



HAL
open science

Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique

Phillipe Clément

► **To cite this version:**

Phillipe Clément. Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique. Autre. INSA de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ISAL0030 . tel-00961208

HAL Id: tel-00961208

<https://theses.hal.science/tel-00961208>

Submitted on 19 Mar 2014

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.

MEMOIRE DE THESE

présenté devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Formation Doctorale : Microstructure et comportement mécanique et
macroscopique des matériaux - Génie des Matériaux

Ecole Doctorale : Ecole doctorale de Matériaux de Lyon

par

Philippe CLEMENT

**DETERMINATION DES PROPRIETES MECANQUES DE
CERAMIQUES POREUSES PAR ESSAIS DE
MICROINDENTATION INSTRUMENTEE SPHERIQUE**

Date de soutenance prévue le 15 mai 2013

Directeur de thèse : Jérôme CHEVALIER

Co-Directeur de thèse : Sylvain MEILLE

**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal
2011-2015**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM	Mme Sylvie CALABRETTO Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.ec-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Liste des abréviations et symboles

Abréviations

DCPD : hydrogénophosphate de calcium dihydraté

DCPA : hydrogénophosphate de calcium anhydre

DP : Drücker-Prager

EDP : Extended Drücker-Prager

E/P : masse d'eau par masse de poudre

HA : hydroxyapatite (stoechiométrique)

MC : Mohr-Coulomb

MEB : Microscope Electronique à Balayage

OCP : Phosphate Octocalcique

PBS : Phosphate Buffered Saline

P(h) : courbe force – déplacement

PMMA : PolyMéthacrylate de Méthyle

RMS : Root-Mean-Square

SBF : Simulated Body Fluid

RPL : masse poudre par masse liquide

RLC : rapport liquide-masse

VER : Volume Elémentaire Représentatif

Alphabet latin

a : rayon de contact

\tilde{A} : tenseur de concentration ou de localisation

A : aire représentative de l'empreinte résiduelle

A_c : aire de contact projetée

a_c : taille du défaut critique

a_{exp} : rayon de contact résiduel

$a_{O\&P}$: rayon de contact obtenu par méthode analytique d'Oliver et Pharr

a/R : déformation d'indentation

b : constante dépendant de la géométrie des pores

\tilde{B} : tenseur de localisation

c : cohésion du matériau

\tilde{C} : tenseur de rigidité microscopique (de la phase solide)

C : facteur de confinement

C_f : complaisance machine

c_u : cohésion non drainée

E : module d'Young

\tilde{E} : tenseur symétrique

E_0 : module d'Young du matériau complètement dense

E_r : module réduit

E' : module d'Young de l'indenteur

E_{oedo} : module d'Young oedométrique	p : fraction de porosité.
f : fonction scalaire du tenseur des contraintes appelée surface de charge	P : charge d'indentation
G : matrice de Gauss-Newton	p_0 : pression moyenne
g : potentiel plastique,	p_{macro} : fraction volumique de macropores
h : profondeur d'indentation	P_{max} : force maximale appliquée
H : dureté	p_{micro} : microporosité de la matrice,
h_c : profondeur réelle de contact et	q : contrainte déviatorique
h_{max} : profondeur maximale d'indentation	R : rayon de l'indenteur sphérique
h_e : profondeur élastique de pénétration.	R_a : rugosité arithmétique
h_r : profondeur dite résiduelle	R_q : racine carrée de la moyenne au carré de la rugosité.
I_1, I_2, I_3 : Invariants du tenseur des contraintes	R_t : rugosité totale
J_1, J_2, J_3 : Invariants du tenseurs déviatorique	$\tilde{\mathfrak{S}}$: partie déviatorique du tenseur des contraintes
J : matrice jacobienne	S : ou dP/dh pente initiale de la courbe de décharge ou raideur mesurée
K_{IC0} : ténacité pour le matériau complètement dense.	S_{ech} : raideur de l'échantillon
K_m : raideur machine	$\tilde{\mathfrak{S}}_{hom}$: souplesse du matériau homogène équivalent
k : paramètre de cohésion du matériau	$\bar{\mathbf{u}}$: champ de déplacement, microscopiques
k_{EDP} : paramètre de cohésion associée au critère Extended Drucker-Prager	\mathbf{u}^{EF} : vecteur des valeurs correspondantes obtenues par le modèle
k_T : contrainte maximale de cisaillement	\mathbf{u}^{exp} : vecteur des résultats expérimentaux,
k_{VM} : seuil de plasticité lié à l'énergie élastique de cisaillement	V_{app} : volume apparent du matériau, mesuré à partir de valeurs géométriques.
m : masse du matériau	W_e, W_p, W_t : aire élastique, plastique et totale d'indentation
N_c : nombre moyen de plus proches voisins d'un grain,	\bar{x} : variable d'espace
n : le nombre de points de mesure expérimentaux	Y : facteur géométrique de forme du défaut

Alphabet grec

α : paramètre de frottement

α_{EDP} : paramètre de frottement du critère EDP

β : Paramètre de dilatance.

$\beta_{o\&P}$: coefficient de correction

γ : complément de l'angle d'ouverture de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon

$d\tilde{\epsilon}$: variation de déformation totale

$d\epsilon^e$: variation de déformation élastique

$d\epsilon^p$: variation de déformation plastique

ϵ_{rep} : déformation plastique représentative

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$: déformations principales

ϵ : constante liée à la géométrie de l'indenteur

ρ : densité du matériau

ρ_r : densité relative du matériau

ρ_0 : densité théorique de la phase solide du matériau

ρ_{app} : densité apparente

ζ : fraction de phase solide

θ : paramètre caractéristique de l'indenteur Vickers

$d\lambda$: multiplicateur plastique

λ : scalaire multiplicateur

ν : coefficient de Poisson

$\tilde{\sigma}$: tenseur des contraintes

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$: contraintes principales extrêmes

σ_m : partie sphérique du tenseur des contraintes

σ_m : pression moyenne

σ_r : contrainte à rupture

σ_{rep} : contrainte représentative

σ_{r0} : contrainte à rupture pour une céramique complètement dense.

σ_y : limite d'élasticité du matériau en compression uniaxiale

φ : angle de frottement

Φ : fraction volumique de porosité

ψ : angle de dilatance

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
1 ETAT DE L'ART	3
1.1 QU'EST-CE QU'UNE CERAMIQUE POREUSE ?	4
1.2 ELABORATION DES CERAMIQUES POREUSES	6
1.3 CARACTERISATION MECANIQUE DES CERAMIQUES POREUSES	7
1.3.1 GENERALITES	7
1.3.2 APPROCHE DE DESCRIPTION GEOMETRIQUE	8
1.3.3 APPROCHE D'HOMOGENEISATION	10
1.3.4 APPLICATION DES MODELES A L'ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DES CERAMIQUES POREUSES	13
1.3.5 COMPORTEMENT ELASTOPLASTIQUE	18
1.4 L'INDENTATION INSTRUMENTEE	26
1.4.1 GENERALITES	26
1.4.2 EXTRACTION DES PROPRIETES ELASTIQUES	27
1.4.3 INDENTATION ELASTOPLASTIQUE	29
1.4.4 L'INDENTATION SPHERIQUE	30
1.5 IDENTIFICATION PARAMETRIQUE INVERSE	33
1.5.1 PRINCIPE	33
1.5.2 UNICITE DES PARAMETRES MATERIAUX	33
1.6 LES SPECIFICITES DE CETTE ETUDE	34
1.6.1 L'INDENTATION INSTRUMENTEE POUR LES CERAMIQUES POREUSES	34
1.6.2 APPLICATION A CETTE ETUDE	35
BIBLIOGRAPHIE	36
2 MATERIAUX DE L'ETUDE ET METHODES EXPERIMENTALES	41
2.1 MATERIAU MODELE DE CETTE ETUDE	42
2.1.1 LE PLATRE : INTRODUCTION GENERALE	42
2.1.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	45
2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	45
2.2.1 RUGOSITE ET ETAT DE SURFACE	46
2.2.2 TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X	48
2.3 ESSAIS D'INDENTATION INSTRUMENTEE	50
2.3.1 MACHINE D'ESSAIS MECANQUES BOSE ELECTROFORCE 3200	50
2.3.2 CHOIX DE L'INDENTEUR	50
2.3.3 CALIBRATION	51
2.4 ANALYSE DES COURBES D'INDENTATION	52
2.5 APPLICATION DE L'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE INVERSE	55

2.5.1	MODELE UTILISE	55
2.5.2	METHODE INVERSE ET ALGORITHME MIC2M	58
2.6	AUTRES ESSAIS MECANIQUES	59
2.6.1	ESSAIS DE COMPRESSION	60
2.6.2	ESSAIS TRIAXIAUX	60
2.7	CONCLUSION DU CHAPITRE	62
	BIBLIOGRAPHIE	63
3	APPLICATION ET RESULTATS	65
3.1	VERIFICATION ET APPLICATION DES METHODES ANALYTIQUES	66
3.1.1	ANALYSE « CLASSIQUE », METHODE D'OLIVER&PHARR	66
3.1.2	COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE	68
3.1.3	COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION D'INDENTATION	68
3.2	LA MICROINDENTATION INSTRUMENTEE ADAPTEE AU MATERIAU POREUX	70
3.2.1	GAMME DE FORCE ET/OU GAMME DE DEFORMATION	70
3.2.2	TOMOGRAPHIE A RAYONS X	72
3.2.3	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	73
3.2.4	ESSAIS MULTICYCLES	74
3.3	APPLICATION DE L'ANALYSE INVERSE ET COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX- NUMERIQUES	76
3.3.1	IDENTIFICATION PARAMETRIQUE DU CRITERE DE DRÜCKER-PRAGER	76
3.3.2	INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES	79
3.3.3	COURBES NUMERIQUES CONTRAINTE-DEFORMATION	81
3.3.4	MODELISATION DE L'EFFET DE LA RUGOSITE	83
3.3.5	SURFACE DE CHARGE ET LIMITE D'ELASTICITE	84
3.4	VALIDATION DES RESULTATS	87
3.4.1	COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE	87
3.4.2	VALIDATION A PARTIR D'UN ESSAI D'INDENTATION VICKERS	87
3.4.3	VALIDATIONS PAR DES TECHNIQUES AUTRES QUE L'INDENTATION	88
3.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	92
	BIBLIOGRAPHIE	93
4	ETUDE D'UN BIOMATERIAU RESORBABLE : SUIVI DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES	96
4.1	CONTEXTE	96
4.1.1	LES CERAMIQUES POUR SUBSTITUTION OSSEUSE	97
4.1.2	OBJECTIFS DE CE CHAPITRE	103
4.2	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	104
4.2.1	ELABORATION ET PROPRIETES	104
4.2.2	DEGRADATION	104
4.3	MATERIAUX ET METHODES	106
4.3.1	PREPARATION DES ECHANTILLONS	106
4.3.2	PROTOCOLE DE DEGRADATION	107
4.3.3	CARACTERISATIONS	108

4.4	RESULTATS	110
4.4.1	CARACTERISATION DE L'ETAT DE REFERENCE : T = 0	111
4.4.2	MISE EN EVIDENCE DE LA DEGRADATION	117
4.4.3	CARACTERISATIONS MECANIQUES	119
4.4.4	ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE	121
4.4.5	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES	125
4.5	DISCUSSION	129
4.5.1	GENERALITES	129
4.5.2	RELATION MICROSTRUCTURE – PROPRIETES MECANIQUES A CŒUR	130
4.5.3	RELATION MICROSTRUCTURE – PROPRIETES MECANIQUES EN SURFACE	132
4.5.4	IDENTIFICATION INVERSE	133
4.5.5	COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE – PROPRIETES MECANIQUES	134
4.6	CONCLUSION DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	135
	CONCLUSION GENERALE	141
	ANNEXES	147
	ANNEXE A	151
	ANNEXE B	150
	ANNEXE C	153

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le développement de techniques de caractérisation locale des propriétés mécaniques de céramiques, ou plus généralement de matériaux inorganiques, à forte porosité.

Cette catégorie de matériaux, plutôt moins étudiée que celles des polymères ou des métaux à forte porosité, fait l'objet d'un intérêt grandissant de la communauté scientifique de par sa multifonctionnalité. Leur phase poreuse peut en effet apporter, au-delà de la légèreté, une capacité d'isolation thermique, d'absorption acoustique, une surface d'échange importante pour des réactions chimiques ou pour la filtration, ou encore un accès aux fluides et aux cellules pour les biomatériaux. Par conséquent, ces matériaux sont largement répandus industriellement et ce dans différents domaines : les matériaux de construction (plaques de plâtre, béton cellulaire), la filtration (filtres à particules, membranes pour le traitement de l'eau), le biomédical (substituts osseux, revêtements), etc. Néanmoins la porosité affecte les propriétés mécaniques de ces matériaux. Il est nécessaire de caractériser ces propriétés pour assurer la tenue en service des matériaux, même si les paramètres mécaniques (modules d'élasticité, résistances) ne présentent pas des valeurs élevées. En effet, une résistance mécanique minimale est toujours nécessaire, quelle que soit l'application. Ainsi les isolants enchevêtrés ne doivent pas se tasser sous leur propre poids, sous peine de perdre de leur efficacité, les substituts osseux ne doivent pas être dégradés trop rapidement et générer des particules qui pourraient être transportées dans l'organisme.

Les paramètres mécaniques couramment utilisés dans l'étude des matériaux (module d'élasticité, résistance, éventuellement loi de comportement multiaxiale) sont habituellement déterminés par des essais de type traction, flexion ou compression, qui ne sont pas toujours facilement réalisables. En effet, dans beaucoup d'applications de céramiques poreuses, les échantillons disponibles sont de petites tailles ou de forme irrégulière, donc difficilement caractérisables par des essais mécaniques traditionnels (parois de filtres, substituts osseux, revêtements). L'essai d'indentation instrumentée est une alternative intéressante à cet effet, car il ne nécessite que des échantillons de petite taille, exigeant un minimum de préparation, principalement présentant une surface plane, perpendiculaire à la direction d'indentation. Toutefois, la sollicitation mécanique imposée par cet essai est plus complexe que pour les essais classiques, impliquant une exploitation des résultats plus délicate.

Dans cette thèse, l'application de la technique d'indentation instrumentée sur des céramiques poreuses vise à caractériser les propriétés moyennes du matériau considéré comme homogène, sans s'intéresser aux propriétés individuelles des phases constitutives. Toutefois il est possible de caractériser un gradient de propriétés mécaniques en effectuant plusieurs mesures sur un même échantillon ayant subi, par exemple, une dégradation par vieillissement.

Le travail a tout d'abord porté sur un matériau modèle, le plâtre pris, pour lequel une élaboration contrôlée assure une microstructure et des propriétés mécaniques connues. L'objectif de cette partie est tout d'abord de mettre au point une méthodologie expérimentale pour appliquer l'essai d'indentation aux céramiques à forte porosité. Cela implique la définition des domaines de validité des méthodes analytiques décrites dans la littérature pour extraire des propriétés matériaux (dureté, module élastique) à partir d'indentations sur des matériaux denses, ainsi que des conditions expérimentales à respecter pour une application pertinente de l'essai d'indentation instrumentée aux céramiques à forte porosité. Une analyse

numérique couplant une simulation par éléments finis à un algorithme d'optimisation permet ensuite de compléter l'analyse du comportement mécanique du matériau. Une fois établie, cette méthodologie est appliquée sur un autre matériau, un ciment résorbable utilisé comme substitut osseux, afin de suivre l'évolution des propriétés mécaniques au cours d'un vieillissement *in vitro*.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons tout d'abord les céramiques poreuses et leur place dans les divers domaines de l'industrie. Nous discuterons ensuite plus spécifiquement des moyens de caractérisation utilisés habituellement pour les matériaux poreux et de leurs limites. La technique de microindentation instrumentée sera ensuite décrite, en détaillant les deux géométries d'indenteurs utilisées dans cette thèse (sphérique et Vickers), avec les méthodes de dépouillement associées. Enfin, nous présenterons différents critères mécaniques avec les paramètres associés qui permettront de modéliser le comportement mécanique des échantillons de l'étude.

Le second chapitre présente tout d'abord le matériau modèle en détaillant sa microstructure et le protocole d'élaboration suivi. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse sont ensuite détaillées. Enfin, l'essai d'indentation est présenté, avec les méthodes d'analyses utilisées : l'approche analytique inspirée des nombreuses études en nanoindentation et l'approche numérique par éléments finis couplée à un outil d'optimisation, MIC2M.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus sur le matériau modèle de l'étude, le plâtre pris. Après une vérification de la validité de la technique d'indentation instrumentée sur ce matériau, les paramètres déterminés analytiquement sont dans un premier temps présentés et comparés aux données de la littérature. Une loi de type élasto-plastique, modélisant le comportement homogène du matériau poreux, est ensuite identifiée à l'aide d'une méthode numérique inverse et validée par des essais mécaniques complémentaires. Nous décrirons également les modifications microstructurales induites par l'essai d'indentation au sein du matériau à l'aide d'observations au microscope électronique à balayage et en tomographie aux rayons X et discuterons de l'ensemble des résultats.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude d'un ciment brushitique, en appliquant la méthodologie décrite dans le chapitre précédent dans le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques au cours d'un vieillissement *in vitro*. Des échantillons cylindriques sont dégradés dans une solution tamponnée de phosphates et caractérisés par indentation à différents temps de vieillissement, en surface et à cœur des échantillons. Dans ce dernier chapitre, une présentation générale des céramiques poreuses utilisées pour le comblement osseux précède une étude bibliographique ciblée sur les ciments brushitiques. Les protocoles utilisés pour l'élaboration, la dégradation et la caractérisation des échantillons de phosphate de calcium sont ensuite détaillés avant la présentation des résultats. Nous discuterons enfin de l'évolution des propriétés mécaniques corrélée à des caractérisations physico-chimiques (suivi de pH, DRX) et microstructurales (MEB, tomographie à rayon X) effectuées au cours de la dégradation.

1.1	QU'EST-CE QU'UNE CERAMIQUE POREUSE ?	4
1.2	ELABORATION DES CERAMIQUES POREUSES	6
1.3	CARACTERISATION MECANIQUE DES CERAMIQUES POREUSES	7
1.3.1	GENERALITES	7
1.3.2	APPROCHE DE DESCRIPTION GEOMETRIQUE	8
1.3.3	APPROCHE D'HOMOGENEISATION	10
1.3.4	APPLICATION DES MODELES A L'ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DES CERAMIQUES POREUSES	13
1.3.5	COMPORTEMENT ELASTOPLASTIQUE	18
1.4	L'INDENTATION INSTRUMENTEE	26
1.4.1	GENERALITES	26
1.4.2	EXTRACTION DES PROPRIETES ELASTIQUES	27
1.4.3	INDENTATION ELASTOPLASTIQUE	29
1.4.4	L'INDENTATION SPHERIQUE	30
1.5	IDENTIFICATION PARAMETRIQUE INVERSE	33
1.5.1	PRINCIPE	33
1.5.2	UNICITE DES PARAMETRES MATERIAUX	33
1.6	LES SPECIFICITES DE CETTE ETUDE	34
1.6.1	L'INDENTATION INSTRUMENTEE POUR LES CERAMIQUES POREUSES	34
1.6.2	APPLICATION A CETTE ETUDE	35
	BIBLIOGRAPHIE	36

Ce chapitre présente de manière générale, au travers de nombreuses applications, les céramiques poreuses et met en avant leur caractère multifonctionnel, fortement lié à la porosité.

Un état de l'art des modèles de la littérature décrivant les propriétés mécaniques des matériaux poreux est ensuite présenté. Les principaux paramètres étudiés sont le module d'Young, la contrainte à rupture et la ténacité.

L'analogie du comportement endommageable des céramiques poreuses avec celles de sols ou de roches poreuses, de type élastoplastique, permet de définir de nouveaux paramètres mécaniques qui seront identifiés par microindentation instrumentée.

Cette technique est ensuite présentée de manière générale avant de mettre en avant les avantages de l'indentation sphérique dans l'exploitation analytique des données et également dans le couplage avec une analyse numérique.

Les céramiques ont connu depuis plus d'une cinquantaine d'années de nouvelles applications dans les domaines de technologie de pointe, sans rapport avec celles des céramiques traditionnelles. Ces céramiques dites « techniques » jouent un rôle important dans des applications de haute technologie (Figure 1.1). Dans ce cadre, les céramiques poreuses ont trouvé de nombreuses applications et peuvent être utilisées comme membranes, filtres, supports de catalyseurs, échangeurs de chaleur, supports pour la régénération osseuse, capteurs, isolants thermiques dans la construction ou dans les applications aérospatiales, brûleurs de gaz de combustion, matériaux légers pour la construction, etc.

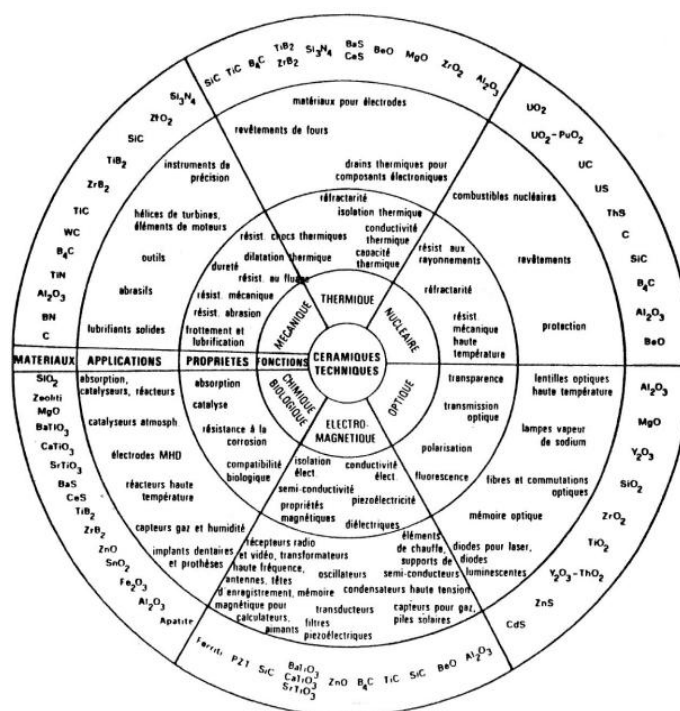


Figure 1.1 : Exemples de types d'applications des matériaux céramiques [1]

1.1 Qu'est-ce qu'une céramique poreuse ?

Le terme générique de céramique (du mot grec : keramos signifiant « argile ») désigne l'ensemble des matériaux constitués de phases inorganiques et non métalliques. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à leur composition qu'à leur modalités d'élaboration. Les premières céramiques employées étaient les silicates, utilisées pour la réalisation des poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine culinaire aux appareils sanitaires. Les oxydes purs, les carbures, les borures, les nitrures, les siliciures, les sulfures ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques. Deux grandes catégories de céramiques peuvent tout de même être distinguées :

- Les céramiques traditionnelles, issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine) suivi d'une cuisson. Par exemple : les faïences, terres cuites et briques de construction, porcelaines, etc.
- Les céramiques techniques, mises en forme à partir d'une poudre synthétisée ou modifiée par voie chimique. La densification et la consolidation de la céramique sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage. Le frittage est un traitement thermique avec ou sans application de pression externe, lors duquel un ensemble de particules individuelles ou un corps poreux se densifie jusqu'à un état de compacité maximale.

Dans une conception générale et moderne de la science des matériaux où les céramiques sont définies comme des matériaux non métalliques et inorganiques, on peut considérer que les matériaux minéraux mise en forme par prise hydraulique (plâtre, ciment, etc.) font partie des céramiques. Ces matériaux sont rarement complètement denses et dans de nombreux cas, une porosité est recherchée.

La plupart des modes de mise en forme des matériaux céramiques, comme le frittage, ou bien encore la réaction chimique entre une poudre et de l'eau pour les matériaux à prise hydraulique induit nécessairement une porosité résiduelle. Cette porosité peut apporter des propriétés intéressantes (diminution de la conductivité thermique, augmentation de la surface spécifique...). Ainsi, les céramiques poreuses sont utilisées dans une très large gamme d'applications qu'il est difficile de décrire de manière exhaustive. On peut tout d'abord citer les matériaux que l'homme a utilisé pour des applications structurelles. L'émergence de la production de matériaux poreux par l'homme a ainsi commencé avec le ciment, le béton, les briques et les réfractaires.

De nouvelles céramiques poreuses sont ensuite apparues, avec comme caractéristique principale leur multifonctionnalité. L'utilisation de ces matériaux peut se résumer à un compromis des propriétés physiques selon l'utilisation souhaitée. En effet, les céramiques poreuses peuvent avoir une importante perméabilité, une faible densité, une faible conductivité thermique et une faible constante diélectrique ; toutes ces propriétés étant dépendantes de la composition et de la microstructure (morphologie et distribution de taille des pores). Les caractéristiques thermiques, électriques ou encore biologiques sont contrebalancées par des performances mécaniques relativement limitées. Les propriétés mécaniques sont cependant critiques pour ces matériaux soumis à des sollicitations relativement importantes. Les filtres à particules, par exemple, doivent être capables de résister aux sollicitations thermo-mécaniques lors de l'étape de régénération par combustion des suies, tout en assurant leur fonction de filtration [2]. Lors d'une utilisation comme substitut osseux, une résistance mécanique minimale doit être assurée afin qu'après implantation, le matériau ne génère pas de particules pouvant être libérées dans l'organisme.

Dans la suite, la porosité totale, ou fraction volumique de porosité, sera notée Φ et définie par :

$$\Phi = 1 - \rho_r \quad \text{Eq. 1.1}$$

avec ρ_r la densité relative définie par :

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_0} \quad \text{Eq. 1.2}$$

avec ρ densité du matériau et ρ_0 densité théorique de la phase solide.

La porosité totale est la somme de la porosité ouverte (caractérisée par les méthodes d'intrusions comme la porosimétrie par pénétration de mercure) et des porosités fermées (mesurables par microscopie). Deux types de porosité sont à différencier¹(Figure 1.2) :

¹ On trouve différentes classifications de la micro et macroporosité des solides. Nous avons choisie celle qui est généralement utilisée dans le domaine des substituts osseux. Nous avons par exemple conscience que dans certains domaines, une microporosité est définie comme présentant une taille de 1 nm.

- la microporosité que l'on considérera ici comme la porosité résiduelle entre les grains après élaboration. La taille caractéristique est celle des grains ou des cristaux constitutifs du matériau, souvent de l'ordre du micromètre dans les céramiques poreuses. Cette porosité est souvent interconnectée (porosité ouverte).
- la macroporosité définie par des défauts bien plus importants de plusieurs dizaines ou centaines de microns, tels que des bulles d'airs entraînées ou ajoutées de manière volontaire au cours de l'élaboration. Ces macropores sont souvent isolés dans la matrice microporeuse.

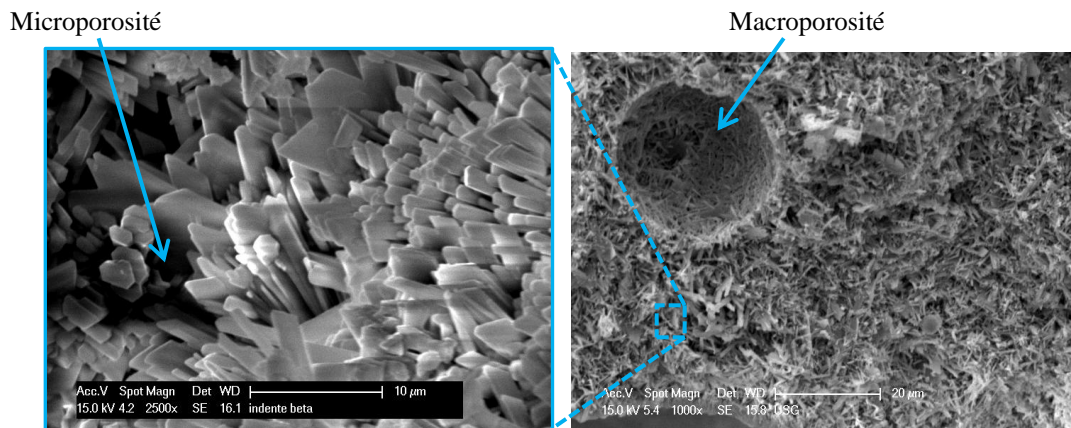


Figure 1.2 : Microporosité et macroporosité dans une structure poreuse de plâtre pris

1.2 Elaboration des céramiques poreuses

Plusieurs procédés d'élaboration existent pour mettre en forme ces céramiques en visant la maîtrise du taux de porosité volumique. On peut distinguer deux principales catégories de procédés d'élaborations.

