont différents. Il est également remarquable sur la Figure IV.12 que les modules d'Young des différents lots (1), (2), (3) et (4) sont proches d'un lot à un autre. Il en est de même pour les résultats des modules d'Young de la composition *LSFG8273* illustrés sur la Figure IV.14.

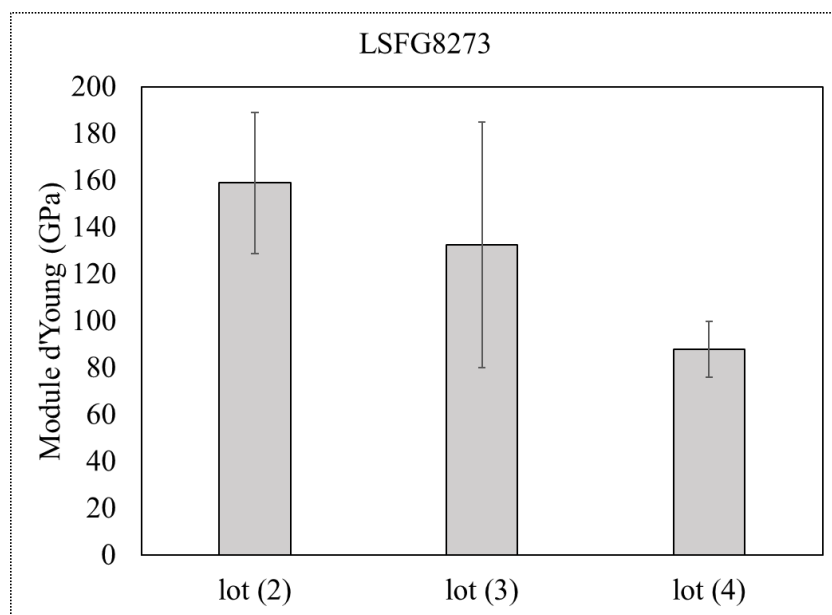


Figure IV.13 : Modules d'Young des échantillons de nuance LSFG8273 pour différents lots

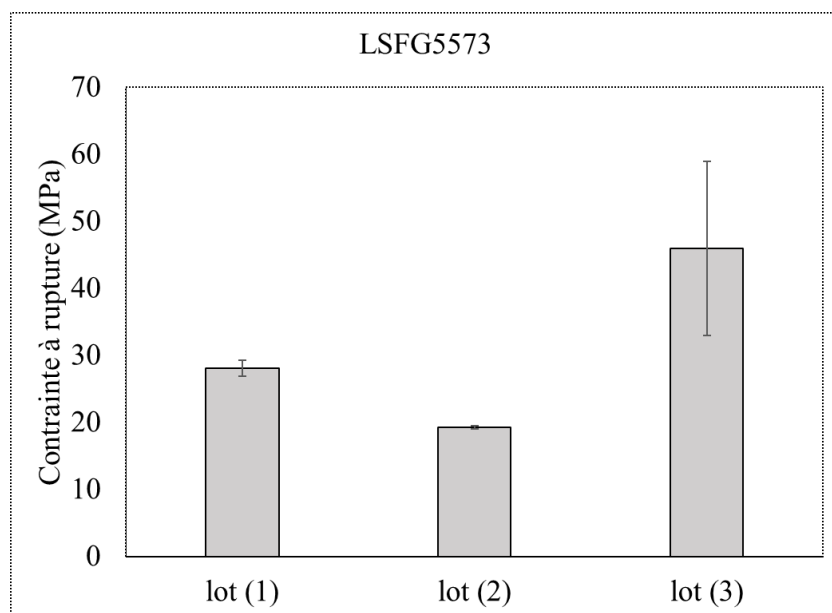


Figure IV.14 : Contrainte à rupture des échantillons de nuance LSFG5573 pour différents lots

Par contre, pour ce qui concerne les contraintes à rupture identifiées pour la composition *LSFG5573*, la Figure IV.14 montre qu'elles chutent quasiment de moitié lorsqu'on passe des pastilles du lot (3) au lot (1) voire du quart lorsqu'il s'agit des pastilles du lot (3) au lot (2). Le constat est valable sur la contrainte à rupture calculée pour les pastilles du lot (4), (3) et (2) pour la composition *LSFG8273* de la Figure IV.15. Ce constat peut être lié à la méthode d'essai puisque les essais utilisés sur les pastilles du lot (4) sont les essais de type C-ring et, comme il a été souligné, ce type d'essais surestime la contrainte à rupture.

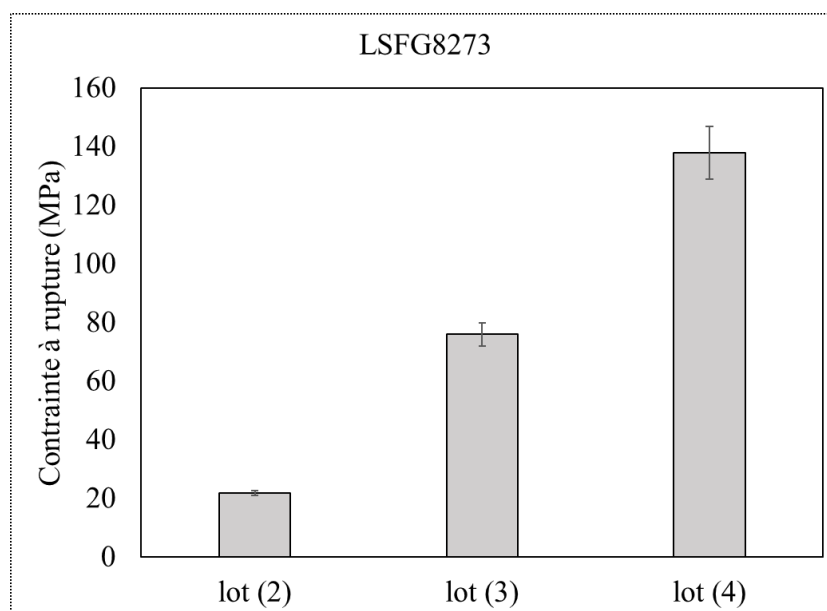


Figure IV.15 : Contrainte à rupture des échantillons de nuance *LSFG8273* pour différents lots

Outre l'influence des méthodes d'essais, ces dispersions soulignent également l'influence des conditions d'élaboration des membranes sur les paramètres identifiés. En effet, selon les partenaires de projet qui élaborent les membranes (IRCER), cette variation pourrait également être liée davantage à une dérive en température du four de frittage au cours du temps.

Les résultats d'identification montrent de façon générale que les échantillons de *LSFG8273* présentent des propriétés mécaniques moins intéressantes que celles de *LSFG5573*. Ce qui explique la raison pour laquelle les essais à 900°C sont uniquement réalisés sur les pastilles de membrane de compositions type *LSFG5573*, et ceci avec l'accord du partenaire industriel.

Pour les essais à 900°C, les pressions partielles d'oxygène utilisées pour les différentes atmosphères sont indiquées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Pression partielle d'oxygène de référence

Atmosphères	Référence pour la pO_2 (atm)
Air	0,21
Argon	10^{-6}
Azote	10^{-4}

Les identifications sont toujours réalisées sur les parties linéaires de la courbe de décharge. Les résultats sur l'évolution des modules d'Young et des contraintes à rupture des échantillons de composition *LSFG5573* en fonction de la température sont illustrés sur la Figure IV.16.

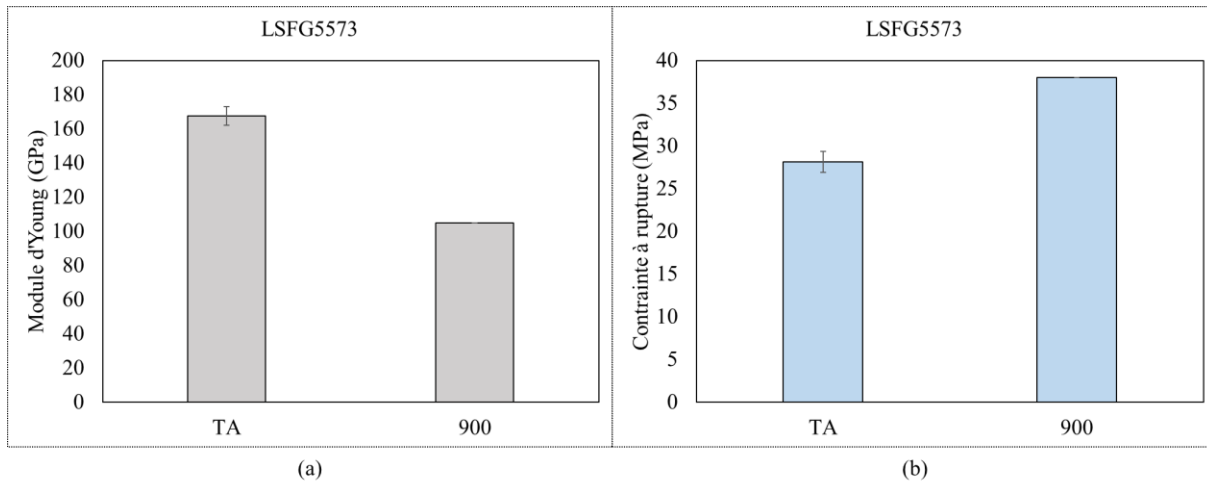


Figure IV.16 : Modules d'Young (a) et contraintes à rupture (b) en fonction de la température

Il est remarquable à travers la Figure IV.16-(a) que les résultats sur le module d'Young à température ambiante soient supérieurs à ceux obtenus à 900°C tandis que la contrainte à rupture à température est supérieure à celles obtenues à 900°C (Figure IV.16-(b)). Ceci a été déjà observé sur ces matériaux comme illustré sur les Figure I.13 et Figure I.14. L'explication peut être liée à la transition de phase qui s'opère dans ces matériaux pour des températures élevées comme signalé par A. Julian [Julian 2009] sur

les compositions *LSFG8273* et *LSCF6428*. Rappelons que selon l’auteure, un changement de la structure du matériau de la phase monoclinique à la phase rhomboédrique se produit à partir de 260°C pour le *LSFG8273* par exemple. Et pour le *LSCF6428*, la structure passe de la phase rhomboédrique à la phase cubique à partir de la température de 700°C.

