



HAL
open science

Modélisation du comportement de structures et de matériaux aux hautes températures

Eric Blond

► **To cite this version:**

Eric Blond. Modélisation du comportement de structures et de matériaux aux hautes températures. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université d'Orléans, 2010. tel-00681950

HAL Id: tel-00681950

<https://theses.hal.science/tel-00681950v1>

Submitted on 22 Mar 2012

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

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



UNIVERSITE D'ORLEANS

Rapport d'activité scientifique

présenté le 10 novembre 2010

en vue de l'obtention de

l'Habilitation à Diriger des Recherches

par

Eric Blond

Maître de conférences

à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans

(Polytech'Orléans)

**Modélisation du comportement de structures et de matériaux
aux hautes températures**

J. Poirier	Professeur à l'Université d'Orléans	Président
Y. Berthaud	Professeur à l'UPMC – Paris 6	Rapporteur
M. Boussuge	Maître de Recherche à Mines - ParisTech	Rapporteur
J. Chevalier	Professeur à l'INSA de Lyon	Rapporteur
A. Gasser	Professeur à l'Université d'Orléans	Examineur
T. Chotard	Professeur à l'ENSCI de Limoges	Examineur
P. Del Gallo	Expert international sénior – Air Liquide	Examineur

Institut PRISME

(PRISME, EA 4229 Université d'Orléans)

Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci 45072 Orléans Cedex 2

Sommaire

1	INTRODUCTION GENERALE	4
2	MODELISATION THERMOMECHANIQUE DE MAÇONNERIE REFRACTAIRE	7
2.1	Principe de l'homogénéisation.....	9
2.1.1	Représentation.....	10
2.1.2	Localisation.....	11
2.1.3	Homogénéisation	12
2.1.4	Synthèse	12
2.2	Modèle à états de joint.....	13
2.2.1	Représentation – notion d'état de joint	13
2.2.2	Localisation – chargement périodique et localisation du critère d'état	15
2.2.3	Homogénéisation – approche en énergie et méthode inverse	18
2.3	Modélisation des maçonneries réfractaires : application.....	20
2.3.1	Compression bi-axiale d'une maçonnerie sans mortier.....	21
2.3.1.1	Critère de fermeture et d'ouverture des joints	22
2.3.1.2	Confrontation essai / simulation	24
2.3.1.3	Bilan de ces travaux.....	29
2.3.2	Cisaillement et flexion d'une maçonnerie avec mortier.....	31
2.3.2.1	Critère d'ouverture des joints	31
2.3.2.2	Identification des paramètres du modèle	33
2.3.2.3	Essais de cisaillement plan	34
2.3.2.4	Essais de flexion plane	35
2.3.3	Simulation d'un piédroit de Cokerie	35
2.3.3.1	Caractérisation des matériaux.....	37
2.3.3.2	Caractérisation de la tenue de l'interface brique / mortier.....	37
2.3.3.3	Identification des paramètres effectifs du matériau équivalent	39
2.3.3.4	Définition du chargement.....	40
2.3.3.5	Résultats de simulation.....	42
2.3.3.6	Bilan	44
2.3.4	Simulation d'un creuset de Haut-Fourneau.....	44
2.3.4.1	Comportement du pisé carboné	46
2.3.4.2	Caractérisation de l'interface brique / mortier.....	52
2.3.4.3	Résultats de simulations d'un creuset type.....	54
2.3.4.4	Bilan	56
2.4	Bilan de ces travaux.....	57
3	COUPLAGES THERMO-CHIMIO-MECANQUES	60
3.1	Cadre général d'étude.....	60
3.1.1	Schéma de couplage.....	63
3.1.2	Cadre thermodynamique	66
3.1.2.1	Lois de conservation des espèces	68
3.1.2.2	Premier principe en système ouvert.....	68
3.1.2.3	Second principe en système ouvert.....	70
3.1.2.4	Découplages des dissipations	71
3.1.2.5	Lois d'état.....	73
3.1.2.6	Lois de transport et d'évolution.....	75
3.1.2.7	Bilan	77
3.2	Caractérisations expérimentales	77
3.2.1	Mesures physico-chimiques.....	79

3.2.1.1	Observation microstructurale	79
3.2.1.2	Analyse thermique.....	80
3.2.2	Essais de corrosion.....	84
3.2.3	Essais mécaniques.....	86
3.2.4	Bilan.....	89
3.3	Exemples de cas étudiés avec cette approche	89
3.3.1	Dégradation des revêtements d'usure des poches à acier.....	90
3.3.1.1	Schéma de couplage	91
3.3.1.2	Couplage Imprégnation - Changements de phases	91
3.3.1.3	Couplage Imprégnation-Thermomécanique	93
3.3.1.4	Comportement élasto-viscoplastique dissymétrique du squelette solide.....	95
3.3.1.5	Conclusion sur ces travaux	97
3.3.2	Thermomécanique des conducteurs mixtes.....	98
3.3.2.1	Présentation des oxydes conducteurs mixtes	99
3.3.2.2	Schéma de couplage	100
3.3.2.3	Diffusion ionique.....	101
3.3.2.4	Couplage Diffusion (thermique, ionique) → Chimie	103
3.3.2.5	Couplage Chimie → Mécanique	104
3.3.2.6	Modélisation macroscopique.....	106
3.3.2.7	Modélisation microscopique.....	110
3.3.2.8	Synthèse des résultats essentiels.....	112
3.3.2.9	Conclusion sur ces travaux	114
3.4	Bilan de ces travaux.....	116
4	PROJET DE RECHERCHE	119
4.1	Développement de lois de comportement couplées thermo-chimio-mécanique	120
4.1.1	Modélisation de la dégradation des revêtements d'Unités de Valorisation Energétique des Ordures Ménagères	120
4.1.1.1	Schéma de couplage	121
4.1.1.2	Hypothèses de travail retenues pour la modélisation.....	124
4.1.2	Modélisation de la cokéfaction du charbon.....	127
4.1.3	Définition d'un conducteur mixte à gradient de propriétés.....	128
4.2	Calcul de structures.....	129
4.2.1	Homogénéisation et sous-structuration	130
4.2.2	Couplage multi-physique / structure	130
5	BIBLIOGRAPHIE	133

1 Introduction générale

Ce mémoire présente une synthèse de mes travaux de recherche qui ont démarré en septembre 1999 au Laboratoire de Mécanique et Technologie de **Cachan** (LMT Cachan, UMR 8535 CNRS / ENS de Cachan / Université Paris 6), dans le secteur « Mécanique et Matériaux », par ma thèse de 3^{ème} cycle sur la « *Dégradation thermomécanique des réfractaires au contact de laitiers sidérurgiques* » (Blond 03). Dirigé par F. Hild et encadré par N. Schmitt, ce travail m'a initié au milieu de la sidérurgie, domaine mêlant thermochimie et thermomécanique aux hautes températures. Cette première étude m'a permis de comprendre que le dimensionnement des garnissages réfractaires, qui assurent la protection du personnel et l'isolation thermique des réacteurs industriels hautes températures, était une tâche complexe mêlant différents types de problèmes : la corrosion du revêtement (thermochimie) ; l'écriture et l'identification des lois de comportement des matériaux en présence (mécanique des matériaux) ; le calcul de structure (thermique et mécanique). Ainsi, à ce jour, l'absence d'outil de simulation globale permettant d'anticiper la durée de vie de ces revêtements sur site s'explique par le caractère multi-physique et multi-échelle des sollicitations auxquelles ils sont soumis. Cette constatation est à l'origine de l'organisation de la suite de mes travaux.

C'est assez naturellement que j'ai rejoint en 2002 l'équipe du Laboratoire de Mécanique des Systèmes et des Procédés (LMSP, UMR 8106 CNRS / Université d'Orléans / ENSAM Paris) à Orléans, alors dirigée par P. Boisse, pour travailler avec A. Gasser sur le calcul de structures réfractaires et plus particulièrement sur la modélisation thermomécanique des maçonneries hautes températures. De par mon positionnement à l'interface de la thermochimie et de la thermomécanique, mais également à l'interface de la structure et du matériau, j'ai alors activement participé à la création puis à l'animation de l'Equipe de Recherche Technologique interne de l'Université d'Orléans (ERTint 1064), équipe commune au Centre de Recherche sur les Matériaux aux Hautes Températures (CRMHT, UPR C.N.R.S. 4212) et au LMSP, reconnue par le ministère de janvier 2005 à décembre 2008, dirigée par Alain Gasser et co-dirigée par Jacques Poirier. Cette ERT avait pour vocation de travailler sur le couplage corrosion / comportement thermomécanique des réfractaires. Enfin, de septembre 2009 à mars 2010 j'ai bénéficié d'un « congé pour recherche ou conversion thématique » (CRCT) qui m'a permis de profiter de 6 mois à temps plein au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI, UPR CNRS 3079) où j'ai pu approfondir mes connaissances en thermodynamique et thermochimie avec F. Millot et l'équipe de J. Poirier. Aujourd'hui, membre de l'équipe « MECANIQUE DES MATERIAUX HETEROGENES » de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique, Energétique (Institut PRISME, EA 4229 Université d'Orléans), l'ensemble de mes travaux s'inscrit au sein de la thématique « thermomécanique des réfractaires et couplages multi-physiques », dirigée par Alain Gasser.

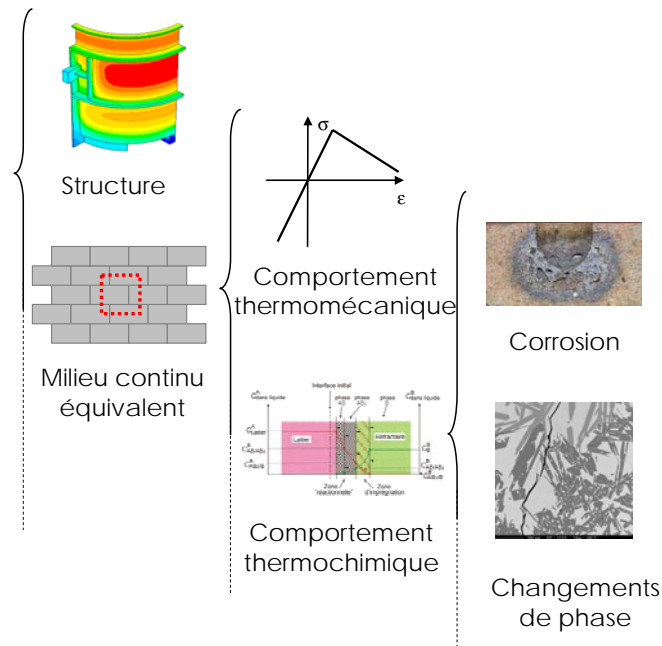


Figure 1 : Caractère multi-échelle et multi-physique de la tenue des revêtements hautes températures

La Figure 1 illustre le caractère multi-échelle et multi-physique lié à la problématique des revêtements réfractaires. La représentation proposée présente clairement trois échelles différentes : une échelle macroscopique, celle de la maçonnerie ou de la structure ; une échelle dite mésoscopique, celle de la brique ou du matériau ; une échelle microscopique, celle de la porosité ou des grains. A chacune de ces échelles correspondent des phénomènes différents. Classiquement, on dissocie les effets de « structure », les effets de « matériau » et la « corrosion ». Le postulat intrinsèque de cette représentation est une séparation des échelles propres à chacun de ces effets permettant une étude disjointe des étapes avec, en non dit sous-jacent, la philosophie des approches dites micro-macro qui veut que le microscopique nourrisse le macroscopique. De cette vision globale du problème de la modélisation des structures, commune à nombre d'applications (génie civil, aéronautique, ...), découle le partage des tâches entre les communautés du calcul des structures, de la mécanique des matériaux et celle dite du génie des matériaux. Le cloisonnement naturel des spécialités aboutit à l'optimisation de critères propres à chaque échelle, indépendamment les unes des autres. Bien que dans les travaux exposés ci-après la séparation des échelles ne soit pas toujours aussi nette, cette vision générale a servi de guide pour l'organisation du manuscrit. Cependant, une fois n'est pas coutume, il a été choisi de commencer par les travaux réalisés à l'échelle de la structure. Cet ordre se justifie par l'historique scientifique de l'équipe des mécaniciens Orléanais, créée par P. Boisse dans les années 1990 et initialement orientée vers le calcul de mise en forme de structures tissées.

La première partie de ce manuscrit porte sur le calcul de structures réfractaires maçonnées (i.e., poche à acier, haut fourneau, cokerie,...). Le savoir-faire accumulé pour la conception de telles structures est aujourd'hui considérable, mais en dehors de cette expérience, aucun outil n'est actuellement capable de quantifier la répartition réelle des sollicitations thermomécaniques au sein de ces réacteurs sidérurgiques. Ainsi, quel que soit le degré de précision de la caractérisation des matériaux constituant le garnissage de ces réacteurs, les résultats des simulations numériques de ces structures sont trop éloignés des observations. De fait, le déplacement radial du blindage extérieur mesuré est nettement inférieur aux

prévisions. De même, les niveaux de contraintes réellement atteints sont nécessairement inférieurs aux valeurs issues des calculs qui, le plus souvent, prévoient un large dépassement des limites à rupture... Ces écarts notables s'expliquent par l'existence de joints de maçonnerie, avec ou sans mortier. Indépendamment du comportement des matériaux constitutifs, ces joints permettent de petits déplacements, voire des réarrangements, qui ont un impact décisif sur le comportement global de la structure. Ainsi, compte tenu des dimensions des installations considérées, les effets de structure (i.e. transfert de charge, réarrangements locaux, ...) sont prépondérants du point de vue des contraintes thermomécaniques. Devant l'impossibilité de représenter dans le détail l'ensemble des arrangements architecturaux, mais conscient de la nécessité de prendre en compte le comportement particulier induit par la présence des joints de maçonnerie, les travaux réalisés ces 6 dernières années au sein de l'équipe du Pr. Gasser se sont focalisés sur l'élaboration d'une méthodologie robuste pour la modélisation du comportement thermomécanique des maçonneries réfractaires. L'approche développée et les méthodes mises en œuvre sont fortement inspirées des approches micro-macro visant à déduire le comportement macroscopique d'un matériau en partant de celui de ses constituants. Ici, l'échelle « microscopique » des constituants est celle de la brique, tandis que l'échelle macroscopique est celle du mur. Après une présentation synthétique de l'approche et de la méthode, une validation du modèle de comportement obtenu est proposée par comparaison de résultats expérimentaux et numériques. Enfin, deux structures industrielles sont simulées : un piédroit de cokerie et un creuset de haut-fourneau.

Bien que les effets de structure soient déterminants quant à la répartition des contraintes thermomécaniques, la corrosion demeure un des modes prépondérants de dégradation des revêtements hautes températures (Lee 98). Un des effets les plus classiques de la corrosion, en lien avec les sollicitations thermomécaniques, est l'écaillage du revêtement, qui entraîne une ruine du garnissage à court terme. La prévision de la durée de vie d'un revêtement céramique ne peut donc être envisagée du seul point de vue mécanique. C'est cette nécessité d'intégrer l'effet sur la durée de vie de l'interaction du revêtement avec son milieu qui a initié les travaux sur les couplages thermo-chimie / thermomécanique. Si la seconde partie de ce manuscrit se limite à une vision mécanicienne de ces couplages (i.e. très orientée loi de comportement) et ce dans un domaine restreint d'application (les céramiques), c'est uniquement pour répondre à l'objectif de synthèse qui sied à un manuscrit d'habilitation à diriger des recherches. Il est évident que la problématique des couplages multiphysiques dépasse de loin cette vision restreinte. C'est pour toucher du bout du doigt l'étendue de cette réalité que la première partie de ce second chapitre propose un cadre général d'étude, largement inspiré des travaux dans le domaine de la thermodynamique des processus irréversibles. Si les deux cas pratiques traités dans la seconde partie de ce chapitre peuvent sembler éloignés du point de vue des applications, c'est avant tout parce que ici l'application n'était pas l'objectif premier. En effet, les applications présentées dans ce chapitre sur les couplages thermo – chimio – mécaniques ont surtout eu pour rôle de fournir la base de réflexion utile à l'établissement d'une méthodologie rigoureuse d'étude des couplages. Non point qu'il n'en existait pas auparavant, mais que, parmi celles existantes, certaines n'étaient pas appropriées tandis que d'autres nécessitaient quelques travaux et réflexions afin de se les approprier réellement. Ce chapitre présente donc essentiellement ce qui constitue la base des travaux futurs sur les couplages thermo-chimio-mécaniques exposés dans le dernier chapitre consacré au projet de recherche déjà initié pour le moyen terme (2010 – 2014).

2 Modélisation thermomécanique de maçonnerie réfractaire

La modélisation du comportement des structures réfractaires a été initiée à Orléans par Philippe Boisse et Alain Gasser avec la thèse de C. Mamdy-Andrieux (Andrieux 99). L'essentiel des travaux réalisés dans ce domaine jusqu'à mon arrivée à Orléans est présenté dans l'habilitation à diriger des recherches de A. Gasser (Gasser 02). Je me suis intégré à cette thématique courant 2003, en travaillant sur le cas particulier des maçonneries planaires sans mortier dans le cadre de la thèse de T.-M.-H. Nguyen (Nguyen 07b). Le modèle développé a alors été étendu au cas avec mortier pour être appliqué à la simulation thermomécanique d'une maçonnerie de géométrie 3D complexe dans la thèse de M. Landreau (Landreau 09). Actuellement, le travail porte essentiellement sur l'extension aux cas de structures mêlant maçonneries avec et sans mortier et non-façonnés (thèse de J. Brûlin en cours).

A l'image de la poche à acier présentée sur la Figure 2, les garnissages réfractaires des réacteurs hautes températures sont généralement multicouches et multizones. Chacune des couches, depuis le blindage extérieur jusqu'à la couche interne dite d'usure, a une fonction particulière : isolation, protection contre la corrosion, etc... L'usage de matériaux de compositions différentes combiné avec des modes de mise en œuvre variés permet d'adapter dans chaque zone les propriétés du revêtement aux sollicitations locales. Ainsi, il n'est pas rare d'associer maçonnerie, avec ou sans mortier, non façonné et matériau damé au sein d'une même structure.

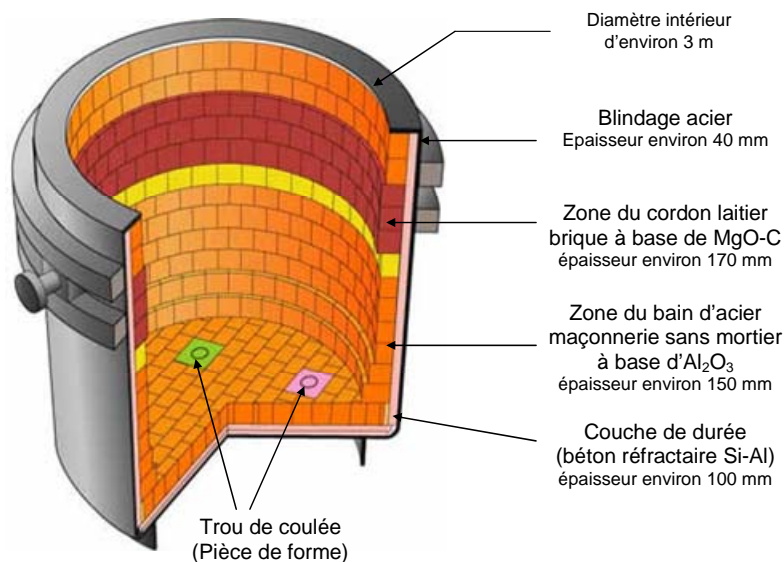


Figure 2 : Structure type d'une poche à acier maçonnerie

La simulation de tels assemblages requiert une représentation adéquate du comportement de chaque couche ainsi que des contacts entre les différentes couches. La couche la plus délicate à traiter numériquement est celle dite « maçonnerie à joint sec » ou plus simplement « sans mortier », car ce type de revêtement est constitué par un ensemble de solides (briques) en contact direct. A cela s'ajoute la nécessité de prendre en compte l'évolution du comportement des matériaux avec la température sur une plage de fluctuation allant de l'ambiante jusqu'à

1600°C pour les poches à acier. Devant l'impossibilité de faire converger des simulations associant autant de sources de non linéarité, il est rapidement apparu opportun de simplifier raisonnablement la description de la structure. Ainsi, la substitution de la maçonnerie par un solide continu et homogène est vite apparue comme une solution séduisante. Il ne reste alors que le traitement des contacts intercouches comme source potentielle de difficultés numériques. C'est dans ce but que P. Boisse et A. Gasser ont initié une réflexion sur la définition d'un « matériau équivalent » à une maçonnerie sans mortier (Gasser 02), réflexion à l'origine des travaux présentés ci-après sur la problématique de la détermination du comportement thermomécanique équivalent à celui d'une maçonnerie, avec ou sans mortier.

La Figure 3 présente les deux grandes approches qui se distinguent dans la littérature pour modéliser le comportement mécanique des maçonneries : la première considère la maçonnerie comme un milieu hétérogène, on parle d'approche microscopique ; la seconde considère la maçonnerie comme une structure homogène, on parle d'approche macroscopique.

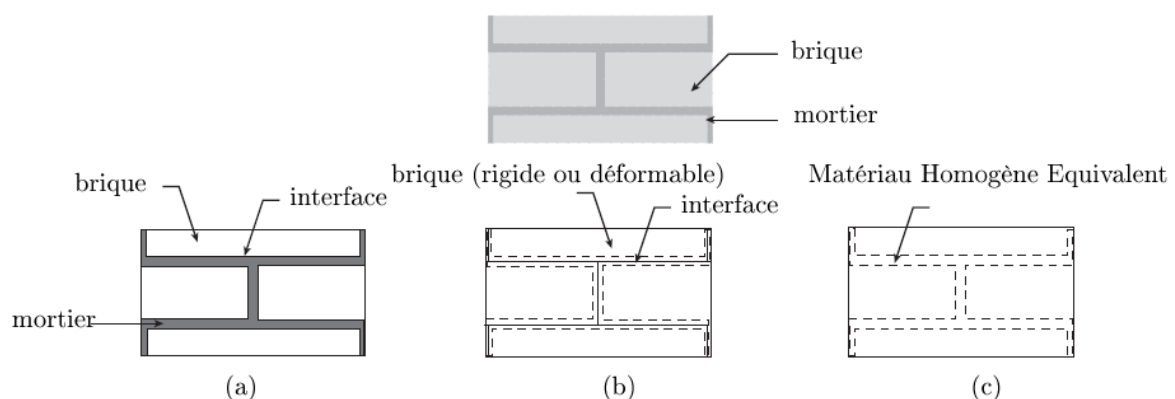


Figure 3 : Les différentes stratégies de modélisation des structures maçonnées : (a) approche micro-détaillée, (b) approche micro-simplifiée, (c) approche macroscopique, d'après (Lourenço 96)

L'approche microscopique requiert de modéliser l'ensemble des constituants de la maçonnerie. La structure complète pouvant être vue comme continue ou discrète. La représentation discrète considère un ensemble de corps solides (en général élastiques ou indéformables) liés par des lois d'interactions de contact (loi de Signorini) avec frottement (loi de Coulomb). La résolution nécessite une méthodologie numérique originale, initialement développée par (Cundall 71) et qui constitue aujourd'hui la grande famille des méthodes aux éléments discrets (MED). Cette méthode a déjà permis de simuler avec succès des structures importantes telles que des arches ou des arènes (Rafiee 08). La représentation continue considère au contraire des corps solidaires mais présentant des lois de comportement évoluées, notamment pour le mortier. L'approche continue dite à trois corps ajoute la notion d'interface brique/mortier prise en compte numériquement par les éléments d'interface. Initiée par (Page 78), cette représentation a pleinement exploité le développement des codes éléments finis, des modèles de comportements phénoménologiques (plasticité, endommagement, compaction,...) ainsi que les récentes approches intégrant la tribologie (Alfano 06). L'handicap majeur de l'approche microscopique, qu'elle soit continue ou discrète, est directement lié à la philosophie de l'approche elle-même : il faut représenter chaque corps. Cela peut être un travail de très longue haleine pour des structures maçonnées complexes telles que des cokeries, où la multiplicité des géométries se double d'un assemblage en tenons et mortaises. De plus, le raffinement du modèle (loi de comportement des corps, des interfaces) induit une croissance exponentielle des besoins en terme de ressource numérique. A ce point de vue purement théorique, il ne faut pas omettre d'ajouter la question pratique de l'identification des coefficients des lois de comportement ainsi que des

lois d'interfaces ou d'interaction (MED). Finalement, l'approche microscopique est à la fois la plus séduisante intellectuellement en ce qu'elle permet une reproduction (presque) fidèle de la réalité, et la moins attirante industriellement de par son coût en temps et en moyens numériques et expérimentaux.

L'approche macroscopique réduit la maçonnerie à un milieu homogène présentant un comportement mécanique non-linéaire. Cette représentation s'inscrit dans la droite lignée des développements classiques de l'école française de mécanique. On retrouve donc les deux voies usuelles pour l'écriture des lois de comportement que sont l'approche phénoménologique, éventuellement ré-écrite a posteriori dans un cadre thermodynamique (Lemaitre 09), et l'approche micromécanique (Bornert 01). L'approche phénoménologique s'appuie sur des résultats d'essais qui, dans le domaine des maçonneries, sont rares et coûteux. Une présentation détaillée des travaux de référence exploitant cette approche est consultable dans (Landreau 09). Dans son mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, Alain Gasser propose une approche phénoménologique basée sur l'exploitation de simulations numériques de sollicitations variées à l'échelle mésoscopique (Gasser 02). L'idée est d'utiliser une approche microscopique continue pour constituer la base de données nécessaire à la construction du modèle macroscopique phénoménologique. On se rapproche ici de l'analyse limite qui vise à définir la surface seuil macroscopique à partir de simulations à l'échelle du volume élémentaire représentatif (Lourenço 97), (Wu 06). Dans la continuité de cette approche originale se trouve l'approche micromécanique classique. En effet, la structure (quasi-)périodique des maçonneries se prête particulièrement bien aux techniques d'homogénéisation (Anthoine 95). L'approche micromécanique est, de loin, la plus répandue car elle est la symbiose de l'approche microscopique et de l'approche macroscopique. En effet, elle combine les possibilités de raffinement de la description à l'échelle locale et l'efficacité des lois de comportement macroscopiques à l'échelle de la structure. On comprend donc que c'est cette approche qui a été développée et automatisée à Orléans pour le calcul de structures réfractaires industrielles de grandes dimensions.

Dans ce qui suit, les bases de la micromécanique, également désignées sous le terme d'homogénéisation, sont brièvement rappelées et commentées. Dans un second temps, les hypothèses adoptées pour le développement du comportement du milieu homogène équivalent à la maçonnerie sont présentées et leurs implications discutées. Enfin, quelques-uns des résultats obtenus dans le cadre des thèses de T.-M.-H Nguyen (Nguyen 07b), M. Landreau (Landreau 09) et J. Brulin (soutenance prévue pour novembre 2010) sont présentés.

2.1 Principe de l'homogénéisation

L'homogénéisation a pour but de remplacer un matériau ou une structure hétérogène par un milieu homogène de comportement équivalent. Pour atteindre cet objectif, la plupart des modélisations micromécaniques suivent trois étapes : la représentation, la localisation et l'homogénéisation.

La *représentation* consiste à proposer une description mathématique du Volume Élémentaire Représentatif (VER). Ce dernier doit être suffisamment grand par rapport à la taille des hétérogénéités pour être représentatif de leur répartition spatiale et suffisamment petit à l'échelle macroscopique pour que les champs mécaniques calculés avec le modèle macroscopique soient très peu variables dans le VER. La seconde étape, dite de *localisation*, permet de calculer les champs locaux associés aux grandeurs macroscopiques imposées qui

assurent la minimisation des fonctionnelles. Enfin, la troisième étape appelée *homogénéisation* vise à calculer la valeur des coefficients de la loi de comportement du milieu macroscopique homogène équivalent. Parmi les précurseurs de cette approche, on peut citer (Hill 65), (Hill 67), (Kroner 72), (Hashin 83) ou encore (Zaoui 87).

L'objectif de la présentation ci-après est en premier lieu de resituer les différentes étapes successives de l'homogénéisation afin de souligner les points qu'il est bon d'avoir en mémoire. Il n'est donc pas question de donner un état de l'art de l'homogénéisation, pour cela le lecteur intéressé pourra se reporter aux nombreux ouvrages de références tel que (Bornert 01). Dans un second temps, cette synthèse de la méthode permet de positionner l'approche initiée par Alain Gasser à Orléans.

2.1.1 Représentation

Cette étape vise à décrire le milieu considéré à l'échelle locale. Cette description intègre la géométrie des phases en présence, leur comportement et leurs interactions. Selon le degré de précision attendu, la description peut être plus ou moins fine. C'est à cette étape que se pose la problématique de la représentativité de l'échelle de description choisie. La notion de Volume Élémentaire Représentatif (VER) introduit la notion de taille caractéristique de l'hétérogénéité et de la structure. L'hypothèse de séparation des échelles postule l'existence d'une dimension caractéristique de la microstructure, grande devant la taille de l'hétérogénéité et petite devant celle de la structure : c'est la dimension du VER. Cette hypothèse pose indirectement les limites de validité de l'homogénéisation. Il est par exemple délicat de respecter la séparation des échelles pour une maçonnerie composée de moins d'une centaine de briques, la dimension caractéristique de la structure (environ 10 x 10 briques) et de l'hétérogénéité (i.e., la brique) étant trop proche.

La description géométrique la plus simple ne considère que la proportion volumique des phases. Ce type de description donne accès à ce que l'on appelle communément la loi des mélanges. Toutefois, cette donnée est insuffisante si l'on souhaite rendre compte de l'anisotropie induite par la répartition spatiale des phases par exemple, il faudra alors ajouter une information de forme, voire de répartition. La richesse respective de ces descriptions est schématisée sur la Figure 4. Le développement des moyens de calculs et d'imagerie porte la tendance actuelle à l'usage direct d'images 3D (tomographie ou autre) comme représentation du milieu (Madi 06). Une des limites de cette exploitation de l'imagerie est le problème de la représentativité de l'image choisie. Il est alors courant de procéder à plusieurs tirages et de multiplier les homogénéisations numériques pour tendre vers des valeurs effectives moyennes.

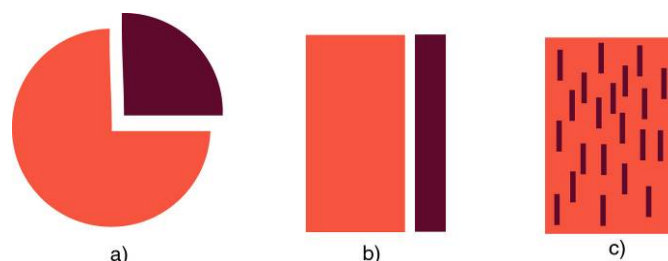


Figure 4 : Description du milieu : a) fraction volumique, b) fraction volumique et forme, c) fraction volumique, forme et distribution

La description du comportement adoptée pour chaque phase peut être plus ou moins précise. Toutefois, l'excès de raffinement à l'échelle locale peut rendre délicate les étapes suivantes. Après une période initiale où seuls des comportements linéaires étaient considérés, les

développements de l'homogénéisation non linéaire (Rekik 06) encouragent désormais à la prise en compte de comportements non-linéaires à l'échelle locale. Le recours aux techniques d'homogénéisation numériques entraîne indéniablement une surenchère dans la complexité des comportements locaux. Il est d'ailleurs opportun de s'interroger sur la tendance actuelle à transposer les raffinements des comportements mécaniques phénoménologiques établis aux échelles macroscopiques (surface seuil, écrouissage, etc..) à l'échelle microscopique pour, ensuite, pratiquer une homogénéisation par analyse limite en vue d'identifier un comportement macroscopique lui-même décrit par une surface seuil et une loi d'écoulement, d'écrouissage, etc... Par rapport à cela, l'usage de la MED comme outil de description de la microstructure pour, ensuite, remonter au comportement macroscopique par analyse limite semble être une voie plus prometteuse car les comportements locaux demeurent extrêmement simples. Le lecteur intéressé par ces développements en cours pourra se reporter aux travaux de l'équipe de Félix Darve à Grenoble (Scholtès 09).

La description du comportement passe nécessairement par le choix d'une représentation de la cinématique du milieu. Jusqu'alors une cinématique dite de Cauchy était indistinctement postulée. Ces dernières années, l'utilisation de milieux continus enrichis intégrant la possibilité de rotation (i.e. milieu micromorphe, milieu de Cosserat) pour la description de la cinématique locale a ouvert de nouvelles voies (Forest 04). Cependant, l'essor de ce type de représentation est fortement dépendant du développement de codes de calculs adéquats. De plus, la prise en compte de degrés de liberté supplémentaires (i.e. rotation pour les milieux de Cosserat) et des efforts qui y sont associés (densité de couple) nécessite l'identification de coefficients matériaux supplémentaires. L'apport de ces théories dans le cas de milieux granulaires est indéniable mais il n'est pas évident qu'il soit aussi déterminant pour les maçonneries.

La description des interactions entre les phases est essentielle car souvent ces interactions sont la source principale des non-linéarités macroscopiques. Les modèles les plus simples considèrent des phases parfaitement collées, ce qui induit une continuité du champ de déplacement. A l'opposé, il est également possible de considérer un contact parfait (i.e. sans frottement) assurant une continuité des contraintes normales. La réalité étant comme souvent à mi-chemin de ces représentations simplistes, l'usage de lois d'interaction inspirées des lois d'adhésion et de friction s'est développé (Fouchal 09). L'implémentation d'« éléments d'interface » dans la plupart des codes de calcul par éléments finis est à l'origine de la généralisation de l'usage de cette représentation, enrichis par des possibilités de décohésion.

2.1.2 Localisation

L'étape de localisation correspond au calcul des champs locaux en fonction du chargement imposé à la structure. L'objectif est de traduire le chargement macroscopique en un chargement imposé au bord du VER, puis d'en déduire le champ de contrainte local. Cela permet d'établir le lien entre contrainte macroscopique et contrainte locale (équilibrées) ainsi qu'entre déformation macroscopique et déformation locale (compatibles).

Le VER considéré correspondant au point macroscopique, à son échelle, les champs doivent être homogènes, il en découle que les champs imposés aux bords du VER ne peuvent être qu'homogènes. On démontre alors que les champs aux bords du VER sont égaux à la valeur moyenne spatiale des champs macroscopiques (Bornert 01).

Une fois les champs de déformations et de contraintes aux bords du VER identifiés, reste à les lier aux champs locaux. Pour cela, la connaissance du comportement en chaque point du VER

est nécessaire. Dans la grande majorité des cas, cette connaissance n'étant pas acquise, on procède alors par borne pour encadrer les champs locaux. C'est à ce niveau que le déploiement des méthodes numériques prend toute sa mesure. En effet, la possibilité de simuler une multitude de formes et de distributions spatiales des phases en présence permet, moyennant une information statistique sur leur forme et répartition réelles, d'affiner considérablement la détermination des champs locaux.

2.1.3 Homogénéisation

L'étape d'homogénéisation vise à déduire le comportement macroscopique de la connaissance des relations de localisation (lien entre grandeurs macroscopiques et locales d'un même champ) et du comportement local (lien entre deux champs locaux). Cette étape, loin d'être évidente, repose toute entière sur le lemme de Hill qui lie la moyenne du produit des champs et le produit des champs moyens.

Lemme de Hill

Soit σ et ε deux champs respectivement de contraintes équilibrées et de déformations compatibles, non nécessairement associés. Alors, si σ vérifie des conditions de contraintes homogènes aux bords ou si ε vérifie des conditions de déformations homogènes sur les bords, on a :

$$\langle \sigma : \varepsilon \rangle = \langle \sigma \rangle : \langle \varepsilon \rangle = \Sigma : E \quad (1)$$

Où σ et ε sont respectivement les tenseurs des contraintes et des déformations locales ; et Σ et E sont respectivement les tenseurs des contraintes et des déformations macroscopiques.

Il est intéressant de noter que le lemme de Hill est vérifié indépendamment du fait que les champs soient associés. De ce fait, les résultats d'homogénéisation obtenus dépendent a priori des conditions aux limites imposées. Il n'y a donc aucune raison pour qu'une résolution avec un champ de déformation imposé donne le résultat conjugué de celui obtenu en imposant le champ de contrainte macroscopique associé. C'est la condition de séparation des échelles, et notamment la dimension des hétérogénéités considérées par rapport à la taille du VER adopté, qui permet de tendre vers la dualité classique déformation / contrainte.

2.1.4 Synthèse

La force de la méthodologie de l'homogénéisation linéaire telle qu'exposée ici est que, bien que parfaitement établie, elle laisse la place pour une multitude de variantes dans les comportements homogènes obtenus pour un matériau donné. En effet, le nombre d'hypothèses distinctes possibles lors de l'étape de représentation est quasi-infini. Cette richesse constitue également un risque évident : à trop raffiner la description locale on peut en arriver à une complexité que ne justifie pas le comportement macroscopique expérimental à l'échelle de temps de la structure.

Un point important évoqué lors des étapes de localisation et d'homogénéisation est le choix de travailler en déformation (approche dite en énergie de déformation) ou en contrainte (approche dite en énergie complémentaire). En effet, le résultat obtenu pour les grandeurs effectives n'est pas identique, bien que les différences soient d'autant plus faibles que le VER est grand devant les hétérogénéités. Il est donc nécessaire de s'interroger sur la pertinence de l'hypothèse adoptée pour l'application visée. De ce point de vue, lorsque l'on envisage des simulations thermomécaniques où le chargement est essentiellement thermique (piédroit de cokerie, creuset de haut-fourneau), l'approche en déformation est celle qui correspond le

mieux aux sollicitations en service car imposer un champ de température équivaut à imposer un champ de déformation.

2.2 Modèle à états de joint

La Figure 5 propose une vision synthétique des choix à effectuer pour procéder à la détermination du comportement d'un milieu homogène équivalent à une maçonnerie. On retrouve de façon indirecte les étapes de représentation, de localisation et d'homogénéisation. Les modèles publiés se différencient essentiellement à deux niveaux : la représentation du comportement des joints et le modèle de comportement adopté à l'échelle macroscopique. La question de la représentation du comportement des joints est de loin le plus discutée. Ici, seront développés plus avant les choix faits lors de la construction des modèles de maçonneries réfractaires développés lors des thèses de T.M.H Nguyen (Nguyen 07b) et M. Landreau (Landreau 09).

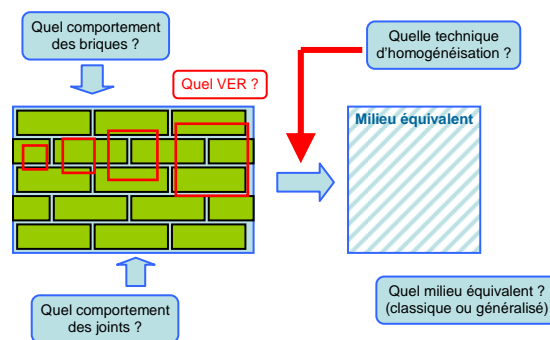


Figure 5 : Synthèse des choix à réaliser pour la modélisation des maçonneries

2.2.1 Représentation – notion d'état de joint

Une maçonnerie, de par sa périodicité, peut être représentée par une cellule de base qui, par translation le long de trois vecteurs, permet de reproduire l'ensemble du milieu. Cette cellule n'est pas définie de façon unique, mais les propriétés macroscopiques, même calculées sur des cellules différentes, sont déterminées de façon unique. La Figure 6 présente un exemple de cellule de base utilisée lors des thèses de (Nguyen 07b) et (Landreau 09). Dans la continuité des travaux de (Gasser 02), Karine Terny-Rebeyrotte (Terny 04) avait choisi une cellule non-symétrique tandis que Jérôme Brulin (thèse en cours) a, de par la géométrie de la structure modélisée, une cellule axisymétrique. Ce choix est uniquement guidé par des soucis de réduction des temps de calcul.

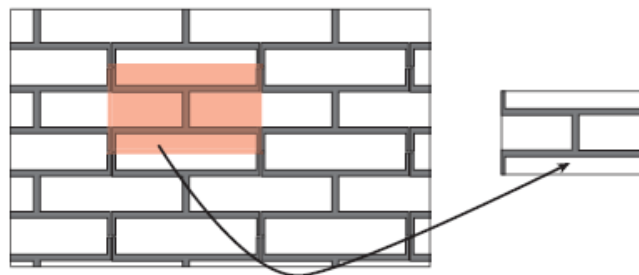
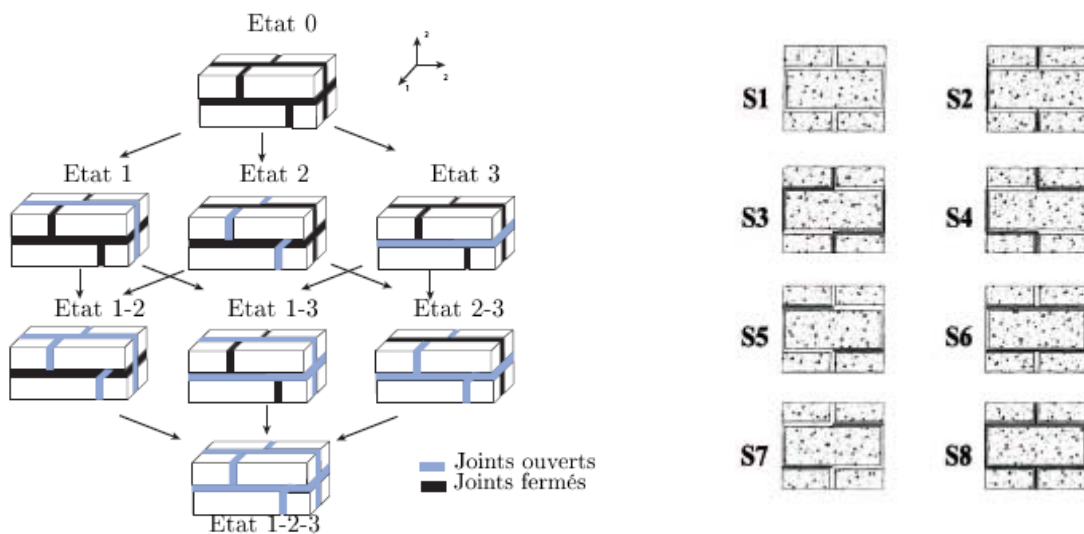


Figure 6 : cellule de base périodique utilisée pour reproduire la maçonnerie

Dans les différents travaux orléanais, comme dans la plupart des travaux publiés, le comportement des briques est toujours supposé élastique. S'ajoute ici la dépendance des

propriétés avec la température. Ce choix se justifie par la grande rigidité des briques par rapport aux joints. De fait, l'origine de la non-linéarité du comportement macroscopique résulte majoritairement du comportement des joints (avec ou sans mortier) présents entre les briques. De plus, il est supposé que les fissures ou ruptures ne se produisent qu'au niveau du joint, dans le mortier ou à l'interface mortier / joint. Cette dernière hypothèse, bien que classique, n'en demeure pas moins la plus discutable. En effet, il n'est pas rare d'observer sur des maçonneries des fissures dites en « coup de sabre », c'est-à-dire des ruptures d'interfaces mortier / brique verticales combinées à des ruptures de briques, localisées dans le prolongement des joints verticaux. Il faudra donc, dans les travaux futurs, intégrer un critère de rupture de la brique elle-même. De plus, il faudra, à terme, prendre en compte la composante de fluage au sein de briques pour les températures supérieures à 1100°C. Cela nécessitera sans doute le recours aux techniques d'homogénéisation non-linéaire.

Que le joint soit avec ou sans mortier, il est possible d'adopter une loi de comportement du joint continue ou discontinue. Un comportement continu correspondra à une fermeture progressive des joints sans mortier ou à un endommagement diffus du mortier, à l'opposé une loi discontinue ne considèrera qu'une succession d'états simples des joints tels que « fermé » ou « ouvert ». La philosophie adoptée dans les trois dernières thèses orléanaises s'inscrit dans la continuité de la voie initiée par (Luciano 97) pour les joints avec mortier et adaptée aux joints sans mortier par (Gasser 02, 04) : le joint est supposé strictement élastique linéaire, avec des coefficients d'élasticité fonction de son état, ouvert ou fermé. Il existe alors un nombre fini de combinaisons d'état des joints au sein de la cellule élémentaire.



a) Différents états pour une cellule 3D (Landreau 09)

b) Etats possibles, d'après (Luciano 97)

Figure 7 : Différents états possibles pour des domaines élémentaires 2D symétrique et 3D non-symétrique

La Figure 7 présente les différentes combinaisons d'états des joints proposées par deux auteurs différents. (Luciano 97) envisage des combinaisons non symétriques au sein d'une cellule initialement symétrique. (Landreau 09) propose de réduire de trois quart le domaine de (Luciano 97) en exploitant les symétries de la cellule et, de fait, ne propose plus alors que des combinaisons symétriques d'état de joints. Cette dernière proposition fait disparaître les états S3, S4, S5 et S7 de (Luciano 97). Cependant, les résultats de la simulation d'un mur sous pression verticale et en cisaillement dans son plan, présentés Figure 8, montrent que les états S3 et S4 ne sont pas sollicités. De plus, les états S5 et S7 sont présents dans la même zone, ce qui plaide pour un état réel de type S6. Ainsi, la simplification adoptée par (Landreau 09) et

initialement proposée en 2D pour des joints sans mortier par (Nguyen 07b) est en accord avec les états effectivement activés dans les résultats de (Luciano 97) et permet d'accéder plus aisément à un modèle 3D. De fait, la réduction du nombre d'états permet une extension à moindre coût numérique, ce qui rend accessible la prise en compte de tenons et mortaises parallèles au plan de la maçonnerie, comme dans le cas des piédroits de cokerie par exemple.

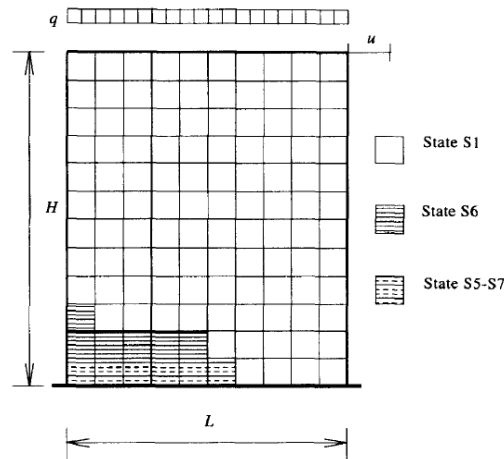


Figure 8 : Mur maçonné soumis à une pression verticale q et à un déplacement horizontal u en haut à droite, d'après (Luciano 97)

Le passage d'une combinaison d'états à une autre requiert un critère d'ouverture. Dans le cas de joints avec mortier, (Luciano 97) propose un critère basé sur le concept de taux de restitution d'énergie élastique. Si le niveau d'énergie de déformation est suffisant, alors un critère de cohésion locale (Coulomb) permet de définir quels sont les joints qui s'ouvrent et donc quel sera l'état final. (Landreau 09) propose plus simplement une version modifiée du critère de Mohr-Coulomb à l'échelle locale, tandis que (Nguyen 07b), qui a travaillé sur une maçonnerie sans mortier, propose un critère en déplacement local. Ces critères originaux seront développés plus en détails dans le §2.3 consacré aux applications à des structures industrielles.

Il est intéressant de noter que, si un critère en contrainte permet assez aisément de détecter une ouverture de joint, il ne permet pas de reproduire sa fermeture. Inversement, un critère en déplacement permet de bien reproduire la fermeture d'un joint mais pas sa réouverture. A notre connaissance, il n'a pas été publié de modèles à états de joints intégrant un critère d'ouverture et de fermeture. La réflexion menée sur cette question dans le cas des joints sans mortier sera exposée au §2.3.1

2.2.2 Localisation – chargement périodique et localisation du critère d'état

L'étape de localisation vise à faire le lien entre les champs macroscopiques nécessairement homogènes et les champs locaux hétérogènes. Les différentes combinaisons d'états de joint définissent autant de cellules distinctes et donc autant de jeux de coefficients effectifs pour le matériau homogène équivalent. L'étape de localisation doit donc être réalisée pour chacune de ces cellules. Pour présenter la méthode, un seul cas sera développé ci-après, celui d'un chargement macroscopique de cisaillement pur sur la cellule proposée Figure 9 qui représente un état où les joints verticaux sont ouverts. Le lecteur intéressé pourra consulter l'ensemble des développements pour différents cas dans la littérature, on citera par exemple (Pegon 97) pour les bases de la méthode et (Nguyen 09) pour son application au cas particulier des cellules élémentaires avec des joints sans mortier.

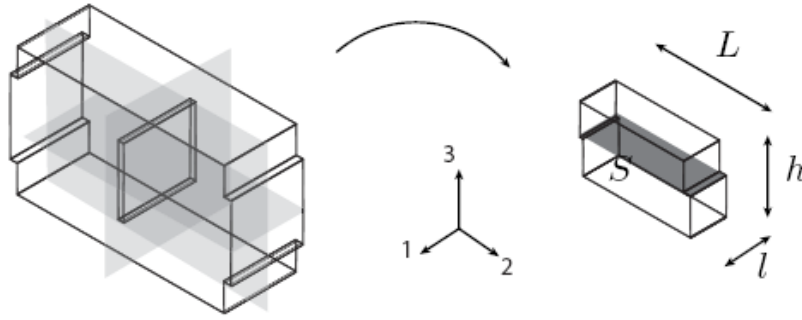


Figure 9 : exemple de cellule élémentaire pour des joints verticaux ouverts (Landreau 09)

Bien qu'il soit théoriquement possible de travailler en contrainte ou en déformation, le type de sollicitation envisagée (i.e. thermique) et le recours à un code éléments finis pour effectuer la résolution de l'équilibre local plaident pour le choix de conditions aux bords de la cellule en déplacements imposés. Le chargement macroscopique s'écrit alors :

$$E = (e_1 \otimes e_2 + e_2 \otimes e_1)E_{12} \quad (2)$$

Où E est le tenseur d'ordre deux des déformations macroscopiques, e_i le vecteur de base numéro i de la base orthonormée directe de référence du milieu et E_{12} la composante de cisaillement 12 du tenseur. Le champ de déplacement local peut être décomposé en un champ moyen, égal au champ homogène macroscopique, et une fluctuation autour de cette moyenne. La périodicité du problème impose que la fluctuation soit elle-même périodique, d'où :

$$U(y) = E \cdot y + U^{per}(y) \quad (3)$$

Où U est le vecteur déplacement du point considéré et y est son vecteur position. En notant u_i^{per} les coordonnées du vecteur de la fluctuation périodique, on a :

$$U = \begin{pmatrix} E_{12}y_2 + u_1^{per} \\ E_{12}y_1 + u_2^{per} \\ u_3^{per} \end{pmatrix} \quad (4)$$

La prise en compte des conditions de symétrie par rapport aux plans $y_i = 0$, combinées à la condition de périodicité permet d'écrire :

$$\begin{cases} u_2^{per}(l, y_2, y_3) = 0 \\ u_3^{per}(l, y_2, y_3) = 0 \\ u_3^{per}(y_1, y_2, h) = 0 \\ u_1^{per}(y_1, L, y_3) = 0 \\ u_3^{per}(y_1, L, y_3) = 0 \end{cases} \quad (5)$$

En remplaçant le terme de déplacement périodique dans l'équation (4) on obtient les conditions aux limites correspondant à un chargement macroscopique de cisaillement pur :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_2(0, y_2, y_3) = 0 \\ u_3(0, y_2, y_3) = 0 \\ u_3(y_1, y_2, 0) = 0 \\ u_1(y_1, 0, y_3) = 0 \\ u_3(y_1, 0, y_3) = 0 \end{array} \right. \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} u_2(l, y_2, y_3) = lE_{12} \\ u_3(l, y_2, y_3) = 0 \\ u_3(y_1, y_2, h) = 0 \\ u_1(y_1, L, y_3) = LE_{12} \\ u_3(y_1, L, y_3) = 0 \end{array} \right. \quad (6)$$

Les conditions aux limites sont définies de la même façon pour l'ensemble des chargements nécessaires à l'identification des coefficients de la loi de comportement macroscopique. Un code éléments finis est alors utilisé pour déterminer le champ de contrainte en tout point du domaine de calcul. L'étape de localisation des champs de déformations et de contraintes est alors finie.

La connaissance des tenseurs de localisation associés à chaque état est nécessaire mais n'est pas suffisante pour la définition complète du comportement global. En effet, si le critère de passage d'un état de joint à un autre est défini à l'échelle locale comme proposé par (Nguyen 07b) et (Landreau09), alors il est nécessaire de le relier aux champs macroscopiques pour le transférer à l'échelle globale. Pour cela, (Nguyen 07b) a proposé d'utiliser une écriture incrémentale exploitant pleinement la propriété de linéarité par morceau du comportement local. Si on considère un critère d'ouverture de joint en contrainte, la relation entre l'incrément de contrainte locale et l'incrément de contrainte globale peut s'écrire :

$$d\sigma = B^k : d\Sigma \quad (7)$$

Où $d\sigma$ est le tenseur d'ordre deux d'incrément des contraintes locales, B^k est le tenseur d'ordre 4 de localisation des contraintes pour la combinaison d'état de joint k et $d\Sigma$ est le tenseur d'ordre 2 d'incrément des contraintes globales. Pour des questions de formulation en déplacement imposé, il est souhaitable de réécrire cette expression en fonction du tenseur des déformations macroscopiques E :

$$d\sigma = B^k : A^k : dE = C^k : dE \quad (8)$$

Où A^k est le tenseur d'ordre 4 des coefficients d'élasticité macroscopiques de l'état k . On définit ainsi le tenseur C^k qui permet de déterminer la contrainte locale connaissant la déformation globale pour l'état k . Le comportement du milieu homogène équivalent étant élastique linéaire par morceau, on peut écrire la contrainte locale actuelle sous la forme :

$$\sigma = \sum_{k=1}^n C^k : \Delta E^k + \sigma_0 \quad (9)$$

Où n est le nombre de changement d'états des joints au cours du chargement et σ_0 le tenseur des contraintes initiales. Le terme ΔE^k représente la variation du tenseur de déformation globale pendant l'étape k . Connaissant les tenseurs L^k , il est alors possible de transposer le critère écrit à l'échelle locale en un critère écrit à l'échelle globale. Par définition le nombre de tenseurs L^k différents est strictement égal au nombre de combinaisons possibles d'états de

joint. Les composantes du tenseur L pour chaque état sont identifiées de façon analytique ou numérique selon le degré de complexité de la combinaison d'états de joints. Cette démarche, mise en œuvre dans (Nguyen 07b) et (Landreau 09) sera illustrée au §2.3.

2.2.3 Homogénéisation – approche en énergie et méthode inverse

Dans le cas des géométries bidimensionnelles relativement simples, il est possible d'écrire une solution analytique paramétrée du problème d'homogénéisation (Cecchi 02a), (Cecchi 02b). Cependant, l'extension des résultats obtenus à des cas limites, tel que celui correspondant à l'absence de mortier, n'est pas toujours envisageable. De plus, le cas des géométries tridimensionnelles complexes n'est clairement pas solvable analytiquement, ce qui limite considérablement l'application aux calculs de structures industrielles. Ce constat a motivé le développement d'une méthode robuste permettant de déterminer de façon simple et rapide les coefficients effectifs du matériau équivalent, indépendamment de la géométrie des briques.

En homogénéisation périodique, le lemme de Hill assure l'égalité de la densité d'énergie de déformation macroscopique et de la moyenne spatiale de l'énergie de déformation microscopique. Ainsi, le choix *a priori* d'un modèle de comportement macroscopique et la détermination de l'énergie de déformation au sein du domaine de calcul permet de résoudre le problème d'homogénéisation.

Compte tenu des orientations matérielles préférentielles induites par la géométrie d'une maçonnerie, le comportement macroscopique est choisi orthotrope. Le comportement des constituants (brique, joint) étant élastique et linéaire par morceau, le comportement global est choisi également élastique et linéaire par morceau. Pour une combinaison d'états de joint donnée, le comportement macroscopique correspondant est linéaire, élastique orthotrope. A chaque combinaison d'états correspond une cellule élémentaire et donc un jeu de coefficients élastiques effectifs. Le comportement macroscopique peut donc s'écrire :

$$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} \\ \Sigma_{22} \\ \Sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{1111} & A_{1122} & 0 \\ A_{1122} & A_{2222} & 0 \\ 0 & 0 & A_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{11} \\ E_{22} \\ 2E_{12} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Avec les relations :

$$A_{1111} = \frac{E_1^{eq}}{1 - \nu_{12}^{eq} \nu_{21}^{eq}} \quad (11)$$

$$A_{2222} = \frac{E_2^{eq}}{1 - \nu_{12}^{eq} \nu_{21}^{eq}} \quad (12)$$

$$A_{1122} = \frac{E_1^{eq} \nu_{21}^{eq}}{1 - \nu_{12}^{eq} \nu_{21}^{eq}} \quad (13)$$

$$A_{1212} = G_{12}^{eq} \quad (14)$$

Où les lettres avec l'exposant ^{eq} sont les grandeurs effectives du matériau équivalent. Avec ces notations, sous l'hypothèse des contraintes planes, l'égalité des densités volumiques d'énergie de déformation donne :

$$W = \frac{1}{2} (A_{1111} E_{11}^2 + A_{2222} E_{22}^2 + 2A_{1122} E_{11} E_{22} + 4A_{1122} E_{12}^2) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \sigma : \varepsilon d\Omega \quad (15)$$

Le terme de droite représente la densité volumique moyenne d'énergie de déformation au sein de la cellule élémentaire. Il est aisé de déterminer cette densité moyenne en divisant l'énergie de déformation totale de la cellule par le volume de la cellule. Pour l'obtention de l'énergie totale, il est fait usage d'un code éléments finis. Ainsi, avec un jeu de sollicitations judicieusement choisi, il est aisé de déterminer les coefficients effectifs. Un exemple de couples sollicitations / paramètres identifiés est proposé dans le Tableau 1.