La première comprend la **prise hydraulique**, caractérisée par sa facilité de mise en œuvre. Celle-ci consiste généralement en un mélange d'une poudre avec de l'eau en excès lors de l'étape de gâchage, entraînant une porosité résiduelle après réaction de prise suivie d'une étape de séchage. On peut citer comme exemples des matériaux de construction comme le ciment ou le plâtre. La prise hydraulique est décrite par la théorie de dissolution/cristallisation, initialement proposée par Le Châtelier en 1887. Le ratio masse d'eau sur masse de poudre détermine la microporosité finale pouvant aller de quelques pourcents à plus de 60%. Une macroporosité peut également être ajoutée par moussage direct avec un agent moussant (plaque de plâtre), ou bien par dégagement de bulles de gaz (béton cellulaire autoclavé).

Cette méthode de mise en œuvre est également utilisée dans le milieu médical où elle devient particulièrement intéressante lors d'opérations telles que les vertébroplasties où le caractère injectable des ciments phosphocalciques, avant prise, rend possible l'intervention mini-invasive. Le matériau ainsi introduit permet une consolidation d'une vertèbre et son caractère poreux permet l'accès aux cellules après prise (Figure 1.3).

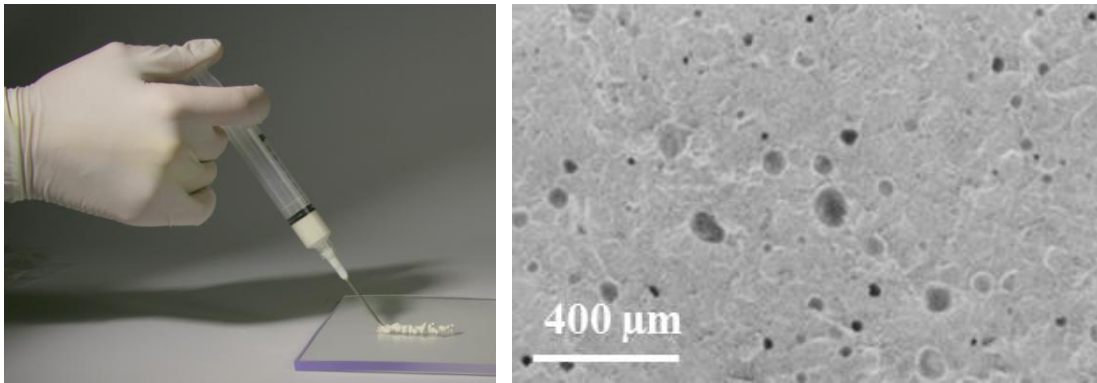


Figure 1.3 : Injectabilité des ciments phosphocalciques ; ciment injectable à gauche [3], micrographie : porosité résiduelle à droite [4]

La seconde catégorie de procédés d'élaboration, utilisée dans la majorité des céramiques industrielles, est le **frittage**. Le contrôle du cycle de frittage (température et pression) peut permettre d'obtenir soit une densification complète du matériau, soit une densification incomplète avec une porosité microscopique résiduelle. Il est également possible de combiner un « sous-frittage » avec un autre procédé afin d'obtenir un matériau à la fois micro et macro poreux. Sans être exhaustifs, nous citerons :

- l'utilisation d'agents porogènes qui consiste à ajouter et disperser des particules organiques lors de la préparation des barbotines de céramiques, qui seront éliminées durant le traitement thermique [5, 6].
- la réplique d'une mousse polymère consistant à immerger une mousse polymère dans une barbotine céramique afin que cette dernière prenne la forme de la mousse. Comme pour les agents porogènes, la structure polymère est éliminée lors du traitement thermique [7].
- le moussage direct par addition dans la barbotine céramique d'un agent moussant, générant la formation des bulles d'air.

Ces procédés permettent d'obtenir une très large gamme de porosités avec un contrôle de la forme et de la distribution en taille des pores.

1.3 Caractérisation mécanique des céramiques poreuses

L'application finale du matériau conditionne le choix de sa composition et de son procédé d'élaboration afin d'obtenir les propriétés physiques requises. La caractérisation du comportement mécanique de ces matériaux s'avère naturellement importante afin d'assurer une résistance mécanique suffisante des pièces lors de l'utilisation.

1.3.1 Généralités

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux poreux se résume généralement à déterminer une corrélation entre la porosité et les propriétés mécaniques : une augmentation de la fraction volumique de pores implique une diminution des propriétés mécaniques (Figure 1.4). Il est admis que les paramètres microstructuraux tels que la forme des pores, la distribution de leur taille ou encore la nature des interconnexions entre les particules solides ont également une influence sur la corrélation entre les propriétés mécaniques et la porosité [8-12].

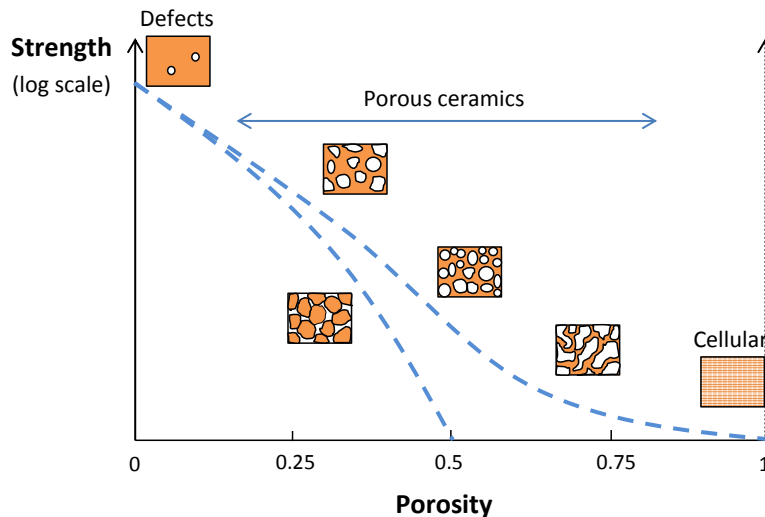


Figure 1.4 : Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux. Les deux courbes pointillées décrivent l'évolution des propriétés de deux microstructures différentes [13]

Beaucoup d'approches différentes existent dans la littérature pour caractériser les propriétés des matériaux poreux et il devient difficile de décrire tous les modèles existant de manière exhaustive. L'objectif se limitera ici à présenter les principaux modèles utilisés.

Les modèles les plus simples sont empiriques, c'est-à-dire fondés sur des lois mathématiques approximant l'évolution d'un paramètre mécanique en fonction du taux de porosité. Ces lois ne seront pas détaillées ici et seront simplement mentionnées lors de la présentation des diverses catégories de porosités (voir partie 1.3.4). Les modèles non-empiriques peuvent, dans un premier temps, être classés selon l'approche fondamentale utilisée [14] : l'approche micromécanique d'homogénéisation ou l'approche de description géométrique, fondée sur une représentation simplifiée des pores ou de la phase solide du matériau. Les paramètres mécaniques étudiés sont dans la grande majorité les modules d'élasticité, mais des extensions à l'étude de la contrainte à rupture en traction et à la ténacité ont également été proposées.

1.3.2 Approche de description géométrique

Les matériaux poreux peuvent être caractérisés mécaniquement en décrivant un volume représentatif de la microstructure, qui se répète périodiquement. Cette approche inclut les modèles fondés sur l'aire portante de charge (load bearing area). Introduite il y a un peu plus de 50 ans par Knudsen [15], cette approche purement géométrique, largement développée et étudiée par Rice dans les années 90 [14] permet de remonter au module d'Young du matériau en étudiant les zones de contacts critiques d'une structure périodique. Dans ces modèles, le flux de contraintes est considéré comme proportionnel à l'aire minimale de contact normale à ce flux [14]. Cette approche et les modèles qui en découlent sont appelés modèles MSA (Minimum Solid Area). Le module d'Young normalisé du matériau est alors défini par la zone portante de charge normalisée correspondant (Figure 1.5) :

$$MSA = \frac{A}{A_s} = \frac{E}{E_s} = e^{-bp} \tag{Eq. 1.3}$$

avec A et A_s aires du matériau avec et sans pores respectivement, E et E_s module d'Young et module d'Young du matériau complètement dense respectivement, b constante dépendant de la géométrie des pores et p fraction de porosité.

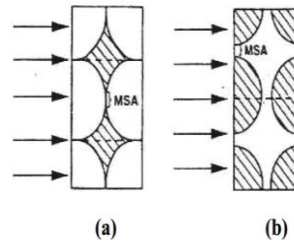


Figure 1.5 : Illustration schématique des modèles MSA, a) Empilement de particules sphériques (frittage partiel), b) Empilement de sphères poreuses dans une matrice solide (mousse)

Ce type de modèles repose sur l'existence des cellules unitaires périodiques, présentant des géométries spécifiques de porosité ou de particules : empilement de sphères solides, empilement de pores sphériques, de pores cylindriques, etc. Cette description ne permet pas toujours une représentation réaliste du matériau. Ces méthodes ont néanmoins l'avantage d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques dans une gamme de porosité importante (0 à 80%) selon le type d'empilement considéré.

Dans le cas des céramiques à très fort taux de porosité (supérieur à 80%, voire à 90%), on parle de céramiques cellulaires. Ces matériaux sont modélisés suivant l'approche désormais classique de Gibson-Ashby [16] par des unités cellulaires périodiques caractérisées par une longueur de cotés l et une épaisseur t (Figure 1.6) :

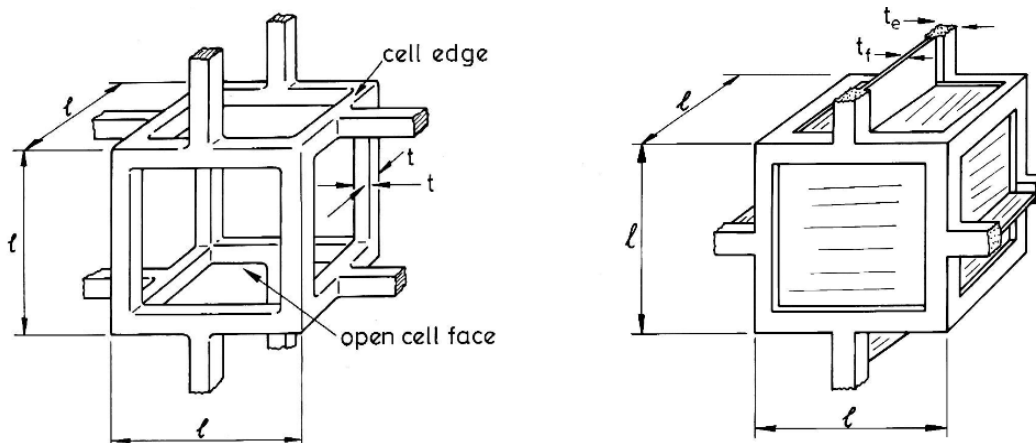


Figure 1.6 : Modèles cubiques de cellule unitaire de Gibson Ashby pour une mousse ouverte (a) et une mousse fermée (b)

En se fondant sur les calculs théoriques de mécanique des poutres (cellules ouvertes) ou des plaques (cellules fermées), le modèle de Gibson Ashby permet également de déterminer l'évolution du module d'Young en fonction du taux de porosité, donnée dans les équations suivantes :

- Cellules ouvertes :

$$E_r \propto \rho_r^2 \quad \text{Eq. 1.4}$$

- Cellules fermées :

$$E_r \propto \zeta^2 \rho_r^2 + (1 - \zeta) \rho_r \quad \text{Eq. 1.5}$$

avec ζ la fraction de phase solide dans les côtés des cellules par rapport au volume total de solide et ρ_r la densité relative qui s'exprime en fonction des paramètres géométriques (l et t).

1.3.3 Approche d'homogénéisation

Dans ce type d'approche, on peut tout d'abord citer l'utilisation de bornes d'encadrement des propriétés élastiques développées initialement pour des matériaux composites à deux phases. Les bornes de Reuss et Voigt sont les bornes les plus simples que l'on puisse obtenir lorsque l'on connaît simplement le comportement élastique des constituants et leur fraction volumique. Elles sont fondées sur la minimisation d'énergie du potentiel élastique en fonction de la morphologie du matériau.

Les bornes d'Hashin-Shtrikman peuvent également être citées en ajoutant une hypothèse d'isotropie de la microstructure, et conduisent à des prédictions plus resserrées que celles fournies par Voigt et Reuss. Mais, dans le cas des matériaux poreux, ces méthodes se résument à l'utilisation des bornes supérieures car les bornes inférieures sont nulles, et elles n'aboutissent généralement pas à de bonnes approximations, notamment lorsque la porosité devient élevée [12, 17].

Les approches d'homogénéisation à proprement parler donnent une estimation des propriétés élastiques pour une microstructure donnée de matériau. Elles sont plus utiles pour les matériaux poreux que les approches par bornes. Une brève description du principe de l'approche d'homogénéisation et des principaux schémas utilisés est présentée ci-après.

▪ Principe de l'homogénéisation

L'approche d'homogénéisation consiste à substituer un milieu fortement hétérogène par un milieu fictif homogène que l'on souhaite équivalent. Le milieu homogène équivalent se comporte alors en moyenne comme le milieu hétérogène à condition de mesurer les propriétés mécaniques sur une échelle grande devant la taille des hétérogénéités. Cela met en avant l'importance du choix du VER (volume élémentaire représentatif) qui doit être suffisamment grand pour être représentatif de la microstructure du matériau, mais doit être également suffisamment petit pour considérer la structure macroscopique comme un milieu homogène. Ces conditions sont schématisées dans la figure suivante (Figure 1.7) :

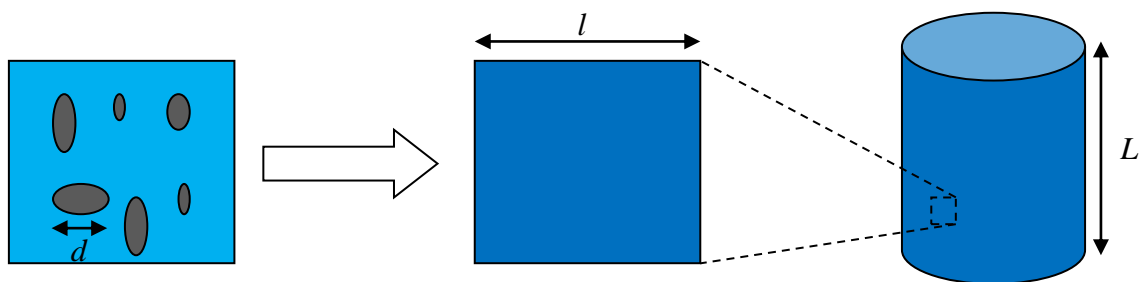


Figure 1.7 : Conditions structurelles : $d \ll l \ll L$, avec d , l , L les dimensions caractéristiques de la microstructure, du VER et de la structure macroscopique respectivement.

A. Zaoui [18] a proposé une méthodologie d'homogénéisation en trois étapes :

- l'étape de représentation du VER qui permet d'identifier les constituants (comportement, fraction volumique, morphologie, comportement mécanique) et le niveau d'hétérogénéité considéré,
- l'étape de localisation qui permet de relier les grandeurs macroscopiques aux grandeurs microscopiques,
- l'étape d'homogénéisation qui permet de remonter des propriétés locales aux propriétés macroscopiques.

La démarche consiste à déterminer la relation contrainte - déformation macroscopique du matériau en le soumettant à une déformation (ou une contrainte) élémentaire au contour. On détermine ensuite le champ de déformations (ou de contraintes) à l'échelle locale. Connaissant la loi de comportement des différentes phases du matériau, on peut déterminer le champ de contrainte (ou de déformation) à l'échelle locale, qui est ensuite moyenné pour connaître la résultante macroscopique.

La difficulté réside dans le choix des conditions limites à appliquer au volume considéré pour imposer une déformation ou une contrainte globale moyenne donnée (dite macroscopique). Deux types de conditions limites sont généralement imposés : soit une condition de déformation homogène au contour avec :

$$\bar{u}(x) = \tilde{E} \cdot \bar{x} \quad \text{Eq. 1.6}$$

avec \bar{u} un champ de déplacement, \bar{x} variable d'espace et \tilde{E} un tenseur symétrique imposé indépendant de \bar{x} ,

soit une condition de contrainte homogène au contour :

$$\tilde{\sigma}(x) \cdot \vec{n} = \tilde{\Sigma} \cdot \vec{n} \quad \text{Eq. 1.7}$$

avec $\tilde{\sigma}$ un champ de contrainte et Σ un tenseur symétrique imposé indépendant de x .

On introduit ensuite un tenseur dit de concentration ou de localisation permettant d'exprimer la déformation en tout point x au sein du VER en fonction de la déformation macroscopique appliquée :

$$\tilde{\varepsilon}(x) = \tilde{A}(x) : \tilde{E} \quad \text{Eq. 1.8}$$

avec $\tilde{\varepsilon}$ un champ de déformation.

Notons de plus que :

$$\langle \tilde{\varepsilon}(x) \rangle_V = \tilde{E} \quad \text{Eq. 1.9}$$

$$\langle \tilde{\sigma}(x) \rangle_V = \tilde{\Sigma} \quad \text{Eq. 1.10}$$

Les moyennes sont effectuées sur le volume V , représentatif du matériau, les majuscules (resp. minuscules) désignent les grandeurs macroscopiques (resp. microscopiques).

En connaissant le tenseur de rigidité microscopique (de la phase solide) $\tilde{C}(x)$, il est possible de déterminer la tenseur macroscopique équivalent du matériau selon :

$$\Sigma = \langle \tilde{\sigma}(x) \rangle_V = \langle \tilde{C}(x) : \tilde{A}(x) \rangle_V : E = \tilde{C}_{hom} : E \quad \text{Eq. 1.11}$$

$$\tilde{C}_{hom} = \langle \tilde{C}(x) : \tilde{A}(x) \rangle_V \quad \text{Eq. 1.12}$$

La loi de comportement homogénéisée élastique linéaire est alors connue à partir du tenseur d'élasticité local et du tenseur de localisation, lui-même choisi selon la morphologie du matériau.

Si le VER est soumis à une contrainte homogène au contour, la démarche est identique, on définit un tenseur de localisation \tilde{B} donnant le tenseur des contraintes en chaque point du VER en fonction de la charge imposée :

$$\tilde{\sigma}(x) = \tilde{B}(x) : \tilde{\Sigma} \quad \text{Eq. 1.13}$$

La souplesse du matériau homogène équivalent est donnée par :

$$E = \tilde{S}_{hom} : \tilde{\Sigma} \text{ avec } \tilde{S}_{hom} = \langle \tilde{S} : \tilde{B} \rangle_v \quad \text{Eq. 1.14}$$

Nous pouvons remarquer que les tenseurs de rigidité ou de souplesse homogénéisés dépendent des tenseurs de localisation, dont la détermination est alors nécessaire. Ces tenseurs dépendent de chaque schéma d'homogénéisation, pour lesquels l'expression analytique de \tilde{A} (ou \tilde{B}) est obtenue seulement dans des cas de microstructures particulières. Pour des microstructures plus complexes, la méthode de calcul par éléments finis peut permettre de déterminer de manière numérique les tenseurs de localisation.

▪ **Schémas usuels d'homogénéisation**

- Schéma dilué

Dans ce schéma on considère une matrice solide infinie dans laquelle on ajoute une inclusion ayant une forme sphérique ou ellipsoïdale, ce qui revient au problème de l'inclusion d'Eshelby [19]. Ce schéma implique une diminution linéaire du module élastique avec le taux de porosité. L'interaction entre inclusions n'est pas prise en compte. D'après Rice, l'interaction entre pores devient non négligeable lorsque cette distance est égale à leur taille [14]. De ce fait, cette condition n'est valable que pour une faible concentration d'inclusions et, dans le cas de pores sphériques, implique une porosité volumique inférieure à 0,2. Pour des matériaux poreux, une limite d'applicabilité du schéma dilué à une fraction volumique de 0,1 est souvent considérée [20].

- Le schéma différentiel

Cette approche consiste à l'utilisation itérative du schéma dilué. On considère ici une matrice solide contenant un nombre infinitésimal d'inclusions permettant l'homogénéisation avec les hypothèses de non-interaction entre pores. On ajoute ensuite de nouvelles inclusions, toujours en très faible proportion, dans cette matrice moyennée, afin d'obtenir les propriétés d'un nouveau matériau. On réitère cette procédure jusqu'à obtenir le taux de porosité désiré. [21].

- Approche Auto-cohérente

Dans cette méthode, pour tenir compte de l'interaction entre les constituants du milieu hétérogène, on suppose que le milieu entourant chaque inclusion est un milieu infini possédant les caractéristiques du matériau homogénéisé recherché. L'inconvénient de ce schéma est que les modèles de matériaux poreux prédisent des propriétés élastiques nulles à une porosité de $\Phi=0,5$ en raison de l'hypothèse implicite de symétrie entre l'inclusion et phases matricielles [22]. Or de nombreux matériaux poreux ont des propriétés élastiques mesurables pour des porosités supérieures à 0,5.

- Modèle de Mori-Tanaka

En 1973, Mori et al. [23] ont proposé une méthode de calcul de la contrainte moyenne et de l'énergie élastique stockée dans la matrice d'un matériau contenant une fraction volumique d'inclusions. Dans ce modèle, l'inclusion est noyée dans un milieu infini ayant les propriétés de la matrice. Le VER est soumis à l'infini à la déformation moyenne de la matrice dans le

composite. Contrairement au schéma auto-cohérent, ce modèle permet d'obtenir des valeurs non nulles des propriétés mécaniques, même à très forte porosité.

1.3.4 Application des modèles à l'étude des propriétés mécaniques des céramiques poreuses

Le Tableau 1.1 illustre le grand nombre d'équations utilisées dans la littérature pour caractériser la dépendance des propriétés mécaniques avec la porosité totale. Les équations 1 à 8 représentent des modèles empiriques et des modèles semi-analytiques basés sur la zone portante de charge. Certains modèles basés sur les MSA ont été proposés avec différentes géométries de pores et de particules solides. Les équations 9 à 15 représentent les modèles d'homogénéisation pour de faibles fractions de porosité avec des formes variables. Ainsi, les équations 13 et 14 considèrent des pores cylindriques alignés (13) ou non (14) avec la direction de chargement. Pabst et al. synthétisent dans une revue les principales relations module-porosité, en les appliquant au cas de céramiques poreuses [24]. Leurs limites sont alors démontrées à travers, par exemple, la non signification physique des paramètres d'ajustement de certaines lois ou d'autres dépassants la borne supérieure d'Hashin-Strikman.

Author (year)	Reference	Equation	
-	9,10,13	$M = M_0 (1 - bP)$	(1)
-	10,13	$M = M_0 (1 - b_1P + b_2P^2)$	(2)
Knudsen (1959)	9,10,13	$M = M_0 \exp(-bP)$	(3)
Hasselman (1962)	9,10,13	$E = E_0 (1 - P)/(1 + bP)$	(4)
Martin-Haynes (1971)	9,13	$E = E_0 (1 - bP^{2/3})$	(5)
Wang (1984)	10,13	$E = E_0 \exp(-b_1P + b_2P^2)$	(6)
Phani-Niyogi (1987)	10	$E = E_0 (1 - bP)^n$	(7)
Lam et al. (1994)	11	$E = E_0 (1 - P/P_c)$	(8)
Dewey (1947)	8,13	$G = G_0 [1 - 15 P(1 - \nu_0)/(7 - 5 \nu_0)]$	(9.1)
		$K = K_0 [1 - 3(1 - \nu_0)P/(2 - 4 \nu_0)]$	(9.2)
Mackenzie (1950)	8,13	$G = G_0 [1 - 5 P(3 K_0 + 4 G_0)/(9 K_0 + 8 G_0) - AP^2]$	(10.1)
		$K = K_0 \{ (1 - P)^{-1} + 3 PK_0/[4 G_0(1 - P)] + BP^2 \}^{-1}$	(10.2)
Kerner (1952)	8,13	$G = G_0 (1 - P)(7 - 5 \nu_0)/[P(8 - 10 \nu_0) + 7 - 5 \nu_0]$	(11.1)
		$K = 4 K_0 G_0 (1 - P)/(4 G_0 + 3 PK_0)$	(11.2)
Hashin (1962)	8,13	$E = E_0 (1 - P) \{ 1 + (1 + \nu_0)(13 - 15 \nu_0)P/[2(7 - 5 \nu_0)] \}$	(12.1)
		$G = G_0 (1 - P) \{ 1 + 2(4 - 5 \nu_0)P/(7 - 5 \nu_0) \}$	(12.2)
		$K = K_0 (1 - P) \{ 1 + (1 + \nu_0)P/[2(1 - 2 \nu_0)] \}$	(12.3)
Hashin-Rosen (1964)	8,12,13	$E = E_0(1 - P)$	(13.1)
		$G = G_0 (1 - P)/(1 + P)$	(13.2)
Hashin-Rosen (1964)	8,12,13	$E = 4 GK \{ K + G + KG\nu_0^2/[E_0(1 - P)] \}$	(14.1)
		$G = G_0 \{ 1 - 4 P(1 - \nu_0)/[1 + 2 P(1 - 2 \nu_0)] \}$	(14.2)
		$K = 2 \nu_0 (K_0 + G_0/3)(1 - P)/P + 2 \nu_0$	(14.3)
Budianski (1970)	8,13	$G = G_0 [1 - 15 P(1 - \nu)/(7 - 5 \nu)]$	(15.1)
		$K = K_0 [1 - 3(1 - \nu)P/(2 - 4 \nu)]$	(15.2)

Tableau 1.1 : Equations semi-analytiques et analytiques décrivant l'évolution des modules élastiques en fonction de la fraction volumique de porosité. M est une propriété élastique et E , G , K et ν sont les modules d'Young, de cisaillement, de compressibilité et le coefficient de Poisson respectivement [25].

Nous définissons par la suite trois catégories de céramiques poreuses, différenciées par leur fraction volumique de porosité Φ .

- **A : $0 < \Phi < 20\%$** : céramiques à faible taux de porosité.

Dans cette gamme, la majorité des approches mécaniques peuvent être appliquées. Toutefois les relations empiriques décrites par des relations mathématiques linéaires, loi puissance ou exponentielle, suffisent habituellement pour modéliser l'évolution des paramètres mécaniques en fonction de la porosité [26-28]. On reproche cependant souvent le manque de sens physique aux paramètres décrivant ces relations empiriques. L'approche géométrique fondée sur la zone portante critique de charge est également efficace et utilisée dans cette catégorie (Figure 1.8).

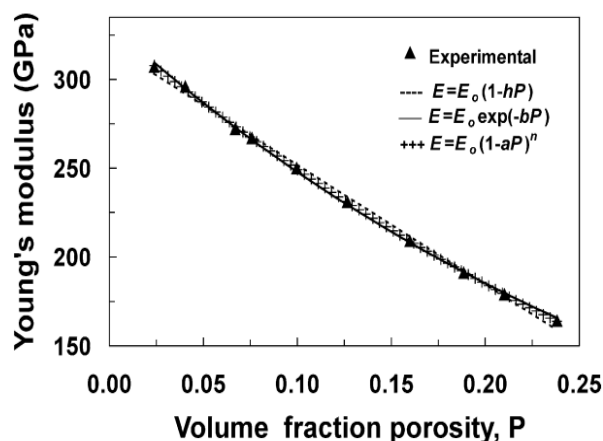


Figure 1.8 : Evolution du module d'Young d'un nitrure de silicium en fonction de la porosité. Ajustement des lois linéaire, puissance et exponentiel (MSA) en fonction de propriétés élastiques obtenues expérimentalement [29]

Les approches micromécaniques par homogénéisation sont également largement utilisées. Le schéma dilué est bien adapté aux matériaux avec moins de 10% de porosités, sans interactions entre elles. Le schéma différentiel permet de décrire l'influence de fractions de pores plus importantes.

- **B : 20% Φ <math>< 80\%</math>** : céramiques à forte porosité.