Par ailleurs, si l’on s’intéresse de près aux valeurs du Tableau IV.4 qui concernent les rapports entre le module d’Young à 900°C sous air et le module d’Young à température ambiante pour les nuances *LSFG8273*, *LSF821* et *LSFG5573* de la littérature, il peut être remarqué que ces rapports sont respectivement de 1,34 ; 1,49 et 1,36. Le même rapport pour les échantillons *LSFG5573* étudiés est de 1,59 donc relativement plus grand. Ce qui laisse penser à une hypothèse de changement de structure de la composition *LSFG5573* avec l’évolution de la température. En faisant une analogie sur les matériaux étudiés, l’hypothèse d’un éventuel changement de phase secondaire dans cet intervalle de températures n’est pas à écarter. Cela reste tout de même à confirmer à partir des analyses par diffraction des rayons X (DRX).

Tableau IV.4 : Rapports module d’Young à température ambiante sur module d’Young à 900°C

	LSFG8273	LSF821	LSFG5573	LSFG5573
$E_{TA}/E_{900^{\circ}C}$	1,34	1,49	1,36	1,59
Références	[Julian 2009]	[Julian 2009]	[Gazeau 2014]	Cette étude

Sur la Figure IV.17 et Figure IV.18, sont présentés respectivement, les résultats de l’évolution des modules d’Young et des contraintes à rupture des échantillons de composition *LSFG5573* en fonction de la pression partielle d’oxygène. Les résultats sur le module d’Young à 900°C sous air sont supérieurs à ceux obtenus sous argon, qui eux-mêmes sont supérieurs à ceux obtenus sous azote (Figure IV.17). Il en est de même pour les résultats sur les contraintes à rupture (Figure IV.18).

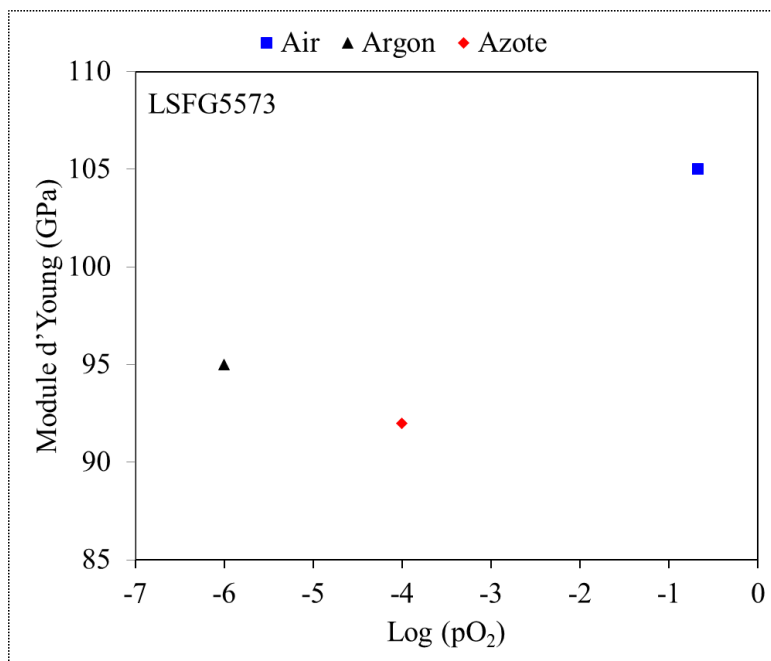


Figure IV.17 : Module d'Young à 900°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

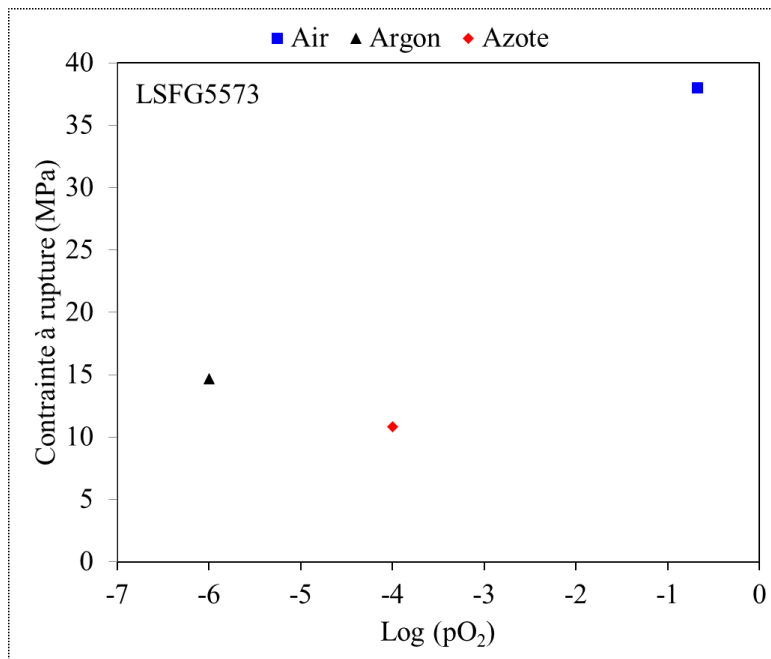


Figure IV.18 : Contrainte à rupture à 900°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

Pour comprendre les résultats identifiés, ils sont situés par rapport à la littérature sur la Figure IV.19. Les données utilisées pour cette figure sont issues des travaux de A. Julian [Julian 2008] [Julian 2009] (mesure par ultra-son), E. Juste [Juste 2008] (mesure par ultra-sons), O. Valentin [Valentin 2010] [Valentin 2011] (mesure par C-ring), C. Gazeau [Gazeau 2014] [Gazeau 2015] (compression diamétrale) et de Y. Kimura [Kimura 2012] (mesure par ultrason).

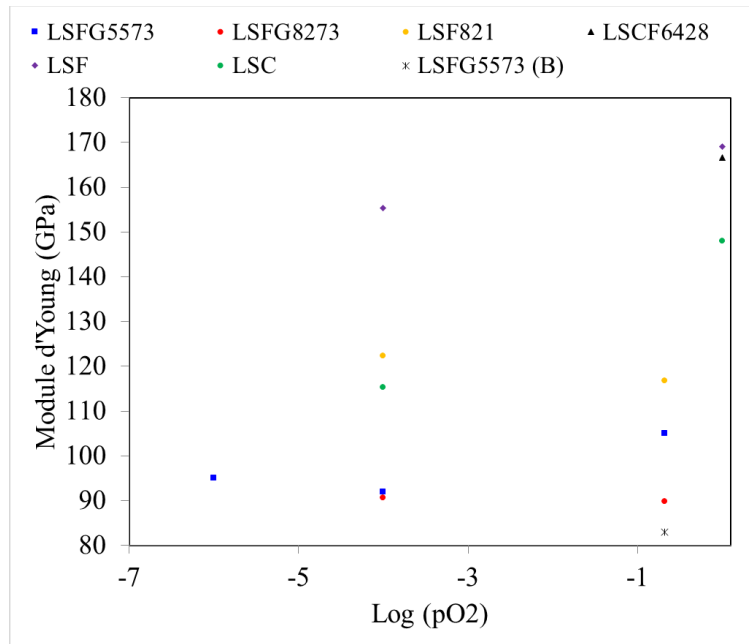


Figure IV.19 : Modules d'Young en fonction de la pression partielle d'oxygène, résultats placés par rapport à la littérature

A travers la Figure IV.19, les résultats sur les matériaux caractérisés (résultats en bleu) suivent la même allure avec les tendances déjà rencontrées dans la littérature. Si l'on s'intéresse cette fois-ci aux rapports entre le module d'Young pour différentes atmosphères renseignés dans le Tableau IV.5, deux familles différentes de matériaux se dégagent :

- les matériaux dont le module d'élasticité augmente avec la pression partielle d'oxygène,
- les matériaux dont le module d'élasticité diminue avec la pression partielle d'oxygène

Tableau IV.5 : Rapports du module d'Young pour différents gaz

Composition	Azote/Air	Azote/(pO ₂ =10 ⁻¹)	Argon/Air	Argon/Azote	Référence
LSFG8273 (900°C)	1,009	—	—	—	[Julian 2009]
LSFG8273 (>900°C)	0,95	—	—	—	
LSF821 (900°C)	1,047	—	—	—	
LSCF6428 (732°C)	—	1,24	—	—	[Kimura 2012]
LSC (872°C)	—	0,78	—	—	
LSF (872°C)	—	0,92	—	—	
LSFG5573 (900°C)	0,88	—	0,9	1,03	Cette étude

Pour des températures comprises entre 260°C et 400°C, les modules d'Young des matériaux sont presque indépendants de la pression partielle d'oxygène. Les changements interviennent au-delà de ces températures.

Les travaux réalisés par A. Julian [Julian 2009] montrent que pour les compositions *LSFG8273*, au-delà de 400°C jusqu'à une température T₂ donnée (800°C sous azote et 860°C sous air), les modules d'élasticité augmentent de 13%. Ils chutent par la suite de 3% sous air et de 5,6% sous azote lorsqu'on dépasse cette température T₂. Un comportement similaire est observé pour la composition *LSF821*, dont le module d'Young chute de 38% de la température ambiante à 340°C pour les deux types d'atmosphères puis augmente de 23% sous azote et de 19% sous air lorsque la température atteint 800°C. Au-delà de cette température, le module d'élasticité décroît de nouveau de 3% sous air et de 8% sous azote.

Contrairement aux observations précédentes, pour le cas du matériau étudié, le module d'Young baisse à 900°C respectivement de 1,14% en passant du domaine air au domaine azote et de 1,11% du domaine air au domaine argon. Aussi le module d'Young obtenu sous argon est supérieur à celui obtenu sous azote. Ce fut le cas pour les compositions *LSC* et *LSF* étudiées à 871°C par Kimura et al. [Kimura 2012] où ils trouvent des modules d'Young plus grands pour une pression partielle d'oxygène plus faible. Julian et al. [Julian 2009] ont aussi montré pour des températures supérieures à 900°C que le module d'Young du *LSFG8273* est plus grand dans un milieu plus riche en oxygène. Ces deux tendances contradictoires sont difficiles à expliquer puisque la seule certitude est que la stœchiométrie change avec la température et la pression partielle d'oxygène. Donc à 900°C sous une atmosphère réductrice, ces matériaux larguent de l'oxygène. Ce qui entraîne la réduction de la force interatomique. Par conséquent, les modules d'Young devraient normalement suivre l'inégalité de l'Équation IV.1 selon l'Équation IV.2 proposée par Bishop et al. [Bishop 2014].

$$E(\text{Argon}) \leq E(\text{Azote}) < E(\text{Air}) \quad \text{Équation IV.1}$$

$$\frac{E}{E^*} = \left(\frac{a}{a_0}\right)^{-(q+3)} \quad \text{Équation IV.2}$$

Avec E le module d'Young (GPa) à identifier, E^* le module d'Young de référence (GPa) en l'absence de déformation chimique, a le paramètre de maille, a_0 le paramètre de maille du matériau stœchiométrique et q est l'exposant de Born ($q=n$) ou provient des forces de Coulomb ($q=m$).