Déformation macroscopique	Coefficients d'élasticité
$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$A_{1111} = 2W / \beta^2$
$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}$	$A_{2222} = 2W / \beta^2$
$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}$	$A_{1122} = \frac{1}{2 \times \beta^2} (2W - A_{1111} \cdot \beta^2 - A_{2222} \cdot \beta^2)$
$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{pmatrix}$	$A_{1212} = \frac{1}{2} (W / \beta^2)$

Tableau 1 : Calcul des coefficients d'élasticité, d'après (Nguyen 07b)

Dans le cas de structures complexes, le nombre de matériaux équivalents à identifier est le produit du nombre de cellules différentes du point de vue géométrie et/ou matériau, du nombre de combinaisons d'états de joints et du nombre de températures auxquelles les propriétés des constituants ont été identifiées. On a donc très rapidement un grand nombre de paramètres à déterminer. Il est alors intéressant de disposer d'une procédure automatisée. De plus, l'extension à des lois non-linéaires (locales ou globales) ne pourra se faire uniquement sur la base d'approches semi-analytiques. Une méthode d'identification inverse a donc été implémentée pour automatiser la procédure d'homogénéisation.

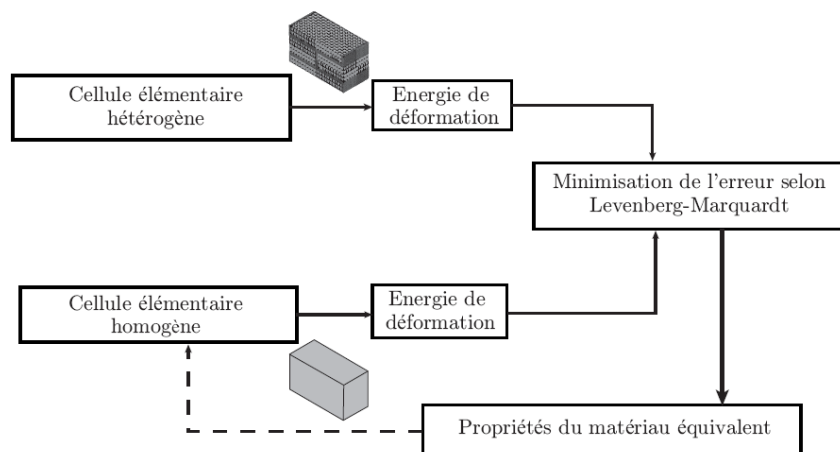


Figure 10 : Schéma de la procédure d'identification inverse, d'après (Landreau 09)

La Figure 10 présente le principe général de l'identification inverse. Ici, les données de références que sont les énergies de déformation correspondantes à différentes sollicitations sont obtenues par simulation numérique d'une cellule élémentaire hétérogène par la méthode des éléments finis. Ces valeurs sont comparées aux énergies obtenues pour les mêmes sollicitations appliquées au matériau homogène équivalent pour un jeu de paramètres matériau initiaux. La comparaison de ces énergies permet l'estimation d'une erreur. Un nouveau jeu de paramètres est alors proposé sur la base d'une minimisation de l'erreur basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Schnur 92), ce jusqu'à atteindre une erreur acceptable. Cette procédure, implémentée en FORTRAN et exploitant le code ABAQUS pour la partie calculs aux éléments finis, a permis l'identification des coefficients des matériaux homogènes équivalents nécessaires pour la simulation d'un piédroit de cokerie (voir §2.3.3).

2.3 Modélisation des maçonneries réfractaires : application

La thèse de K. Terny-Rebeyrotte (Terny 04), qui a travaillé à la simulation d'un pilote de laboratoire reproduisant l'essentiel de la complexité de la structure d'une poche à acier réelle, a confirmé la nécessité d'une étape intermédiaire : la validation à une échelle dite « mésoscopique » du modèle de maçonnerie. En effet, la présence d'une multitude d'autres éléments tels que des bétons de protection, des isolants ou encore le blindage acier rendent extrêmement complexe l'exploitation des mesures réalisées à grande échelle. De fait, les mesures à l'échelle vraie ne peuvent être comprises et utilisées qu'une fois validé chacun des modèles employés dans la simulation de la structure complète.

Forts de cette expérience acquise au sein de l'équipe orléanaise, les travaux réalisés depuis 2004 se sont attachés à ne pas brûler les étapes. Ainsi, le modèle à états de joint proposé par (Nguyen 07b) a été validé par une confrontation avec des essais sur maçonneries planes réalisés à Leoben (Autriche) chez RHI (Priegl 06), (Nguyen 09). Une fois l'approche validée pour les joints sans mortier, son extension au cas avec mortier a été confronté à des résultats d'essais extraits de la littérature (Landreau 09). Enfin, le transfert au cas d'une cokerie a été réalisé et les résultats sont actuellement en cours de confrontation avec les observations sur site. Pour l'adaptation au cas d'un haut fourneau, actuellement en cours également, il n'a pas été omis de caractériser rigoureusement le comportement des différents matériaux intercalés entre la maçonnerie et le blindage, tel que le pisé carboné par exemple (Burlin 10).

L'ordre adopté ci-après pour la présentation de ces travaux respecte donc l'ordre logique et chronologique (parfaitement confondus) des différentes thèses concernées, à savoir celle de T.-M.-H Nguyen (Nguyen 07b) sur le comportement des maçonneries sans mortier, celle de M. Landreau (Landreau 09) sur la modélisation thermomécanique d'un piédroit de cokerie et enfin celle de J. Brûlin (soutenance prévue pour novembre 2010) sur la modélisation thermomécanique d'un creuset de haut-fourneau.

2.3.1 Compression bi-axiale d'une maçonnerie sans mortier

Les travaux ci-après sont issus de la thèse de T.-M.-H. Nguyen. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra donc consulter (Nguyen 07b) et (Nguyen 09).

Les maçonneries sans mortier sont utilisées dans le domaine des hautes températures pour une grande variété d'applications : couche d'usure à base de bauxite des poches à aciers, blocs de carbone de la couche intermédiaire des hauts-fourneau, blocs très haute teneur en zircon des fours verriers,... Lors du montage de ces installations, les défauts de forme des briques, les défauts d'assemblage et, à une autre échelle, les rugosités des briques font que l'ensemble des éléments ne sont pas parfaitement en contact. Lors de la montée en température, la dilatation entraîne une fermeture progressive par écrasement de ces défauts et éventuellement un réarrangement macroscopique de la maçonnerie (mouvement de briques). La non prise en compte de ces phénomènes conduit inmanquablement à une forte surestimation des contraintes en service.

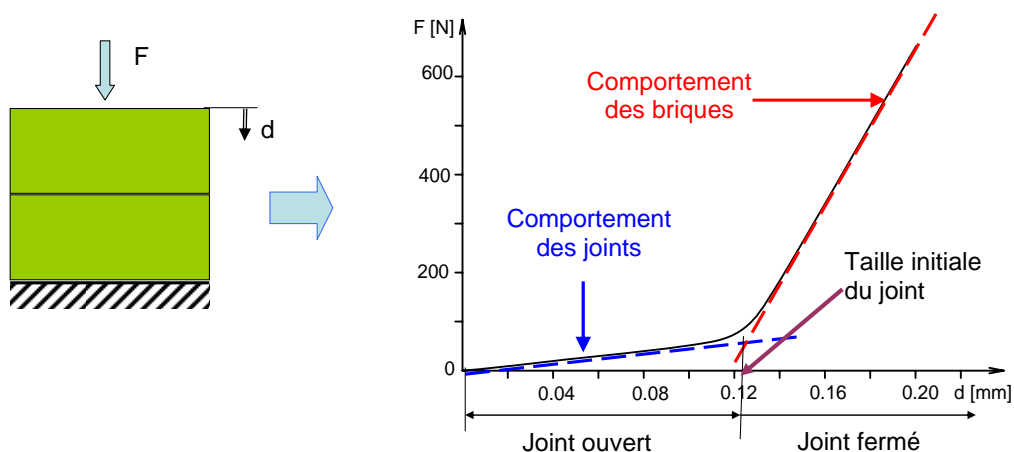


Figure 11 : Essais de compression de deux briques avec un joint sec, d'après (Gasser 04)

La Figure 11 présente un résultat caractéristique d'un essai de compression de deux briques simplement posées l'une sur l'autre (Gasser 04). La courbe force-déplacement obtenue est globalement non linéaire mais peut être approchée par deux droites. La première, en bleu, correspond à l'écrasement des défauts de forme et des rugosités. La seconde, en rouge, reproduit la rigidité de la brique. On parlera de joint « ouvert » tant que l'on n'aura pas recouvert la raideur de la brique, l'intersection des deux droites permet donc de définir l'épaisseur initiale du joint ouvert. Dans le cas des soles de poches à acier par exemple, il faut ajouter à l'épaisseur « naturelle » du joint ouvert présent entre deux briques simplement posées, l'épaisseur du joint de dilatation disposé à la périphérie de la sole pour s'assurer que celle-ci ne se bombe pas sous l'effet d'une compression bi-axiale excessive.

2.3.1.1 Critère de fermeture et d'ouverture des joints

Comme présenté sur la Figure 12, le joint sera considéré fermé quand les points milieux des deux faces opposées seront en contact. Les déplacements considérés par la suite sont donc ceux des deux points opposés des deux briques.

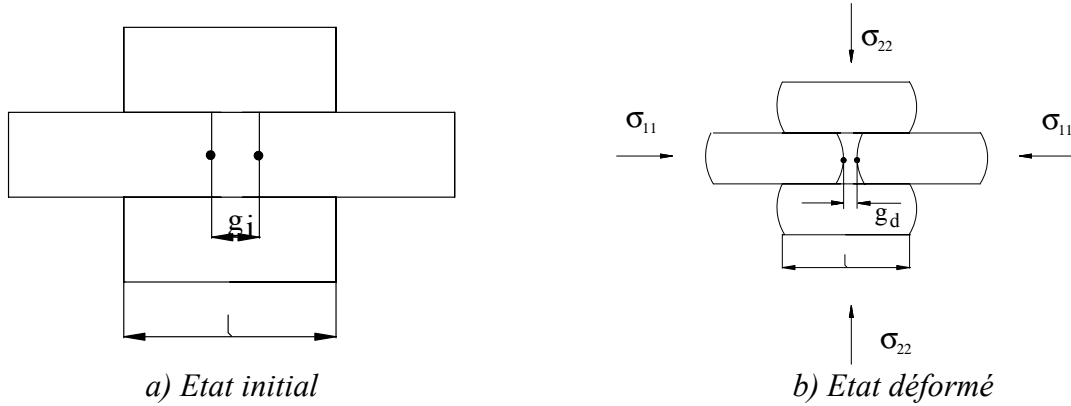


Figure 12 : Définition de la notion de fermeture des joints, d'après (Nguyen 07b)

A l'échelle locale, le critère de fermeture des joints par déformation des briques est construit sur la condition de contact unilatéral. La loi de contact unilatéral sans frottement exprime la condition géométrique de non pénétrabilité, la condition statique de non-tension et une condition de complémentarité. Sous l'hypothèse des petites perturbations (HPP), ces conditions peuvent être écrites comme suit :

$$\begin{cases} (U_2 - U_1) \cdot n \geq g_n \\ \sigma \cdot n \cdot n \leq 0 \\ [(U_2 - U_1) \cdot n - g_n] p_n = 0 \end{cases} \quad (16)$$

Où g_n est la distance initiale entre les deux solides dans la direction de la normale n choisie, p_n est la pression de contact, σ le tenseur d'ordre deux des contraintes locales et les U_i sont les vecteurs déplacements des points en vis-à-vis sur les solides 1 et 2. Le passage à l'échelle globale se fait comme présenté au §2.2.2, en déformation, soit, pour la première équation de la condition :

$$\sum_{k=1}^z \left[{}^k m_{njp}^{1-2} \Delta E_{jp}^k - {}^k \theta_n^{1-2} \Delta T^k \right] \geq g_n \quad (17)$$

Où z est le nombre de changements d'état, ΔE^k et $\Delta \theta^k$ sont respectivement le changement du tenseur de déformation globale et le changement de la température durant l'état numéro k . Les coefficients ${}^k m_{njp}^{1-2}$ et ${}^k \theta_n^{1-2}$ sont les tenseurs reliant respectivement l'incrément de rapprochement local selon la direction n à l'incrément de déformation élastique macroscopique et à l'incrément de température globale. Les exposants ${}^{(i-j)}$ font référence aux solides auxquels se rapportent les coefficients de rapprochement. On notera qu'ici le doublement des indices j et p indique une sommation en respect de la convention de notation indicielle dite d'Einstein.

Cette possibilité de fermeture par déformation des briques est complétée par un critère de fermeture par glissement relatif des briques, basé sur la loi de Coulomb. Dès que le critère est validé, le joint est considéré fermé par un glissement en bloc de la brique jusqu'au contact (mouvement de corps rigide). Le glissement n'a pas lieu tant que :

$$|T| \leq f_s |N| \quad (18)$$

Où N représente la composante de l'effort de contact normal au plan tangent aux deux briques, T la projection dans le plan tangent de l'effort de contact et f_s le coefficient de frottement statique. Ce qui, retranscrit en fonction des déformations globales à l'aide de l'équation (9), donne (Nguyen 09) :

$$\left| \int_S \left[\sum_{k=1}^z ({}^k C_{ijpq} {}^k \Delta E_{pq} + {}^k P_{ij} {}^k \Delta T) dS \right] \right| \leq f_s \left| \int_S \left[\sum_{k=1}^z ({}^k C_{iipq} {}^k \Delta E_{pq} + {}^k P_{ii} {}^k \Delta T) dS \right] \right| \quad (19)$$

Avec ${}^k C$ et ${}^k P$ les tenseurs reliant respectivement l'incrément de contrainte locale à l'incrément de déformation élastique macroscopique et à l'incrément de température globale pour l'état k .

Enfin, le critère de fermeture est composé de deux parties : une première partie écrite en déplacement à l'échelle locale pour représenter la fermeture des joints par déformation élastique ou thermique des briques ; une seconde partie écrite en effort à l'échelle locale, implémentée en déformation, pour reproduire la fermeture d'un joint par mouvement relatif des briques. Bien que ces deux critères soient ramenés à une écriture en déformation à l'échelle globale, il n'en demeure pas moins qu'ils reproduisent des physiques différentes et indépendantes. De fait, l'activation de l'un des deux critères suffit à produire la fermeture d'un joint et donc le passage d'un état de combinaison de joint à un autre.

Les critères précédemment présentés ne permettent pas de reproduire la possibilité de réouverture des joints, provoquée par un refroidissement de la structure ou un chargement mécanique fortement déséquilibré (i.e., au sens de non équi-axe). Pour cela, (Nguyen 07b) a proposé d'exploiter la condition statique de non tension et donc d'ajouter un critère en contrainte pour détecter la perte de contact local, basé sur une des relations de Signorini :

$$\sigma n \cdot n \geq 0 \quad (20)$$

Soit, ramené à l'échelle globale avec la même méthodologie que précédemment :

$$\sum_{k=1}^z ({}^k C_{iipq} {}^k \Delta E_{pq} + {}^k P_{ii} {}^k \Delta T) \geq 0 \quad (21)$$

Ce critère ne définit pas de nouveaux coefficients à identifier et n'est contrôlé que si le joint a préalablement été déclaré fermé.

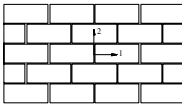
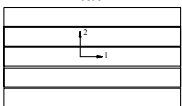
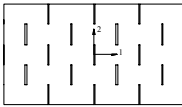
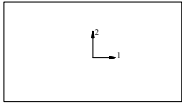
Etat des joints	Coefficients du critère de fermeture des joints		Critère d'ouverture des joints
	Par déformation	Glissement des joints longitudinaux	
<p>Etat I</p> 	$m_{111}^{(1-2)} = l \text{ mm}$ $m_{122}^{(1-2)} = 0 \text{ mm}$ $m_{211}^{(1-2)} = 0 \text{ mm}$ $m_{222}^{(1-2)} = h \text{ mm}$ $\theta_1^{(1-2)} = l\alpha_{brique} \text{ mm } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\theta_2^{(1-2)} = h\alpha_{brique} \text{ mm } ^\circ\text{C}^{-1}$	Pas de contact, donc pas de glissement	Sans objet
<p>Etat II</p> 	$m_{211}^{(1-2)} = 0 \text{ mm}$ $m_{122}^{(1-2)} = h \text{ mm}$ $\theta_2^{(1-2)} = h\alpha_{brique} \text{ mm } ^\circ\text{C}^{-1}$	Pas de contact pour les joints longitudinaux, donc pas de glissement	$C_{1111} = A_{1111} \text{ MPa}$ $C_{1122} = A_{1122} \text{ MPa}$ $P_{11} = -\Theta_{11} \text{ MPa } ^\circ\text{C}^{-1}$
<p>Etat III</p> 	$m_{111}^{(1-2)} = \frac{2u_1}{E_{11}} \text{ mm}$ $m_{122}^{(1-2)} = \frac{2u_1}{E_{22}} \text{ mm}$ $\theta_1^{(1-2)} = \frac{2u_1}{\Delta T} \text{ mm } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\int_S C_{1211} dS = \frac{\int_S \sigma_{12} dS}{E_{11}} \text{ N}$ $\int_S C_{1222} dS = \frac{\int_S \sigma_{12} dS}{E_{22}} \text{ N}$ $\int_S C_{2211} dS = \frac{\int_S \sigma_{22} dS}{E_{22}} \text{ N}$ $\int_S C_{2222} dS = \frac{\int_S \sigma_{22} dS}{E_{22}} \text{ N}$	$C_{2211} = \frac{\int_S \sigma_{22} dS}{S E_{22}} \text{ MPa}$ $C_{2222} = \frac{\int_S \sigma_{22} dS}{S E_{22}} \text{ MPa}$ $P_{22} = \frac{\int_S \sigma_{22} dS}{S T} \text{ MPa } ^\circ\text{C}^{-1}$
<p>Etat IV</p> 	Sans objet	Sans objet	$C_{1111} = A_{1111} \text{ MPa}$ $C_{1122} = A_{1122} \text{ MPa}$ $C_{2222} = A_{2222} \text{ MPa}$ $C_{2211} = A_{1122} \text{ MPa}$ $P_{11} = -\Theta_{11} \text{ MPa } ^\circ\text{C}^{-1}$ $P_{22} = -\Theta_{22} \text{ MPa } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tableau 2 : Synthèse des coefficients des critères de fermeture et d'ouverture des joints, d'après (Nguyen 07b)

Les tenseurs construits pour établir ces critères de fermeture et d'ouverture définissent 28 coefficients en 2D. Ce nombre élevé ne pose cependant pas de difficulté majeure car ils peuvent tous être identifiés numériquement par simulation sur une cellule hétérogène. De plus, dans de nombreux cas, leur expression analytique est connue. Le Tableau 2 synthétise l'ensemble de ces coefficients et précise leur estimation pour chacun des états considérés en 2D.

2.3.1.2 Confrontation essai / simulation

La Figure 13 présente le montage de compression bi-axiale horizontale développé par Radex-Heraklith Industriebeteiligungs (RHI, Leoben, Autriche). La maçonnerie, de type sole de four, repose sur une fine couche de sable pour faciliter le mouvement des briques et est entourée de céramiques haute résistance. Deux bords, repérés axe 1 et axe 2, sont mobiles, tandis que les

bords opposés sont fixes. Les pans mobiles sont articulés sur le piston, ce qui leur permet une rotation d'axe perpendiculaire au plan sur lequel repose la maçonnerie. Quatre capteurs de déplacement inductifs sont disposés afin de mesurer le déplacement suivant l'axe 1 (LVDT 1 & 2) et l'axe 2 (LVDT 3 & 4). Les efforts des pistons peuvent atteindre 1000 kN et la taille de la maçonnerie est, au maximum, de $1,1 \times 1,1 \text{ m}^2$ pour une épaisseur de 200 mm. La surface réelle de poussée est de $985 \times 185 \text{ mm}^2$. La maçonnerie peut être chauffée jusqu'à 1500°C par un brûleur situé au-dessus, dans un dispositif fermant l'ensemble comme un four à sole fixe et parois amovibles (Triessnig 06).

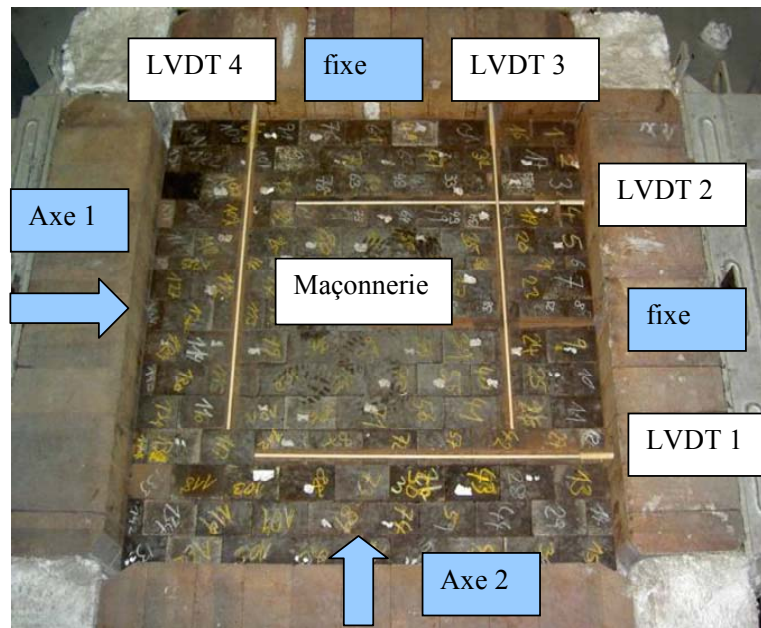


Figure 13 : Essai de compression bi-axiale, d'après (Priettl 06)

Le développement de ce moyen expérimental complexe a été entièrement réalisé par RHI sans aucun lien initial avec les travaux orléanais. C'est à l'initiative de Thomas Priettl que le contact s'est établi courant 2005. Dans la même période, la Federation for International Refractory Research and Education (FIRE, <http://www.fire.polymtl.ca/>) se mettait en place sous l'impulsion de Pr. Rigaud. C'est ainsi que les liens avec Leoben se sont initiés, d'abord avec le centre technique de RHI puis avec le Pr. Harmuth de l'Université de Leoben (chaire industrielle RHI). Le rappel de ce cadre temporel est nécessaire car il explique le peu d'essais finalement exploités. En effet, conçu dans un objectif de caractérisation purement industriel le « Bi-axial Hot Test Press » ne permet pas un accès aisé à toutes les données utiles à la simulation. D'autre part, le contexte de cette collaboration initiale en dehors de tout cadre administratif contractualisé n'a pas permis un échange complet de l'ensemble des informations utiles (i.e., plans de la machine confidentiels). Enfin, T.-M.-H. Nguyen était déjà dans sa deuxième année de thèse lors de notre première rencontre avec les chercheurs de RHI.

Dans ces conditions, le travail s'est centré sur l'exploitation de l'existant, à savoir les données issues d'un essai de compression bi-axiale à température ambiante, déjà réalisé quelque temps auparavant par RHI. En l'absence d'informations sur la taille initiale effective des joints sans mortier, le modèle a alors été recalé par identification inverse de cette inconnue. Suite aux résultats encourageants obtenus sur cette base, un essai de validation avec mesure initiale des joints entre briques a été réalisé à l'ambiante en présence de T.-M.-H. Nguyen à Leoben.

Pour la simulation, la maçonnerie est modélisée par un matériau homogène équivalent obtenu par la méthode proposée précédemment. Le support horizontal et les bords fixes et mobiles sont modélisés par des solides rigides indéformables. Afin d'intégrer la prise en compte du frottement entre les briques et la couche de sable, ainsi qu'entre les briques et les céramiques des plateaux mobiles, l'essai est modélisé en 3D complet. Le comportement de la maçonnerie dans la direction verticale est pris élastique linéaire avec les propriétés d'une brique seule. Les coefficients de frottement sable / brique, brique / brique et brique / plateau ont tous été mesurés par la méthode du plan incliné. Les résultats de la caractérisation des briques et des contacts sont synthétisés dans le Tableau 3. L'ensemble des coefficients de la loi de comportement du matériau homogène équivalent, c'est-à-dire les modules d'élasticité effectifs et les coefficients du critère de changement d'état sont résumés dans le Tableau 4.

<i>Coefficients de frottement</i>		<i>Caractéristiques des briques</i>	
Brique / Sable	0,38	Module d'Young	28,5 GPa
Brique / Céramique	0,53	Coefficient de Poisson	0,2
Brique / Brique	0,57	Longueur	124 mm
		Hauteur	76 mm
		Profondeur	185 mm

Tableau 3 : Données expérimentales

Lors de l'essai, le pilotage des vérins est réalisé en deux temps. Pour commencer, la maçonnerie est préchargée dans les deux directions jusqu'à ce que les capteurs inductifs relèvent un déplacement non nul, cela afin de s'assurer que les plateaux de chargement soient bien en contact avec la maçonnerie. Cette précharge est démarrée simultanément dans les deux directions avec un pilotage en vitesse. Dès que la condition d'arrêt est atteinte selon un axe, le vérin concerné est arrêté tandis que l'autre poursuit sa course. Compte tenu de l'évolution de la maçonnerie sous charge, cette procédure a un impact important sur les résultats expérimentaux obtenus. Dans un second temps, les deux pistons sont (re)démarrés en même temps, avec la même vitesse. La maçonnerie est alors comprimée jusqu'à ce que les pistons atteignent leur capacité maximale. De par le comportement de la maçonnerie, ce chargement ne produit pas une compression équi-biaxiale.

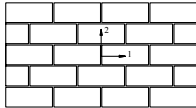
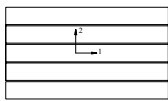
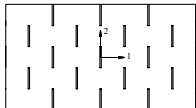
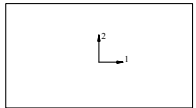
Etats des joints	Coefficients d'élasticité macroscopique	Critère de fermeture		Critère d'ouverture des joints
		Par déformation	Par glissement	
<p>Etat I</p> 	$E_1^{eq} = 2,1 \text{ MPa}$ $E_2^{eq} = 1,3 \text{ MPa}$ $\nu_{12}^{eq} = 0$ $G_{12}^{eq} = 0$	$m_{111}^{(1-2)} = 124 \text{ mm}$ $m_{122}^{(1-2)} = 0 \text{ mm}$ $m_{211}^{(1-2)} = 0 \text{ mm}$ $m_{222}^{(1-2)} = 76 \text{ mm}$	Pas de contact, donc pas de glissement	Déjà ouverts
<p>Etat II</p> 	$E_1^{eq} = 28,5 \text{ GPa}$ $E_2^{eq} = 1,3 \text{ MPa}$ $\nu_{12}^{eq} = 0$ $G_{12}^{eq} = 0$	$m_{211}^{(1-2)} = 15,2 \text{ mm}$ $m_{222}^{(1-2)} = 76 \text{ mm}$	Pas de contact, donc pas de glissement	$C_{1111}=28,5 \text{ GPa}$ $C_{1122}=0$
<p>Etat III</p> 	$E_1^{eq} = 11,2 \text{ GPa}$ $E_2^{eq} = 28,5 \text{ GPa}$ $\nu_{12}^{eq} = 0,07$ $G_{12}^{eq} = 8,5 \text{ GPa}$	$m_{111}^{(1-2)} = 102,6 \text{ mm}$ $m_{122}^{(1-2)} = 20,5 \text{ mm}$	$\int_S C_{2111}.dS = 53,9 \times 10^5 \text{ N}$ $\int_S C_{2122}.dS = 10,6 \times 10^5 \text{ N}$ $\int_S C_{2211}.dS = 11,1 \times 10^5 \text{ N}$ $\int_S C_{2222}.dS = 143,6 \times 10^5 \text{ N}$	$C_{2211}=17,9 \text{ GPa}$ $C_{2222}=232 \text{ GPa}$
<p>Etat IV</p> 	$E_1^{eq} = 28,5 \text{ GPa}$ $E_2^{eq} = 28,5 \text{ GPa}$ $\nu_{12}^{eq} = 0,2$ $G_{12}^{eq} = 11,8 \text{ GPa}$	Déjà fermés	Déjà fermés	$C_{1111}=29,7 \text{ GPa}$ $C_{1122}=5,9 \text{ GPa}$ $C_{2222}=29,6 \text{ GPa}$ $C_{2211}=5,9 \text{ GPa}$

Tableau 4 : Valeurs des coefficients d'élasticité du matériau homogène équivalent et des critères de changement d'état pour la maçonnerie de l'essai de compression bi-axiale

La Figure 14 présente la comparaison entre l'effort relevé dans chacune des directions en fonction de la moyenne des déplacements mesurés par les deux capteurs suivant les deux directions et le même résultat obtenu par simulation numérique. On constate en premier lieu une très forte anisotropie du comportement qui est liée à l'anisotropie naturelle de la maçonnerie : la forme rectangulaire des briques génère un nombre de joints différent dans les deux directions. Le modèle reproduit bien cette orthotropie induite. Cependant, il est difficile de réduire la grande différence de comportement dans les deux directions à ce simple effet de nombre de joints. En effet, les non-linéarités ne sont clairement pas de la même amplitude dans les deux directions.

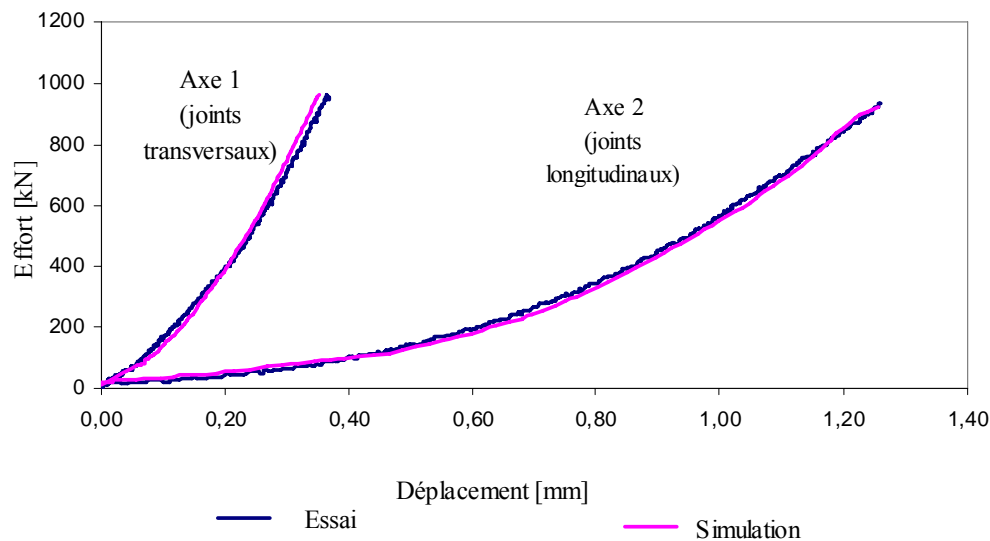


Figure 14 : Comparaison essai de compression bi-axiale / simulation, d'après (Nguyen07b)

La Figure 15 présente un exemple de répartition des états des joints dans le matériau équivalent à un instant donné pendant l'essai. Initialement tous les joints sont ouverts (i.e. état 1) et, progressivement, au cours du chargement les joints se ferment. Naturellement, les premiers joints qui se ferment ne sont pas les mêmes selon que la rangée de briques est comprimée parallèlement ou perpendiculairement à la plus grande dimension des briques. Ainsi, le comportement du matériau équivalent étant dépendant en chaque point de l'état des joints, la structure initialement homogène cède rapidement la place à une structure hétérogène comportant quatre matériaux de raideurs différentes correspondant aux quatre états de joint en présence. Cet effet d'hétérogénéité induite par le chargement est la cause première à la fois de la non-linéarité du comportement macroscopique et de sa large anisotropie. En effet, pour faire simple, tandis qu'il suffit de pousser des briques en colonne dans la direction 1, il faut pousser des rangées de briques dans la direction 2. Cette différence s'atténue au fur et à mesure de la croissance de la zone d'état IV, en bas, à gauche de la Figure 15.

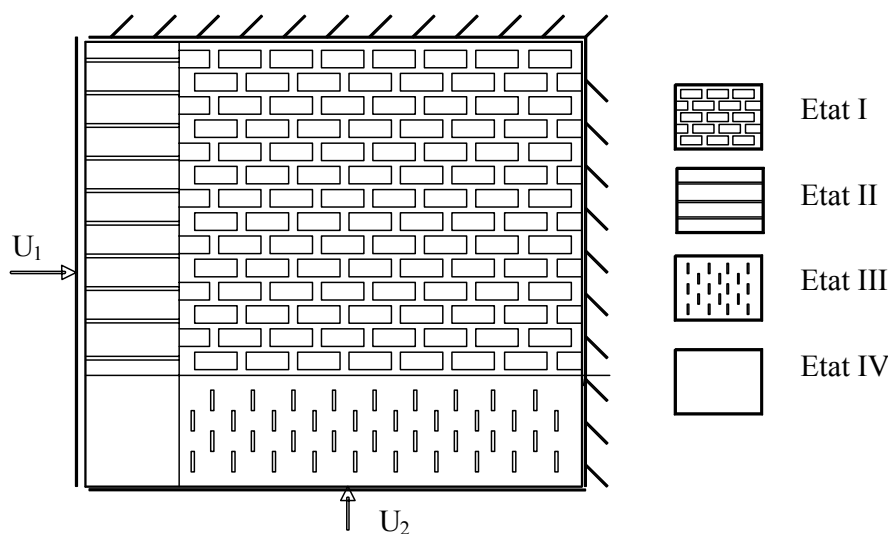


Figure 15 : Répartition des états de joint au cours de la compression bi-axiale, d'après (Nguyen 09)

La zone où les joints sont tous fermés (état IV) est plus raide, ce qui génère un « point dur » à l'origine de la rotation dans le plan de la maçonnerie des plateaux de chargement. Cet effet,

constaté expérimentalement et reproduit numériquement, rend particulièrement complexe la comparaison des résultats des déplacements donnés par chacun des capteurs inductifs avec les déplacements des points correspondants dans la simulation. En effet, les directions de mesure semblent rester perpendiculaires aux bords fixes dans l'essai, ce qui n'est pas tout à fait le cas numériquement car les points de mesure suivent le maillage dans sa déformation. Une compréhension plus fine du montage des capteurs et des plateaux aurait été nécessaire pour éclaircir ce point. L'impossibilité d'étudier plus avant la conception même du dispositif de charge et de mesure nous a amenés à ne comparer que des valeurs moyennes de déplacement, d'où les graphiques présentés.

L'excellent accord entre l'expérience et la simulation présenté Figure 14 a été obtenu avec une taille initiale des joints prise égale à 0,13 mm dans une direction et 0,11 mm dans l'autre pour une valeur moyenne mesurée à 0,1 mm. Ces résultats valident la capacité du modèle à reproduire fidèlement le comportement orthotrope non-linéaire d'une maçonnerie à joints sans mortier en compression bi-axiale. Il faut toutefois noter qu'ici seule la charge monotone a été étudiée et que, compte tenu de la faible probabilité de réouverture des joints dans ce cas, le critère de réouverture n'a pas été pris en compte.

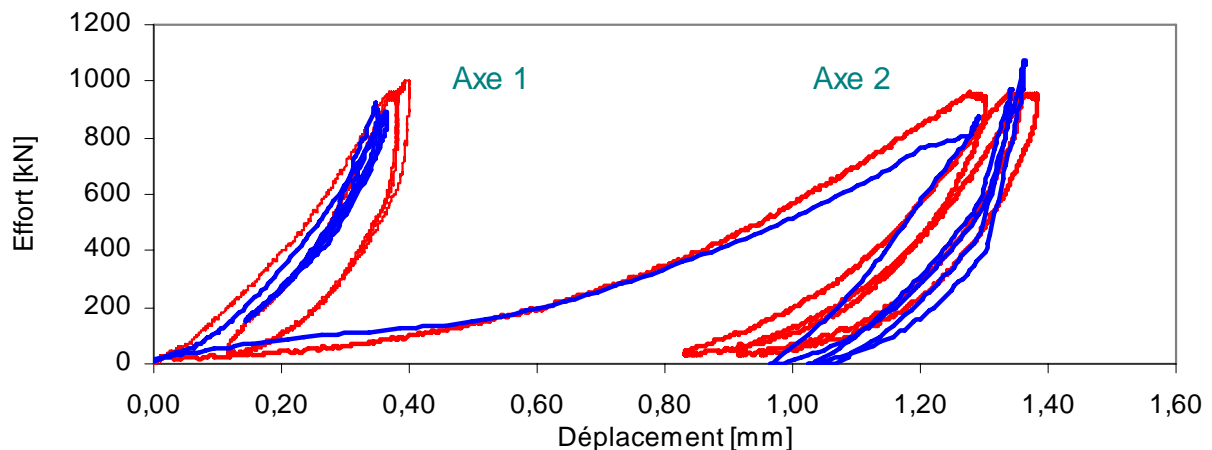


Figure 16 : comparaison essai (rouge) / simulation (bleu) d'une compression bi-axiale non monotone

La Figure 16 présente une simulation d'un essai de compression bi-axiale non monotone avec prise en compte de la réouverture des joints. Les paramètres sont ceux utilisés précédemment, à l'exception notable de la taille initiale des joints prise ici égale à la valeur moyenne de 0,1 mm. L'accord essai / simulation n'est pas aussi bon mais reste tout à fait acceptable pour la charge selon l'axe 1 et est correcte pour la charge selon l'axe 2. A la décharge, la tendance globale est présente mais le comportement n'est pas fidèlement reproduit. Cet écart à la décharge est très probablement lié au caractère trop brutal de la réouverture dans le modèle. En effet, le joint redevient brutalement ouvert, ce qui ne correspond pas au comportement observé lors d'essais cycliques de compression sur couples de briques sans mortier réalisés en collaboration avec la société Corus dans le cadre de FIRE (Ben Fakir 09). D'autre part, la taille du joint après ouverture est ici supposée nulle, ce qui revient à considérer que les faces sont parfaitement conjuguées, cela ne peut pas être juste. Une épaisseur de réouverture non nulle serait plus judicieuse mais la question de la valeur à considérer reste ouverte.

2.3.1.3 Bilan de ces travaux

Les résultats de la confrontation entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux disponibles ont permis de conclure quant à la validité de l'approche proposée. On peut

cependant regretter l'absence de chargement thermique pour valider, au sein du modèle, la part liée à la dilatation thermique. Cependant, l'hétérogénéité du chauffage par brûleur combinée à l'évolution des propriétés mécaniques des réfractaires en température ne facilite pas la tâche. Cet aspect du modèle reste à ce jour à valider. Le désaccord relatif lors de la décharge est un autre point qui suscita une certaine déception chez T.M.H Nguyen lors de sa soutenance de thèse, de même que la quasi-impossibilité de mesurer précisément la taille initiale des joints de maçonnerie sans mortier au sein d'une structure. En effet, la définition même de cette taille (§ 2.3.1) rend plus que délicate sa mesure en situation réelle.

Les résultats de simulations ont souligné l'impact de la phase de précharge sur le comportement expérimental de la maçonnerie. Cette mise en lumière des raisons de la rotation des plateaux de chargement, jusque là observée mais non comprise, a initié une réflexion sur la conception du dispositif et l'influence des procédures d'essais. Si l'on peut regretter le ralentissement certain de ces travaux, lié entre autres aux mutations des personnes impliquées chez RHI, cette première collaboration n'en a pas moins été très fructueuse.

Ce travail a prouvé l'intérêt de l'approche et a initié une collaboration avec nos collègues universitaires au sein de FIRE. Aujourd'hui, dans la continuité de ces travaux, A. Rezik travaille au sein de l'équipe orléanaise à la mise au point d'une méthode de mesure de la taille initiale des joints non maçonnés par méthode optique dans le cadre du programme « Thermomechanical behaviour, modelling and testing of refractory » de FIRE en collaboration avec Corus (centre R&D de IJmuiden, Pays-bas). Le comportement des joints, et notamment leur réponse à un chargement cyclique est également étudiée (stage de A. Ben Fakir en 2009 chez Corus et de N. Dumont Perthuis en 2009/2010 à Orléans). Le comportement de structures maçonnées est un des thèmes du programme FIRE 2007-2010 et il sera certainement reconduit pour la période 2011-14 avec, probablement, la réalisation de nouveaux essais.

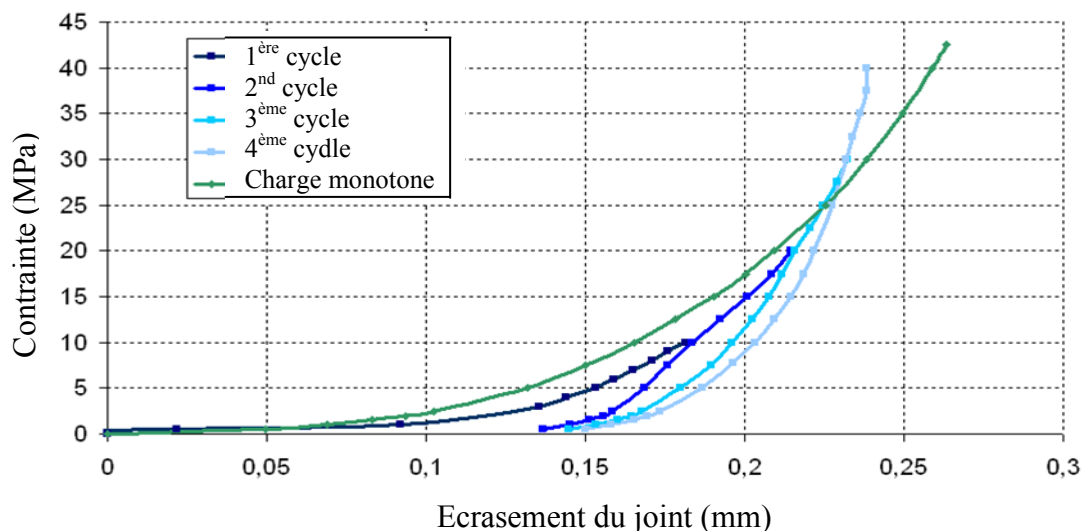


Figure 17 : Chargement cyclique d'un couple de brique, d'après (Ben Fakir 09)

La Figure 17 présente un des résultats intéressants du programme FIRE en cours. Ce graphique illustre l'écrasement cyclique du contact entre deux briques. Le caractère non-linéaire de la décharge y est très net. De plus, les quatre chargements/déchargements successifs ne produisent pas exactement la même réponse. Ce phénomène s'explique probablement par l'écrasement progressif des défauts et rugosités, jusqu'à l'obtention de surfaces parfaitement complémentaires. On comprend alors la difficulté de reproduire les

effets macroscopiques de cette réouverture avec le modèle linéaire de (Nguyen 07b). Aujourd'hui, les travaux en cours portent sur l'intégration de ce comportement via un modèle d'interface à l'échelle locale. Celui-ci exploite une version linéarisée du comportement expérimental.

2.3.2 Cisaillement et flexion d'une maçonnerie avec mortier

Les travaux résumés ci-après sont issus de la thèse de Matthieu Landreau sur la modélisation thermomécanique d'un piédroit de cokerie, réalisée dans le cadre du programme européen Coke Oven Operating Limits (COOL). Le lecteur intéressé par plus de détails pourra donc consulter (Landreau 09) et l'article qui développe plus particulièrement la confrontation du modèle proposé avec des résultats expérimentaux issus de la littérature (Landreau 10).

Les maçonneries avec mortier sont courantes en génie civil. Il en découle naturellement que de nombreux modèles sont proposés dans la littérature de ce domaine, on citera par exemple (Lourenço 96, Sutcliffe 01, Milani 06, Chaimoon 07, Dhanasekar 08, Zucchini 09). Tous ces modèles sont validés par une confrontation avec les résultats des essais de flexion « sur poutre épaisse », c'est-à-dire dans le plan de la maçonnerie, de (Page 78) et les essais de cisaillement plan de (Raijmakers 92). C'est donc cette même démarche de validation qui a été suivie ici. On peut toutefois s'interroger sur la pertinence de ces sollicitations pour l'application visée (i.e. cokerie, voir § 2.3.3.4 et Figure 28) où le chargement est essentiellement thermique, combiné avec une pression normale au plan de la maçonnerie. Ainsi, la validation proposée, si elle est en accord avec les habitudes du génie civil, n'assure pas pour autant la validité du modèle vis-à-vis des sollicitations en service. Malgré cette situation quelque peu curieuse, que seule la réalisation d'essais dédiés pourrait résoudre, ce travail aura permis d'asseoir la méthode et le modèle proposé.

2.3.2.1 Critère d'ouverture des joints

Comme expliqué lors de la présentation des modèles à états de joint (cf. § 2.2.1), ici l'endommagement du mortier est modélisé de manière discontinue supposée correspondre à un comportement fragile : soit le mortier est intègre et le joint est fermé, soit le mortier ou l'interface mortier/brique sont rompus et le joint est ouvert. On considèrera ici que l'interface constitue le maillon faible de la maçonnerie, ce qui est généralement observé. Dans la littérature, deux types de rupture sont très majoritairement répertoriés à l'interface brique / mortier : rupture en traction et en cisaillement. Ces observations ont conduit à la proposition d'un critère en deux parties : un critère de troncature en traction (de type Rankine) et un critère de type Mohr-Coulomb en cisaillement. Les changements de combinaison d'états de joint dépendent donc des contraintes locales normales et tangentielles, comme représenté sur la Figure 18.

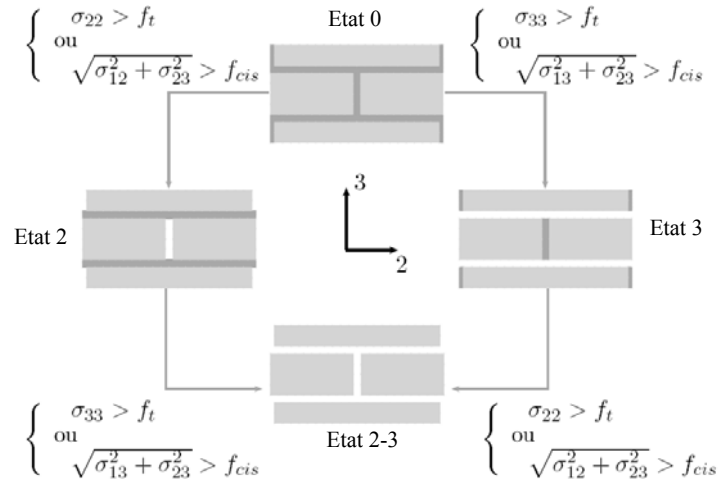


Figure 18 : critère d'ouverture des joints avec mortier

Le passage de l'échelle locale à l'échelle globale se fait comme expliqué précédemment au § 2.2.2 et illustré au § 2.3.1. En conservant les mêmes notations, le critère proposé ici s'écrit pour une face de normale i dans un repère orthonormé direct (i, j, h) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k=1}^n {}^k C_{iilm} {}^k \Delta E_{lm} > f_t \\ \text{ou} \\ \sqrt{\left(\sum_{k=1}^n {}^k C_{jilm} {}^k \Delta E_{lm} \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^n {}^k C_{hil m} {}^k \Delta E_{lm} \right)^2} > f_{cis} \end{array} \right. \quad (22)$$

Où f_t et f_{cis} représentent respectivement les contraintes ultimes de traction et de cisaillement. Comme évoqué plus haut, la prise en compte de l'effet du confinement sur la tenue en cisaillement se fait à travers une loi de type Mohr-Coulomb écrite à l'échelle locale :

$$f_{cis} = c - \frac{1}{2} \tan \phi (1 - \text{sgn}(\sigma_{ii})) \sigma_{ii} \quad (23)$$

Où c est la cohésion de l'interface, ϕ est l'angle de frottement et sgn une fonction qui vaut 1 si l'argument est positif et -1 sinon. Réécrit à l'échelle globale, on obtient :

$$f_{cis} = c - \frac{1}{2} \tan \phi \left(1 - \text{sgn} \left(\sum_{k=1}^n {}^k C_{iilm} {}^k \Delta E_{lm} \right) \right) \sum_{k=1}^n {}^k C_{iilm} {}^k \Delta E_{lm} \quad (24)$$

Ce type de modèle sans transition progressive entre les états de joints pose quelques problèmes numériques, notamment lors des fortes diminutions de rigidité. La difficulté ne vient pas tant du saut de rigidité en lui-même que de l'adoucissement de la structure lors du chargement. Dans le cas des travaux précédents sur les maçonneries sans mortier, la rigidité était strictement croissante lors du chargement. De même, à la décharge, les rigidités ne faisaient que décroître. Le schéma implicite d'ABAQUS (Newton-Raphson modifié) est

parfaitement adapté pour les comportements monotones mais ne supporte pas bien les comportements adoucissants. Afin d'éviter le cumul de divers algorithmes (i.e. « line search » combiné à un schéma non-symétrique complété par des critères de stabilisation) un schéma de résolution explicite a été privilégié. La loi de comportement du matériau équivalent et son critère de changement d'états ont donc été implémentés par l'intermédiaire d'une routine VUMAT.

2.3.2.2 Identification des paramètres du modèle

Les essais de cisaillement plan de (Raijmakers 92) et de flexion de (Page 78) ont été réalisés avec des matériaux similaires, à base d'argile. La proportion brique / mortier est sensiblement la même pour les deux essais, bien que les dimensions respectives des briques et des joints diffèrent. Pour les essais de cisaillement, les briques utilisées font $210 \times 52 \times 100 \text{ mm}^3$ et les joints ont une épaisseur de 10 mm, tandis que, pour les essais de flexion, les briques mesurent $122 \times 37 \times 54 \text{ mm}^3$ pour un joint de mortier de 5 mm d'épaisseur. Les données matériaux utiles pour l'identification du milieu homogène équivalent sont rassemblées dans le Tableau 5.

	Module d'Young (MPa)	ν	f_t (MPa)	c (MPa)	$\tan \phi$
Brique	16700	0,15	-	-	-
Mortier	1030	0,15	0,25	$1,4 \times f_t$	0,75

Tableau 5 : Données matériaux d'après (Lourenço 96)

Compte tenu de la grande similitude des maçonneries testées, un seul matériau homogène équivalent a été déterminé. Les propriétés effectives obtenues par identification inverse sont présentées dans le Tableau 6. On notera que la dissymétrie traction / compression est prise en compte par des modules d'Young différents en traction et en compression dans la direction du joint endommagé. Le module d'Young en compression est pris égal à celui de l'état sain correspondant.

Paramètres effectifs	Etat 0	Etat2		Etat 3		Etat 2-3	
		$\sigma_{22} \geq 0$	$\sigma_{22} < 0$	$\sigma_{33} \geq 0$	$\sigma_{33} < 0$	$\sigma_{ii} \geq 0$	$\sigma_{ii} < 0$
E_1^{eq} (GPa)	13,5	13,5		13,4		13,4	
E_2^{eq} (GPa)	9,5	4,9	9,5	8,4		0	8,4
E_3^{eq} (GPa)	4,8	4,7		0	4,8	0	4,7
ν_{12}^{eq}	0,15	0,15		0,15		0	
ν_{13}^{eq}	0,15	0,14		0		0	
ν_{23}^{eq}	0,12	0,09		0		0	
G_{12}^{eq} (GPa)	4,4	3,1		3,6		0	
G_{13}^{eq} (GPa)	2,1	2,0		0		0	
G_{23}^{eq} (GPa)	1,9	1,6		0		0	

Tableau 6 : paramètres effectifs pour les maçonneries de (Page 78) et (Raijmakers 92)

2.3.2.3 Essais de cisaillement plan

Le mur d'essai mesure $0,99 \times 1 \text{ m}^2$. Il comporte 18 assises dont 2 sont collées sur une poutre en acier, comme représenté sur la Figure 19. Les essais se déroulent en deux étapes : premièrement, une pression verticale est appliquée sur le mur, puis un déplacement monotone horizontal est imposé de manière confinée, c'est-à-dire que le haut et le bas de la maçonnerie restent horizontaux. Les essais ont été réalisés sur différentes maçonneries et le comportement des différents murs est similaire. Pour un déplacement imposé de la poutre allant de la droite vers la gauche, les joints horizontaux dans les coins en haut à gauche et en bas à droite de la maçonnerie s'ouvrent en premier, puis survient une ouverture des joints au centre de la structure qui se propage dans une diagonale allant de la gauche à la droite de bas en haut, et mène à la destruction du mur (Lourenço 96), (Zucchini 09).

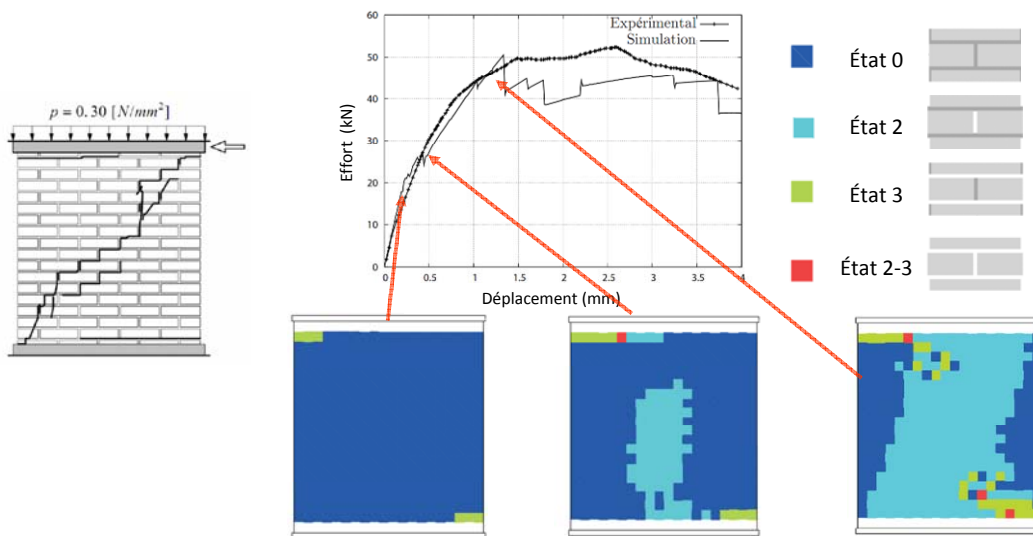


Figure 19 : Essais (Lourenço 96) et simulations (Landreau 09) d'un mur en cisaillement plan

Les résultats de la simulation par éléments finis sont présentés sur la Figure 19. Le comportement global de la maçonnerie est bien retranscrit par le modèle à états de joint. En effet, le modèle reproduit l'ouverture des joints dans les coins, puis l'ouverture au centre de la structure et enfin la propagation suivant la diagonale. Lors des essais les efforts de réaction ont été mesurés sur la poutre, ce qui permet d'effectuer une comparaison entre les efforts mesurés et ceux calculés en fonction du déplacement horizontal imposé. Un accord similaire a été obtenu en comparant les résultats expérimentaux sur des murs avec une ouverture centrale (Raijmakers 92) et les simulations correspondantes (Landreau 09).

Le modèle est en accord avec les résultats expérimentaux alors qu'aucun modèle d'endommagement diffus ou de plasticité locale n'a été introduit. Le modèle proposé permet donc de restituer le comportement non-linéaire de la maçonnerie sans considérer le comportement non-linéaire des constituants. Ainsi, le comportement élastique linéaire par morceaux permet de capturer différents phénomènes (ouverture des joints dans les coins, ouverture suivant la diagonale) et de reproduire le comportement global de la maçonnerie. Les non-linéarités observables à l'échelle macroscopique sont donc principalement dues au comportement hétérogène de la maçonnerie (état différent en chaque point), plus qu'à la non-linéarité du comportement de chaque élément à l'échelle locale. Un comportement élastique hétérogène permet ainsi de reproduire un comportement non-linéaire complexe. On retrouve là une conclusion identique à celle obtenue précédemment pour les maçonneries sans mortier

(Nguyen 09) et déjà obtenue par (Luciano 97) pour les maçonneries avec mortier, mais avec un nombre d'états plus élevé.

Il est essentiel de souligner qu'ici ce n'est que la partie cisaillement du critère d'ouverture qui a été pleinement sollicitée. Pour pallier ce manque et étendre la validité de la conclusion précédente, l'essai de flexion plane s'avère idéal : le critère d'ouverture en traction est sollicité sur la partie basse de la poutre tandis que le critère en cisaillement est sollicité entre les assises.

2.3.2.4 Essais de flexion plane

La poutre maçonnée a une longueur de 754 mm pour une hauteur de 457 mm. Elle est en appui sur deux supports en acier qui mesurent 188 mm, comme illustré sur le schéma de la Figure 20. La pression verticale P , uniformément répartie, est appliquée à travers une poutre en acier (Page 78).