Les relations empiriques linéaires ne suffisent plus dans cette gamme de porosité mais les lois type puissance ou exponentielle permettent de bonnes approximations des propriétés mécaniques. L'interconnexion de la porosité et l'interaction entre pores rendent certains schémas d'homogénéisation inopérants pour ces céramiques, comme les schémas dilués ou itératifs. L'application d'un schéma auto-cohérent est limitée par le seuil de percolation fixé à 50% de fraction volumique de phase solide, ce qui permet de correctement décrire des matériaux constitués de particules sphériques, mais pas de matériaux présentant des grains ou particules allongés. Des schémas d'homogénéisation modifiés ont alors été proposés [30] pour simuler le comportement de tels matériaux (Figure 1.9).

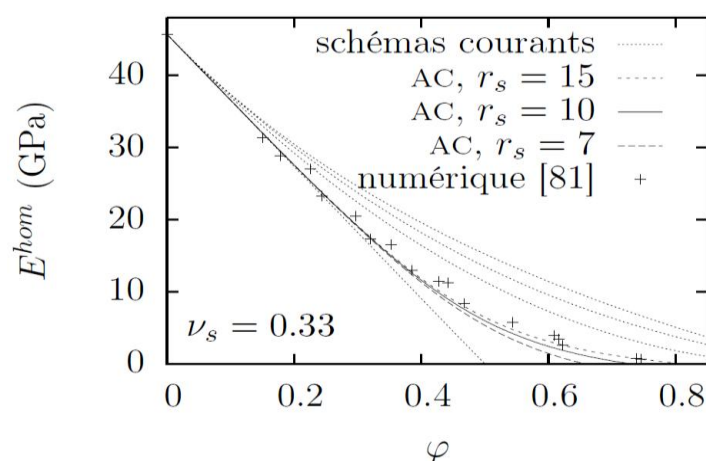


Figure 1.9 : Schéma autocohérent décrivant l'évolution du module d'Young du plâtre pris en fonction de la porosité. La variation du facteur de forme r_s des cristaux représentés sous la forme d'ellipses permet d'assurer la de percolation de la phase solide du matériau à des fractions de porosité supérieures à 50% [30]. Les résultats d'une simulation par éléments finis sont également mentionnés.

Les modèles basés sur la description de la microstructure sont également utilisés dans cette gamme de porosité. Ainsi, Pecqueux et al. [31] ont découlé les effets des microporosités et macroporosités sur le module d'élasticité de céramiques, en se fondant sur les relations de Wagh et al. [32] et de Jernot et al. [33] :

$$E = E_0 \cdot [N_c \cdot (1 - p_{micro}) - (N_c - 1) \cdot (1 - p_{micro})^{2/3}] (1 - p_{macro})^m \quad Eq. 1.15$$

avec E le module d'Young du matériau poreux, E_0 le module d'Young du matériau complètement dense, N_c le nombre moyen de plus proches voisins d'un grain, p_{micro} la microporosité de la matrice, p_{macro} la fraction volumique de macropores. Le modèle suppose une matrice quasi-continue contenant des macropores, la matrice étant elle-même microporeuse.

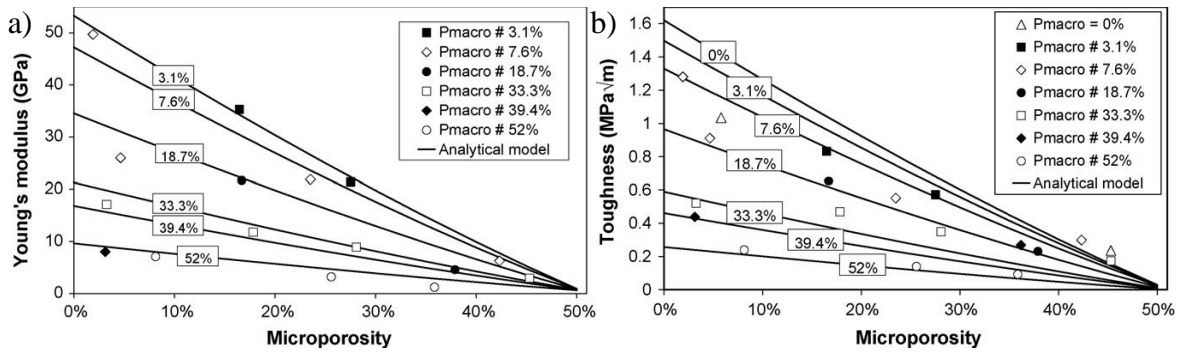


Figure 1.10 : Module d'Young (a) et ténacité (b) expérimentaux et modélisés en fonction de la microporosité pour différentes macroporosité [31]

La Figure 1.10a montre la bonne concordance du modèle (Eq. 1.15) appliquée à des phosphates de calcium avec différentes fraction de macro et microporosité.

Outre l'étude des propriétés élastiques, certains auteurs se sont également intéressés à l'évolution de la ténacité et de la contrainte à la rupture en fonction de la porosité.

Wagh et al. [34] ont ainsi développé un modèle de comportement de céramiques poreuses prédisant une même évolution relative du module d'Young E et de la ténacité K_{IC} avec la fraction de porosité. Cette équivalence n'étant valable que si les mécanismes de rupture sont les mêmes dans toute la gamme de porosité considérée. L'approche est fondée sur un calcul de l'énergie élastique stockée dans l'échantillon pendant le chargement et sa restitution sous la forme d'une énergie de rupture. L'énergie de rupture spécifique est alors calculée comme le rapport entre l'énergie de rupture totale et la surface de rupture.

$$E = E_0 f(\Phi) \quad Eq. 1.16$$

$$K_{IC} = K_{IC0} f(\Phi) \quad Eq. 1.17$$

avec K_{IC0} la ténacité pour le matériau complètement dense.

A l'aide de ce principe, la contrainte à rupture en traction peut être déduite de la ténacité à partir de la relation :

$$\sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{a_c}} \quad Eq. 1.18$$

où σ_r est la contrainte à rupture, a_c la taille du défaut critique et Y le facteur géométrique de forme du défaut.

On retrouve alors pour la contrainte à rupture en traction la même dépendance avec la porosité que pour le module d'élasticité et la ténacité, en supposant que le défaut critique est toujours un macropore dont la taille et la forme sont contrôlés et sont quasi constants quel que soit le taux de porosité.

$$\sigma_r = \sigma_{r0} f(\Phi) \quad \text{Eq. 1.19}$$

avec σ_{r0} la contrainte à rupture pour une céramique complètement dense.

Cette équivalence a été vérifiée sur des céramiques micro et macroporeuse à base de phosphates de calcium sollicitées en flexion [31, 35]. Les résultats montrent bien que la présence des macropores influence fortement la taille critique, mais celle-ci semble augmenter avec la macroporosité (Figure 1.11). Une nouvelle hypothèse est donc proposée, suggérant qu'un groupe de macropores peut agir en tant que défaut critique après croissance des microfissures sous-critique reliant les macropores avant que la contrainte maximale soit atteinte.

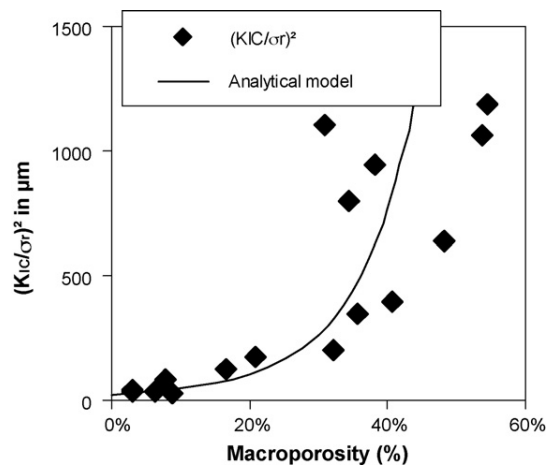


Figure 1.11 : Le calcul de la quantité $(KIC/\sigma_r)^2$, proportionnelle à la taille du défaut critique, indique que cette taille augmente globalement avec la macroporosité réfutant ainsi l'hypothèse d'un défaut critique de taille constante [31].

- **C : $\Phi > 80\%$** : mousses céramiques ou céramiques cellulaires, caractérisées par une géométrie de pores généralement bien contrôlée.

L'un des modèles les plus connus pour décrire ces matériaux est celui de Gibson-Ashby [16], présenté dans la partie 1.3.2. D'autres modèles [14, 36, 37] permettent également de décrire l'évolution des propriétés élastiques avec le taux de porosité.

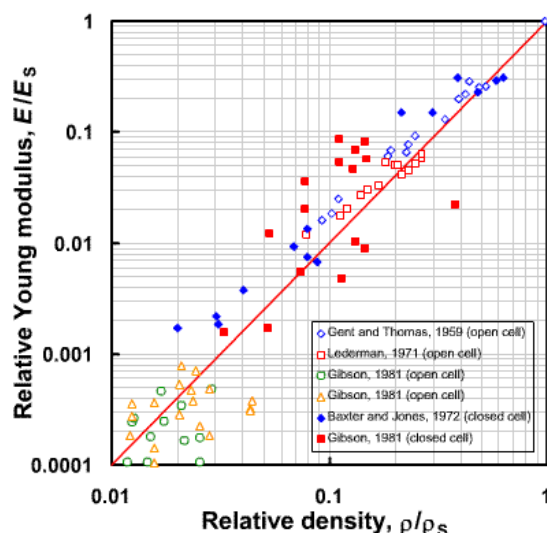


Figure 1.12 : Evolution du Module d'élasticité relatif en fonction de la porosité relative selon différents modèles – dépendance du module relatif avec le carré de la densité relative (pente = 2) [38].

Une extension à la description de l'évolution de la contrainte à rupture et de la ténacité est possible par calcul analytique direct sur une unité cellulaire, comme mentionné pour le module d'Young [16].

Une des limites des modèles cellulaires est le besoin de considérer une microstructure « idéale », parfaitement périodique. L'influence des imperfections est difficile à prendre en compte par un modèle analytique. A l'aide de la technique des éléments finis, la microstructure des céramiques poreuses peut être générée et simulée numériquement en prenant en compte leur porosité de manière périodique ou aléatoire et ainsi remonter à un comportement globale du matériau [39], (Figure 1.13). L'amélioration des techniques d'imagerie comme la tomographie aux rayons X, associée à l'augmentation des performances informatiques ont permis de caractériser précisément la microstructure des céramiques poreuses. Couplés à l'utilisation de la technique des éléments finis, il est possible de remonter aux propriétés mécaniques en analysant les effets locaux dus par exemple aux imperfections qui ne sont pas pris en compte par les méthodes analytiques conventionnelles [39-41]. Cette technique peut s'appliquer aux céramiques à forte porosité des catégories B et C.

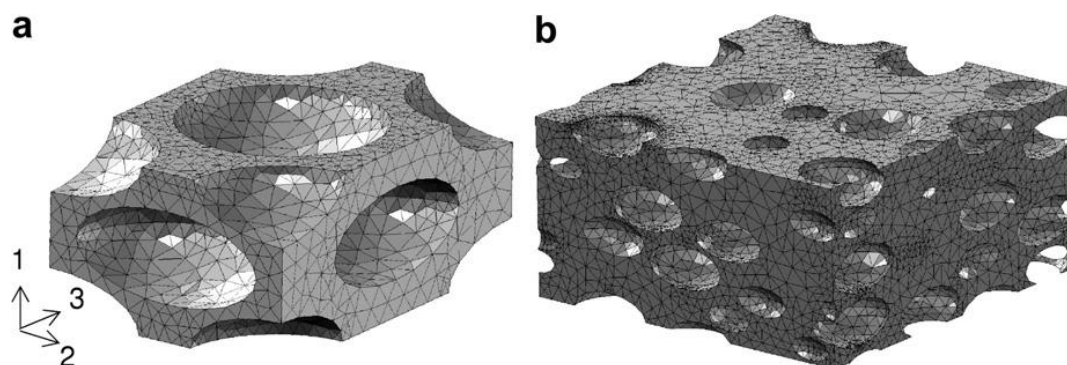


Figure 1.13 : Exemple de maillages d'une structure poreuse : a) structure orthorhombique face centré (unité cellulaire périodique), b) VER d'une distribution aléatoire de pores [39]

En conclusion, il apparaît que les modèles existants permettent de représenter l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux poreux avec la fraction de porosité, notamment le module d'élasticité, et possiblement la contrainte à rupture en traction et la ténacité. Néanmoins, ces approches sont limitées à des microstructures parfaitement périodiques, pas complètement représentatives de matériaux existants, notamment dans la catégorie B, de 20 à 80% de pores, qui nous intéressent en premier lieu dans ce travail. Elles ne concernent également qu'un nombre limité de paramètres mécaniques, le module élastique, et dans le cas où le mode de rupture est identique pour différents taux de porosités, la résistance en traction et la ténacité. Or, il a été noté dans une étude couplant essais de compression et observation en tomographie aux rayons X que pour des alumines macroporeuses, il existe un changement de mode de rupture avec le taux de porosité, de type fragile à faible taux de pores, à un comportement endommageable à fort taux de porosité [42] (Figure 1.14).

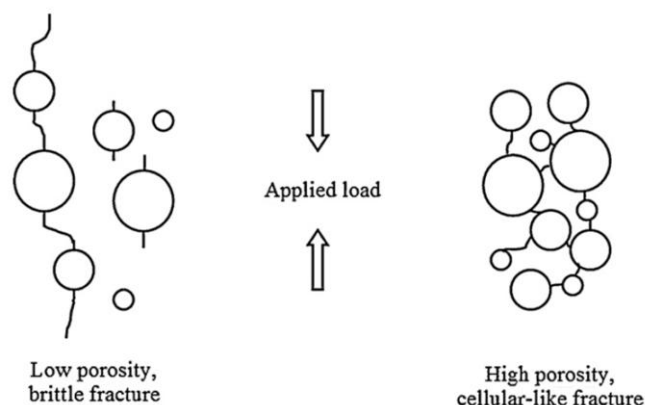


Figure 1.14 : Représentation schématisée des modes de ruptures de type fragile et de type endommageable pour une alumine poreuse [42]

Les modèles décrits dans cette partie bibliographique apparaissent alors insuffisants pour décrire le comportement en indentation instrumentée, un des objectifs majeurs de cette thèse. Il apparaît donc nécessaire dans cette partie bibliographique de décrire les principaux modèles utilisés pour caractériser le comportement multiaxial de matériaux poreux.

1.3.5 Comportement élastoplastique

Une analogie de comportement mécanique entre les céramiques poreuses et les roches poreuses peut être notée. Le comportement de ces matériaux est en effet de type élastique – endommageable, avec création d'une zone endommagée par propagation de microfissures, qui peuvent éventuellement conduire à l'apparition de macrofissures selon le type de chargement. Des lois de type élastoplastique² sont en réalité couramment utilisées pour représenter le type de comportement en mécanique des sols et des roches avant localisation de la déformation en macrofissures [43].

Dans la suite, on rappellera quelques notions importantes en mécanique du solide, puis on présentera les principaux critères de comportement utilisés en mécanique des sols et des roches.

² Le terme élastoplastique appliquée au matériau poreux est considéré au sens mécanique du terme, c'est-à-dire que les déformations sont irréversibles après déchargement

▪ **Rappels de mécanique des solides : invariants**

Soit $\tilde{\sigma}$, le tenseur des contraintes. La recherche des contraintes principales conduit à diagonaliser ce tenseur et à chercher les racines d'un polynôme du troisième degré, dit polynôme caractéristique :

$$X^3 - I_1 X^2 + I_2 X - I_3 = 0 \quad \text{Eq. 1.20}$$

Les invariants du tenseur des contraintes sont les coefficients de ce polynôme et sont indépendant du repère choisi. Les contraintes principales du tenseur des contraintes sont notées σ_1, σ_2 et σ_3 . Elles sont définies telle que $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$. Les trois invariants des contraintes se calculent avec les équations suivantes (les fonctions $tr(\tilde{\sigma})$ et $det(\tilde{\sigma})$ désignant respectivement la trace et le déterminant du tenseur) :

$$I_1 = tr(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad \text{Eq. 1.21}$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \left[(tr(\tilde{\sigma}))^2 - tr(\tilde{\sigma}^2) \right] = \sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_3 \quad \text{Eq. 1.22}$$

$$I_3 = det(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \quad \text{Eq. 1.23}$$

Le tenseur des contraintes peut être décomposé en une partie sphérique ou hydrostatique (correspondant au changement de volume) et une partie déviatorique (changement de forme) telles que :

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\tilde{\sigma}} + \sigma_m \tilde{I} \quad \text{Eq. 1.24}$$

$$tr(\tilde{\tilde{\sigma}}) = 0 \quad \text{Eq. 1.25}$$

$$\sigma_m = \frac{tr(\tilde{\sigma})}{3} = I_1/3 \quad \text{Eq. 1.26}$$

Tout comme le tenseur des contraintes, on définit les trois invariants du tenseur des contraintes déviatoriques par :

$$J_1 = tr(\tilde{\tilde{\sigma}}) = 0 \quad \text{Eq. 1.27}$$

$$J_2 = \frac{1}{2} \tilde{\tilde{\sigma}} \cdot \tilde{\tilde{\sigma}} = \frac{1}{2} tr(\tilde{\tilde{\sigma}}^2) = \frac{1}{3} I_1^2 - I_2 = \frac{1}{6} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] \quad \text{Eq. 1.28}$$

$$J_3 = det(\tilde{\tilde{\sigma}}) \quad \text{Eq. 1.29}$$

On définit également la contrainte déviatorique (également appelée contrainte équivalente de Von Mises) par :

$$q = \sqrt{\frac{3}{2} \tilde{\tilde{\sigma}} \cdot \tilde{\tilde{\sigma}}} = \sqrt{3J_2} = \sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad \text{Eq. 1.30}$$

La loi utilisée dans ce travail consiste en un premier domaine élastique suivi d'un domaine plastique. Le comportement plastique correspond à l'apparition de déformations irréversibles et s'appuie sur deux concepts fondamentaux :

- Le critère de plasticité ou surface de charge qui permet de préciser quand les irréversibilités apparaissent, c'est la frontière entre le domaine élastique et le domaine plastique,
- La règle d'écoulement plastique qui permet de préciser la direction de la déformation plastique.

▪ **Surface de charge**

L'espace des contraintes est divisé en deux parties par la surface de charge, l'intérieur de la surface de charge où les déformations sont élastiques réversibles et l'extérieur de la surface de charge où les déformations se composent d'une partie réversible (élastique) et d'une partie irréversible (plastique). On écrit alors :

$$d\tilde{\varepsilon} = d\tilde{\varepsilon}^e + d\tilde{\varepsilon}^p \quad \text{Eq. 1.31}$$

Cette surface de charge s'exprime par une fonction scalaire f du tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$ telle que :

- $f(\tilde{\sigma}) < 0$: Régime élastique, intérieur du domaine
- $f(\tilde{\sigma}) = 0$: Régime plastique, frontière du domaine

Les déformations plastiques se produisent lorsque la contrainte est située sur la surface de charge $f(\tilde{\sigma}) = 0$ et a tendance à en sortir. Deux types de comportement élastoplastique sont alors possibles. Si la surface de charge f n'évolue pas, le modèle est élastoplastique parfait, ou bien si la surface f évolue au cours du chargement, le modèle est élastoplastique avec écrouissage. On se focalisera dans le reste du manuscrit sur un comportement plastique parfait.

▪ **Règle d'écoulement plastique**

La règle d'écoulement permet de définir la façon dont se développent les déformations plastiques. Considérons ici le régime plastique, soit $f(\tilde{\sigma}) = 0$.

- Si la sollicitation est en état de déchargement, la variation de déformation est purement élastique et seule la composante élastique subsiste : $d\tilde{\varepsilon} = d\tilde{\varepsilon}^e$. Cette hypothèse est largement utilisée en indentation (voir 1.4.2).
- Si, au contraire la sollicitation est en état de chargement, la variation de déformation comprend en plus la composante plastique $d\tilde{\varepsilon} = d\tilde{\varepsilon}^e + d\tilde{\varepsilon}^p$

La variation de déformation plastique $d\varepsilon^p$ est exprimée par la règle d'écoulement plastique en fonction de $\tilde{\sigma}$ et $d\tilde{\sigma}$ Le principe du travail plastique maximal [44] permet de qualifier la règle d'écoulement. Ainsi, lorsque la surface de charge est atteinte, la déformation plastique est de la forme :

$$d\varepsilon^p = d\lambda \frac{\partial g}{\partial \sigma} \quad \text{Eq. 1.32}$$

avec $d\lambda$ le multiplicateur plastique (scalaire tel que $d\lambda \geq 0$) et g le potentiel plastique, fonction du tenseur des contraintes.

$\frac{\partial g}{\partial \sigma}$ donne la direction de l'écoulement plastique. En générale $f = g + \text{constante}$. Lorsque $f = g$, les vitesses de déformation possibles sont coaxiales à la normale extérieure à la frontière et ne dépendent que du scalaire $d\lambda$ (non nul en état de chargement), on parle de règle d'écoulement associée. Si $f \neq g$, la règle d'écoulement est non-associée.

▪ **Quelques critères de plasticité pour matériaux isotropes**

Dans le cas d'un matériau isotrope, il existe différents critères définissant la surface f et utilisés pour les matériaux poreux, notamment en mécanique des sols.

Critère de Tresca

Le critère de Tresca est défini par :

$$f(\vec{\sigma}) = (\sigma_1 - \sigma_3) - 2k_T = 0 \tag{Eq. 1.33}$$

avec σ_1 et σ_3 les contraintes principales extrêmes ($\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$), k_T la contrainte maximale de cisaillement tolérée, égale à la moitié de la limite d'élasticité en traction σ_{el} :

$$k_T = \frac{\sigma_{el}}{2} \tag{Eq. 1.34}$$

Ce critère est utilisé en mécanique des sols cohérents, k_T est souvent appelé cohésion non drainée, noté c_u .

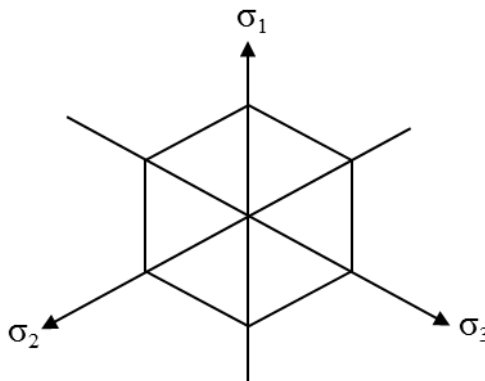


Figure 1.15 : Représentation du critère de Tresca dans le plan déviatorique

Critère de Von Mises

Dans le critère de Von Mises, la surface de charge dépend du deuxième invariant du tenseur des contraintes déviatoriques, J_2 :

$$f(\vec{\sigma}) = \sqrt{J_2(\vec{\sigma})} - k_{VM} \leq 0 \tag{Eq. 1.35}$$

avec k_{VM} le seuil de plasticité lié à l'énergie élastique de cisaillement.

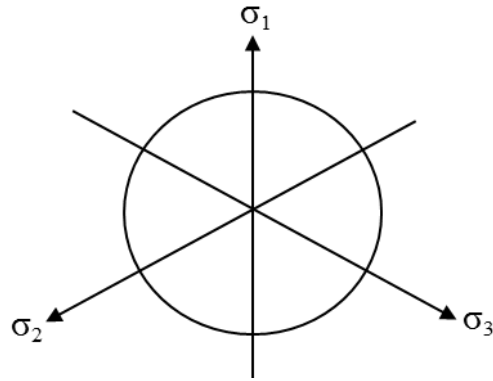


Figure 1.16 : Représentation du critère de Von Mises dans le plan déviatorique

Critère de Mohr-Coulomb

Le critère de Mohr-Coulomb est utilisé pour les sols pulvérulents (sables) et pour des sols cohérents (argiles et limons). Sa surface de charge est définie par :

$$f(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 - \frac{1 + \sin \varphi}{1 - \sin \varphi} \sigma_3 - \frac{2c \cdot \cos \varphi}{1 - \sin \varphi} \quad \text{Eq. 1.36}$$

avec c cohésion du matériau et φ angle de frottement intérieur, σ_1 et σ_3 sont les contraintes principales extrêmes).

On remarquera que le critère de Tresca est un cas particulier du critère de Mohr-Coulomb dans le cas où $\varphi = 0$. Il est intéressant pour les matériaux poreux car il présente une sensibilité à la pression.

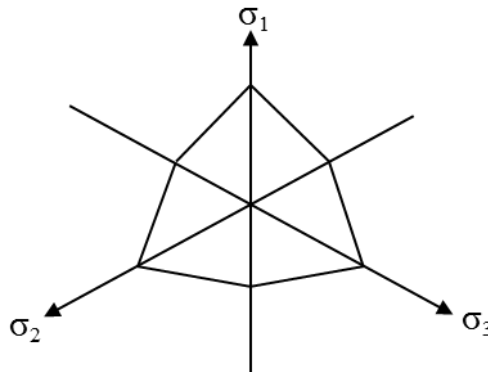


Figure 1.17 : Représentation du critère de Mohr-Coulomb dans le plan déviatorique

Le potentiel plastique correspond généralement à une loi d'écoulement non associée décrit par :

$$g(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 - \frac{1 + \sin \psi}{1 - \sin \psi} \sigma_3 \quad \text{Eq. 1.37}$$

avec ψ l'angle de dilatance.

L'angle de dilatance caractérise notamment la variation de volume des échantillons dans le domaine plastique (Figure 1.18). Ce paramètre, noté ψ , est identique à l'angle de frottement φ dans le cas d'une loi d'écoulement associée.

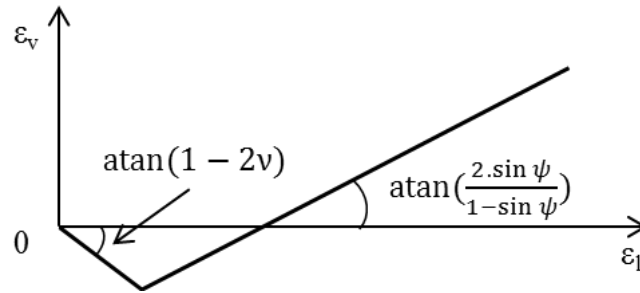


Figure 1.18 : Modélisation d'un essai triaxial de compression par la loi de Mohr-Coulomb

Critère de Drücker-Prager

Le critère de Drücker-Prager constitue une généralisation du critère de Von Mises aux matériaux pulvérulents, prenant en compte le premier invariant du tenseur de contraintes I_1 et le deuxième invariant du tenseur des contraintes déviatoriques J_2 . Son expression est la suivante :

$$f(\tilde{\sigma}) = \sqrt{J_2(\tilde{\sigma})} + \alpha I_1(\tilde{\sigma}) - k_{DP} \leq 0 \tag{Eq. 1.38}$$

avec α paramètre de frottement et k_{DP} paramètre de cohésion.

On remarque que la loi se réduit à celle de Von Mises si $\alpha = 0$. Le critère de Drücker-Prager présente, comme le critère de Mohr-Coulomb, une sensibilité à la pression.

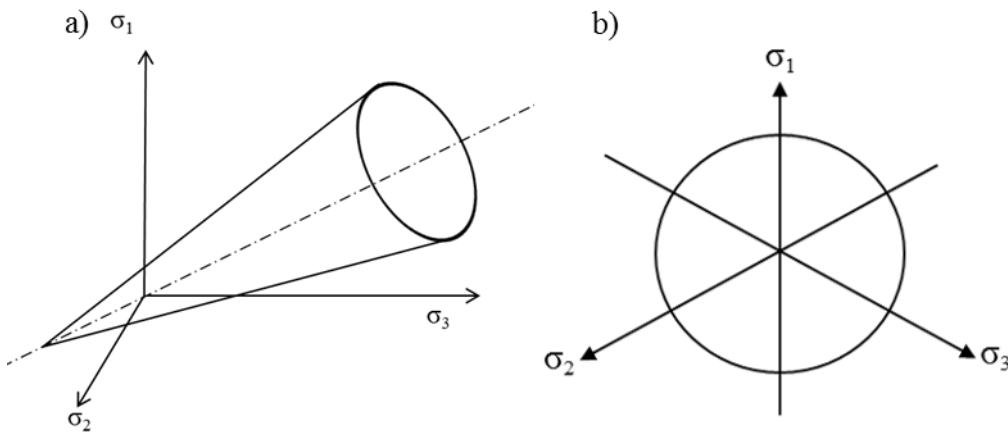


Figure 1.19 : Représentation du critère de Drücker-Prager dans l'espace des contraintes principales (a) et dans le plan déviatorique (b)

Tout comme pour le critère de Mohr-Coulomb, un paramètre de dilataance β est introduit pour décrire notamment les variations de volume dans le domaine plastique. La loi d'écoulement est généralement non associée et le potentiel plastique est donné par :

$$g(\tilde{\sigma}) = \sqrt{J_2(\tilde{\sigma})} + \beta I_1(\tilde{\sigma}) \tag{Eq. 1.39}$$

où β est le paramètre de dilataance. Notons que si $\alpha = \beta$, la loi d'écoulement plastique est associée.