A partir de l'Équation IV.2, il peut être remarqué que lorsque le matériau se trouve dans un milieu oxydant, il a un module d'Young plus élevé que s'il se trouve dans un milieu réducteur. Ce qui ne correspond pas à nos observations.

Il faut noter tout de même qu'un seul essai par atmosphère a été réalisé. Par conséquent, il est difficile de conclure à partir des résultats obtenus. Il faut réaliser des essais de compression cycliques supplémentaires (au moins trois essais par atmosphère) pour valider ces observations.

IV.4. Essais de fluage

IV.4.1. Réalisation

Au départ, il était convenu de réaliser au moins un essai de fluage par gaz. La contrainte temps a fait que c'est seulement deux essais de fluage, dont un sous air et le second sous argon, qui ont été réalisés.

L'essai de fluage sous air est décrit comme suit : après une précharge de 50N appliquée pour maintenir l'échantillon en position, la machine est asservie en force et la température du four est montée avec une rampe de 10°C/min pour atteindre 900°C. Un palier d'environ une heure est appliqué pour assurer l'homogénéité de la température et l'équilibre du matériau. Ensuite la charge est montée pour atteindre la consigne de l'effort de 500 N.

Pour l'essai sous argon, le principe de réalisation est quasiment identique au précédent. Pour éviter toute rupture précoce, deux cycles thermiques sont effectués. Une première chauffe avec la rampe de 10°C/min sous air jusqu'à 600°C, suivie d'un

palier d'une heure. Ensuite, le circuit de gaz est ouvert et il faut attendre environ quatre heures pour l'équilibre du matériau et éviter une déformation instantanée importante de l'échantillon étant donné que c'est aux alentours de cette température que s'activent les phénomènes de diffusion dans les matériaux pérovskites. Après cette étape, une seconde montée en température avec une rampe de 5°C/min pour atteindre la température de 900°C est effectuée, suivi d'un palier d'une heure pour rééquilibrer le matériau avec l'environnement. Le cycle de chargement passe ensuite de la précharge à l'effort de fluage (765N) une fois les étapes précédentes validées.

IV.4.2. Résultats et discussions

Le résultat de l'essai de fluage sous air est illustré sur la Figure IV.20. Le chargement de cet essai a été modifié au bout de onze jours et quatorze heures. En effet, durant cette période, le déplacement de la traverse est quasiment nul. Par conséquent, aucun signe de déformation en fluage du matériau ne s'est révélé. Pour obtenir une déformation de fluage, deux solutions étaient alors envisageables :

- augmenter l'effort appliqué,
- augmenter la température.

Les résultats des essais de fluage anisotherme ont permis d'écarter la seconde option c'est-à-dire augmenter la température d'essai. Ainsi, c'est l'effort qui a été augmenté à 765 N. Avec cette modification, l'essai a été prolongé de onze jours et quatre heures. Une variation du déplacement de la traverse peut être observée durant cette période sur la Figure IV.20. Ceci signifie que les déformations dues au fluage ont été activées dans le matériau lorsque l'effort a été augmenté. Au total, l'essai sous air a duré vingt-deux jours et dix-huit heures.

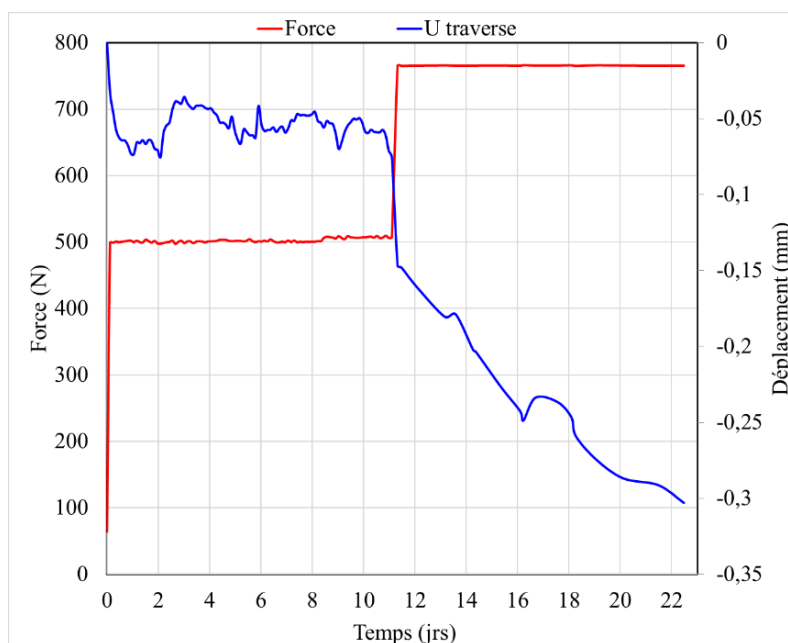


Figure IV.20 : Déformation en fluage sous air

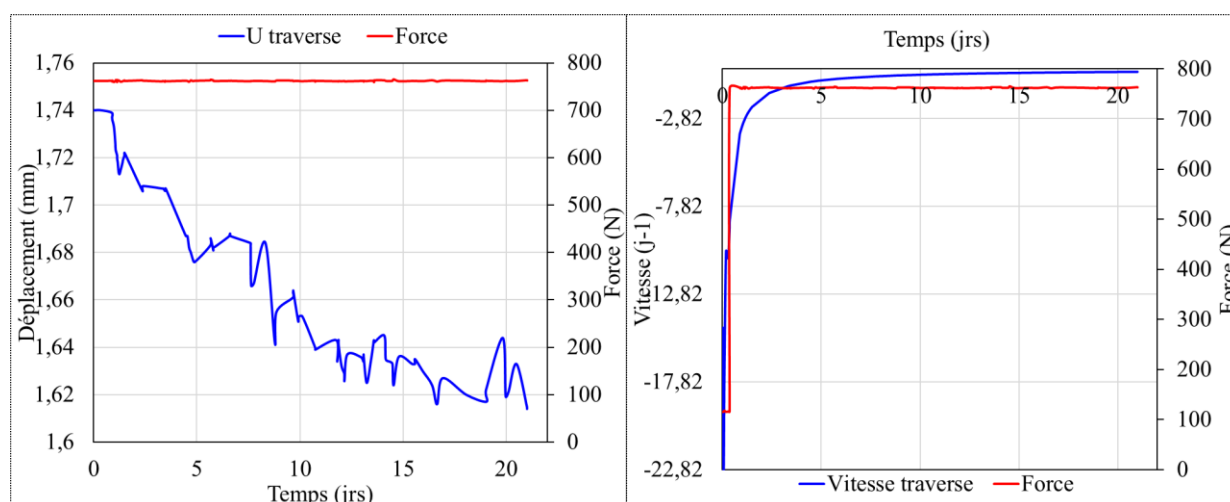


Figure IV.21 : Déformation en fluage sous argon

Quant à l'essai de fluage sous argon, les courbes brutes sont illustrées sur la Figure IV.21. Pour le dépouillement de ces essais, une hypothèse est faite en supposant que le fluage observé est un fluage secondaire. Pour cette raison, la loi de comportement intégrée dans la simulation numérique est une loi de type Norton. Les résultats d'identification sont placés dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Résultats d'identification des paramètres de fluage

Identification	Paramètre A	Paramètre n	Module E (MPa)	Coefficient ν
Sous air	$40,692 \cdot 10^{-13}$	1,117	97 832	0,25
Sous argon	$9,3148 \cdot 10^{-12}$	1,53	83 127	0,27

A partir des résultats donnés dans le Tableau IV.6, il peut être remarqué que les paramètres identifiés sous air sont plus faibles que à ceux identifiés sous argon. Ceci confirme les tendances souvent observées dans la littérature par les auteurs comme *Majkic et al.* [Majkic 2002], *Lein et al.* [Lein 2006] etc...sur les oxydes sous stœchiométriques, où ils affirment que le fluage dans ces matériaux devient plus important pour de faibles pressions partielles d'oxygène.

La valeur du paramètre n sous air étant proche de 1, il peut être suggéré que le fluage s'effectue par diffusion de matières. Pour connaître le facteur qui limite la déformation, l'énergie d'activation du fluage doit être calculée pour être comparée avec celle d'activation des phénomènes de diffusion. Pour cela, il faut réaliser des essais supplémentaires à différentes températures. Ce qui n'a malheureusement pu être fait actuellement. Seuls deux essais de fluage (dont un sous air et un sous argon) ont pu être réalisés.

Toutefois, supposer que le mécanisme prédominant est celui de *Nabarro-Herring* semble raisonnable étant donné que c'est un mécanisme fréquemment rencontré dans les matériaux pérovskites (confère Tableau I.3).

La valeur du paramètre n sous argon étant un peu plus proche de 2 que de 1, le fluage peut être gouverné par le mécanisme de fluage par diffusion couplé avec les mécanismes de glissements aux joints de grains (Tableau I.3). Mais, également, il faut réaliser des essais complémentaires couplés avec des analyses MEB et EDX après les essais de fluage pour appuyer ou compléter les observations. A partir de ce moment, l'écriture d'une loi de fluage plus robuste dépendant de la pression partielle en oxygène pourra être formulée.

Les résultats du Tableau IV.6 sont introduits dans le modèle numérique pour calculer la vitesse de déformation en fluage des échantillons. Afin de pouvoir comparer les vitesses calculées avec les données de la littérature (vitesse calculée à partir d'essais de compression uniaxiale), les vitesses sont prises dans les zones où les contraintes de compression prédominent dans l'échantillon lors des essais brésiliens. Les points de calcul correspondent aux valeurs maximales de ces vitesses. Ils sont placés sur la Figure IV.22 par rapport aux vitesses de déformations obtenues à partir d'un essai de compression diamétrale uniaxiale, sur des matériaux de composition proche donnés dans la littérature ([Lein 2006]).