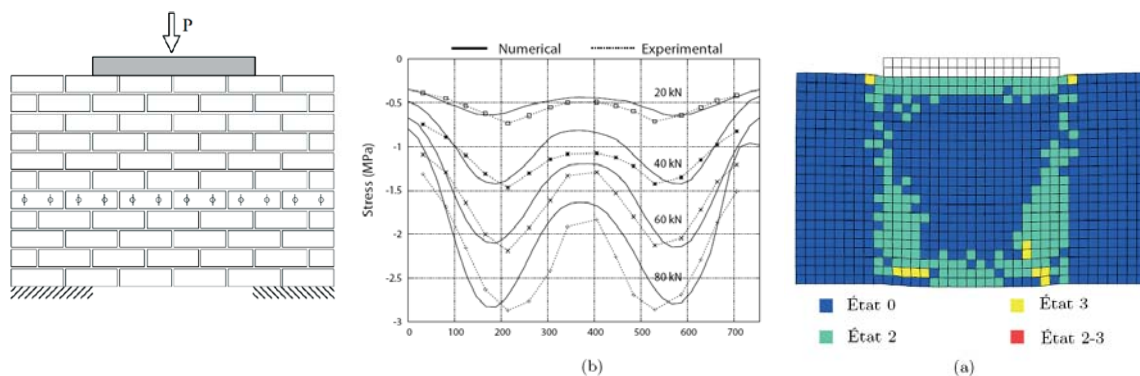


Figure 20 : Essai (Page 78) et simulation (Landreau 09) de flexion plane

La Figure 20 présente la distribution des contraintes verticales numériques (Landreau 09) et expérimentales obtenues par (Page 78). Les résultats mettent en avant une bonne correspondance entre les résultats numériques et expérimentaux. La Figure 20 montre également les ouvertures de joints se produisant dans le mur. En haut de la maçonnerie, les ouvertures de joints sont dues au cisaillement qui se produit entre la poutre et le mur. En bas, dans la partie en traction, il se produit bien une ouverture des joints verticaux (état 2) mais on aperçoit aussi une zone de cisaillement au-dessus des supports. Comme pour les essais de cisaillement, le changement d'état des joints permet de reproduire les non-linéarités de la maçonnerie.

2.3.3 Simulation d'un piédroit de Cokerie

Le résumé ci-après présente l'utilisation du modèle à états de joint pour la simulation d'un piédroit de cokerie en explicitant l'identification de l'ensemble des coefficients utiles. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra consulter (Landreau 09) et (Landreau 09b).

Un four à coke est un parallélépipède rectangle de 12 à 20 m de long, de 0,40 m de large et de 4 à 9 m de haut. Comme représenté sur la Figure 21, un four à coke est constitué de deux parois en briques réfractaires chauffées (appelées paneresses), d'une sole et d'une voûte en réfractaires non chauffés. Il est fermé à ses extrémités par deux portes qui sont garnies de haut en bas avec des briques silico-alumineuses et du pisé réfractaire pour éviter les pertes thermiques. Les fours sont groupés en batteries, et sont séparés par des parois (piédroits) composées d'un ensemble de conduits (carneaux) dans lesquels s'effectue la combustion du gaz de chauffage. Chaque piédroit chauffé ainsi deux fours ou chambres de carbonisation.

Tout l'art de l'exploitant réside dans la maîtrise du chauffage des piédroits. L'optimum étant d'assurer la cuisson du coke tout en maintenant l'homogénéité du chauffage. En jouant sur les enfournements et les inversions de flamme (chauffage d'un carneau sur deux), le cokier maintient un besoin quasi-constant en chaleur par piédroit.

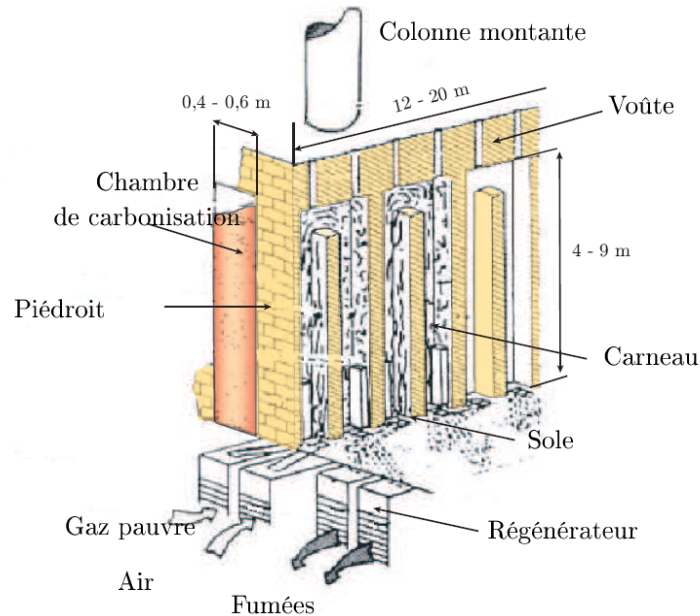


Figure 21 : Piédroit de four à coke, d'après (Landreau 09)

La Figure 22 donne une vision simplifiée de la structure d'un piédroit, la voûte en haut et la sole en bas ne sont pas représentées. Sur cette figure, il faut comprendre que le charbon est disposé de part et d'autre du piédroit et que les conduits visibles sont les carnaux de chauffage, lieux où sont présentes les flammes et où circulent les gaz chauds (voir Figure 21). Les murs qui voient le charbon sont dénommés par le terme générique de « panneresses », tandis que les murs qui délimitent les carnaux sont classiquement appelés « entretoises ».

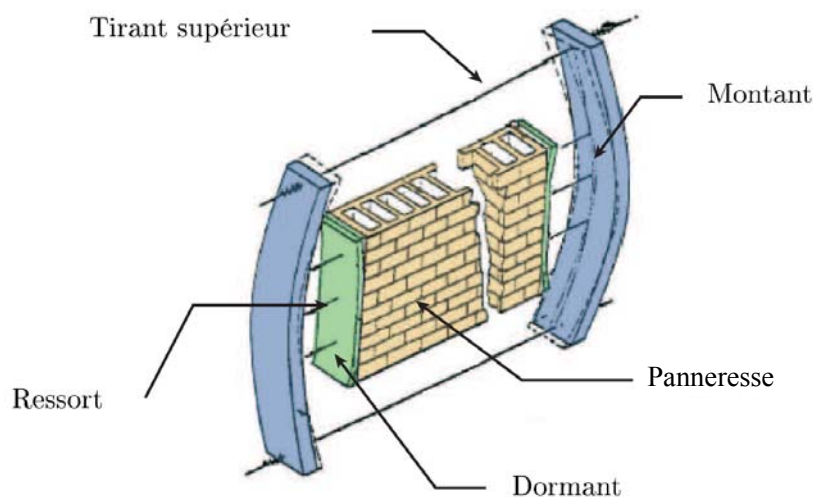


Figure 22 : Représentation simplifiée de la structure d'un piédroit

Aux sollicitations thermiques induites par les fluctuations importantes de température (enfournements, défournements, inversions), s'ajoutent des sollicitations mécaniques : poids de la structure et de ses composants, précontraintes engendrées par le système de tirants et

poussées exercées par le charbon sur les panneresses. En effet, lors de la cokéfaction, l'expansion du charbon exerce une pression latérale sur les piédroits. Cette poussée est le chargement le plus critique pour le piédroit. De fait, la simulation thermomécanique d'un piédroit de cokerie est une tâche ardue qui requiert énormément de données diverses concernant les matériaux, le(s) chargement(s) thermique et mécanique et les conditions aux limites. Ce travail constitue en soit un chapitre de la thèse de M. Landreau (Landreau 09). Il n'est pas question ici de réécrire ce chapitre mais, plus simplement, d'explicitier la démarche mise en œuvre et les résultats obtenus.

2.3.3.1 Caractérisation des matériaux

Le piédroit étudié est composé de briques de silice haute densité et d'un mortier à base de silice. De par leur grande stabilité dimensionnelle après 600°C (silice stabilisée en cristobalite), ce sont des matériaux idéalement adaptés à cette application. Pour procéder à l'identification du matériau homogène équivalent à la maçonnerie il faut connaître, pour chaque matériau : la masse volumique, la chaleur spécifique, la conductivité thermique, le coefficient de dilatation thermique et le module d'Young. A quoi il faut ajouter la cohésion, l'angle de friction et la tenue en traction de l'interface mortier / brique. Compte tenu des plages de température de service, il est nécessaire de connaître l'évolution de ces données avec la température sur un éventail allant de 800°C à 1350°C.

Si la réalisation des essais de dilatométrie, de mesure de la chaleur spécifique et de la conductivité ne posent pas de difficultés majeures, il n'en est pas de même pour les essais mécaniques à hautes températures (voir § 3.2.3). Compte tenu des sollicitations attendues en service, il a été décidé de n'identifier que le module d'Young en compression. Pour cela, au vu de la plage de températures et des résultats de mesure de chaleurs spécifiques (illustrés Figure 52, § 3.2.1), trois températures de caractérisation ont été arrêtées : 800°C, 1080°C et 1350°C. Pour s'assurer des résultats de l'identification, il est souhaitable de réaliser trois essais à chaque température, soit 9 essais de compression par matériau, donc 18 pour un couple brique / mortier. L'ensemble de ces essais a été réalisé au centre technique ICAR de Lunéville et au CEMHTI (chaleur spécifique). Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 7.

2.3.3.2 Caractérisation de la tenue de l'interface brique / mortier

La caractérisation de l'interface brique / mortier est relativement courante à température ambiante (Abdou 06) mais à notre connaissance, il n'y a pas à ce jour d'article publié sur la caractérisation à hautes températures. Partant de ce constat, un travail en ce sens a été initié dans cette thèse et se poursuit actuellement dans la thèse de J. Brulin (§2.3.4).

Pour l'identification de la cohésion et de l'angle de friction, un essai combinant les sollicitations de compression et de cisaillement est nécessaire. Le dispositif expérimental adopté consiste en une compression simple réalisée sur un couple brique / mortier où le joint est incliné par rapport à l'axe de compression. L'état de contrainte effectif à l'interface mortier / brique est alors une combinaison compression / cisaillement aisément déterminée par un simple calcul analytique dont les résultats sont illustrés sur la Figure 23. Les inclinaisons (45°, 55°, 65°) ont été choisies de telle sorte que le cisaillement soit supérieur à la compression, tout en s'assurant que les échantillons puissent être usinés et placés dans le four.

	Silice KD	Mortier KS-94	
Densité	1,8	1,5	
Composition chimique (% massique)	$SiO_2\%$	$\geq 95,0$	$\geq 95,3$
	$Al_2O_3\%$	$\leq 1,5$	0,84
	$Fe_2O_3\%$	$\leq 1,0$	0,42
	$CaO\%$	$\leq 3,0$	0,98
	$Na_2O + K_2O\%$	$\leq 0,35$	0,37
Porosité ouverte (% volumique)	18 - 21		
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	800°C	1,72	0,49
	1080°C	2,02	0,86
	1350°C	1,85	2,1
Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	800°C	$1,18 \cdot 10^3$	$1,13 \cdot 10^3$
	1080°C	$1,23 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$
	1350°C	$1,17 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^3$
Dilatation thermique (K^{-1})	800°C	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$
	1080°C	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$9,09 \cdot 10^{-6}$
	1350°C	$8,70 \cdot 10^{-6}$	$7,57 \cdot 10^{-6}$
Module d'Young (MPa)	800°C	3880	360
	1080°C	2280	340
	1350°C	1410	270

Tableau 7 : Synthèse des propriétés matériaux

Ces essais ont été réalisés aux trois températures préalablement définies. La rupture observée est bien localisée à l'interface, ce qui valide l'hypothèse faite lors de la construction du modèle. Le relevé de l'effort ultime permet, pour chaque essai, le calcul de la contrainte tangentielle et normale au droit de l'interface. L'ensemble des résultats, pour chaque température, est alors synthétisé dans un diagramme de Mohr-Coulomb comme présenté sur la Figure 24. Les cohésions et angles de friction obtenus sont raisonnables au vu des données de la littérature à température ambiante.

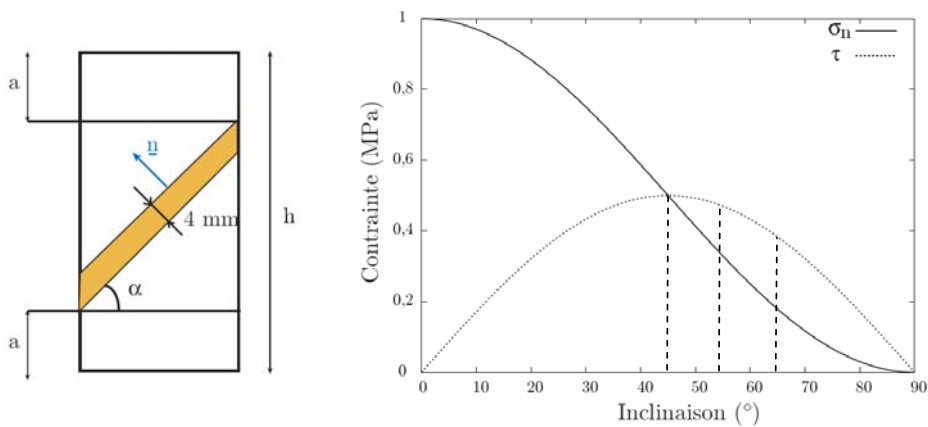


Figure 23 : Géométrie des échantillons et sollicitation du joint de mortier selon l'angle d'inclinaison du joint.

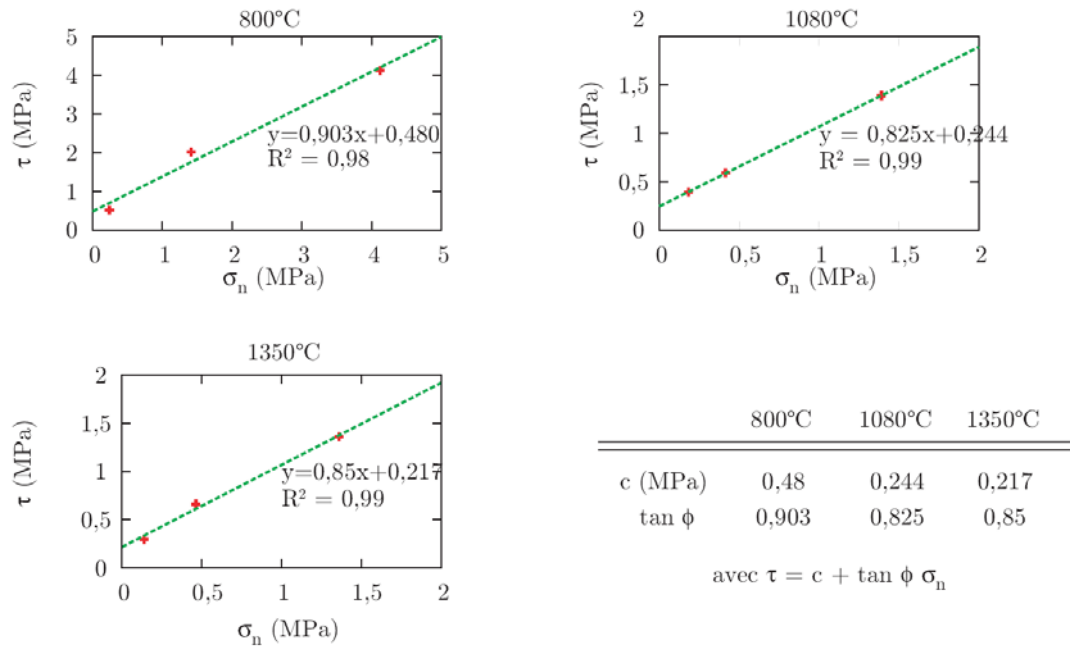


Figure 24 : identification des paramètres de Mohr-Coulomb de l'interface mortier / brique (Landreau 09)

La caractérisation de la tenue en traction de l'interface est plus problématique. Une revue des dispositifs expérimentaux de traction à chaud existants est proposée dans (Landreau 09) et est discutée dans le paragraphe § 3.2.3. Aucun ne permet de caractériser une interface à hautes températures. Une idée originale a donc été initiée dans cette thèse et, dans un premier temps, réalisée à température ambiante. Le test consiste à imposer un déplacement uniaxial sur deux câbles collés au couplet. L'avantage majeur est l'auto-alignement des câbles du fait de leur flexibilité. L'adaptation de cette idée à chaud est en cours dans la thèse de J. Brulin, cet essai est donc présenté plus en détails dans le paragraphe 2.3.4. La valeur ultime obtenue pour la tenue de l'interface en traction à température ambiante est de 0,2 MPa, ce qui confirme la très faible adhérence observée en service.

2.3.3.3 Identification des paramètres effectifs du matériau équivalent

Le piédroit, comme cela est visible sur la Figure 25, est une structure maçonnée complexe imbriquant plusieurs niveaux de difficultés. A l'échelle de la brique, la présence de tenons et de mortaises arrondis entraîne une difficulté d'ordre numérique dans le traitement du maillage et des contacts lorsque les joints sont ouverts. A l'échelle du carneau, il n'est pas aisé de reproduire la liaison entretoise / panneresse qui se fait par l'usage de briques communes panneresse / entretoise, une de forme rectangulaire posée normale à la panneresse et une en forme de T. Ces briques de liaison sont intercalées une assise sur deux, en opposé de part et d'autre de l'entretoise. La prise en compte de ce type d'arrangement requiert un domaine de calcul 3D complet.



Figure 25 : piédroits en cours de réalisation et géométrie des briques et joints.

Il a été choisi d'extraire une cellule représentative à l'échelle du carneau, soit un parallélépipède élémentaire creux haut de deux assises. Ce domaine de base est ensuite redécoupé en deux domaines de calcul périodiques : un pour la panneresse, l'autre pour l'entretoise. La Figure 26 illustre ces choix et la modélisation du piédroit qui en découle.

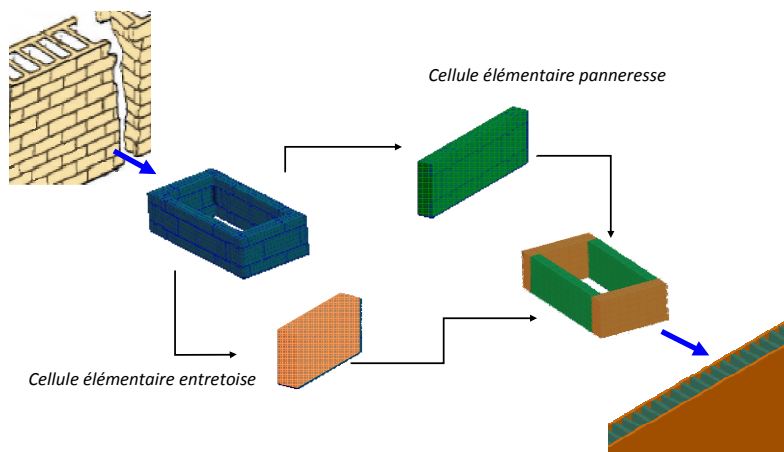


Figure 26 : définition des milieux équivalents pour la simulation du piédroit

Chaque milieu équivalent est orthotrope et requiert donc 9 coefficients d'élasticité par état (i.e., modules d'Young, coefficients de Poisson et modules de cisaillement), soit 36 coefficients pour l'ensemble des 4 états possibles. L'évolution des propriétés des constituants avec la température entraîne l'identification des paramètres effectifs aux 3 températures choisies pour les essais, soit un total de 108 coefficients d'élasticité par cellule, donc 216 en tout. A cela, il faut ajouter les coefficients de dilatation thermique orthotropes, soit 54 coefficients de dilatation. Ce n'est donc pas moins de 270 coefficients qui doivent être identifiés. Ce nombre permet de comprendre l'intérêt de la procédure automatisée développée par Matthieu Landreau dans sa thèse (Landreau 09).

En plus de ces grandeurs, il faut également identifier les conductivités thermiques et les chaleurs spécifiques effectives. Compte tenu de la faible différence de chaleur spécifique entre les composants, une simple moyenne volumique est réalisée. Pour la conductivité thermique, compte tenu de la très faible orthotropie induite par la structure, celle-ci est prise isotrope fonction de la température (Landreau 09).

2.3.3.4 Définition du chargement

Une part importante de la difficulté qu'il y a à simuler une structure industrielle réside dans la définition des conditions aux limites et des chargements. Une seconde étape, non moins complexe, est également problématique : le recalage du modèle sur des données fiables issues du monde industriel. C'est dans le but d'amener des éléments de réponse à ces deux points qu'un piédroit de cokerie a été instrumenté par le Centre de Pyrolyse de Marienau. La Figure 27 présente la position des 16 thermocouples disposés dans le piédroit. La position de la vingtaine de capteurs de force, insérés en quinconce entre les dormants et les montants, est également représentée.

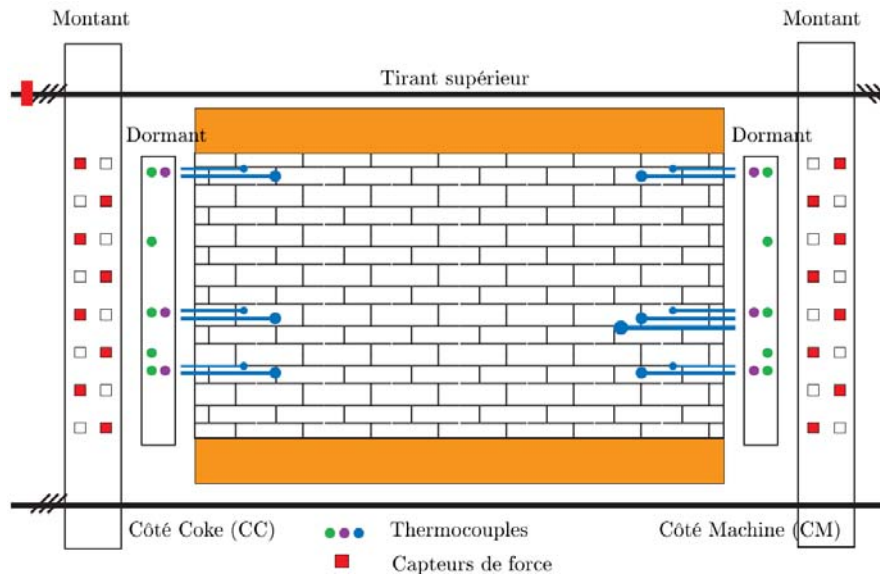


Figure 27 : schéma de l'instrumentation du piedroit 305 de la cokerie de Fos-sur-Mer

La mise en place des thermocouples, discutée à la fois avec le CPM et le constructeur Paul Wurth, n'a été acceptée par ce dernier qu'à la condition de ne pas mettre de gaine par crainte de la formation de composés à bas point de fusion par association Fer/Silice à 1200°C. Cette absence de protection a particulièrement nui à la qualité des mesures (pontage) et à la tenue des thermocouples (rupture de câble). Au vu du grand nombre d'aberrations dans les résultats de ces mesures, les températures de paroi à l'intérieur des carnaux ont été mesurées avec la sonde Pyrofil© développée par le CPM. La position des thermocouples, à peu près à mi-épaisseur des panneresses, et la connaissance du profil de température sur toute la hauteur de la paroi interne des carnaux, a permis de recalibrer une simulation thermique de la cuisson du charbon. De ce calcul a pu être déduit le champ de température en tout point du piedroit (Landreau 09).

Les capteurs de force ont aussi connu des défaillances. Les capteurs du tirant supérieur, mis hors service par un incident technique, n'ont pas pu être remplacés de par la conception des montants. Les autres cellules de charge, au niveau des ressorts, ont nécessité une reconception de leur implantation pour permettre leur remplacement. Les résultats finalement obtenus ont établi que la répartition des efforts était qualitativement conforme aux préconisations du constructeur, quoique largement inférieure quantitativement. Ces relevés, combinés aux valeurs initialement déterminées par le bureau d'étude, ont permis de définir la répartition et la valeur des efforts aux extrémités du piedroit.

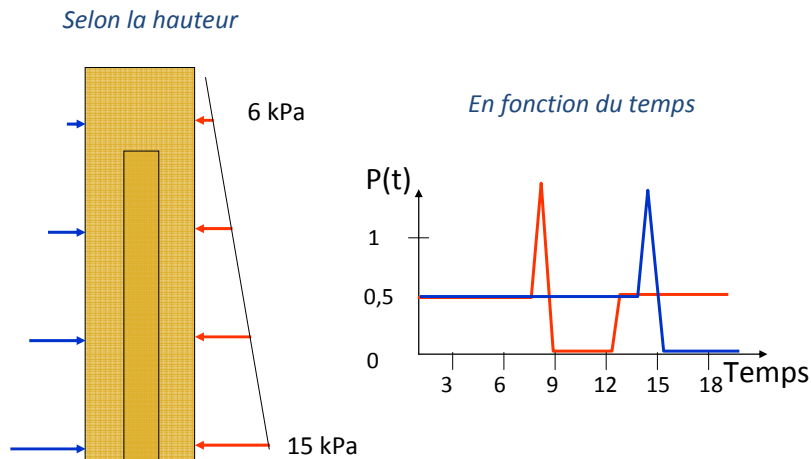


Figure 28 : modélisation adoptée pour la poussée latérale du coke

La sollicitation la plus délicate à quantifier est la poussée du coke. En effet, cette dernière est la grande inconnue du problème. L'objectif du programme européen « Coke Oven Operating Limits » est, entre autres, l'évaluation de la poussée maximale que peut supporter un piédroit. Il est donc évident que l'on ne peut aisément postuler cette valeur. De plus, cette poussée n'est pas homogène sur tout le piédroit, mais généralement plus élevée en bas qu'en haut. Il faut ajouter à cela que, de par la cinétique de la pyrolyse du charbon, la poussée n'est pas constante dans le temps. Enfin, le décalage des enfournements des deux fours qui bordent le même piédroit produit des poussées décalées dans le temps. Dans ces conditions, un modèle de répartition linéaire sur la hauteur et fluctuant dans le temps en accord avec les données disponibles a été adopté. La Figure 28 représente ce modèle qui prend également en compte le déphasage des poussées de part et d'autre du piédroit.

2.3.3.5 Résultats de simulation

Les résultats présentés ci-après considèrent que le piédroit est simplement posé sur la sole. La voûte n'étant pas représentée, une pression de 0,1 MPa, représentative de sa masse, est appliquée sur le haut du piédroit. Enfin, tandis que les montants sont bloqués de sorte à assurer le positionnement fixe des portes, le haut du piédroit est laissé libre, on néglige ainsi la liaison existant entre les piédroits par l'intermédiaire de la voûte.

Le modèle complet, réalisé avec un maillage de type hexaédrique à 8 nœuds, comporte 680 000 nœuds, soit 2,72 millions de degrés de liberté. A cette taille relativement élevée, il faut ajouter la prise en compte dans le modèle du comportement à états de joint. En effet, celui-ci introduit une diminution localisée et parfois brutale de la rigidité. Le schéma d'intégration adopté étant explicite, la convergence n'est assurée que pour un incrément de temps inférieur à une taille critique telle que (Abaqus 07) :

$$\Delta t_c = \min \left(\frac{L_e}{c_d} \right) \quad (25)$$

Où L_e est la dimension caractéristique des éléments du maillage et c_d la longueur d'onde de dilatation dans le matériau, définie par :

$$c_d = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (26)$$

Avec λ et μ les coefficients de Lamé effectifs et ρ la masse volumique. Ainsi, une ouverture de joint qui se traduit par une perte de rigidité entraîne une diminution du pas de temps garantissant la convergence du calcul. Donc, chaque ouverture de joint augmente la durée totale de calcul.

Finalement, un calcul parallèle sur 16 processeurs (cluster Dell PE M605, 8 Quad cores Opteron avec une fréquence de 2,1 GHz pour 64Go de mémoire vive) a permis d'obtenir le champ de température (découplé) en une journée et la solution du modèle thermomécanique complet en 10 jours.

La Figure 29 présente une comparaison entre les contraintes normales à la panneresse à mi-hauteur prévue par différents modèles numériques. Ici, le modèle élaboré par (Landreau 09) est référencé MHC pour Modèle Homogène avec Critère, par opposition à Modèle Homogène (MH) pour lequel il n'y a pas de critère d'ouverture (i.e., les joints sont toujours fermés). Le modèle MB correspond à l'hypothèse la plus simple : le piédroit est supposé avoir en chaque point le comportement intrinsèque aux briques de silice, il n'y a donc aucune prise en compte du mortier. Les oscillations observées ne sont que le produit du raidissement local de la panneresse induit par chacune des entretoises. Une oscillation correspond donc à un carneau.

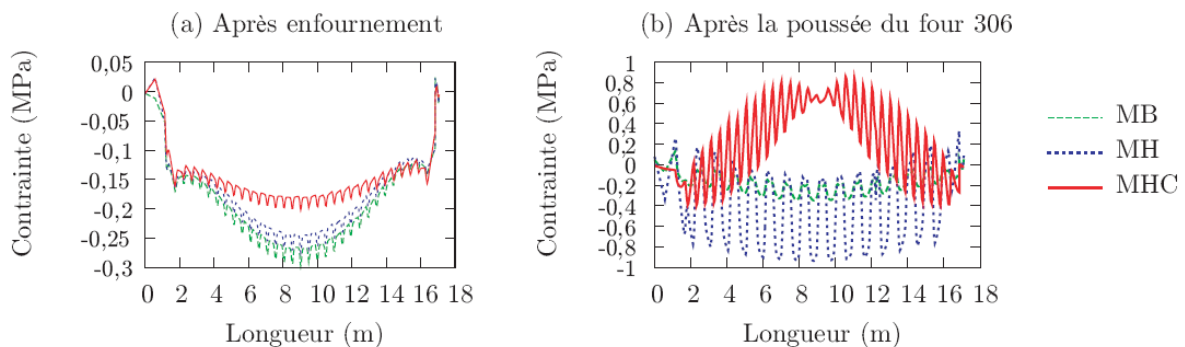


Figure 29 : Profil des contraintes normales à mi-hauteur de la panneresse au cours de la cuisson du charbon

La Figure 29 présente un profil de sollicitation globale caractéristique d'une flexion, induite par le gradient thermique dans l'épaisseur lors de la cuisson. Après enfournement (a), le modèle MHC, en permettant l'ouverture des joints, induit une redistribution des contraintes et une baisse significative des valeurs obtenues. Après la poussée du four 306 (b), les modèles MB et MH présentent à nouveau une sollicitation globale de flexion résultant des effets combinés du gradient thermique et de la poussée du four 305. Pour le modèle MHC, l'endommagement induit par la poussée du four 306 entraîne un comportement totalement différent.

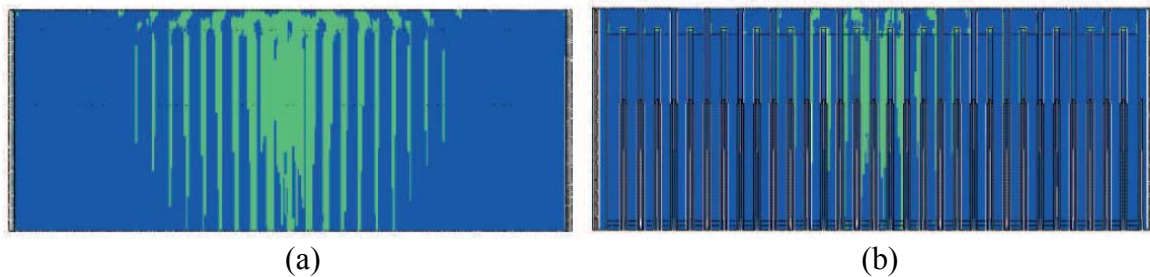


Figure 30 : Répartition des ouvertures des joints verticaux sur les panneresses : (a) face charbon, (b) face carneau

La localisation des joints verticaux ouverts présentés sur la Figure 30 est globalement en accord avec les dégradations observées sur site. C'est-à-dire des fissures verticales en « coup de sabre » localisées au niveau des entretoises. La zone de dégradation maximale se situe au centre du piédroit, en parfaite adéquation avec l'hypothèse du modèle d'Ahlhers (Dürselen 99) qui est le plus utilisé à ce jour pour l'évaluation de la poussée maximale admissible. Ces résultats, très encourageants, doivent encore être validés par une confrontation quantitative avec la réalité. Cela devrait être réalisé lors des travaux à venir dans le cadre du programme SPRITCO qui démarre en juillet 2010.

2.3.3.6 Bilan

La méthode proposée ici, à savoir l'identification automatisée des coefficients effectifs d'un modèle de comportement à états de joint, a permis de répondre à l'objectif industriel de la simulation d'une structure maçonnée complexe. Cependant, les moyens de calcul nécessaires ainsi que le temps de calcul limitent considérablement l'exploitation du modèle de piédroit. Ce coût numérique est essentiellement dû au schéma d'intégration choisi (explicite) lui-même imposé par la chute brutale et localisée de la raideur inhérente aux modèles à états de joint. On peut donc à juste titre s'interroger sur l'efficacité réelle de cette approche. En effet, une évolution plus continue de la raideur devrait permettre le recours à des schémas d'intégration moins onéreux. Cependant, la difficulté numérique liée à l'adoucissement du comportement demeure pour tout calcul de structure avec endommagement et le champ d'investigation sur ce sujet reste largement ouvert. Toutefois, une réduction notable des temps de calcul pourrait probablement être obtenue par une réflexion sur l'implémentation du modèle de comportement qui aujourd'hui est le fruit de nos tâtonnements de mécanicien, loin de l'expertise d'un informaticien ...

Après une validation avérée, non encore totalement réalisée à ce jour, il sera envisageable d'utiliser ce modèle numérique pour estimer la poussée maximale admissible plus finement qu'avec les modèles semi-analytiques actuels. Enfin, cette méthodologie pourra être transposée sur d'autres géométries représentatives des différents designs de cokerie à travers le monde. Ce travail, programmé dans le projet européen SPRITCO sera complété par l'exploitation des champs de déplacement obtenus lors de la simulation du piédroit, comme chargement pour une simulation à l'échelle de quelques cellules élémentaires afin de mieux appréhender l'endommagement réel de la structure. Cette relocalisation, si elle est automatisée, permettra un progrès réel dans la prévision du comportement en service des structures réfractaires maçonnées.

2.3.4 Simulation d'un creuset de Haut-Fourneau

Les travaux résumés ci-après sont issus en grande partie de la thèse de Jérôme Brulin sur la modélisation thermomécanique d'un creuset de haut fourneau, réalisée dans le cadre d'une thèse CIFRE financée par Saint-Gobain CREE-Cavaillon (soutenance prévue pour novembre

2010). Ce travail de thèse fait suite aux travaux des stages ingénieurs de M. Serradeill en 2005 (Seradeill 05) et de Y. Bresson en 2006 (Bresson 06).

Les premiers hauts fourneaux sont apparus il y a plus de trois millénaires. Cependant les sollicitations thermomécaniques subies par le creuset, en contact direct avec la fonte, ont été jusqu'ici peu étudiées. Le savoir-faire accumulé pour la conception de telles structures est aujourd'hui considérable, mais en dehors de cette expérience, aucun outil n'est actuellement capable de justifier leur comportement et leur évolution dans le temps. Pourtant, quantifier l'influence des choix (matériaux, géométries) sur la répartition des sollicitations dans le creuset constitue un réel enjeu stratégique lorsque l'on souhaite certifier une durée de vie d'au moins 15 ans sans réparation. C'est dans ce contexte que se situe ce travail de modélisation thermomécanique d'un creuset de haut fourneau.

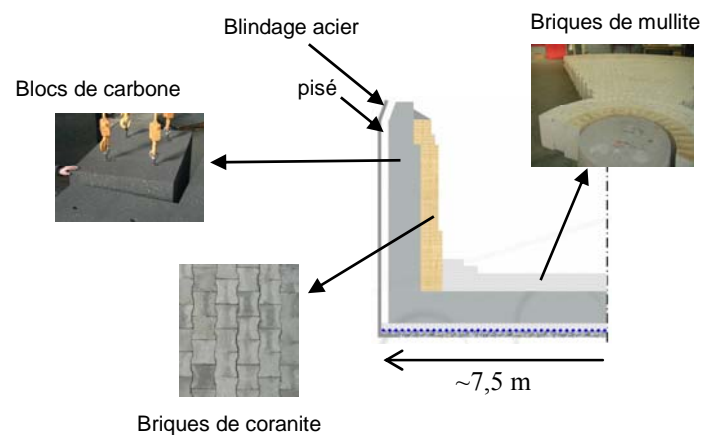


Figure 31 : Structure d'un creuset de haut fourneau de conception Saint-Gobain

Le haut fourneau contemporain est une structure d'une quarantaine de mètres de haut pour plus de 17 m de diamètre extérieur. Le creuset où est récoltée la fonte liquide constitue la partie basse du haut fourneau. Un creuset moyen fait aux environs de 15 m de diamètre pour 8 m de haut en dimensions extérieures. La structure multicouche du creuset de conception Saint-Gobain est présentée sur la Figure 31. En partant du blindage acier extérieur, on rencontre d'abord une couche de pisé carboné d'une dizaine de centimètres d'épaisseur, des blocs de carbone de dimensions de l'ordre du mètre, puis une maçonnerie de briques de coranite (base Al_2O_3 à liant SiAlON) de quelques dizaines de centimètres d'épaisseur qui constituent la tasse céramique. On retrouve la même structure pour la sole, seules diffèrent l'épaisseur de pisé (plus importante) et la géométrie des briques. On soulignera que les blocs de carbone sont assemblés sans mortier de jointoiment, à la différence de la tasse céramique et de la sole. Parfois, une couche fine de béton réfractaire est disposée entre les blocs carbone et la tasse céramique pour jouer le rôle de joint de dilatation et de couche de remplissage assurant l'étanchéité vis-à-vis des alcalins afin de contrer la formation d'une zone pulvérulente dans les blocs en carbone (i.e., « brittle layer », (McCune 57)).

Pour réaliser une simulation thermomécanique réaliste d'un haut fourneau, les points essentiels à prendre en compte cités dans la littérature sont (Piret 04), (Gruber 04) : la modélisation adéquate du comportement du pisé, la prise en compte du comportement des maçonneries et le caractère 3D du problème. Dans le modèle construit ici, les maçonneries (sole et tasse) sont représentées par un matériau homogène équivalent tandis que les blocs de carbone, de par leurs dimensions et leur nombre relativement faible, sont tous représentés. Le

comportement compactant du pisé carboné est reproduit par l'adoption d'un modèle de comportement de type Cam-Clay modifié.

L'identification des coefficients effectifs du matériau équivalent pour la maçonnerie nécessite, comme dans le cas des cokeries présentées plus haut, l'identification du comportement des briques et des mortiers. Ici, il existe différentes nuances de briques et de mortiers selon la position dans le creuset (Seradeill 05), (Bresson 06). L'ensemble des essais classiques de compression sur briques aux différentes températures ont été, de même que précédemment, sous-traités au centre technique ICAR à Lunéville. En parallèle, le CREE Saint-Gobain a réalisé des essais de compression sur sandwich brique / mortier afin de caractériser les mortiers. Seuls les essais de caractérisation de la tenue de l'interface brique / mortier et de caractérisation du comportement mécanique du pisé carboné en température ont été réalisés à l'Institut PRISME. Ce choix se justifie par l'intérêt scientifique de ces essais qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été réalisés ou, à tout le moins, n'étaient pas publiés.

2.3.4.1 Comportement du pisé carboné

Une présentation détaillée de ce travail sur un pisé carboné de haut fourneau est consultable dans (Brulin 09b) et (Brulin 10).

Le pisé étudié ici est composé de 80% de graphite et de 20% de goudron de houille. C'est un matériau pulvérulent dont la granulométrie va de quelques microns jusqu'à deux millimètres pour les plus gros grains. Son aspect visqueux le rapproche d'un matériau bitumineux. Non compacté, il n'a pas de forme propre. La forte compressibilité du pisé permet d'accommoder la compression radiale en arrière du creuset de haut fourneau, induite par le chargement thermique. Cette accommodation explique en grande partie la faible déformation du blindage acier.

Dans la littérature, les principaux modèles utilisés pour reproduire le comportement du pisé sont le modèle de comportement classique de type élasto-plastique associé avec écrouissage (Gruber 04) et le modèle de Drucker-Prager avec cap (Piret 04). Le premier repose sur une surface seuil ne dépendant que du second invariant, ce qui ne permet pas de reproduire proprement le caractère compactant du matériau. L'évolution de la raideur apparente peut cependant être correcte en 1D, ce qui est utilisé pour justifier ce choix, en plus de la facilité d'identification du peu de paramètres et de la simplicité d'implémentation numérique (Gruber 04). Le modèle de Drucker-Prager, avec sa surface seuil fonction du premier et du second invariant est parfaitement adapté pour prendre en compte la sensibilité à la pression hydrostatique. L'ajout d'un « cap », ou plus simplement d'une limite en compression hydrostatique, est une solution éprouvée pour reproduire les effets de la compaction. Cependant, bien qu'il puisse être combiné à une loi de comportement élastique de type poreux, la partie plastique de ce modèle ne prend pas en compte de manière explicite une des notions caractéristiques des matériaux bitumineux qui est l'indice des vides. De plus, le comportement compactant est décrit par la loi d'évolution de la variable d'écrouissage, loi qui n'est pas évidente à identifier. Enfin, la définition de la surface dite de raccordement (entre le cap et le seuil) reste délicate. Au vu de l'ensemble de ces critiques, et des différentes études sur la compaction recensées dans (Brulin 10), il a été décidé d'exploiter un autre type de modèle, issu de la géomécanique.

Le modèle de Cam-Clay modifié (Roscoe 68), adopté ici, définit des lois de comportement élastique et plastique non linéaires, fonction de l'indice des vides, avec une surface seuil unique intégrant le « cap » en pression. La loi d'écoulement est associée et l'écrouissage est

isotrope. Ce modèle exploite la notion d'état critique, pour lequel le matériau se déforme à volume et contraintes constantes. Cette notion, qui permet une partition du seuil, offre la possibilité de reproduire des comportements compactants ou adoucissants selon la valeur du rapport de la pression hydrostatique (ou confinement) et du cisaillement (ou cission). Ce modèle est écrit dans l'espace des premier et second invariants p et q , définis par :

$$\begin{cases} p = -\frac{1}{3}Tr\sigma \\ q = \sqrt{\frac{3}{2}}S:S \end{cases} \quad (27)$$

Où σ est le tenseur des contraintes d'ordre deux et S est le déviateur du tenseur des contraintes. On notera qu'avec la convention de signe adoptée ici, une pression hydrostatique positive (p) correspond à une compression. La surface seuil F , illustrée dans le plan (p,q) sur la Figure 32, est donnée par (Schofield 68) :

$$F = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{p}{a} - 1 \right)^2 + \left(\frac{q}{Ma} \right)^2 - 1 \quad (28)$$

La taille de la surface de charge est principalement pilotée par l'évolution du paramètre a . Néanmoins, le paramètre β qui pilote la forme du cap, influe également sur la surface globale du domaine élastique. Il est à noter que lorsque le seuil est atteint pour des valeurs de q supérieures au produit Mp , le matériau présente un comportement adoucissant. Il sera compactant dans le cas contraire. Dans ce travail, seul le caractère compactant de ce modèle a été pleinement exploité.

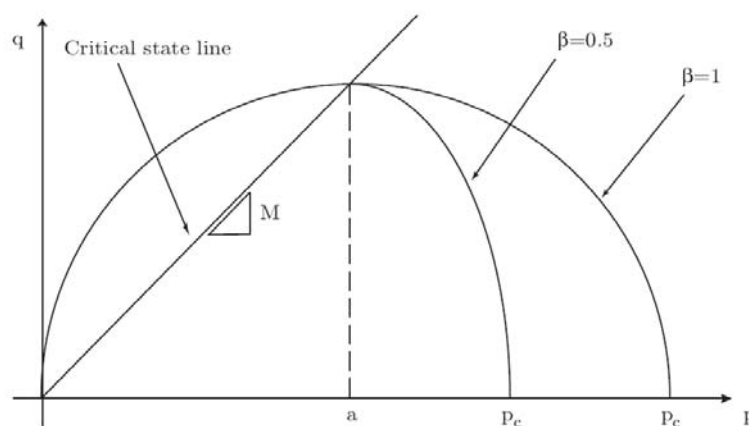


Figure 32 : Surface seuil du modèle de Cam Clay modifié

Le paramètre β est ici utilisé pour reproduire l'influence de la température sur la surface de charge du pisé. En effet, il est expérimentalement constaté que pour une même pression hydrostatique, le pisé présente un indice des vides plus faible à 80 °C qu'à 20 °C. Cela correspond à une diminution de la pression critique p_c avec la température, ce qui est une conséquence de la baisse de viscosité du goudron de houille. La partie compaction de la surface seuil (le cap) est pilotée par le coefficient β , il est donc raisonnable de faire évoluer ce coefficient avec la température. Connaissant la pression critique p_c pour un état de

compression hydrostatique à une température donnée, il est possible d'en déduire l'évolution de β :

$$\beta(T) = \frac{p_c(T)}{a(T)} - 1 \quad (29)$$

L'évolution du coefficient a , qui définit l'écroutissement de la surface seuil, est donnée par :

$$a = a_0 \exp \left[(1 + e_0) \frac{1 - \exp(\varepsilon_{vol}^{pl})}{\lambda - \kappa \exp(\varepsilon_{vol}^{pl})} \right] \quad (30)$$

Avec a_0 la position initiale de a , e_0 l'indice des vides initial, λ et κ les pentes plastique et élastique, et ε_{vol}^{pl} la déformation plastique volumique. L'indice des vides e est relié à la compacité ϕ , qui est le rapport de la masse volumique apparente et de la masse volumique réelle, par :

$$\phi = \frac{1}{1 + e} \quad (31)$$

La définition des pentes élastique (κ) et plastique (λ) résulte de la combinaison de l'hypothèse de partition des déformations élastique et plastique et de l'hypothèse d'une dépendance linéaire de l'indice des vides envers le logarithme de la pression de confinement, comme représenté sur la Figure 33. La partition des déformations se traduit par une partition de l'incrément d'indice des vides en une part élastique (i.e., recouvrable) et une part plastique. On écrit alors :

$$\begin{cases} de = de_{el} + de_{pl} \\ de_{el} = -\kappa d(\ln p) \\ de_{pl} = -\lambda d(\ln p) \end{cases} \quad (32)$$

Sur la Figure 33, la partie élastique correspond à une faible variation de l'indice des vides, c'est-à-dire à l'évolution de la porosité liée à une déformation élastique du « squelette » du milieu compactant. A contrario, la variation plastique de l'indice des vides correspond à une forte variation de ce dernier, souvent expliquée par l'écrasement des porosités, provoquant la coalescence de la phase solide (ou encore sa consolidation) au détriment des bulles d'air initialement présentes.

Les résultats expérimentaux de compaction du pisé de haut fourneau de la Figure 33 font apparaître une seconde pente plastique correspondant à un indice des vides négatif. Cette pente s'explique, dans le cas du pisé support de ce travail, par le remplissage d'une porosité de diamètre inférieur à 0,02 μm . Cette porosité des grains de graphite, inaccessible au densimètre de Le Chatelier, explique également la valeur négative de l'indice des vides, dénommé ici « indice des vides macroscopiques ». En effet, pour des pressions nettement supérieures à celle utilisée lors de la mesure de la masse volumique « réelle », la phase bitumineuse est poussée à l'intérieur de cette microporosité, d'où un indice des vides négatif et une seconde pente plastique correspondant au remplissage de la micro-porosité des grains de graphite par le goudron de houille (Brulin 10).

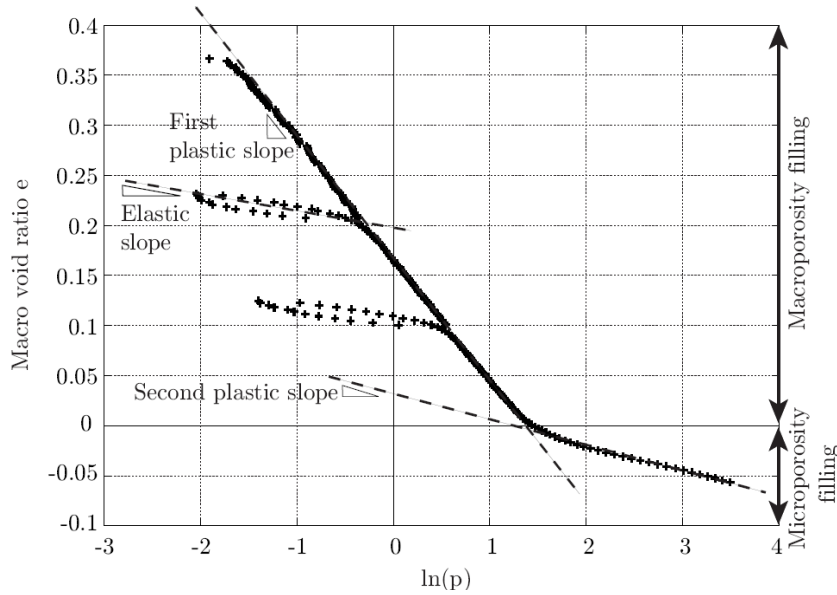


Figure 33 : courbe de comportement d'un pisé carboné, d'après (Brulin 10)

Pour achever l'écriture du modèle, le comportement en cisaillement est décrit de façon classique :

$$dS = 2Gd\varepsilon_{vol}^{el} \quad (33)$$

Où le module de cisaillement G est défini par :

$$G = \frac{3(1-2\nu)(1+e_0)}{2(1+\nu)\kappa} \exp(\varepsilon_{vol}^{el}) p \quad (34)$$

Avec ν le coefficient de Poisson.

Le modèle de Cam Clay modifié (Roscoe 68) est implémenté d'origine dans le code ABAQUS. L'utilisation judicieuse de la possibilité de définir des champs de variables utilisateur permet aisément d'introduire une seconde pente plastique. Un artifice analogue permet de faire évoluer le coefficient β avec la température. Le modèle résumé ci-dessus est donc assez simplement exploitable dans ABAQUS. Les efforts ont donc plus porté sur le développement d'essais adéquats pour l'identification des paramètres matériau du pisé que sur l'implémentation numérique du modèle.

La droite de l'état critique est identifiée à partir de résultats d'essais triaxiaux réalisés à des vitesses de 0,01 à 1mm/min et pour des températures de 20 °C à 80 °C. La Figure 34 présente le montage utilisé et quelques uns des résultats obtenus. On observera que, sur ce dispositif quasi-standard pour la caractérisation des sols, c'est la cellule contenant l'eau qui se déplace et que le capteur de force situé au-dessus de l'échantillon est fixe. La pression de l'eau, qui pilote les contraintes radiales, est contrôlée, de même que la vitesse de déplacement. Le déplacement mesuré est celui de la cellule par rapport à la traverse supérieure. Pour les essais en température, l'échantillon est préalablement chauffé en étuve à la température souhaitée, puis immergé dans de l'eau à la même température. Un fil chauffant enroulé autour de la cellule limite la déperdition thermique. Aucune influence de la vitesse de déformation sur la pente de la droite de l'état critique n'a été mise en évidence mais une décroissance du coefficient M de 1,18 à 1,1 entre 20 °C et 80 °C a été constatée.

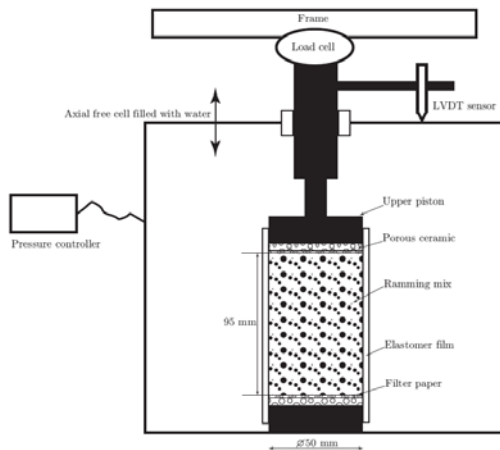
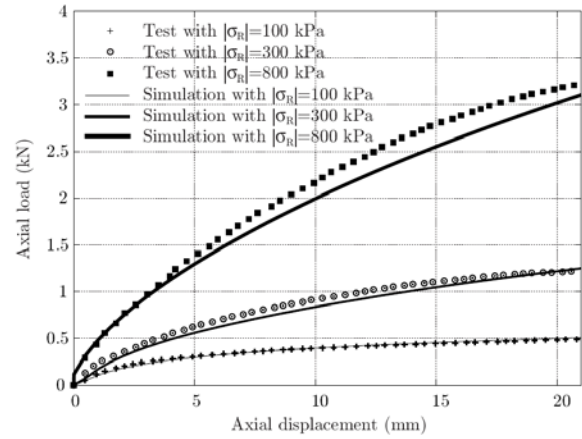


Figure 34 : test triaxial, d'après (Brulin 10)



N'ayant pas accès à un moyen d'essai de compression hydrostatique pour l'identification des pentes élastique et plastique, un essai de compaction œdométrique sur échantillon cylindrique a été développé pour des températures allant de 20 à 80 °C. La Figure 35 présente le montage utilisé et quelques uns des résultats bruts obtenus. Si la mesure de l'effort axial est facilement accessible par un capteur de force, celle de la contrainte radiale est beaucoup plus complexe. Une mesure indirecte par l'intermédiaire d'une relation simple entre la déformation orthoradiale extérieure du cylindre et la contrainte radiale intérieure a été choisie. Des essais de calibration effectués sur un échantillon en élastomère ont permis d'identifier le coefficient de proportionnalité C tel que (Brulin 10):

$$C = \frac{\sigma_{\text{int}}^{\text{radiale}}}{\varepsilon_{\text{ext}}^{\text{orthoradiale}}} \quad (35)$$

Cette méthode de mesure requiert un rapport hauteur sur diamètre de l'échantillon supérieur à l'unité pour obtenir des résultats représentatifs. Cette obligation, associée à la liberté de mouvement vertical du cylindre (qui assure une compaction symétrique), implique d'instrumenter le cylindre métallique sur une hauteur suffisamment importante pour suivre l'échantillon dans le déplacement relatif cylindre / échantillon. Enfin, la présence du collier chauffant, indispensable pour les essais en température, entraîne le recours à un plateau de refroidissement pour protéger la cellule de charge. Pour ne pas être perturbé par la dilatation différentielle entre les jauges de déformations et le cylindre, un palier en température avec mise à zéro des mesures est également nécessaire. De même, il est indispensable de corriger l'artefact de mesure en effort induit par la dilatation interne de la cellule de charge. Le traitement des résultats permet d'obtenir des graphiques tels que celui de la Figure 33.

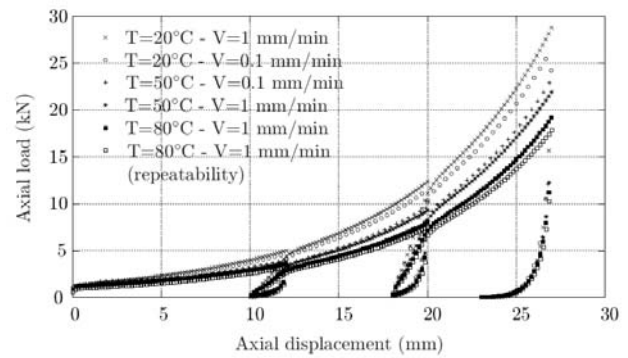
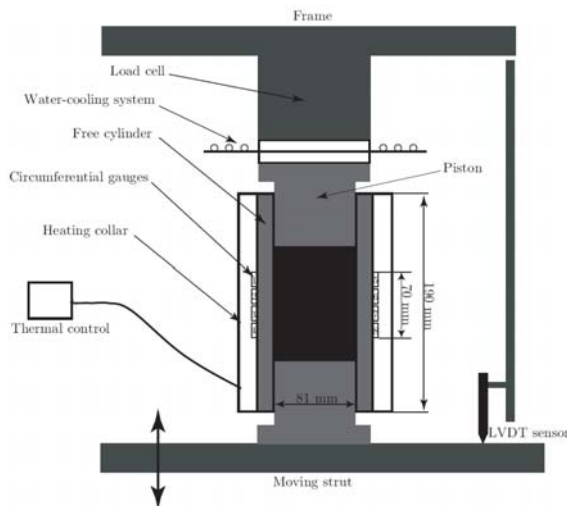


Figure 35 : essai de compaction œdométrique contrôlé en température, d'après (Burlin 10)

L'ensemble des paramètres identifiés avec ces essais est synthétisé dans le Tableau 8. Afin de contrôler la bonne adéquation de ce modèle avec le comportement réel du pisé, deux essais ont été simulés et réalisés : un essai de compaction œdométrique anisotherme et un essai de compression « hydrostatique » avec décharges.

Temperature (°C)	20	50	80
ν		0.25	
κ		0.017	
M	1.18	1.1	1.1
λ_1		0.12	
λ_2		0.024	
e_1	0.16	0.13	0.1
β	1	0.56	0.21

Tableau 8 : paramètres du modèle de Cam Clay modifié pour le pisé

L'essai de compaction œdométrique anisotherme a été réalisé de la façon suivante. L'essai a démarré à température ambiante puis, après une trentaine de minutes, la température a été augmentée jusqu'à 50°C. Après un cycle complet de charge / décharge la température a été ré-haussée à 80°C avant un nouveau cycle. Les résultats sont présentés sur la Figure 36. On observe un excellent accord entre les prévisions et la mesure.