Il existe plusieurs modèles améliorés basés sur le critère de DP comme les modèles de type « Cap » qui referment la surface de charge à forte compression hydrostatique (Figure 1.20). Cependant, il a été prouvé que le niveau des contraintes hydrostatiques lors d'un essai d'indentation sur des matériaux proches de ceux de l'étude reste limité [45, 46]. Il est alors inutile de considérer un modèle de Drücker Prager/Cap.

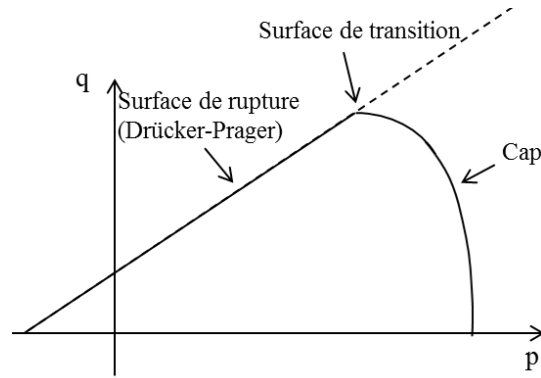


Figure 1.20 : Représentation des surfaces de charges pour le modèle de Drucker-Prager/Cap dans le plan des contraintes isotropes (p) contraintes déviatoires (q)

Les critères de Mohr-Coulomb ou de Drucker-Prager se révèlent très pertinent dans le domaine de la géologie pour modéliser le comportement de roches poreuses comme le calcaire ou la craie [47] et des matériaux minéraux poreux comme la pâte de ciment ou des terres cuites [45, 48]. L'utilisation de ce critère a également été étendue aux matériaux cellulaires, comme les mousses métalliques ou polymères [49, 50]. Leur apport est particulièrement important dans le cas de chargements non uniaxiaux comme en indentation. Cependant, il a été prouvé que le niveau des contraintes hydrostatiques lors d'un essai d'indentation sur des matériaux proches de ceux de l'étude reste limité [45, 46]. Il est alors inutile de considérer un modèle de Drucker Prager/Cap.

Le critère de Drucker-Prager est assez proche de celui de Mohr-Coulomb, l'analogie de ces deux critères est équivalente à celle existante entre les critères de Von Mises et de Tresca [51]. Des relations ont ainsi été dérivées pour relier les paramètres α , k , β du critère de DP aux paramètres c , ϕ , ψ du critère de MC. La correspondance entre les deux critères dépend de quels points de l'hexagone de Mohr-Coulomb sont choisis pour approximer les cercles du critère de Drucker-Prager (Figure 1.21). Schweiger et al. [52] définissent plusieurs relations de passage entre les paramètres des deux modèles et conseillent l'utilisation de deux jeux de relations différents :

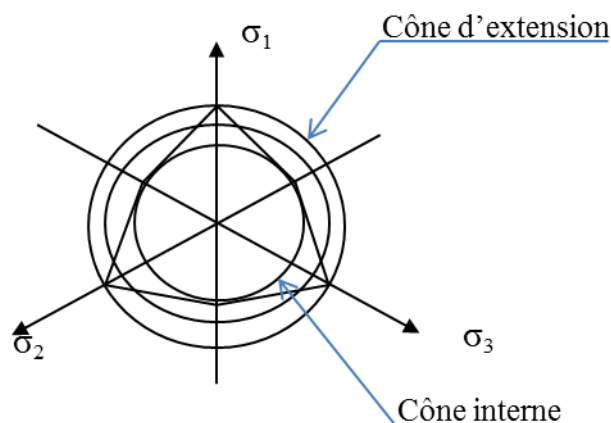


Figure 1.21: Différentes correspondances entre le critère de Drucker-Prager et Mohr-Coulomb.

- Pour le cône d'extension, les relations sont les suivantes :

$$\alpha = \frac{2\sin\varphi}{\sqrt{3}(3 + \sin\varphi)} ; \beta = \frac{2\sin\psi}{\sqrt{3}(3 + \sin\psi)} ; k = \frac{6c \cdot \cos\varphi}{\sqrt{3}(3 + \sin\varphi)} \quad \text{Eq. 1.40}$$

- Pour le cône interne :

$$\alpha = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{3}(3 + \sin^2\varphi)^{1/2}} ; \beta = \frac{\sin\psi}{\sqrt{3}(3 + \sin^2\psi)^{1/2}} ; k = \frac{\sqrt{3}c \cdot \cos\varphi}{(3 + \sin^2\varphi)^{1/2}} \quad \text{Eq. 1.41}$$

Dans le cas où $\varphi \neq \psi$ (ou $\alpha \neq \beta$ selon la définition), la loi plastique est dite non associée.

Sanahuja et al. [30] ont identifié un critère de type Drucker-Prager pour le plâtre pris par homogénéisation en fonction de la porosité volumique à partir d'essais de compression et de traction uniaxiales (Figure 1.9). Le modèle d'homogénéisation proposé par les auteurs vise à relier les contraintes dans les cristaux de gypse au chargement macroscopique (en contraintes) en considérant plusieurs hypothèses :

- Les cristaux de gypse sont modélisés par des aiguilles unidimensionnelles (ellipsoïde de révolution) avec un comportement élastique fragile dépendant de l'orientation des cristaux.
- Une famille infinie d'ellipsoïdes de révolution, qui ne diffèrent que par leur orientation, avec une distribution isotrope est considérée. La forme utilisée pour représenter l'espace poreux est une sphère.
- Cas d'une rupture fragile : le critère de rupture macroscopique est supposé atteint dès lors que, dans l'un des cristaux, le critère local est atteint.

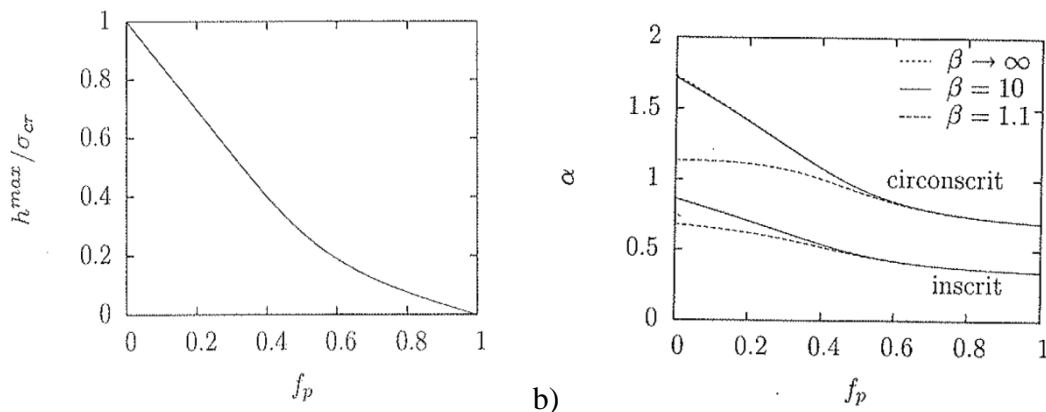


Figure 1.22 : Pointe du cône formant le critère macroscopique en fonction de la porosité (a) et paramètres α des critères de Drucker-Prager inscrit et circonscrit (b) [30]

Ces résultats seront discutés au chapitre 3.

1.4 L'indentation instrumentée

Au début du 20^{ème} siècle, J.A. Brinell, ingénieur suédois, eut l'idée pour la première fois d'utiliser l'essai d'indentation sphérique pour le contrôle qualité des aciers sur une ligne de production. Il plaça une bille entre deux échantillons d'acier et pressa le tout dans un étai. L'acier le plus dur était celui pour lequel l'empreinte rémanente était la plus petite. Cet essai constitua une des premières mesures de la dureté statique qui se développa considérablement jusqu'à l'instrumentation de l'essai, en mesurant de manière continue la force et le déplacement : on parle alors d'indentation instrumentée. Nous présenterons ici le principe de cette technique ainsi que les méthodologies d'analyse des courbes charge-déplacement.

1.4.1 Généralités

Le principe de l'essai d'indentation est d'enfoncer sous l'action d'une charge donnée un indenteur (ou pénétrateur) plus dur que le matériau à tester, tout en enregistrant le déplacement et la force appliquée en fonction du temps. La dureté H est alors exprimée par le rapport de la charge maximale appliquée P à une aire représentative A de l'empreinte résiduelle obtenue après retrait de l'indenteur :

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{Eq. 1.42}$$

La dureté dépend donc de la forme de l'indenteur et de la définition de l'aire représentative de l'empreinte. Il est possible de considérer soit l'aire de contact réelle entre l'indenteur et le matériau, soit l'aire projetée dans le plan de la surface du matériau. Les méthodes développées pour exploiter les courbes en indentation instrumentée utilisent l'aire de contact projetée. La différence de définition peut amener à de grandes différences de valeur de dureté en fonction du matériau étudié. Au cours de l'indentation, l'indenteur doit se déformer le moins possible, et uniquement de manière élastique. Le matériau employé doit, par conséquent, avoir une grande dureté et une forte limite d'élasticité. Les géométries de pointes d'indenteurs couramment utilisées dans la caractérisation des matériaux sont présentées dans la Figure 1.23.

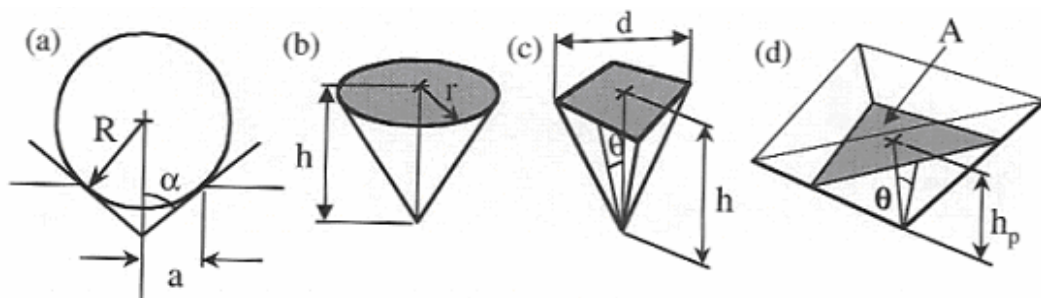


Figure 1.23 : Paramètres d'indentation pour un indenteur de type a) sphérique, b) conique, c) Vickers et d) Berkovich [53].

L'étude de l'aire projetée A revient donc à considérer le contact entre l'indenteur et la surface de l'échantillon. Dans notre étude, deux indenteurs ont été utilisés, de géométrie sphérique et de géométrie pyramidale, le Vickers (Figure 1.23). Ces choix seront expliqués dans le paragraphe suivant. L'indenteur Vickers est une pointe en diamant, de forme pyramidale à base carrée. L'angle d'ouverture de l'indenteur est de $\theta = 68^\circ$. L'indenteur sphérique est caractérisé par son rayon R .

1.4.2 Extraction des propriétés élastiques

L'essai d'indentation instrumentée permet de déterminer le module d'Young du matériau testé, en plus de la mesure de la dureté.

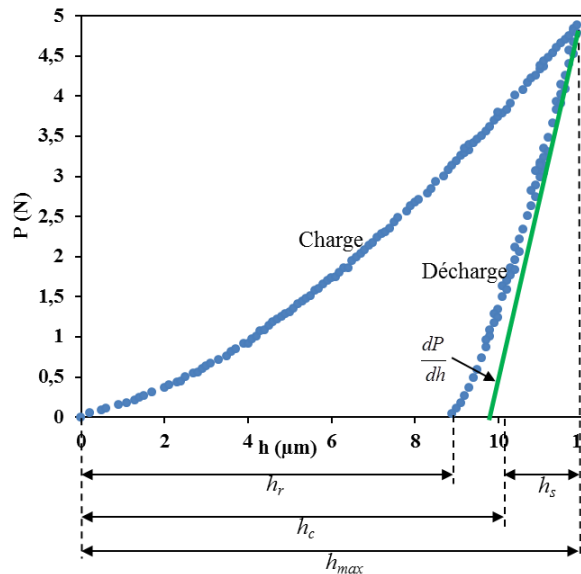


Figure 1.24 : Courbe type de charge-déplacement d'un essai de microindentation instrumentée – Indentation Vickers sur Laiton (h_r : profondeur résiduelle, h_c : profondeur de contact, h_{max} : profondeur maximale et h_s : retour élastique).

L'analyse des essais d'indentation repose sur l'hypothèse d'une montée en charge élastoplastique, suivie d'une décharge purement élastique. De ce constat, une méthode s'appuyant sur la théorie de Hertz [54], reprise par Bulyshev [55] et développée ensuite par Sneddon [56], prévoit que la pente au début de la courbe de décharge (dP/dh) peut s'écrire en fonction de l'aire de contact projetée A_c et du module réduit E_r . La pente initiale de la courbe de décharge, notée S , est calculée au maximum de la charge appliquée et s'écrit alors :

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right)_{P_{max}} = 2 \frac{\sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}} E_r \tag{Eq. 1.43}$$

Cette linéarité s'explique par le fait que la pression de contact est considérée comme constante en début de décharge. Le module réduit E_r prend en compte les déformations élastiques dans l'indenteur et dans l'échantillon et est donné par:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu'^2}{E'} \tag{Eq. 1.44}$$

où E représente le module d'Young et ν le coefficient de Poisson de l'échantillon, E' et ν' sont les mêmes paramètres pour l'indenteur.

La détermination de la dureté et du module d'Young devient possible à condition de pouvoir déterminer l'aire de contact A_c , qui elle-même dépend de la profondeur réelle de contact h_c et de la géométrie de l'indenteur. De manière à s'affranchir de l'observation des empreintes résiduelles d'indentation, certaines méthodes existent pour remonter à la profondeur de contact directement à partir de l'exploitation des courbes charge-déplacement. La méthode la plus couramment utilisée pour le dépouillement de ces essais est celle de

Doerner et Nix [57] décrite en 1986 qui a ensuite été reprise et développée par Oliver et Pharr [58] en 1992.

La méthode d'Oliver et Pharr s'appuie sur l'expression employée pour représenter la courbe de décharge en fonction de la profondeur :

$$P = C_e(h - h_r)^m \quad \text{Eq. 1.45}$$

avec P la charge appliquée, h la profondeur enregistrée en continu lors de l'essai, h_r la profondeur dite résiduelle après retrait de l'indenteur, C_e et m des paramètres matériaux.

La pertinence de l'analyse dépend donc de la qualité de l'approximation de cette loi puissance. Comme le montre la Figure 1.24 la profondeur de contact h_c s'obtient également en utilisant la pente initiale de la courbe de décharge :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Eq. 1.46}$$

avec ε une constante liée à la géométrie de l'indenteur, qui vaut 0,72 pour un indenteur conique et 0,75 pour un indenteur sphérique.

Cette constante permet en réalité de prendre en compte l'entraînement élastique autour de l'empreinte (sinking-in), ce qui implique la non validité de l'équation lorsque l'on observe des bourrelets autour de l'empreinte (piling-up) (Figure 1.25).

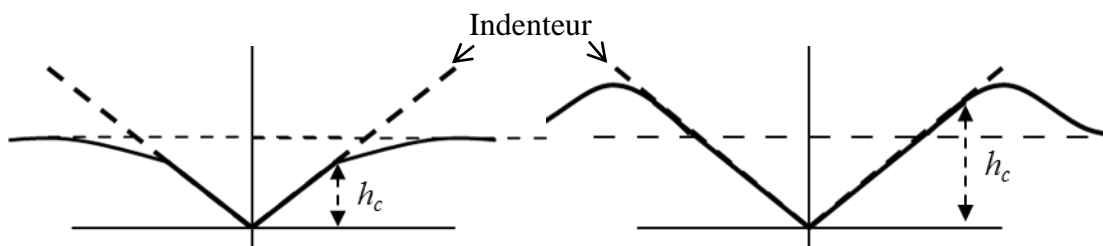


Figure 1.25 : Phénomène de Sinking-in (à gauche) et piling-up (à droite) et influence sur la valeur de h_c .

Le comportement du matériau autour de l'indenteur est important puisqu'il influence la détermination de l'aire de contact A_c et par conséquent les valeurs déterminées, soient le module d'Young E et la dureté H .

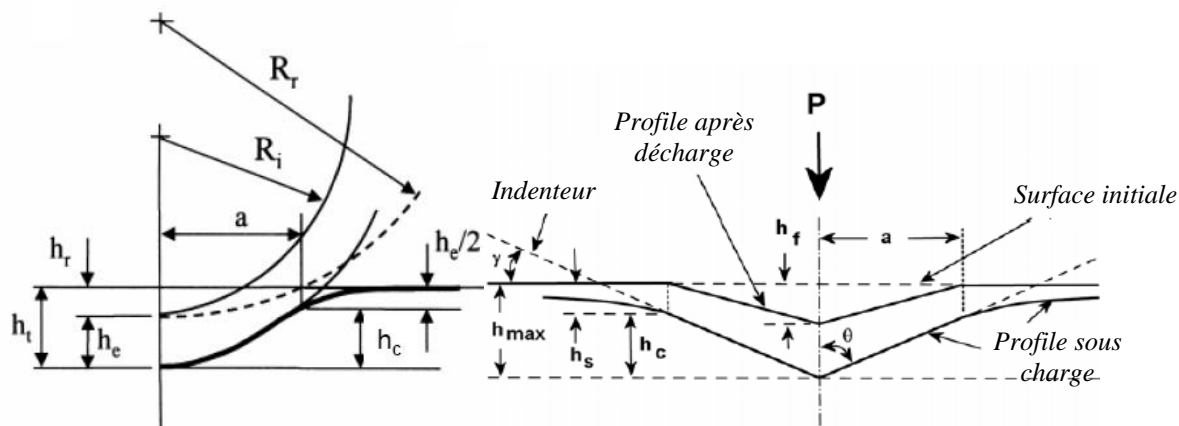


Figure 1.26 : Représentation de la géométrie d'indentation à charge maximale pour un indenteur sphérique et pyramidal (sans piling up)[58, 59]

L'aire de contact projetée dépend de la profondeur de contact h_c et de la géométrie de l'indenteur, elle est donnée par :

$$\text{Sphérique} : A_c = \pi a^2 = 2\pi R h_c - \pi h_c^2 \quad \text{Eq. 1.47}$$

$$\text{Vickers} : A_c = 4h_c^2 \tan^2 \theta = 24,5 \cdot h_c^2 \quad \text{Eq. 1.48}$$

Ces équations sont valides dans le cas d'indenteurs de géométrie parfaite. Des défauts géométriques sont couramment observés sur les pointes réelles et sont à prendre en compte, particulièrement à faible charge comme dans les essais de nanoindentation.

La relation (1.41) exprimant le module d'Young en fonction de la pente initiale de la courbe de décharge a été établie pour un indenteur conique mais peut être directement appliquée pour les indenteurs sphériques et cylindriques. Pour des indenteurs pyramidaux, Oliver & Pharr [58] proposent une correction introduisant un facteur de forme purement géométrique :

$$\frac{dP}{dh} = \frac{1}{\beta} \frac{dP}{dh_{mesuré}} \quad \text{Eq. 1.49}$$

avec β coefficient de correction valant 1,012 pour l'indenteur Vickers.

1.4.3 Indentation élastoplastique

La dureté étant directement liée au comportement plastique, des relations avec des paramètres du matériau tels que la limite d'élasticité et le coefficient d'érouissage ont été recherchés, principalement pour les métaux. En 1951, Tabor [60] a suggéré que la dureté, H , pouvait être reliée à la limite d'élasticité par la relation :

$$H = C \sigma_y \quad \text{Eq. 1.50}$$

où C représente un facteur de confinement dépendant de la géométrie de l'indenteur [61], σ_y est la limite d'élasticité du matériau en compression uniaxiale. Pour les matériaux à fort taux d'érouissage, σ_y doit être remplacé par une contrainte représentative σ_{rep} , associée à une déformation plastique représentative ε_{rep} .

Pour un indenteur sphérique, la déformation plastique représentative est donnée par :

$$\varepsilon_{rep} = \frac{0,2a}{R} \quad \text{Eq. 1.51}$$

où a représente le rayon de contact et R le rayon de l'indenteur sphérique (Figure 1.26).

Pour un indenteur conique ou pyramidal type Vickers ou Berkovich, la déformation plastique représentative est indépendante de la profondeur d'indentation, suite à la similarité géométrique de l'indenteur, et peut être approximée par la relation suivante [62] :

$$\varepsilon_{rep} = 0,2 \tan \gamma \quad \text{Eq. 1.52}$$

où γ représente le complément de l'angle d'ouverture de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 1.26).

Le facteur de confinement C varie généralement en fonction des propriétés du matériau, de la géométrie de l'indenteur. Johnson [62] a ainsi proposé une relation reliant le facteur de confinement avec les propriétés élastoplastiques :

$$C = \frac{H}{\sigma_{rep}} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{\frac{E \tan \gamma}{\sigma_{rep}} + 4(1 - 2\nu)}{6(1 - \nu)} \right] \right\} \quad \text{Eq. 1.53}$$

Pour une déformation plastique vérifiant $E \tan \gamma / \sigma_{rep} > 30$, le facteur C est proche de 3 [62]. En outre, l'existence de frottement entre l'indenteur et le matériau au cours de l'indentation peut influencer le facteur de confinement et la valeur de la dureté.

1.4.4 L'indentation sphérique

Ce type d'indenteur possède plusieurs particularités par rapport aux indenteurs coniques et pyramidaux, qui peuvent s'avérer intéressantes dans l'étude des céramiques poreuses.

- **Contact élastique de Hertz**

Lors d'une indentation sphérique, le début de courbe est élastique car il n'y a pas de singularité du champ de contrainte avec cette géométrie d'indenteur.

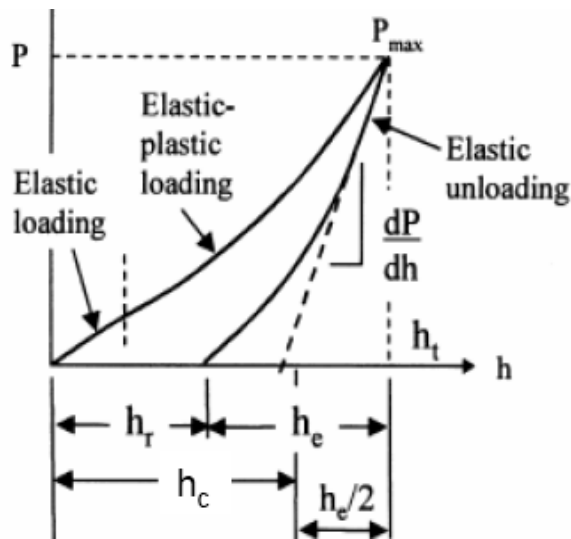


Figure 1.27 : Indentation sphérique, courbe effort-déplacement résultante [53]

La théorie du contact élastique, développée initialement par Hertz en 1882 [54], permet de relier la force à la profondeur de pénétration en fonction du rayon de l'indenteur sphérique :

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h_e^{3/2} \quad \text{Eq. 1.54}$$

avec P la force exercé par l'indenteur, E_r le module réduit, R le rayon de l'indenteur et h_e la profondeur élastique de pénétration.

Le module d'élasticité peut ainsi être théoriquement déterminé directement soit à partir de l'équation de Hertz (Eq. 1.54), soit en utilisant la pente initiale de la courbe de décharge (Eq. 1.47 à Eq. 1.52).

L'indentation sphérique peut permettre théoriquement de distinguer la transition du comportement élastique à celui élastoplastique. De plus, l'utilisation d'un indenteur sphérique permet une modélisation 2D-axisymétrique du fait de sa géométrie, ce qui n'est pas directement possible avec des indenteurs pyramidaux.

▪ **Courbes contraintes-déformations**

La relation entre la charge appliquée (P) et le rayon de contact (a) représente une caractéristique importante lors de l'indentation avec un indenteur sphérique. Contrairement aux indenteurs pyramidaux, la déformation caractéristique en indentation sphérique (Eq. 1.51) augmente en fonction de la charge appliquée. Il est alors possible de déterminer des courbes pression moyenne – déformation appelées parfois courbes contrainte-déformation de contact ou d'indentation. La pression moyenne ayant la même définition que la dureté, elle est donnée par :

$$p_0 = \frac{P}{\pi a^2} = f\left(\frac{a}{R}\right) \quad \text{Eq. 1.55}$$

Le rapport a/R définit alors la déformation d'indentation. Ces courbes ont été mesurées en 'macro'indentation sphérique sur différents matériaux, et notamment sur des céramiques dont certaines pouvaient présenter jusqu'à 20% de porosité par Lawn [63-68].

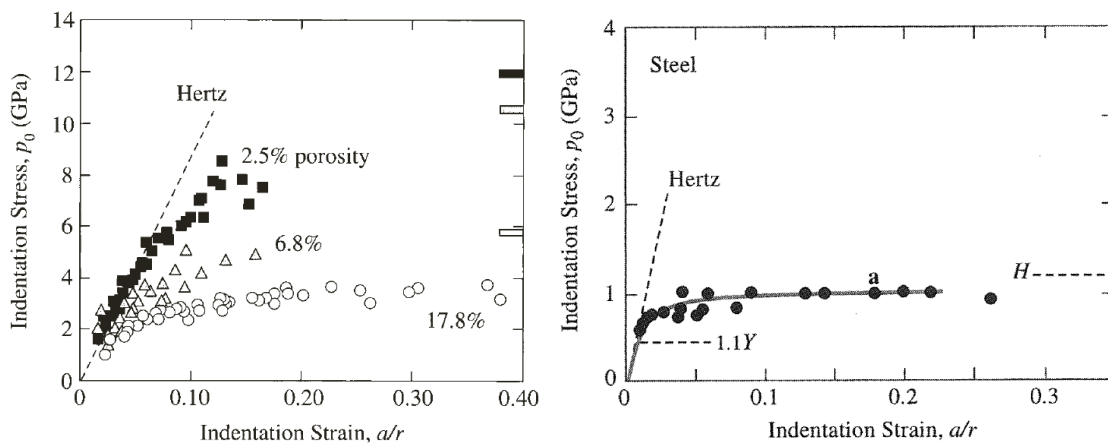


Figure 1.28 : Courbes contrainte-déformation d'indentations de l'alumine à différents taux de porosité[66] (figure de gauche) et pour un acier (figure de droite) [59]. La dureté Vickers H indiquée sur les graphiques, est considérée comme la valeur asymptotique de la pression moyenne. Y équivaut, sur le graphique, à σ_y

On note sur les courbes pression moyenne – déformation un domaine élastique, représenté par le contact de Hertz qui se traduit par une relation linéaire entre la pression moyenne et la déformation d'indentation, puis un domaine non-linéaire, caractéristique du comportement élastoplastique. Pour les métaux, trois régimes ont été distingués, tous dépendants de la limite élastique en compression σ_y [60] :

- $p_0 < 1,1 \cdot \sigma_y$: Réponse purement élastique (décrit par la loi de Hertz). Régime élastique
- $1,1\sigma_y < p_0 < C \cdot \sigma_y$: La déformation plastique, située sous la surface de l'échantillon existe et est confinée par la déformation élastique. Régime élastoplastique
- $P_0 = C \cdot \sigma_y$: la zone plastique s'étend jusqu'à la surface de l'échantillon, les déformations élastiques deviennent négligeables devant les déformations plastiques

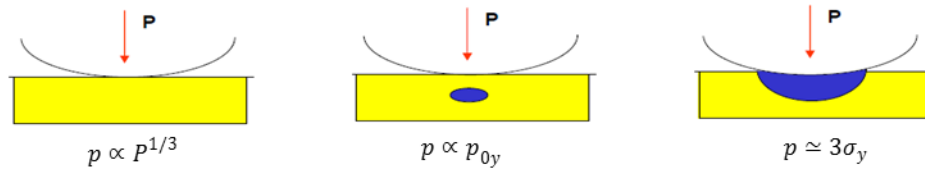


Figure 1.29 : Etapes de plastification en indentation sphérique dans le cas des métaux (la zone en bleu représente la zone plastique).