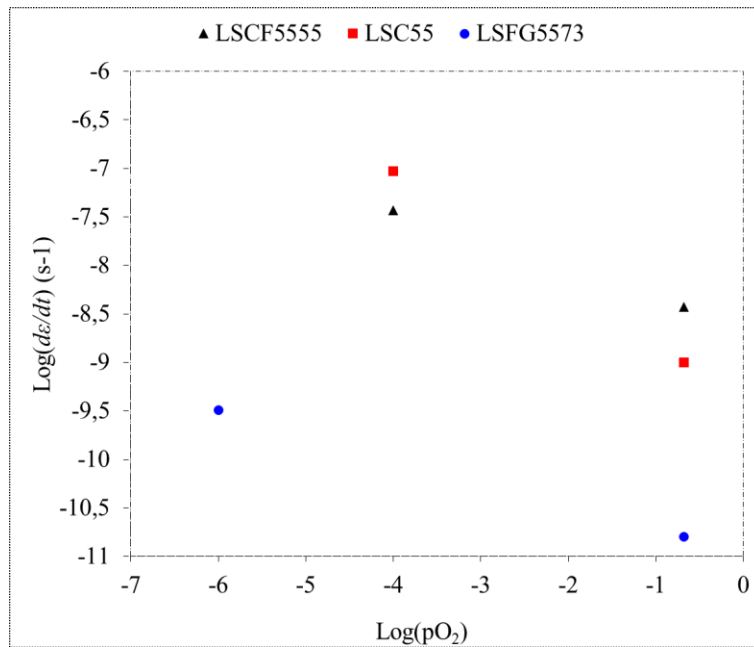


Figure IV.22 : Vitesse de déformation à 900°C sous différentes atmosphères

Les vitesses de déformation calculées pour les matériaux étudiés correspondent aux plus basses valeurs comparativement aux autres compositions sur la Figure IV.22. Malgré le peu d'essais de fluage effectués, l'évolution des propriétés en fonction de la pression partielle d'oxygène est illustrée sur la Figure IV.23.

Cette Figure IV.23 montre que le paramètre A est le plus influencé par la variation de la pression partielle d'oxygène.

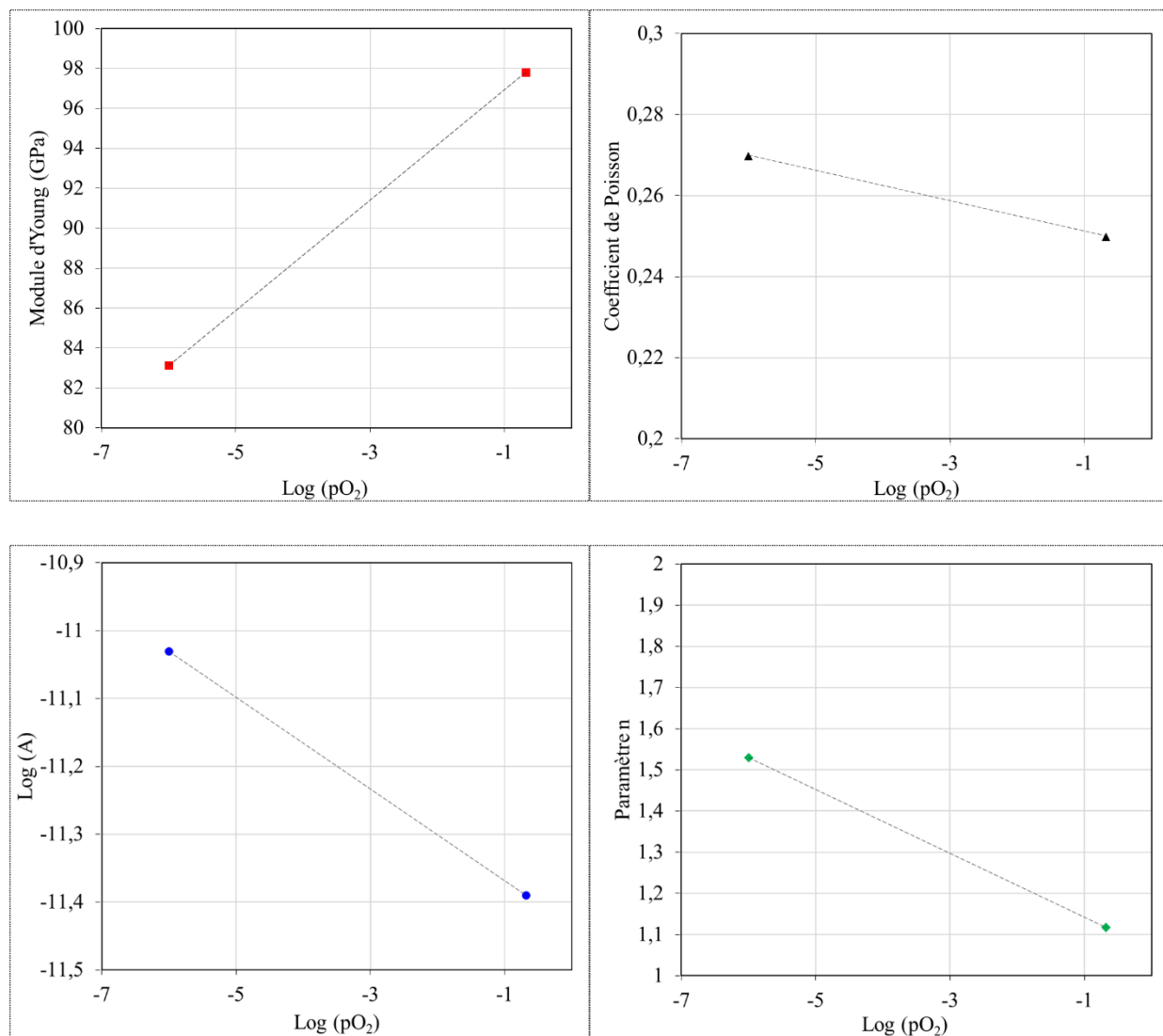


Figure IV.23 : Evolution des paramètres de fluage en fonction de la pression partielle d'oxygène

Conclusion

Ce chapitre présente l'ensemble de la campagne expérimentale sur les échantillons de pérovskites *LSFG5573*. A partir de cette campagne, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- les matériaux étudiés se déforment très peu ce qui rend difficile et long la réalisation des essais pour pouvoir obtenir des déformations mesurables. Mais cela confirme l'intérêt de ce matériau pour l'application industrielle.
- le comportement mécanique des membranes testées est peu influencé par la pression partielle en oxygène. En effet les propriétés mécaniques obtenues sous air et azote ou argon sont très proches les unes des autres.
- Il est difficile d'identifier avec certitude le mécanisme responsable du fluage dans ces matériaux. Toutefois, les quelques résultats font pencher pour un mécanisme de fluage par diffusion des espèces.

Pour confirmer et valider les premières observations et conclusions, des essais supplémentaires avec différentes températures (pour déterminer l'énergie d'activation du fluage), différentes pressions partielles d'oxygène (pour étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène et déterminer le paramètre m), différentes contraintes (pour identifier le paramètre n) doivent être réalisés. Ceci permettra de proposer un modèle complet exploitable pour la prédiction du comportement en service des membranes.

La démarche proposée pour la caractérisation des membranes fonctionne et les premiers essais sont concluants. Les observations faites sont en concordance avec celles présentes dans la littérature sur quelques matériaux de compositions proches.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les oxydes pérovskites sont des matériaux céramiques avec des propriétés de conduction mixte, ionique et électronique. Ils trouvent leur application comme matériaux de membrane pour les procédés de production d'oxygène à température élevée avec des possibilités d'applications diverses telles que l'oxycombustion ou le procédé de reformage du méthane. Ils peuvent être utilisés également comme matériaux pour les technologies SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Leur application comme matériaux de membrane à l'échelle industrielle nécessite la connaissance et la maîtrise de leur comportement mécanique en fonction des environnements de fonctionnement. Ainsi, le développement de modèle numérique prédictif du comportement des membranes est un atout considérable pour le développement de cette technologie.

Les travaux réalisés au laboratoire de mécanique Gabriel LaMé ont permis de développer un modèle thermo-chimio-mécanique prédictif. Ce dernier a été complété pour mieux reproduire les données expérimentales en intégrant les échanges de surface. Pour affiner les prédictions, il est nécessaire d'intégrer le fluage de même que l'influence de l'atmosphère sur les propriétés mécaniques.

Le procédé de fabrication des membranes (coulage en bande) impose la géométrie des éprouvettes (disque de diamètre 25 mm et d'une épaisseur de 1 mm). Cette géométrie des éprouvettes ne permet pas de réaliser les essais mécaniques classiques pour déterminer les propriétés matériaux. Il est donc nécessaire de développer un essai adapté.

L'alternative proposée dans cette étude est l'essai de compression diamétrale instrumentée par mesure optique. Toutefois, la réalisation d'essais en température et sous différentes atmosphères rencontre de nombreuses difficultés expérimentales liées d'une part aux flux d'air dus à la convection lors des essais et au balayage gazeux qui complexifie l'obtention de la mesure optique et la maîtrise de l'atmosphère de travail (contrôle de la pression partielle d'oxygène réelle du milieu d'essai). Toutes ces difficultés doivent être considérées afin de mieux définir le protocole expérimental.

Pour ce faire, un cahier des charges a été élaboré pour concevoir un nouveau four d'essais mécaniques à étanchéité renforcée. Le four est conçu de façon à l'utiliser sur et en dehors de la machine d'essais (machine Instron). Il dispose sur la porte d'une fenêtre vitrée refroidie pour des mesures optiques afin de limiter les mouvements de convection. Il dispose également d'un circuit d'eau qui permet le refroidissement des éléments comme la coque métallique, les soufflets métalliques pour le contrôle de l'atmosphère. Les éléments chauffants du four sont disposés de façon à annuler les champs magnétiques créés par les résistances et qui pourraient solliciter la ferroélasticité des échantillons. Pour mesurer en temps réel la pression partielle d'oxygène dans la zone d'essai (zone utile), un dispositif de mesure de pression partielle d'oxygène est ajouté au dispositif d'essai.

Les matériaux étudiés ont une déformation faible ($< 10^{-5}$). Pour pouvoir post-traiter les essais, une nouvelle méthode de dépouillement a été développée sous le nom de DigImCo.v2. Cette méthode utilise le couplage entre les techniques de corrélation d'images numériques et les méthodes de résolution de problème par approches inverses. La routine de calcul consiste à optimiser un jeu de paramètres initiaux introduit dans un modèle éléments finis de l'essai, en se basant sur la minimisation par moindres carrés de la fonction objectif formulée sur la différence normée entre images réelles (expérimentales) et images théoriques obtenues par la déformation de l'image de référence par les champs de déplacements numériques. La méthode d'optimisation est basée sur l'approche de Levenberg-Marquardt qui a été modifiée en vue d'assurer l'optimisation sur tous les paramètres.