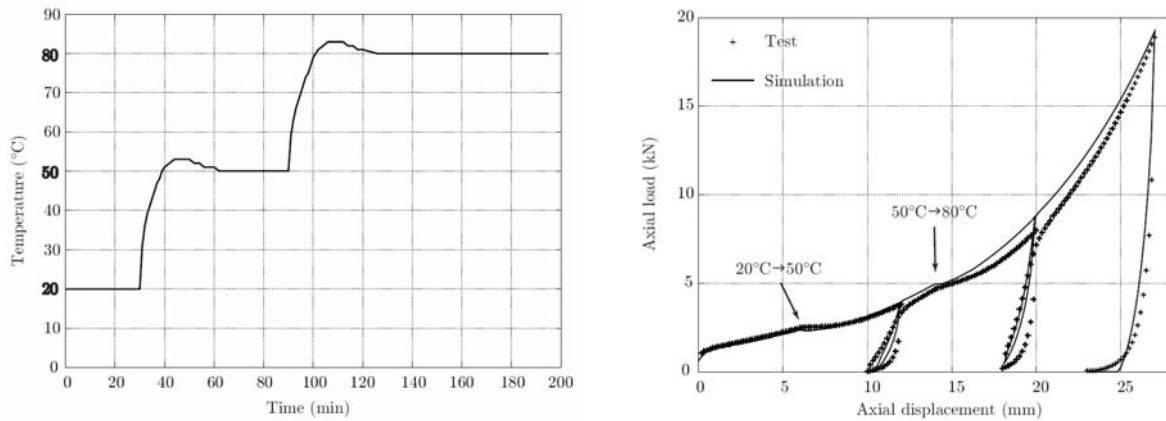


Figure 36 : essai de compaction anisotherme, comparaison prévision / mesures

L'essai de compression hydrostatique avec charges et décharges a été simulé puis réalisé dans la cellule de l'essai triaxial. Pour cela, la cellule n'a pas été déplacée, seule la pression de l'eau a été pilotée. L'absence de contact entre l'échantillon et le piston supérieur permet alors de s'assurer du chargement imposé. Le déplacement de la face supérieure de l'échantillon est alors mesuré par suivi de marqueurs. Les résultats sont présentés sur la Figure 37. On observe un excellent accord entre les prévisions et la mesure.

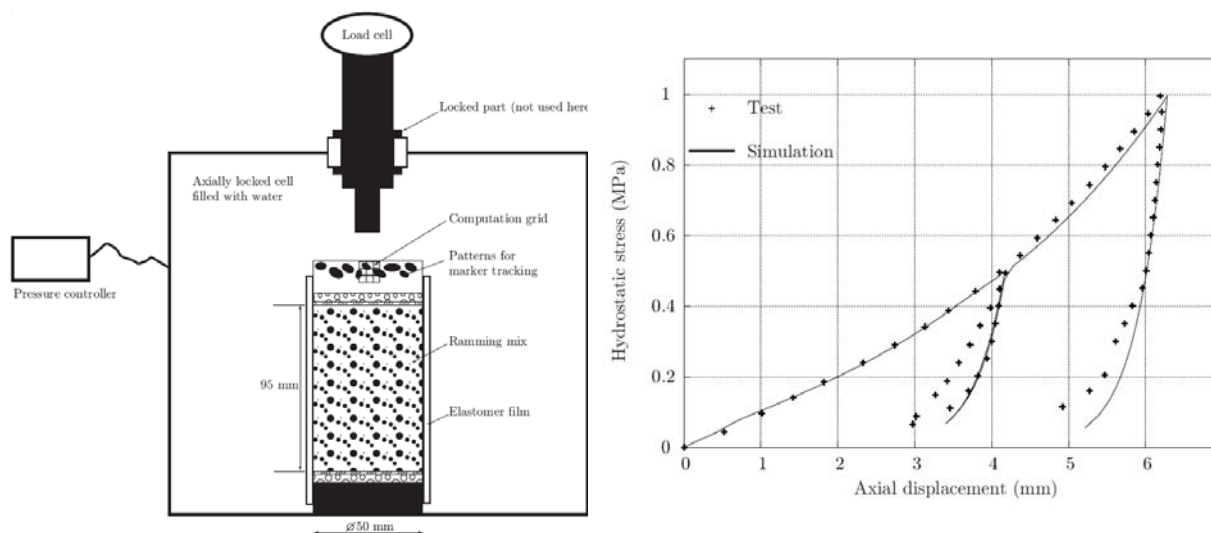


Figure 37 : essais de compression hydrostatique, comparaison prévision / simulation

Les résultats obtenus confirment sans ambiguïté l'excellente aptitude du modèle de Cam Clay modifié à reproduire le comportement du pisé carboné de haut fourneau. Les deux modifications apportées (seconde pente plastique et dépendance en température du cap) permettent de prendre en compte les particularités du pisé et de son usage. Comme on le verra ultérieurement, la prise en compte réaliste de la présence du pisé que permet ce modèle a un impact fort sur les résultats de simulation du creuset de haut fourneau, notamment en termes de déformation du blindage.

2.3.4.2 Caractérisation de l'interface brique / mortier

La caractérisation de la tenue de l'interface brique / mortier a déjà été abordée au paragraphe 2.3.3 lors de la présentation des travaux de thèse de Matthieu Landreau (Landreau 09). De même que dans les travaux précédents, un critère de tenue de Mohr-Coulomb a été adopté. L'identification de la cohésion et de l'angle de friction a été faite en utilisant les mêmes essais

de compression sur joint incliné. Les angles ont été pris ici plus élevés (60°, 65° et 70°) afin de minimiser l'endommagement du mortier en compression, plus sensible dans cette application. La Figure 38 présente l'état des échantillons après essais et le type de résultats obtenus. Le Tableau 9 récapitule les résultats de l'ensemble des essais réalisés (3 essais par température et par angle).

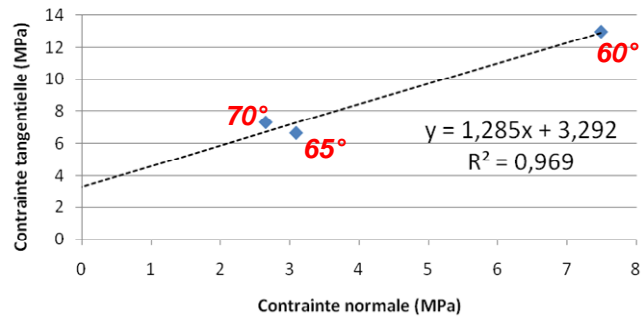
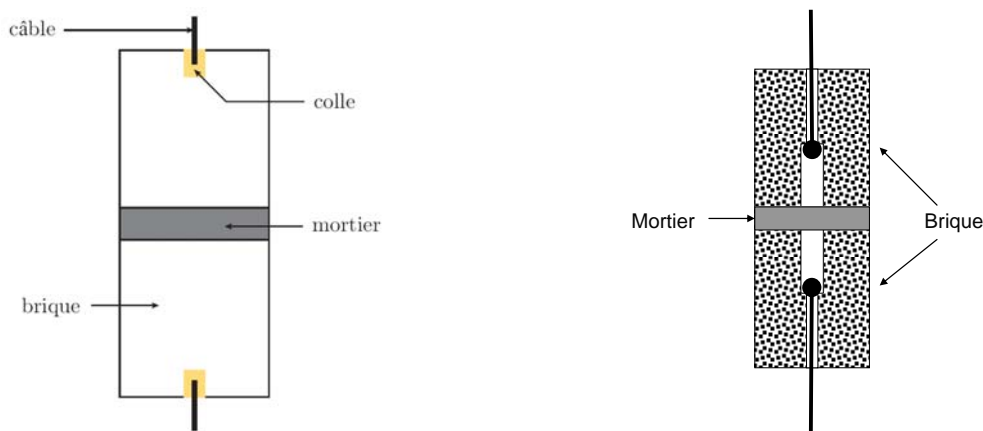


Figure 38 : résultats de compression sur joint incliné sur Mullite MS4R et ciment 337 à 900°C

		Température (°C)		
		20	900	1450
Coranit Al et ciment 337	Cohésion c en MPa	2,82	4,74	0,04
	Friction ϕ en °	53	47	56
Mullite MS4R et ciment 336	Cohésion c en MPa	3,44	3,29	0,12
	Friction ϕ en °	35	52	48

Tableau 9 : synthèse des résultats de l'ensemble des essais

La caractérisation de la tenue en traction de l'interface a été l'occasion d'étendre le concept utilisé par (Landreau 09) à l'ambiante pour les hautes températures. L'idée initiale était de coller des câbles de Kanthal de part et d'autre du couplet brique / mortier, comme illustré sur la Figure 39a. Les colles hautes températures n'apportant pas pleine satisfaction, une liaison par obstacle a finalement été adoptée. La Figure 39b présente l'évolution du montage pour assurer la tenue de la liaison câble / brique à haute température. Extrêmement efficace, le point faible de ce montage demeure le fluage du câble. A ce jour, bien que la faisabilité soit établie et confirmée par quelques essais, il n'a pas encore été obtenu de résultats pleinement satisfaisants. En effet, l'inadéquation entre la sensibilité de la cellule de charge et le niveau d'effort mesuré ne permet pas une exploitation rigoureuse des résultats.



a) Montage à température ambiante (Landreau 09)

b) Montage à hautes températures

Figure 39 : montages de traction sur interface brique / mortier

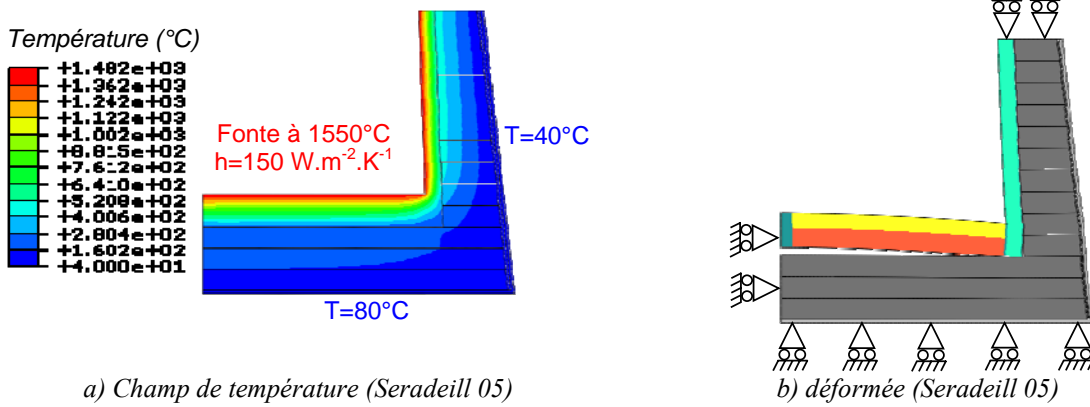
2.3.4.3 Résultats de simulations d'un creuset type

La méthodologie exploitée pour l'estimation des paramètres effectifs de la maçonnerie est exactement celle explicitée au §2.2.3. et mise en œuvre dans les travaux de (Nguyen 07b) et (Landreau 09). Dans l'objectif d'obtenir des tendances aisément transposables, le modèle numérique développé ne correspond pas à un haut fourneau en particulier mais représente une géométrie générique. Cependant, les maçonneries de la tasse céramique et de la sole sont typiques de chez Saint-Gobain. Au niveau de la tasse céramique, bien que la géométrie des briques ne change pas sur l'ensemble de la tasse, la présence de différents matériaux entraîne la nécessité de définir deux Milieux Homogènes Equivalents (MHE). Pour ce qui est de la sole, la combinaison de différents matériaux et la fluctuation importante des dimensions des briques, liées à la géométrie globalement cylindrique de la maçonnerie (voir Figure 31), implique la définition de 7 MHE pour la sole inférieure et 6 MHE pour la sole supérieure (Brulin 09). C'est donc un total de 15 MHE qui sont finalement définis, soit 135 paramètres effectifs pour l'état sain de la maçonnerie initiale en postulant un comportement macroscopique élastique orthotrope. La prise en compte de l'évolution des propriétés des matériaux constitutifs de la maçonnerie avec la température nécessite d'identifier ces paramètres à trois températures au minimum.

Dans les travaux de (Seradeill 05), (Bresson 06) puis (Brulin 09) l'endommagement des joints n'a pas été pris en compte. Le modèle à états de joint de (Landreau 09) est à l'origine de temps de calculs relativement longs. L'effort porte donc actuellement sur la définition par analyse limite d'une surface de charge macroscopique et d'une loi d'évolution continue de l'endommagement dans le but de réduire les temps de calculs.

Indépendamment de la prise en compte de l'endommagement des joints, il est d'ores et déjà possible de quantifier l'apport des travaux réalisés à ce jour, à savoir : la prise en compte de la présence du mortier par homogénéisation au niveau de la tasse (Seradeill 05) et de la sole (Bresson 06) ainsi que la modélisation du comportement compactant du pisé carboné (Brulin 09). A quoi il faut ajouter une réflexion sur les conditions aux limites, éternelle difficulté lors de la simulation de structures industrielles.

La Figure 40a présente le champ de température au sein du creuset-type, support de l'étude, pour des conditions aux limites également représentatives d'une moyenne. On observe un gradient thermique allant de 1550°C à l'intérieur à 40°C à l'extérieur, sur une épaisseur de l'ordre de 1,7 m. Cela correspond à un gradient moyen de l'ordre de 9°C par centimètre. Ce gradient thermique relativement important est la source de contraintes internes élevées. La Figure 40b présente la déformée pour un modèle simplifié considérant un pisé élastique isotrope, une sole élastique isotrope avec les caractéristiques d'une brique et une tasse céramique présentant un comportement élastique orthotrope obtenu par homogénéisation (Seradeill 05). Cette déformée présente un bombage important de la sole (5 cm de flèche au centre) qui, même s'il est ici surestimé, est une conséquence logique du chargement thermique et des conditions aux limites mécaniques. On peut ici parler de « flambage thermique » induit par une dilatation bloquée de la sole, combiné à un gradient thermique dans son épaisseur. Ce dernier phénomène est sans doute l'élément déclencheur du soulèvement, car il introduit un gradient de déformation dans l'épaisseur. Il est intéressant de noter que ce soulèvement de la sole, induit par une insuffisance de possibilités de relaxation (i.e. joints de maçonnerie, compaction initiale du pisé,...), a été ponctuellement observé dans quelques hauts fourneaux lors de leur arrêt (Piret 04). Ici, l'absence de prise en compte de la compaction du pisé reproduit le cas extrême d'un pisé initialement trop compacté.



a) Champ de température (Seradeill 05)

Figure 40 : chargement thermique et déformé d'un creuset de haut fourneau

La Figure 41 présente une comparaison du déplacement radial du blindage extérieur prévu par les différents modèles. Le point rouge localise le déplacement moyen effectivement relevé lors de mesures sur site (donnée Saint-Gobain), seule donnée actuellement connue pour le recalage futur du modèle. L'unique différence entre le modèle de (Seradeill 05) et celui de (Bresson 06) réside dans le comportement de la sole. Tandis que (Seradeill 05) considère une sole élastique isotrope avec les caractéristiques d'une brique, (Bresson 06) utilise un comportement élastique orthotrope dont les coefficients effectifs sont issus d'une homogénéisation périodique de la maçonnerie. Les données matériaux exploitées sont les mêmes, c'est-à-dire essentiellement des données obtenues à température ambiante. Si la prise en compte des joints de la sole par homogénéisation a un effet important au droit de celle-ci (altitude $\sim 2,5$ m), l'effet est moins net sur le reste de la tôle.

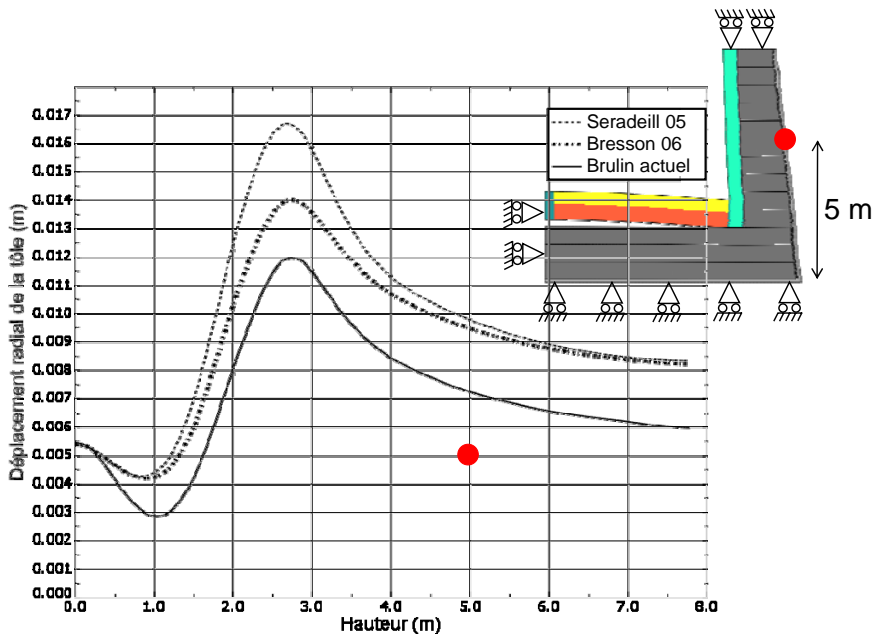


Figure 41 : comparaison du déplacement de la tôle mesuré par rapport aux prévisions des modèles successifs.

Le modèle actuel considère le comportement compactant du pisé (Cam Clay modifié) et il intègre également l'évolution avec la température des paramètres de ce comportement et des coefficients effectifs de la sole et de la tasse. De plus, tandis que (Bresson 06) ne considèrerait que 2 MHE pour la sole, le modèle actuel en considère 13. Naturellement, les résultats des

deux modèles diffèrent notablement sur le plan quantitatif mais très peu sur le plan qualitatif. En effet, la forme de la déformée extérieure du creuset est essentiellement pilotée par l'expansion thermique radiale de la sole. En cela, il est assez évident que la prise en compte de la compaction du pisé est essentielle si on souhaite un résultat au plus près de la réalité. En effet, la compaction du pisé réduit considérablement la poussée de la sole sur le blindage. Ce point explique sans doute une bonne part de la surestimation excessive des contraintes lors des simulations trop « simplistes ».

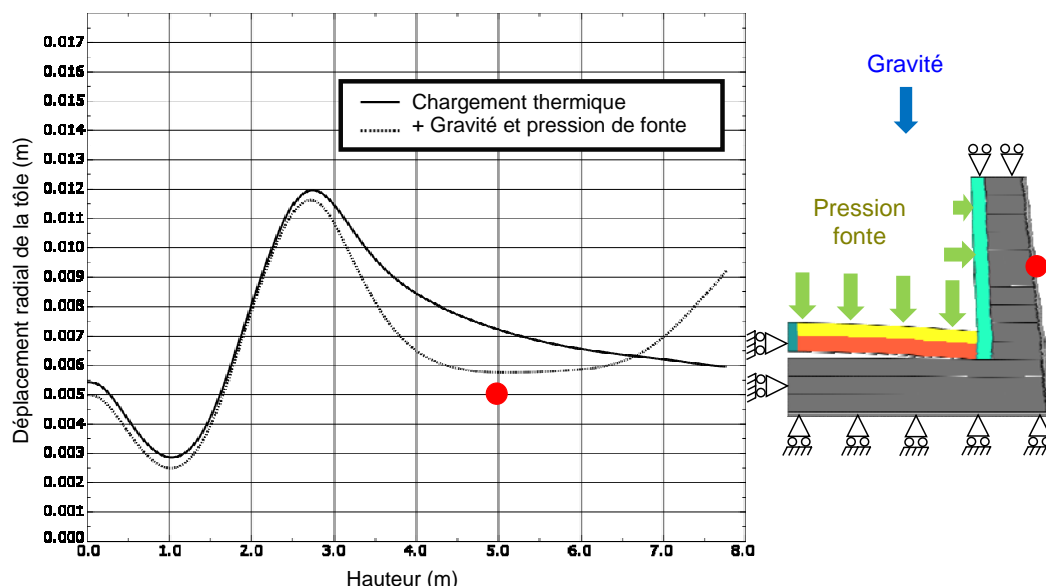


Figure 42 : influence des conditions aux limites : pression de la fonte, gravité, ...

La Figure 42 illustre le caractère non négligeable de certains chargements usuellement non pris en compte. Jusqu'ici la gravité et la pression de la fonte ont été considérées comme négligeables par rapport au chargement thermique. La gravité, compte tenue de la densité des matériaux présents au-dessus du creuset, représente une pression verticale de l'ordre de 0,2 MPa. De même, la pression de la fonte est estimée à 0,2 MPa. Cette dernière valeur, aussi faible soit-elle, introduit un ré-équilibre des sollicitations sur la hauteur de la tasse qui, au vu de la Figure 42, modifie fortement la déformée du blindage.

2.3.4.4 Bilan

Les travaux de cette thèse ont porté jusqu'à récemment sur un point jusqu'alors négligé : la caractérisation mécanique des matériaux utilisés dans les hauts fourneaux. Le travail réalisé sur le pisé est sans équivalent dans la communauté « sidérurgiste », tant par le modèle proposé que par la précision des essais réalisés. La caractérisation de la tenue des interfaces mortier / brique en traction à hautes températures est une première. Aucune donnée n'étant présente dans la littérature, ce travail fournira une base pour les études futures. Ainsi, la matière indispensable à la production d'un modèle réaliste, à savoir une connaissance correcte des matériaux, est désormais quasi acquise (au délai de réalisation près des essais restants).

Le deuxième volet de cette thèse, à savoir la modélisation thermomécanique d'un creuset de haut fourneau, est moins abouti. En effet, l'endommagement des joints n'est pas pris en compte dans le modèle actuel. Cependant, l'expérience du modèle à états de joint de (Landreau 09) plaide pour le développement d'une autre représentation de l'endommagement au niveau du matériau équivalent afin de réduire le temps de calcul. Pour cela, il a été délibérément choisi de ne pas travailler à une simple adaptation du modèle de (Landreau 09)

mais plutôt de réfléchir à un modèle plus efficace du point de vue numérique. Cette réflexion, non encore aboutie, penche actuellement pour une approche par analyse limite.

2.4 Bilan de ces travaux

L'approche développée ces dernières années à Orléans dans le domaine de la modélisation du comportement thermomécanique des maçonneries réfractaires a été guidée par l'objectif d'un transfert industriel rapide sur des structures telles que les poches à acier (Terny 04), les cokeries (Landreau 09) ou encore les hauts fourneaux. Les caractéristiques de ce type d'applications sont : de grandes dimensions, un grand nombre de matériaux différents, une difficulté de caractérisation des briques et mortiers aux températures de service (essais à hautes températures, de 800°C à 1600°C). La difficulté d'accès aux données réduit considérablement le champ des possibilités, notamment pour ce qui est du renseignement des lois de comportement. De ce fait, et compte tenu de l'échelle des maçonneries envisagées, la réflexion menée sur la part respective des non-linéarités locales (comportement, endommagement) et de l'hétérogénéité globale (zones fissurées, variété de géométrie des briques) dans la non-linéarité du comportement des structures a porté le choix vers le développement d'un modèle dit à états de joint. La méthodologie proposée, peu gourmande pour ce qui est des propriétés intrinsèques des constituants à l'échelle locale, et relativement simple sur le plan théorique et numérique, se prête bien à une automatisation couplée à un code de calcul par éléments finis standard. Ce dernier point est un atout qui facilite son transfert actuellement en cours chez les partenaires industriels que sont le CPM (Arcelor-Mittal) et Saint-Gobain. Cependant, ce type de loi produit une évolution discontinue de l'endommagement à l'échelle macroscopique. C'est là un des points faibles de cette approche, source de soucis numériques et de temps de calculs pour le moins excessif (de l'ordre d'une dizaine de jours sur 24 processeurs pour un piédroit). Ce constat est à l'origine des travaux actuels d'A. Rekik, maître de conférences arrivé en 2008 à Orléans, qui portent sur une meilleure représentation du comportement de l'interface brique / mortier afin de produire une loi macroscopique présentant un adoucissement moins violent. Ces travaux, en relation avec la thèse de J. Brulin, sont partie intégrante du programme « Thermomechanical behaviour, modelling and testing of refractory » de FIRE, en lien avec la société Corus (Pays Bas).

Le travail sur les maçonneries réfractaires, purement théorique lors de mon arrivée en 2002, a progressivement évolué vers le développement d'essais dédiés. Cette évolution, guidée par le besoin d'alimenter les modèles en données pertinentes, s'est focalisée sur les matériaux peu étudiés dans les autres équipes (i.e., GEMH Limoges, CRoMeP Albi, CdM Mines-ParisTech), à savoir le pisé de haut fourneau et les mortiers utilisés aux hautes températures. Si l'étude du pisé est essentiellement une extension aux températures moyennes (20-80°C) de travaux relativement classiques en génie civil, l'étude de la tenue des interfaces briques / mortier aux hautes températures est beaucoup plus novatrice. En effet, compte tenu des niveaux de températures souhaitées (500°C – 1200°C), les dispositifs de la littérature du génie civil ne sont pas transposables. Ces différents développements expérimentaux, que j'ai initiés en 2007 par la remise en état d'un dispositif d'essais mécaniques à chaud partiellement financé par un Bonus Qualité Recherche (BQR) de l'université d'Orléans, n'auraient pas pu atteindre une telle ampleur sans l'investissement personnel de Jérôme Brulin et de quelques collègues (A. Rekik, L. Josserand, E. De Bilbao, B.T. Cam, Y. Coleville).

Les dispositifs et protocoles expérimentaux développés ou en cours de finalisation constitueront, à court terme, un ensemble cohérent pour la caractérisation des interfaces à

hautes températures. Se posera alors la question de la validation de la caractérisation proposée. Pour cela, il est raisonnable d'envisager, dans le cadre de la fédération internationale FIRE, la mise en place d'une comparaison des résultats obtenus avec ceux que pourrait produire l'équipe du Pr. Harmuth à l'université de Leoben (Autriche) en exploitant un essai de fendage en coin (i.e., « Wedge Splitting Test ») sur couplet brique mortier à hautes températures. En effet, cette équipe a acquis une maîtrise de cet essai à hautes températures sur échantillon monobloc (Tschegg 09) et ce dispositif fait l'objet d'un projet de méthode d'essai pour les Laboratoires des Ponts et Chaussées pour la caractérisation des interfaces à froid (Benzarti 07). Ce travail, dans la continuité des échanges déjà entrepris avec Leoben autour de l'identification inverse appliquée à ce même essai (séjour de S. Lakner en 2007 et de J. Shengli en 2009 à Orléans), permettrait de renforcer les liens avec cette équipe et de répondre à un besoin industriel clairement exprimé, à savoir la nécessité d'établir une méthode fiable de caractérisation de la tenue des mortiers aux températures de service.

Une fois la caractérisation de la tenue des interfaces acquise, il sera alors possible de valider le modèle de (Landreau 09), probablement amélioré suite aux travaux en cours de J. Brulin, en exploitant pleinement le moyen de compression bi-axiale haute température de RHI. Cette étape, indispensable pour asseoir les capacités prédictives du modèle, s'inscrira probablement dans un des projets FIRE à venir.

3 Couplages Thermo-Chimio-Mécaniques

Cette thématique de recherche, qui s'inscrit dans la continuité de mon travail de thèse (Blond 2003), est appliquée à l'étude de la dégradation de céramiques sous conditions extrêmes telles que : les parois réfractaires dans les industries hautes températures (sidérurgie, traitement des déchets) et les membranes céramiques denses pour la séparation de gaz. Ces applications apparemment sans lien présentent une très forte similitude en termes de couplages.

La notion de couplage multi-physique est extrêmement large, il est donc utile de préciser qu'ici c'est seulement l'art et la manière de modéliser les effets d'un environnement donné sur le comportement thermomécanique d'un matériau connu qui est étudié. L'objectif étant la prévision des dégradations liées à l'environnement, au sens où ces dégradations sont le fruit de l'interaction du matériau avec son environnement. Il en est ainsi par exemple de la corrosion ou encore des changements de phases qui sont pilotés par les conditions de pression et de température.

L'écriture d'un modèle de comportement thermomécanique d'un matériau intégrant les interactions avec son environnement nécessite une grande rigueur d'analyse des données disponibles, sans quoi on aboutit rapidement à un modèle empirique tellement éloigné de la physique des phénomènes en présence que son domaine de validité en est restreint à celui défini par les données initiales. Pour éviter cet écueil, l'outil méthodologique qu'est le schéma de couplage fournit une aide précieuse pour ce qui est d'identifier les physiques présentes et leurs interactions. Cependant, le schéma de couplage ne permet d'accéder à une vision complète du problème traité que s'il est complété par une bonne connaissance du cadre classique de la thermodynamique des processus irréversibles. La phase d'analyse du problème finie, l'écriture du modèle à proprement parler peut commencer. Cette phase ne peut se faire sans un minimum de travaux à caractères expérimentaux permettant, d'une part, de confirmer les conclusions de l'analyse préparatoire et, d'autre part, d'accéder aux données nécessaires pour alimenter le modèle.

Dans ce qui suit, ce cadre méthodologique est présenté en deux grandes étapes. Tout d'abord la notion de schéma de couplage est introduite et illustrée, ensuite le cadre thermodynamique est rappelé. Une fois ce cadre d'étude mis en place, le problème de l'accès aux données matériau utiles à la modélisation est posé et quelques pistes de solutions sont proposées. Enfin, les résultats obtenus lors de l'étude des cas pratiques à l'origine de cette réflexion sur l'écriture d'une méthodologie d'étude des couplages thermomécanique – thermochimie sont présentés.

3.1 Cadre général d'étude

D'une façon générale, les garnissages céramiques sont utilisés comme barrière entre deux milieux de températures et de compositions différentes. A titre d'exemple, la structure d'une poche à acier est présentée sur la Figure 43. Comme dans tous les réacteurs sidérurgiques, la paroi est une structure multi-couches. La couche dite d'usure est en contact direct avec le bain de métal liquide et les laitiers à 1600°C, tandis que la couche de durée ou de sécurité est située entre la couche d'usure et l'isolant qui protège le blindage acier de la chaleur. Dans les Unités de Valorisation Énergétique des Ordures Ménagères (UVEOM), les températures plus

basses (température des fumées inférieure à 1200°C) et le moindre niveau d'agressivité des fumées permet de poser directement les tuiles sur les tubes métalliques dans lesquels circule le fluide caloporteur, comme le montre la Figure 44.

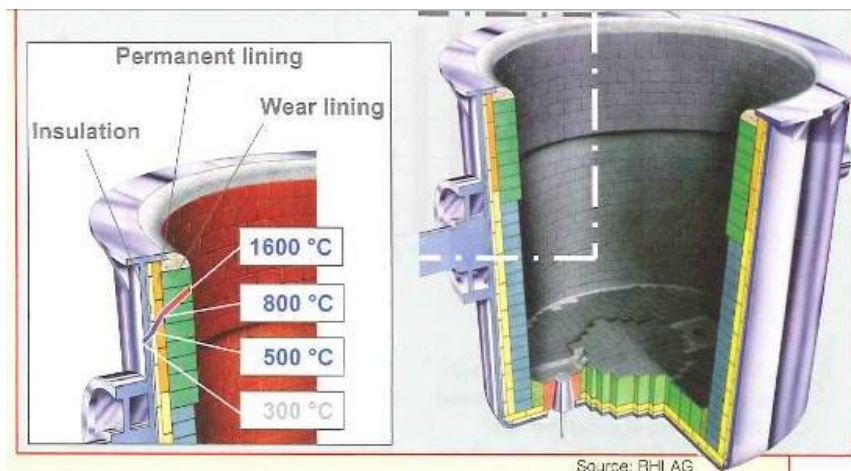


Figure 43 : structure d'une poche à acier (d'après RHI dans *Industrial Minerals*, octobre 2009)

Quelle que soit l'installation, la paroi interne du réacteur est soumise à une température élevée fixée par le process tandis que la face externe est soumise à un refroidissement naturel (cas des poches à acier) ou forcé (cas des hauts fourneaux, des UVEOM, ...). Cette différence de température induit un gradient thermique dans l'épaisseur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés sur une quinzaine de centimètres. En pratique, ce gradient n'est pas constant dans le temps car il évolue au gré du process réalisé dans l'enceinte. Le revêtement est donc soumis à une sollicitation thermique pseudo-cyclique.

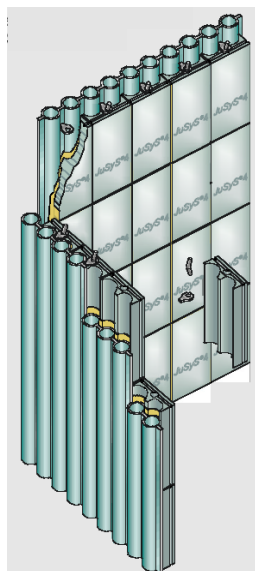


Figure 44 : exemple de revêtement réfractaire dans une Unité de Valorisation Énergétique des Ordures Ménagères – UVEOM (d'après JuSyS® Standard)

Cette sollicitation thermique qui est toujours en régime transitoire produit des contraintes mécaniques dont l'amplitude est limitée par les choix judicieux réalisés en termes de géométrie du réacteur, de joints de dilatation et de fixations du réfractaire (ancrage, façonnés / non-façonnés). L'évolution dans le temps du comportement du revêtement (fatigue thermique, fluage) joue un rôle essentiel sur sa longévité qu'il n'est pas toujours aisé d'anticiper. A ces

effets thermomécaniques « classiques » viennent s'ajouter des changements de phases thermiquement activés ainsi qu'une évolution du matériau avec son environnement.

Le matériau utilisé est rarement totalement inerte vis-à-vis des fluides présents au sein du réacteur (fumées dans les incinérateurs, laitiers en sidérurgie, ...). Le plus souvent, les durées de fonctionnement sont très nettement supérieures aux durées des essais de laboratoire. En effet, une installation industrielle doit parfois tenir plusieurs années sans réfection (p. ex. 15 ans pour un creuset de haut fourneau) or un essai de laboratoire excède rarement une semaine. Ainsi, des cinétiques extrêmement lentes, voire invisibles en laboratoire, peuvent avoir des conséquences dévastatrices en service. Un autre phénomène non négligeable est la présence en situation réelle de composés imprévus ou tout simplement dont les données thermo-chimiques sont peu ou pas documentées dans les bases (alcalins par exemple), rendant délicates les prévisions par simulation thermo-chimique. Quand bien même le matériau est initialement inerte, il n'est pas rare d'observer un transport de réactif (par voie gazeuse ou liquide) au sein de la porosité jusqu'à une isotherme où une recombinaison (condensation en phase liquide) produit un composé qui s'avère agressif, chimiquement comme dans les UVEOM (Prigent 09) ou mécaniquement en provoquant un gonflement comme dans le cas de la formation de la « brittle layer » dans les creusets de haut fourneau (McCune 57).

La Figure 45 propose une synthèse des sollicitations subies par une paroi de réacteur chimique. On y retrouve le gradient thermique fluctuant dans le temps, le transport de composés au sein du revêtement (par diffusion ou autre), les effets de structures et de comportement mécanique, les changements de phases et les équilibres thermo-chimiques fortement influencés par la température.

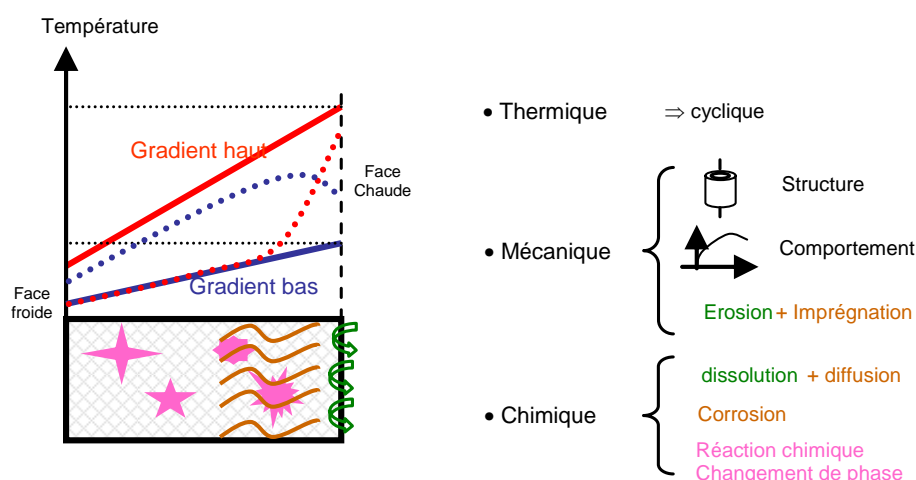


Figure 45 : cas général des sollicitations au sein d'une paroi réfractaire

Par souci de simplicité, l'usage veut que les dégradations résultant de cet environnement complexe soient regroupées en trois catégories (Poirier 2001) : l'érosion, la thermomécanique et la corrosion. Dans cette terminologie, il apparaît que l'érosion englobe l'ensemble des départs de matière en face chaude tandis que la notion de corrosion ne s'intéresse qu'à la transformation en profondeur du revêtement. La thermomécanique rassemblant essentiellement les phénomènes de fissuration ou d'écaillage que l'érosion et la corrosion ne peuvent expliquer. Bien que ces différents mécanismes de dégradation soient interdépendants et quasi-simultanés, ils sont généralement étudiés de façon disjointe de par la spécialisation des équipes de recherche (chimie des matériaux / mécanique des matériaux / mécanique des

structures). Ainsi, les travaux sur la corrosion, souvent riches en informations sur la chimie et la minéralogie de la zone affectée, ne sont que rarement complétés par une étude du comportement mécanique de cette zone. De même, les calculs de structure ne prennent pas en compte l'existence d'une zone fortement corrodée qui ne participe plus à la tenue mécanique du revêtement. Ils ne prennent pas davantage en compte le gradient de propriétés mécaniques induit par les modifications microstructurales au sein de la zone affectée par les agents agressifs. Enfin, les aspects concernant la cinétique des différents mécanismes sont trop souvent négligés car complexes à intégrer dans les calculs.

Finalement, les études de dégradation, in-situ ou en laboratoire, sont nombreuses, mais les recouvrements possibles sont quasi-inexistants. En effet, la complexité et la diversité des mécanismes mis en jeu favorisent une analyse pointue de chaque cas particulier au détriment de la mise en avant des éventuels facteurs communs. Ce constat nous a amené à développer une approche s'appuyant sur une analyse globale, dont le parti pris est la mise en avant des couplages multiphysiques. Cette approche permet à la fois de mettre en exergue les points communs aux différents cas étudiés et de mettre en avant les phénomènes qui doivent être pris en compte pour obtenir un modèle représentatif du cas traité.

3.1.1 Schéma de couplage

La notion de schéma de couplage est ancienne et a déjà été utilisée avec succès par de nombreux auteurs. On citera par exemple les travaux de (Marquis 89), et plus directement parmi les documents à l'origine de ce manuscrit les travaux de (Blond 03 et 07) ou encore de (Schmitt 07). Le principe en est simple : représenter sur un graphe les physiques en présence et leurs interactions, comme proposé sur la Figure 46, et en extraire les pôles et interactions dominants.

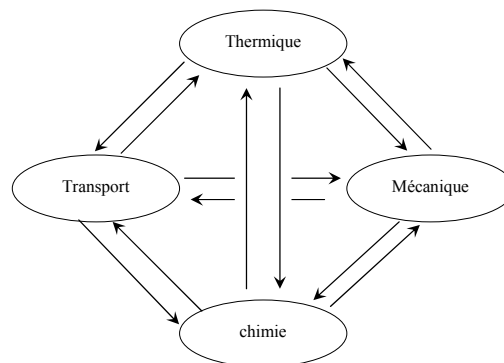


Figure 46 : schéma de couplage général des physiques en présence

Ce type d'analyse a déjà été proposé dans la littérature pour des applications variées dans les domaines de la mécanique des matériaux, soit pour étudier les interactions simples entre deux pôles, soit pour étudier les interactions entre plus de deux pôles. On notera par exemple la prise en compte désormais « classique » du couplage mécanique / transport fluide au sein des milieux poreux dans la continuité des travaux de (Biot 41) avec notamment en France les travaux d'Olivier Coussy (Coussy 91)(Coussy 04). Dans le domaine de la mécanique des sols, les effets du couplage Thermique / Hydraulique / Mécanique (THM) dans les milieux poreux ont été largement étudiés en lien, notamment, avec la problématique du stockage des déchets nucléaires. Une bibliographie étendue sur la problématique dite THM est présentée dans (Blond 03) et (Blond 03a). Ces dernières années, le cadre dit THM évolue avec un intérêt croissant pour l'intégration des effets liés à la chimie des matériaux, on parle désormais de

THM-C. Le cas emblématique de cette extension est celui de la lixiviation des bétons (Nguyen 07). En dehors des milieux poreux, en géotechnique et mécanique des roches notamment, un grand nombre de travaux sur les couplages mécanique-chimie ont été réalisés parallèlement. En effet, la dissolution des roches (Rambert 07) ou encore la déformation des roches (Regenauer-Lieb 09) sont des problématiques faisant intervenir la chimie et la mécanique. Dans la dernière décennie, inspirés par l'inscription dans un cadre rigoureux de l'effet de la cristallisation induite dans les pores (Coussy 05) (Coussy 06), Riegenauer-Lieb et son équipe ont développé un cadre thermodynamique multi-échelle pour les couplages géomécanique – chimie (Poulet 10). La science des sols n'est évidemment pas la seule source de travaux traitant de couplages thermo-chimio-mécaniques. En effet, bien que présentés en-dehors de tout schéma de couplage explicite, les travaux de (Larché 85) s'intéressent à l'effet de la diffusion sur les contraintes mécaniques dans les solides cristallins, c'est donc le couplage transport / mécanique de la Figure 46 qui y est traité. L'effet inverse, c'est-à-dire l'impact des contraintes mécaniques sur les propriétés de transport, est un des sujets d'étude concernant les conducteurs ioniques (SOFC) ou mixtes (MIEC), on citera par exemple les travaux de (Swaminathan 07).

Aujourd'hui, grâce à des ouvrages tels que ceux de Jean Lemaitre (Lemaitre 09) on tend vers la généralisation d'un cadre unifié pour le traitement des couplages multiphysiques, assorti de notations en cours d'uniformisation. Le lecteur intéressé par le développement parallèle des différentes écoles de thermodynamique à dominante thermo-chimique (Prigogine 68) ou mécanique (Callen 60) se reportera utilement à (Regenauer-Lieb 09) qui présente une bibliographie critique intéressante des transferts de connaissances de la thermodynamique chimique et de la mécanique vers la géophysique, domaine hautement multi-physique.

Les cas étudiés depuis 2003 au sein de l'équipe « Thermomécanique des matériaux réfractaires et couplages multi-physiques » de l'institut PRISME, en lien avec l'équipe « Matériaux réfractaires : élaboration, corrosion » du CEMHTI, se distinguent de ceux traités dans d'autres équipes par les couplages qui y sont dominants. De ce fait, l'approche développée présente de grandes similitudes avec celle établie en génie civil (i.e. THM-C) mais également une différence plus que notable : ici la thermique est essentielle et c'est elle qui pilote la quasi-totalité des phénomènes. En effet, bien souvent, le cadre THM-C est réduit en pratique au HM-C. Autre distinction notable, en particulier dans le cas des réfractaires, le nombre de réactifs et produits mis en jeu est très élevé. En cela, la thermomécanique couplée à la chimie des conducteurs mixtes, cadre du master recherche d'O. Valentin (Valentin 07) et de sa thèse actuellement en cours, est beaucoup plus simple : un seul composé diffuse (O^{2-}) et interagit avec le matériau (modification du paramètre de maille).

La Figure 47 propose un schéma de couplage simplifié et adapté à la problématique des céramiques hautes températures. Les couplages dont les effets sont le plus souvent négligeables y sont représentés par une flèche en pointillé. De plus, quelques éléments complémentaires ont été ajoutés afin d'explicitier plus avant la démarche établie jusqu'à présent.

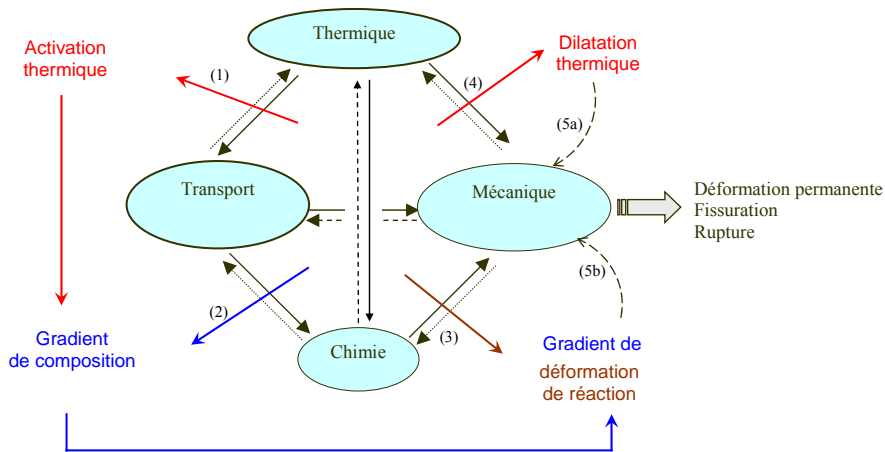


Figure 47 : schéma de couplage adapté pour une paroi céramique haute températures

Le schéma de la Figure 47 se lit dans le sens trigonométrique (i.e., anti-horaire). Le couplage thermique / phénomènes de transport (1) se traduit, entre autres, par le terme d'activation thermique de la diffusion et/ou de l'imprégnation capillaire. En effet, en-deçà de la température de solidus d'un laitier l'imprégnation de la paroi réfractaire par ce dernier est ralentie par la présence de solides, voire arrêtée lorsqu'il est complètement solidifié. De même, la dépendance thermique de la viscosité va fortement influencer sur la cinétique de l'imprégnation capillaire. Ce couplage Thermique / Transport induit un impact majeur du gradient thermique sur le gradient d'espèces, totalement absent dans les études classiques dites THM-C en génie civil. La pénétration des espèces entraîne, en lien avec les isothermes du gradient thermique et le matériau rencontré (composition, minéralogie), un gradient de composition chimique, c'est le principal effet du couplage transport / chimie (2). Les réactions chimiques et/ou les changements de phases induisent des variations de volume, souvent désignées sous le vocable de « déformations de réaction » (couplage chimie – mécanique (3)) qui, combinées avec le gradient de composition, entraînent un gradient de déformation de réaction. Classiquement, le couplage thermique – mécanique se traduit par une évolution des coefficients de la loi de comportement mécanique et un terme de dilatation thermique (4) qui vient s'ajouter aux déformations d'origine mécanique (5a). De même, le terme de déformation de réaction s'ajoute aux autres déformations (5b), le tout produisant une déformation permanente et/ou une rupture mécanique. Le résultat d'un tel processus est, par exemple, le bombement des tuiles d'UVEOM après plusieurs mois (années) de service comme présenté sur la Figure 48. Cette forme est le résultat de la combinaison de la déformation de réaction (gonflement) et du gradient thermique, qui génère un cintrage de la tuile. En effet, la réactivité plus élevée de la face chaude et la plus grande quantité de réactifs (contact direct avec les fumées) génèrent un gonflement plus important en face chaude qu'en face froide, d'où cette forme de type « flexion ».



Figure 48 : tuiles d'UVEOM base SiC, en haut après plus d'un an de service, en bas neuve.

En résumé, les températures élevées favorisent les phénomènes de transport au sein des garnissages des réacteurs (diffusion, imprégnation liquide, infiltration gazeuse). Ce transport de réactifs au sein des parois entraîne un gradient de composition, résultant des effets conjugués du gradient de température et des composés en présence (cinétique de transport, isotherme de condensation / réaction). Cette évolution du matériau constitutif de la paroi s'accompagne d'une évolution de ses propriétés (matériau à gradient de propriétés) rendant complexe la prédiction de sa tenue en service, tant mécanique que chimique.

Face à la complexité générée par l'enchevêtrement de phénomènes, le schéma de couplage est un outil permettant de visualiser les physiques en présence et de réfléchir sur l'importance relative des différents couplages. D'une efficacité redoutable pour l'écriture de « scénario » de dégradation, cet outil ne permet ni de quantifier les effets ni de s'assurer de l'exhaustivité des couplages qui sont plus choisis qu'identifiés.

3.1.2 Cadre thermodynamique

L'élaboration de modèles multi-physiques pertinents par la simple énumération des lois associées aux physiques en présence n'est pas toujours suffisante voire efficace. En effet, ce type d'approche conduit trop souvent à ne considérer que les couplages faibles, c'est-à-dire l'évolution des coefficients des lois d'état en fonction des variables d'état (par exemple, module d'Young fonction de la température). Les termes de couplages forts, telle que la plasticité de changement de phase par exemple, peuvent être déterminés phénoménologiquement, mais le domaine de validité des expressions adoptées est alors incertain et, le plus souvent, n'est pas contrôlé. Le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles permet de faire apparaître « naturellement » ces termes de couplages.

La thermodynamique s'intéresse aux transformations qui affectent l'énergie d'un système en évolution. L'essence de cette théorie se résume à deux principes : le premier exprime la conservation de l'énergie sous toutes ses formes tandis que le second traduit la dégradation de la qualité de l'énergie au cours de ses transformations successives. La qualité d'une énergie s'entend ici comme son aptitude à être restituée sous forme de travail.

Historiquement, Sadi Carnot (1824) puis Clausius (1850) et Kelvin (1852) s'intéressaient aux machines thermiques, c'est-à-dire aux dispositifs permettant la transformation de la chaleur en travail mécanique. Carnot a donc cherché à définir un rendement de la conversion de la chaleur en travail. Il n'est pas anodin de constater que l'unité du taux d'entropie (usuellement noté $\frac{dS}{dt}$) est le W.K⁻¹. Le taux d'entropie peut donc être interprété comme une puissance par degré, donc comme une puissance « consommée »... C'est le prix à payer pour convertir la chaleur en travail, c'est la part de chaleur qui part en élévation de température non exploitable plutôt que d'être convertie en énergie mécanique (Brunhes 09). Ainsi, moyennant la connaissance de l'expression de l'entropie, il est possible d'identifier les conditions permettant la conversion de la chaleur en travail et d'en quantifier le rendement.

Cette vision a été élargie à l'ensemble des conversions énergétique possibles (i.e. énergie chimique en travail par exemple) par une reformulation de la thermodynamique dite « à la Callen » (Callen 60). Cette formulation repose sur deux postulats essentiels :

- 1- Les états d'équilibre d'un système sont paramétrés par un certain nombre de variables extensives et, pour tout état d'équilibre, on peut définir une

grandeur extensive non conservative, fonction positive des grandeurs extensives, continue et différentiable : l'entropie.

- 2- Les valeurs prises à l'équilibre par les grandeurs extensives dans un système isolé sont celles qui maximisent l'entropie tout en restant compatibles avec les contraintes du système.

Le premier axiome est clairement la formulation originale du postulat de l'état local qui n'en est qu'une reformulation à l'échelle du point dans un milieu continu. Cette réécriture entraîne le passage des variables extensives de Callen aux variables (d'état) intensives que sont la température, la déformation, le titre massique, etc...

Le second axiome permet de généraliser la vision du taux d'entropie comme la puissance à apporter pour faire évoluer une variable d'état de 1 SI en 1 seconde. C'est donc la puissance nécessaire pour faire évoluer le système. L'entropie n'est plus ici utilisée pour imposer une borne, une « flèche du temps » (Coussy 91), mais comme le potentiel d'état dont découlent les règles de conversions énergétiques.

De fait, la différence entre la thermodynamique « classique », souvent qualifiée de « thermostatique », et la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) se situe au niveau de la formulation (et de l'usage) qui est fait du second principe. Tandis que la thermodynamique classique se borne à vérifier l'inégalité fondamentale, la TPI cherche à exprimer le taux de création d'entropie pour en déduire les lois d'évolution du système, on parle alors bien de « thermodynamique » car on suit le système dans son évolution. La difficulté est évidemment dans l'établissement de l'expression de l'entropie, celle-ci étant résolue, on accède alors directement aux « règles de conversion » énergétiques, c'est-à-dire aux termes de couplages.

Les développements qui vont suivre n'ont pas pour but de constituer un cours exhaustif de TPI, ni de s'y substituer, mais simplement de poser les quelques notions essentielles à la compréhension de ce cadre indispensable pour l'écriture raisonnée de modèles multi physiques. L'accent sera plus porté sur la prise en compte de phénomènes peu usuels pour le mécanicien, tels que les phénomènes de transport et les réactions chimiques. Les développements présentés ci-après sont donc une tentative de synthèse du cadre complet de la TPI. Le point de vue adopté vise à faire le lien d'une façon aussi claire que possible avec les notions de bases familières tant au chimiste qu'au mécanicien. Afin de guider le lecteur intéressé par un approfondissement de certains points, il sera fait à l'occasion référence aux ouvrages appropriés pour telle ou telle question. Une revue bibliographie très riche quant aux différents travaux traitant du couplage mécanique / chimie dans un cadre thermodynamique est proposée par (Poulet 2010).

Afin d'alléger l'écriture sans nuire à la relative généralité du propos, le cas traité dans la suite sera celui d'un milieu (ou domaine) continu, polyphasique, réactif et ouvert Ω constitué d'un corps solide traversé par des flux de matière et siège d'un gradient thermique et de réactions chimiques. L'ensemble des mises en équation sera faite dans le repère barycentrique associé au volume étudié. Ainsi, la masse totale contenue dans Ω est constante, indépendamment des différents flux qui le traversent. Le système ouvert peut alors être considéré comme globalement fermé de par la conservation globale de la masse et l'on peut alors utiliser les règles de calculs qui vont avec, telle que la dérivée particulière ((Fer 70b), p48). Enfin, les résultats seront présentés à l'échelle locale du point, notion familière pour le mécanicien.

3.1.2.1 Lois de conservation des espèces

Soit le titre massique de l'espèce i :

$$x_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (36)$$

où ρ_i est la masse volumique partielle de i , c'est-à-dire la masse de i dans Ω ramenée au volume de Ω et ρ la masse volumique de Ω . La conservation de l'espèce i s'écrit alors sous forme locale :

$$\rho \dot{x}_i = -\text{div} J_i + r_i \quad (37)$$

Où J_i est le flux massique de l'espèce i et r_i le terme source. Le point au-dessus de la fraction massique représente la dérivée temporelle. En présence de réactions chimiques produisant ou consommant de l'espèce i , le terme source peut être exprimé en fonction des coefficients stœchiométriques. En effet, soit la réaction :



Alors, le nombre de moles consommées ou produites par la réaction est fonction de l'avancement de la réaction définie par :

$$\frac{dm_{ir}}{v_{ir} M_i} = d\xi_r \quad (39)$$

Où dm_{ir} est la variation de masse de i provoquée par la réaction r , v_{ir} est le coefficient stœchiométrique du composé i dans l'équation de la réaction r (positif pour les produits et négatifs pour les réactifs), M_i la masse molaire du composé i et $d\xi_r$ l'accroissement de l'avancement de la réaction r . Le terme source de l'équation de conservation est, par définition, la somme des moles créées et consommées par l'ensemble des réactions, d'où :

$$\rho \dot{x}_i = -\text{div} J_i + \sum_r v_{ir} M_i \left(\frac{\dot{\xi}_r}{\Omega} \right) \quad (40)$$

Où Ω représente le volume du domaine considéré. Habituellement le terme $\frac{\dot{\xi}_r}{\Omega}$ est remplacé par un terme dit d'avancement volumique noté b_r chez (Haase 69), ou encore ξ_r chez (Fer 70b) ou (Lemaitre 09). Toutefois, il peut être utile de laisser apparaître clairement la notion de volume, notamment pour le développement ultérieur des termes de couplage. Cependant, il est possible de simplifier cette équation dans le cadre de l'hypothèse des petites déformations (i.e., le volume Ω peut être confondu avec le volume initial Ω_0), l'équation précédente se ramène alors à :

$$\rho \dot{x}_i = -\text{div} J_i + \sum_r \frac{v_{ir} \dot{\xi}_r M_i}{\Omega} \quad (41)$$

3.1.2.2 Premier principe en système ouvert

Un système ouvert échange de la chaleur, du travail et de la matière avec l'extérieur. La prise en compte dans le premier principe du flux d'énergie lié au flux de masse se traduit par l'ajout du flux d'enthalpie. L'enthalpie est la somme du travail (fourni pour faire entrer le flux) et de l'énergie interne du flux de masse. Dans le cas d'un fluide par exemple, l'enthalpie spécifique est :

$$h = u + \frac{p}{\rho_f} \quad (42)$$

Où u est la densité d'énergie libre contenue dans le fluide (on dit aussi convectée car entraînée dans le mouvement du fluide) et où le terme p/ρ_f est le travail d'insertion du fluide dans le squelette solide. La forme locale générale du premier principe en système ouvert est donc :

$$\rho \frac{de}{dt} = r_q - \text{div}(q) + \sigma : \dot{\varepsilon} - \text{div}\left(\sum_i \frac{h_i}{M_i} J_i\right) \quad (43)$$

où e est la densité massique d'énergie interne dans Ω , q la densité volumique de flux de chaleur, σ le tenseur des contraintes mécaniques, ε le tenseur des déformations de Ω . De fait, $\frac{h_i}{M_i}$ est l'enthalpie spécifique du composé i . L'intérêt de faire apparaître explicitement l'enthalpie molaire h_i du composé i apparaîtra lors de l'écriture de la loi d'état qui relie l'affinité chimique à l'avancement. Le terme r_q est une source volumique de chaleur liée aux physiques non prises en compte. Il est possible de l'écrire comme la somme des produits des forces volumiques à distance par les flux :

$$r_q = \sum_i F_i J_i \quad (44)$$

Il est d'usage de définir le flux total d'énergie, ou échange d'énergie avec l'extérieur :

$$J_e = q + \sum_i \frac{h_i}{M_i} J_i \quad (45)$$

On obtient alors :

$$\rho \dot{e} = \sigma : \dot{\varepsilon} - \text{div}(J_e) + r_q \quad (46)$$

Cette écriture plus synthétique permet de mieux retrouver l'essence du premier principe (i.e., loi de conservation de l'énergie) mais masque la contribution de chaque physique.