Ces observations ont été notées dans les matériaux denses élastoplastiques [60], [44]. Dans les céramiques, les mécanismes de déformation activés sous l'indenteur ont été étudiés avec la méthode de Bridgeman, consistant à indenter à l'interface entre deux échantillons de matériaux maintenus solidaires lors de l'indentation (voir chapitre 2) [66, 68, 69]. Il est ensuite possible d'observer le matériau à travers la zone indentée.

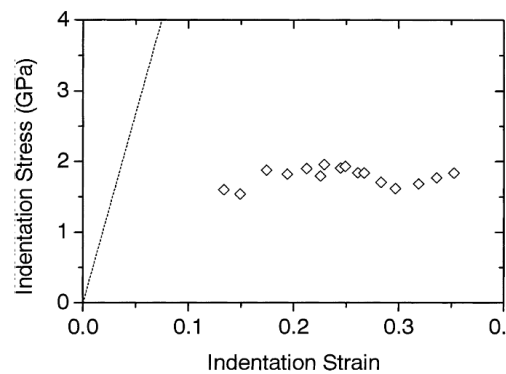


Figure 1.30 : Courbe contrainte-déformation d'indentation pour une céramique de nitrure de silicium avec 37% de porosité [69]

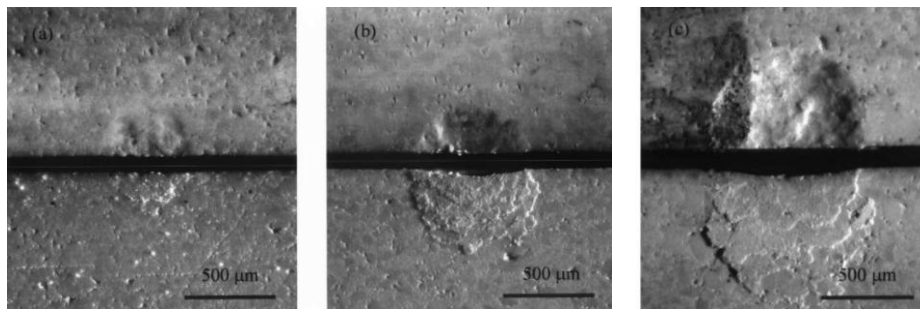


Figure 1.31 : Micrographies optiques montrant la surface (en haut) et la coupe sous l'indenteur (en bas) des dommages dans les échantillons de céramique de nitrure de silicium après indentation avec une sphère de WC, de 1,67 mm de rayon, à des charges : (a) $P = 250 \text{ N}$, (b) $P = 1000 \text{ N}$, et (c) $P = 1500 \text{ N}$ [69].

La Figure 1.31 montre l'accroissement de la zone endommagée sous un indenteur sphérique, de forme hémisphérique pour des céramiques de nitrure de silicium ayant 37% de porosité. She et al. [69] décrivent que la plasticité résulte d'une zone densifiée sous l'indenteur (microfissures générées par du cisaillement) plutôt qu'à des grandes fissures fragiles comme pour les céramiques denses.

1.5 Identification paramétrique inverse

1.5.1 Principe

La technique d'indentation permet d'extraire très rapidement deux paramètres matériaux, le module d'Young et la dureté. Il est intéressant de pouvoir déterminer d'autres paramètres à partir d'un essai d'indentation. Cela passe par l'utilisation d'une approche numérique couplée à une méthode inverse. D'une manière générale, on appelle problème inverse tout problème consistant à déduire certaines données du problème de base (problème direct) en se fixant comme donnée supplémentaire un des résultats du problème direct. Un problème inverse est donc obtenu en intervertissant une (ou plusieurs) donnée(s) avec un (ou plusieurs) résultat(s) du problème direct de référence.

Le principe de l'analyse inverse date de plusieurs décennies. On se réfère souvent à la formulation proposée par Astrom et Eykhoff en 1971 [70] consistant à minimiser de manière itérative l'écart, déterminé par la norme euclidienne, entre le résultat d'un modèle et la mesure expérimentale. L'émergence des méthodes inverses est très fortement liée à l'amélioration des simulations par éléments finis. La première utilisation d'un couplage d'un code de calcul par éléments finis avec une méthode d'optimisation dans le but de l'identification de comportement matériau a été réalisée par Schnur et Zabaraz [71] en 1992. Cailletau et Pilvin [72, 73] ont adapté la technique aux lois de comportement non linéaires en combinant la méthode des éléments finis non linéaire en grandes déformations avec un outil d'optimisation en 1993. En se fondant sur la formulation d'Astrom et Eykhoff, ils ont minimisé la fonction objectif (écart entre résultat et simulation) par la méthode de la plus grande pente puis par la méthode de Levenberg-Marquardt [74, 75], qui sera décrite dans le chapitre 2. Cette méthodologie est devenue courante et de nombreuses lois de comportements de matériaux ont été depuis identifiées [76].

Le problème inverse le plus couramment utilisé en indentation est le problème d'identification paramétrique, qui doit permettre l'identification de paramètres matériaux associés à une loi de comportement implémentée dans un code de type éléments finis. La mise en œuvre de ces problèmes inverses requiert la vérification des conditions d'existence, d'unicité et de continuité de la solution. Cependant, de nombreuses erreurs sont introduites dans les problèmes inverses : imperfections des données brutes expérimentales, erreurs numériques inévitables ou encore mauvais choix de la loi de comportement à identifier peuvent mener à l'inexistence d'une solution qui semble répondre parfaitement au résultat souhaité. Les problèmes inverses dans le domaine non linéaire se mettent sous la forme canonique d'un problème d'optimisation, permettant ainsi d'assurer l'existence d'au moins une solution au problème. Toutefois, la présence éventuelle de minima locaux dans la fonction 'objectif' à minimiser ne permet pas d'assurer la vérification de l'unicité et la continuité de la solution qu'il faudra alors valider par une autre technique.

La méthode inverse ainsi présentée permet l'identification des différents paramètres liés à la définition du critère choisi. Dans le chapitre suivant, l'application de l'identification paramétrique est présentée avec les modèles éléments finis utilisés dans cette thèse.

1.5.2 Unicité des paramètres matériaux

De nombreuses études montrent que plusieurs jeux de paramètres élastoplastiques peuvent conduire à la même réponse d'indentation, c'est-à-dire à la même courbe charge-déplacement (P-h) pour les indenteurs pyramidaux. Les propriétés mécaniques ne peuvent donc pas être

uniquement déterminées en utilisant une seule forme d'indenteur pyramidal. Afin de remédier à ce problème, une technique a été développée et consiste à indenter le matériau avec plusieurs types d'indenteurs ayant un angle au sommet différent [77-86] et à mener une identification paramétrique sur plusieurs courbes expérimentales.

L'analyse dimensionnelle (cf. Annexe A) de l'indentation avec un indenteur pyramidal montre que le nombre minimal d'indenteur, avec un angle au sommet différent, nécessaires afin d'assurer l'unicité des paramètres identifiés par approche inverse, doit être égal au nombre de paramètres matériaux inconnu [82, 85, 87]. La technique du double (ou multiple) indenteur pyramidal est considérée comme bien établie et a été largement utilisée pour extraire les paramètres des lois de comportement élastoplastiques. Ces mêmes analyses dimensionnelles, appliquées cette fois-ci à l'indenteur sphérique, permettent au contraire de démontrer l'existence d'une solution unique à partir des courbes charge-déplacement du matériau [82]. En effet, à partir des déformations caractéristiques (Eq. 1.51, Eq. 1.52), une analogie entre le ratio a/R de l'indentation sphérique et l'angle de l'indentation conique est possible. L'indentation sphérique peut être considérée comme étant une variation continue de l'angle d'un indenteur pyramidal en fonction de la profondeur d'indentation. De ce fait, il est donc théoriquement possible de déterminer directement les propriétés mécaniques élastiques et plastiques d'un matériau à partir d'un seul essai d'indentation sphérique.

Cet indenteur permet alors de minimiser le risque d'aboutir à un minimum local de la fonction objectif. Seules les erreurs et les non linéarités introduites au cours des essais et des simulations numérique perturbent l'unicité du jeu de paramètres identifiés.

1.6 Les spécificités de cette étude

1.6.1 L'indentation instrumentée pour les céramiques poreuses

Lorsque les dimensions des échantillons s'y prêtent, les caractéristiques mécaniques des matériaux solides sont souvent déterminées à l'aide de tests conventionnels tels que les essais de traction ou de compression. Ces essais uniaxiaux sont forcément destructifs (sauf si l'on en reste au comportement élastique). La géométrie d'éprouvettes spécifiques à ces essais ne peut pas toujours être réalisée, on peut alors utiliser avantageusement le test d'indentation. Cette technique est simple à mettre en œuvre, rapide d'exécution et ne nécessite pas de forme d'échantillon particulière, à part la présence de deux surfaces planes et parallèles, dont une avec un bon état de surface. Les dommages engendrés ne concernent qu'un faible volume de l'échantillon, plusieurs mesures peuvent être effectuées sur un même échantillon.

Comme déjà mentionné dans la partie 1.4.4, l'essai d'indentation a déjà été utilisé pour déterminer les courbes de contrainte-déformation d'alumines poreuses ayant une porosité volumique inférieure à 20% ou encore sur du nitrure de silicium ayant une porosité égale à 37%. Les mécanismes d'endommagement actifs lors de l'indentation (microfissures) ont pu être déterminés en observant la zone sous l'indenteur [66, 67, 69, 88]. Pour des porosités volumiques supérieures, une zone densifiée peut apparaître sous l'indenteur. Cette capacité de densification entraîne une diminution de la formation des fissures de type fragile [68, 89-92]. L'influence de la porosité sur les paramètres extraits à partir des essais d'indentation, tels que le module d'Young ou la dureté, a été étudiée pour des céramiques poreuses comme la zircon, l'alumine ou des phosphates de calcium [35, 89, 93, 94]. Cependant ces études n'associent pas la caractérisation d'une loi de comportement du matériau.

La technique des éléments finis a été employée pour modéliser une couche mince de silice avec différentes structures poreuses (20% vol) et déterminer son module d'Young pour comparaison avec les résultats extraits d'essais d'indentation [39]. Les résultats éléments finis

sous estiment légèrement les valeurs expérimentales du fait d'aspects phénoménologiques non modélisés tel que la densification. L'utilisation des méthodes inverses pour l'étude des matériaux à fort taux de porosité n'a été que peu proposée dans la littérature hormis sur des roches [95].

1.6.2 Application à cette étude

Les objectifs de cette étude apparaissent donc multiples mais découlent d'un même but principal, la détermination d'un maximum de propriétés mécaniques d'une céramique poreuse où les méthodes conventionnelles se révèlent limitées. C'est-à-dire traiter d'un matériau ayant une porosité volumique comprise entre 20% et 80% (catégorie B) impliquant une porosité interconnectée. Les propriétés mécaniques disponibles sur ces matériaux se résument principalement au module d'Young, à la contrainte à rupture et éventuellement à la ténacité en fonction de la porosité. De plus très peu de critères ont été identifiés sur ces matériaux.

La technique de microindentation instrumentée avec un indenteur sphérique a été appliquée sur ces matériaux pour diverses raisons :

- La majorité des céramiques poreuses présentant cette gamme de porosité sont généralement utilisées en très petite quantité (filtre à particules, biomatériaux...) d'où l'intérêt d'une mesure nécessitant un faible volume de matériau.
- Le choix de la taille des indenteurs permet également de solliciter un volume supérieur au VER du matériau afin d'obtenir une réponse mécanique homogène du matériau poreux. Et de ce fait, la microindentation a été privilégiée à la nanoindentation. De plus, la microindentation est moins sensible aux défauts de pointe et à la dérive thermique.
- À l'exception de la maîtrise de l'état de surface de l'échantillon, c'est une méthode qui se révèle simple d'utilisation et rapide à mettre en place.
- L'état de l'art montre une lacune dans la littérature de l'utilisation de cette technique pour les matériaux de la catégorie B, entre 20 et 80% de fraction volumique de pores.
- L'indentation sphérique présente de multiples avantages à commencer par la caractérisation de la transition élastique – plastique par les courbes pression moyenne – déformation $p_0 = f(a/R)$. De plus, l'unicité théorique du jeu de paramètres obtenus par indentation sphérique et sa modélisation par éléments finis possible en 2D axisymétrique sont des atouts pour l'application des méthodes numériques.

Nous allons donc appliquer, dans un premier temps, cet essai de microindentation sphérique à un matériau modèle à fort taux de porosité, le plâtre pris. Contrairement aux matériaux denses, pour lesquels l'efficacité de la méthode n'est plus à prouver, l'application aux matériaux hautement poreux soulève de nombreuses interrogations auxquelles nous avons essayé de répondre.

La modélisation par éléments finis permettra ensuite de définir une loi de comportement avec un critère dépendant de la pression hydrostatique. Le choix du critère de Drucker-Prager sera expliqué dans le chapitre 3. Néanmoins on peut remarquer que sa surface de charge est représentée par un cône de révolution dans le repère des contraintes principale (Figure 1.19) ce qui constitue un avantage pour ce critère en vue d'une modélisation par éléments finis. Le caractère « arrondi » de sa surface de charge lui permet une implémentation numérique plus facile que le critère de Mohr-Coulomb.

L'étude de l'évolution *in-vitro* des propriétés mécaniques d'une céramique poreuse utilisée comme substitut osseux permettra de caractériser la sensibilité de la technique (chapitre 4).

Bibliographie

- [1] Palmonari C., Timellini G. *Manuale dei cotti ceramiche piastrelle* 1991.
- [2] Leplay P. Thèse de doctorat : Identification de comportements mécaniques et à rupture par corrélation d'images 2D et 3D : Application aux filtres à particules Diesel: INSA Lyon; 2011.
- [3] Chevalier J, Bignon A. Les céramiques pour applications biomédicales. In: Fantozzi G, Niepce J, Bonnefont G, editors. *Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications: Technique et Ingénierie*, Dunod; 2013. p. 512.
- [4] Girod Fullana S, Ternet H, Freche M, Lacout JL, Rodriguez F. Controlled release properties and final macroporosity of a pectin microspheres–calcium phosphate composite bone cement. *Acta Biomater* 2010;6:2294-300.
- [5] Lombardi M, Naglieri V, Tulliani JM, Montanaro L. Gelcasting of dense and porous ceramics by using a natural gelatine. *J Porous Mat* 2009;16:393-400.
- [6] Omatete OO, Janney MA, Strehlow RA. Gelcasting - A New Ceramic Forming Process. *Am Ceram Soc Bull* 1991;70:1641-&.
- [7] Peroglio M, Gremillard L, Chevalier J, Chazeau L, Gauthier C, Hamaide T. Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating. *J Eur Ceram Soc* 2007;27:2679-85.
- [8] Coble RL, Kingery WD. Effect of porosity on Physical properties of alumina. *J Am Ceram Soc* 1956;39:377-85.
- [9] Dean EA, Lopez JA. Empirical Dependence Of Elastic-Moduli On Porosity For Ceramic Materials. *J Am Ceram Soc* 1983;66:366-70.
- [10] Rice RW. Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. *J Mater Sci* 1996;31:102-18.
- [11] Herakovich CT, Baxter SC. Influence of pore geometry on the effective response of porous media. *J Mater Sci* 1999;34:1595-609.
- [12] Hashin Z. Analysis Of Composite-Materials - A Survey. *J Appl Mech-Trans ASME* 1983;50:481-505.
- [13] Meille S. Communication. EuroMat 2011. Montpellier 2011.
- [14] Rice RW. *Porosity of Ceramics*: Marcel Dekker; 1998.
- [15] Knudsen FP. Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size. *J Am Ceram Soc* 1959;42.
- [16] Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular solids*. New York 1988.
- [17] Torquato. Random heterogenous media : microstructure and improved bounds on effective properties. *Applied Mechanics Reviews* 1991;44.
- [18] Zaoui A. *Matériaux hétérogènes et composites*: [Palaiseau] : École polytechnique; 1998.
- [19] Eshelby J.D. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society London A* 1957. p. 376-96.
- [20] Roberts AP, Garboczi EJ. Elastic properties of model porous ceramics. *J Am Ceram Soc* 2000;83:3041-8.
- [21] Nemat-Nasser S, Hori M. *Micromechanics: overall properties of heterogeneous materials*: Elsevier Science Publishers; 1993.
- [22] Budiansky B. On the elastic moduli of some heterogeneous materials. *J Mech Phys Solids* 1965;13:223-7.
- [23] Mori T, Tanaka K. Average Stress in the Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions. *Acta Metallurgica* 1973;21:571-4.
- [24] Pabst W, Gregorova E, Tiha G. Elasticity of porous ceramics - A critical study of modulus- porosity relations. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:1085-97.
- [25] Yoshimura HN, Molisani AL, Narita NE. Porosity Dependence of Elastic Constants in Aluminum Nitride Ceramics. *Materials Research* 2007;10:127-33.

- [26] Phani KK, Niyogi SK. Young Modulus Of Porous Brittle Solids. *J Mater Sci* 1987;22:257-63.
- [27] Ryshkewitch E. Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia. *J Am Ceram Soc* 1953;36:65-8.
- [28] Kendall K, Birchall JD. Porosity and its Relationship to the Strength of Hydraulic Cement Pastes. *MRS Proceedings* 1984;42.
- [29] Diaz A. Characterization of porous silicon nitride materials produced with starch. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:413-9.
- [30] Sanahuja J, Dormieux L, Meille S, Hellmich C, Fritsch A. Micromechanical Explanation of Elasticity and Strength of Gypsum: From Elongated Anisotropic Crystals to Isotropic Porous Polycrystals. *Journal of Engineering Mechanics-Asce* 2010;136:239-53.
- [31] Pecqueur F, Tancret F, Payraudeau N, Bouler JM. Influence of microporosity and macroporosity on the mechanical properties of biphasic calcium phosphate bioceramics: Modelling and experiment. *J Eur Ceram Soc*;30:819-29.
- [32] Wagh AS, Singh JP, Poepfel RB. Dependence Of Ceramic Fracture Properties On Porosity. *J Mater Sci* 1993;28:3589-93.
- [33] Jernot JP, Coster M, Chermant JL. Model To Describe The Elastic-Modulus Of Sintered Materials. *Phys Status Solidi A-Appl Res* 1982;72:325-32.
- [34] Wagh AS, Poepfel RB, Singh JP. Open Pore Description Of Mechanical-Properties Of Ceramics. *J Mater Sci* 1991;26:3862-8.
- [35] Tancret F, Bouler JM, Chamousset J, Minois LM. Modelling the mechanical properties of microporous and macroporous biphasic calcium phosphate bioceramics. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:3647-56.
- [36] Nielsen LF. Elasticity Properties of Two-Phase Materials and Impregnated Materials. *J Am Ceram Soc* 1984;67:93-8.
- [37] Gent AN, Thomas AG. The deformation of foamed elastic materials. *Journal of applied Polymer Science* 1959;1.
- [38] www.doitpoms.ac.uk University of Cambridge.
- [39] Jauffrès D, Yacou C, Verdier M, Dendievel R, Ayrat A. Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and Finite Element modeling. *Microporous and Mesoporous Materials* 2011;140:120-9.
- [40] Meille S, Garboczi EJ. Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2001;9:371-90.
- [41] Maire E, Fazekas A, Salvo L, Dendievel R, Youssef S, Cloetens P, et al. X-ray tomography applied to the characterization of cellular materials. Related finite element modeling problems. *Composite Science and Technology* 2003;63:2431-43.
- [42] Meille S, Lombardi M, Chevalier J, Montanaro L. Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *J Eur Ceram Soc* 2012;32:3959-67.
- [43] Hicher PS, J.F. Élastoplasticité des sols et des roches, modèles de comportement des sols et des roches 2002.
- [44] Hill R. The mathematical theory of plasticity: Oxford University Press; 1950.
- [45] Cariou S, Ulm FJ, Dormieux L. Hardness-packing density scaling relations for cohesive-frictional porous materials. *J Mech Phys Solids* 2008;56:924-52.
- [46] Bobko CP, Gathier B, Ortega JA, Ulm FJ, Borges L, Abousleiman YN. The nanogranular origin of friction and cohesion in shale-A strength homogenization approach to interpretation of nanoindentation results. *Int J Numer Anal Methods Geomech*;35:1854-76.
- [47] Homand S, Shao JF. Mechanical behaviour of a porous chalk and effect of saturating fluid. *Mech Cohesive-Frict Mater* 2000;5:583-606.

- [48] Ulm FJ, Vandamme M, Bobko C, Ortega JA. Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale. *J Am Ceram Soc* 2007;90:2677-92.
- [49] Gibson LJ, Ashby MF, Zhang J, Triantafillou TC. Failure surfaces for cellular materials under multiaxial loads .1. Modeling. *Int J Mech Sci* 1989;31:635-63.
- [50] Triantafillou TC, Zhang J, Shercliff TL, Gibson LJ, Ashby MF. Failure surfaces for cellular materials under multiaxial loads—II. Comparison of models with experiment. *Int, J Mech Sci* 1989;31:665-78.
- [51] Keryvin V. Indentation of bulk metallic glasses: Relationships between shear bands observed around the prints and hardness. *Acta Mater* 2007;55:2565-78.
- [52] Schweiger HF. On the use of drucker-prager failure criteria for earth pressure problems. *Comput Geotech* 1994;16:223-46.
- [53] FischerCripps AC. *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. PO Box 9 Forestville NSW 2087 Australia: Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd; 2005.
- [54] Hertz. Ueber die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 1881;92:156-71.
- [55] Bulychev SI, Alekhin VP, Shorshorov MK, Ternovskii AP, Shnyrev GD. Determination Of Youngs Modulus According To Indentation Diagram. *Zavodskaya Laboratoriya* 1975;41:1137-40.
- [56] Sneddon I.N. The relationship between load an penetrationin the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int J Eng Sci* 1965;3:47-57.
- [57] Doerner MF, Nix WD. Stresses and deformation processes in thin-films on substrates. *Crc Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 1988;14:225-68.
- [58] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564-83.
- [59] FischerCripps AC, Lawn BR. Stress analysis of contact deformation in quasi-plastic ceramics. *J Am Ceram Soc* 1996;79:2609-18.
- [60] Tabor D. *Hardness of Metals*. Clarendon, Oxford, UK1951.
- [61] Atkins AG, Tabor D. Plastic indentation in metals with cones. *J Mech Phys Solids* 1965;13:149-64.
- [62] Johnson KL. *Contact Mechanics*. Cambridge: Cambridge Unversity Press; 1985.
- [63] Swain MV, Lawn BR. A Study of Dislocation Arrays at Spherical Indentations in LiF as a Function of Indentation Stress and Strain. *Physica Status Solidi* 1969;35:909.
- [64] Guiberteau F, Padture NP, Cai H, Lawn BR. Indentation fatigue - A simple cyclic hertzian test for measuring damage accumulation in polycrystalline ceramics. *Philos Mag A-Phys Condens Matter Struct Defect Mech Prop* 1993;68:1003-16.
- [65] Lawn BR, Howes VR. Elastic recovery at hardness indentations. *J Mater Sci* 1981;16:2745-52.
- [66] Latella BA, Oconnor BH, Padture NP, Lawn BR. Hertzian contact damage in porous alumina ceramics. *J Am Ceram Soc* 1997;80:1027-31.
- [67] Lawn BR. Indentation of ceramics with spheres: A century after Hertz. *J Am Ceram Soc* 1998;81:1977-94.
- [68] She JH, Scheppokat S, Janssen R, Claussen N. Reaction bonding of three-layer alumina-based composites. *J Mater Synth Process* 1999;7:195-203.
- [69] She J, Yang JF, Beppu Y, Ohji T. Hertz contact damage in a highly porous silicon nitride ceramic. *J Eur Ceram Soc* 2003;23:1193-7.
- [70] Astrom KJ, Eykhoff P. System identification - a survey. *Automatica* 1971;7:123-62.
- [71] Schnur D, Zabarar N. An Inverse Method for Determining Elastic. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 1992;33:2039-57.

- [72] Cailletaud G, Pilvin P. Identification, problèmes inverse: un concept modulaire. Colloque National en Calcul des structures. Giens1993. p. 770-87.
- [73] Cailletaud G., Pilvin P. Identification and inverse problems related to material behaviour. In 2d International Symposium on Inverse Problems. Rotterdam1994. p. 79-86.
- [74] Levenberg K. Quarterly of Applied Mathematics 1944;2:164-8.
- [75] Marquardt DW. An algorithm for least squares estimation of non linear parameters. SIAM Journal on Applied Mathematics 1963;11:431-41.
- [76] Villars M, Clement P, Mith S, Carpentien L, Garbuio P, Richard F. Micro-indentation et couplage essais-calculs pour l'identification par méthode inverse du comportement mécanique non linéaire du cartilage fémoral humain. Matériaux & Techniques 2011;99:253-9.
- [77] Alkorta J, Martinez-Esnaola JM, Sevillano JG. Absence of one-to-one correspondence between elastoplastic properties and sharp-indentation load-penetration data. J Mater Res 2005;20:432-7.
- [78] Bucaille JL, Stauss S, Felder E, Michler J. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. Acta Mater 2003;51:1663-78.
- [79] Cao YP, Lu J. Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters: stability analysis and corresponding regularization schemes. Acta Mater 2004;52:1143-53.
- [80] Capehart TW, Cheng YT. Determining constitutive models from conical indentation: Sensitivity analysis. J Mater Res 2003;18:827-32.
- [81] Cheng YT, Cheng CM. Scaling approach to conical indentation in elastic-plastic solids with work hardening. J Appl Phys 1998;84:1284-91.
- [82] Cheng YT, Cheng CM. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. Mater Sci Eng R-Rep 2004;44:91-149.
- [83] Chollacoop N, Dao M, Suresh S. Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters. Acta Mater 2003;51:3713-29.
- [84] DiCarlo A, Yang HTY, Chandrasekar S. Semi-inverse method for predicting stress-strain relationship from cone indentations. J Mater Res 2003;18:2068-78.
- [85] Swaddiwudhipong S, Tho KK, Liu ZS, Zeng K. Material characterization based on dual indenters. Int J Solids Struct 2005;42:69-83.
- [86] Tho KK, Swaddiwudhipong S, Liu ZS, Zeng K, Hua J. Uniqueness of reverse analysis from conical indentation tests. J Mater Res 2004;19:2498-502.
- [87] Futakawa M, Wakui T, Tanabe Y, Ioka I. Identification of the constitutive equation by the indentation technique using plural indenters with different apex angles. J Mater Res 2001;16:2283-92.
- [88] He LH, Swain MV. Nanoindentation derived stress-strain properties of dental materials. Dent Mater 2007;23:814-21.
- [89] Tricoteaux A, Rguiti E, Chicot D, Boilet L, Descamps M, Leriche A, et al. Influence of porosity on the mechanical properties of microporous beta-TCP bioceramics by usual and instrumented Vickers microindentation. J Eur Ceram Soc 2011;31:1361-9.
- [90] Leite MH, Ferland F. Determination of unconfined compressive strength and Young's modulus of porous materials by indentation tests. Eng Geol 2001;59:267-80.
- [91] Tancret F, Osterstock F. Indentation behaviour of porous materials: application to the Vickers indentation cracking of ceramics. Philos Mag 2003;83:125-36.
- [92] He LH, Standard OC, Huanga TTY, Latella BA, Swain MV. Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite. Acta Biomater 2008;4:577-86.
- [93] Luo J, Stevens R. Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics. Ceram Int 1999;25:281-6.
- [94] Tulliani JM, Montanaro L, Bell TJ, Swain MV. Semiclosed-cell mullite foams:Preparation and macro and micromechanical characterization. J Am Ceram Soc 1999;82:961-8.

[95] Magnenet V, Giraud A, Homand F. Parameter sensitivity analysis for a Drucker-Prager model following from numerical simulations of indentation tests. *Comput Mater Sci* 2008;44:385-91.