La routine d'identification a d'abord été validée sur des images théoriques créées à partir d'essais virtuels avec une bonne précision sur les paramètres d'identification ($\xi_{\text{maximum}} < 1\%$ sur les images parfaites et $\xi_{\text{maximum}} < 2,4\%$ sur les images bruitées volontairement avec une variance de 0,25). Pour valider la ligne de mesure optique, des essais à température ambiante et à 900°C sous azote ont été réalisés sur des échantillons en alumine. Les résultats obtenus montrent des écarts faibles ($< 5\%$) comparés aux données de la littérature. Ceci permet d'apprécier la capacité d'utilisation de l'ensemble du protocole expérimental et numérique pour la caractérisation mécanique des matériaux.

La zone utile du four étant petite, une nouvelle procédure de mise en place des éprouvettes hors du four a été développée. Un ensemble d'essais préliminaires a été réalisé pour définir les paramètres qui garantissent la réussite de la campagne expérimentale. La campagne constituée d'essais de compression diamétrale cycliques et d'essais de fluage par compression a été conduite à température ambiante et à 900°C sous différentes atmosphères (air, azote, argon) sur des échantillons de ferrite de lanthane de type *LSFG*.

Le post-traitement des essais cycliques a permis d'identifier les propriétés élastiques (module d'Young, contraintes à rupture) des matériaux à température ambiante et à 900°C sous air, azote et argon. Les résultats d'analyses montrent une chute du module d'Young de la température ambiante à 900°C et une diminution du module d'Young sous air par rapport aux modules sous azote et argon. Le phénomène contraire s'observe sur les résultats des contraintes à rupture (augmentation avec la température). La contrainte à rupture à 900°C chute du domaine air aux domaines azote et argon.

L'analyse des essais de fluage semble montrer une augmentation de la vitesse de déformation du matériau étudié dans une atmosphère réductrice. En comparaison avec les résultats sur d'autres conducteurs mixtes de la littérature (*LSF*, *LSC*, *LSCF*), le matériau étudié (*LSFG5573*) présente une déformation plus faible. En exemple, le taux de déformation de fluage sous air est 600 fois plus faible que celui du *LSCF5555* et 200 fois plus petite que *LSC55*. Du point de vue industriel, le matériau étudié convient le mieux pour les applications industrielles.

La loi de fluage utilisée est celle de Norton. Les valeurs obtenues sur le paramètre n ($n = 1,11$ (air) et $n = 1,57$ (Ar)) permettent de faire l'hypothèse d'un mécanisme de fluage de Nabarro-Herring sous air et d'un mécanisme de fluage par diffusion couplé avec les mécanismes de glissements aux joints de grains sous argon. Au vu du faible nombre d'essais de fluage réalisé (1 sous air et 1 sous argon) pour des raisons de durée d'essai (durée ≥ 21 jours), tous les paramètres qui influencent la déformation en fluage n'ont pas été abordés. Pour compléter ces études, au moins plusieurs autres essais par température et par force doivent être faits pour déterminer respectivement l'énergie d'activation du fluage et le paramètre n . Afin de mieux juger l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les déformations de fluage, deux autres essais de fluage par compression sous atmosphères (dont un sous azote, et un où la pression partielle d'oxygène change au cours de l'essai) doivent être réalisés.

Des analyses MEB et DRX avant et après chaque essai sont nécessaires pour examiner l'évolution de la taille de grains ainsi que celle de la microstructure. Cela permettrait de dire avec précision quel mécanisme gouverne la déformation en fluage. Tous ces essais supplémentaires permettraient d'écrire un modèle de fluage plus robuste qui dépendrait de tous les paramètres opératoires et qui reproduirait mieux les déformations, afin de l'intégrer dans le modèle thermo-chimio-mécanique destiné à simuler le comportement du réacteur membranaire.

Sur le plan numérique, des améliorations peuvent être apportées à la routine de post-traitement pour augmenter la précision de la routine et pour diminuer les temps de calculs jugés longs (l'adaptation au calcul parallèle par exemple). A l'avenir, l'ensemble du protocole expérimental et numérique développé peut servir à la caractérisation d'autres matériaux (exemple des réfractaires).

Références bibliographiques

- [ABAQUS 2017x] Abaqus/Standard 3D EXPERIENCE R2017x
- [Adler 2001] S. B. Adler. (2001). Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 9 (84), 2117-2119.
- [Air Liquide 2017] Air Liquide. (2017). Document de référence, rapport de communication.
- [Akazawa 1943] T. Akazawa. (1943). Méthode pour l'essai de traction de bétons. *Journal of the Japanese Civil Engineering Institute*, 12 - 23.
- [Amezawa 2011] K. Amezawa, T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S. Hashimoto, T. Kawada. (2011). Elastic moduli of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ at high temperatures under controlled atmospheres *Solid State Ionics*, (198), 32 – 38.
- [Anderson 2016] L. L. Anderson, P. A. Armstrong, R. R. Broekhuis, M. F. Carolan et al. (2016). Advances in ion transport membrane technology for oxygen and syngas production. *Solid State Ionics* (288), 331–337.
- [Araki 2013] W. Araki, J. Malzbender. (2013). Ferroelastic deformation of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ under uniaxial compressive loading. *Journal of the European Ceramic Society*, (33) 805 - 812.
- [Araki 2014] W. Araki, T. Yamaguchi, Y. Arai et al. (2014). Strontium surface segregation in $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ annealed under compression. *Solid State Ionics*, (268), 1-6.
- [Ashby 1973] M.F. Ashby, R.A. Verrall. (1973). Diffusion-accommodated flow and superplasticity. *Acta Metallurgica*, 21 (2), 149-163.
- [Avril 2004] S. Avril, E. Ferrier, A. Vautrin, P. Hamelin, Y. Surrel. (2004). A full field optical method for the experimental analysis of reinforced concrete beams repaired with composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, (35) 873 - 884.
- [Avril 2008] S. Avril, M. Bonnet, A. S. Bretelle, M. Grédiac, F. Hild, P. Ienny, F. Pierron. (2008). Overview of identification methods of mechanical parameters based on full-field measurements. *Experimental Mechanics*, (48) 381 - 402.
- [Badulescu 2009] C. Badulescu, M. Grédiac, J - D. Mathias, D. Roux. (2009). A procedure for accurate one-dimensional strain measurement using the grid method. *Experimental Mechanics*, (49) 841 - 854.
- [Bao 2016] C. Bao. (2016). Analyse par interférométrie laser de la striction diffuse et localisée dans des tôles d'acier. Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Troyes.
- [Baskaran 1999] S. Baskaran, C. A. Lewinsohn, Y. -S. Chou, M. Qian, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong. (1999). Mechanical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate. *J. Mater. Sci.*, (34) 1 - 10.
- [Besnard 2006] G. Besnard, F. Hild, S. Roux. (2006). finite-element displacement fields analysis from digital images : Application to Portevin-Le Chatelier bands. *Experimental Mechanics*, (46) 789 - 803.
- [de Bilbao 2010] E. de Bilbao, E. Blond, C. Michel, T. Cutard, N. Schmitt, J. Poirier. (2010). A new Method to determine the Young's Modulus of Refractory Materials. *International Ceramic Review*, (59), 34 - 38.
- [Bishop 2014] S. R. Bishop, D. Marrocchelli, C. Chatzichristodoulou, N. H. Perry, M. B. Mogensen, H. L. Tuller, E. D. Wachsman. (2014). Chemical Expansion : Implications for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices. *Annual Review of Materials Research*. (44) 6.1-6.35.

- [Blond 2003] E. Blond. (2003). Dégénération thermomécanique des réfractaires au contact de laitiers sidérurgiques. Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan.
- [Blond 2005] E. Blond, N. Schmitt, F. Hild, P. Blumenfeld, J. Poirier. (2005). Modelling of high temperature asymmetric creep behavior of ceramics. Journal of the European Ceramic Society, (25) 11 1819 - 1827
- [Blond 2008] E. Blond, N. Richet. (2008). Thermomechanical modelling of ion-conducting membrane for oxygen separation. Journal of the European Ceramic Society, (28) 4 793 - 801.
- [Boniecki 2012] M. Boniecki, Z. Librant, A. Wajler, W. Wesolowski, H. Weglarz. (2012). Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature. Ceramics International, (38) 4517 - 4524.
- [Börger 2002] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer. (2002). The ball on three balls test for strength testing of brittle discs : stress distribution in the disc . Journal of the European Ceramic Society, (22) 1425 - 1436.
- [Brémand 2011] F. Brémand, M. Cottton, P. Doumalin, J - C. Dupré, A. Germaneau, V. Valle. (2011). Mesures en mécanique par méthodes optiques. Techniques de l'Ingénieur, R 1 850 v2.
- [Bretheau 1979] T. Bretheau, J. Castaing, J. Rabier, P. Veyssiere. (1979). Dislocation motion and high-temperature plasticity of binary and ternary oxides, Adv. Phys. (28) 835.
- [Bruno 2008] L. Bruno, G. Felice, L. Pagnotta, A. Poggialini, G. Stigliano. (2008). Elastic characterization of orthotropic plates of any shape via static testing. International Journal of Solids and Structures, (45) 908 - 920.
- [Caillaud 1993] G. Caillaud, P. Pilvin. (1993). identification, problèmes inverse : un concept modulaire. In 2ieme col. nat. calcul des structures, Giens, 770 - 788
- [Cannon 1983] W. R. Cannon, T. G. Langdon. (1983). Creep of ceramics. Journal of Materials Science, 1 (18), 1-50.
- [Carneiro 1943] F. L. L. B. Carneiro. (1943). A new method to determine the tensile strength of concrete. In Proceedings of the fifth meeting of the Brazilian. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 126 - 129.
- [Carroll 1961] C. W. Carroll. (1961). The created response surface technique for optimizing nonlinear restrained systems. Operations Research, (9) 169 - 184.
- [Chae 2010] S - H. Chae, J - H. Zhao, D. R. Edwards, P. S. Ho. (2010). Verification of ball-on-ring test using finite element analysis. 12th IEEE Intersoc Conf on Thermal and Thermomech Phenomena in Electron Syst (ITherm), 1-6.
- [Ceramaret 2016] Ceramaret SA. (2016). Date de consultation finale : 20 Juin 2018.
http://www.ceramaret.ch/docs/default-source/mati%c3%a8res/201610_materials_characteristics.pdf?sfvrsn=6
- [Chatzichristodoulou 2010] C. Chatzichristodoulou, P. V. Hendriksen. (2010). Oxygen Nonstoichiometry and Defect Chemistry Modeling of $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Journal of The Electrochemical Society, (157) 4 B481 – B489.
- [Chokshi 2002] A. H. Chokshi. (2002). Diffusion creep in oxide ceramics. Journal of the European Ceramic Society, (22), 2469-2478.
- [Chuang 1992] T. Chuang, Z. Wang, D. Wu. (1992). Analysis of Creep in a Si-SiC C-Ring by Finite Element Method. Journal of Engineering Materials and Technology, (114) 3 311 - 316.
- [Claire 2004] D. Claire, F. Hild, S. Roux. (2004). A finite element formulation to identify damage fields: The equilibrium gap method. International Journal for Numerical Methods in Engineering, (61) 189 - 208.
- [Coble 1963]. R. L. Coble. (1963). A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. Journal of Applied Physics, (34), 1679-1682.