L'expression particulière du premier principe (puis ultérieurement du second) dans le cas d'un milieu poreux constitué d'un squelette solide et d'une ou plusieurs phases fluides ne sera pas explicitée ici. Le développement de ce cas particulier tient essentiellement en l'introduction de la proportion respective des phases (i.e. notion de porosité et saturation) qui donne la possibilité de décomposer les différents termes (densité d'énergie interne, énergie cinétique, enthalpie spécifique, etc...) en expressions faisant explicitement apparaître la contribution de chaque phase. Le lecteur intéressé pourra consulter l'intégralité des développements dans (Coussy 04) et, s'il verse plus dans la partie mathématique, dans (Coussy 91).

3.1.2.3 Second principe en système ouvert

L'entropie est une grandeur extensive. Il est donc possible d'écrire l'équation de continuité de l'entropie, qui traduit simplement l'accroissement de l'entropie contenue dans un domaine Ω en fonction des flux et sources (Haase 69) :

$$\rho \dot{s} = -\text{div}J_s + r_s \quad (47)$$

où s est la densité massique d'entropie et r_s le taux de production volumique d'entropie. Le flux d'entropie J_s correspond aux échanges d'entropie avec l'extérieur. Ces échanges sont liés au flux de chaleur et au flux d'entropie d'échange (i.e., entropie convectée).

Le flux d'entropie entraîné par l'échange de matière est directement égal à la différence entre enthalpie et enthalpie libre des constituants du flux. En effet, l'enthalpie libre est la part récupérable de l'enthalpie (Prigogine 68). Par définition, l'enthalpie libre molaire est égale au potentiel chimique, l'expression du flux d'entropie est donc :

$$J_s = \frac{q}{T} + \sum_i \frac{1}{M_i} \frac{h_i - \mu_i}{T} J_i \quad (48)$$

où on note T la température et μ_i le potentiel chimique molaire de l'espèce i .

Il peut être intéressant de se reporter ici à l'équation (42) pour constater que l'analogie du cas général (échange quelconque) avec le cas particulier d'un fluide (hydraulique) amène à interpréter le potentiel chimique comme étant le travail d'insertion d'une mole dans le milieu (rigide) étudié. Cette analogie, parfaitement rigoureuse, établit clairement l'équivalence entre potentiel chimique molaire et pression spécifique (p/ρ_f), ce qui rend intelligible la notion de force motrice associée au gradient de potentiel chimique.

Pour respecter le second principe, le terme source volumique ne peut être que positif, d'où :

$$\rho \dot{s} + \text{div}J_s \geq 0 \quad (49)$$

En reportant l'équation (48) dans l'inéquation précédente et en exploitant l'équation (43) du premier principe et l'équation (44) du terme source ainsi que la loi de conservation de la masse (41), on obtient :

$$\rho(T\dot{s} - \dot{e}) + \sigma : \dot{\epsilon} + Tq \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_i \rho \frac{\mu_i}{M_i} \dot{x}_i - \sum_i \frac{\mu_i}{\Omega} \left(\sum_r \nu_{ir} \dot{\xi}_r \right) - \sum_i J_i \left(T \cdot \text{grad}\left(\frac{\mu_i/M_i}{T}\right) - \frac{h_i}{M_i} T \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) - F_i \right) \geq 0 \quad (50)$$

Cette expression, relativement complexe dans sa forme, peut être plus facilement interprétable en prenant en compte la définition bien établie de l'affinité d'une réaction chimique :

$$A_r = -\sum_i \nu_{ir} \mu_i \quad (51)$$

L'affinité de la réaction est la somme pondérée par les coefficients stœchiométriques des enthalpies libres et permet donc de savoir de quel côté penche la balance énergétique. En développant l'expression classique du potentiel chimique en fonction des activités a_i des réactifs et produits on obtient :

$$A_r = -\sum_i \nu_{ir} \mu_i^0 - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_{ir}} \right) \quad (52)$$

où les μ_i^0 sont les potentiels chimiques de référence, usuellement définis à l'équilibre. A l'équilibre, l'affinité, force motrice de la réaction, est évidemment nulle (Callen 60), on retrouve alors la relation classique dite de Gibbs (Prigogine 68) :

$$-\Delta G_0 = RT \ln(K_r) \quad (53)$$

où K_r est la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction et ΔG_0 l'enthalpie libre standard de la réaction. Si l'on considère que l'activité et la concentration sont égales (cas d'une solution idéale), alors K_r est égale à la constante de la loi d'action de masse. L'affinité représente donc la quantité d'enthalpie libre qui nous sépare de l'équilibre chimique, c'est le déséquilibre énergétique de la réaction. Il est d'ailleurs évident que :

$$A_r = RT \ln \left(\frac{K_r}{\prod_i a_i^{\nu_{ir}}} \right) \quad (54)$$

Cette dernière expression explicite clairement le fait que l'affinité sera d'autant plus élevée en valeur absolue que l'écart à l'équilibre sera important.

L'expression (50) sera d'autant plus simple à interpréter si l'on utilise également la notion de gradient spatial à température homogène, car il est alors possible d'établir l'identité remarquable suivante :

$$\text{grad} \frac{\mu}{T} = -\frac{h}{T^2} \text{grad} T + \frac{1}{T} \text{grad}_T \mu \quad (55)$$

Où $\text{grad}_T \mu$ désigne le gradient du potentiel chimique pour une température supposée homogène. L'expression de l'inégalité fondamentale devient alors :

$$\rho(T\dot{s} - \dot{e}) + \sigma : \dot{\varepsilon} + Tq \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_i \rho \frac{\mu_i}{M_i} \dot{x}_i + \sum_r A_r \frac{\dot{\xi}_r}{\Omega} - \sum_i J_i \cdot \left(\text{grad}_T \frac{\mu_i}{M_i} - F_i \right) \geq 0 \quad (56)$$

Cette réécriture permet de distinguer clairement les différents phénomènes sources d'entropie, de gauche à droite :

1. la transformation d'énergie interne en chaleur
2. la déformation mécanique
3. le flux de chaleur
4. la variation de quantité de matière
5. la transformation de matière par réaction chimique
6. le flux de matière

3.1.2.4 Découplages des dissipations

L'obtention des lois d'état, d'évolution et de transport résulte d'une succession de choix et d'hypothèses. Le premier choix est celui concernant le découplage des termes de dissipation. Les différents découplages usuels donnent accès à différents types de lois.

Le premier découplage fait la distinction entre dissipation intrinsèque et d'échange. La dissipation intrinsèque est celle qu'aurait le milieu s'il était isolé. C'est donc la puissance nécessaire en interne pour faire évoluer le système. Cette dissipation ne dépend donc pas des échanges avec l'extérieur, elle est intrinsèque au système considéré :

$$\Phi_1 = \rho(T\dot{s} - \dot{e}) + \sigma : \dot{\varepsilon} + \sum_i \rho \frac{\mu_i}{M_i} \dot{x}_i + \sum_r A_r \frac{\dot{\xi}_r}{\Omega} \geq 0 \quad (57)$$

Cette dissipation permet d'accéder aux lois d'état du système, c'est-à-dire aux relations entre variables d'état.

La dissipation d'échange avec l'extérieur rassemble les termes liés aux flux :

$$\Phi_2 = Tq \cdot \underline{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_i J_i \cdot \left(\text{grad}_T \frac{\mu_i}{M_i} - F_i \right) \geq 0 \quad (58)$$

La présence des gradients dans cette expression fait que cette dissipation dépend de l'état des systèmes contigus : c'est la dissipation due aux échanges avec l'extérieur. Cette dissipation donne accès aux lois de transport de chaleur et/ou de masse.

Ce découplage des dissipations postule donc l'indépendance des phénomènes dissipatifs d'échange et d'évolution interne. Ce n'est pas une hypothèse de découplage des physiques en présence car la dissipation intrinsèque dépend effectivement de toutes les variables d'état et donc des différentes physiques. Il est courant de compléter par un découplage entre les dissipations d'échanges thermiques et de masse. Ce dernier découplage est plus discutable car il existe nombre d'effets couplés, il faut voir au cas par cas.

Il est également habituel de partitionner entre les évolutions réversibles et irréversibles. On entend ici par réversible le fait que le simple retrait de la force motrice entraîne le retour du système à son état initial.

Si l'on considère le cas d'un matériau présentant une déformation partitionnable en réversible (élastique) et irréversible (plastique) :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{rev} + \mathcal{E}_{ir} \quad (59)$$

alors il est possible de définir une dissipation liée aux phénomènes réversibles, donc nulle :

$$\Phi_{rev} = \rho(T\dot{s} - \dot{e}) + \sigma : \dot{\varepsilon}_{rev} + \sum_i \rho \frac{\mu_i}{M_i} \dot{x}_i = 0 \quad (60)$$

et de définir par opposition la dissipation des mécanismes irréversibles, qui est strictement positive :

$$\Phi_{ir} = \sigma : \dot{\varepsilon}_{ir} + Tq \cdot \underline{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_r A_r \frac{\dot{\xi}_r}{\Omega} - \sum_i J_i \cdot \left(\text{grad}_T \frac{\mu_i}{M_i} - F_i \right) > 0 \quad (61)$$

Comme le présente la Figure 49, le fruit essentiel de cette seconde partition est de faire apparaître clairement la part irréversible de la dissipation intrinsèque. En effet, la dissipation

d'échange est intégralement irréversible, tandis que la dissipation intrinsèque se découpe en une part réversible et une autre irréversible. Chacune de ces deux parties intervient intégralement dans la définition des lois d'état, alors que seule la part irréversible joue un rôle dans l'évolution du système.

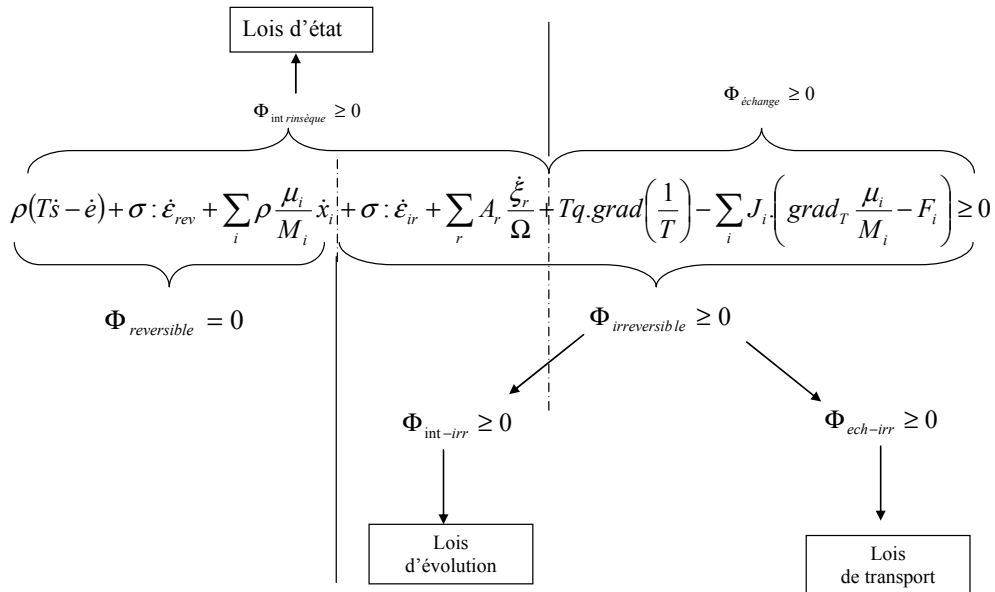


Figure 49 : bilan des découplages

3.1.2.5 Lois d'état

D'une façon générale, les réactions chimiques sont supposées à pression constante tandis que la mécanique considère des systèmes à volume constant. Le mariage des deux doit donc inciter à la plus grande prudence quant au choix du ou des potentiels. On citera par exemple l'étude de l'effet mécanique de la cristallisation de sels dans les pores qui a été réalisée par (Coussy 06) en exploitant la relation de Gibbs pour la cristallisation (i.e. énergie libre à pression constante) tout en conservant l'énergie libre de Helmholtz (i.e., énergie libre à volume constant) comme potentiel d'état pour le squelette. Dans cet exemple, la phase hébergeant la réaction chimique et celle assurant le transfert des contraintes ne sont pas les mêmes, d'où la possibilité d'exploiter deux potentiels d'état différent. Le cas traité ici diffère en ce que la chimie et la mécanique se font au sein d'une même phase. Privilégiant une approche mécanique des couplages, c'est-à-dire recherchant l'effet d'une réaction chimique au sein d'une phase solide, on prendra l'énergie libre de Helmholtz comme potentiel d'état.

On comprend ici tout l'intérêt de la grande variété des potentiels d'état. En cela la transformée de Legendre permet la construction de potentiels adaptés aux variables les plus appropriées au système étudié. Le lecteur intéressé par la variété des reformulations offertes par les transformées de Legendre se reportera utilement au chapitre 5 de (Callen 60). Cependant, cette richesse des descriptions, si elle est une force évidente, n'en est pas moins la source d'une difficulté majeure d'appropriation de la thermodynamique. Dans le cadre de cet exposé, la formulation rendue familière au mécanicien par (Lemaitre 85) sera privilégiée.

Soit ψ l'énergie libre de Helmholtz, alors la dissipation intrinsèque s'écrit :

$$\Phi_1 = -\rho(\dot{\psi} + T\dot{s}) + \sigma : \dot{\varepsilon} + \sum_i \rho \frac{\mu_i}{M_i} \dot{x}_i + \sum_r A_r \frac{\dot{\xi}_r}{\Omega} \geq 0 \quad (62)$$

La réécriture de cette dissipation en utilisant le fait que l'énergie libre de Helmholtz est un potentiel d'état et donc une différentielle totale exacte des variables d'état donne :

$$-\rho \left(s + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right) \right) \dot{T} + \left(\sigma - \rho \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon} \right) \right) : \dot{\varepsilon}_e + \rho \sum_i \left(\frac{\mu_i}{M_i} - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right) \right) \dot{x}_i + \sum_r \left(\frac{A_r}{\Omega} - \rho \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi_r} \right) \right) \dot{\xi}_r \geq 0 \quad (63)$$

Cette inégalité doit être vérifiée quel que soit le chargement, en particulier pour le cas où seule la déformation évolue, avec une dérivée négative. De même pour chaque variable d'état, d'où :

$$s = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{\varepsilon, x_i, \xi_r} \quad (64)$$

$$\sigma = \rho \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon} \right)_{T, x_i, \xi_r} \quad (65)$$

$$\frac{\mu_i}{M_i} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right)_{\varepsilon, T, C_{j \neq i}, \xi_r} \quad (66)$$

$$\frac{A_r}{\Omega} = \rho \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi_r} \right)_{\varepsilon, T, C_i, \xi_{k \neq r}} \quad (67)$$

La difficulté est alors de définir l'expression du potentiel d'état choisi, en l'occurrence ici de l'énergie libre de Helmholtz. Cependant, les propriétés du potentiel d'état permettent de l'écrire comme la somme de deux termes, l'un dû à la thermomécanique, l'autre à la chimie :

$$\rho \Psi = \rho \Psi_{th-e} + \psi_c \quad (68)$$

Le recours aux travaux de l'école française de mécanique pour la partie thermomécanique (Lemaitre 09) requiert de définir l'échelle locale intrinsèque (au sens des dissipations) comme étant celle du Volume Élémentaire Représentatif. Par définition, à cette échelle, les variables d'état sont homogènes. De ce fait, dans l'équation de conservation de la masse de chaque composé (40) la dérivée en espace du flux (divergence) ne peut être que nulle, les variables x_i et ξ_r ne sont alors plus indépendantes. Dans ce cadre restreint, on peut écrire simplement la part d'origine chimique de l'énergie libre de Helmholtz en s'inspirant d'une des définitions classiques du potentiel chimique que l'on peut trouver dans (Prigogine 68) par exemple. Pour aller au bout de l'exposé de la méthode, nous postulons ici :

$$\psi_c = \sum_i \left(\left(x_i - \sum_r \frac{\nu_{ir} M_i}{\rho} \left(\frac{\xi_r}{\Omega} \right) \right) \frac{\mu_i}{M_i} \right) \quad (69)$$

Avec :

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln(\gamma_i) \quad (70)$$

où γ est le coefficient de proportionnalité reliant activité et titre massique. Ici le potentiel est relativement simple sur le plan conceptuel : c'est la somme de l'énergie libre spécifique de chaque constituant pondérée par leur fraction massique. Cette écriture donne directement accès à l'expression de la contrainte d'origine chimique grâce à la loi d'état (65) :

$$\sigma_c = \sum_i \left(\left(\frac{\sum_r \nu_{ir} \xi_r}{\rho \Omega_0} - x_{i_0} \right) \frac{\mu_i}{M_i} \right) I \quad (71)$$

La contrainte mécanique d'origine chimique est donc fonction des écarts par rapport à la concentration initiale. Ce dernier résultat est usuellement écrit en « déformation chimique » fonction du titre massique (ou de la concentration). Pour cela, soit on prend l'énergie libre de Gibbs comme potentiel d'état à la place de celle de Helmholtz (transformée de Legendre partielle) ; soit, plus simplement, on considère l'expression (71) dans le cas particulier d'une réaction chimique sous pression constante (i.e. proche de l'hypothèse de Gibbs) et l'on obtient alors que la trace de la contrainte totale doit être nulle, d'où une relation entre déformation libre (élastique) et titre massique, d'où la déformation chimique en état libre de contrainte.

3.1.2.6 Lois de transport et d'évolution

Les lois d'évolution et de transport informent sur l'évolution des variables d'état en fonction du temps et/ou des échanges avec l'extérieur. Ces phénomènes d'évolution doivent respecter la positivité des dissipations :

$$\sigma : \dot{\epsilon}_{ir} + Tq \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_r A_r \frac{\dot{\xi}_r}{V} - \sum_i J_i (\text{grad}_T \mu_i - F_i) > 0 \quad (72)$$

Par analogie avec les dissipations intrinsèques et l'existence d'une fonction d'état pour caractériser l'état du système, on postule l'existence d'un potentiel des dissipations $\varphi(\dot{\epsilon}_{ir}, q, J, \dot{\xi})$. Si celui-ci est continu, convexe par rapport aux variables flux, positif et nul à l'origine des variables flux, alors les lois complémentaires déduites de l'hypothèse de dissipation normale respecteront le second principe, d'où :

$$T \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} \right) \quad (73)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\epsilon}_{ir}} \right) \quad (74)$$

$$\text{grad}_T \mu_i - F_i = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial J_i} \right) \quad (75)$$

$$A_r = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\xi}_r} \right) \quad (76)$$

Usuellement on inverse les définitions en ayant recours à la transformée de Legendre-Fenchel qui permet de définir le potentiel dual fonction des forces thermodynamiques $\tilde{\varphi} \left(T \text{grad} \frac{1}{T}, \sigma, \text{grad}_T \mu_i - F_i, A_r \right)$. L'écriture explicite du potentiel dual n'est pas une chose aisée.

Pour les phénomènes relativement lents, il est raisonnable de postuler que les flux sont des formes linéaires des forces. Cela permet d'écrire simplement un potentiel qui est une composition linéaire des produits des forces motrices (forces thermodynamiques qui provoquent les flux). Cette hypothèse de linéarité fonctionne très bien pour les phénomènes de transport, pour lesquels on retrouve alors les relations d'Onsager. Pour les phénomènes qualifiés de « brutaux » par F. Fer, l'hypothèse de linéarité n'est plus raisonnable (Fer 70b). On parlera alors de lois d'évolution qui ne peuvent être connues qu'expérimentalement et pour lesquelles le potentiel ne peut être construit qu'a posteriori, pour vérification du respect du cadre général. On citera par exemple le cas des comportements plastiques au sens large (associés ou non) ou encore le cas des réactions chimiques instantanées. On comprendra donc l'usage qui veut que l'on découple les dissipations liées aux phénomènes de transport de celles liées aux conversions internes (réaction chimique, plasticité). Cette distinction entraîne la définition des lois dites de transport (de matière, de chaleur) et des lois dites d'évolution (des variables internes).

3.1.2.6.1 Lois de transports

Soit un potentiel (dual) construit comme la somme des produits des forces, alors :

$$\tilde{\varphi} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} Tgrad\left(\frac{1}{T}\right) \\ grad_T\mu_i - F_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{TT} & C_{TJ} \\ C_{TJ} & C_{JJ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Tgrad\left(\frac{1}{T}\right) \\ grad_T\mu_i - F_i \end{pmatrix} \quad (77)$$

où les C_{ij} sont des coefficients non nécessairement constants. Finalement :

$$Tgrad\left(\frac{1}{T}\right) = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial q}\right) \text{ ou } q = - \left(\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\left(Tgrad\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \right) \quad (78)$$

D'où :

$$q = -C_{TJ}(grad_T\mu_i - F_i) - C_{TT}Tgrad\left(\frac{1}{T}\right) \quad (79)$$

On retrouve évidemment la loi de Fourier en l'absence de transport de matière. De même :

$$grad_T\mu_i - F_i = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial J_i}\right) \text{ ou } J_i = \left(\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial(grad_T\mu_i - F_i)}\right) \quad (80)$$

D'où

$$J_i = C_{JJ}(grad_T\mu_i - F_i) + C_{DT}grad\left(\frac{1}{T}\right) \quad (81)$$

On retrouve la loi de Fick en l'absence de transfert thermique dans le cas où activité et concentration sont supposées égales, ce qui correspond à l'hypothèse de la solution idéale.

3.1.2.6.2 Lois d'évolution

Les lois d'évolution doivent assurer le respect de l'inégalité suivante :

$$\sigma : \dot{\epsilon}_{ir} + \sum_r A_r \frac{\dot{\xi}_r}{V} \geq 0 \quad (82)$$

Si l'on pose un pseudo-potentiel quadratique, alors il conduit à un couplage des dissipations mécaniques et chimiques. A notre connaissance, on préfère usuellement un pseudo-potentiel linéaire, découplant mécanique et chimie. Pour la partie mécanique, le lecteur intéressé se reportera utilement à (Lemaitre 09) et, d'une façon plus large, aux travaux de la communauté française de mécanique des matériaux, très prolifique en la matière depuis plus de 30 ans.

Le cas particulier d'une relation linéaire force / flux pour l'expression de la création d'entropie liée à une réaction chimique simple est traité dans (Prigogine 68). Cette hypothèse donne accès à une loi de cinétique chimique de la forme :

$$\dot{\xi}_r = k \left(1 - e^{-A_r/RT} \right) \prod_{i/v_i > 0} a_i \quad (83)$$

Où k est la constante cinétique dans le sens de réaction allant de la gauche vers la droite, en accord avec la convention de signe des coefficients stoechiométriques v_i . Cette loi n'est vérifiée que proche de l'équilibre, pour des réactions « lentes » au sens de (Fer 70b). L'extension au cas non-linéaire (mais stationnaire) est présentée dans (Prigogine 68), le lecteur intéressé s'y reportera donc utilement. Il est important de noter que la cinétique chimique est aujourd'hui une spécialité à part entière dans le domaine de la chimie.

3.1.2.7 Bilan

Quels que soient les choix faits en termes de variables d'état et de potentiel thermodynamique, ce résumé succinct montre clairement comment la TPI donne accès à la formulation explicite des termes de couplages, tant au sein des lois d'état que de transport ou d'évolution. Ainsi, l'approche thermodynamique, ou plus exactement énergétique, ramène le problème multi-physique à l'écriture de l'entropie, celle-ci étant relativement aisée si l'on a recours à une approche de type TPI linéaire comme présentée par (Pottier 07), où les différents termes de création d'entropie sont tous des produits de forces thermodynamiques par des flux, les forces thermodynamiques étant simplement les dérivées de l'entropie par rapport à chaque variable d'état extensive (formulation à la Callen (Callen 60)) tandis que le flux associé correspond à la dérivée temporelle de la grandeur extensive (i.e., loi de conservation). Cependant, l'apparente simplicité déductive qui réduit alors le problème des couplages multi-physiques à l'écriture d'un potentiel d'état (loi d'état), d'un potentiel dual de dissipation (loi d'évolution) et d'un potentiel de dissipation de transport, masque une des difficultés majeure et incontournable lors du traitement de cas réels : l'accès aux données.

3.2 Caractérisations expérimentales

Un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique requiert énormément de données matériaux. La base minimale est la connaissance des coefficients propres à chaque domaine, soit : pour la thermique la conductivité, la chaleur spécifique, l'émissivité et les éventuelles résistances de contact ; pour la chimie les enthalpies libres standards de réactions et les coefficients des lois cinétiques ; pour la diffusion le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation ; pour le transport en milieu poreux la perméabilité ; pour la mécanique la connaissance du module d'Young et du coefficient de Poisson représente le strict minimum, qui s'avère largement insuffisant pour prendre en compte le fluage et l'endommagement par

exemple... A cela s'ajoute l'identification des termes de couplage tels que le coefficient de dilatation thermique, le coefficient de dilatation de changement de phase, etc...

Le talon d'Achille des modèles couplés mécanique-chimie dans le domaine des revêtements céramiques hautes températures est sans nul doute la difficulté d'accès aux données matériaux. En effet, vouloir intégrer l'effet de l'environnement dans la loi de comportement du matériau c'est non seulement écrire la forme des termes de couplages (p. ex., déformation d'origine chimique), mais également prendre en compte l'évolution des coefficients de la loi de comportement. Ainsi, le simple cas de l'élasticité linéaire pour un matériau homogène, requiert la connaissance de l'évolution du module d'Young en fonction de la température et d'une ou plusieurs variables d'état caractérisant l'état du matériau (activité d'oxygène, avancement de réaction, etc...). La multiplicité des coefficients des lois de comportement combinée à la multiplicité des variables d'état et à la large gamme de variations de certaines d'entre elles (p. ex. température de l'ambiante à 1600°C voire plus) incitent fortement à une construction raisonnée de la campagne de caractérisation en vue d'une réduction drastique du nombre d'essais.

Comme schématisé sur la Figure 50, en régime établi, le gradient thermique et le gradient de transformation du matériau dans les revêtements sont colinéaires. Lorsque l'on cherche à simuler l'état de contrainte et de déformation du revêtement en service, il peut être judicieux d'exploiter cette particularité pour concevoir la campagne expérimentale. En effet, caractériser le matériau sain et transformé sur l'ensemble de la plage de température n'est pas toujours nécessaire.

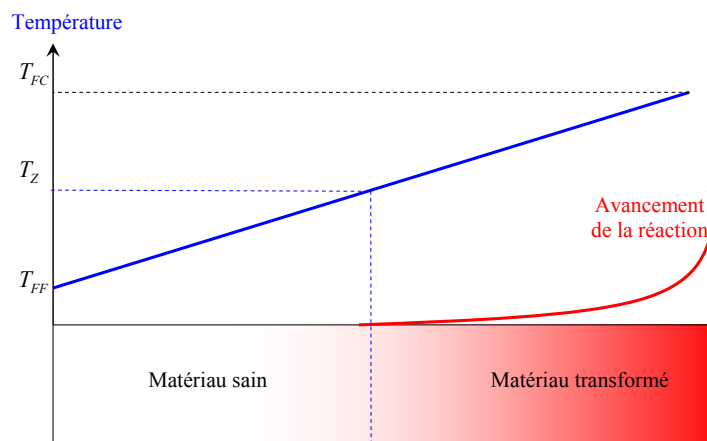


Figure 50 : gradient thermique et de corrosion en régime établi

La question de la caractérisation du matériau sain sur l'ensemble de la plage de température est directement liée au souhait, ou non, de simuler le régime transitoire de première chauffe. Ce type de simulation entre par exemple dans le cadre de l'étude du séchage des bétons (Hernandez 00). Classiquement, ces études ne s'intéressent pas aux dégradations en service, elles s'arrêtent à la fin de la mise en marche du réacteur chimique. La caractérisation porte donc uniquement sur le matériau sain, pour une gamme de température allant de l'ambiante à la température face chaude (T_{FC}). A l'opposé, l'étude des dégradations en service considère un état initial correspondant à des matériaux dits « stabilisés », c'est-à-dire dans l'état final après cuisson (homogène pour les façonnés et sous gradient pour les non-façonnés). De fait, les caractérisations portent alors sur la plage de températures de service, de la face froide à la face chaude. Pour la simulation du régime permanent moyen, il est possible de réduire la plage de température de caractérisation du matériau sain et transformé en considérant la

température T_z de délimitation des zones entre un matériau sain (avancement de réaction nul sur la Figure 50) et un matériau transformé (Blond 03).

Une fois l'état de référence du matériau sain défini (cru, étuvé, stabilisé...) et les plages de température et de transformation arrêtées, il s'agit d'identifier les états (i.e., température, atmosphère, avancement des transformations,...) judicieux pour la réalisation des essais mécaniques. Cela ne peut se faire sans une connaissance relativement fine des transformations que subit le matériau. En effet, la réalisation d'essais mécaniques alors que se produit simultanément, par exemple, un changement de phase, ne permet pas un accès aisé à des grandeurs physiquement significatives. Le choix des conditions d'essais ne peut donc se faire proprement qu'après des mesures physiques de base permettant d'anticiper les évolutions du matériau.

Ci-après sont présentés de manière succincte les différents types d'essais indispensables à l'identification des paramètres des lois de comportement couplées thermique-mécanique-chimie. L'ordre de présentation est l'ordre dans lequel il serait théoriquement logique de travailler.

3.2.1 Mesures physico-chimiques

Le champ des mesures physiques est extrêmement vaste. Dans le cadre de la problématique traitée ici, on cherche avant tout à anticiper l'évolution du matériau dans son environnement. L'objectif des analyses et observations réalisées n'est donc pas la description fine des réactions chimiques, ni l'identification effective de toutes les phases en présence ou encore la modélisation rigoureuse de la cinétique de chaque transformation / réaction. Pour le mécanicien, l'objectif est de se faire une idée réaliste de la microstructure du matériau en service (i.e. températures élevées, atmosphères agressives) afin de guider et d'enrichir la modélisation du comportement mécanique de celui-ci. Pour cela, il est nécessaire d'identifier les températures de transformations du matériau dans une atmosphère connue, de quantifier les éventuels effets mécaniques associés aux différentes transformations et, quand cela est possible, d'identifier la cinétique associée à ces transformations. Il est utile de noter que ce sont les mesures et observations à la température de service qui importent, ou encore les mesures qui permettent de connaître le matériau en service. De plus, le but étant de nourrir un modèle macroscopique, les résultats expérimentaux obtenus sont exploités avec une vision multi-échelle allant du microscopique (la phase, le grain) vers le macroscopique (la pièce). La présentation sera donc réduite aux techniques les plus usitées répondant à ces objectifs. Les outils et méthodes évoqués brièvement ci-après sont partie intégrante de la culture de base de la communauté « matériau » mais sont souvent méconnus pour ne pas dire ignorés des mécaniciens.

3.2.1.1 Observation microstructurale

L'observation visuelle, par loupe binoculaire ou Microscopie Optique (MO) est une étape indispensable. Elle donne rapidement accès à l'hétérogénéité du matériau. Aidé par l'œil entraîné d'une personne de la communauté « matériau », cette observation peut également renseigner sur la minéralogie en présence. Eventuellement complétée par une observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB), cette étude préliminaire permet d'orienter les travaux sur la base des connaissances établies quant aux changements de phases et/ou réactions possibles pour le matériau considéré.

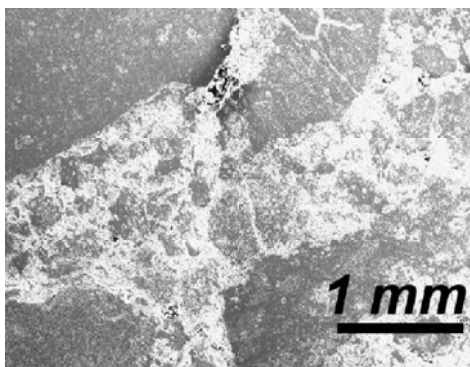


Figure 51 : image de la microstructure d'un réfractaire à base de Bauxite, d'après (Blond 03)

La Figure 51 présente la microstructure d'une brique réfractaire à base de bauxite utilisée pour le revêtement d'usure des poches à acier (Blond 03). La lecture de cette image, complétée par une connaissance de la composition chimique allant au-delà des données constructeurs permet de conclure que l'on observe des agrégats millimétriques de bauxite constitués de corindon, mullite, berlinite, verres, associés à une liaison constituée d'argile kaolinitique, de fines de bauxite et de phosphate d'alumine. Cette microstructure relativement grossière est favorable à l'imprégnation par capillarité. En effet, on mesure à la température ambiante une porosité connectée élevée, allant de 14 à 25 %. D'autre part, la connaissance de la minéralogie en présence permet d'anticiper le fait que le réfractaire considéré réagira avec les laitiers sidérurgiques de type chaux-alumine (Blond 03).

Ces conclusions quant à la minéralogie des agrégats peuvent être confortées par détection et comptage des photons X émis lors du choc inélastique électron-atome au sein du MEB, on parle alors d'analyse EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy of X-ray. Cette technique sort du cadre des observations au sens strict mais l'implantation de cette technologie au sein des MEB est devenue quasi-systématique. La possibilité offerte par cette technologie de cartographier la présence des éléments enrichit considérablement cette phase préparatoire. De plus, ces dernières années, les logiciels d'exploitation des spectres EDS ont considérablement progressé, permettant un accès aisé aux analyses quantitatives.

3.2.1.2 Analyse thermique

Les techniques d'analyse thermique (thermogravimétrie, dilatométrie, calorimétrie) sont adaptées pour la caractérisation du comportement de matériaux soumis à une variation de température dans une ambiance contrôlée. Le principe de ce groupe de techniques est basé sur la détermination, en fonction de la température, de paramètres physiques telles que variations de la masse, du volume, de la capacité thermique (i.e. enthalpie),...

La calorimétrie différentielle, est le premier outil d'investigation pour l'identification de transformation thermiquement activée. Le principe de la « Differential Scanning Calorimetry » (DSC) est la mesure de la différence de flux de chaleur entre une source et, d'une part, une référence inerte et, d'autre part, un échantillon à analyser. Cette différence est directement liée aux évolutions de l'échantillon : les réactions endothermiques demandent un flux de chaleur plus important pour maintenir la température de l'échantillon égale à celle de la référence tandis qu'une réaction exothermique entraînera une diminution de ce flux. Ces mesures, généralement présentées sous forme de graphique, permettent de calculer la chaleur spécifique à pression constante (Legendre 06).

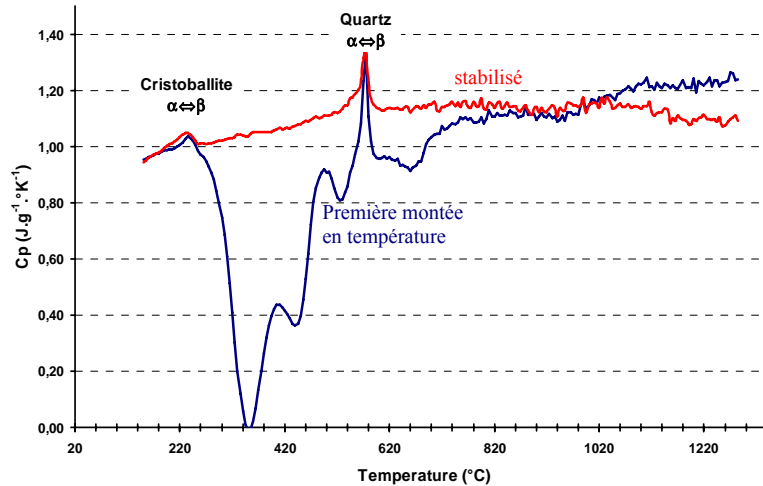


Figure 52 : exemple d'évolution de la chaleur spécifique à pression constante (C_p) d'un mortier à base de silice, d'après (Landreau 09)

La Figure 52 présente un résultat typique de DSC sur un mortier à base de silice utilisé dans les cokeries, issu de la thèse de (Landreau 09). La courbe de première montée, en bleu, présente nombre de pics endothermiques absents de la courbe obtenue après stabilisation. Les pics présents sur les deux courbes correspondent aux changements réversibles de structure de la silice : passage de la cristobalite alpha à la cristobalite bêta entre 200 et 275°C et transformation du quartz alpha en bêta à 523°C. Les pics endothermiques exclusivement présents lors de la montée sont liés aux réactions de prise chimique du mortier : décomposition des hydrates puis pontage chimique. Ainsi, la DSC, en plus d'informer sur l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température, donne accès aux températures et aux chaleurs latentes de transformation. Il est délicat d'en extraire des données quant à la cinétique et l'identification des transformations n'est possible que dans les cas où la littérature est suffisamment riche.

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) consiste à mesurer la fluctuation de la masse en fonction de la température et/ou de l'atmosphère si celle-ci est contrôlée. Cette mesure peut être couplée à une analyse des gaz de sortie (essais sous balayage de gaz) afin de qualifier les composés volatils et ainsi de mieux interpréter les résultats.

La Figure 53 illustre le type de résultats obtenus par ATG. Dans cet exemple, la variation de masse de la perovskite LSFG8273 est liée à l'évolution de sa stœchiométrie en lien avec l'atmosphère qui l'entoure. La mesure se faisant au cours du temps, il est tout à fait possible d'accéder aux cinétiques. En effet, le tracé de la dérivée par rapport au temps de la perte de masse permet un accès quasi-direct à la cinétique si l'on a identifié la ou les réaction(s) à l'origine de la variation de masse. Cette analyse, complémentaire de la DSC, permet donc de confirmer les températures de transformation si l'on effectue un balayage en température et de quantifier leur cinétique.

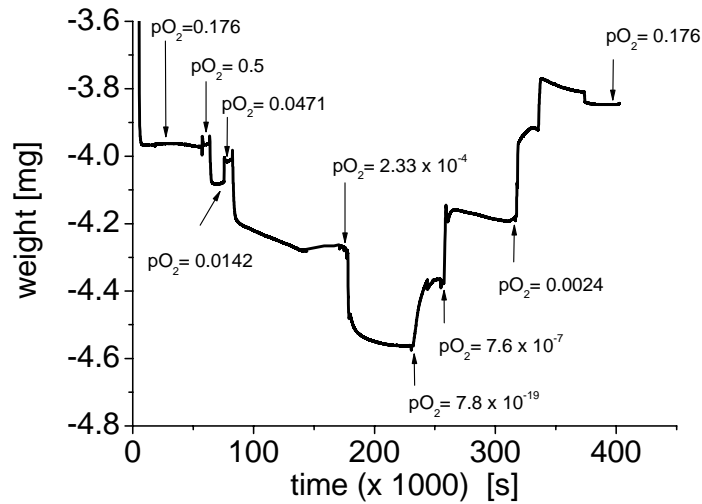


Figure 53 : variation de masse de $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ mesurée par ATG en atmosphère contrôlée en pression partielle d'oxygène (pO_2) à $900^\circ C$, d'après (Valentin 09b)

La dilatométrie consiste à mesurer la variation dimensionnelle induite par un changement de température. Bien que normalisé (EN-821-1) cet essai n'en réserve pas moins des surprises. En effet, dans le cas de matériaux non stabilisés (cas des bétons à la première chauffe (Hernandez 00)) ou bien en présence de changements de phases (cas de la silice (Landreau 09)) ou bien encore en présence de matériaux qui ne sont pas en équilibre avec l'atmosphère d'essai comme présenté Figure 54 (Beugre 06), la déformation finalement observée ne dépend pas que de la température, loin s'en faut. Dans le cas de l'oxyde sous-stoechiométrique de la Figure 54, ayant été fritté sous azote, le matériau est hors équilibre thermodynamique en atmosphère oxydante. Ainsi, lorsqu'il atteint une température suffisante pour activer la diffusion de l'oxygène, il s'équilibre avec l'atmosphère, ce qui produit un retrait d'oxydation. Ce mécanisme, plus complexe que cette courte explication ne le laisse entrevoir, sera développé plus avant lors de la présentation des travaux de thèse d'Olivier Valentin dans le paragraphe 3.3.2.

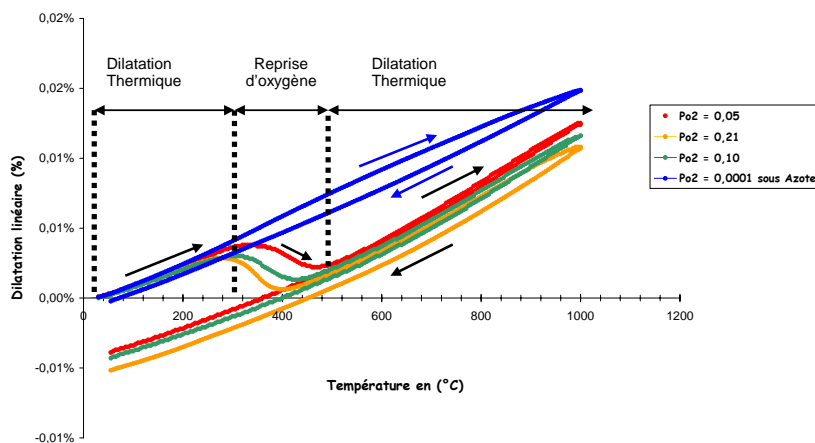


Figure 54 : courbes dilatométriques sous différentes atmosphères oxydantes de $La_{0.495}Sr_{0.396}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_{3-d}$ frittés sous azote, d'après (Beugre 06)

De fait, dans le cas de matériaux évoluant dans le temps, cet essai s'avère beaucoup plus complexe à interpréter qu'il n'y paraît. Ainsi, dans de nombreux cas, la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique n'est qu'un moyen simpliste de reproduire des effets liés à l'environnement ou aux réactions au sein du matériau. Sans conséquence lorsque cela est fait en connaissance de cause, il n'en est malheureusement pas de même dans l'immense majorité des cas où le coefficient ainsi défini est utilisé loin de son domaine de validité (le plus souvent restreint à la reproduction exacte des conditions opératoires). C'est pour cela qu'il est raisonnable de s'assurer de la stabilité chimique et structurale du matériau avant d'interpréter un essai dilatométrique.

La *Diffraction des Rayons X* (DRX) est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique des atomes constitutifs, ordonnés dans des plans réticulaires. La diffractométrie, régie par la loi de Bragg, donne accès aux distances inter-réticulaires moyennant la mesure des angles d'incidence et de diffraction. Les applications sont variées : la position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des micro-déformations (taux d'écroutissage). Il est également possible de mesurer l'intensité (nombre de coups) correspondant à chaque angle et, à travers la forme des pics obtenus, d'en déduire une quantification des phases présentes (méthode Rietveld). Enfin, ces mesures peuvent être réalisées en température et sous atmosphère contrôlée.

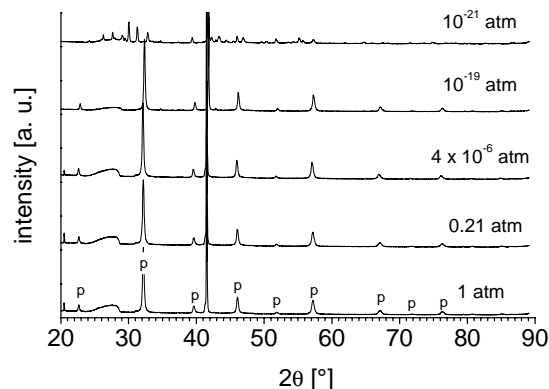


Figure 55 : Spectres DRX pour $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ à $900^{\circ}C$ sous différentes atmosphères, support alumine (pic 41°) d'après (Valentin 09b)

La Figure 55 présente quelques spectres obtenus par O. Valentin dans le cadre de ses travaux de thèse. Ici, on s'intéresse à la variation de volume de l'échantillon en fonction de l'atmosphère, donc à l'évolution du paramètre de maille. Cette évolution est déduite de l'évolution du spectre. Il est tout à fait possible également de suivre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Cette technique, riche en informations, n'a de sens que pour affiner une connaissance déjà raisonnable du matériau. En effet, l'analyse des spectres ne peut se faire sans une succession d'hypothèses judicieuses sur les structures cristallographiques présentes.

Ce tour d'horizon rapide et restreint des techniques de caractérisation des transformations du matériau met en avant le recours indispensable à des outils et des méthodes qui sortent du champ usuel des laboratoires de mécanique. On peut notamment s'interroger sur la

caractérisation de la réactivité des milieux fondus (imprégnation réactive à hautes températures) qui nécessitera peut-être le recours à des moyens de caractérisation plus puissants : RMN, micro-Raman, rayonnement synchrotron, ... En dehors du problème de l'équipement se pose nettement la question des compétences. La constitution d'équipes pluridisciplinaires ou le développement de liens forts entre laboratoires complémentaires est donc une condition nécessaire pour la caractérisation fine des matériaux que nécessite l'étude des couplages. Cependant, la caractérisation usuellement pratiquée par le spécialiste n'est pas tout à fait celle qui est utile à l'étude des couplages. En effet, l'exploitation de la DRX sous atmosphère en termes de variation volumique et non pour rechercher la structure cristallographique, ou encore l'utilisation de la dilatométrie pour évaluer les déformations autres que thermiques sont des exemples d'usage non-standard des dispositifs usuels de mesures physiques. Ce type de travaux ne peut donc être réalisé sans un échange constructif entre les deux communautés. C'est dans cet esprit que s'est construite l'ERTint1064 de l'Université d'Orléans qui a regroupé des acteurs du CRMHT (UPR CNRS, devenue CEMHTI) et du LMSP (UMR CNRS/ENSAM Paris/Univ. Orléans) de 2004 à 2008. Ces liens forts ont été entretenus en 2009-2010 par ma présence pendant 6 mois au sein de l'équipe de Jacques Poirier au CEMHTI (ex-CRMHT) et devraient se poursuivre par la prise de fonction d'un maître de conférences « mécanicien » (i.e. 60^{ème} section) au sein de l'équipe de J. Poirier à la rentrée 2010. Le développement de moyens expérimentaux nouveaux mieux adaptés aux attentes générées par l'étude des couplages thermique-mécanique-chimie est un des chantiers des années à venir.

3.2.2 Essais de corrosion

Les essais dits de corrosion dans le vocabulaire des hautes températures, pour ne pas dire des réfractaires au sens industriel du terme, sont en tout état de cause des essais de réactivité. La particularité de ces essais vient de la complexité des phénomènes associés mis en jeu et des difficultés expérimentales à hautes températures. A la différence des changements de phases qui s'opèrent à composition constante, la corrosion requiert un apport extérieur de réactifs et génère des produits tels que des gaz ou des liquides qui ne restent pas nécessairement dans l'échantillon étudié. La corrosion des céramiques aux hautes températures pose donc le problème de la réalisation d'essais contrôlés en système ouvert. A cela s'ajoute la difficulté, pour ne pas dire l'impossibilité, d'accéder à l'échantillon en cours d'essai, d'où la restriction à des comparaisons entre l'état avant et après essai. Il est donc nécessaire de mettre en place des méthodes permettant d'accéder à la composition et aux phases présentes à la température d'essai en partant des observations à froid.

L'essai de corrosion le plus simple consiste en un creuset, réalisé avec le matériau à tester, que l'on remplit d'un agent agressif dont la composition est représentative de l'application visée. Le tout est enfourné pendant quelques heures à une température maîtrisée. A la sortie du four, un contrôle visuel permet de relever les profondeurs corrodées ou dissoutes. Une analyse fine des phases observées après essai, combinée à l'analyse des diagrammes de phases ainsi qu'à des calculs de thermochimie avec des codes tels que FacStage ou CEQCSI, permet de remonter aux phases formées à hautes températures (Blond 02), (Qafssaoui 04), (Prigent 09)... Il n'est cependant pas rare d'observer à température ambiante des phases qui ne sont pas en accord avec les prévisions des codes de thermochimie, tout simplement car certains mécanismes de corrosion à haute température sont naturellement hors équilibre (Blumenfeld 95) ou encore parce que les bases de données actuelles sont incomplètes, pour les alcalins notamment (Prigent 09). Ce dernier point met en lumière un travail de longue haleine qui va devenir essentiel pour fiabiliser le recours à la thermochimie comme outil d'aide au choix des revêtements intérieurs de réacteur liés aux nouvelles filières énergétiques

(biomasse de toute sorte) : la mesure à hautes températures de données thermochimiques pour des composés jusqu'alors ignorés car sans application directe.

La Figure 56 présente la méthodologie d'obtention des profils des concentrations, données d'entrée des simulations thermochimiques. La mesure de concentrations chimiques élémentaires significatives requiert de travailler avec une fenêtre d'analyse adaptée à l'hétérogénéité du matériau. De plus, l'évolution rapide du gradient de corrosion ne permet généralement pas de faire les analyses perpendiculairement au gradient de corrosion. Par conséquent, il est nécessaire de découper des lamelles parallèlement au front de corrosion. L'espacement entre les plans de coupe des échantillons donnant le pas sur l'axe des abscisses des profils de concentration, il est judicieux d'adopter une découpe d'autant plus fine que l'on se rapproche de la surface corrodée. La méthodologie est proche quel que soit le moyen de caractérisation employé, les lames pouvant être ramenées à de la poudre si besoin (DRX). Il est évident que le temps total d'essais depuis la réalisation du creuset jusqu'à l'obtention des profils de concentration se chiffre en semaines. Cette procédure peut cependant être considérablement accélérée en ayant recours à des cartographies de composition parallèle au gradient d'imprégnation. Cette dernière méthode, assez imprécise il y a une quinzaine d'années, produit des résultats tout à fait convenables avec les outils d'analyse actuels.

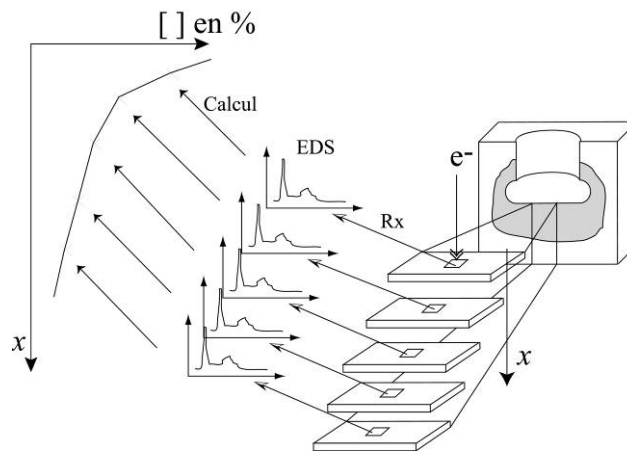


Figure 56 : Analyse par EDS d'un essai de corrosion en auto-creuset

Ce type d'essai ne permet pas d'étudier la corrosion sur une longue durée car la quantité d'agent agressif est telle que, souvent, il n'en reste plus à la fin. De plus, ce dispositif expérimental sommaire ne reproduit pas les conditions de flux existant en service, notamment le gradient thermique dans l'épaisseur de la paroi, l'apport séquentiel ou continu de réactifs et les mouvements du fluide au contact de la paroi. D'un autre côté, les échantillons sont suffisamment petits pour que l'on puisse considérer la température homogène, ce qui en fait un essai tout à fait adapté pour l'étude des évolutions microstructurales liées uniquement à la corrosion, notamment dans le domaine des réfractaires (Goto 97), (Lee 98). Ces essais dits « modèles » pour lesquels sont utilisés des systèmes chimiques simplifiés permettent une étude relativement fine et une bonne compréhension des mécanismes, mais ne renseignent en rien sur la tenue réelle en service.

Des essais plus évolués peuvent également être réalisés, tels que (Lee 98) : les essais en doigt tournant qui combinent les effets d'érosion hydrodynamique et de corrosion, en température homogène ; les essais de corrosion anisotherme qui combinent les effets du gradient de composition et de température ; les essais proches des conditions industrielles, souvent

complexes. Ces essais, plus « complets », cherchent à reproduire en laboratoire des conditions proches de la réalité industrielle. Parfaitement adaptés pour un contrôle qualité en vue du choix d'un matériau pour une application donnée, ils ne semblent pas aptes à aider à la compréhension et à la modélisation des phénomènes. En effet, ces essais reproduisant un nombre important de phénomènes en simultanée ne permettent pas une étude rationnelle de la corrosion car les effets quantifiables (i.e., épaisseur dissoute, profondeur corrodée, ...) sont le fruit des interactions de l'ensemble des physiques en présence.

Enfin, il est un point que les différents essais de corrosion ne permettent pas d'aborder, c'est celui de la cinétique. En effet, l'exploitation de mesures sur échantillon post-mortem permet uniquement de remonter par simulation thermo-chimique aux phases à l'équilibre aux hautes températures. Cette connaissance est insuffisante pour quantifier la cinétique de la corrosion.

3.2.3 Essais mécaniques

Les observations et mesures physiques réalisées au préalable permettent de choisir les conditions opératoires les plus appropriées pour la caractérisation mécanique du matériau. Il n'en demeure pas moins que la réalisation d'essais mécaniques à hautes températures (de 800°C à 1600°C) reste d'une grande complexité. L'essentiel de la problématique réside dans l'impossibilité, à ce jour, d'accéder à une mesure directe des déformations pendant l'essai. Depuis une dizaine d'années, les techniques de corrélation d'images numériques sont devenues courantes dans la mécanique expérimentale et pourraient apporter une solution à ce problème. Les mesures de déformation effectuées sur les matériaux réfractaires à température ambiante ont prouvé que ces méthodes permettaient de mesurer les faibles niveaux de déformation qui caractérisent les céramiques pendant les essais quasi-statiques (Robert 07). Mais ces mesures doivent maintenant être réalisées à températures élevées pour confirmer l'applicabilité de ces méthodes dans le domaine des hautes températures.

L'installation expérimentale est généralement confinée dans un four pour atteindre les températures souhaitées et maîtriser l'atmosphère de l'essai. Cette contrainte ne simplifie pas le travail de l'expérimentateur, d'autant plus que les céramiques des industries hautes températures sont hétérogènes et que leur comportement thermomécanique à hautes températures est non linéaire. Si l'on souhaite une exploitation sereine des résultats, il est recommandé que les dispositifs de mesure soient conçus pour observer le comportement moyen (Schmitt 00b).

Pour l'essai de traction par exemple, il faut éviter la localisation de contrainte et la propagation des fissures induites par l'hétérogénéité. Une attention particulière doit être portée à l'alignement de l'axe de l'échantillon et de l'axe de la machine pour réduire au minimum les effets de flexion parasite, y compris pendant la phase de chauffage (Nazaret 06). Malgré la difficulté, au moins trois montages de traction à chaud existent à ce jour en France. Le montage de l'école des Mines de Paris, développé au cours de la thèse de Ludovic Massard (Massard 05), exploite un système de chargement inversé et une géométrie d'éprouvette très originale qui requiert un usinage complexe, c'est sans doute là son point faible. A Limoges, au GEMH, le montage développé requiert le collage de cylindres métalliques en bout d'éprouvette, puis l'usinage (tournage) et la rectification de la zone utile de la céramique (Bahloul 09). Plus facilement réalisable, la fabrication de l'éprouvette n'en reste pas moins une étape délicate. Le montage de la société ICAR, à Lunéville, exploite une forme traditionnelle d'éprouvette cylindrique dite en « os de chien » qui est à mi-chemin entre les deux solutions précédentes en terme de complexité de fabrication. Les résultats d'essai de traction à chaud sur céramiques restent donc relativement rares.

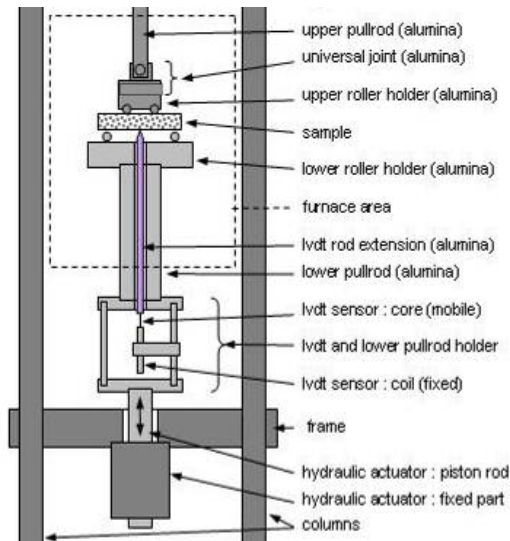
L'essai de compression uni-axiale est plus simple mais l'effet de la flexion doit également être réduit au minimum. Cependant, moyennant un élancement supérieur à 2, un surfaçage adéquat des plans d'appui et la réalisation de pré-cycles d'écrasement des contacts, il est possible d'obtenir de bons résultats (Hernandez 00). Cet essai est donc le plus développé dans la communauté industrielle. Toutefois, il ne permet pas d'accéder au comportement en traction qui peut être très différent de celui en compression. Cette différence forte est particulièrement bien documentée et expliquée dans le mémoire d'habilitation à diriger des recherches de N. Schmitt (Schmitt 07).