Matériaux de l'étude et méthodes expérimentales

2.1	MATERIAU MODELE DE CETTE ETUDE	43
2.1.1	LE PLATRE : INTRODUCTION GENERALE.....	43
2.1.2	PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	46
2.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	46
2.2.1	RUGOSITE ET ETAT DE SURFACE	47
2.2.2	TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	49
2.3	ESSAIS D'INDENTATION INSTRUMENTEE	51
2.3.1	MACHINE D'ESSAIS MECANIQUES BOSE ELECTROFORCE 3200.....	51
2.3.2	CHOIX DE L'INDECTEUR	51
2.3.3	CALIBRATION.....	52
2.4	ANALYSE DES COURBES D'INDENTATION	53
2.5	APPLICATION DE L'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE INVERSE	56
2.5.1	MODELE UTILISE	56
2.5.2	METHODE INVERSE ET ALGORITHME MIC2M	59
2.6	AUTRES ESSAIS MECANIQUES	60
2.6.1	ESSAIS DE COMPRESSION	61
2.6.2	ESSAIS TRIAXIAUX	61
2.7	CONCLUSION DU CHAPITRE	63
	BIBLIOGRAPHIE	64

Ce chapitre présente le matériau modèle utilisé dans l'étude, le plâtre pris, et détaille les protocoles expérimentaux, ainsi que les méthodes d'analyse des résultats.

Dans un premier temps, le matériau sera présenté en détaillant sa composition chimique, son élaboration, sa microstructure ainsi que la méthode de préparation de surface des échantillons.

Nous nous intéresserons ensuite à l'essai de microindentation instrumentée, et aux choix des paramètres adaptés à notre étude.

Dans une troisième partie nous décrirons les caractéristiques du modèle éléments finis de l'essai d'indentation, ainsi que la méthode d'identification paramétrique inverse.

2.1 Matériau modèle de cette étude

Un matériau modèle a été choisi pour être le support des essais de cette thèse. Le choix s'est tourné vers le plâtre pris, qui présente de nombreux avantages pour notre étude.

Résultant d'une prise hydraulique, son élaboration est relativement simple à mettre en œuvre. Dépendant de la quantité d'eau ajoutée lors du gâchage, la microporosité du plâtre est facilement modulable sur une large gamme tout en gardant une microstructure similaire, caractérisée par une morphologie de cristaux constante.

Utilisé comme matériau de construction, le plâtre présente un faible coefficient de conductivité thermique (0,5 à 0,8 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Il est notamment remarquable pour être un matériau résistant très bien au feu. Lors d'un incendie, le plâtre pris libère 18 à 20% de son eau de constitution et ne dégage aucune vapeur toxique, seulement de la vapeur d'eau. Majoritairement utilisé pour former des plaques de plâtre dans le milieu du bâtiment, obtenues par ajout d'agent moussant, ses propriétés mécaniques se révèlent alors suffisantes pour sa manipulation et sa mise en place.

Utilisé comme biomatériau, le plâtre est facile à mettre en œuvre, ostéo-conducteur (il favorise la conduction osseuse) et résorbable. C'est donc un des 'ancêtres' des matériaux de comblement osseux et est encore utilisé actuellement.

Le plâtre pris a été source de beaucoup d'études dans la littérature traitant de ses propriétés mécaniques en fonction de la porosité [1-4]. L'étude se focalise sur du plâtre pris non moussé donc microporeux, dont la porosité totale peut être modulée entre 20 et 60 %.

2.1.1 Le plâtre : introduction générale

▪ Le plâtre pris

Le plâtre pris résulte de l'hydratation de poudre de plâtre (semihydrate ou hemihydrate) provenant d'un minerai, le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figure 2.1).

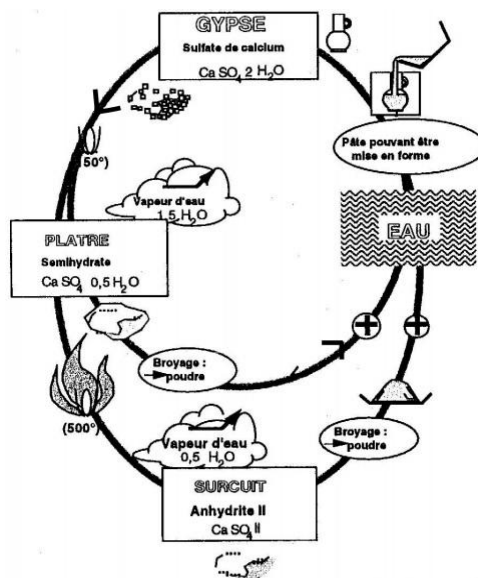


Figure 2.1 : Cycle des systèmes sulfates de calcium – eau [1]

Le gypse est concassé, broyé et séché avant d'être chauffé à une température comprise entre 100 et 200°C pour donner du semihydrate de formule brute $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Selon les conditions de cuisson du gypse, deux formes de semihydrate différentes peuvent être obtenues :

- Le semihydrate de type α est obtenu par cuisson sous une pression de vapeur d'eau supérieure à 0,1 MPa en autoclave. Ce type de semihydrate, peu gourmand en eau du fait de sa faible surface spécifique, permettra de fabriquer des matériaux offrant des résistances mécaniques élevées (plâtre de moulage, biomatériaux...)
- Le semihydrate de type β est obtenu par cuisson sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 0,1 MPa en fours à lits fluidisés, broyeurs cuiseurs ou fours à flammes directes. Le semihydrate β est caractérisé par son importante demande en eau liée à une surface spécifique élevée. Ce semihydrate est produit en plus grande quantité et destiné à une utilisation comme matériau de second œuvre du bâtiment. L'application principale étant sous la forme de plaques moussées pour la réalisation de produits préfabriqués.

Le plâtre pris est alors obtenue par gâchage, en mélangeant une quantité de poudre et d'eau défini par le rapport E/P : masse d'eau par masse de poudre. Le plâtre pris est un enchevêtrement de cristaux de gypse, en forme d'aiguilles, facilement observables au microscope électronique à balayage (Figure 2.2). Selon le rapport entre la masse d'eau et la masse de poudre de plâtre (rapport E/P), une pâte plus ou moins fluide est obtenue permettant de faire directement varier la porosité finale du matériau après hydratation. Le principe même d'élaboration, par prise hydraulique, implique la présence éventuelle de bulles d'air parfaitement sphériques ayant un diamètre supérieur à une centaine de micromètres.

Le mot « plâtre » est souvent utilisé de manière ambiguë et peut désigner à la fois le semihydrate (poudre de plâtre) et le gypse (plâtre pris), ayant pourtant des compositions chimiques différentes. Dans ce rapport, on appellera indifféremment plâtre ou plâtre pris le matériau issu de l'hydratation du semihydrate, c'est-à-dire du gypse. La différence de structure des deux semihydrates α et β a une influence très marquée sur leur faculté à interagir avec l'eau lors du gâchage : un semihydrate de type α est bien cristallisé et demande peu d'eau (E/P proche de 0,3), tandis qu'un semihydrate de type β n'est gâchable qu'à des rapports E/P supérieurs à 0,6. **On utilisera dans cette étude la notation de plâtre A et B pour les matériaux issus de l'hydratation des semihydrates α et β respectivement.**

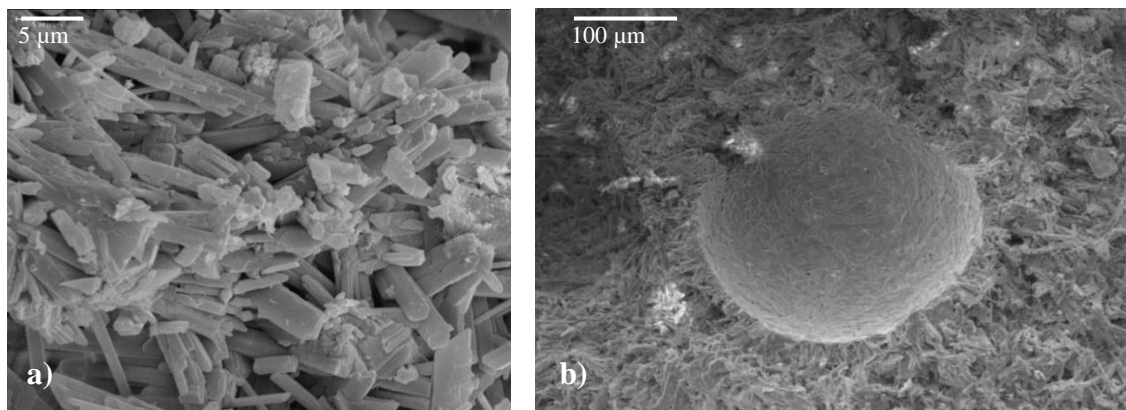


Figure 2.2 : Observation MEB des cristaux de gypse (a) et visualisation d'une bulle d'air (b) dans du plâtre pris.

▪ Comportement mécanique du plâtre pris

L'observation de la microstructure du plâtre pris met en évidence l'importance des liaisons inter-cristallines pour les propriétés mécaniques macroscopique du plâtre pris. N'observant pas de cristaux brisés sur les faciès de rupture d'échantillons, les ruptures locales interviennent donc aux liaisons inter-cristallines [1, 3].

Les corrélations entre module d'Young et porosité totale utilisent les lois habituelles d'ajustement, décrites dans le chapitre 1, pour l'étude des céramiques poreuses (Figure 2.3). La majorité des approches sont purement mathématiques et font intervenir de nombreux paramètres n'ayant pas de sens physique. Toutefois d'autres approches sont à noter, comme l'utilisation de la méthode des éléments finis pour modéliser le comportement élastique effectif en modélisant les cristaux de gypse par des parallélépipèdes [5]. L'application de schémas d'homogénéisation auto-cohérents aboutit également à d'excellents résultats en modifiant le seuil de percolation et en intégrant un facteur de forme des cristaux [3].

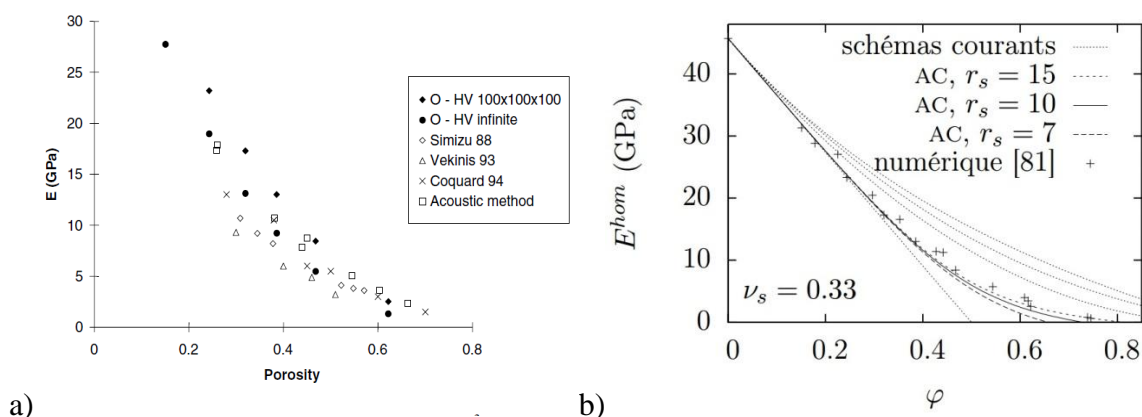


Figure 2.3 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de porosité obtenu avec deux approches différentes, modélisation éléments finis [5], approche micromécanique d'homogénéisation, schéma auto-cohérent [3]. Les deux approches sont comparées à des résultats expérimentaux.

Comme mentionné dans le chapitre 1, les paramètres du critère de Drucker-Prager ont été identifiés par homogénéisation sur du plâtre pris en fonction de la porosité [3]. Nous discuterons de ce modèle et le comparerons à nos résultats dans le chapitre 3.

Malgré une surface spécifique assez faible, de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, le plâtre pris absorbe un peu d'humidité qui entraîne une diminution des liaisons inter-cristallines et l'apparition de glissement entre cristaux entraînant une variation importante des propriétés mécaniques (Figure 2.4) [1, 6].

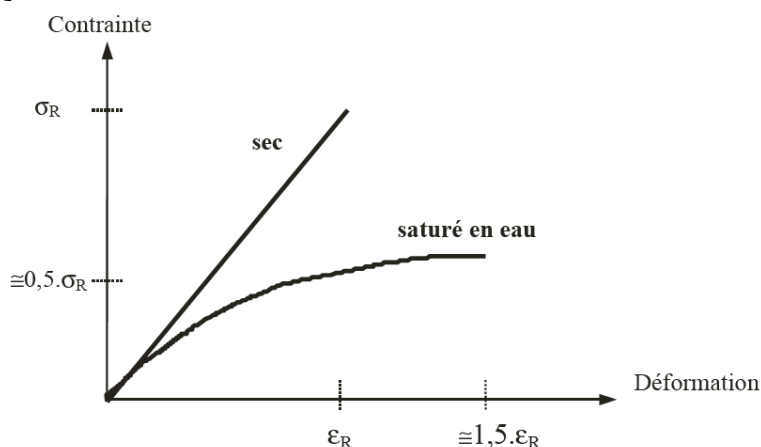


Figure 2.4 : Essai de flexion sur des éprouvettes de plâtre sèches et saturées en eau, vitesse de traverse $1 \text{ mm} \cdot \text{mm}^{-1}$ [1]. Les propriétés mécaniques sont divisées par deux.

Dans cette thèse, l'effet de l'eau absorbée n'est pas étudié. Pour cette raison, il est important de fixer un protocole strict et reproductible d'élaboration, de séchage et de conservation des éprouvettes.

2.1.2 Préparation des échantillons

Deux types de plâtre pris ont donc été préparés suivant deux rapports E/P , 0,38 et 0,75 respectivement pour les types A et B. Le type A est un plâtre Prestia Selecta (Lafarge), dédié au moulage et présentant une pureté d'au moins 98%. Le type B est un plâtre de grande surface de bricolage avec une pureté supérieure à 90%, déterminée par mesure de la perte en eau par ATG.

	E/P	Pureté	Porosité volumique
Plâtre A	0,38	98%	32%
Plâtre B	0,75	90%	56%

Tableau 2.1 : Différentes caractéristiques des plâtres de type A et B utilisés dans cette thèse

Après mélange, la pâte fluide est coulée dans des moules de dimension 10 mm x 10 mm x 40 mm³. Après 24 heures d'hydratation dans un environnement saturé en humidité, les échantillons sont séchés dans une étuve, avec circulation d'air, à 45°C jusqu'à obtenir une masse constante. Après séchage, les échantillons sont maintenus à une température de 22°C et une humidité relative comprise entre 30 et 40% au moins trois jours avant les essais d'indentation. Une réabsorption d'eau a donc lieu mais est constante pour tous les échantillons étudiés.

Deux protocoles de préparation différents ont été utilisés pour limiter la rugosité de surface des échantillons. Le premier consiste à un polissage manuel de la surface à indenter par plusieurs disques SiC successivement de granulométrie 600, 800, 1200, 2500 et 4000. Entre chaque étape de polissage, les échantillons de plâtre sont immergés dans de l'éthanol et placés dans un bain à ultrason, permettant d'évacuer les débris formés et déposés dans les porosités de surface. Cette méthode a été concluante pour le plâtre de type A mais difficilement applicable pour le plâtre B de plus forte porosité. Une autre technique a alors été utilisée et consiste en une coulée directe sur une surface plane de PMMA exempte de défauts de surface. Une orientation des cristaux de gypse en surface peut en résulter, mais aucune différence n'a été constatée sur les résultats avec des échantillons polis avec des disques SiC (voir Chapitre 3). Par conséquent, la méthode de coulée sur PMMA a été finalement utilisée pour préparer les échantillons.

2.2 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques sont employées pour caractériser les échantillons de plâtre élaborés, à commencer par leur densité apparente.

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{app}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

avec m , la masse du matériau et V_{app} le volume apparent du matériau, mesuré à partir de valeurs géométriques.

La densité apparente est de 32% et 56% pour le plâtre A et B respectivement.

Un microscope électronique à balayage Philipps XL20 a permis d'étudier la microstructure de nos matériaux :

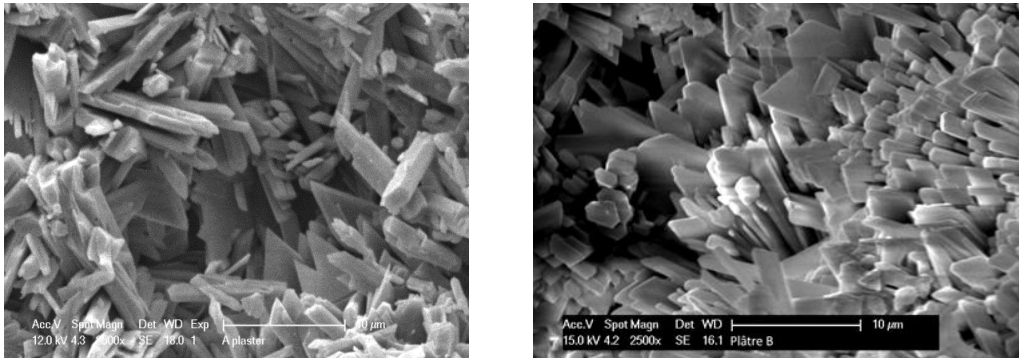


Figure 2.5 : Plâtre de type A à 32% de porosité (gauche) et de type B à 56% de porosité (droite) au MEB, les cristaux de gypse sous leur forme caractéristique d'aiguilles élancées sont observés

Pour les deux plâtres, la taille moyenne des cristaux est de 10 µm de long pour une largeur et épaisseur de l'ordre du micromètre. Cette taille caractéristique des cristaux est inchangée en fonction de la porosité.

2.2.1 Rugosité et état de surface

La technique d'indentation sphérique étant fondée sur un contact sphère-plan avec des profondeurs d'indentation souvent plus faibles qu'avec un indenteur pyramidal, il est impératif d'avoir une surface suffisamment plane pour ne pas influencer les résultats expérimentaux. La mesure de la rugosité est régie par de nombreuses normes et le nombre de paramètres pouvant la caractériser est très important. D'une manière non exhaustive, nous nous intéresserons uniquement à certaines variables normalisées représentées sur la Figure 2.6.

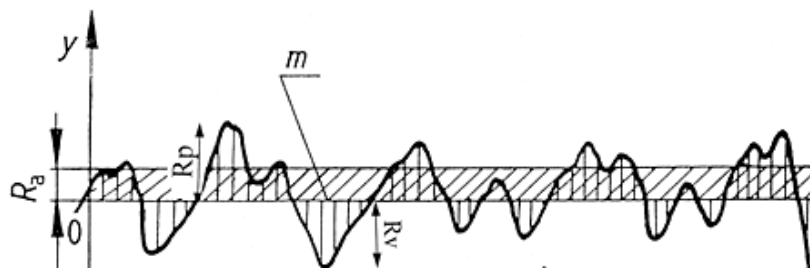


Figure 2.6 : Profil de rugosité avec paramètres normalisés

La rugosité moyenne R_a est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - \bar{y}| \quad \text{Eq. 2.2}$$

La rugosité R_t est la différence de hauteur moyenne « pic-creux », sur la Figure 2.6, $R_t = R_p + R_v$:

$$R_t = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (z_{max} - z_{min})_k \quad \text{Eq. 2.3}$$

La rugosité R_q ou RMS (root-mean-square) est définie dans l'équation 2.4 comme la racine carrée de la moyenne au carré de la rugosité.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [y(x_i) - \bar{y}]^2} \quad \text{Eq. 2.4}$$

avec $y(x_i)$ la hauteur au point x_i , et \bar{y} la hauteur moyenne du profil est :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y(x_i) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Le calcul de la rugosité RMS est effectué à partir de profils obtenus à l'aide d'un microscope numérique Hirox KH-7700 (Hirox Europe, France). Il permet de reconstruire la topographie de la surface d'un échantillon avec une résolution pouvant aller jusqu'à $0,05 \mu\text{m}$, avec un principe de fonctionnement assez simple. Lors du processus de formation des images, seuls les rayons réfléchis par l'objet à distance focale du centre optique convergent parfaitement sur le plan image. Cette convergence est à l'origine d'une zone nette, alors que l'on observe des zones floues pour les points situés en dehors du plan focal. La profondeur des points de l'image est déterminée en faisant varier la distance focale. L'acquisition d'images obtenues pour des hauteurs de focalisation différentes, permet de créer une image en profondeur et permet d'obtenir une topographie tridimensionnelle de la surface (Figure 2.7). Il est alors possible de déterminer les paramètres de rugosité.

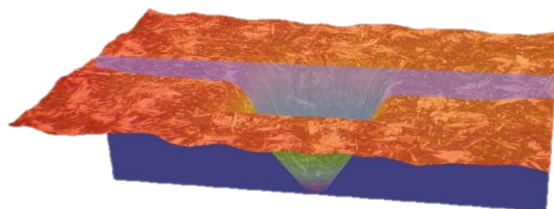


Figure 2.7 : Visualisation d'une empreinte Vickers après indentation sur plâtre A

Il est à noter qu'une métallisation à l'or de la surface des échantillons de plâtre est requise pour toute observation au microscope optique, numérique ou classique. Le manque de contraste ne permet pas de distinguer les empreintes résiduelles après une indentation sphérique sur les échantillons sans métallisation (Figure 2.8).

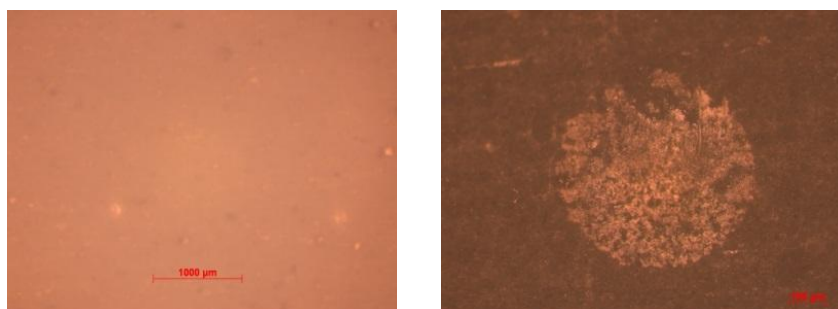


Figure 2.8 : Image brute après indentation sous microscope optique sans (à gauche) et avec (à droite) métallisation à l'or

2.2.2 Tomographie aux rayons X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction de section planes d'un objet à trois dimensions et d'étudier la microstructure interne de matériaux. Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, par enregistrement par des détecteurs du rayonnement transmis après traversée d'un objet. Les données acquises lors de la prise de mesure sont collectées suivant des orientations multiples. A l'aide de ces données, une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement, généralement en niveau de gris traduisant le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Dans le cas d'un matériau poreux constitué d'une seule phase solide, le coefficient d'atténuation local est principalement sensible à la fraction de phase solide. La tomographie permet donc d'accéder au cœur de la matière pour en apprécier les variations d'absorptions radiologiques et les différences de composition.

Elle se compose d'une source ponctuelle de rayons X couplée à un détecteur 2D (caméra CCD) permettant la mesure d'absorption des rayons X (Figure 2.9).

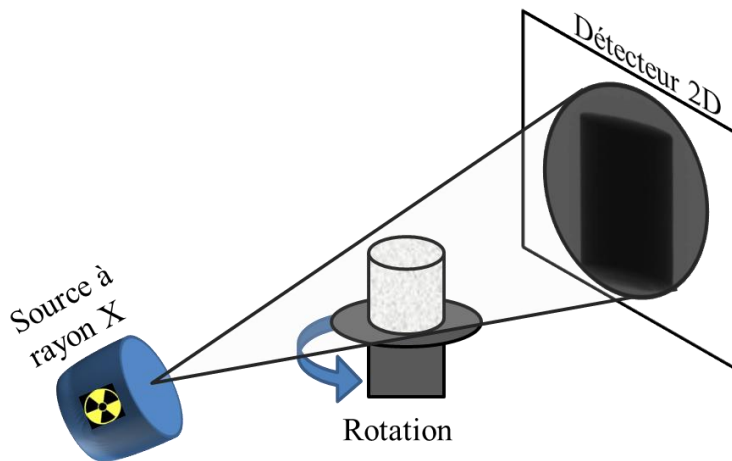


Figure 2.9 : Schéma de principe de la technique de tomographie par absorption de rayon X

Cette technique combine les informations fournies par un grand nombre de radiographies, chacune étant réalisée pour un angle différent de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X. La résolution maximale du voxel pouvant être atteinte est de 1 μm et dépend principalement de la taille du volume à reconstruire et de la distance par rapport à la source. Dans notre cas, la résolution sera alors de 11 μm lors d'une reconstruction complète de l'échantillon et descendra à 6 μm pour certaines acquisitions focalisées sur une zone particulière d'un échantillon comme une empreinte d'indentation. Après acquisition des mesures 2D, une reconstruction 3D de l'échantillon est alors réalisée, avec des contrastes de nuance de gris qui traduisent les variations d'absorptions radiologiques et donc les différences de composition (porosité, impuretés, etc.)

Le microtomographe utilisé est un Phoenix V tome X avec un détecteur Varian Paxscan (1920x1536 pixels) et un tube RX à microfoyer (taille source de ~ 1 à 4 μm)



Figure 2.10 : Tomographe du laboratoire, Phoenix V tome X

▪ Tomographie RX et indentation *in situ*

Afin de visualiser les phénomènes qui ont lieu au sein du matériau pendant un essai d'indentation, un montage permettant de réaliser les essais d'indentations dans le tomographe a été réalisé. Comme remarqué auparavant, la technique repose sur l'absorption des rayons X, régie par la loi de Beer-Lambert, et fonction de l'épaisseur traversée et de la nature du matériau, à travers le coefficient d'absorption μ , très sensible au numéro atomique. Un indenteur sphérique conventionnel, en acier ou carbure de tungstène possède un coefficient d'absorption trop important et nuit au contraste des images à l'interface indenteur-échantillon perturbant les contrastes d'absorption dans le plâtre. Pour pallier ce problème, une sphère polymère en ABS (Acrylonitrile Butadiène Styène) a été utilisée sur un dispositif de compression uniaxiale déjà utilisé au sein du laboratoire MATEIS avec l'aide d'Eric Maire et de Jérôme Adrien du laboratoire MATEIS (Figure 2.11).

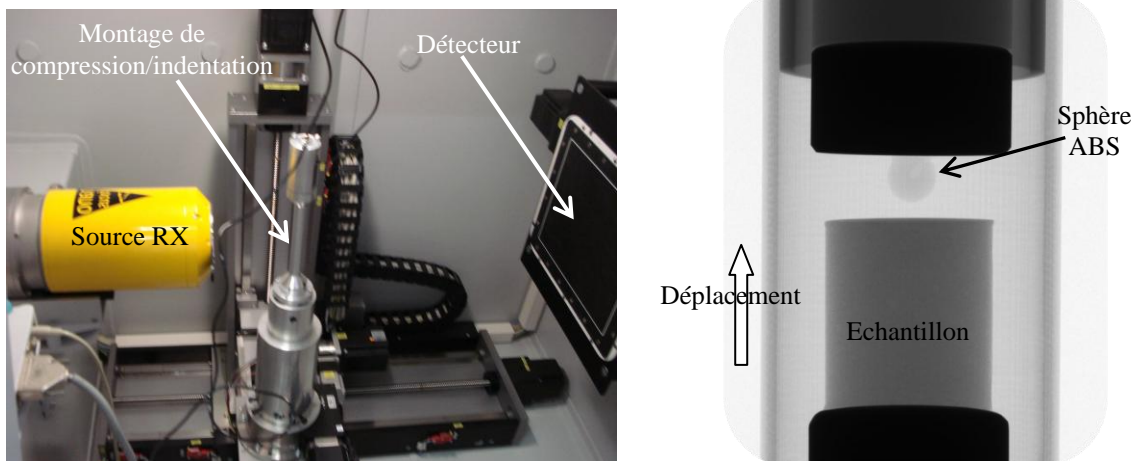


Figure 2.11 : Essais *in situ*, a) montage d'indentation et b) radiographie du montage d'indentation *in situ*

Des échantillons cylindriques de diamètre et hauteur 10 mm ont ainsi été testés. Plusieurs « scans » peuvent alors être effectués à différentes charges choisies de manière judicieuse (par exemple : mise en contact, charge maximale d'indentation et phase de retour élastique).