- [Cook 1999] R. E. Cook, K. C. Goretta, J. Wolfenstine et al. (1999). High-temperature deformation and defect chemistry of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3+\delta}$. *Acta Metallurgica*, 10 (47), 2969-2980.
- [Donkelaar 2015] S. F. P. ten Donkelaar, V. Stournari et al. (2015). High-temperature compressive creep behaviour of perovskite-type oxides $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of the European Ceramic Society*, (33) 15 4203 – 4209.
- [Etchegoyen 2005] G. Etchegoyen. (2005). Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse. Thèse de doctorat: Université de Limoges.
- [Faber 1998] A. T. Faber. (1998). Strength testing of hot gas filters volume VI. Final report, DOI: 10.2172/656597.
- [Fairhurst 1964] C. Fairhurst. (1964). On the validity of the 'brazilian' test for brittle materials. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science*., (1) 535 - 546.
- [Fairbairn 2002] E. Fairbairn, F - J. Ulm. (2002). A tribute to Fernando L. L. B. Carneiro (1913–2001) engineer and scientist who invented the Brazilian test. *Materials and Structures*, (35) 195 - 196.
- [François 2011] M. François, H. Auradou, B. Semin. (2011). Accurate measurement of curvilinear shapes by Virtual Image Correlation. *The European Physical Journal - Applied Physics*, (56) 1 - 10.
- [Foosdal 2005] A. Fossdal, M. - A. Einarsrud, T. Grande. (2005). Mechanical properties of LaFeO_3 ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, (25), 927–933.
- [Gavrus 1996] A. Gavrus. (1996), Identification automatique des paramètres rhéologiques par analyse inverse. *Mécanique des matériaux [physics.class-ph]*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [Gazeau 2014] C. Gazeau. (2014). Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.
- [Gazeau 2015] C. Gazeau, J. Gillibert, E. Blond, P - M. Geffroy, N. Richet. (2015). Experimental set up for the mechanical characterization of plane ITM membrane at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, (35), 3853 - 3861.
- [Gazeau 2015-b] C. Gazeau. (2015). Analyse de la microstructure : LSFG8273 et LSFG5573. Rapport interne au Laboratoire Prisme.
- [Gazeau 2017] C. Gazeau, E. Blond, M. Riechmann, P. -M. Geffroy, A. Batakis, T. Chartier, N. Richet. (2017). Surface exchange model for ITM membrane in transient stage. *Journal of Membrane Science*, (523) 614 - 622.
- [Geffroy 2008] P. - M. Geffroy. (2008). Bibliographies sur les conducteurs mixtes. Rapport technique interne du laboratoire commun SPCTS-Air Liquide.
- [Gelin 1995] J. C. Gelin, O. Ghouati. (1995). Une méthode d'identification inverse des paramètres matériels pour les comportements non linéaires. *Revue Européenne des Éléments Finis*, (4) 463- 485.
- [Germaneau 2010] A. Germaneau, F. Peyruseigt, S. Mistou, Doumalin, P. Dupré, J. -C. (2010). 3D mechanical analysis of aeronautical plain bearings : validation of a finite element model from measurement of displacement fields by digital volume correlation and optical scanning tomography. *Optics and Lasers in Engineering*, (48) 676 - 683.
- [Ghouati 1998] O. Ghouati, J. C. Gelin. (1998). Identification of material parameters directly from metal forming processes. *Journal of Material Processing Technology*, (81) 560 - 564
- [Golovnya 2003] A. V. Golovnya, V. Y. Pokrovskii. (2003). Interferometric setup for measurements of expansion of whisker-like samples. *Review of Scientific Instruments*, 74, 4418.
- [Gonze 1988] P. Gonze. (1988). Techniques de calcul utilisées en congélation des terrains, in *La thermomécanique des roches, Manuels et Méthodes*, BRGM, Vol.16.

- [Goretta 1998] K. C. Goretta, E. T. Park, J. Guan et al. (1998). Diffusional creep of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed conductors. *Solid State Ionics*, (111), 295-299.
- [Grande 2012] T. Grande, J. R. Tolchard, S. M. Selbach. (2012). Anisotropic thermal and chemical expansion in Sr-substituted $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: implications for chemical strain relaxation. *Chemistry of materials*, (24), 338-345.
- [Grédiac 1989] M. Grédiac. (1989). Principe des travaux virtuels et identification. *Comptes rendus de l'académie des sciences*, (309) Série 2.
- [Grédiac 2004] M. Grédiac. (2004). The use of full-field measurement methods in composite material characterization : interest and limitations. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, (35) 751 - 761.
- [Grédiac 2013] M. Grédiac, F. Hild. (2013). Full-Field Measurements and Identification in Solid Mechanics. *British Library Cataloguing-in-Publication Data*, ISBN: 978-1-118-57847-6.
- [Green 1998] D.J. Green. (1998). *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*, Cambridge University Press, 1998
- [Guironnet 2017] L. Guironnet. (2017). Compréhension de l'influence des paramètres micro et nano structuraux sur les performances électrochimiques de conducteurs mixtes. Thèse de doctorat : Université de Limoges.
- [Gupta 2015] S. Gupta, M. K. Mahapatra, P. Singh. (2015). Lanthanum chromite based perovskites for oxygen transport membrane. *Materials Science and Engineering R*, 1-36.
- [Hadamard 1923] J. Hadamard. (1923). *Lectures on Cauchy's Problem in Linear Partial Differential Equations*. Yale: Yale University Press.
- [Hausonne 2005] J. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton. (2005). *Traité des matériaux, Céramiques et verres*. 1ere édition, Presses Polytechniques et universitaires Romandes.
- [Herring 1950], C. Herring. (1950). Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*, 21, 437.
- [Hild 1992] F. Hild. (1992). De la rupture des matériaux à comportement fragile. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- [Hild 2003] F. Hild. (2003). Mesure de champs de déplacement par corrélation d'images et applications en mécanique des solides, Notes de cours IPSI, LMT-Cachan.
- [Hild 2006] F. Hild, S. Roux. (2006). Digital Image Correlation: from displacement Measurement to Identification of Elastic Properties – a Review. *Strain*, (42) 69 – 80.
- [Hild 2012] F. Hild, S. Roux. (2012). Comparison of local and global approaches to digital image correlation. *Experimental Mechanics*, (52) 1503 - 1519.
- [Hoff 1954] N.J. Hoff. Approximate analysis of structures in presence of moderately large creep deformations. (1954). *Quart. Appl. Math.* vol. 12, N°1.
- [Huang 2012] B. X. Huang, R. W. Steinbrech, S. Baumann et al. (2012). Creep behavior and its correlation with defect chemistry of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Acta Materialia*, (60), 2479-2484.
- [Jianhong 2009] Y. Jianhong, F. Q. Wu, J. Z. Sun. (2009). Estimation of the tensile elastic modulus using Brazilian disc by applying diametrically opposed concentrated loads. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, (46) 568 - 576.
- [Julian 2008] A. Julian. (2008). Elaboration par coulage en bande et cofritage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches - performances. Thèse de doctorat : Université de Limoges
- [Julian 2009] A. Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, N. Tessier-Doyen, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier. (2009). Thermal behaviour of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$ or $x = 0.3$). *Journal of the European Ceramic Society*, (29) 2603 - 2610.

- [Juste 2008] E. Juste. (2008). Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées. Thèse de doctorat: Université de Limoges.
- [Kavanagh 1971] K. T. Kavanagh, R. W. Clough. (1971). Finite element applications in the characterization of elastic solids. *International Journal of Solids and Structures*, (7) 11 - 23.
- [Keller 1976] J. B. Keller. (1976). Inverse problems. *Am. Math monthly*, (83) 107 - 118.
- [Kharton 2003] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko et al. (2003). Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, (23), 1417-1426.
- [Kimura 2012] Y. Kimura, T. Kushi, S.I. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawad. (2012). *Journal of the European Ceramic Society*, (8) 2608 - 2613.
- [Kimura 2014] Y. Kimura, J. Tolchard, M.-A. Einarsrud, T. Grande, et al. (2014). Anelastic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ at high temperatures. *Solid State Ionics* (262) 337 – 339.
- [Kleinermann 2000] J.-P. Kleinermann. (2000), Identification paramétrique et optimisation des procédés de mise en forme par problème inverse. Thèse de Doctorat, Université de Liège, Belgique.
- [Kleveland 2001] K. Kleveland, A. Wereszczak, T. P. Kirkland. (2001). Compressive Creep Performance of SrFeO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (8), 1822-1826.
- [Kröger 1958] F. A. Kröger et H. J. Vink. (1958). Relations between the concentrations of imperfections in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (5), 3, 208–223.
- [Kwok 2014] K. Kwok, H.L. Frandsen, M. Søgaaard, P.V. Hendriksen. (2014). Mechanical reliability of geometrically imperfect tubular oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science* 470 80–89
- [Langdon 1975] T. G. Langdon. (1975). Grain boundary deformation processes. In *Deformation of Ceramic Materials*. 101-126: Springer US.
- [Laurencin 2011] J. Laurencin, G. Delette, F. Usseglio-Viretta, S.D. Iori. (2011). Creep behaviour of porous SOFC electrodes : measurement and application to Ni-8YSZ cermets. *J. Eur. Ceram. Soc.* (31) 1741 – 1752.
- [Leclerc 2009] H. Leclerc, J. N. Périé, F. Hild, S. Roux. (2009, 24 - 28 Août). Corrélation d'Images numériques Intégrée pour l'Identification de propriétés mécaniques. 19^{ème} Congrès Français de Mécanique.
- [Lein 2006] H. L. Lein, K. Wiik, M-A. Einarsrud and Tor Grande. (2006). High-Temperature Creep Behavior of Mixed Conducting $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (9), 2895-2898.
- [Lemaitre 2009] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, A. Benallal et R. Desmorat. (2009). *Mécanique des matériaux solides*. Edition Dunod, 3ème édition.
- [Leplay 2012] P. Leplay, J. Réthoré, S. Meille, M.-C. Baietto. (2012). Identification of asymmetric constitutive laws at high temperature based on Digital Image Correlation. *Journal of the European Ceramic Society*, (32) 3949 - 3958
- [Levenberg 1944] K. Levenberg. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, (2) 164 - 168.
- [Li 2004] C. Li, K. C. K. Soh and P. Wu. (2004). Formability of ABO_3 perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, (372) 40-48.
- [Lipinska-Chwalek 2013] M. Lipinska-Chwalek, G. Pecanac, J. Malzbender. (2013). Creep behaviour of membrane and substrate materials for oxygen separation units. *Journal of the European Ceramic Society*, (33), 1841-1848.
- [Lube 2016] T. Lube, S. Rasche, T. G. T. Nindhia. (2016). A Fracture Toughness Test Using the Ball-on-Three-Balls Test. *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 (1) 249 - 256.