Plus simple à réaliser qu'un essai de traction ou de compression, l'essai de flexion est souvent utilisé dans le domaine des céramiques, des exemples de montage sont présentés sur la Figure 57. La flèche de l'éprouvette est généralement mesurée par l'intermédiaire d'une tige d'alumine intercalée entre l'échantillon (dans le four) et un capteur de déplacement positionné à l'extérieur du four. Classiquement, le recours aux formules de base de la résistance des matériaux donnent accès au Module Of Elasticity (MOE), assimilé au module d'Young, et au Modulus Of Rupture (MOR), caractéristique assimilée à la contrainte ultime de traction. Il est essentiel de noter que ce dépouillement des essais de flexion à chaud n'a de sens que pour des comportements élastiques linéaires symétriques en traction et compression.

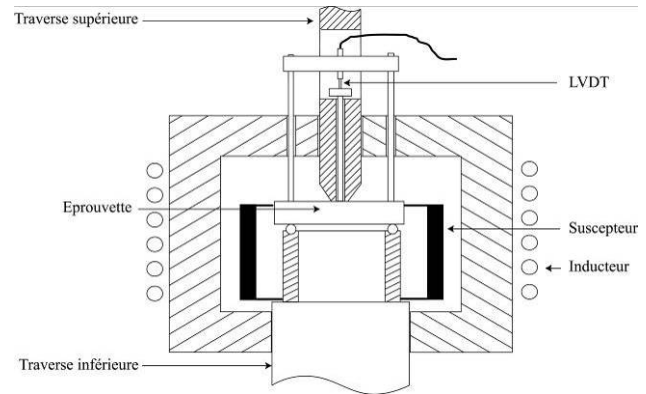
A basses températures le comportement mécanique de nombre de céramiques est élastique endommageable (dissymétrique). A hautes températures, leur comportement devient généralement élasto-visco-plastique endommageable (dissymétrique). Dans ces conditions, les MOE et MOR présents dans la littérature doivent être utilisés avec beaucoup de précautions. De plus, il a été établi par (Schmitt 00b) que l'effet du cisaillement doit être pris en considération lors du dépouillement des essais de flexion 3 points lorsque les appuis sont trop proches. L'essai de flexion quatre points permet de limiter l'influence du cisaillement transverse sur la flèche car il produit une flexion pure entre les appuis centraux. Néanmoins, les résultats obtenus pour le MOE dépendent fortement de l'installation expérimentale, car la mesure de la flèche intègre des artefacts liés au dispositif lui-même : déformation du montage et écrasement sous les contacts.

Pour pallier les problèmes de mesure de flèche inhérents aux essais de flexion à chaud, il a été proposé d'exploiter la pente au début de la courbe de décharge pour identifier le module d'Young (De Bilbao 10). En effet, seul le retour élastique s'opère lors de la décharge, ainsi les déformations inélastiques des contacts, ou de l'éprouvette elle-même, sont naturellement absentes du déplacement mesuré à la décharge. De plus, l'effet sur la pente à la décharge de l'indentation au niveau des contacts éprouvettes / montage est d'autant plus faible que l'effort est élevé. En effet, la forme de la dérivée du déplacement mesuré à la décharge en fonction de l'effort est :

$$\left(\frac{dU}{dF}\right)_{dF<0} = \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_{ep}} + \frac{1}{n(2K_c)^n} \left(\frac{1}{F}\right)^{1-\frac{1}{n}} \quad (84)$$



*Banc de flexion 4 points à chaud,
d'après (De Bilbao 10)*



*Banc de flexion 3 points,
d'après (Blond 03)*

Figure 57 : Exemples de dispositifs de flexion à chaud

Où K_m est la raideur du montage, K_{ep} la raideur de l'éprouvette, K_c la raideur du contact éprouvette / montage et F l'effort mesuré sur la traverse. L'expression proposée considère une flexion 4 points, d'où le facteur $\frac{1}{2}$ sur l'effort au droit du contact. Il est alors rapide d'en déduire le lien entre la pente à la décharge et le module d'élasticité par la théorie classique des poutres dans le cas d'un montage infiniment raide et d'un effort élevé. Cette méthode a été utilisée avec succès sur différents types de réfractaires à base de SiC dans le cadre du programme ANR « DRUIDe » (présenté au paragraphe 4.1.1).

Comme évoqué plus haut, la communauté française est très active dans le secteur des essais mécaniques aux hautes températures. De nombreux dispositifs ont été développés par le GEMH de Limoges (flexion, traction, mesure ultra-son), le CRoMEP d'Albi (flexion, compression, fluage isotherme et anisotherme) et le Centre des Matériaux des Mines de Paris (fluage, flexion, traction). A l'échelle européenne, l'équipe du professeur Harmuth de l'université de Leoben (Autriche), a également développé un certain nombre d'essais aux hautes températures pour caractériser le comportement de réfractaires sous sollicitation mécanique uni-axiale et bi-axiale (Tschegg 09). Dans ce contexte, l'équipe « Thermomécanique des matériaux réfractaires et couplages multi-physiques » de l'institut PRISME a choisi de concentrer ses efforts sur la modélisation et, par conséquent, de faire réaliser les essais « classiques » nécessaires au sein de sociétés partenaires (Air Liquide, Saint Gobain, RHI,...), de laboratoires partenaires (CRoMEP des Mines d'Albi) ou encore dans le centre technique prestataire ICAR à Lunéville. Ce choix n'exclut bien évidemment pas la conception d'essais et de protocoles, simplement ils sont effectués en externe, tels que les essais C-Ring réalisés chez Air Liquide dans le cadre de la thèse d'Olivier Valentin (Richet 09), ou encore les essais de cisaillement de mortier réalisés chez ICAR dans le cadre de la thèse de Matthieu Landreau (Landreau 09) par exemple.

Depuis un peu plus de deux ans cependant, des essais en lien direct avec la thématique « Thermomécanique des matériaux réfractaires et couplages multi-physiques » ont été conçus et réalisés au sein de l'institut PRISME. On citera les essais de caractérisation d'un pisé carboné dans le cadre de la thèse de Jérôme Brulin (§2.3.4, (Brulin 10)), le cas des essais de traction sur mortier dans le cadre de la thèse de Matthieu Landreau (§2.3.2 (Landreau 09)) ou

encore la caractérisation du comportement des joints sans mortier par corrélation d'images dans le cadre du programme « Thermomechanical behaviour, modelling and testing of refractory » de FIRE en partenariat avec Corus. On notera qu'aucun de ces essais n'entre dans le champ de ceux déjà effectués et maîtrisés au sein d'un des laboratoires déjà cités, l'objectif étant clairement de ne pas dupliquer l'existant mais de répondre à des questions en suspens.

3.2.4 Bilan

Quelle que soit la difficulté de mise en œuvre des moyens brièvement présentés, l'ensemble permet d'accéder à une caractérisation du matériau vis-à-vis de chacune des physiques en présence (thermique, mécanique, chimique). La finesse de la caractérisation n'est finalement limitée que par l'investissement en temps et en moyens que l'on peut raisonnablement y consacrer. La quasi-totalité des essais pouvant être réalisée en température et atmosphère contrôlées, il est possible de quantifier l'évolution des coefficients matériaux (chaleur spécifique, module d'Young, ...) en fonction du taux de corrosion ou de l'atmosphère. Le couplage « faible » peut donc être quantifié.

La quantification de termes de couplages forts telle que la déformation de réaction devient problématique dès lors que l'on ne peut plus avoir recours à des essais de type dilatométrique, à cause de l'hétérogénéité du matériau ou de la réaction par exemple. Il est de même délicat d'accéder à une quantification rigoureuse d'une éventuelle viscoplasticité de changement de phase en ne réalisant des essais que sur éprouvette avant et après transformation. C'est là un des chantiers majeurs de l'étude des couplages dans les céramiques hautes températures : le développement de bancs d'essais dédiés couplant mécanique et chimie. En cela, les avancées de ces dix dernières années dans le domaine de l'analyse et de la corrélation d'images apportent un changement radical à la problématique de la mesure. En effet, la possibilité de remonter au champ des déformations et aux champs de propriétés mécaniques par corrélation d'image rend envisageable une étude fine des déformations de réaction, y compris dans le cas complexe d'un matériau hétérogène. Cependant, de par la gamme de température envisagée, un certain nombre de difficultés demeure, tels que le filtrage des mouvements de convection de l'air ou encore la maîtrise d'un contraste suffisant. La mise au point et l'exploitation rigoureuse d'essais couplés est sans conteste un des axes de recherche encore en friche à ce jour.

3.3 Exemples de cas étudiés avec cette approche

La méthodologie d'étude des couplages thermique-mécanique-chimie décrite jusqu'ici repose sur trois étapes qui, si elles doivent démarrer les unes après les autres, ne sont pas pour autant sans recouvrement. Ces trois étapes sont, par ordre chronologique de démarrage :

- L'établissement d'un schéma de couplage réaliste en s'appuyant sur l'étude de cas.
- L'inscription dans un cadre thermodynamique du schéma de couplage en vue d'identifier les termes de couplages et leurs formes explicites
- La caractérisation du matériau pour alimenter la réflexion et le modèle

A ces trois étapes communes à tous les travaux de modélisation, il faut, pour passer à l'application, ajouter une étape d'implémentation numérique du modèle obtenu. Cette étape est intimement liée au logiciel choisi pour la résolution. Dans les travaux présentés ci-après, un seul code éléments finis a été utilisé : ABAQUS. L'implémentation se limitant ici à l'écriture de la loi de comportement en FORTRAN 90 de manière on ne peut plus classique, ce point ne sera pas développé dans la suite.

Les deux exemples traités ci-après sont volontairement présentés de façon chronologique. Cela dans l'objectif de souligner plus facilement les apports successifs de chacun des deux cas. Ces apports se situent principalement à deux niveaux interdépendants : méthodologique, en termes d'organisation des phases successives du travail ; théorique, sur le plan de la maîtrise des outils conceptuels.

Ainsi, ma thèse de doctorat sur la dégradation des réfractaires de couche d'usure de poche à acier m'a permis de me former aux bases de la méthodologie d'étude des couplages (1999-2003). Les travaux sur la thermomécanique des conducteurs mixtes, depuis le stage ingénieur de Vincent Manaut (2004) jusqu'à la direction de la thèse d'Olivier Valentin (2007-10) m'ont permis d'asseoir la méthodologie, d'approfondir les concepts ayant trait à la thermodynamique des processus irréversibles et ainsi de mieux guider les choix en termes d'écriture des équations du modèle. Ce travail conceptuel se poursuit actuellement dans le cadre de l'ANR DRUIDe (2007-11) avec la thèse de P. Prigent au CEMHTI (2007-10) et le post-doctorat de T. Merzouki au sein de l'Institut PRISME (déc. 2009 – mai 2011). Cette dernière étude, tout juste démarrée à ce jour, sera présentée au chapitre projet de recherche § 4.1.1.

3.3.1 Dégradation des revêtements d'usure des poches à acier

Les travaux résumés ci-après ont été réalisés entre 1999 et 2003 dans le cadre de ma thèse de doctorat au LMT-Cachan sous la direction de François HILD, à l'époque chargé de recherche (HdR) au CNRS. Ce travail était activement encadré et subtilement orienté par Nicolas SCHMITT, qui était Maître de Conférences à l'IUFM de Créteil. Bien que bénéficiant d'une bourse avec monitorat (AMN) cette thèse bénéficiait du soutien logistique du CRDM d'Arcelor Dunkerque et des conseils avisés de deux de ses ingénieurs R&D : Jacques POIRIER et Philippe BLUMENFELD. Le texte ci-après présente succinctement la problématique industrielle, la méthodologie développée et les principaux résultats obtenus pendant ce travail de doctorat.

L'élaboration des métaux a lieu lorsque ceux-ci sont à l'état liquide sous des températures élevées. Par exemple, la phase d'affinage des aciers est réalisée à une température d'environ 1650°C. Dans cet environnement particulièrement sévère, les céramiques réfractaires utilisées dans l'industrie sidérurgique pour confiner le métal en fusion ont des durées de vie très variables selon la nuance et les utilisations associées : limitées à une demi-heure pour une busette de coulée continue, à quelques jours pour une paroi de poche d'affinage, elle atteint plusieurs dizaines d'années pour un revêtement de haut fourneau. Ce consommable particulier conditionne la qualité de l'acier (par la maîtrise de la température et de la pollution du bain) et garantit la sécurité du personnel. Ainsi, la maîtrise du comportement thermique, mécanique et physico-chimique des matériaux réfractaires peut être la source de diverses améliorations susceptibles de générer un gain financier conséquent.

La maîtrise du comportement des réfractaires fait appel principalement à trois spécialités complémentaires : la céramurgie, qui vise à optimiser la composition et la conception du réfractaire afin d'en améliorer ses performances ; la thermochimie, dont le but est de fournir un modèle prédictif afin d'anticiper la corrosion en service ; la thermomécanique, dont l'objectif est d'anticiper les problèmes de fissuration et de rupture d'origine mécanique. Dans ces trois disciplines, la connaissance des mécanismes de dégradation est une des clefs permettant d'identifier les paramètres dominants, qu'ils soient intrinsèques au matériau,

dépendants de la géométrie du réacteur ou encore du processus d'élaboration (p.ex., température).

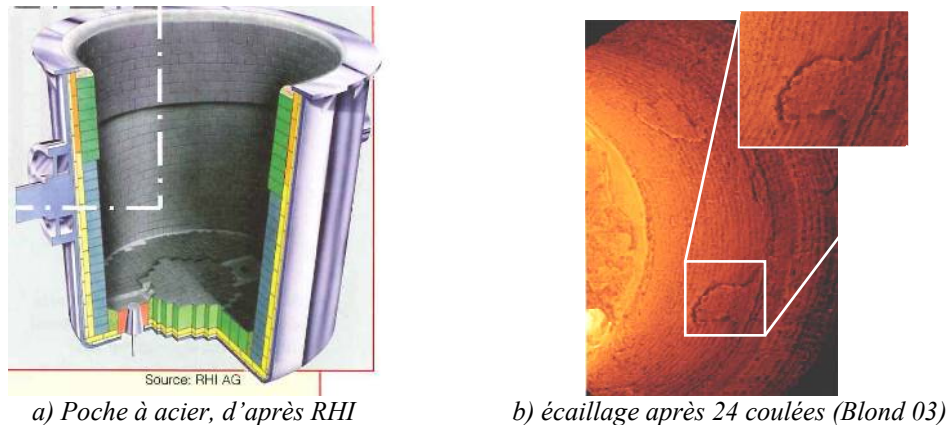


Figure 58 : structure d'une poche à acier ($\phi_{int} \sim 4m$) et dégradation caractéristique (écaillage)

La dégradation des réfractaires de sidérurgie résulte de couplages forts entre des phénomènes mécanique, thermique et chimique dont les études font l'objet de spécialités différentes, ce qui implique un transfert horizontal des acquis. Dans ce travail, la problématique du couplage a été étudiée avec un unique point de vue : celui du mécanicien. En amont, une démarche d'analyse globale des couplages dans les matériaux réfractaires a été élaborée. En aval, cette démarche a été utilisée dans le but d'identifier les facteurs pilotant l'écaillage de la couche d'usure en bauxite des poches à acier (Figure 58) et de justifier l'influence de la rotation des poches sur la durée de vie de ce revêtement.

3.3.1.1 Schéma de couplage

La démarche proposée repose sur un schéma de couplage simplifié (Figure 59) adapté aux réfractaires de sidérurgie. Celui-ci n'est constitué que de trois pôles : la Thermomécanique, l'Imprégnation par les laitiers et les Changements de phases. Les pôles choisis ici sont plus des phénomènes que des physiques à proprement parlé. Chacun de ces pôles, ainsi que les couplages associés, sont de complexités inégales. Face à l'impossibilité pratique de prendre en compte l'ensemble des couplages possibles, l'étude de quelques couplages supposés dominants a été privilégiée.

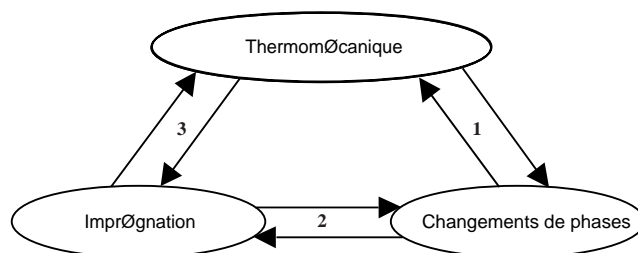


Figure 59 : schéma de couplage pour l'étude de la dégradation des réfractaires de sidérurgie

3.3.1.2 Couplage Imprégnation - Changements de phases

L'étude du couplage Imprégnation - Changements de phases (2) a été menée en effectuant des observations au MEB, ainsi que des analyses de composition chimique à l'aide d'une sonde EDS, sur un échantillon de bauxite imprégné en laboratoire (Figure 60) et un échantillon prélevé in-situ (Figure 61). Des simulations de thermochimie ont été réalisées pour remonter aux phases en présence en service (1650°C en face chaude) à partir des compositions

mesurées à l'ambiante. Les résultats ont permis d'estimer la fraction de liquide présente à haute température, ce qui a aidé à l'identification de quatre zones de microstructure distinctes au sein du réfractaire en service : une zone pâteuse/dissoute, une zone imprégnée saturée en liquide, une zone imprégnée non-saturée et une zone non imprégnée (Figure 60). La comparaison entre les deux échantillons a relativisé le rôle du gradient thermique dans la formation de cette stratification. De plus, il est apparu que le phosphore pouvait être utilisé comme traceur chimique naturel de l'imprégnation des réfractaires à liant phosphaté par les laitiers sidérurgiques. Ce travail est détaillé plus avant dans la référence (Blond 02) ou encore dans (Blond 07)

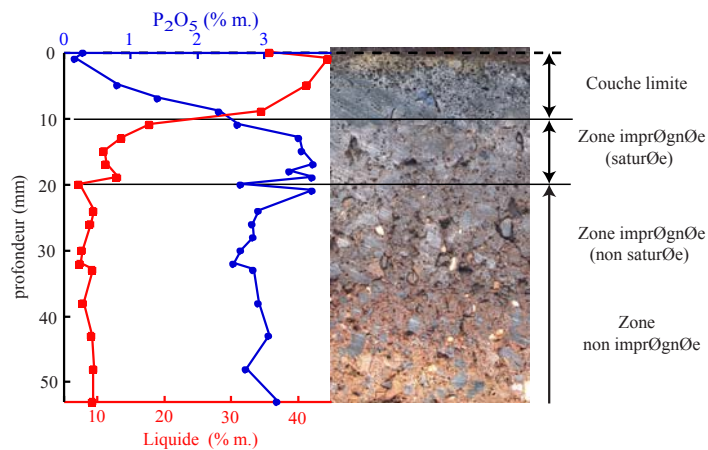


Figure 60 : bilan des analyses par sonde EDS et simulations thermochimiques sur brique neuve corrodée au laboratoire

Bien qu'il n'ait pas été possible d'identifier l'ensemble des phases en présence à hautes températures, les observations réalisées au M.E.B. ne plaidaient pas en faveur de l'hypothèse classique de la rupture liée à un changement de phase avec gonflement. En effet, il n'a pas été observé de croissance de grains à l'intérieur ou aux alentours immédiats des micro-fissures qui puissent être soupçonnés d'être à l'origine de l'écaillage. De plus, la courbe de dilatométrie réalisée sur le réfractaire prélevé en poche indiquait que celui-ci était chimiquement stabilisé.

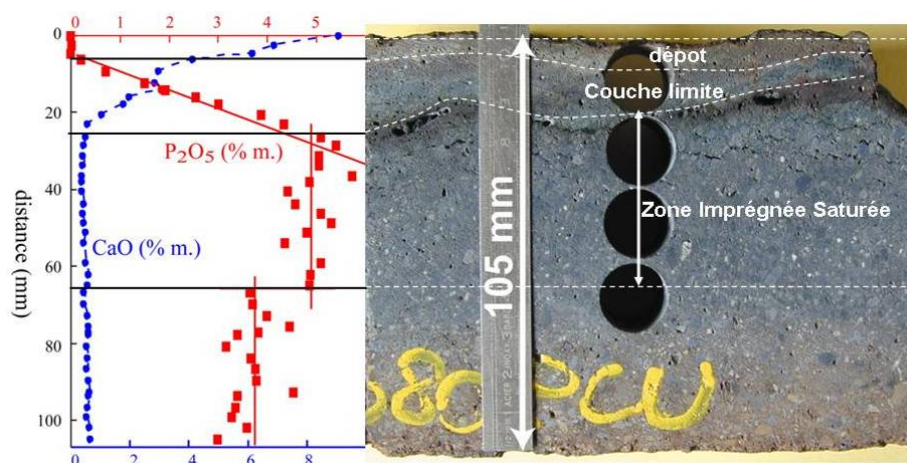


Figure 61 : bilan des analyses EDS et simulations thermochimiques sur une brique post-mortem

L'identification précise des différentes phases a finalement été réalisée par Fayçal Qafssaoui dans le cadre de sa thèse au CRMHT sous la direction de J. Poirier (Qafssaoui 04). Ce travail a confirmé la possibilité d'utiliser des composés secondaires tel que le phosphore comme

traceur naturel, ainsi que la présence d'une forte proportion de phase liquide à hautes températures. Enfin, F. Qafssaoui a exploré les limites de l'usage de la thermochimie pour évaluer les phases présentes à hautes températures en montrant que l'équilibre thermochimique local au contact liquide d'imprégnation / réfractaire était assuré, mais pas nécessairement l'équilibre au sein du liquide (et du solide) lui-même.

3.3.1.3 Couplage Imprégnation-Thermomécanique

La présence d'une phase liquide au sein du réfractaire en service a guidé la suite des travaux vers une étude des effets du couplage Imprégnation-Thermomécanique (3) dans le cadre de la mécanique des milieux poreux (Coussy 91). Ce travail, qui s'intègre complètement dans le cadre THM, a été l'occasion de se familiariser avec le cadre de la thermodynamique adaptée au milieu ouvert poly-phasique. Ici, c'est plus particulièrement la prise en compte du côté « ouvert » du système (i.e., échange de matière) couplé au chargement thermique particulier des réfractaires qui a été traitée.

Le revêtement réfractaire est soumis à un chargement thermique cyclique lié à la rotation des poches. Pour analyser les effets mécaniques induits par la présence d'un liquide interstitiel, l'approche proposée s'est limitée au cas d'un milieu poreux saturé en liquide non réactif. Le problème peut être ramené à une équation dite de consolidation thermique :

$$\Delta P - \frac{1}{D_H} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\delta D_T}{k} \Delta \theta + \frac{b}{k} \frac{\partial A}{\partial t} \quad (85)$$

Où P est la pression interstitielle (i.e. du liquide au sein de la porosité), Δ l'opérateur laplacien, D_H la diffusivité hydraulique, D_T la diffusivité thermique, δ le coefficient de variation volumique relative pore/fluide, k la perméabilité intrinsèque, θ l'écart à la température de référence, b est le coefficient de Biot et A un terme fonction des conditions aux limites mécaniques. Il est important de souligner que la diffusivité hydraulique est définie par analogie avec la diffusivité thermique en comparant l'équation de conservation de la masse fluide et l'équation de la chaleur. Ainsi, la diffusivité hydraulique est une fonction de la perméabilité, mais également de la compressibilité relative fluide / solide. De même, le coefficient de variation volumique relative pore / fluide intègre bien évidemment la dilatation thermique différentielle, mais également la compressibilité relative des phases, la porosité et la différence entre coefficient de dilatation drainé et non-drainé.

L'objectif étant l'identification des paramètres clefs et de leur influence, deux solutions analytiques ont été construites : une pour le cas d'un chargement thermique cyclique et une pour le cas d'un chargement thermique monotone brutal (choc thermique). Le détail de ces travaux et des conclusions ont fait l'objet de la publication (Blond 03a). Seules les conclusions essentielles sont résumées ci-après.

Le cas théorique d'un milieu semi-infini poroélastique soumis à un chargement thermique harmonique a permis de mettre à jour la différence essentielle entre un chargement thermique monotone (McTigue 86) et cyclique : le premier provoque une surpression interstitielle qui se propage tandis que le second provoque une localisation de la surpression. De plus, il a été établi que l'abscisse adimensionnée de la surpression (notée X_{cr} et avec pour origine la face libre du milieu) et son amplitude normée (i.e., rapportée à la pression obtenue dans le cas de référence non drainée (Palciauskas 82) et notée P_{nd}) ne sont fonctions que du rapport entre la diffusivité hydraulique et la diffusivité thermique (Figure 62). Ce résultat est caractéristique

de la compétition entre la diffusion de deux fronts : le front de chaleur (cyclique en temps et en espace) et le front de masse fluide, provoqué par la fluctuation de volume de la porosité induite par le cyclage thermique. Ce dernier front est également cyclique car excité par la fluctuation harmonique de température, mais sa pulsation (de diffusion) est « amortie » par la diffusivité hydraulique. Ainsi, un phénomène d'interférence (i.e. diffusion locale de masse fluide en sens inverse de la diffusion de chaleur) peut produire une pression supérieure à la valeur de référence dite « non-drainée » car correspondant au cas d'une porosité qui se contracte simultanément à un apport de masse fluide.

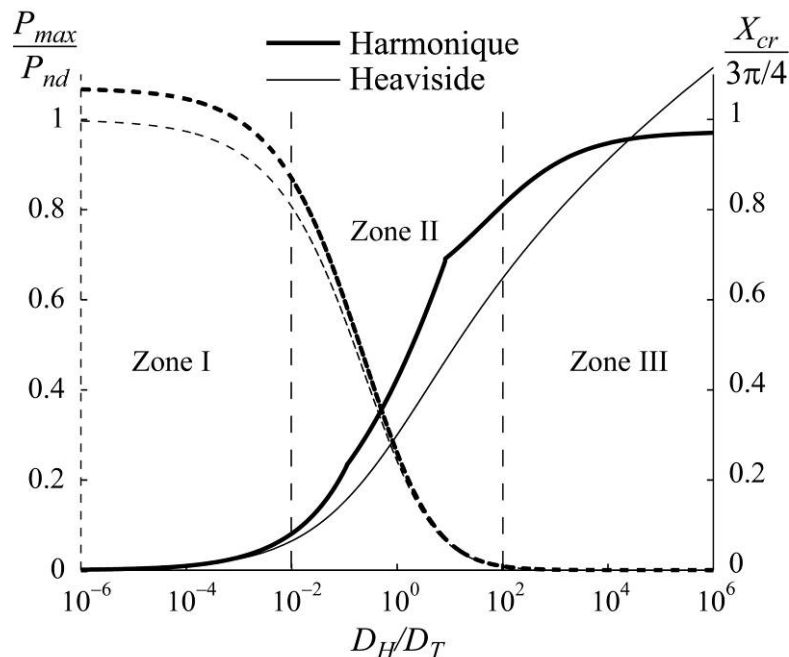


Figure 62 : localisation et amplitude de la pression normée vs rapport des diffusivités

En fonction du rapport des diffusivités hydraulique et thermique, quel que soit le type de chargement, il est finalement possible de dégager trois grandes zones sur la Figure 62 :

Zone I : $D_T \gg D_H$, il y a un risque sérieux d'écaillage de faible épaisseur et/ou de fissuration sous la surface.

Zone II : $D_T \approx D_H$, il y a un risque possible d'écaillage épaisse et/ou de fissuration en profondeur.

Zone III : $D_H \gg D_T$, il n'y a pas de risque d'écaillage ou de fissuration.

La différence d'expression des longueurs caractéristiques, et donc de l'abscisse adimensionnée, entre le cas d'une sollicitation harmonique et celui d'une sollicitation de type Heaviside permet de mieux comprendre les différences qui peuvent être observées entre ces deux cas :

Pour un chargement thermique de type Heaviside, l'expression classique en racine du temps de la longueur caractéristique introduit une dépendance en temps de l'abscisse critique réelle : le pic de pression se déplace vers l'intérieur avec une cinétique en racine carrée du temps. Dans ce cas, la zone I correspond à un écaillage en forme de « chips fines », alors que la zone II devrait présenter des écailles en forme de « chips épaisses ». Lorsque le niveau de pression est suffisant, on observe effectivement un phénomène d'écaillage en « chips » (Hettema 98).

Pour un chargement thermique de type harmonique de pulsation ω , l'expression de la longueur caractéristique ($L = \sqrt{\frac{2D_H}{\omega}}$) n'introduit pas cette dépendance en temps : le maximum de pression est localisé à une abscisse fixe. Ainsi, le chargement harmonique induit une localisation de la fissuration à une distance fixe sous la face chaude.

Quantitativement, l'influence du rapport des diffusivités est modulée par les caractéristiques du chargement thermique. Ainsi, l'amplitude du chargement thermique a une influence sur la pression maximale : plus l'amplitude est élevée, plus la pression maximale est élevée. De même, pour un chargement cyclique, la pulsation de la température imposée en surface a une influence sur la position spatiale du maximum de la pression interstitielle : plus elle est élevée, plus le pic de pression est proche de la surface.

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici postule un comportement purement élastique du squelette solide constituant le milieu poreux. Si les tendances qualitatives doivent être relativement indépendantes du comportement réel du squelette, la surpression doit cependant être d'autant amoindrie que le squelette est visqueux. Afin d'intégrer cela dans le modèle du revêtement réfractaire, un travail de caractérisation du comportement mécanique du squelette a été réalisé.

3.3.1.4 Comportement élasto-viscoplastique dissymétrique du squelette solide

Afin de lever l'hypothèse de comportement élastique du squelette solide, une campagne d'essais mécaniques (compression simple, flexion trois points) a été réalisée pour caractériser le comportement réel des réfractaires de bauxite à hautes températures (de 1000 à 1400°C) sous différents états d'imprégnation. L'ensemble des essais réalisés a mis en évidence que la bauxite présente un comportement thermomécanique fortement non-linéaire, dissymétrique en traction-compression et dépendant de la température. Ce comportement a nécessité l'écriture d'un modèle original, reproduisant le fluage dissymétrique en traction / compression. Ces travaux ont fait l'objet de la publication (Blond 05).

Le modèle proposé, basé sur un modèle de fluage de type Norton, repose sur la partition du tenseur des contraintes et l'écriture des contributions déviatoriques correspondantes au sein de la déformation viscoplastique totale :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{vp} = \frac{3\mathbf{S}^+}{2J_2^+} \left(\frac{\langle J_2^+ - \sigma_y^t(T) \rangle}{K_t(T)} \right)^{n_t(T)} - \frac{3\mathbf{S}^-}{2J_2^-} \left(\frac{\langle J_2^- - \sigma_y^c(T) \rangle}{K_c(T)} \right)^{n_c(T)} \quad (86)$$

où les déviateurs des parties positives et négatives sont définies par :

$$\mathbf{S}^+ = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle - \frac{1}{3} Tr(\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle) \mathbf{I} \quad \text{et} \quad \mathbf{S}^- = \langle -\boldsymbol{\sigma} \rangle - \frac{1}{3} Tr(\langle -\boldsymbol{\sigma} \rangle) \mathbf{I} \quad (87)$$

et les invariants associés sont :

$$J_2^+ = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{S}^+ : \mathbf{S}^+} \quad \text{et} \quad J_2^- = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{S}^- : \mathbf{S}^-} \quad (88)$$

Les coefficients $n_t(T)$, $K_t(T)$, et $n_c(T)$, $K_c(T)$ sont les paramètres matériaux associés aux parties positive et négative du tenseur des contraintes. De même $\sigma_y^c(T)$ et $\sigma_y^t(T)$ sont les valeurs seuil de l'activation de chacune des parties du modèle.

Le modèle rhéologique unidimensionnel proposé pour illustrer le fonctionnement du modèle est composé de deux modèles de Bingham associés en série, le premier étant activé sous un chargement de compression, le second sous un chargement de traction (Figure 63).

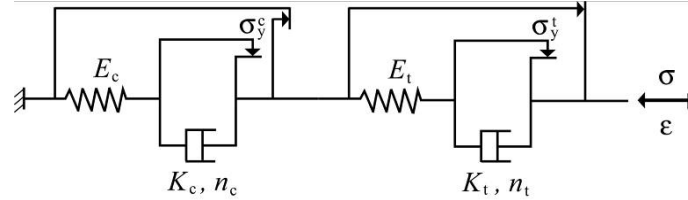


Figure 63 : modèle rhéologique 1D du modèle élastoviscoplastique dissymétrique

Par définition, la dissipation associée à la déformation inélastique est (Figure 49) :

$$\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{vp} = \phi^+ \mathbf{S}^+ : \mathbf{S}^+ + \phi^- \mathbf{S}^- : \mathbf{S}^- + (\phi^+ + \phi^-) \frac{Tr(\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle) Tr(\langle -\boldsymbol{\sigma} \rangle)}{3} \quad (89)$$

où

$$\phi^+ = \frac{3}{2J_2^+} \left(\frac{\langle f^+(\mathbf{S}^+) \rangle}{K_t(T)} \right)^{n_t(T)} \quad \text{et} \quad \phi^- = \frac{3}{2J_2^-} \left(\frac{\langle f^-(\mathbf{S}^-) \rangle}{K_c(T)} \right)^{n_c(T)} \quad (90)$$

Comme ϕ^+ , ϕ^- , $Tr(\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle)$ et $Tr(\langle -\boldsymbol{\sigma} \rangle)$ sont positifs, il est évident que la dissipation totale l'est également. Cette vérification permet de s'assurer que ce modèle respecte le second principe et ainsi s'inscrit dans le cadre classique de la thermodynamique.

Ce modèle a été implémenté dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS, dans le cadre de l'environnement VISCOENDO (Benallal 88), par le biais de la routine UMAT. Deux exemples de résultats d'identification des paramètres de cette loi de comportement sont présentés Figure 64 et Figure 65.

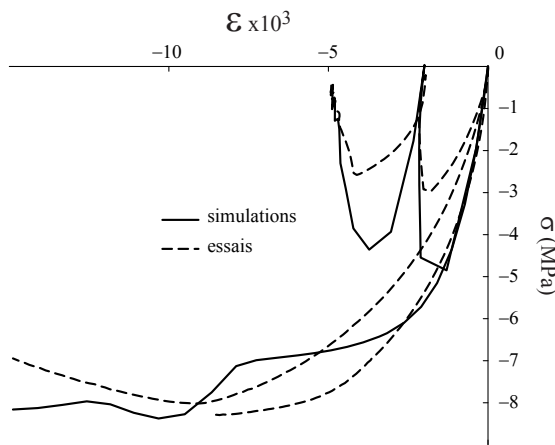


Figure 64 : Comportement moyen d'une bauxite à 1250°C en compression simple

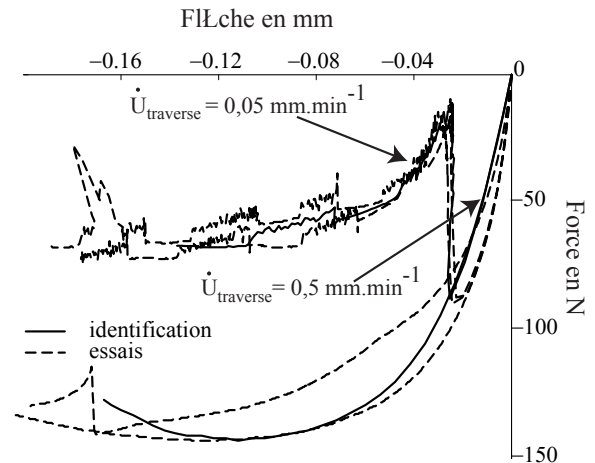


Figure 65 : Comportement moyen d'une bauxite à 1250°C en flexion trois points

3.3.1.5 Conclusion sur ces travaux

Quelques simulations numériques ont alors pu être réalisées à l'échelle d'une structure axisymétrique représentative d'une poche à acier en considérant un milieu monophasique (i.e., suppression du couplage Imprégnation-Thermomécanique). Les résultats obtenus montrent que le comportement mécanique non-linéaire de la bauxite ne peut pas justifier, à lui seul, les dégradations observées. A contrario, l'état de compression biaxiale de la face interne de la poche à acier dû à sa géométrie (i.e., cylindre chauffé par l'intérieur), couplé à la localisation du pic cyclique de pression interstitielle (quelques centimètres sous la surface), produit une accumulation localisée de déformation viscoplastique entraînant la formation d'une cloque qui, à terme, entraîne un départ de matière par écaillage. Ces conclusions ont fait l'objet de la référence (Schmitt 04).

En dehors des apports directement quantifiables, tels que les résultats obtenus en thermo-poro-élasticité et synthétisés sur la Figure 62, ou encore le modèle proposé pour reproduire le fluage dissymétrique des réfractaires, ce travail de thèse a surtout proposé une base méthodologique de l'analyse de problèmes multiphysiques, à savoir : l'établissement d'un schéma de couplage reposant sur l'étude de cas, puis l'analyse successive des couplages jugés dominants. Cependant, le manque de connaissances quant aux changements de phases au sein du réfractaire combiné à l'absence de maîtrise du cadre thermodynamique n'ont pas permis d'établir un vrai modèle couplé intégrant la chimie du milieu.

L'analyse a posteriori des causes à l'origine de la non-prise en compte réelle du couplage mécanique-chimie amène les remarques suivantes :

- 1- Il n'est pas possible de développer un modèle couplé sans un cadre théorique rigoureux permettant d'intégrer proprement les termes de couplages. C'est là l'origine de la réflexion menée sur la TPI et présentée au paragraphe 3.1.2
- 2- La maîtrise de la théorie ne peut pallier l'absence de données. Cette remarque, aussi évidente soit elle, entraîne la nécessité de trouver un/des cas de couplage avec un nombre raisonnable et maîtrisé de composés. C'est là l'origine de mon investissement dans la problématique de la thermomécanique des conducteurs mixtes.

3.3.2 Thermomécanique des conducteurs mixtes

Les travaux résumés ci-après ont été réalisés entre 2004 et 2010, grâce au financement de la société Air Liquide et de l'ADEME. Ils ont démarré par le stage ingénieur de Vincent Manaut (Manaut 04), puis se sont poursuivis par le stage ingénieur de Loïc Rainot (Rainot 05), le stage de Master Professionnel de Djomice Beugre (Beugre 06), le stage de Master Recherche d'Olivier Valentin (Valentin 07) et enfin la thèse d'Olivier Valentin dont la soutenance est prévue pour septembre 2010. Il n'est évidemment pas possible de présenter ici de manière exhaustive l'ensemble des travaux réalisés durant ces sept années. D'autant que la partie expérimentale est extrêmement riche, grâce à l'étroite collaboration avec le Centre de Recherche Claude Delorme (Air Liquide) pour les essais mécaniques ; le SPCTS (UMR CNRS 6638, Limoges) pour l'élaboration et la caractérisation des matériaux avec les thèses de Aurélie Julian (Julian 08), Enrique Juste (Juste 08) et Aurélien Vivet (en cours) ; le Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC Limoges) pour la réalisation des membranes et enfin le CEMHTI (UPR CNRS 3079, Orléans) pour la caractérisation des évolutions de la stœchiométrie du LSGF. La présentation ci-après est donc volontairement centrée sur (pour ne pas dire restreinte à) la problématique scientifique principale qui était (et est encore) la thermomécanique des conducteurs mixtes. L'accent est naturellement mis sur le cœur du travail réalisé à Orléans, à savoir l'approche développée pour élaborer un modèle de comportement permettant des calculs prédictifs de la tenue en service d'un réacteur catalytique membranaire.

La séparation de l'oxygène de l'air est couramment réalisée par distillation cryogénique. Depuis un peu plus de 30 ans, les membranes céramiques conductrices mixtes semblent constituer une alternative intéressante pour la production d'oxygène ultra pur (Badwal 01). L'oxygène est séparé de l'air, à haute température, par conduction ionique à travers une membrane dense. La force motrice pour cette séparation est la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane. En service, l'électroneutralité au sein de la membrane est assurée par le changement de valence des dopants qui, combiné avec le déplacement des ions oxygène, occasionnent des déformations du réseau cristallin qui se traduisent macroscopiquement par une déformation de la membrane (Balachandran 95), (Atkinson 00), (Miyoshi 03), ... Afin de confirmer le rôle de ces déformations chimiques dans la rupture des membranes (Pei 94) et d'étudier l'influence de paramètres tels que la géométrie ou les conditions opératoires, un modèle du comportement thermomécanique de la membrane intégrant les effets de la perméation est nécessaire (Yakabe 00).

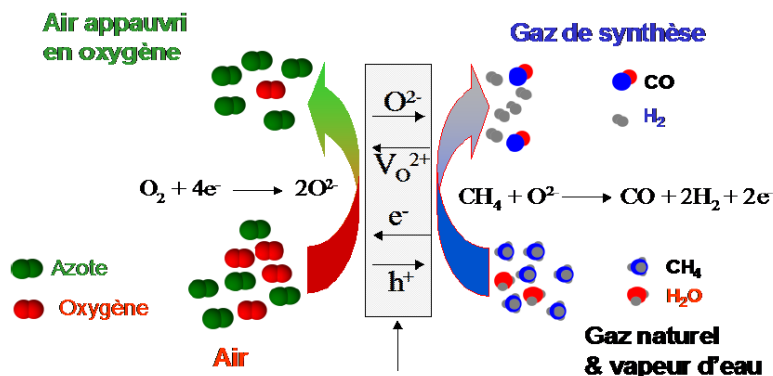


Figure 66 : reformage du méthane par technologie membranaire

Tous les procédés nécessitant de l'oxygène (oxycombustion, métallurgie, domaine médical, ...) sont des applications possibles de cette technologie. Dans le cadre du programme

de recherche initié par Air Liquide, l'application visée est le reformage du méthane en gaz de synthèse H_2/CO présenté schématiquement Figure 66. Cette application, qui est probablement la plus intéressante industriellement compte tenus des volumes produits (gaz le plus consommé par l'industrie aujourd'hui) et des débouchés nouveaux possibles (H_2 énergie, GTL) est aussi la plus délicate de toutes celles envisageables car le gradient de pression partielle d'oxygène à travers la membrane est phénoménal : de l'air ($P_{O_2} = 0,21$) au méthane (P_{O_2} de l'ordre de 10^{-21}). Un tel gradient ne peut que générer des distorsions de maille importantes et donc des contraintes mécaniques élevées.

3.3.2.1 Présentation des oxydes conducteurs mixtes

Les conducteurs mixtes sont des matériaux dans lesquels deux espèces chimiques se déplacent : une espèce ionique et une espèce électronique. Le rapport des conductivités électroniques et ioniques est tel que la neutralité électrique est conservée. La conductivité ionique élevée est obtenue par dopage du matériau. Ceci entraîne la présence de défauts, notamment des lacunes d'oxygène, le composé est alors qualifié de sous-stœchiométrique en oxygène. Un composé est dit non-stœchiométrique lorsque la proportion respective des anions et des cations ne renvoie pas exactement à la formule chimique. Les écarts à la stœchiométrie sont fonction de l'oxyde de départ, de la température et de l'activité chimique des composés.

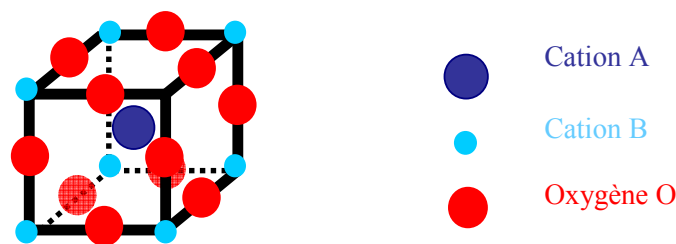


Figure 67 : structure pérovskite ABO_3

La Figure 67 présente la structure typique d'une pérovskite de formulation ABO_3 . Dans cette structure, les cations A, plus petits, occupent les sommets d'un cube, tandis que les cations B, plus gros, sont placés au centre. Les anions oxygènes sont positionnés sur les arêtes du cube. Cette structure cristalline est capable d'accueillir différents cations de substitution sur ses sites A et B et de tolérer des défauts ioniques ou électroniques au sein de son réseau. Bien sûr, les rayons ioniques des éléments substitués doivent être proches pour que la structure pérovskite existe. La substitution d'un cation A^{m+} par un cation $A'^{m'+}$ a pour conséquence de perturber localement la charge électronique et d'accroître la quantité de défauts dans le réseau du matériau. Ces défauts augmentent la conductivité ionique de l'oxygène.

Le lien entre les propriétés de conduction et les différents dopants pour les pérovskites est présenté par Aurélie Julian dans sa thèse (Julian 08), et a été étudié pour un large panel de structures cristallines (pérovskite, apatite, ...) par Pierre-Marie Geffroy du SPCTS de Limoges (Geffroy 08). Une présentation de l'influence des dopages en termes de déformation chimique est consultable dans (Valentin 08). Enfin, ces modifications du réseau cristallin ne sont évidemment pas sans impact sur les propriétés mécaniques des membranes, une large bibliographie sur ce problème a été réalisée par V. Manaut durant son stage (Manaut 04).

Le travail présenté ci-après porte sur des pérovskites de base $LaFeO_3$, dopées au Strontium (Sr) sur le site A pour donner $(La,Sr)FeO_{3-\delta}$ et dopées au Titane (Ti) sur le site B (dénommé LSFT) ou au Gallium (dénommé LSFG) afin d'éviter une baisse de la conductivité en

empêchant un ordonnancement régulier des lacunes en structure brownmillerite (Kharton 02), (Etchegoyen 05).

3.3.2.2 Schéma de couplage

En service, les membranes conductrices mixtes ne sont généralement pas soumises à un gradient thermique dans leur épaisseur. Cependant, le champ de température est rarement parfaitement homogène sur toute la surface de la membrane par suite des problèmes d'homogénéité du chauffage. De fait, les contraintes d'origine purement thermique sont donc relativement faibles. A l'inverse, la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane est élevée. Ainsi, les deux faces de la membrane ne sont pas dans le même état d'oxydation (i.e., de stœchiométrie). Les déformations d'origine chimique qui en résultent sont donc d'amplitudes très différentes de part et d'autre de la membrane, générant des contraintes internes élevées. Un schéma de couplage adapté au cas des conducteurs mixtes en service est proposé Figure 68.

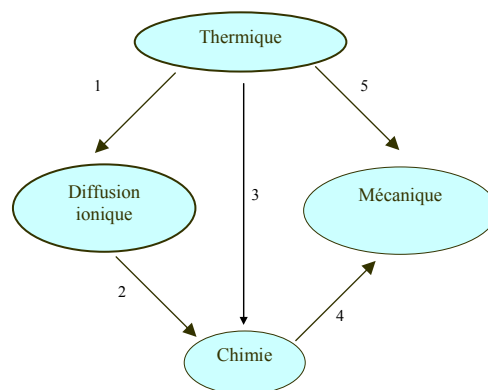


Figure 68 : schéma de couplage pour la thermomécanique des conducteurs mixtes

Le couplage (1) Thermique - Diffusion ionique se traduit par l'activation thermique de la conduction ionique. En effet, le moteur de la conduction ionique est la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane (air / méthane) mais elle n'est active qu'au-delà de 650°C environ pour LSFG, contre 400°C pour LSFT.

Le couplage (2) Diffusion ionique - Chimie se traduit par la modification de la stœchiométrie globale du matériau. En effet, la fluctuation de stœchiométrie en anion oxygène liée à la diffusion ionique induit un changement de valence des cations Fe (de 2+ à 3+ ou 4+ et inversement) et la création (ou l'annihilation) de lacunes, pour maintenir l'équilibre des charges.

Le couplage (3) Thermique - Chimie se traduit par l'évolution de la stœchiométrie globale du composé de par le décalage de l'équilibre anions / cations / lacunes. En effet, l'évolution avec la température de la valeur de l'enthalpie libre de l'équilibre anion / cation / lacunes entraîne une modification des proportions à l'équilibre.

Le couplage (4) Chimie - Mécanique se traduit par un terme de déformation chimique fonction de la stœchiométrie (voir Eq.(71), § 3.1.2).

Le couplage (5) Thermique - Mécanique correspond classiquement à la dilatation thermique.

L'ensemble des couplages présents, de difficultés très inégales, ne pouvait être raisonnablement traité simultanément. La chronologie adoptée pour l'étude des différents

pôles et couplages est le fruit d'une optimisation sous trois contraintes fortes : la durée des stages pendant les 4 premières années (4 à 6 mois), la nécessité de résultats opérationnels transposables pour notre mécène industriel (Air Liquide), et enfin ma disponibilité personnelle (PRAG au début du programme en 2004, MC en sept. 05) pour me former au domaine des oxydes sous-stœchiométriques afin de pallier mon inculture initiale sur ces matériaux. La présentation adoptée ci-après respecte donc à la fois la logique scientifique en se faisant par pôle ou couplages, et la logique chrono-économique interne à chaque couplage pour présenter et commenter les choix faits pour concilier avancement scientifique, faisabilité temporelle et transfert technologique.

3.3.2.3 Diffusion ionique

La conduction ionique à travers une membrane peut être découpée en 5 étapes comme présenté sur la Figure 69. La première étape est l'adsorption et la dissociation de la molécule d'oxygène en deux anions. La seconde étape est la traversée de la surface par un anion. La troisième étape correspond à la diffusion en volume de l'anion. Enfin, les étapes 4 et 5 sont les inverses des étapes 2 et 1.

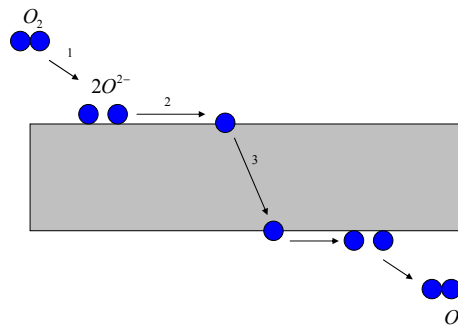


Figure 69 : les grandes étapes de la conduction ionique

La diffusion en volume est, d'après la thermodynamique, régie par la loi de transport (81) qui ici se ramène à :

$$J_{O^{2-}} = C \text{grad}_T \mu_{O^{2-}} \quad (91)$$

où C est le coefficient de conductivité ionique (au sens thermodynamique) et $\mu_{O^{2-}}$ est le potentiel chimique de l'anion oxygène. En exprimant le potentiel chimique en fonction de l'activité $a_{O^{2-}}$ de l'anion on obtient :

$$J_{O^{2-}} = C \text{grad}_T (RT \ln a_{O^{2-}}) \quad (92)$$

Moyennant l'hypothèse que l'activité de l'anion et la pression partielle d'oxygène sont égales, alors on retrouve la forme locale de la loi dite de Wagner (Wagner 75) :

$$J_{O^{2-}} = -D \text{grad}(\ln P_{O_2}) \quad (93)$$

où D est le coefficient de diffusion, strictement positif. Cette loi n'est pas initialement implémentée dans ABAQUS. Dans un souci de simplicité et pour focaliser l'activité sur le point essentiel qui était lors des premiers travaux la modélisation de la déformation chimique, il a été considéré que la loi de diffusion telle que implémentée dans ABAQUS était suffisante. C'est donc un régime de diffusion de type Fick qui a été adopté :

$$J_{O^{2-}} = -D \text{grad}(a_{O^{2-}}) \quad (94)$$

Dans un premier temps, les simulations ont été réalisées en considérant un régime permanent (Manaut 04) puis transitoire (Rainot 05). Une fois le modèle de comportement mécanique raisonnablement avancé, la réécriture de la loi de transport (92) sous la forme :

$$J_{O^{2-}} = \frac{-D_0 e^{-Q/RT}}{a_{O^{2-}}} \text{grad}(a_{O^{2-}}) \quad (95)$$

a permis son implémentation dans ABAQUS via l'utilisation d'un coefficient de diffusion fonction de la grandeur diffusante et de la température (Beugre 06).

A notre connaissance, la modélisation des échanges de surface sous la forme d'une relation générale liant l'activité de l'anion à la pression partielle de l'oxygène dans le gaz reste un problème ouvert. Dans un premier temps, nous nous sommes donc contentés de considérer en surface une égalité stricte entre activité de l'anion et pression partielle d'oxygène. Une vision plus juste est de considérer l'équilibre chimique en surface décrit par la réaction d'échange suivante (Watterud 05) :



où δ représente une lacune d'oxygène dans la maille et h^{\bullet} un trou électronique. En pratique, le trou électronique correspond à un changement de valence d'un cation. A l'équilibre, l'affinité est nulle donc :

$$\mu_{O_2} + 2\mu_{\delta} - 2\mu_{O^{2-}} - 4\mu_{h^{\bullet}} = 0 \quad (97)$$

Il est alors possible d'exprimer une forme théorique du flux en surface :

$$J_{O_2} = \frac{J_0}{RT} \ln\left(\frac{P_{O_2}}{a_{O^{2-}}}\right) \quad (98)$$

où J_0 est fonction des potentiels associés aux lacunes et aux trous électroniques. La forme de cette expression permet d'anticiper un phénomène bien connu des électrochimistes : les phénomènes d'oxydation (ratio $P_{O_2}/a_{O^{2-}}$ élevé) et de réduction (ratio $P_{O_2}/a_{O^{2-}}$ faible) ne présentent pas la même cinétique car l'un est limité par les effets de surface (réduction) et l'autre pas les effets de volume (oxydation).

L'exploitation pratique de l'expression théorique du flux en surface (98) requiert la connaissance des potentiels associés aux lacunes et aux trous électroniques. Ces deux derniers potentiels posent très clairement un problème théorique qui sort de notre champ de compétences et qui, à notre connaissance, n'est pas résolu dans le domaine de la physique des défauts cristallins. De plus, il existe une autre façon de traiter le problème en considérant que le flux en surface résulte de l'inéquilibration des cinétiques relatives à chacun des deux sens de la réaction (96) (Watterud 05). Cette approche donne une expression du flux du même type que le rayonnement en thermique, mais avec des exposants différents (1/2, parfois 1/4 chez certains auteurs). Par conséquent, une approche expérimentale a été initiée en vue de caractériser empiriquement le lien entre activité de l'anion et pression partielle d'oxygène.

Pour relier la pression partielle d'oxygène du gaz ambiant à l'activité en surface, un dispositif de mesure de pointe a été développé au SPCTS à Limoges par P.-M. Geffroy en collaboration avec J.-M. Bassat de l'ICMCB à Bordeaux (Geffroy 10). Ce montage expérimental exploite la mesure de la tension électrique entre une électrode de référence dans le gaz et une pointe au contact de la membrane. L'équation de Nernst permet de faire le lien entre la différence de potentiel électrique et le rapport de l'activité au bout de la pointe et dans le gaz (électrode de référence). L'exploitation des résultats en termes de modélisation des échanges de surface est actuellement en cours dans le cadre des thèses d'O. Valentin et A. Vivet (SPCTS Limoges).

Face à la difficulté de mise au point du dispositif expérimental ainsi que d'une méthode d'exploitation appropriée pour quantifier finement le coefficient de diffusion en volume (Juste 08), les coefficients de la loi de diffusion ont été identifiés jusqu'à aujourd'hui grâce à des essais de type dilatométrie. Cette identification a été faite d'une façon directe par mesure du temps caractéristique sur des essais d'expansion isotherme avec une hypothèse de régime de Fick (Rainot 05), par identification inverse manuelle sur des essais de dilatométrie sous atmosphère (Beugre 06) ou encore par identification inverse automatisée avec minimisation d'erreur selon Levenberg-Marquardt (Valentin 07). Dans les trois cas, l'activité en surface a été considérée égale à la pression partielle d'oxygène dans le gaz. Ainsi, les effets de surface ont été indirectement inclus dans la valeur des coefficients de diffusion en volume au travers d'une énergie d'activation fonction de l'atmosphère (Blond 08). Cette méthode, que l'on qualifie parfois de « recalage de modèle », a permis d'avancer et de produire des simulations relativement réalistes dont les résultats en termes de tendance ont pu servir de guide à notre mécanisme (Blond 08), (Valentin 09).

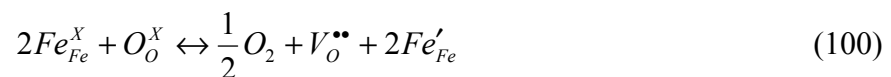
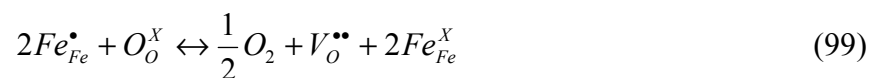
Conscient des faiblesses de la modélisation actuelle de la conduction ionique dans son ensemble, les travaux portant sur la modélisation de ce phénomène se poursuivent selon trois axes, en étroite collaboration avec le SPCTS de Limoges où se déroule la thèse d'Aurélien Vivet, dirigée par T. Chartier et encadrée par P.-M. Geffroy :

- 1 – Le développement d'une loi empirique d'échange en surface basée sur les mesures de pointe
- 2 – L'exploitation des mesures de flux réalisées par E. Juste (Juste 08) et poursuivies par A. Vivet pour identifier le coefficient de diffusion en volume
- 3 – L'exploitation des mesures de débit d'oxygène réalisées sur le pilote Céralab du CRCO (Air Liquide) par C. Delbos pour valider le modèle de perméation.