Ces « scans » *in-situ* ont aussi été complétés par des « scans » *ex situ* où les échantillons sont d'abord indentés, puis observés par tomographie.

2.3 Essais d'indentation instrumentée

2.3.1 Machine d'essais mécaniques Bose Electroforce 3200

Les essais d'indentation ont été réalisés sur une machine ElectroForce® 3200 BOSE (Prairie Valley, USA) (Figure 2.12). Cette machine étant initialement dédiée aux essais dynamiques, une adaptation pour l'indentation a été nécessaire.

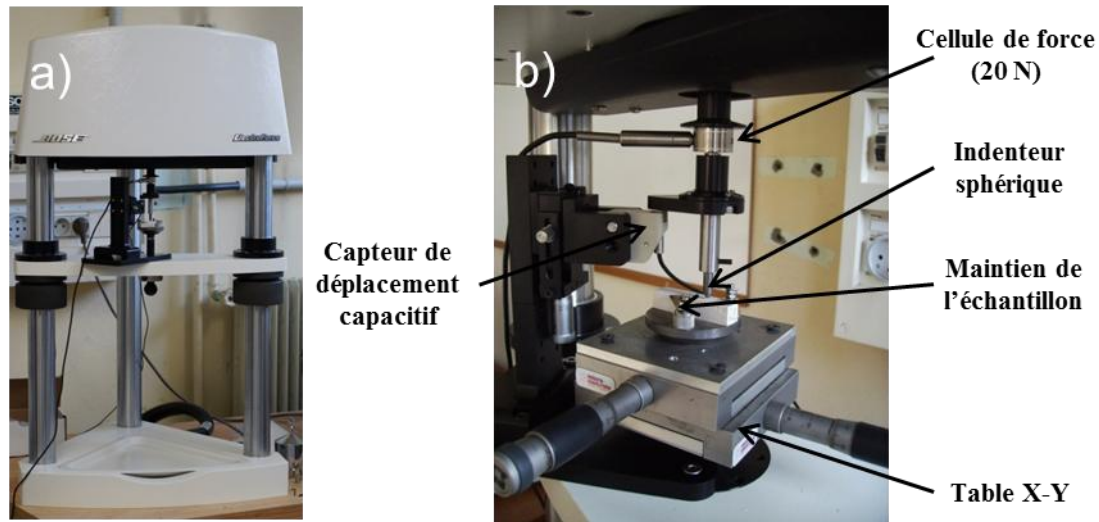


Figure 2.12 : ElectroForce® 3200 Test Instruments BOSE, a) Vue d'ensemble, b) montage indentation

La machine est équipée d'une cellule de force de capacité maximale 22 N (résolution de 2 mN) et d'un capteur de déplacement capacitif d'une résolution de 50 nm avec une gamme de mesure de $\pm 0,5$ mm. Dans tous les essais d'indentation, la force maximale est comprise entre 0,5 et 20 N, et la vitesse d'application de cette charge a été fixée à $0,3 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$. On a vérifié qu'il n'y avait pas d'effet significatif de vitesse sur le plâtre pour les conditions de température et d'humidité relative mentionnées. Les courbes $P(h)$ sont en effet inchangées en appliquant une vitesse entre $0,03 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'échantillon à caractériser est maintenu mécaniquement sur une table XY afin d'éviter tout mouvement parasite qui pourrait influencer de manière significative les résultats. En effet, l'exploitation des données expérimentales utilise notamment la pente initiale à la décharge qui représente le retour purement élastique du matériau, et peut être affectée par la qualité du maintien de l'échantillon [7].

2.3.2 Choix de l'indenteur

Dans notre étude, les essais de microindentation ont été réalisés avec un indenteur Vickers et deux indenteurs sphériques, une sphère en carbure de tungstène de diamètre 3 mm et une en acier de diamètre 10 mm. Comme déjà mentionné dans le chapitre 1, l'indenteur sphérique a été choisi pour deux raisons majeures. Contrairement aux indenteurs de type pyramidaux ou coniques, il permet de tracer les courbes $p_0 = f(a/R)$. De plus, l'unicité théorique du jeu paramétrique issu d'une indentation sphérique est un atout très important pour l'identification inverse. Toutefois, un indenteur Vickers a aussi été utilisé durant cette étude pour valider les résultats obtenus. Deux diamètres différents de sphère ont été utilisés dans le but d'explorer une grande gamme de déformation (a/R).

2.3.3 Calibration

La calibration de la machine d'essai mécanique utilisée pour l'indentation consiste en la détermination de la raideur machine (ou de son inverse, la complaisance). La Figure 2.13 présente de manière schématique le montage utilisé pour nos essais. En plus de la raideur propre au bâti de la machine, chaque élément composant ce montage comporte sa propre raideur ou complaisance (éléments de montage). La raideur machine, notée K_m , englobe l'ensemble de ces différentes raideurs. Le système complet peut être schématisé par l'association de deux ressorts en série en supposant un comportement élastique linéaire, illustré par la Figure 2.13 :

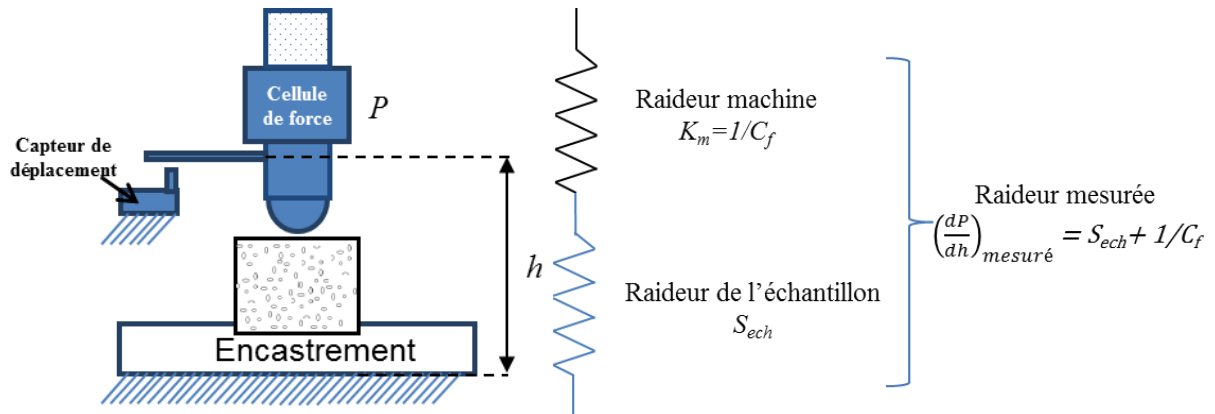


Figure 2.13 : Schéma du montage de l'essai d'indentation instrumentée à l'aide de la cellule de force et du capteur de déplacement capacitif. Nous avons veillé à augmenter la raideur globale en sortant la cellule de la boucle d'acquisition en raison de sa faible raideur.

En calculant la complaisance et à partir du schéma précédent, on trouve :

$$\left(\frac{dh}{dP}\right)_{Ech} = \left(\frac{dh}{dP}\right)_{mesuré} + C_f \quad \text{Eq. 2.6}$$

avec C_f la complaisance machine.

Cette complaisance machine peut être déterminée en effectuant une série de tests à force croissante sur un échantillon étalon. Dans un tel cas on a,

- Pour l'indenteur sphérique :

$$\frac{dh}{dP} = \left[\frac{1}{2E_r \sqrt{R}} \right] \frac{1}{\sqrt{h_c}} + C_f \quad \text{Eq. 2.7}$$

avec R , le rayon de la sphère.

- Pour l'indenteur Vickers :

$$\frac{dh}{dP} = \left[\sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \frac{1}{2E_r} \right] \frac{1}{h_c} + C_f \quad \text{Eq. 2.8}$$

Par conséquent, la complaisance machine est alors calculée en traçant la complaisance totale $\frac{dh}{dP}$ obtenue pour différentes charges d'indentation en fonction de $\frac{1}{\sqrt{h_c}}$ pour un indenteur sphérique (et $\frac{1}{h_c}$ pour un indenteur Vickers). On obtient alors une droite de pente

proportionnelle à l'inverse du module d'Young réduit et dont l'ordonnée à l'origine correspond à la valeur recherchée C_f [8].

Comme vu dans le chapitre 1, la raideur de l'échantillon, classiquement notée S_{ech} en indentation, est déterminée à partir la pente initiale de la courbe de décharge :

$$S_{ech} = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{max} \quad Eq. 2.9$$

On peut s'affranchir de la raideur machine en l'intégrant dans le calcul de la pente initial, sous condition de l'avoir déterminé au préalable. L'idéal étant d'avoir une raideur globale machine largement supérieure à celle de l'échantillon afin qu'il n'y ait qu'une faible influence sur les résultats de nos essais :

$$S_{ech} = \frac{S \cdot K_m}{K_m - S} \quad Eq. 2.10$$

avec S la raideur mesurée.

L'étalonnage de la machine a été réalisé suivant cette procédure pour les deux indenteurs, sur des matériaux étalons dont le module d'Young est connu, comme le laiton ou la zircone. Ces échantillons sont préalablement polis selon des protocoles propres au matériau considéré avec une étape finale sur une polisseuse vibratoire avec une suspension de silice colloïdale de $0,05 \mu\text{m}$.

2.4 Analyse des courbes d'indentation

Comme expliqué dans le chapitre 1, le module d'Young et la dureté du matériau peuvent être extraits des courbes charge-déplacement d'indentation selon :

$$E_r = \frac{S_{ech} \cdot \sqrt{\pi}}{2\beta \sqrt{A(h_c)}} \quad Eq. 2.11$$

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad Eq. 2.12$$

avec $\beta = 1$ pour un indenteur sphérique et $1,02$ pour un indenteur Vickers.

Afin de déterminer les paramètres h_c et S intervenant dans les équations précédentes, et d'assurer une bonne reproductibilité dans l'exploitation des données, les courbes ont été traitées en utilisant une même méthode se résumant par la recherche du point de contact lors de la charge et l'ajustement de la courbe de décharge par une loi puissance. Un programme a été développé sous Matlab® au cours de cette étude (Figure 2.14).

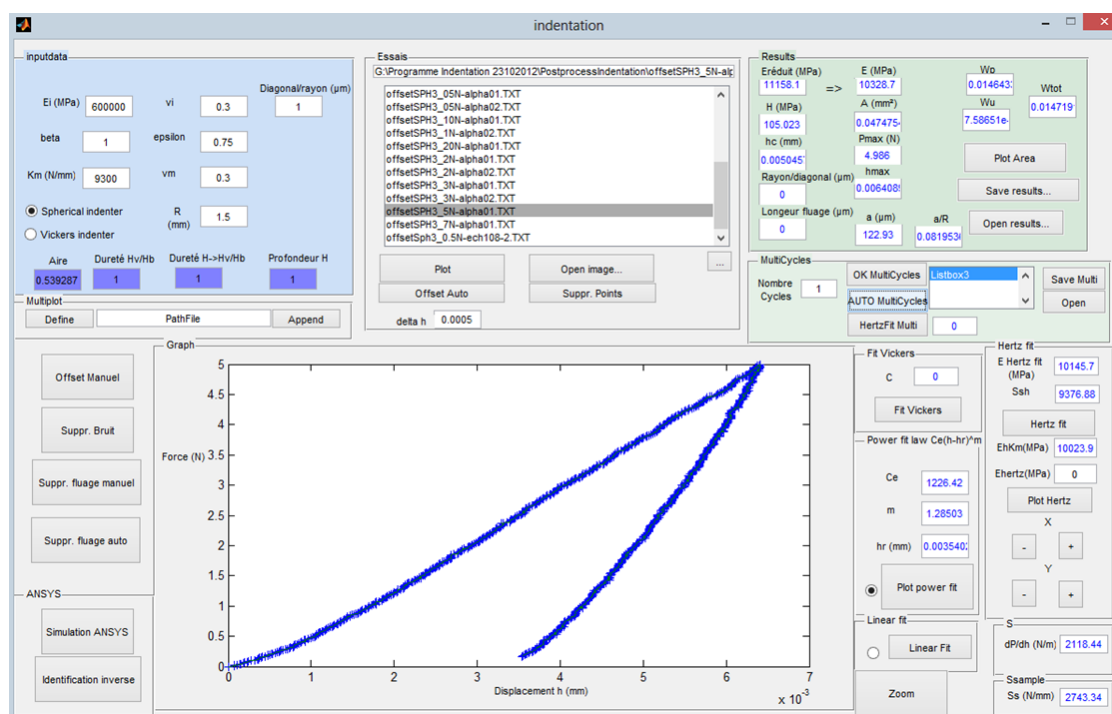


Figure 2.14: Interface graphique développée sous Matlab permettant d'extraire les propriétés mécaniques des courbes d'indentation.

Cette interface graphique a permis d'analyser chaque courbe d'indentation de manière strictement identique. La première étape est la détermination du point de contact de la courbe en utilisant deux équations différentes suivant le type d'indenteur utilisé ; pour les indenteurs sphériques (relation de Hertz) :

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R} h^{3/2} \tag{Eq. 2.13}$$

La relation est théoriquement valable seulement dans le domaine élastique du matériau. Pour des échantillons présentant des faibles limites d'élasticité, cette relation nous a tout de même permis de déterminer le point de contact en détectant un changement de pente.

Pour l'indenteur Vickers :

$$P = C \cdot h^2 \tag{Eq. 2.14}$$

De la même manière, l'ajustement par une loi puissance de la courbe de décharge a permis de remonter à la pente initiale de décharge.

$$P = C_e (h - h_r)^m \tag{Eq. 2.15}$$

Un algorithme de type Levenberg-Marquardt a été utilisé pour l'ajustement des données expérimentales. Il est explicité ci-dessous.

▪ **Principe de l'algorithme de Levenberg-Marquardt [9, 10]**

La détermination du point de contact et de la pente initiale à la décharge est primordiale dans l'exploitation des courbes charge-déplacement. Dans ce but, un algorithme d'optimisation est utilisé afin de minimiser une fonction représentant l'écart entre les valeurs expérimentales et les lois mathématiques décrites précédemment en modifiant les variables

des formulations. Cet algorithme d'optimisation numérique est également utilisé, avec une version améliorée permettant de prendre en compte des contraintes paramétriques (les paramètres à identifier sont compris entre deux bornes pouvant être fixées par l'utilisateur), dans le logiciel permettant la méthode inverse, MIC2M [11].

Il faut dans un premier temps définir une fonction à minimiser. Dans la plupart des cas on utilisera la méthode des moindres carrés pour évaluer l'erreur entre les mesures expérimentales et modélisées. Cette fonction, dite objectif, est de la forme :

$$\psi(P) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{u_i^{EF}(P) - u_i^{exp}}{E_i} \right)^2 \quad \text{Eq. 2.16}$$

Avec P le vecteur des paramètres matériels, n le nombre de points de mesure expérimentaux, u^{exp} le vecteur des résultats expérimentaux, E le vecteur des erreurs expérimentales associées à ces mesures et u^{EF} le vecteur des valeurs correspondantes obtenues par le modèle.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt permet de rechercher, comme tous les algorithmes dits de descente du gradient, le vecteur des variables d'optimisation P_{opt} , solution du système d'équations implicites non linéaires $u^{EF}(P_{opt}) = U^{exp}$.

On minimise alors la fonction objective de manière itérative en remplaçant P par $P = P + h$ afin d'améliorer la solution, l'incrément h étant choisi de manière à ce que le gradient de la fonction objectif dans la direction P_{opt} soit négatif (d'où le nom descente du gradient). Pour ce faire, on développe cette dernière au deuxième ordre :

$$\psi(P + h) = \psi(P) + g^T h + \frac{1}{2} h^T H h \quad \text{Eq. 2.17}$$

avec g^T le transposé du gradient g de ψ en P et H le hessien de ψ en P .

L'approximation quadratique (Eq. 2.17) est minimisée lorsque son gradient est nul, ceci donne alors la valeur de h :

$$g + Hh = 0 \text{ d'où } h = -H^{-1}g \quad \text{Eq. 2.18}$$

La méthode de Levenberg-Marquardt repose sur celle de Gauss-Newton. Cette dernière simplifie la résolution et accélère le processus de descente vers la fonction objectif ψ en l'écrivant sous la forme d'une somme de carrés, ce qui est possible puisque cette fonction représente une erreur :

$$\psi(p) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^p f_j^2(p) = \frac{1}{2} f^T f \quad \text{Eq. 2.19}$$

avec $f = s - z$, s étant la réponse du modèle théorique ou numérique, comparé à la réponse expérimentale z .

En posant J la matrice jacobienne de ψ , on peut donc définir le gradient g de la fonction et une forme approché du hessien H à partir de la matrice de Gauss-Newton G :

$$g = J^T f \quad \text{Eq. 2.20}$$

$$H \approx G = J^T J \quad \text{Eq. 2.21}$$

Dans le but d'améliorer la convergence, un procédé stabilisateur, imaginé par Marquardt en 1963 à partir d'une suggestion de Levenberg pour les problèmes de moindres carrés, consiste à perturber le modèle ψ en ajoutant à H un multiple $\lambda > 0$ de la matrice identité I:

$$h = -[H + \lambda I]^{-1} g \quad \text{Eq. 2.22}$$

Le principal avantage de ce type d'algorithme par descente du gradient est sa rapidité. C'est un algorithme très performant mais néanmoins le risque d'obtenir un minimum local de la fonction objectif est non négligeable. Il est de plus important de partir d'un jeu initial de paramètres solution proche des valeurs à identifier. Deux types d'indenteurs de géométrie différentes ont alors été utilisés.

2.5 Application de l'identification paramétrique inverse

Le principe de l'essai d'indentation instrumentée ainsi que les méthodes courantes d'analyse ayant été détaillés dans le chapitre précédent, nous allons maintenant présenter la modélisation par éléments finis de l'essai d'indentation instrumentée qui, combiné à un algorithme d'identification, permet d'appliquer le principe de la méthode inverse.

2.5.1 Modèle utilisé

La modélisation par la technique des éléments finis d'un essai d'indentation est devenue très répandue dans la littérature. La géométrie de l'indenteur sphérique permet une représentation par un modèle 2D axisymétrique qui est aussi commune pour les indenteur pyramidaux. Lichinchi et al. [12] ont montré qu'un modèle axisymétrique avec un indenteur conique présentant la même aire de contact avec la profondeur de pénétration que l'indenteur réel permet de simuler parfaitement les essais réalisés à l'aide d'un indenteur pyramidal (Figure 2.15).

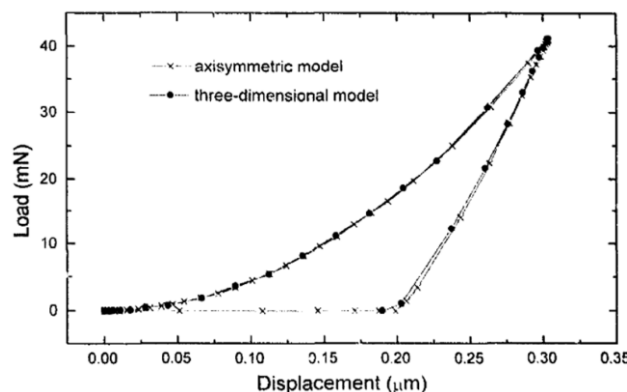


Figure 2.15 : Comparaison entre un modèle axisymétrique et un modèle à trois dimensions d'un indenteur Berkovich [12]. Simulation avec une loi élastoplastique.

Deux modèles 2D axisymétriques, correspondant au deux types d'indenteurs utilisés au cours de l'étude (sphérique et Vickers), ont été réalisés avec le logiciel ANSYS®.

▪ **Modèle sphérique, conditions limites**

L'indentation par une sphère se prête très bien à la modélisation par une représentation 2D axisymétrique et évite d'ajouter des hypothèses requises pour un indenteur Vickers par exemple.

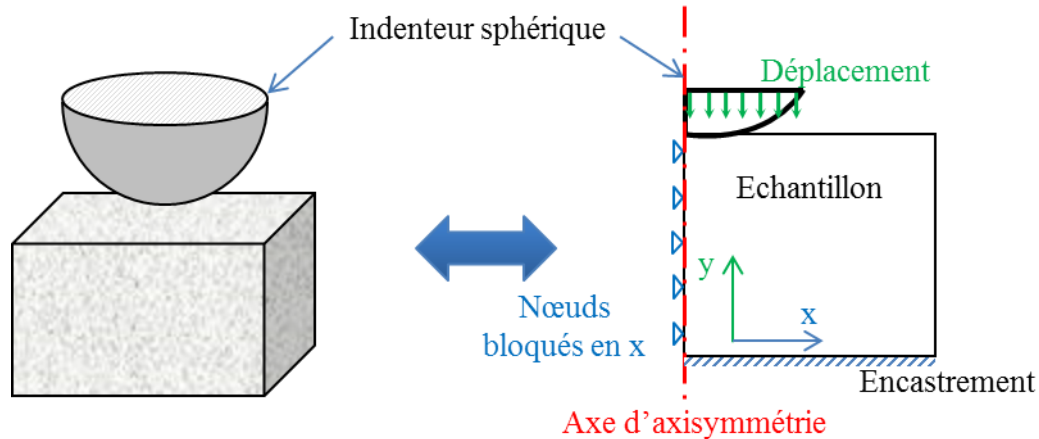


Figure 2.16 : Schéma de la représentation 2D axisymétrique de l'essai d'indentation sphérique et conditions limites.

Les dimensions utilisées pour le modèle éléments finis (longueur et profondeur) sont directement proportionnelles, de l'ordre de 50 fois, à la profondeur d'indentation. La modélisation en 2D-axisymétrie impose un déplacement nul des nœuds de l'axe dans la direction perpendiculaire à l'indentation. L'échantillon est encastrement en sa base et à ses nœuds libres partout ailleurs. Afin de pouvoir relier les courbes expérimentales à la simulation de l'essai, l'indenteur est asservi en déplacement en suivant les valeurs obtenues expérimentalement. Pour l'indenteur sphérique, les nœuds supérieurs sont tous reliés à un seul nœud maître auquel on impose le déplacement.

▪ **Maillage**

Les éléments utilisés pour le maillage sont de type quadrangle du deuxième ordre (PLANE183). La zone située directement sous l'indenteur est maillée plus finement que le reste du substrat ce qui permet d'une part de gagner en précision sur le résultat de la simulation et d'autre part, en optant pour un maillage plus grossier en s'éloignant de la zone indentée, de réduire le temps de calcul. Pour assurer une précision suffisante et la convergence numérique du problème, on adopte un maillage progressif croissant depuis la zone indentée vers le bord extérieur. Nous avons utilisé des éléments de contact entre l'indenteur et le substrat. Leur loi de comportement est celle du matériau de l'indenteur avec une définition du coefficient de frottement (références TARGE169 et CONTA172). Le modèle est présenté sur la Figure 2.17 :

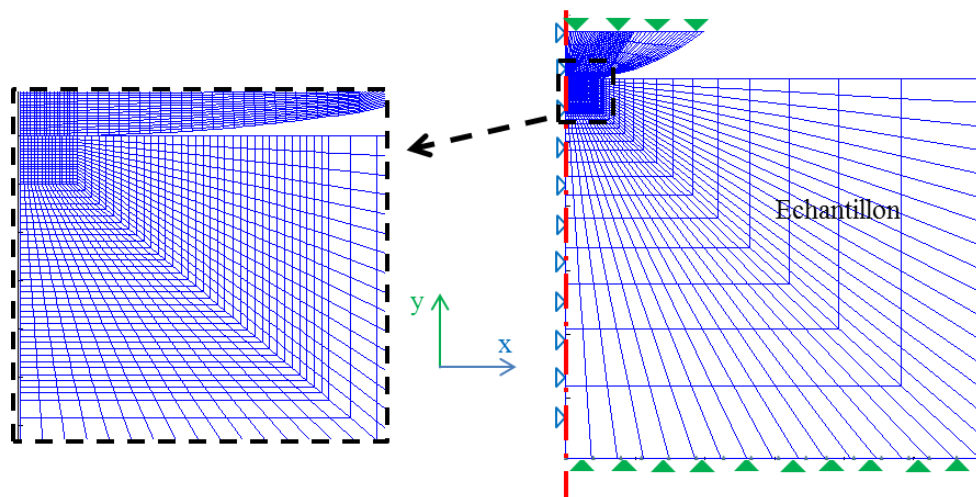


Figure 2.17 : Présentation du modèle éléments finis de l'essai d'indentation sphérique avec un diamètre de 3 mm. La taille des éléments les plus petits, sous l'indenteur est de l'ordre du micromètre. Environ 10000 éléments constituent ce modèle.

La loi de comportement associée au matériau sera décrite en détails dans le chapitre 3. La sphère n'est pas modélisée de manière indéformable, mais par un comportement élastique ($E = 600 \text{ GPa}$, $\nu=0,3$ pour le cas du tungstène, $E = 200 \text{ GPa}$, $\nu=0,3$ pour l'acier).

▪ Contact et frottement

Le contact entre l'indenteur et le matériau étudié revient à l'étude du problème de deux corps déformables au contact. Plusieurs algorithmes permettent de le simuler et celui du lagrangien augmenté a été choisi. Pour l'indenteur Vickers, il a été prouvé par plusieurs auteurs que le frottement n'a que peu d'influence sur les résultats compte tenu du grand angle d'ouverture du cône [13, 14]. Si ce n'est pas toujours le cas pour l'indenteur sphérique, en fonction du matériau étudié [15, 16], plusieurs simulations ont permis de montrer qu'il n'avait pas d'influence pour le matériau de l'étude. La Figure 2.18 montre différentes simulations d'un essai sphérique avec un échantillon modélisé avec une loi de type élasto-parfaitement-plastique avec un critère de type Drucker-Prager.

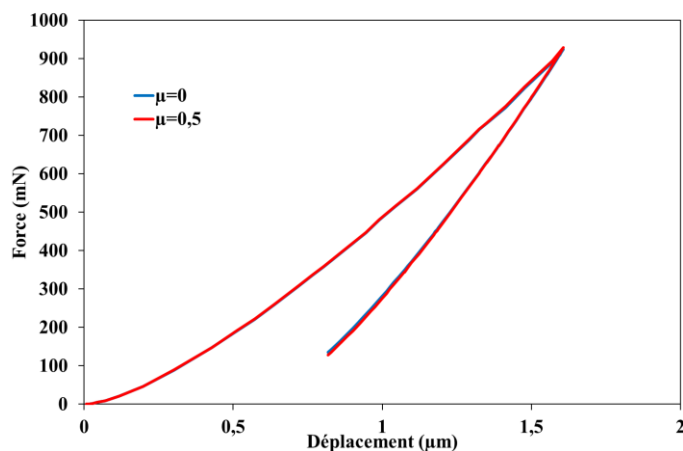


Figure 2.18 : Courbe force-déplacement d'un même essai d'indentation sphérique pour différents coefficients de frottement. Aucune influence sur la courbe charge-déplacement n'est observable.

En faisant varier ce coefficient de frottement, aucun écart significatif n'a pu être noté sur les courbes force – déplacement, mis à part une convergence plus difficile du modèle à valeur élevée. Le coefficient de frottement est alors considéré comme nul pour les autres simulations.

▪ **Modèle Vickers**

L'indenteur de type pyramidal est représenté par un indenteur conique d'angle au sommet de $70,3^\circ$ (Figure 2.19). L'indenteur est modélisé de manière indéformable, au vu des propriétés mécaniques du diamant par rapport à celles du plâtre. Tous les nœuds de l'indenteur sont reliés à un nœud maître situé au contact de l'échantillon.