- [Luecke 2002] W. Luecke, T. R. Armstrong. (2002). Creep of lanthanum gallate. *Journal of Materials Research*, (17), No 3.
- [Ma 2008] C - C. Ma, K - M. Hung. (2008). Exact full-field analysis of strain and displacement for circular disks subjected to partially distributed compressions. *International Journal of Mechanical Sciences*, (50) 275 – 292.
- [Machida 1975] A. Machida. (1975). Studies on tests for splitting tensile strength of concrete. *Proc Jpn Soc Civ Eng*, 15 - 24.
- [Mahnken 1997] R. Mahnken, E. Stein. (1997). Parameter identification for finite deformation elastoplasticity in principal direction. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, (147), 17 - 39.
- [Mahnken 2004] R. Mahnken. (2004). A comprehensive study of a multiplicative elastoplasticity model coupled to damage to include parameter identification. *Computers and Structures*, (74) 179 - 200.
- [Majkic 2000] G. Majkic, L. W. (2000). Creep of Polycrystalline $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Acta mater.*, (48), 1907-1917.
- [Majkic 2002] G. Majkic, L. Wheeler, K. Salama. (2002). High-temperature deformation of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed ionic-electronic conductor. *Solid State Ionics*, (146), 393-404.
- [Majkic 2003] G. Majkic, L. T. Wheeler, K. Salama. (2003). Stress-induced diffusion and defect chemistry of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Part 1—creep in controlled-oxygen atmosphere. *Solid State Ionics*, (164), 137-148.
- [Markides 2015] C .F. Markides, S. K. Kourkoulis. (2015). The influence of jaw’s curvature on the results of the Brazilian disc test. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, (8) 2 127 -146.
- [Marquardt 1963] D. W. Marquardt. (1963). An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, (11) 431 – 440.
- [Massard 2005] L. Massard. (2005). Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système Alumine-Zircone-Silice. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris.
- [Meixner 2002] D. L. Meixner, R. A. Culter. (2002). Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite. *Solid State Ionics*, (146) 273 - 284.
- [Menzler 2014] N. H. Menzler, J. Malzbender, P. Schoderböck, R. Kauert, H. P. Buchkremer. (2014). Sequential tape casting of anode-supported solid oxide fuel cells. *Fuel Cells*, (14) 96 - 106 .
- [Miachon 2004] S. Miachon, J. A. Dalmon. (2004). Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst? *Topics in Catalysis*, (29) 59 – 65.
- [Morrell 1998] R. Morrell. (1998). Biaxial Flexure Strength Testing of Ceramic Materials, *Measurements Good Practice Guide*, (12) ISSN 1368-6550.
- [Muskhelishvili 1954] N.I. Muskhelishvili, *Some Basic Problems of the Mathematical Theory of Elasticity*, Noordholl International Publishing, 4ème edition, 1954, Chap 15, pages 338-342.
- [Nabarro 1948] F. R. N. Nabarro. (1948). Deformation of crystals by the motion of single ions. in *Report of a Conference on Strength of Solids (Physical Society)*, 75-90.
- [Nagendra 2011] N. Nagendra, S. Biswas et S. Bandopadhyay. (2011). Evaluation of mechanical properties of tubular LSCFO perovskite membranes at elevated temperatures in reactive environments. *Solid State Ionics*, (195) 16 – 24.
- [Norton 1929] F. H. Norton. (1929). *The creep of steel at high temperatures*. McGraw-Hill Book Company, Incorporated.
- [Odqvist 1939] F.K.G. Odqvist. (1934). *Proc Fourth Intern. Congr. Appl. Mech*, Cambridge, pp. 228.
- [Park 1999] E. T. Park. (1999). High-temperature creep of polycrystalline BaTiO_3 . *Journal of Materials Research*, 2 (14).

- [Park 1999-b] E. T. Park, K. C. Goretta et al. (1999-b). High-temperature deformation of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$). *Solid State Ionics*, (117), 323-330.
- [Paupelin 2003] M. Paupelin. (2003). Elaboration et caractérisation mécanique de membranes céramiques pour les procédés d'oxycombustion. Rapport de projet de fin d'études d'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle.
- [Paymoonni 2017] K. Paymoonni, E. Doroodchi, B. Moghtaderi. (2017). Oxygen adsorption and desorption characteristics of LSCF5582 membranes for oxygen separation applications. *Advanced Powder Technology*, (28), 1531-1539.
- [Pei 1995] S. Pei, M. S. Kleefisch, T. P. Kobylinski, J. Faber, C. A. Udovich, V. Zhang-Mccoy, B. Dabrowski, U. Balachandran, R. L. Mieville, R. B. Poeppel. (1995). Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters*, (30) 1 201 - 212.
- [Piro 2004] J. L. Piro, M. Grédiac. (2004). Producing and transferring low spatial frequency grids for measuring displacement fields with moiré and grid methods. *Society for Experimental Mechanics*. (4) 28.
- [Poirier 1985] J.P. Poirier. (1985). *Creep of Crystals*, Cambridge University Press. Cambridge, UK.
- [Poirier 1995] J.P. Poirier. (1995). Plastic rheology of crystals, Mineral physics and crystallography, A handbook of physical constants, AGU Reference Shelf 2, T. J. Ahrens Ed., 237-247
- [Polfus 2015] J. M. Polfus, W. Xing, G. Pecanac et al. (2015). Oxygen permeation and creep behavior of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$) membrane materials. *Journal of Membrane Science*, (499) 172 – 178.
- [Pottier 2010] T. Pottier. (2010), Identification paramétrique par recalage de modèles éléments finis couplée à des mesures de champs cinématiques et thermiques. Thèse de doctorat en Mécanique [physics.med-ph]. Université de Savoie.
- [Qu 2016] Z. Qu, X. Cheng, R. He , Y. Pei, R. Zhang, D. Fang. (2016). Rapid heating thermal shock behavior study of CVD ZnS infrared window material: Numerical and experimental study. *Journal of Alloys and Compounds*, (682) 565 - 570.
- [Radovic 2001] M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy et al. (2001). tensile creep of fine grained ($3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) Ti_3SiC_2 in the $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ temperature range. *Acta Materialia*, (49), 4103-4112.
- [Reichmann 2014] M. Reichmann. (2014). Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion. Thèse de doctorat: Université de Limoges
- [Réthoré 2010] J. Réthoré. (2010). A fully integrated robust strategy for the identification of constitutive laws from digital images. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, (84) 631 - 660.
- [Réthoré 2013] J. Réthoré, Muhibullah, T. Elguedj, M. Coret, P. Chaudet, A. Combescure. (2013). Robust identification of elastoplastic constitutive law parameters from digital image using 3d kinematics. *Int. J. Solids and Structures*, (50) 73 – 85.
- [Robert 2011] L. Robert, V. Velay, N. Decultot, S. Ramde. Identification of hardening parameters using finite element models and full-field measurements: some case studies. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00736790> .
- [Roebuck 2015] B. Roebuck, S. Moseley. (2015). Tensile and compressive asymmetry in creep and monotonic deformation of WC/Co hardmetals at high temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.*, (48) 126 - 133.
- [Roy 1954] Roy R., Osborn E. F. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. *American Mineralogist* 39, 853-885.
- [Rutkowski 2011] B. Rutkowski, J. Malzbender, R. Steinbrech et al. (2011). Influence of thermal history on the cubic-to-hexagonal phase transformation and creep behaviour of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of Membrane Science*, (381), 221-225.