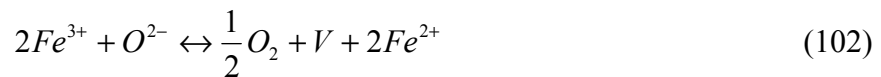
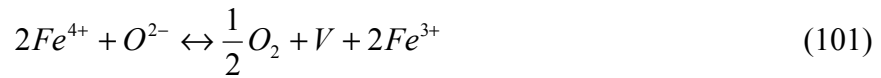
3.3.2.4 Couplage Diffusion (thermique, ionique) → Chimie

Les couplages des phénomènes de transport (de chaleur, d'anions) avec la chimie ont pour effet la variation de la stœchiométrie du matériau, c'est-à-dire un changement dans les ratios lacunes / cations / anions qui caractérisent la pérovskite à l'équilibre thermodynamique.

L'équilibre des défauts au sein de la structure pérovskite de base LSF peut être modélisé dans le cadre de la théorie des défauts ponctuels par les équations suivantes (Mizusaki 85) :



On utilise ici les notations de Kröger-Vink, qui renseignent sur l'espèce qui occupe normalement le site (indice) et sur la charge relative de l'ion par rapport à la charge de l'ion d'origine (exposant). Le point dénote une charge relative positive, le prime une charge relative négative et la croix une charge relative nulle. La lettre V représente une lacune (Vacancy), ici d'oxygène (indice O) et de charge relative 2+ (exposant deux points). Traduit en notations inusuelles (et non équilibrées !) pour le physicien des solides mais plus compréhensibles pour le mécanicien, cela donne :



Cette écriture permet de ramener les équations d'oxydation (99) et de réduction (100) à des espèces plus simples à conceptualiser : les trois cations de fer de valence 2+, 3+ ou 4+ et les lacunes d'oxygène V. A l'équilibre, les ratios entre les différentes espèces sont régis par la loi d'action de masse :

$$K_{ox} = \frac{\delta [Fe^{3+}]^2 (pO_2)^{1/2}}{[O^{2-}] [Fe^{4+}]^2} \quad (103)$$

$$K_{red} = \frac{\delta [Fe^{2+}]^2 (pO_2)^{1/2}}{[O^{2-}] [Fe^{3+}]^2} \quad (104)$$

où K_{ox} et K_{red} sont les constantes d'équilibre des équations d'oxydation (101) et de réduction (102), et où δ représente classiquement la concentration en lacunes d'oxygène. A température fixée, la constante d'équilibre est invariante. On comprend alors aisément que la fluctuation de la concentration en O^{2-} générée par la diffusion ionique entraîne une évolution des concentrations des différents cations (changement de leur valence) pour respecter l'équilibre des charges et la loi d'action de masse. Le couplage (2) Diffusion ionique - Chimie se traduit donc par une variation de la stœchiométrie du composé.

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température est donnée par la nullité de l'affinité à l'équilibre (voir Eq. (52) et (53)), résultat également connu sous le nom de règle de Gibbs :

$$RT \ln(K) = -\Delta G_0 = -\Delta H_0 + T\Delta S_0 \quad (105)$$

Ainsi, une modification de la température entraîne un changement de la valeur de la constante d'équilibre, ce qui provoque nécessairement un rééquilibrage des concentrations respectives de défauts pour respecter les lois d'action de masse (103) et (104). De fait, le couplage Thermique - Chimie se traduit par un décalage de l'équilibre, donc de la stœchiométrie du composé.

3.3.2.5 Couplage Chimie → Mécanique

Ce couplage se traduit, d'une part, à travers l'évolution du module d'Young, classiquement rangé dans le couplage thermique - mécanique à travers un module fonction de la température, et d'autre part, par une déformation induite par la variation de stœchiométrie, couramment dénommée « déformation chimique ».

L'évolution du module d'Young avec la température, sous différentes atmosphères, a été étudiée par (Julian 08). La Figure 70 présente une synthèse de ses résultats. Il ressort que le module d'élasticité est relativement indépendant de l'atmosphère. Il est également relativement indépendant de la température dans une gamme allant de 300 à 800°C, à rapprocher des températures de fonctionnement de 600°C à 900°C. La chute de module à basse température est attribuée à un changement de structure (monoclinique vers rhomboédrique). Toutefois, ce changement de structure ne semble pas induire de déformations macroscopiquement mesurables.

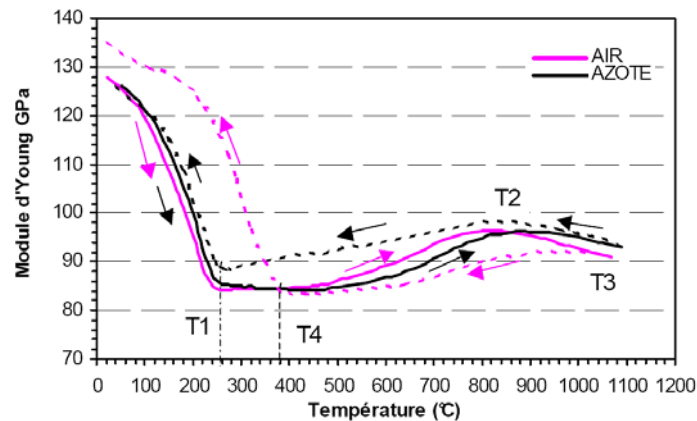


Figure 70 : évolution du module d'Young de LSGF8273 en fonction de la température et de l'atmosphère, d'après (Julian 08)

La question de la modélisation de la déformation chimique induite par la variation de stœchiométrie peut être traitée à deux échelles distinctes : macroscopique ou bien celle de la maille cristalline. L'échelle macroscopique est celle de la phénoménologie, c'est classiquement celle du mécanicien. L'échelle de la maille est adaptée pour l'étude de la physique des défauts, c'est celle du physicien des matériaux. Si l'échelle des défauts cristallins permet de comprendre le phénomène, elle n'est pas toujours la plus appropriée pour la simulation prédictive de la tenue d'une structure.

L'originalité du travail réalisé depuis 2004 est d'avoir développé une approche macroscopique de l'expansion chimique avec pour objectif l'obtention d'une loi de déformation chimique écrite et identifiée à l'échelle de l'ingénieur. En effet, de notre point de vue, un des freins au développement des technologies membranaires est l'absence d'outil d'ingénierie adapté à ces matériaux. Ainsi, c'est principalement une ingénierie de type « essai / erreur » qui prévaut. A la fois coûteuse et d'une efficacité discutable, c'est un des points bloquant pour la réalisation de pilotes semi-industriels. En cela, l'intérêt de l'approche développée ces dernières années en collaboration avec le CRCD (Air Liquide) est qu'elle propose l'écriture d'un terme de déformation chimique macroscopique, fonction des variables process (température, pression), facilement implémentable dans un code de calcul par éléments finis commercial tel qu'ABAQUS. Un tel outil permet d'anticiper rapidement les effets des choix faits en termes de matériaux, de géométrie (i.e. scellement) et de conditions opératoires (i.e. conditions de démarrages et d'arrêts) sur la tenue mécanique de la membrane.

Conscient du besoin de renforcer nos connaissances en physique des solides et de convaincre quant à la validité des résultats obtenus avec l'approche macroscopique proposée, un travail plus classique adoptant la théorie des modèles de défaut a également été réalisé sur un des matériaux de l'étude (LSFG). L'objectif de ce travail, plus usuel dans le domaine des conducteurs mixtes est, au-delà de la confrontation des deux approches, de nourrir notre

réflexion pour achever l'écriture complète d'un modèle exclusivement macroscopique de la déformation chimique. Enfin, il est nécessaire de souligner les limites de l'approche classique pour ce qui est de la prévision de la « stabilité mécanique » pour asseoir l'intérêt de l'approche macroscopique proposée et convaincre la communauté scientifique des membranes de la pertinence de cette voie.

3.3.2.6 Modélisation macroscopique

La Figure 71a présente des résultats de dilatométrie pratiquée sur un échantillon de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG) sous différentes atmosphères. La première montée et descente en température (courbe rouge) est réalisée sous azote, atmosphère réductrice par rapport à celle de frittage (air). On observe un début de perte de linéarité de la courbe lors de la montée en température aux environs de 500°C , lié à l'évolution de la stœchiométrie de l'échantillon dans le sens allant vers l'équilibre avec l'azote. A la redescente, la courbe est quasi-linéaire, ce qui indique que le matériau est, en termes d'activité de l'oxygène, en équilibre avec l'azote. Sa stœchiométrie n'est donc plus fonction que de la température. Il y a une déformation résiduelle significative à la fin du refroidissement. La seconde courbe (en bleu) est réalisée avec l'échantillon ayant subi le premier test, c'est l'expérience inverse : une dilatométrie sous air, atmosphère oxydante par rapport à l'atmosphère initiale d'équilibre du matériau (azote). On constate une parfaite réversibilité de la déformation résiduelle d'origine chimique et une nette différence de la cinétique de déformation induite par la variation de stœchiométrie entre l'essai sous azote (réduction) où la déformation se fait de façon assez lente et sous air (oxydation). Le fait que, à l'échelle d'un échantillon de dilatométrie, la cinétique de déformation soit fonction de l'atmosphère plaide pour une évolution principalement pilotée par la diffusion (voir eq (98)).

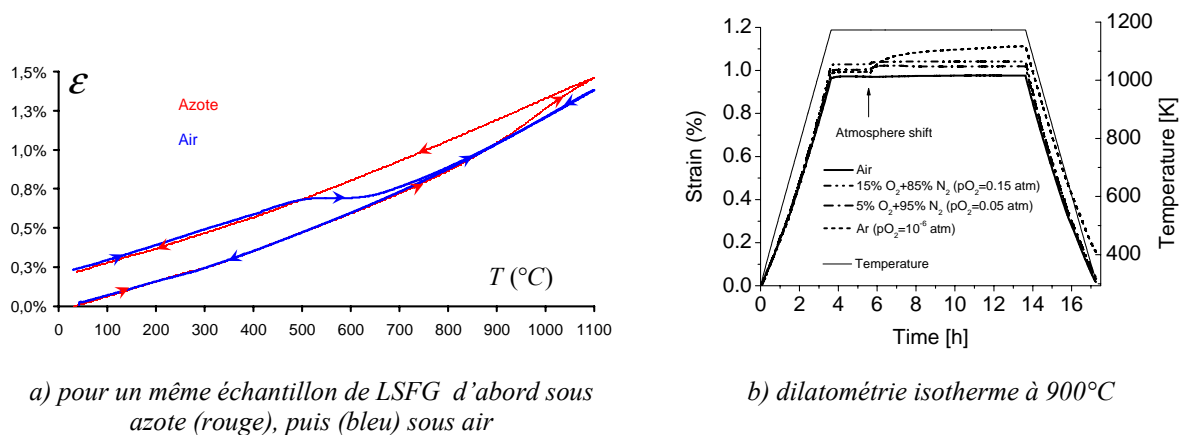


Figure 71 : comportement dilatométrique de LSFG sous atmosphères contrôlées (Valentin 09)

L'influence de la diffusion ionique sur les résultats de dilatométrie sous atmosphère est illustrée par la Figure 71b. Pour ces essais, la montée en température est effectuée sous air (atmosphère de frittage), puis, après un palier pour s'assurer de la stabilisation du matériau, l'atmosphère est changée par balayage gazeux. On observe alors que le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation dimensionnelle de l'échantillon dépend de l'atmosphère, il est d'autant plus long que l'écart d'activité est important. On constate également que, naturellement, la déformation totale obtenue est fonction de la variation d'activité.

La modélisation macroscopique de la déformation chimique proposée repose sur une décomposition additive de la déformation totale, comme illustré sur la Figure 72

$$\varepsilon = \varepsilon_c^{a_{O^{2-}}} + \varepsilon_c^T + \varepsilon_T \quad (106)$$

où $\varepsilon_c^{a_{O^{2-}}}$ est la déformation chimique liée à la variation d'activité (pilotée par la diffusion ionique), ε_c^T est la déformation chimique liée à la variation de stœchiométrie associée à la température (i.e., fluctuation de la constante d'équilibre) et ε_T est la dilatation thermique classique. On considère ici qu'il n'y a pas de déformation d'origine mécanique, ce qui est raisonnable pour un essai de dilatation libre.

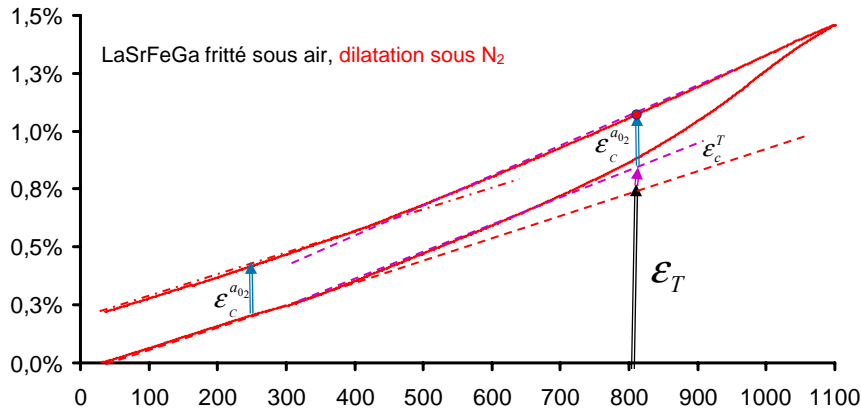
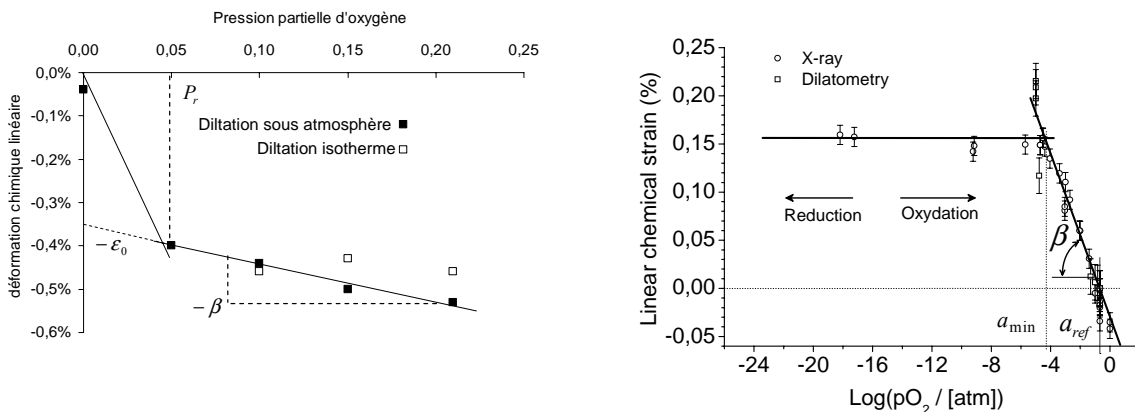


Figure 72 : exploitation d'un essai de dilatométrie sous atmosphère

Il est intéressant de noter que l'échantillon est toujours en équilibre thermique avec le four tandis que l'équilibre avec l'atmosphère n'est atteint qu'en différé, de par la cinétique de diffusion ionique. Ainsi, il est normal de ne voir en premier lieu que l'effet de la température sur la déformation chimique (pente violette, Figure 72), puis l'effet de l'atmosphère (flèche bleue). Sur la courbe bleue de la Figure 71, la distinction des effets est inversée : on observe d'abord une brusque oxydation et, ensuite, l'effet de la température seule devient visible. Cette différence entre les cinétiques d'oxydation et de réduction est due à l'inversion de la prédominance des effets de surface et de volume (voir équation (98)). Chacun des termes de la déformation étant parfaitement réversible, il est évident que la déformation résiduelle en fin d'essai sous atmosphère n'est due qu'au changement d'activité de l'anion oxygène au sein du matériau, en équilibre avec l'atmosphère. Il est alors aisé d'extraire ce terme de déformation piloté par la diffusion et de tracer la Figure 73.



a) LSFT dans un repère linéaire (Blond 06)

b) LSGF en échelle semi-log (Valentin 09c)

Figure 73 : évolution de la déformation chimique avec la pression partielle

Au vu des résultats présentés sur la Figure 73a, la dépendance de la déformation chimique induite par la diffusion ionique à température constante peut être reproduite par un modèle linéaire à deux pentes (Blond 06) :

$$\begin{cases} P \geq P_r & \varepsilon_c^{a_{O_2}} = -(\alpha P_{O_2} + \varepsilon_0) \mathbf{I} \\ P \leq P_r & \varepsilon_c^{a_{O_2}} = a P_{O_2} \mathbf{I} \end{cases} \quad (107)$$

avec

$$a = -\alpha - \frac{\varepsilon_0}{P_r} \quad (108)$$

Où P_r est la pression partielle de rupture de pente, α est le coefficient d'expansion chimique pour les fortes pressions partielles, ε_0 est l'expansion chimique « instantanée » et \mathbf{I} le tenseur identité d'ordre 2. Ce premier modèle, utilisé dans les travaux de (Beugre 06) et (Valentin 07), ne produit pas des résultats satisfaisants sur l'ensemble de la gamme des pressions partielles. La zone des P_{O_2} de 10^{-1} à 10^{-6} est la moins bien représentée. Après une campagne de mesures fines dans cette gamme de P_{O_2} , le passage en échelle logarithmique pour la pression partielle d'oxygène offre une représentation différente du comportement (Figure 73b), qui plaide pour une écriture en logarithme (Valentin 08) :

$$\begin{cases} \varepsilon_c^{a_{O_2}} = \beta \times \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right) & \text{pour } P_{O_2} \geq P_{min} \\ \varepsilon_c^{a_{O_2}} = \beta \times \ln\left(\frac{P_{min}}{P_{ref}}\right) = \varepsilon_c^{max} & \text{pour } P_{O_2} \leq P_{min} \end{cases} \quad (109)$$

où β est le coefficient d'expansion chimique logarithmique, P_{ref} la pression partielle initiale de référence pour la déformation nulle et P_{min} la valeur de la pression partielle pour laquelle la déformation n'évolue plus. L'origine de cette « saturation » en déformation, surprenante de prime abord, sera expliquée lors de l'approche physique développée plus loin. Quoiqu'il en soit, ce modèle en logarithme est aisément transposable à la totalité des pérovskites non-stœchiométriques. En effet, comme le résume la Figure 74, elles présentent toutes le même type de comportement (Valentin 08). Il est donc possible de généraliser la loi logarithmique en y ajoutant simplement la notion de domaine de déformation, limité par une pression de référence judicieuse P_{ref} et la pression minimale P_{min} (Valentin 08). Cette généralisation semble d'autant plus raisonnable que l'écriture en logarithme est en accord avec l'expression du potentiel chimique, ce qui laisse envisager une écriture relativement aisée dans le cadre thermodynamique général, compte tenu de l'expression théorique de la contrainte mécanique d'origine chimique proposée plus haut (Eq. (71)).

Pour l'identification de la déformation liée à la fluctuation de stœchiométrie induite par la thermique (i.e., décalage de l'équilibre stœchiométrique), compte tenu de l'apparente linéarité de cette déformation chimique d'origine thermique visible sur la Figure 72, il semble raisonnable d'écrire que :

$$\varepsilon = \varepsilon_c^{a_{0^2-}} + \varepsilon_c^T + \varepsilon_T = \beta \ln\left(\frac{P_{0_2}}{P_{ref}}\right) + \alpha_c \langle T - T^* \rangle + \alpha_T (T - T_0) \quad (110)$$

où on définit un coefficient de dilatation thermique α_T , un coefficient de dilatation thermique chimique α_c et une température de référence pour la part thermique de la déformation chimique T^* , les $\langle \rangle$ représentant la partie positive.

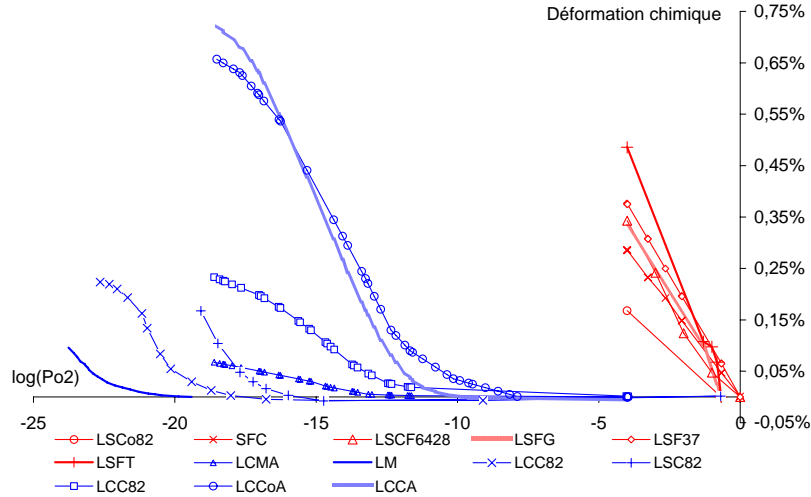


Figure 74 : déformation chimique vs. pression partielle d'oxygène à 900°C, d'après (Valentin 08)

Une version simplifiée consiste en la définition d'un coefficient de dilatation thermique apparent non-constant, fonction de la température :

$$\alpha_{ap} = \alpha_T + \alpha_c \frac{\langle T - T^* \rangle}{T - T_0} \quad (111)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_c^{a_{0^2-}} + \varepsilon_T^{ap} = \beta \ln\left(\frac{P_{0_2}}{P_{ref}}\right) + \alpha_{ap} (T - T_0) \quad (112)$$

On retrouve ici la notion de coefficient de dilatation apparent utilisé par (Hayashi 00) ou (Kharton 03). Cependant, ici l'effet de l'atmosphère n'est pas inclus dans ce coefficient de dilatation, ce qui permet une meilleure distinction des effets respectifs de l'atmosphère et de la température. C'est ce qui a été fait dans le cadre du stage d'A.D. Beugre (Beugre 06) dont un des résultats est présenté sur la Figure 75. Cette modélisation n'est pas pleinement satisfaisante dans la mesure où elle ne permet pas de bien différencier l'origine distincte des déformations « thermiques ». Toutefois, elle fournit des résultats opérationnels transposables pour la simulation de membranes en service.

L'identification complète de chacun des termes du modèle de déformation chimique macroscopique proposé nécessite la réalisation d'essais de dilatométrie sous atmosphère, après stabilisation en activité du matériau, pour identifier le coefficient de dilatation thermique d'origine chimique α_c et son éventuelle dépendance à la pression partielle d'oxygène. A ce jour, ces mesures restent à faire.

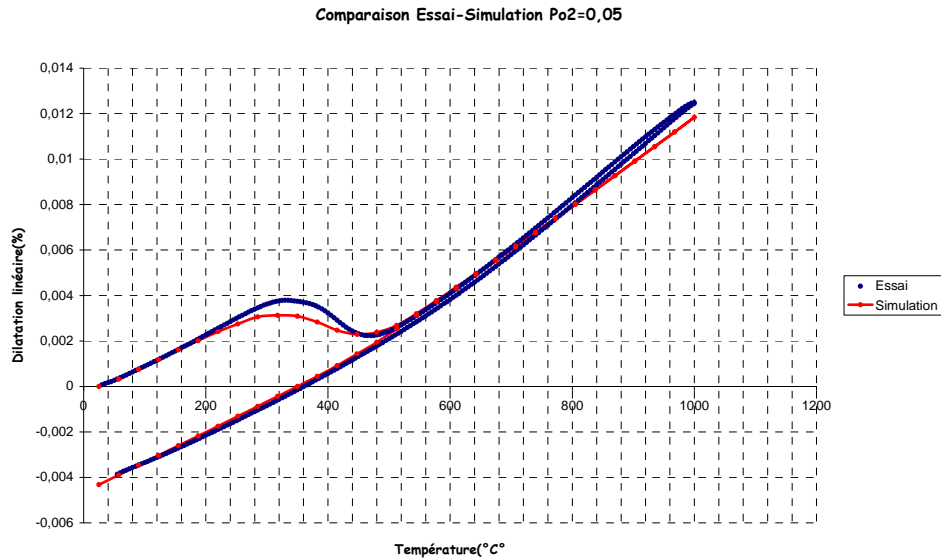


Figure 75 : comparaison entre essai et simulation de dilatométrie sous air pour LSFT, d'après (Beugre 06)

En service le gradient thermique est quasi-nul donc la contribution (en termes de contrainte) de la part thermique de la déformation chimique est négligeable devant la contribution de la part liée au gradient d'activité. Ainsi, les erreurs quantitatives induites par les faiblesses du modèle de diffusion ionique (surtout en surface), sont apparues plus importantes que celles induites par l'intégration de la déformation chimique d'origine thermique dans le coefficient de dilatation thermique ou même par sa non-prise en compte. En effet, la plage de fonctionnement visée industriellement avoisine les 650°C or, dans cette zone, la part thermique de la déformation chimique est faible. C'est pourquoi l'effort a été porté sur l'amélioration de la représentation des phénomènes de transport, entraînant la mise en suspend du développement du modèle macroscopique de déformation chimique.

3.3.2.7 Modélisation microscopique

L'objectif de cette étude, plus usuelle dans le domaine des conducteurs mixtes est, au-delà de la confrontation des deux approches, de nourrir notre réflexion sur la déformation chimique. Le côté relativement « classique » de ce travail, qui s'intègre parfaitement dans le cadre thermodynamique déjà évoqué, justifie la présentation succincte proposée. Une présentation détaillée des mesures et des résultats est disponible dans (Valentin 09b) et (Valentin 10).

La stœchiométrie de la pérovskite respecte les équations d'équilibre (102) et (103). La connaissance des constantes d'équilibre en fonction de la température associée à la prise en compte de la conservation des espèces, des sites et des charges, permet de calculer les concentrations respectives de chacune des espèces en fonction de la température et de l'atmosphère (Mizusaki 85).

L'essentiel de la difficulté réside dans la détermination des constantes d'équilibre aux différentes températures. La réécriture de ces constantes en intégrant les lois de conservation sus-citées donne, pour la constante d'équilibre d'oxydation, par exemple :

$$K_{ox} = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] [Fe_{Fe}^x]^2 (pO_2)^{1/2}}{[O_O^x] [Fe_{Fe}^\bullet]^2} = \frac{\delta(0.5 + 2\delta)^2}{(3 - \delta)(0.2 - 2\delta)^2} (pO_2)^{1/2} \quad (113)$$

La fluctuation du nombre de lacunes entraîne une variation de masse. Ainsi, des mesures de variation de masse par ATG sous atmosphères contrôlées permettent de quantifier la constante d'équilibre. C'est pour cela qu'une campagne d'ATG de l'ambiante à 1473K sous différentes atmosphères, allant d'une P_{O_2} de 0,6 à 10^{-21} , a été réalisée au CEMHTI.

Une fois la stœchiométrie connue en fonction de la température et de l'atmosphère, il reste à établir une corrélation entre la stœchiométrie et la déformation induite. Pour cela, il faut caractériser la déformation chimique sur la même plage de température et d'atmosphère. Une campagne de mesure de variation du volume de la maille par DRX à hautes températures sous atmosphère a été menée en ce sens au CEMHTI. La plage de températures couverte va de l'ambiante à 1473K pour des atmosphères allant d'une P_{O_2} de 1 à 10^{-21} . Le choix de la DRX s'est imposé pour deux raisons essentielles : une poudre fine est plus rapidement à l'équilibre avec l'atmosphère qu'un échantillon massif, on évacue ainsi le problème de la cinétique de diffusion ; la chambre d'une DRX en température est beaucoup plus petite que celle d'un dilatomètre, il est donc plus aisé de couvrir une large gamme de pressions partielles d'oxygène par balayage de mélanges gazeux.

Les résultats présentés sur la Figure 76 montrent que, contrairement à ce qui est usuellement présenté dans la littérature, la déformation chimique ne dépend pas linéairement de la stœchiométrie en lacunes (Atkinson 00) mais plutôt, comme déjà présenté par (Fossdal 04), de la concentration en un cation, ici Fe^{4+} .

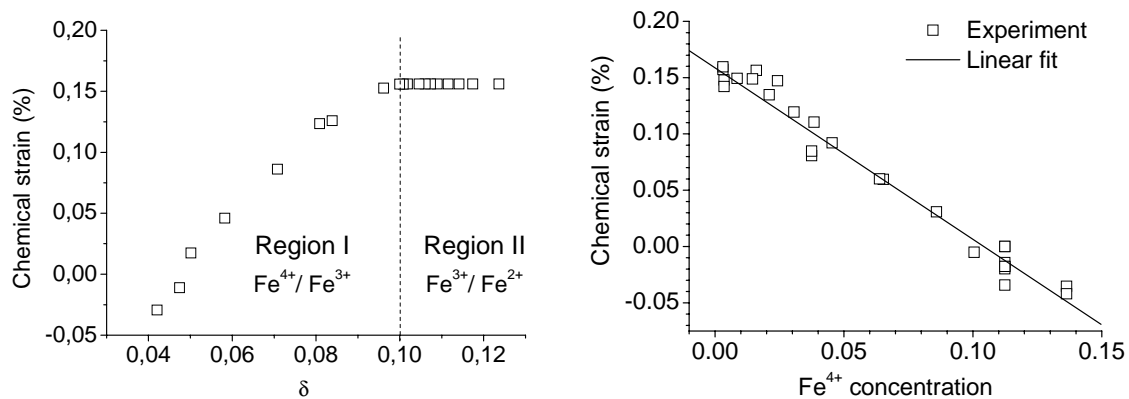


Figure 76 : évolution de la déformation chimique en fonction de la concentration en lacunes et en Fe^{4+} , d'après (Valentin 09)

Compte tenu des constantes d'équilibre obtenues, on constate que l'équilibre Fe^{4+}/Fe^{3+} dominant dans les atmosphères peu réductrices, cède la place à l'équilibre Fe^{3+}/Fe^{2+} pour les P_{O_2} inférieures à 10^{-8} . La transition d'un équilibre à l'autre se faisant dans une plage de 10^{-6} à 10^{-8} . Ainsi, la stœchiométrie en Fe^{4+} étant constante pour les faibles P_{O_2} , on comprend que la déformation chimique n'évolue plus en-dessous d'une pression partielle minimale.

Classiquement, les études de ce type s'arrêtent une fois le lien entre déformation et stœchiométrie d'un composé établi. Parfois, une étape supplémentaire est l'écriture du lien entre les rayons ioniques respectifs des cations à 3 valences et la déformation induite (Zuev 08). Ici, pour faire le lien avec le modèle macroscopique, il a été décidé d'exploiter le lien

entre atmosphère, température et concentration en Fe^{4+} . Par définition de la constante d'équilibre, la déformation chimique est alors solution de :

$$K_{ox} \left(2.9 - \frac{\varepsilon_c}{2C} \right) \left(\frac{\varepsilon_c}{C} \right)^2 - \left(0.1 - \frac{\varepsilon_c}{C} \right) \left(0.7 - \frac{\varepsilon_c}{C} \right)^2 \sqrt{pO_2} = 0 \quad (114)$$

où

$$\varepsilon_c = C \times \Delta [Fe^{4+}] \quad (115)$$

La racine réelle positive solution de ce polynôme du troisième degré donne l'expression de la déformation chimique en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Séduisante du point de vue scientifique, cette solution est difficilement exploitable car l'expression de la racine change d'un domaine à l'autre en lien avec l'évolution de la valeur du discriminant associé au polynôme. De plus, la solution correspond au cas d'équilibre, sans prise en compte de la cinétique de la réaction. De ce fait, la solution obtenue ne peut être valable que pour des températures suffisamment élevées. Une possibilité pour étendre le domaine de validité est de faire l'hypothèse d'un trajet « quasi-statique », c'est-à-dire toujours à l'équilibre, et d'identifier l'évolution de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction avec la température, afin de réactualiser la constante d'équilibre en exploitant la règle de Gibbs. Toutefois cette réactualisation impliquera alors un re-calcul des racines par plage de températures.

Les limites de l'approche par modèle de défaut pour la prédiction de la déformation chimique sont du même ordre que celle que l'on peut rencontrer pour la simulation de la trempe des aciers. En effet, le modèle de défaut est l'analogue du diagramme fer-carbone : défini à l'équilibre il ne permet pas d'anticiper le résultat d'une trempe qui, en stoppant les phases de croissance, fige une structure hors-équilibre thermochimique. Pour obtenir ces états, la cinétique doit être prise en compte. En cela, l'approche macroscopique, en dissociant la part de déformation chimique liée à l'activité de celle liée à la température, permet de reproduire un état d'équilibre thermique combiné à un hors-équilibre en activité. Cela n'est pas possible avec l'expression « exacte » issue de la résolution du polynôme (114) car l'activité et la température y sont liées au travers de la relation de Gibbs, ou relation d'équilibre.

Actuellement, les comparaisons en cours entre les prédictions des deux approches à hautes températures tendent à confirmer la validité du modèle macroscopique moyennant la prise en compte du terme ε_c^T comme proposé dans l'équation (110). La comparaison à basse température est clairement en faveur de l'approche macroscopique qui ne demande aucune réactualisation et permet de reproduire l'état de « trempe » en activité qui caractérise les oxydes non-stœchiométriques.

3.3.2.8 Synthèse des résultats essentiels

Le Tableau 10 propose une vision synthétique de l'évolution du modèle de comportement macroscopique de la membrane séparatrice de l'oxygène de l'air de 2004 à 2009. Cette approche a démontré son efficacité du point de vue du transfert technologique dès le premier stage (Manaut 04). En effet, le premier modèle « tout linéaire » a permis de reproduire la localisation de contrainte à l'origine de la rupture des tubes du pilote dont le scellement était alors à l'extérieur du four (Figure 77). Ces résultats ont conforté l'analyse de l'origine du problème : l'existence du gradient thermique vertical était à l'origine d'un gradient de conduction ionique induisant un fort gradient de déformation à l'origine de la rupture. Dès lors, il a été décidé d'implanter le scellement à l'intérieur du four.

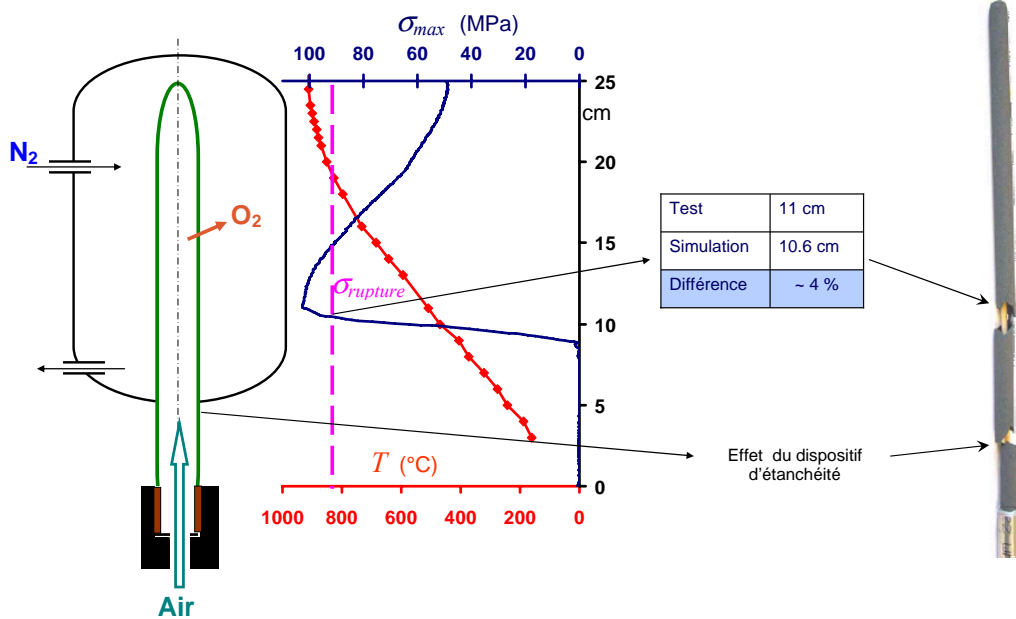


Figure 77 : localisation des contraintes par simulation / localisation des ruptures en service (la rupture à 5 cm est probablement due aux dispositifs d'étanchéité à l'entrée du four), d'après (Manau 04).

Le modèle a alors pu aider à la conception du scellement haute température en fournissant des informations qualitatives quant aux intérêts respectifs des géométries et matériaux envisagés (Rainot 05). D'autre part, une première analyse des contraintes en régime transitoire a permis de prendre conscience d'un effet qualifié de « choc chimique » en analogie avec les chocs thermiques (Rainot 05). L'étude quantitative de la phase de démarrage a alors été réalisée en affinant le modèle de conduction en volume et la loi de déformation chimique (Beugre 06). La Figure 78 illustre par exemple l'effet de la vitesse d'enrichissement de l'atmosphère en oxygène sur la contrainte maximale de traction côté oxydant pour une membrane cylindrique en LSFT. Ce travail a abouti au dépôt d'un brevet national avec extension internationale (Blond 07b) et à la publication d'un article (Blond 08).

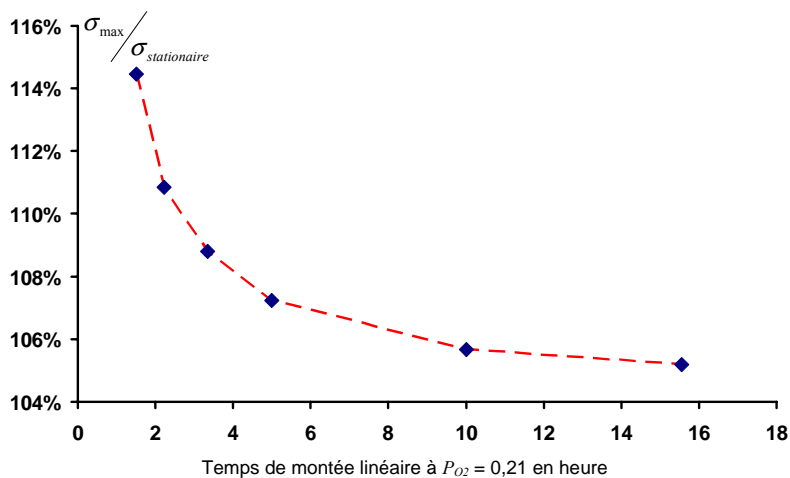
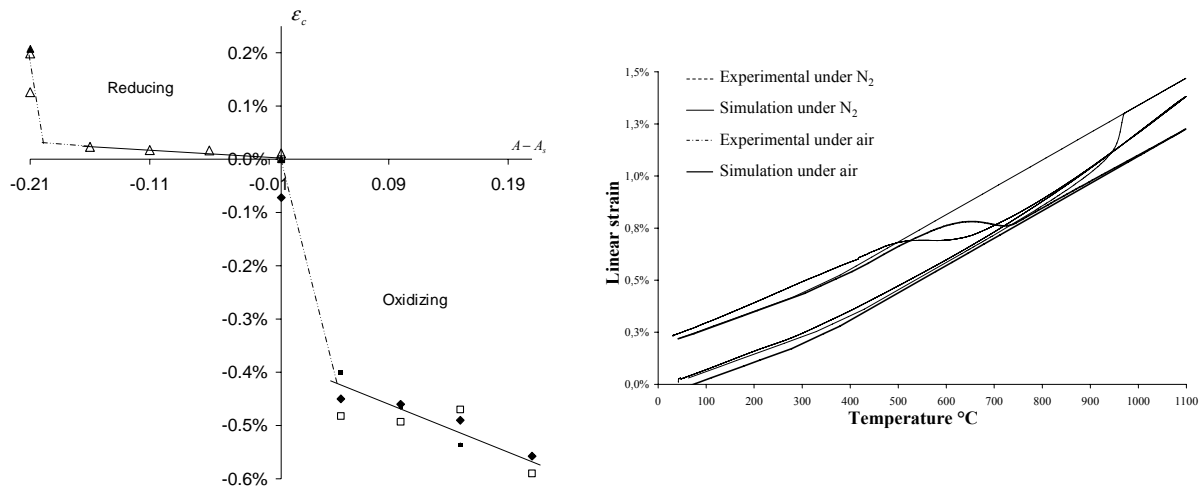


Figure 78 : contrainte maximale de traction en fonction de la vitesse d'enrichissement en oxygène à 650°C de l'atmosphère, cas du LSFT fritté sous azote (Beugre 06).

L'utilisation du modèle d'expansion chimique finalisé par (Beugre 06) a permis à O. Valentin durant son stage de master de mieux expliciter l'influence de l'atmosphère de frittage sur le comportement « apparent » de ces céramiques sous atmosphère. Il a clairement établi que la notion d'atmosphère oxydante ou réductrice n'avait de sens qu'au regard de l'activité de l'oxygène au sein de la céramique, activité résultant de l'histoire du matériau, i. e. de son atmosphère de frittage et des trajets de chargements vécus. Ce travail a fait l'objet d'un article (Valentin 09) dont les courbes de la Figure 79 sont extraites.



a) Déformation chimique par rapport à l'activité initiale (LSFT et LSFG)

b) Simulation de dilatométrie sous atmosphère avec le modèle Eq.(109) et un coefficient de dilatation thermique constant

Figure 79 : influence de l'atmosphère de frittage et du trajet de chargement (Valentin 09)

Actuellement les travaux en cours visent à intégrer la prise en compte de la déformation chimique liée à la variation de température dans le modèle macroscopique et à modéliser les échanges de surface, le tout en inscrivant le modèle complet dans le cadre thermodynamique présenté plus haut. Ce travail est au cœur de la rédaction de la thèse d'O. Valentin dont la soutenance est prévue pour la fin 2010. L'intérêt de l'inscription dans ce cadre rigoureux est de s'assurer de l'accord avec la physique de l'ensemble des équations écrites. Ainsi, il sera alors possible d'affiner les prédictions en toute sérénité et, ce faisant, d'optimiser les procédures de pilotage des installations (démarrage, arrêt), point clef de la fiabilité des membranes en service. En effet, un des apports essentiels de ces travaux est sans nul doute d'avoir démontré l'influence majeure du trajet de chargement (T , P_{O_2} , vitesse d'enrichissement, vitesse de chauffage) sur le niveau de contrainte atteint.

3.3.2.9 Conclusion sur ces travaux

Bien que ce travail de modélisation du comportement thermomécanique des oxydes sous-stœchiométriques ne soit pas fini à ce jour, il est possible d'en tirer un certain nombre d'enseignements. Tout d'abord, l'introduction claire de la chimie du problème avec l'écriture des équilibres en présence permet de mieux cerner l'influence respective de la thermique et du transport de masse sur la chimie. Cependant, l'exploitation directe des conditions d'équilibre thermochimique pour remonter à l'expression de la déformation chimique induite produit une formule non exploitable en ingénierie. En conclusion, une approche macroscopique, appuyée sur une partition judicieuse des déformations de couplages semble être la voie la plus prometteuse pour produire des modèles thermomécaniques prédictifs exploitables. Ainsi, il apparaît qu'une maîtrise du cadre thermodynamique est indispensable pour atteindre une conceptualisation correcte des problèmes couplés, mais que l'usage pointu

des outils associés, ne constitue pas nécessairement la voie la plus appropriée du point de vue des sciences pour l'ingénieur. La question du juste compromis entre la richesse physique qu'offre la démarche rigoureuse préconisée par la thermodynamique et l'empirisme qui marque l'approche macroscopique reste clairement sans réponse absolue. En cela, l'étude du comportement des conducteurs mixtes offre, par sa relative simplicité, le terrain de jeu rêvé pour la construction d'une approche mixte qui veut tirer le meilleur parti des deux méthodes.

	Transport Ionique		Déformation		
	Surface	Volume			
Manaut (2004)	P _{O2} imposé	Fick stationnaire	Partition des déformations, linéaire en température et pression partielle $\varepsilon = \alpha(T - T_0) + \beta(P_{O_2} - P_{ref})$		
Rainot (2005)		Fick transitoire	Partition des déformations, linéaire en température et non-linéaire en pression partielle $\varepsilon = \alpha(T - T_0) + \beta(P_{O_2}) (P_{O_2} - P_{ref})$		
Beugre (2006)		Wagner		Partition des déformations, non linéaire en température et loi de déformation à deux pentes en pression partielle $\varepsilon_T = \alpha(T)(T - T_0) + \varepsilon_C$ $\begin{cases} P \geq P_r & \varepsilon_C = -(\alpha \Delta P_{O_2} + \varepsilon_0) \mathbf{I} \\ P \leq P_r & \varepsilon_C = a \Delta P_{O_2} \mathbf{I} \end{cases}$	
Valentin (2007)					Partition des déformations non linéaire en température et loi de déformation logarithmique en pression partielle $\varepsilon = \varepsilon_C + \alpha(T - T_0)$
Valentin (2007-10)					$\begin{cases} \varepsilon_C = \beta \times \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right) & \text{pour } P_{O_2} \geq P_{min} \\ \varepsilon_C = \beta \times \ln\left(\frac{P_{min}}{P_{ref}}\right) = \varepsilon_C^{max} & \text{pour } P_{O_2} \leq P_{min} \end{cases}$
	Loi d'échange (en cours)		Partition des déformations, ajout de la prise en compte de la part thermique de la déformation chimique (en cours) $\varepsilon = \beta \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right) + \alpha_c \langle T - T^\times \rangle + \alpha_T (T - T_0)$		

Tableau 10 : Synthèse des évolutions du modèle macroscopique du comportement des conducteurs mixtes

3.4 Bilan de ces travaux

Le cadre général proposé au début de ce chapitre, aussi incomplet soit il, offre une base solide pour l'étude raisonnée du comportement thermomécanique couplé à la chimie de l'environnement. L'analyse du schéma de couplage permet d'éviter un certain nombre d'écueils classiques liés à la difficulté d'interprétation des données accessibles qui résultent du ou des couplages. Un exemple simple est celui des coefficients de dilatation thermique fonction de l'atmosphère ou de la température qui, le plus souvent, cachent en réalité un terme de déformation induite par un déséquilibre thermochimique initial du matériau avec l'atmosphère ambiante. De même, les mécanismes de diffusion et de réaction chimique sont souvent confondus dans la même notion de « cinétique », notamment dans le cas de la corrosion, ce qui ne facilite pas l'analyse du phénomène. En cela, le schéma de couplage permet de découpler les phénomènes pour mieux comprendre leurs interactions. Par exemple, dans le cas des oxydes sous-stœchiométriques, la non égalité des enthalpies libres de diffusion et d'équilibre des défauts explique les variations de la cinétique globale de déformation de couplage selon que la variation de stœchiométrie est initiée par la diffusion ionique ou la variation de température. Ainsi, le schéma de couplage, en aidant à faire apparaître distinctement les physiques et interactions en présence, fournit une vision plus claire des mécanismes.

La représentation du problème à laquelle permet d'accéder le schéma de couplage ne peut dépasser le stade de la compréhension descriptive si l'on ne le complète pas par une connaissance minimale du cadre général de la thermodynamique des processus irréversibles. Ce cadre permet, en introduisant une vision énergétique de la notion de couplage, de ramener le problème à une question de règle de conversion énergétique. L'écriture de l'énergie libre associée à chaque physique (ou de son complémentaire : l'entropie) fournit un guide précieux pour trouver la forme des termes de couplage. Le terme de guide est d'autant plus approprié que l'usage rigoureux de la thermodynamique ne peut pas toujours fournir un modèle directement exploitable en termes d'ingénierie. Bien souvent, nombre de données demeurent inconnues et parfois la forme même des potentiels d'état reste un mystère. Cependant, la vision globale offerte par ce cadre théorique permet d'embrasser rapidement des problèmes relativement complexes, ne serait-ce qu'en facilitant l'identification des variables d'état pertinentes. En effet, en se forçant à répondre aux questions que soulève ce cadre, le modèle s'écrit un peu lui-même car réfléchir à la définition des variables d'état pertinentes, aux lois de conservation de notre système et aux sources de dissipations possibles, c'est déjà un peu résoudre l'énigme.

Les exemples traités illustrent cette progression dans la compréhension et l'écriture des couplages. Dans le cadre de ma thèse, l'usage du schéma de couplage a permis d'accéder à une représentation très descriptive et encore relativement découplée d'un point de vue chimie-mécanique. L'apport de la thermochimie et du cadre thermodynamique est net dans le travail sur la thermomécanique des conducteurs mixtes : sans cette vision, il aurait été impossible de différencier la part thermique de la déformation chimique de la dilatation thermique elle-même, ou encore d'atteindre une représentation mathématique convenable de la diffusion ionique (loi de type Wagner ou Fick sur le potentiel chimique).

La méthodologie développée au cours de ces dernières années, une fois éprouvée au sein du projet ANR DRUIDe (exposé à la rubrique « projet de recherche », § 4.1.1), fournira la base nécessaire à la réflexion en vue du développement d'outils dédiés à l'étude des couplages, que ce soit des dispositifs expérimentaux (i.e. définition du besoin) ou numériques tel qu'un

couplage de code thermomécanique / thermochimie (i.e. définition des variables). Ce type d'outils permettra, à terme, une étude prédictive de la tenue des revêtements des réacteurs hautes températures tels que ceux envisagés pour la gazéification de la biomasse par exemple.

4 Projet de recherche

La prise de conscience collective du coût environnemental de l'énergie est à l'origine de deux grands axes de recherche : le développement de nouveaux procédés de conversion de l'énergie et l'optimisation de ceux existants. Quel que soit le champ disciplinaire concerné, une constante s'impose : l'augmentation des températures (et parfois aussi des pressions) au sein des procédés est favorable en termes de rendement.

L'augmentation des températures de réaction (électrolyse hautes températures, pyrolyse et gazéification de la biomasse, etc...) favorise les réactions de conversion mais également les phénomènes de transport au sein des garnissages des réacteurs (diffusion, imprégnation liquide ou gazeuse). Ce transport de réactifs au sein des parois entraîne un gradient de composition, résultant des effets conjugués du gradient de température et des composés en présence (isotherme de réaction / changement de phase). Cette évolution du matériau constitutif de la paroi s'accompagne d'une évolution de ses propriétés (matériau à gradient de propriétés), rendant complexe la prédiction de sa tenue en service, tant mécanique que chimique.

Le cadre méthodologique proposé dans ce manuscrit doit permettre de quantifier les effets sur les matériaux de ces conditions de fonctionnement de plus en plus extrêmes. Toutefois, si la prise en compte du couplage chimie de l'environnement – mécanique est indispensable pour ces applications, il ne faut pas pour autant négliger l'aspect purement thermomécanique de la conception d'une structure à l'échelle industrielle. Sur ce point, la méthodologie développée pour l'homogénéisation de structures réfractaires maçonnées devrait permettre de rendre compte à la fois des effets de structure et des effets de l'évolution du comportement des revêtements. Pour cela, deux voies sont envisageables :

- La prise en compte à l'échelle locale du comportement thermo-chimio-mécanique lors de l'étape de représentation et le recours à des techniques d'homogénéisation non-linéaire,
- L'exploitation des contraintes issues du modèle numérique de la structure homogénéisée comme chargement pour un calcul à l'échelle locale avec une loi de comportement intégrant le couplage avec la chimie.

La seconde voie postule clairement que les interactions avec l'environnement produisent une fluctuation des contraintes mécaniques du second ordre. Cette hypothèse est plus que discutable mais peut s'avérer pertinente dans quelques cas particuliers. La première voie ouvre un champ de possibilités beaucoup plus large mais requiert des développements nouveaux dans le domaine de l'homogénéisation non-linéaire, ainsi que l'écriture de lois de comportement chimio-mécaniques de complexité « acceptable ». L'objectif à long terme est de favoriser le développement de cette voie en travaillant de front sur deux thématiques :

- Le calcul de structure par homogénéisation non-linéaire et sous structuration,
- L'écriture de lois de comportement couplées thermo-chimio-mécanique adaptées pour l'étape d'homogénéisation.

Les différents programmes de recherche prévus à court terme (i.e. 3 ans) s'organisent donc autour de ces deux grands axes.

4.1 Développement de lois de comportement couplées thermo-chimio-mécanique

Ce travail s'inscrit dans le prolongement de la réflexion sur la modélisation du comportement mécanique en interaction avec l'environnement. Si les applications supports des développements à venir sont très différentes, la problématique conceptuelle est strictement identique. Les travaux futurs bénéficieront donc de la méthodologie d'écriture des couplages acquise lors des travaux précédents (§ 3.1). Cela permet d'envisager d'aller plus loin dans la représentation des physiques en présence, notamment dans la prise en compte de la chimie du milieu. Ainsi, l'objectif à moyen terme est de valider notre méthodologie d'intégration de la thermochimie dans la thermomécanique. Pour cela, les applications choisies ont en commun une prédominance de la thermochimie dans le comportement thermo-chimio-mécanique du matériau.

4.1.1 Modélisation de la dégradation des revêtements d'Unités de Valorisation Energétique des Ordures Ménagères

L'étude de la Dégradation des Réfractaires Utilisés en Incinération des Déchets est l'objet du programme ANR DRUIDe qui réunit quatre industriels (Véolia, CNIM, Saint-Gobain CREE, Caldéry) et cinq universitaires (GEMH Limoges, CROMeP Albi, LMT Cachan, CEMHTI, Institut PRISME). L'institut PRISME travaille sur le développement d'un modèle thermomécanique couplé à la chimie, en étroite collaboration avec le LMT-Cachan (Nicolas Schmitt) et le CEMHTI (Jacques Poirier et Pascal Prigent). Démarré en 2007, ce programme s'achèvera en 2011. Le programme a commencé par la caractérisation thermomécanique des matériaux sous différentes conditions avec les thèses d'Ouziyine Bahloul (Bahloul 09) à Limoges et de Claire Michel (soutenance prévue avant décembre 2010) à Albi. En parallèle, la corrosion est étudiée dans le cadre de la thèse de Pascal Prigent (soutenance prévue avant décembre 2010) au CEMHTI. Enfin, le travail sur le couplage chimie-mécanique a démarré en décembre 2009 dans le cadre du post-doctorat de Tarek Merzouki et doit se finir en juin 2011. Cette organisation en décalé n'est pas liée au hasard, il était nécessaire d'attendre un état d'avancement suffisant des travaux de caractérisation (mécanique et corrosion) pour démarrer l'étude des couplages.

Le principe des Unités de Valorisation Energétique des Ordures Ménagères repose sur la récupération de la chaleur produite lors de la combustion des déchets ménagers à une température de flamme adiabatique de 1200°C. L'énergie produite est récupérée sous forme de vapeur d'eau sous pression (pression de vapeur saturante à environ 250°C), le plus souvent exploitée pour entraîner une turbine. Comme présenté au paragraphe 3.1 sur la Figure 44, l'intérieur des chambres de combustion est revêtu de réfractaires en contact direct avec les tubes métalliques renfermant le fluide caloporteur. Ces réfractaires ont pour fonction de protéger les tubes de l'agressivité chimique des fumées et d'assurer le transfert de la chaleur depuis la chambre de combustion vers les tubes.

La Figure 80 présente l'état typique d'une paroi revêtu de tuiles à base de SiC liaison oxyde (design J90) après réfection. La rangée du haut présente un revêtement neuf posé en remplacement des tuiles cassées ou disparues et les deux rangées du bas sont mécaniquement intègres et donc laissées en l'état. Le gonflement des tuiles usagées est clairement visible, de même que leur bombement, ainsi que la disparition du joint de dilatation initialement présent entre les tuiles (coulis blanc sur la rangée du haut). Ce gonflement est le fruit de l'action combinée du chargement thermique, de la corrosion par les fumées de combustion et

probablement du fluage de la phase liante (corrodée) à haute température. A terme, la rupture de l'accroche entraîne la chute des tuiles.



Figure 80 : Paroi d'UVEOM après réparation (tuiles SiC liaison oxyde)

Dans le programme DRUIDe, différents revêtements sont étudiés : des façonnées SiC à liaisons oxyde ou nitrure. L'objectif du travail n'est donc pas la production d'un modèle fin pour chacun des matériaux, mais plutôt la mise en place d'un modèle permettant de mieux appréhender l'effet de la différence de liaison et de design (façonné/non façonné) sur la tenue en service.

4.1.1.1 Schéma de couplage

Le schéma de couplage adopté pour cette étude est présenté Figure 81. Il se différencie des précédents par l'existence d'un couplage chimie – transport (3b) jusqu'alors négligé. D'autre part, le niveau de complexité est ici nettement supérieur aux cas étudiés jusqu'alors. En effet, le classique gradient thermique dans l'épaisseur est doublé d'un gradient thermique vertical à l'échelle de la chambre de combustion. De plus, la très grande variété des produits incinérés génère une richesse chimique sans commune mesure avec les cas précédemment évoqués où la maîtrise du process assurait une connaissance précise de l'environnement chimique. Dans ces conditions, le schéma de couplage remplit pleinement son rôle de support de discussion / réflexion pour analyser l'origine des dégradations et définir les hypothèses de travail pour la modélisation.