- [Schnur 1992] S. Schnur, N. Zabaras. (1992). An Inverse Method for Determining elastic material properties and a material interface. *Journal for Numerical Methods in Engineering*, (33), 2039 - 2057.
- [Sutton 1983] M. A. Sutton, W. J. Wolters, W. H. Peters, W. F. Ranson, S. R. McNeill. (1983). Determination of displacements using an improved digital correlation method. *Image and Vision Computing*, 1 (3) 133 - 139.
- [Sutton 2009] M. A. Sutton, J. J. Orteu, W. H. Schreier. (2009). *Image correlation for shape, motion and deformation measurements : Basic Concepts, Theory and Applications*. Springer. doi:10.1007/978-0-387-78747-3.
- [Valentin 2010] O. Valentin. (2010). *Modélisation thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes : application à la production de H₂/CO*. Thèse de doctorat: Université d'Orléans
- [Valentin 2011] O. Valentin, F. Millot, E. Blond, N. Richet et al. (2011). Chemical expansion of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, Elsevier, (193), 23-31
- [Vendroux 1998] G. Vendroux, W. G. Knauss. (1998). Submicron deformation field measurements: Part 2. Improved digital image correlation. *Experimental Mechanics*. *Experimental Mechanics*, (38) 86 - 92.
- [Vivet 2011] A. Vivet. (2011). *Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse - Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène*. Thèse de doctorat: Université de Limoges.
- [Wang 2012] C. Wang, X. Li, Z. Wang, W. Xu et al. (2012). In situ TEM investigation of congruent phase transition and structural evolution of nanostructured silicon/carbon anode for lithium ion batteries. *Nano Letters*, (12), 1624-1632.
- [Wang 2015] H. Wang, Q. D. Wang, C. J. Boehlert, D. D. Yin, J. Yuan. (2015). Tensile and compressive creep behavior of extruded Mg-10Gd-3Y-0.5Zr (wt.%) alloy. *Materials Characterization*, (99) 25 - 37.
- [Wang 2018] L. Wang, R. Dou, G. Wang, Y. Li, M. Bai, D. Hall, Y. Chen. (2018). A case study of mechanical properties of perovskite-structured $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen transport membrane. *Journal of the European Ceramic Society*, (38) 647 - 653.
- [Wei 2014] J. Wei, G. Pecanac, J. Malzbender. (2014). Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies. *Ceramics International*, (40) 15371 - 15380.
- [Wereszczak 1999] A. A. Wereszczak, M. K. Ferber, T. P. Kirkland, A. S. Barnes, E. L. Frome, M. N. Menon. (1999). Asymmetric Tensile and Compressive Creep Deformation of Hot-isostatically-pressed Y_2O_3 -Doped -Si₃N₄. *Journal of the European Ceramic Society*, (19) 227 - 237.
- [Wolfenstine 1996] J. Wolfenstine, K. C. Goretta, R. E. Cook et al. (1996). Use of diffusional creep to investigate mass transport in (La,Sr)MnO₃. *Solid State Ionics*, (92), 75-83.
- [Wolfenstine 2000] J. Wolfenstine, P. Huang, and A. Petric. (2000). High-Temperature Mechanical Behavior of the Solid-State Electrolyte : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.825}$. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (5), 1668-1670.
- [Wood 1966] B. J. Wood, H. Wise. (1966). The role of absorbed hydrogen in the catalytic hydrogenation of cyclohexene. *Journal of catalysis*, (5) 135 - 145
- [Yasuda 2012] K. Yasuda, K. Uemura, T. Shiotani. (2012). Sintering and mechanical properties of gadolinium-doped ceria ceramics. *Journal of Physics: Conference Series*, (339) 012006.
- [Yi 2009] J. X. Yi, H. L. Lein, T. Grande et al. (2009). High-temperature compressive creep behaviour of the perovskite-type oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, (180), 1564-1568.

[Zuev 2010]

A. Y. Zuev, D. S. (2010). Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$. Solid State Ionics, (181), 557-563.

Annexe 1 : Notation de Kröger-Vink

La notation de Kröger-Vink correspond à la nomenclature couramment utilisée pour décrire les défauts ponctuels atomiques et les défauts électroniques.

Les éléments de structure possibles pour un cristal composé des éléments A et B sont selon les notations suivantes :

- A_A, B_B : A ou B présents sur leurs sites normaux;

Les défauts possibles sont représentés par :

- V_A, V_B : A ou B absents de leurs sites normaux (lacunes);
- A_i, B_i : A ou B présents sur des sites normalement vides (interstitiels);
- A_B : A est sur un site normalement occupé par l'atome B (défaut d'antisite);
- e : un électron libre;
- h : un trou électronique;

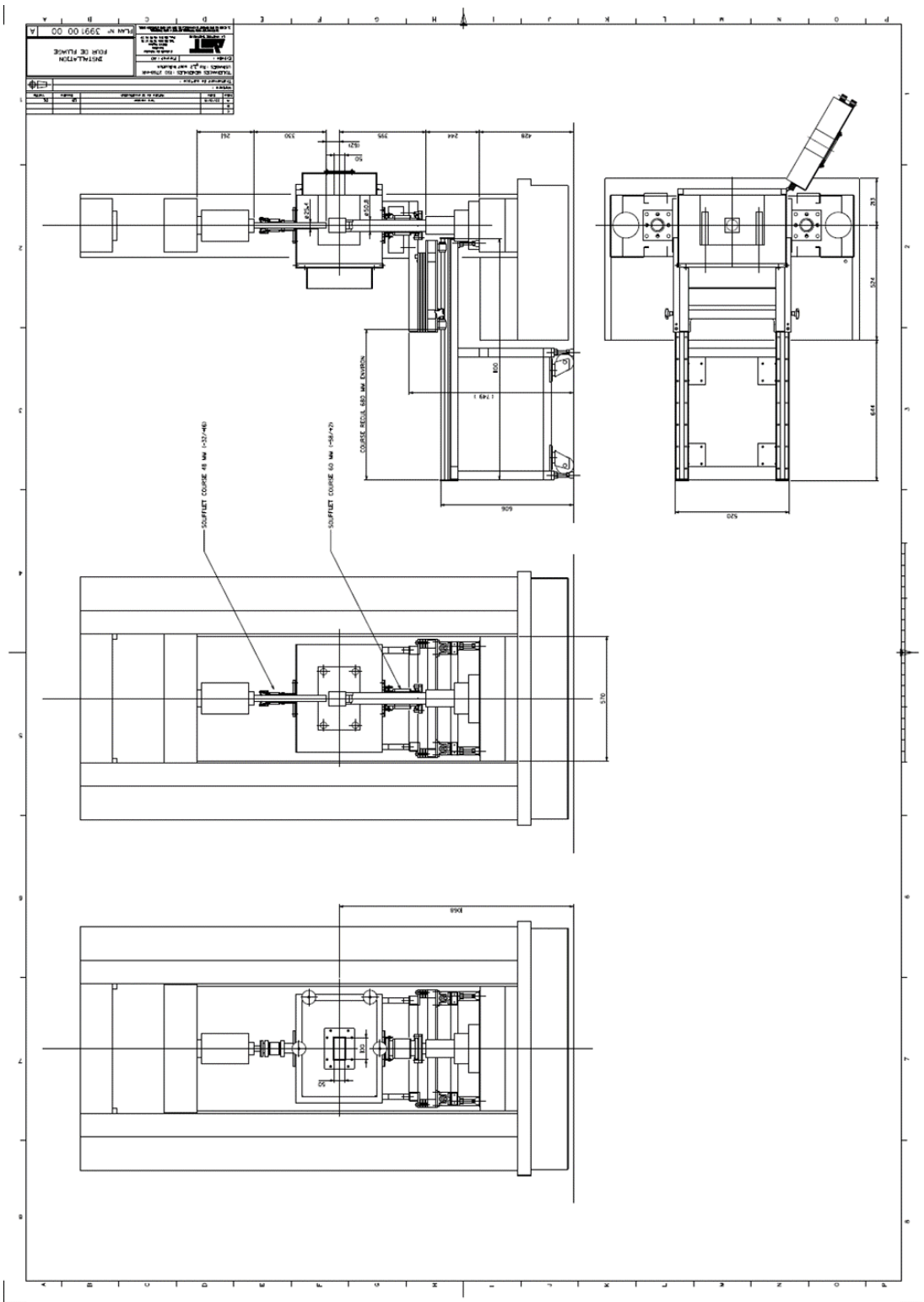
Les charges électriques effectives par rapport à la charge normale du site considéré sont indiquées à partir des notations suivantes :

- M^x : neutre ($x = 0$) ;
- $M^\bullet, M^{\bullet\bullet}$: charge positive, doublement positive, ... ($\bullet = +1$);
- M', M'' : charge négative, doublement négative, ... ($' = -1$).

Pour ces défauts, les équations traduisant les équilibres chimiques peuvent être utilisées de la même façon que pour les espèces usuelles si les règles suivantes sont respectées :

- la neutralité électrique, vérifiée en sommant les exposants indiquant la charge électrique ;
- la conservation des sites. Le rapport des espèces sur les sites A et B est égal au rapport donné par la stœchiométrie, i.e. par les formules des composés (e.g. $A_\alpha B_\beta$).

Annexe 2 : Dessin d'ensemble du four



Caractérisation du comportement mécanique des oxydes sous stœchiométriques sous température et atmosphère contrôlées

Résumé :

Cette thèse porte sur le développement d'un moyen d'essai mécanique permettant de caractériser l'effet de la pression partielle d'oxygène sur le comportement mécanique des oxydes sous-stœchiométriques de type pérovskite utilisé pour leur propriété de semi-perméation. Pour étudier ces matériaux, un nouveau protocole expérimental a été développé, ainsi qu'une méthode numérique de dépouillement ad hoc. Les essais de compression diamétrale cyclique et fluage par compression diamétrale mis en place sont réalisés dans un four d'essais mécaniques à étanchéité renforcée permettant de maîtriser l'atmosphère gazeuse dans la zone utile pendant l'essai. Le four, conçu pour ces essais, permet la réalisation de mesures optiques en temps réels. Pour l'identification des paramètres matériaux, une nouvelle routine nommée DigImCo.v2 a été développée. Celle-ci couple les techniques de corrélation d'images numérique (CIN) et la méthode d'identification par analyse inverse à travers la simulation numérique des essais et les méthodes d'optimisation. L'algorithme d'optimisation proposée découle de celui de Levenberg-Marquardt modifié et la loi de fluage implémentée dans le logiciel de simulation éléments finis est une loi de type Norton. Les résultats des essais montrent une faible influence de la pression partielle d'oxygène sur les matériaux étudiés, qui présentent également des déformations de fluage négligeables comparativement aux matériaux de la littérature.

Mots clés : Oxydes pérovskites, Protocole expérimental, Caractérisation mécanique, Compression diamétrale, Fluage, Atmosphères contrôlées, CIN, Simulation éléments finis, Algorithme de Levenberg-Marquardt

Mechanical characterization of sub-stoichiometry oxide at high temperature in controlled-oxygen atmospheres

Abstract:

This thesis deals with the development of mechanical set up that allows characterizing the oxygen partial pressure effect on the mechanical behavior of sub-stoichiometric perovskites oxides, used due to their potential oxygen semi-permeation properties. In order to study these materials, a new experimental set up and a new post-process routine are developed. Diametric compression tests and creep by diametric compression are conducted in an original mechanical test furnace with reinforced sealing and controlled atmospheres. The tests are instrumented by optical measurements. In order to control the oxygen partial pressure in the test zone, and to study its real influence on mechanical properties, an oxygen sensor is monitored to the device. To analyze experiences, a new post-process routine called DigImCo.v2 is developed that permits to identify material parameters. This approach combine Digital Image Correlation method and an inverse identification method. The optimization technic is based on Levenberg-Marquardt module and the numeric model simulation of the tests are performed on Abaqus software. For the creep parameters identification, Norton creep model is simulated in Abaqus. Tests results reflect the relatively weak influence of oxygen partial pressure on studies materials, which exhibit negligible creep strains compared to literature

Keywords: Perovskite oxides, Experimental set-up, Diametral compression, Mechanical characterization, Creep, DIC, Controlled-oxygen atmospheres, Finite element analysis, Levenberg-Marquardt method