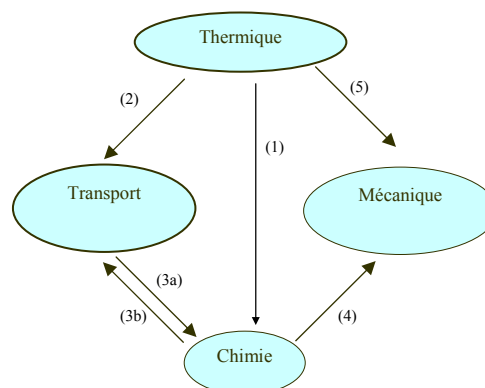


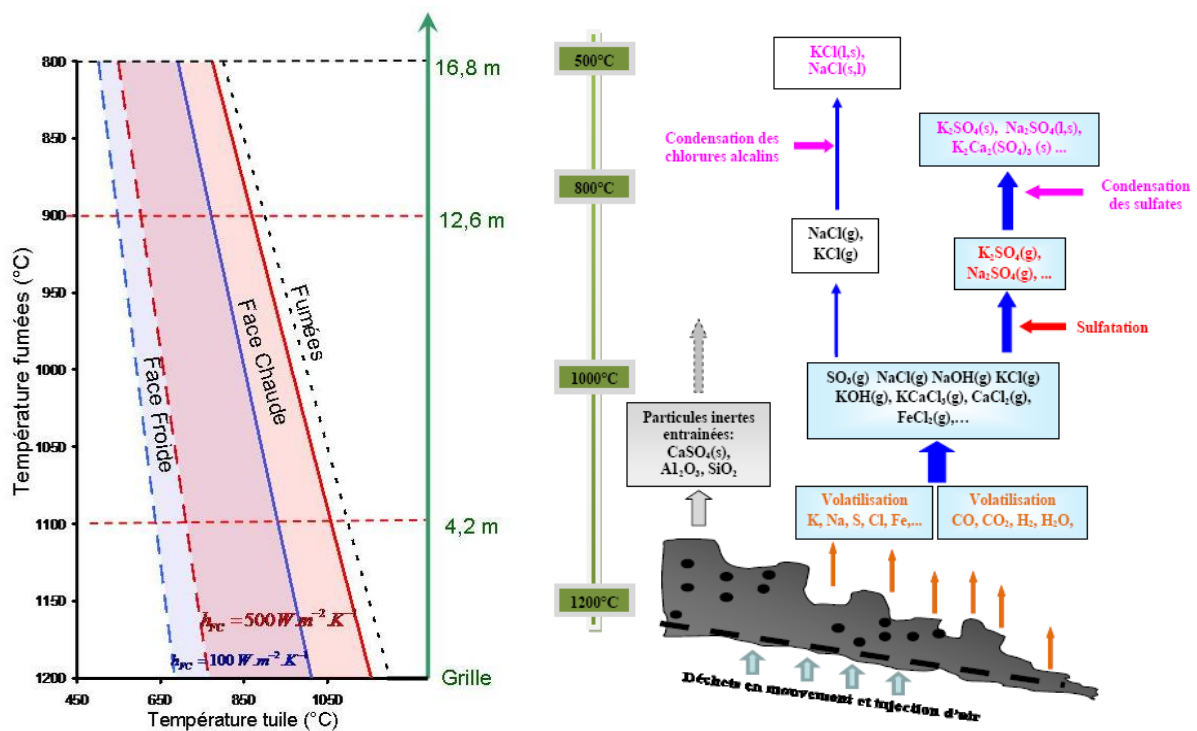
Figure 81 : Schéma de couplage pour l'étude de la dégradation des réfractaires utilisés dans les UVEOM

Couplage (1) Thermique → Chimie

La composition des fumées et des dépôts tout au long de la paroi est directement pilotée par la thermique de la chambre de combustion. Ce couplage fort, tant au sein des fumées que du revêtement, est du ressort de la thermochimie, objet de la thèse de P. Prigent. Ce dernier, en combinant des simulations thermochimiques avec FactSage, des observations et des analyses de prélèvements sur site et d'échantillons corrodés en laboratoire a mis en évidence le rôle essentiel, dans la corrosion, des différentes isothermes de condensation (Prigent 09).

La Figure 82a présente une vision synthétique de la répartition des températures moyennes en service. Il y a au sein des fumées un gradient thermique vertical allant de 1200°C au niveau de la flamme en bas (altitude 0 sur la grille) à 800°C en haut de la chambre (~17 m). Le refroidissement du revêtement lié à la convection forcée au niveau du fluide caloporteur entraîne un gradient thermique dans l'épaisseur allant de 900°C en face chaude (en bas) à 700°C en face froide (en bas également) dans le cas de tuiles posées. La Figure 82b présente schématiquement l'évolution de la composition des fumées en fonction de la température et donc de la hauteur dans la chambre de combustion (Prigent 09). Face à la multiplicité des composés en présence et à la complexité induite par le double gradient thermique (vertical et dans l'épaisseur) il a été décidé de restreindre l'étude à la zone présentant le plus fort taux de dégradation, soit la zone allant de 4 à 7m.

Considérant la composition des fumées en présence pour une hauteur donnée, il est alors possible d'identifier les phases produites au contact du réfractaire pour chaque isotherme. Ce travail, complété par une analyse dans la veine de celle présentée au § 3.3.1, donne alors accès aux réactions susceptibles de s'être produites en service. Selon P. Prigent, la condensation de certains éléments (Na, K, Cl, Ca) au sein de la porosité du réfractaire serait à l'origine d'une corrosion en phase liquide des revêtements à base de SiC (Prigent 09).



a) Températures en fonction de la hauteur

b) Evolution de la composition des fumées avec la hauteur, d'après (Prigent 09)

Figure 82 : représentation schématique des conditions thermiques et environnementales dans une chambre de combustion d'UVEOM

Couplage (3b) Chimie → Transport

En plus de l'effet « classique » de gradient de composition dans l'épaisseur du revêtement généré par le couplage Transport de masse – Chimie (3a), il y a ici une évolution des propriétés de transport avec la chimie. En effet, si l'on considère la réaction simple d'oxydation du SiC :



Alors, le SiO gazeux produit peut, soit se recomposer directement avec l'oxygène en SiO₂ (on parle alors d'oxydation passive car la couche de SiO₂ solide se forme autour de la source de SiO, à savoir le grain de SiC ce qui limite l'oxydation), soit se recomposer avec d'autres composés, produisant ainsi des précipités dans la matrice ou dans la porosité. On parle alors d'oxydation active. On distingue classiquement les deux par la pression partielle d'oxygène et la température : oxydation active à basse P_{O₂} et basse température (pas de possibilité d'oxyder le SiO gazeux), oxydation passive aux hautes pressions partielles et températures (Vaughn 90).

Une des clefs de la tenue à la corrosion des réfractaires à base de SiC est bien évidemment la composition de la phase liante. Par exemple, d'après (Tonnesen 09), l'absence d'oxyde dans la phase liante atténue l'oxydation du SiC, d'où l'existence des SiC à liaison nitrure. Les travaux de thèse de P. Prigent sur les tuiles SiC à liaison oxyde plaident pour une oxydation de type active à basse température, en désaccord avec la littérature classique sur le sujet. En effet, il semble que le SiO gazeux produit lors de la réaction (116) se combine avec des éléments autres que l'oxygène (Ca, Na, K) pour former des phases secondaires tels que wollastonite (CaSiO₃), microlite (KAlSiO₈),... Ces phases secondaires se formant dans la porosité de la matrice, le SiO ainsi « consommé » ne participe pas à la constitution d'une couche de silice dense autour du grain de SiC. Ainsi, la présence d'alcalins et de sels rendrait possible l'oxydation active du SiC à basse température (env. 750°C) en offrant la possibilité de réactions SiO / alcalin et sels moins coûteuse énergétiquement que l'oxydation du SiC.

La consommation d'oxygène liée à l'oxydation du SiC entraîne une baisse de la pression partielle d'oxygène au sein de la porosité, ce qui génère une diffusion de l'oxygène de type Fick depuis la face chaude en contact avec les fumées vers l'intérieur du revêtement. Ce transport, qui se fait au sein du gaz qui remplit la porosité, est rapidement ralenti par l'obstruction progressive de la porosité par les phases secondaires, liquides ou solides, issues des réactions SiO_g / alcalins et sels. La diminution de l'apport en oxygène, qui résulte de l'obstruction de la porosité, génère une oxydation moindre au cœur du revêtement. Cela peut expliquer la forme abrupte des profils de composition obtenus sur des prélèvements sur site, comme présenté sur la Figure 83. Cependant, les isothermes de condensation influent également sur les profils de compositions. Par conséquent, le rôle de chacun des mécanismes devra être quantifié.

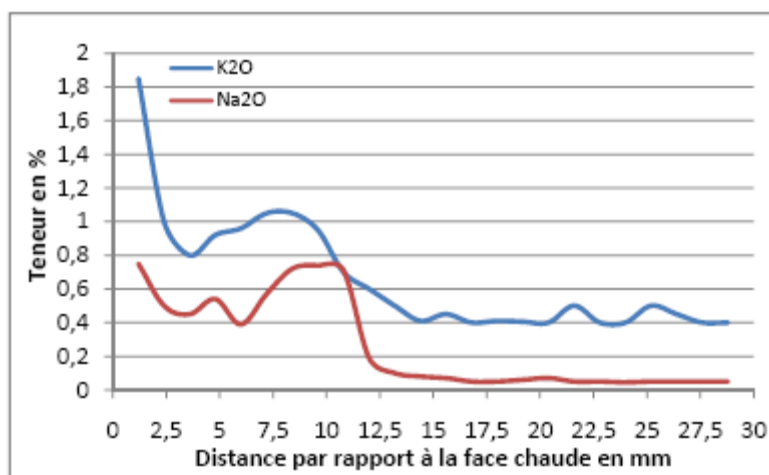


Figure 83 : profil de composition d'une tuile SiC à liaison oxyde prélevée en partie basse du four ($T_{\text{fumée}} \sim 1000^{\circ}\text{C}$), d'après (Prigent 09)

Ainsi, le couplage Chimie – Transport est relativement simple dans sa forme (i.e. diminution de la perméabilité au gaz) mais demeure néanmoins complexe dans ses origines. En effet, l'enchaînement exact des réactions à l'origine des composés obstruant la porosité demeure inconnu.

Couplage (4) Chimie → Mécanique

Ce couplage est à l'origine d'une évolution du comportement mécanique qui passe d'élastique endommageable à viscoplastique par suite de l'évolution de la composition de la phase liante (Baloul 09). De plus, une déformation de couplage est également présente, couramment désignée sous le vocable de gonflement induit par la corrosion. Ce dernier point est sans conteste le moins avancé, tant en termes de compréhension que de modélisation. En effet, la source du gonflement n'est pas encore clarifiée. Deux pistes fortes sont évoquées : oxydation du SiC ou croissance de phases secondaires (wollastonite et autres). La première piste est sans doute la plus éloignée de la réalité, mais elle est la mieux documentée.

4.1.1.2 Hypothèses de travail retenues pour la modélisation

Pour initier la démarche de modélisation du comportement thermo-chimio-mécanique du revêtement réfractaire, il a été choisi de considérer l'oxydation active du SiC, comme décrite par l'équation (116). Le rôle des alcalins sera intégré ultérieurement, par exemple en introduisant un effet de la concentration en alcalin sur la cinétique d'oxydation du SiC, ainsi qu'une réaction entre le SiO gazeux produit et les alcalins provoquant la formation d'une phase secondaire Alcalin/Silice. Le modèle numérique, actuellement en cours de développement, est organisé en quatre grandes étapes décrites ci-après.

Première étape : simulation thermique.

Dans un premier temps, l'équation de la chaleur est découplée du reste du problème. Les effets introduits par l'oxydation tels que la variation d'enthalpie liée à la réaction, les modifications éventuelles des caractéristiques thermiques, ainsi que l'énergie transportée par la diffusion des gaz, sont négligés car du second ordre et nécessitant une caractérisation expérimentale trop fine en l'état actuel d'avancement du projet.

Seconde étape : simulation du transport réactif

Dans cette seconde étape, la simulation du transport réactif d'espèces chimiques est réalisée en prenant en compte les gradients thermiques issus de la première étape. Dans cette version initiale du modèle, seul le transport d'oxygène gazeux par diffusion au sein du fluide contenu dans la porosité est considéré, en lien avec la réaction d'oxydation active du SiC. Le transport convectif est négligé. Ultérieurement le transport des alcalins, et la (ou les) réaction(s) associée(s) pourra(ont) être ajoutée(s).

Pour des questions pratiques d'écriture des conditions aux limites, il a été choisi de réécrire l'équation de conservation de l'oxygène (c.f. §3.1.2, équation (37)) en fonction de la pression partielle d'oxygène. Le passage du titre massique à la pression partielle est aisé si l'on considère une pression totale constante dans la porosité ce qui, en première approximation, est tout à fait raisonnable. L'équation de conservation de l'oxygène s'écrit alors :

$$\dot{P}_{O_2} = -\text{div}J_{O_2} + r_{O_2} \quad (117)$$

où le flux d'oxygène J_{O_2} est dû à la diffusion de Fick au sein du gaz contenu dans la porosité ouverte du réfractaire, soit :

$$J_{O_2} = -De^{-Q/RT} \text{grad}(P_{O_2}) \quad (118)$$

où D est le coefficient de diffusion, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. Comme exposé précédemment (§3.1.2) le terme puits r_{O_2} est fonction de l'avancement de la réaction d'oxydation (116). L'hypothèse d'une loi phénoménologique linéaire (Prigogine 68), comme évoqué au § 3.1.2.6.2, permet de postuler une loi cinétique simple :

$$r_{O_2} = -kP_{O_2} \left(1 - e^{-A/RT}\right) \quad (119)$$

avec k la constante de cinétique d'oxydation active du SiC. L'expression (54) de l'affinité permet d'exprimer l'avancement en fonction de la constante d'équilibre de la réaction :

$$r_{O_2} = -kP_{O_2} \left(1 - \frac{K}{K_{eq}}\right) \quad (120)$$

où la constante d'équilibre est classiquement définie par la relation de Gibbs (53) et la constante K est définie par :

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (121)$$

Le report de l'équation (120) dans (117) et la prise en compte des définitions associées aux différents termes permet d'écrire l'équation différentielle qui régit le transport réactif (eq. (116)) de l'oxygène dans le réfractaire :

$$\dot{P}_{O_2} = \text{div} \left(De^{-Q/RT} \text{grad}P_{O_2} \right) - k \left(P_{O_2} - \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{P_t - P_{O_2}}{2} \right)^2 \right) \quad (122)$$

Pour anticiper la prise en compte de l'obstruction de la porosité par les composés siliceux produits (réaction SiO / alcalins), le coefficient de diffusion est postulé comme étant une fonction linéaire de l'avancement de l'oxydation :

$$D = D_0 \left\langle 1 - \frac{\beta_1 \xi}{\phi_0} \right\rangle \quad (123)$$

Où D_0 est le coefficient de diffusion dans l'état initial avant corrosion, ϕ_0 la porosité initiale, ξ l'avancement de l'oxydation calculé par intégration en temps de l'opposé du terme puits (119) et β_1 un coefficient reliant le pourcentage volumique occupé par les phases siliceuses à l'avancement de la réaction.

Troisième étape : simulation thermomécanique

La simulation thermomécanique exploite le champ de température obtenu lors de la première étape (thermique découplée), ainsi que le champ d'avancement résultant de la résolution de l'équation (122). L'ajout de conditions aux limites mécaniques adéquates permet alors, moyennant la connaissance de la loi de comportement mécanique, la résolution du problème complet.

La question de la loi de comportement mécanique, c'est-à-dire de la loi d'état reliant contrainte, déformation, température et avancement, est centrale. Il est délicat, pour ne pas dire déraisonnable, de commencer par une loi trop complexe. Dans un esprit de lancement du projet, il a été décidé de postuler une loi de comportement mécanique isotrope, élastique et linéaire. Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus par C. Michel à Albi et du travail de E. De Bilbao à Orléans (De Bilbao 10), la loi de comportement évoluera prochainement vers un modèle de type Drucker-Prager avec Cap. Cette évolution a été anticipée par le choix d'une modélisation macroscopique de la déformation chimique reposant sur une décomposition additive de la déformation totale. Ainsi, il est aisé de faire évoluer la partie mécanique de la loi de comportement (i.e. lien entre déformation élastique, plastique et contrainte mécanique) indépendamment du terme de couplage avec la chimie, reporté dans la définition de la déformation induite par la réaction. Ici, l'expression de la déformation chimique proposée est :

$$\varepsilon_c = \beta_2 \xi + \frac{1}{3} \langle \beta_3 \xi - \phi \rangle \quad (124)$$

Le premier terme représente la variation de volume du squelette solide (i.e., réduction de la taille des grains de SiC). Le coefficient β_2 relie donc cette variation de volume à l'avancement de la réaction. Le second terme reproduit la croissance des phases siliceuses au sein de la porosité. Cette croissance ne crée pas de déformation supplémentaire du squelette tant que la porosité n'est pas occluse. Le coefficient β_3 relie le volume moyen occupé par la nouvelle phase à l'avancement de la réaction et le paramètre ϕ représente le volume moyen d'un pore.

Cette première représentation, si elle semble correcte pour la partie concernant le squelette, est beaucoup plus discutable pour ce qui est de l'effet de la croissance des phases dans la porosité. En effet, c'est l'équilibre de la pression entre la paroi du pore (i.e. squelette solide) et la nouvelle phase qui régira la déformation du pore et non la croissance « sous pression nulle » comme sous-jacent dans l'expression (124). En cela, la prise en compte d'une contrainte d'origine chimique comme présentée dans le § 3.1.2, équation (71) est évidemment plus adaptée. Les travaux de Coussy sur la cristallisation dans les pores (Coussy 06) confortent très clairement cette approche. L'écriture en déformation proposée ici n'est acceptable qu'en première approche, son intérêt résidant dans sa simplicité d'implémentation

numérique. De fait, cette simplification devrait permettre d'obtenir un premier modèle thermo-chimio-mécanique de l'oxydation des tuiles d'UVEOM dans un délai raisonnable (stage postdoctoral de Tarek Merzouki, durée prévue de 18 mois). Il est prévu, à moyen terme, de modifier le modèle de comportement proposé pour tendre vers une représentation plus proche de la réalité de l'origine des déformations permanentes observées sur site.

4.1.2 Modélisation de la cokéfaction du charbon

Ce travail s'inscrit dans le programme européen « generation of Swelling PPressure In a coke oven, Transmission on oven walls and COnsequences on wall degradation » (SPRITCO) qui réunit trois industriels (Arcelor-Mittal, le Centre de Pyrolyse de Marienau et l'Institute for Chemical Processing of Coal (Poland)) et trois laboratoires universitaires (Instituto Nacional del Carbon (Spain), University of Nottingham (GB), Institut PRISME). Ce programme doit démarrer en juillet 2010 pour finir en décembre 2013 et a pour objectif d'améliorer la durée de vie des cokeries par une meilleure définition des conditions limites d'exploitation. La modélisation de la cokéfaction du charbon sera réalisée dans le cadre d'une thèse au sein de l'Institut PRISME, dans la période octobre 2010 – Octobre 2013.

La cokéfaction consiste à éliminer du charbon les matières volatiles par distillation à l'abri de l'air et à pression atmosphérique. Tous les charbons ne sont pas cokéfiant, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas les caractéristiques nécessaires pour être transformés en coke de qualité. Les charbons dits cokéfiant ont la propriété de passer par un état plastique lorsqu'on les chauffe et sont connus sous l'appellation de charbons bitumineux. Seuls quelques charbons peuvent être enfournés seuls. En général le coke est fabriqué à partir d'un mélange de charbons. La « pâte à coke » est finalement obtenue par broyage pour atteindre une granulométrie de 70 à 80% de passant au tamis de 2 mm.

La pâte à coke est enfournée à température ambiante dans le four chaud. Lorsque la température au bord de la charge atteint 100°C, l'humidité contenue dans le charbon s'évapore, et se recondense partiellement dans la zone froide située au centre de la charge jusqu'à ce que toute la pâte à coke atteigne 100°C. L'élévation de température se poursuit alors essentiellement par conduction, mais aussi par convection des différents gaz produits par la distillation du charbon puis par rayonnement entre les grains de charbon (Griffay 88).

A une température d'environ 350-400°C, les grains se ramollissent, puis forment une masse pâteuse dont la viscosité diminue, devient minimale vers 450-480°C puis augmente jusqu'à resolidification définitive (vers 500°C). Cette phase s'accompagne d'un dégagement gazeux des matières volatiles primaires qui sont principalement composées des goudrons contenus dans le charbon. A une température voisine de 500°C et selon la qualité des charbons, la phase plastique se resolidifie pour donner un semi-coke cohérent et poreux. Au fur et à mesure de l'élévation de température, le semi-coke subit deux types de transformation : d'une part un dégagement des matières volatiles secondaires, d'autre part une contraction volumique qui rend la charge plus dure et moins poreuse. La cuisson est finie lorsque la quasi-totalité des matières volatiles du semi-coke est éliminée. Il faut pour cela que le point le moins chaud de la charge, situé au centre du four, ait atteint une température d'environ 1000°C.

Les différentes étapes de la formation du coke, et leur répartition dans la charge au sein du four, sont schématiquement illustrées sur la Figure 84. La courbe bleue représente le gradient de température dans la charge avant que la cuisson ne soit complète. La progression de la zone plastique ainsi que du semi-coke et du coke se fait de l'extérieur vers l'intérieur de la

charge. La contraction volumique du charbon lors de la cokéfaction se traduit par l'apparition d'une fissure centrale et d'un espace de quelques millimètres entre les parois du four et le coke. La présence des fissures s'explique par la combinaison du gradient thermique évoluant selon la largeur du four et la variation du coefficient de contraction du semi-coke fonction de la température, ce qui provoque des tensions internes dans la charge.

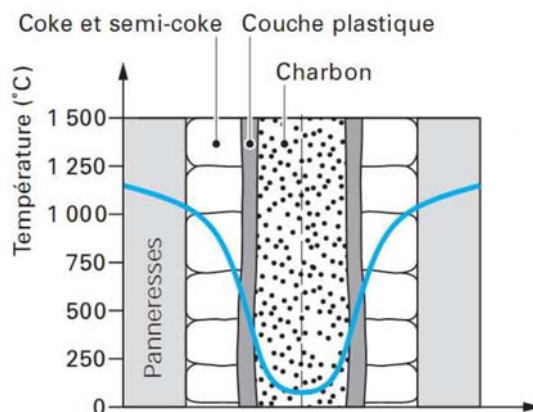


Figure 84 : répartition des couches de coke, semi-coke et plastique lors de la cokéfaction, d'après (Isler 08)

A la sortie du four, trois sortes de produits sont recueillies : le coke solide, les produits condensables (eau, goudron,...) et les gaz non condensables (gaz de cokerie). Ainsi en fin de cokéfaction, pour 1280 kg de charbon et 110 kg d'humidité enfournés on obtient typiquement 205 kg de gaz de cokerie, 1000 kg de coke, 147 kg d'eau et 38 kg de goudron.

L'objectif scientifique du projet est l'écriture d'un modèle couplé thermique-chimique-mécanique permettant de reproduire les différents changements de phase successifs du charbon, les évolutions de comportement (phase plastique) et les fluctuations volumiques associées. Pour atteindre cet objectif, l'Institut PRISME exploitera l'expertise thermochimique sur la pyrolyse du charbon du Centre de Pyrolyse de Marienau et de l'« Institute for Chemical Processing of Coal ». Les nombreux travaux réalisés par ces partenaires fournissent la base de données indispensable, ainsi que les connaissances spécifiques utiles. De plus, leurs installations expérimentales permettront la réalisation des essais nécessaires à la validation du modèle.

Du point de vue industriel, le modèle obtenu doit permettre de mieux comprendre le mécanisme de génération de la poussée du charbon, d'identifier les paramètres clefs, de quantifier leur influence et, enfin, de quantifier la poussée elle-même. Ce dernier point se fera en lien avec une autre des tâches du programme qui incombe à l'Institut PRISME : le calcul thermomécanique du piedroit (cf § 4.2.2).

4.1.3 Définition d'un conducteur mixte à gradient de propriétés

Ce projet, qui pourrait démarrer en septembre 2011, doit faire l'objet d'un dépôt de demande de financement auprès de l'ADEME courant septembre 2010. Ce programme sera une extension des travaux sur les conducteurs mixtes (voir § 3.3.2) et rassemblera les principaux acteurs du précédent programme : le SPCTS de Limoges, l'Institut PRISME et l'Air Liquide. Ce programme devrait comporter deux thèses : une orientée modélisation à l'Institut PRISME et l'autre orientée élaboration et caractérisation au SPCTS.

La recherche dans le domaine des oxydes conducteurs mixtes est intense et donne lieu à nombre d'applications différentes tels que : électrode de SOFC, réacteur de production de gaz de synthèse, oxycombustion, ... Toutes les applications nécessitant une source d'oxygène ou une conduction ionique et électronique élevée sont concernées. Bien que le développement de nouvelles compositions soit, de loin, le thème le plus développé dans ce domaine, la question de la fiabilité en service prend peu à peu de l'importance. En effet, le passage à l'échelle industrielle requiert une garantie de tenue mécanique qui n'a fait l'objet que de peu de travaux à ce jour. Dans ce contexte, P.M Geffroy, T. Chartier (SPCTS Limoges), N. Richet (Air Liquide) et moi-même travaillons au dépôt d'un projet de programme auprès de l'ADEME dont le but est l'élaboration d'indicateurs de fiabilité intégrant le compromis performance (en flux d'oxygène) / tenue mécanique. Il sera alors possible de concevoir un matériau à gradient de stœchiométrie qui réponde au critère d'optimisation des indicateurs. Ce matériau à gradient de propriété sera synthétisé puis caractérisé pour valider l'intérêt de la démarche et la pertinence des prévisions.

Les points clefs pour le développement de membranes céramiques à conduction mixte sont :

- Une bonne connaissance des mécanismes de transport d'oxygène dans le matériau pour les optimiser,
- La maîtrise du lien entre flux d'oxygène et contraintes mécaniques dans la membrane pour assurer la fiabilité en service,
- Le développement d'un savoir faire en terme de synthèse de matériaux à architectures maîtrisées (i.e. matériaux à gradient de propriétés pour l'optimisation des performances en service),
- La maîtrise de la stabilité chimique des matériaux sous les conditions d'utilisation.

Ce projet mettra donc l'accent plus particulièrement sur les aspects fondamentaux comme la compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène dans les oxydes, l'influence de la formulation de l'oxyde sur sa stabilité chimique ou encore le lien entre diffusion ionique, défauts (à l'échelle de la maille) et tenue mécanique. Ces points répondent aux principaux verrous technologiques liés au développement de membranes céramiques séparatrices de gaz pour la production de nouvelles sources d'énergie. Les recherches menées dans ce projet pourraient ainsi avoir des retombées scientifiques quant à la compréhension des mécanismes qui sous-tendent la fiabilité des membranes séparatrices de gaz ainsi que des retombées technologiques quant à la formulation de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pilotés par les caractéristiques de l'application visée (i.e. gradient de potentiel, atmosphères et températures).

4.2 Calcul de structures

Ce second volet du projet de recherche s'inscrit dans la continuité des travaux initiés par P. Boisse et A. Gasser sur l'homogénéisation des maçonneries. Cependant, l'objectif poursuivi à terme ne sera pas focalisé sur l'amélioration de la prise en compte des discontinuités mécaniques locales (i.e. joints de maçonnerie, de dilatation, contact inter-couche, etc...) dans le modèle de comportement macroscopique global, thème cher à A. Gasser. Ici, le travail portera plus particulièrement sur la prise en compte des couplages multi-physiques à l'échelle de la structure. Pour cela, les techniques d'homogénéisation seront exploitées, voire étendues. Il n'est pas exclu, à plus long terme, de tendre vers des développements numériques de type couplage de code éléments finis / thermochimie.

4.2.1 Homogénéisation et sous-structuration

Ce travail, qui fera l'objet d'une thèse démarrant au 1^{er} octobre 2010, s'inscrit dans le programme européen « Generation of swelling pressure in a coke oven, transmission on oven walls and consequences on wall degradation » (SPRITCO). Le sujet de cette thèse est dans le prolongement direct de celui de M. Landreau (Landreau 09) sur la modélisation d'un piédroit de cokerie (cf. § 2.3.3).

Comme déjà évoqué au § 4.1.2, l'objectif du programme SPRITCO est l'amélioration de la durée de vie des cokeries par l'optimisation des conditions d'exploitation. Ce programme fait suite au programme européen COOL dans le cadre duquel M. Landreau a construit un modèle numérique d'un piédroit de cokerie (§ 2.3.3). Ce modèle permet de localiser les zones critiques et d'estimer le trajet de fissuration. Cependant, l'approche développée reposant sur la définition d'un modèle de comportement par homogénéisation, l'information locale est moyennée. De plus, l'hypothèse d'un comportement strictement élastique du mortier n'est pas pleinement satisfaisante. Enfin, la tenue de l'interface brique / mortier implémentée dans le modèle n'a pas été mesurée expérimentalement à la température de service mais à l'ambiante. L'ensemble de ces points sera solutionné dans cette nouvelle thèse.

Afin d'améliorer la prévision du trajet de fissuration à l'échelle locale, une méthodologie de sous-structuration sera développée et implémentée dans le code de calcul par éléments finis Abaqus. L'idée générale, relativement classique, est d'exploiter le champ de contrainte issu du calcul macroscopique comme chargement à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif. A cette échelle, la description géométrique peut être plus fine. De même, le critère d'endommagement peut être complété à l'échelle locale. Ainsi, le résultat obtenu à l'échelle de la structure avec le modèle de comportement homogénéisé de la maçonnerie sera utilisé pour nourrir une approche micro-détaillée à l'échelle locale. Pour des raisons évidentes d'efficacité en termes de temps de calcul, cette re-localisation ne sera réalisée que dans les zones identifiées comme critiques au vu du chemin macroscopique de fissuration obtenu avec le modèle de (Landreau 09).

En vue d'améliorer le caractère quantitatif du modèle, le comportement du mortier sera affiné. Tout d'abord, la poursuite des travaux expérimentaux initiés dans la thèse de J. Brûlin (§ 2.3.4) sur les mortiers hautes températures permettra de quantifier la tenue réelle de l'interface brique / mortier. De plus, l'exploitation d'essais de type compression sur sandwich brique / mortier permettra l'identification d'un comportement de type compactant pour le mortier. Ce comportement sera alors pris en compte lors de l'étape d'homogénéisation par un recours aux méthodes de linéarisation en homogénéisation non-linéaire (voir (Rekik 06)).

En plus de poursuivre le développement des compétences en termes d'essais mécaniques hautes températures à l'Institut PRISME, cette thèse doit aboutir à la maîtrise des calculs de structures multi-échelles par homogénéisation puis sous-structuration, technique indispensable pour envisager, à terme, la réalisation de simulations multi-physiques sur de grandes structures.

4.2.2 Couplage multi-physique / structure

Il semble naturel, à moyen terme, de réaliser le mariage tant attendu entre les axes développés jusqu'alors, à savoir le calcul de grandes structures et le développement de modèles de comportement couplés thermique – mécanique – chimie. En cela, la problématique du programme SPRITCO permet de traiter un premier cas intéressant.

Comme déjà présenté au chapitre § 2.3.3 la poussée exercée par le charbon sur les piédroits de cokerie lors de la pyrolyse est à la fois le chargement le plus critique pour la tenue du four et le plus difficile à évaluer. En effet, cette pression résulte de la combinaison des changements de phases successifs de la charge de charbon sous gradient thermique et de l'espace disponible au sein du four. Si le premier point est relativement bien documenté en termes d'essai de laboratoire, le second n'est jamais pris en compte ou, plus exactement, le déplacement des parois est négligé. A ce jour, la poussée maximale est évaluée en considérant des parois fixes, puis la tenue des parois est évaluée en considérant une répartition de pression linéaire partant de la valeur maximale en bas du piédroit pour atteindre zéro en haut.

L'objectif final de la modélisation de la cokéfaction du charbon (§ 4.1.2) et de la construction d'un modèle numérique robuste du piédroit (§ 4.2.1) est de construire un modèle numérique complet d'un four à coke, intégrant le comportement du piédroit et du charbon. Un tel modèle permettra alors d'accéder à la répartition de la pression du coke sur le piédroit lors de la pyrolyse. Evidemment, la définition du contact piédroit / charbon restera un point délicat qui, pour cette première tentative, sera traité aussi simplement que possible.

Il est raisonnable de penser que ce premier modèle d'un four à coke complet ne fournira pas de suite une valeur quantitative juste de la poussée du coke. Quoiqu'il en soit, l'outil obtenu permettra sans doute une réflexion nouvelle sur une conception ancienne qui, sans raison bien connue, n'a pas évolué depuis très longtemps. D'autre part, cela constituera un pas de plus vers la prise en compte des effets de la thermochimie dans les simulations thermomécaniques de grandes structures.

5 Bibliographie

- (Abaqus 07) *Abaqus standard reference manuals*, version 6.7, Simulia, Providence, RI, USA, 2007
- (Abdou 06) L. Abdou *et. al*, *Experimental investigations of the joint-mortar behaviour*, Mechanics Research Communications, vol 33, n° 3, pp. 370-384, 2006
- (Alfano 06) G. Alfano and E. Sacco, *Combining interface damage and friction in a cohesive-zone model*, International Journal for Numerical Methods in Engineering, vol. 68, pp. 542-582, 2006
- (Andrieux 99) C. Mamdy-Andrieux, *Analyse et simulation des contraintes d'origine thermique sur des structures réfractaires de centrales LFC*, Thèse de l'Université d'Orléans (France), 1999
- (Anthoine 95) A. Anthoine, *Derivation of the in-plane elastic characterisation of masonry through homogenization theory*, Int. J. Solid Structures, vol 32, n°2, pp. 137-163, 1995
- (Atkinson 00) A. Atkinson and T. M. G. M Ramos, *Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes*, Solid State Ionics, vol. 129, pp. 259-269, 2000
- (Badwal 01) S. Badwal and F. Ciacchi, *Ceramic membrane technologies for oxygen separation*, Adv. Mater, vol 13, n°12-13, pp 993-996, 2001
- (Bahloul 09) O. Bahloul, *Evolution en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium*, Thèse de l'Université de Limoges (France), 2009
- (Balachandran 95) U. Balachandran *et al.*, *Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas*, Applied Catalysis A: General, vol.133, n° 1, pp. 19–29, 1995
- (Ben Fakir 09) A. Ben Fakir, *Thermo-mechanical investigation of joint behaviour in refractory linings*, rapport FIRE, stage Corus – Polytech'Orléans, 2009.
- (Benallal 88) A. Benallal *et. al*, *An integration algorithm and the corresponding consistent tangent operator for fully coupled elastoplastic and damage equations*, Com. on Applied Num. Meth, vol. 4, pp. 731-740, 1988
- (Benzarti 07) K. Benzarti *et. al*, *Détermination des caractéristiques d'interface résine de collage / béton par un essai de propagation de fissure*, méthode d'essai n°64, technique et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, DSTC-Diffusion des éditions, mars 2007 (ISBN 2-7208-2485-2)
- (Beugre 06) A.-D. Beugre, *Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air*, rapport de master MSIP2, Université d'Orléans / CRCO Air Liquide, 2006.
- (Biot 41) M. A. Biot, *General theory of three-dimensional consolidation*, J. Appl. Physics, vol. 2, n° 12, pp 151-161, 1941
- (Blond 02) E. Blond *et. al* « Effets physico-chimiques et mécaniques de l'imprégnation des briques réfractaires par les laitiers », Conférence Matériaux-2002, Tours, 21 au 25 octobre 2002 (CD-Rom, 5 pages)

- (Blond 03) E. Blond, Dégénération thermomécanique des réfractaires au contact de laitiers sidérurgiques, thèse de doctorat, ENS Cachan, Mars 2003
- (Blond 03a) E. Blond *et al.* "Response of a saturated porous media to a cyclic thermal loading", International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, vol. 27, n° 11, pp. 883-904, 2003
- (Blond 05) E. Blond *et al.*, "Modelling of high temperature asymmetric creep behaviour of ceramics", Journal of European Ceramic Society, vol 25, n°11, pp. 1819 – 1827, 2005
- (Blond 06) E. Blond *et al.*, Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air, Conférence Matériaux – 2006, Dijon, novembre 2006 (CD Rom)
- (Blond 07) E. Blond *et al.*, "Effect of slag impregnation on thermal degradations in refractories", Journal of American Ceramic Society, vol. 90, n°1, pp. 154-162, 2007
- (Blond 07b) E. Blond, *et al.*, Gestion des phases transitoires d'un réacteur à membrane céramique, dépôt France le 15/06/2007, numéro de publication : FR 2 917 307. Method of limiting the maximum stress developed in a hybrid ion-conducting ceramic membrane, extension internationale le 11 / 06 / 2008, numéro de publication WO/2009/004213, date de publication : 8 janvier 2009
- (Blond 08) E. Blond and N. Richet, *Thermomechanical modelization of ion-conducting membrane for oxygen separation*, J. Eur. Ceram. Soc., vol 28, pp. 793-801, 2008
- (Blumenfeld 95) P. Blumenfeld, *Comportement des réfractaires sans carbone à l'aciérie : imprégnation par les laitiers et effets sur les propriétés mécaniques*, Rapport interne RI95/015, IRSID-CRDM (Arcelor / Sollac) Dunkerque, 1995.
- (Bornert 01) M. Bornert *et al.*, Homogénéisation en mécanique des matériaux, Volume 1: matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques, Hermès Science, 2001.
- (Bresson 06) Y. Bresson, *Etude thermomécanique d'un creuset type de haut fourneau*, Rapport de stage ingénieur, LMSP / St Gobain CREE , Service Métallurgie, 2006
- (Broulin 09) J. Broulin, *Modélisation thermomécanique d'un creuset de haut fourneau*, rapport de mi-thèse, Institut PRISME / St Gobain CREE, Service Métallurgie, 2009
- (Broulin 09b) J. Broulin *et al.*, Characterization of a carbon ramming mix. Parameters identification and model validation, UNITECR 09, Bahia, Brésil, DVD, October 2009
- (Broulin 10) J. Broulin, *et al.*, Study of the behaviour of a carbon ramming mix of the steel industry, [doi:10.1016/j.ijsolstr.2010.11.024](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.11.024)
- (Brunhes 09) B. Brunhes, *La dégradation de l'énergie*, 1909 (éd. Flammarion de 1991)
- (Callen 60) H.B. Callen, *Thermodynamics*, première édition, 1960

- (Cecchi 02a) A. Cecchi and K. Sab, *A multi-parameters homogenisation study for modeling elastic masonry*. Eur. J. of Mech. – A / Solids, vol 21, n°2, pp249-268, 2002
- (Cecchi 02b) A. Cecchi and K. Sab, *Out of plane model for heterogeneous periodic materials: the case of masonry*. Eur. J. of Mech. – A / Solids, vol 21, n°5, pp 715-746, 2002
- (Chaimoon 07) K. Chaimoon and M. M. Attard, *Modelling of unreinforced masonry walls under shear and compression*, Engineering structures, vol 29, n°9, pp.2056-2068, 2007
- (Chetouane 05) B. Chetouane *et al.*, *NSCD discrete element method for modelling masonry structures*. International journal for numerical methods in engineering, n° 64, pp 65-94, 2005
- (Coussy 04) O. Coussy, *Poromechanics*, Wiley, 2004
- (Coussy 05) O. Coussy, *Poromechanics of freezing materials*, J. Mech. Phys. Solids, Vol 53, pp 1689-1718, 2005
- (Coussy 06) O. Coussy, *Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt*, J. Mech. Phys. Solids, Vol 54, pp 1517-1547, 2006
- (Coussy 91) O. Coussy, *Mécanique des milieux Poreux*, Ed. Technip, 1991
- (Cundall 71) P. A. Cundall, *A computer model for simulating progressive large scale movements in blocky rock systems*. Proceedings of Symposium of the International Society for rock Mechanics, Nancy, France, Vol. 1, 1972
- (De Bilbao 10) E. De Bilbao *et al.*, *A new method to determine Young's modulus of refractory*, Interceram, vol. 59, n°1, pp. 34-38, 2010
- (Dhanasekar 08) M. Dhanasekar and W. Haider, *Explicite finite element analysis of lightly reinforced masonry shear walls*. Computer and Structures, Vol. 86, n° 1-2, pp 15-26, 2008
- (Dürselen 99) H. Dürselen, *Some critical considerations concerning new theoretical models for the stability of coke oven heating walls*. Cokemaking International, vol. 1, pp.40-48, 1999
- (Etchegoyen 05) G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*, Thèse de l'Université de Limoges (2005).
- (Fer 70a) F. Fer, *Thermodynamique Macroscopique*, Tome 1, Gordon Breach, 1970
- (Fer 70b) F. Fer, *Thermodynamique Macroscopique*, Tome 2, Gordon Breach, 1970
- (Forest 04) S. Forest, *Milieux continus généralisés et matériaux hétérogènes*, Habilitation à diriger des recherches, Ecole des Mines de Paris, France, 2004
- (Fossdal 04) A. Fossdal *et al.*, *Crystal Structure and Thermal Expansion of La_{1-x}Sr_xFeO₃ Materials*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 87, n°10, pp. 1952–1958, 2004
- (Fouchal 09) F. Fouchal *et al.*, *Contribution to the modelling of interfaces in masonry construction*, Construction and Building Materials, vol. 23, pp. 2428-2441, 2009

- (Gasser 02) A. Gasser, *Modélisation du comportement mécanique de composites réfractaires et de renforts tissés*, Habilitation à diriger des recherches, Université d'Orléans, 2002
- (Gasser 04) A. Gasser *et al.*, *Modelling of joint effects on refractory lining behaviour*, Journal of Materials: Design and Applications (IMechE), Vol. 218, n°1, 2004, pp. 19-28.
- (Geffroy 08) P.-M. Geffroy, *Rapport bibliographique sur les conducteurs mixtes*, rapport interne au Laboratoire Commun SPCTS- Air-Liquide, 2008
- (Geffroy 10) P.-M. Geffroy *et al.*, Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes, Journal of membrane sciences, vol 354, pp. 6-13, 2010
- (Giraud 93) A. Giraud, *Couplages Thermo-Hydrau-Mécaniques dans les milieux poreux peu perméables : Applications aux argiles profondes*, thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1993
- (Goto 97) G. Goto, *et al.*, Corrosion of MgO-MgAlO spinel refractory bricks by calcium aluminosilicates slag, J. Am. Ceram. Soc., vol 80, n°2, pp 461-471, 1997
- (Griffay 88) G. Griffay, *Modélisation thermique globale du procédé de cokéfaction*. These de l'Université de Provence (Aix Marseille 1), 1988
- (Gruber 04) D. Gruber *et al.*, Fem simulation of the thermomechanical behaviour of the refractory lining of a blast furnace, Journal of Materials Processing Technology, n°155-156, pp 1539-1543, 2004
- (Haase 69) R. Haase, *Thermodynamics of irreversible processes*, Wesley, 1969
- (Hashin 83) Hashin Z, "*Analysis of composite materials, a survey*", J. Appl Mech., pp. 481-505, 1983.
- (Hayashi 00) H. Hayashi *et al.*, *Thermal expansion of Sr and Mg doped LaGaO₃*, Solid State Ionics, vol. 128, pp. 131-139, 2000
- (Hernandez 00) J.-F. Hernandez, *Comportement thermomécanique des bétons réfractaires et des revêtements monolithiques des poches à aciers : influence de la déshydratation*, Thèse de l'université Paris 6, France, 2000
- (Hettinga 98) M.H.H Hettinga *et al.*, The influence of steam pressure on thermal spalling of sedimentary rock: Theory and experiment, Int. J. Rock Mech. Min. Sci., vol 35, n°1, pp. 3-15, 1998
- (Hill 65) R. Hill "*Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals*", J. Mech. Phys. Solids, p. 213-22, 1965.
- (Hill 67) R. Hill "*The essential structure of constitutive laws for metal composites and polycrystals*", J. Mech. Phys. Solids, p. 79-95, Vol.15, 1967.
- (Isler 08) D. Isler, *Elaboration du métal primaire. Coke métallurgique*. Techniques de l'Ingénieur (M 7 340), 2008.
- (Julian 08) A. Julian, *Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances*, thèse de l'université de Limoges, 2008

- (Juste 08) E. Juste, Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées, thèse de l'université de Limoges, 2008
- (Kharton 01) V.V. Kharton *et al.*, *Transport properties and thermal expansion of $Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$* , Journal of solid state chemistry, vol. 156, pp. 437-444, 2001
- (Kharton 02) V. Kharton *et al.*, *Mixed conductivity and stability of A-site-deficient $Sr(Fe,Ti)O_{3-\delta}$ perovskites*, Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 7, n° 1, pp. 30–36, 2002
- (Kharton 03) V. V. Kharton *et al.*, *Thermal and chemical induced expansion of $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, n° 9, pp. 1417–1426, 2003.
- (Kroner 72) Kroner. *Statistical continuum mechanics*, Wien: Springer-Verlag, 1972.
- (Landreau 09) M. Landreau, *Modélisation thermomécanique d'un piedroit de four à coke*, thèse de l'université d'Orléans, France, 2009
- (Landreau 09b) M. Landreau *et al.*, *Modelling of a coke oven heating wall*, UNITECR 09, Bahia, Brésil, DVD, October 2009
- (Larché 85) F.C. Larché and J.W. Cahn, *The interactions of composition and stress in crystalline solids*, Acta. Metall., Vol. 33, n°3, pp 331-357, 1985
- (Lee 98) W. E. Lee and R. E. Moore, *Evolution of in-situ refractories in the 20th century*, J; Am. Ceram. Soc., vol 81, n°6, pp 1381-1410, 1998
- (Legendre 06) B. Legendre *et al.*, Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute. Revue française de métrologie, vol 5, pp 23-30, 2006
- (Lemaître 09) J. Lemaître *et al.*, *Mécanique des Matériaux solides*, Dunod, 2009
- (Lourenço 96) P. B. Lourenço, *Computational strategies for masonry structures*, Thèse de de Delft University of technologie, 1996
- (Lourenço 97) P. B. Lourenço *et al.*, *A plane stress softening plasticity model for orthotropic materials*, Int. J. for Num. Meth. In Eng., vol 40, pp 4033-4057, 1997
- (Luciano 97) R. Luciano and E. Sacco, *Homogenization technique and damage model for old masonry material*, Int. J. of Solids and Structures, vol 32, n°24, pp. 3191-3208, 1997
- (Madi 06) K. Madi, Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2006
- (Manaut 04) V. Manaut, *Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air*, Rapport de Stage ingénieur (SNM), Polytech'Orléans / CRCO Air Liquide, 2004
- (Marquis 89) D. Marquis, *Phénoménologie et thermodynamique : couplage entre thermoélasticité, plasticité, vieillissement et endommagement*, Thèse de doctorat d'état, Université Paris 6, Paris, France, 1989
- (Massard 05) L. Massard, *Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système Alumine-Zircone-Silice*, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2005

- (McCune 57) S. E. McCune et al., "Reaction between K_2O and $Al_2O_3-SiO_2$ refractories as related to blast furnace linings" J. Am. Ceram. Soc., vol. 40, N°6, pp 187-195, 1957
- (McTigue 86) D.F. McTigue, *Thermoelastic response of fluid-saturated porous rock*. Journal of Geophysical Research; vol 91, n°B9, pp. 9533–9542, 1986
- (Milani 06) G. Milani et al., Homogenised limit analysis of masonry walls, part II : Structural examples. Computer and Structures, vol. 84, n° 3-4, pp 181-195, 2006
- (Miyoshi 03) S. Miyoshi et al, Lattice expansion upon reduction of perovskite-type $LaMnO_3$ with oxygen-deficit nonstoichiometry, Solid State Ionics, vol. 161, pp. 209-217, 2003
- (Mizusaki 85) J. Mizusaki et al., *Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$* . Journal of Solid State Chemistry, vol. 58, n°2, pp. 257–266, 1985.
- (Nazaret 06) Nazaret, et al., Influence of the mechanical behaviour specificities of damaged refractory castables on the Young's modulus determination. J. Euro. Ceram. Soc., vol. 26, n°8, pp. 1429-1438, 2006
- (Nguyen 07) V.H. Nguyen, et al., *Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete: Part II: Modelling*, Nuclear Engineering and Design, vol. 237, n° 20-21, pp. 2090-2097, 2007
- (Nguyen 07b) T.-M.-H Nguyen, Modélisation du comportement des maçonneries réfractaires comportant des joints sans mortier, Thèse de l'université d'Orléans, France, 2007
- (Nguyen 09) T.M.H. Nguyen et al., *Mechanical Homogenization of masonry without mortar*, European Journal of Mechanics A/Solids, vol. 28, pp. 535–544, 2009
- (Page 78) A.W. Page, *Finite element model for masonry*, Journal of structural division, n°104, pp. 1267-1285, 1978
- (Palciauskas 82) V.V. Palciauskas and P. A. Domenico, *Characterization of drained and undrained responses of thermally loaded repository rocks*, Water Research, vol. 19, n°2, pp 281-290, 1982
- (Pegon 97) P. Pegon and A. Anthoine, Numerical strategies for solving continuum damage problems with softening: application to the homogenisation of masonry. Computer and structures, vol. 64, pp. 623-642, 1997
- (Pei 94) S. Pei, et al., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, Catal. Lett., vol 30, n°1-4, pp 201-212, 1994
- (Piret 04) J. Piret, et al., Study of behaviour of cement mass joint utilised in aggregates of steel industry. European Commission / technical steel research – EUR21133 EN
- (Poirier 01) J. Poirier, chp. « *Matériau réfractaire* » dans « *Propriétés et applications des céramiques* », pub. P. Boch, Hermes sciences, 2001
- (Pottier 07) N. Pottier, Physique Statistique hors d'équilibre, Processus irréversibles linéaires, EDP Sciences, 2007

- (Poulet 10) T. Poulet, et al., A unified multi-scale thermodynamical framework for coupling geomechanical and chemical simulations, *Tectonophysics*, vol. 483, pp. 178-189, n°1-2, 2010
- (Prietl 06) T. Prietl, *et al.* *The evaluation of refractory linings thermomechanical properties*. *Erzmetall – World of Metallurgy*, vol. 59, pp. 127-132
- (Prigent 09) P. Prigent, Corrosion par les sels fondus avec transport par voie gazeuse : Application à la corrosion des réfractaires SiC utilisés dans les unités de valorisation énergétique des déchets (UVED), rapport d'avancement ANR Druide, décembre 2009
- (Prigogine 68) I. Prigogine, *Introduction à la Thermodynamique des Processus Irréversibles*, 1968
- (Qafssaoui 04) F. Qafssaoui, *Rôle et effet de l'andalousite sur le comportement à la corrosion des céramiques réfractaires à haute teneur en alumine par les laitiers sidérurgiques*, Thèse de l'université d'Orléans, 2004
- (Rafiee 08) A. Rafiee et al., Modelling and analysis of the Nîmes arena and the Arles aqueduct subjected to a seismic loading, using the Non-Smooth Contact Dynamics method. *Engineering Structures*, vol 30, n°12, pp 3457-3467, 2008
- (Rainot 05) L. Rainot, *Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air*, Rapport de Stage ingénieur (SNM), Polytech'Orléans / CRCO Air Liquide, 2005
- (Rambert 07) G. Rambert et al., On the direct interaction between heat transfert, mass transport and chemical processes within gradient elasticity, *European journal of Mechanics A/ Solids*, vol. 26, pp. 68-87, (2007)
- (Regenauer-Lieb 09) K. Regenauer-Lieb *et al.*, *Deformation with coupled chemical diffusion*, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 172, pp 43-54, (2009)
- (Rekik 06) A. Rekik, Une méthodologie pour une évaluation précise des procédures de linéarisation en homogénéisation non-linéaire, Doctorat de mécanique de l'école Polytechnique, 2006
- (Richet 09) N. Richet, *et al.*, *Réformeur à membranes céramiques*, ADEME, Convention : 05-74-C0091, rapport final, 2009
- (Robert 07) Robert, L. et al., Use of 3-D Digital Image Correlation to Characterize the Mechanical Behaviour of a fiber Reinforced Refractory Castable. *Exp. Mech.* Vol. 47, n°6, pp. 761-773, 2007
- (Roscoe 68) Roscoe *et al.*, *On the generalized stress-strain behaviour of 'wet' clay*, *Engineering Plasticity*, Heyman J., Leckie F.A. (eds.), Cambridge University Press, pp. 535-609, 1968
- (Schmitt 00) N. Schmitt et al., Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable, *Cement and Concrete research*, Vol 30, pp1597-1607
- (Schmitt 00b) Schmitt *et al.*, *Tensile behaviour of magnesia carbon refractories*. *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. 20, n°12, pp. 2239-2248, 2000
- (Schmitt 04) N. Schmitt *et al.* "thermal stresses in the working lining of a ladle during the steel refining", 4th Int. Symp. on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Hamilton, Canada, pp.39-51, 22-25 août 2004

- (Schmitt 07) N. Schmitt, Thermomécanique et couplages multi-physiques dans les céramiques réfractaires et les simulations de procédés de fabrication de pièces. Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Paris (France), 2007
- (Schnur 92) D.S. Schnur and N. Zabaras, *An inverse method for determining elastic material properties and a material interface*, Int. J. for Num. Meth. In Engineering, vol. 33, pp 2039-2057 (1992)
- (Scholtès 09) L. Scholtès *et al.*, *Micromechanics of granular materials with capillary effects*. International Journal of Engineering Science, vol 47, n°1, pp. 64-75 2009.
- (Schofield 68) A. Schofield and C. P. Wroth, *Critical State Soil Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- (Seradeill 05) M. Serradeill, *Etude thermomécanique d'un creuset type de haut fourneau*, Rapport de stage ingénieur, LMSP / St Gobain CREE , Service Métallurgie, 2005
- (Sutcliffe 01) D.J. Sutcliffe, *et al.*, *Lower bound limit analysis of unreinforced masonry shear walls*. Computer and Structures, vol. 74, n°14, pp. 1295-1312, 2001
- (Swaminathan 07) N. Swaminathan, *et al.*, *An electrochemomechanical theory of defects in ionic solids, I. Theory*, Philosophical Magazine, vol. 87, n° 11, pp 1705-1721, 2007
- (Terny 04) K. Terny-Rebeyrotte, Analyse expérimentale et numérique des structures réfractorisées avec prise en compte des joints, Thèse de l'université d'Orléans, 2004
- (Tonnesen 09) T. Tonnesen and R. Telle, *Refractory corrosion in industrial waste incineration processes*, Refractory Worldforum, vol 1, pp. 71-76, 2009
- (Triessnig 06) A. Triessnig, *et al.*, Determination of thermomechanical properties at the RHI Refractories Technology Center Leoben, RHI-Bulletin, n°1, pp33-37, 2006
- (Tschegg 09) E.K. Tschegg, *et al.*, *Uniaxial and biaxial fracture behaviour of refractory materials*, Engineering Fracture Mechanics, n° 76, pp 2249-2259, 2009
- (Valentin 07) O. Valentin, *Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air*, rapport de master R, ENSAM Paris - Polytech'Orléans, 2007
- (Valentin 08) O. Valentin, *Rapport Bibliographique : déformation chimique*, Rapport interne PRISME – CRCO (Air Liquide), 2008
- (Valentin 09) O. Valentin, *et al.*, "Influence of the sintering atmosphere on the permeation induced expansion in substoichiometric LSF based Perovskite". Computational Materials Science, vol. 46, n°4, pp. 912-920, 2009
- (Valentin 09b) O. Valentin *et al.* "Thermal and chemical expansion characterization of $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ ", 12th Exhibition and Conference of the European Ceramic Society, Cracow, Pologne, june 2009
- (Valentin 09c) O. Valentin, *et al.*, "Effect of atmosphere change paths on the induced chemical expansion", 12th Exhibition and Conference of the European Ceramic Society, Cracow, Pologne, june 2009

- (Vaughn 90) W. L. Vaughn and H. G. Maahs, *Activate-to-Passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, n°6, pp. 1540-1543, 1990
- (Wagner 75) C. Wagner, *Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals*, Progress in Solid-State Chemistry, vol. 10, part 1, pp3-16, 1975
- (Watterud 05) G. Watterud, Determination of oxygen transport coefficients in perovskites and perovskite related materials with mixed conductivity, Doctoral Thesis of Norwegian University of Science and Technologie, NTNU, Trondheim, 2005
- (Wu 06) C. Wu and H. Hao, *Derivation of 3D masonry properties using numerical homogenization technique*. Int. J. for Num. Meth. In Eng., vol 66, n°11, pp. 1717-1737, 2006
- (Yakabe 00) H. Yakabe, et al., Static and Transient Model Analysis on Expansion Behavior of LaCrO₃ under an Oxygen Potential Gradient. Journal of The Electrochemical Society, vol. 147, n°11, pp. 4071–4077, 2000.
- (Zaoui 87) A. Zaoui, "Approximate statistical modelling and application: Homogenization technique for composite media", Lecture Notes in Physics, p. 338-97, 1987
- (Zucchini 09) A. Zucchini and P.B. Lourenço, *A micro-mechanical homogeneisation model for masonry : application to shear walls*. Int. J. of Solids and Structures, vol 46, n° 3-4, pp 871-886, 2009
- (Zuev 08) A.Yu. Zuev et al., Defect structure and defect-induced expansion of undoped oxygen deficient perovskite LaCoO_{3-δ}, Solid State Ionics, vol 179, pp1876-79, 2008
-
- (Landreau 10) M. Landreau, *et al.*, *An homogeneisation model for masonry*. En cours de révision pour IJSS, 2010
- (Valentin 10) O.Valentin, et al., chemical expansion of La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-δ}, Soumis à SSI