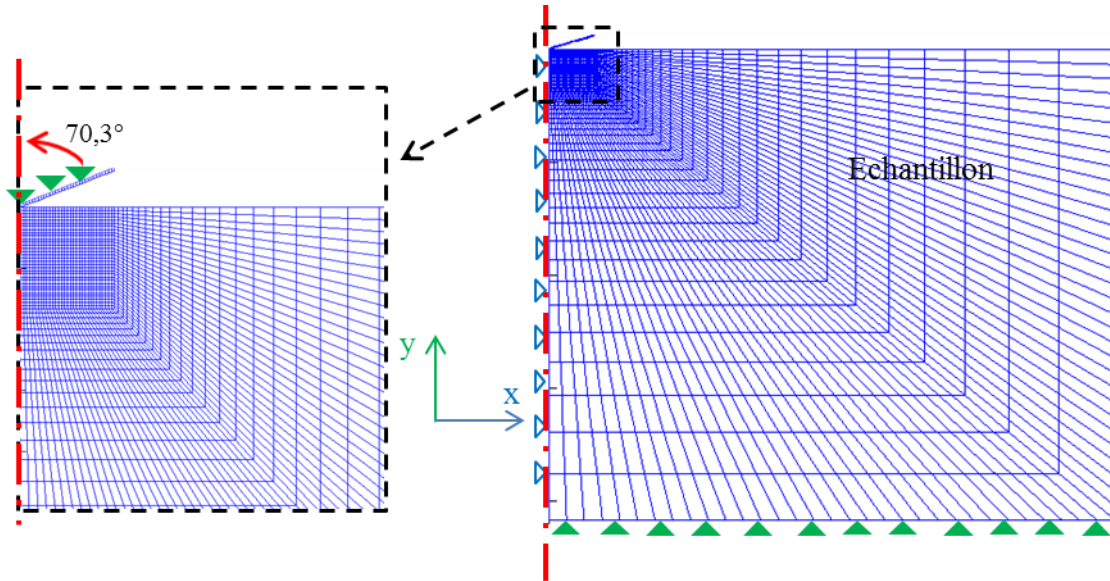


Figure 2.19 : Modèle éléments finis de l'indentation Vickers

2.5.2 Méthode inverse et algorithme MIC2M

Le principe de la méthode inverse appliqué à l'essai d'indentation est résumé par le schéma suivant (Figure 2.20).

Le logiciel MIC2M (Modélisation et Identification du Comportement Mécanique des Matériaux), créé et développé au laboratoire FEMTO-ST département DMA à Besançon par Fabrice Richard est utilisé pour résoudre ce problème inverse [11]. A partir de la modélisation de l'essai d'indentation en éléments finis, le logiciel permet d'écrire la fonctionnelle (écart entre les prévisions du modèle et les résultats d'essais) à minimiser. On se ramène ainsi à un problème d'optimisation numérique, qui sera résolu au moyen de la technique Levenberg-Marquardt par MIC2M.

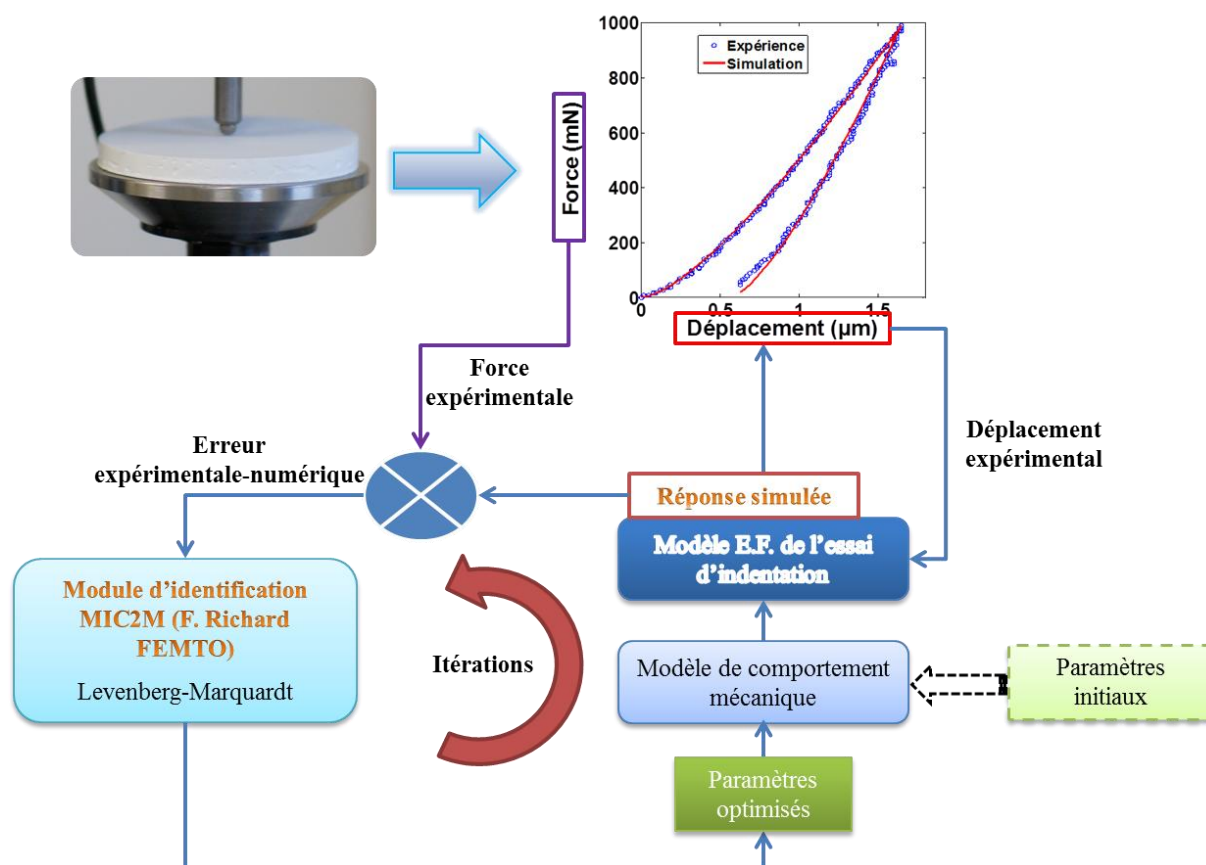


Figure 2.20 : Schéma de principe de l'identification paramétrique inverse

En pratique (Figure 2.20), un essai d'indentation est d'abord réalisé pour obtenir une courbe expérimentale de charge-déplacement. On obtient trois types de données interdépendantes, le temps, le déplacement et la force. Puis en fonction du modèle de comportement mécanique choisi, des paramètres matériaux jugés non aberrants sont introduits dans le processus d'optimisation en tant que valeurs initiales.

Ainsi, le modèle éléments finis donne une première réponse simulée de la courbe charge-déplacement. A partir de l'erreur existante entre la simulation et la courbe expérimentale, un nouveau jeu de paramètres est déterminé par l'algorithme d'optimisation. Puis par itération, le nouveau jeu permet une nouvelle réponse simulée et une nouvelle erreur à minimiser jusqu'à ce que le résultat soit assez proche de la réponse expérimentale (en dessous d'une tolérance donnée). Les paramètres associés à une loi de comportement sont alors identifiés.

La technique Levenberg-Marquardt permet une recherche de solution rapide mais néanmoins il se peut qu'un minimum local de la solution puisse donner des résultats erronés. En pratique, plusieurs jeux de paramètres pourraient aboutir à une même courbe charge-déplacement (chapitre 1). L'utilisation d'une autre forme d'indenteur (Vickers) avec les paramètres identifiés à l'aide de l'indenteur sphérique permet de vérifier la validité du jeu calculé par comparaison avec un essai expérimental réalisé à l'aide d'un indenteur Vickers.

2.6 Autres essais mécaniques

Au cours de cette étude, des essais mécaniques complémentaires à ceux de microindentation instrumentée ont été réalisés afin de valider les résultats obtenus, notamment le module d'Young et la limite élastique en compression.

2.6.1 Essais de compression

Les essais de compression sont réalisés sur une machine INSTRON 8502 avec une cellule de 5kN. Des échantillons cylindriques de diamètre 30 mm et de hauteur 54 mm ont permis de réaliser ces essais de compression asservis en déplacement à la vitesse de 1 mm/min.

2.6.2 Essais triaxiaux

Des essais de compression triaxiale ont été réalisés à l'IFPEN (Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles - Rueil-Malmaison) sur une machine appelée Mechanicalab. Cette machine d'essai mécanique a été développée au sein de laboratoire de l'IFPEN dans le but d'identifier les paramètres associés au critère de Mohr-Coulomb sur des échantillons cylindriques de sols.

- **Présentation et principe**

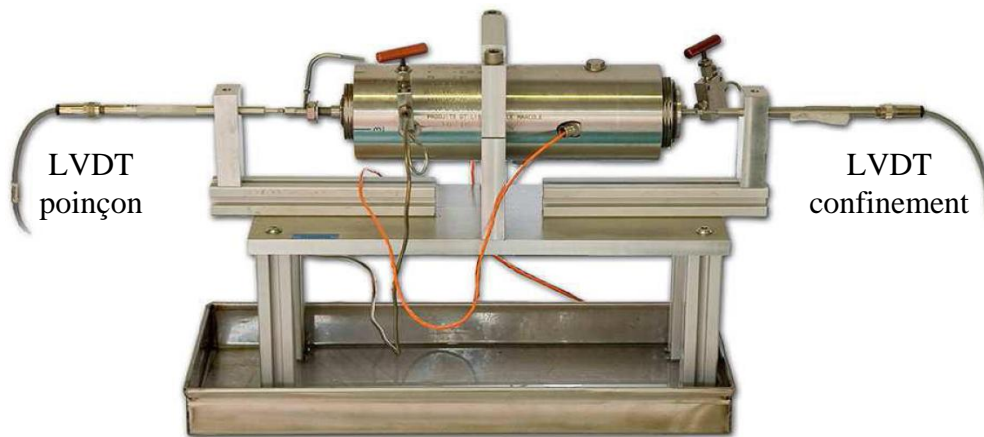


Figure 2.21 : Présentation de la machine Mechanicalab, IFPEN

Cette machine d'essais permet d'appliquer une compression uniaxiale σ_1 à l'aide d'un piston (Figure 2.22) et par effet Poisson, un confinement $\sigma_2 = \sigma_3$, mesuré à l'aide de jauges de déformation collées sur la chemise métallique qui entoure l'échantillon. Six poinçons, couplés par paire, permettent d'ajouter une contrainte locale sur une des faces de l'échantillon. Ces pistons sont instrumentés en force et déplacement.

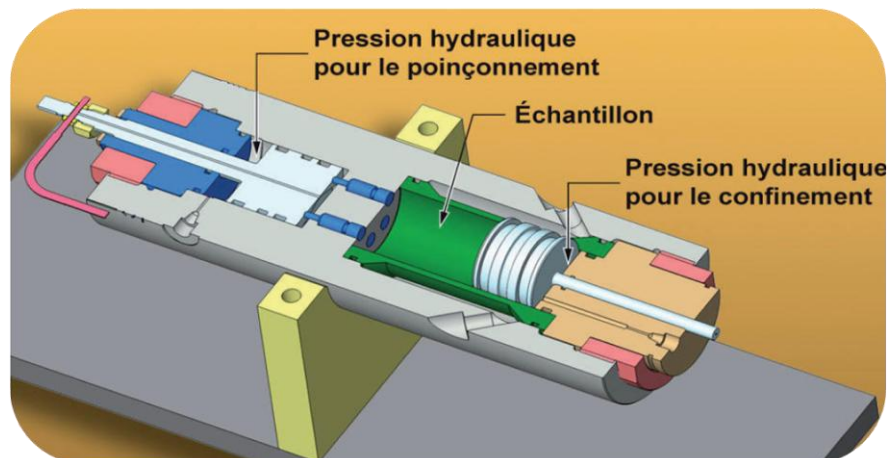


Figure 2.22 : Mechanicalab, vue en coupe

Les échantillons, des cylindres de diamètre $\Phi = 40 \text{ mm}$ et d'une hauteur $h = 60 \text{ mm}$, sont introduits dans une chambre de confinement. Les essais peuvent se décomposer en deux temps, une mise en confinement oedométrique dû à l'effet Poisson, puis un poinçonnage local.

▪ **Rappel sur le confinement**

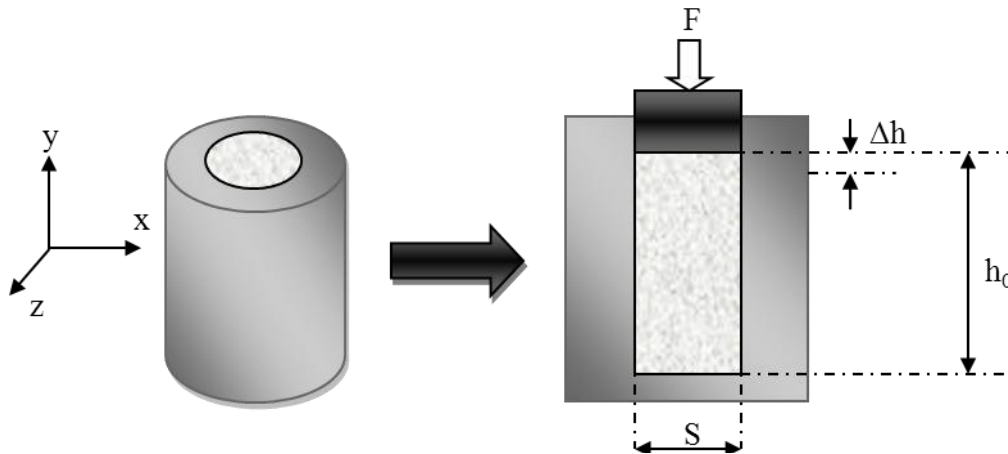


Figure 2.23 : Schéma de principe du confinement

Lors d'un essai dit oedométrique, les contraintes et déformations principales sont définies par :

$$\sigma_1 < 0 ; \sigma_2 = \sigma_3 ; \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0 ; \varepsilon_1 = \frac{\Delta h}{h_0} \quad \text{Eq. 2.23}$$

Par l'intermédiaire d'un module d'élasticité, appelé module oedométrique, le module d'Young du matériau peut être calculé, ainsi que le coefficient de Poisson, à partir relations suivantes :

$$\Delta\sigma_1 = \frac{\Delta F}{S} ; \nu = \frac{\Delta\sigma_3}{\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_3} ; E_{oedo} = \frac{\Delta\sigma_1}{\varepsilon_1} ; E = E_{oedo} \cdot \left(\frac{1 - 2\nu^2 - \nu}{1 - \nu} \right) \quad \text{Eq. 2.24}$$

Un modèle éléments finis de l'essai a été développé sous le logiciel ANSYS®. L'échantillon est modélisé en entier avec un maillage plus fin proche du piston et du poinçon et plus grossier vers l'encastrement (par simplification, le piston et le poinçon sont placés du même côté de l'échantillon). Le poinçon a un diamètre de 7 mm et son centre se situe à 12,5 mm du centre de l'échantillon.

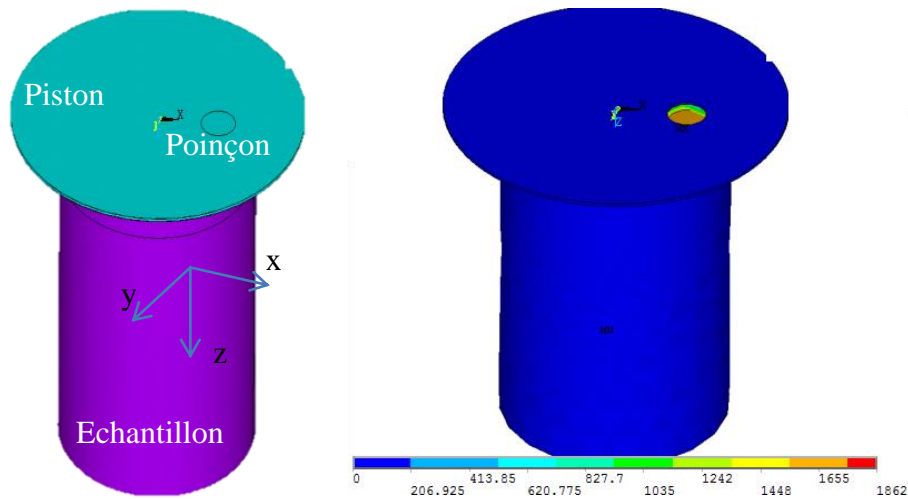


Figure 2.24 : Modélisation de l'essai triaxial réalisée sous Ansys (a) et exemple après poinçonnage (déplacement z) (b)

Les conditions limites appliquées au modèle dépendent des essais réalisés. L'échantillon est encastré en sa base et le confinement est appliqué ou non en bloquant les nœuds de la surface extérieure de l'échantillon. Le piston principal et les indenteurs étant instrumentés au cours de l'essai, les déplacements expérimentaux permettent d'asservir les déplacements du modèle.

2.7 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes techniques utilisées dans notre étude pour caractériser des matériaux fragiles poreux à partir d'essais d'indentation.

En résumé, les points importants du protocole mis en œuvre sont :

- L'élaboration du matériau, à deux fractions de porosité différentes, qui permet un contrôle de la microstructure et par conséquent de ses propriétés mécaniques. Une attention toute particulière lors de la préparation est requise pour assurer un état de surface le plus plan possible.
- La mise en place de la technique d'indentation, de la calibration machine jusqu'au choix de l'indenteur afin d'obtenir des essais expérimentaux avec une bonne précision.
- La conception d'un modèle éléments finis de l'essai d'indentation avec l'objectif d'assurer la convergence et l'exactitude de la solution numérique.

Ces techniques sont appliquées tout d'abord sur le matériau modèle (chapitre 3), en choisissant un modèle de comportement matériau adapté, puis sur un autre matériau utilisé comme substitut osseux qui sera présenté en détails dans le chapitre 4.

Bibliographie

- [1] Meille S. Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure. Lyon: Université de Lyon-Insa Lyon; 2001.
- [2] Phani KK. Young Modulus-Porosity Relation In Gypsum Systems. *Am Ceram Soc Bull* 1986;65:1584-6.
- [3] Sanahuja J, Dormieux L, Meille S, Hellmich C, Fritsch A. Micromechanical Explanation of Elasticity and Strength of Gypsum: From Elongated Anisotropic Crystals to Isotropic Porous Polycrystals. *Journal of Engineering Mechanics-Asce* 2010;136:239-53.
- [4] Soroka I, Sereda P. Interrelation of hardness, modulus of elasticity and porosity in various gypsum systems. *Journal of the American Ceramic Society* 1968;51.
- [5] Meille S, Garboczi EJ. Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2001;9:371-90.
- [6] Badens E, Veesler S, Boistelle R, Chatain D. Relation between Young's Modulus of set plaster and complete wetting of grain boundaries by water. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp* 1999;156:373-9.
- [7] Petit F, Vandeneede V, Cambier F. Relevance of instrumented micro-indentation for the assessment of hardness and Young's modulus of brittle materials. *Materials Science and Engineering A* 2007;456:252-60.
- [8] Fischer-Cripps AC. *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. PO Box 9 Forestville NSW 2087 Australia: Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd 2005.
- [9] Levenberg K. *Quarterly of Applied Mathematics* 1944;2:164-8.
- [10] Marquardt DW. An algorithm for least squares estimation of non linear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics* 1963;11:431-41.
- [11] Richard F. Identification du comportement et évaluation de la fiabilité des composites stratifiés, <http://mic2m.univ-fcomte.fr/>; Thèse de l'Université de Franche-Comté; 1999.
- [12] Lichinchi M, Lenardi C, Haupt J, Vitali R. Simulation of Berkovich nanoindentation experiments on thin films using finite element method. *Thin Solid Films* 1998;333:278-86.
- [13] Bucaille JL, Stauss S, Felder E, Michler J. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. *Acta Mater* 2003;51:1663-78.
- [14] Bolshakov A, Pharr GM. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *Journal of Materials Research* 1998;13:1049-58.
- [15] Taljat B, Pharr GM. Development of pile-up during spherical indentation of elastic-plastic solids. *International Journal of Solids and Structures* 2004;41:3891-904.
- [16] Mesarovic SD, Fleck NA. Frictionless indentation of dissimilar elastic-plastic spheres *International Journal of Solids and Structures* 2000;37:7071-91.

3.1	VERIFICATION ET APPLICATION DES METHODES ANALYTIQUES	66
3.1.1	ANALYSE « CLASSIQUE », METHODE D'OLIVER&PHARR	66
3.1.2	COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE	68
3.1.3	COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION D'INDENTATION	68
3.2	LA MICROINDENTATION INSTRUMENTEE ADAPTEE AU MATERIAU POREUX	70
3.2.1	GAMME DE FORCE ET/OU GAMME DE DEFORMATION	70
3.2.2	TOMOGRAPHIE A RAYONS X	72
3.2.3	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	73
3.2.4	ESSAIS MULTICYCLES	74
3.3	APPLICATION DE L'ANALYSE INVERSE ET COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX- NUMERIQUES	76
3.3.1	IDENTIFICATION PARAMETRIQUE DU CRITERE DE DRÜCKER-PRAGER	76
3.3.2	INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES	79
3.3.3	COURBES NUMERIQUES CONTRAINTE-DEFORMATION	81
3.3.4	MODELISATION DE L'EFFET DE LA RUGOSITE	83
3.3.5	SURFACE DE CHARGE ET LIMITE D'ELASTICITE	84
3.4	VALIDATION DES RESULTATS	87
3.4.1	COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE	87
3.4.2	VALIDATION A PARTIR D'UN ESSAI D'INDENTATION VICKERS	87
3.4.3	VALIDATIONS PAR DES TECHNIQUES AUTRES QUE L'INDENTATION	88
3.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	92
	BIBLIOGRAPHIE	93

L'objectif de ce chapitre est d'appliquer la technique d'indentation instrumentée et les méthodologies présentées dans le chapitre 2 au plâtre pris. L'application à un autre matériau poreux, utilisé comme substitut osseux, sera présentée dans le chapitre 4.

Après avoir vérifié la validité des méthodes utilisées couramment en nanoindentation, des paramètres matériaux tels que le module d'Young et la dureté sont extraits et comparés avec les résultats de la littérature. Une méthode inverse couplée à une simulation éléments finis des essais d'indentation est ensuite utilisée pour déterminer une loi de comportement décrite par le critère de Drücker-Prager.

Les mécanismes d'endommagement actifs lors de l'indentation sont caractérisés à l'aide des techniques de tomographie aux rayons X et de microscopie électronique à balayage.

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont validés à l'aide d'une autre géométrie d'indenteur, puis à partir d'essais de compression uniaxiaux et oedométriques.

3.1 Vérification et application des méthodes analytiques

Comme il a été présenté dans le chapitre 1, plusieurs méthodes analytiques existent pour exploiter les courbes force-déplacement d'indentation. Dans notre étude la technique d'Oliver&Pharr [1] a été utilisée, ainsi que la théorie du contact élastique de Hertz [2].

3.1.1 Analyse « classique », méthode d'Oliver&Pharr

La Figure 3.1 montre des courbes d'indentation typiques obtenues par indentation sphérique sur les plâtres de type A et B à une force maximale de 5 N. Les courbes d'indentations des deux plâtres se différencient nettement, avec une profondeur d'indentation supérieure pour le plâtre de type B, le plus poreux.

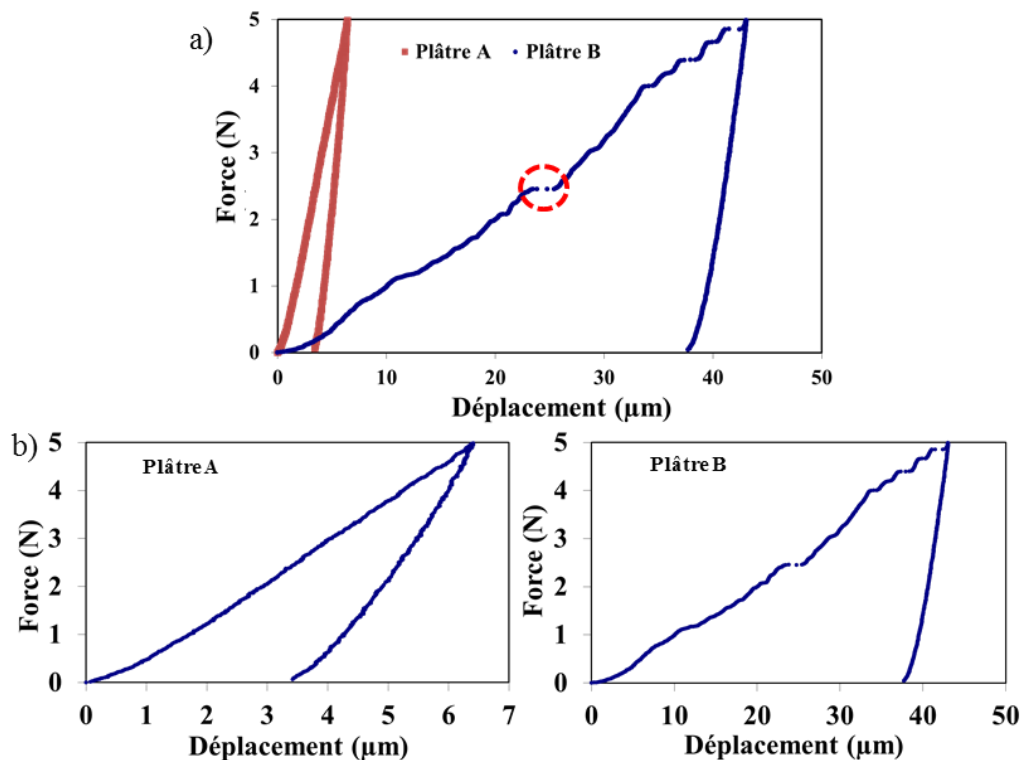


Figure 3.1 : a) Courbes typiques d'indentation pour les plâtres de type A et B obtenues avec un indenteur sphérique de diamètre $\Phi = 3$ mm, un palier de déplacement est observé sur le plâtre B ; b) Courbe individuelle de chaque type de plâtre.

Certaines instabilités sont mises en évidence à partir d'une certaine charge et se manifestent par des brusques déplacements (Figure 3.1a). Ces observations sont valables pour les deux types de plâtre mais à des valeurs de force différentes, respectivement 10 N et 2 N pour les plâtres A et B pour une indentation avec une sphère de diamètre 3 mm. Dans la littérature, ces instabilités sont expliquées par le développement de bandes de compactations localisées, déjà observées sur des roches poreuses soumises à des contraintes de compression [3].

▪ Vérification de la méthode d'Oliver et Pharr

La dureté et le module d'Young du matériau sont calculés en déterminant l'aire de contact A_c , liée à la profondeur de contact h_c (chapitre 1). Cette méthode provenant de l'analyse d'essais d'indentation sur des matériaux denses principalement métalliques [1], son

application aux matériaux poreux doit être vérifiée. Une observation de l’empreinte réalisée à l’aide d’un microscope confocal permet de révéler le profil de celle-ci et de déterminer le rayon de contact réel a_{exp} .

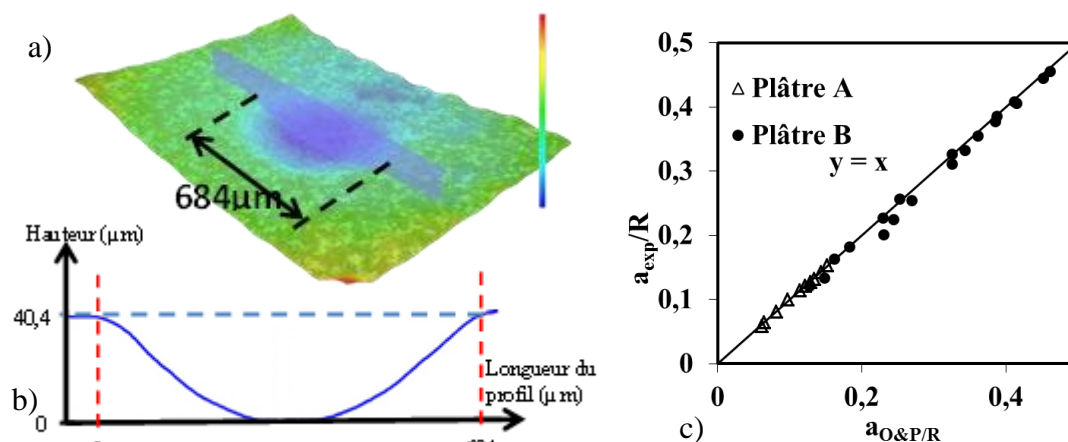


Figure 3.2 : a) Topographie d’une empreinte résiduelle après une indentation avec une sphère de 3mm de diamètre à une charge maximale appliquée de 7N, b) Profil d’une empreinte sphérique issue de la topographie, c) Comparaison des rayons de contacts expérimentaux et analytiques (Oliver&Pharr) pour des charges appliquées allant de 0,5 N à 20 N.

Une première observation des empreintes résiduelles d’indentation (Figure 3.2a-b) sur les deux types de plâtre montre l’absence de bourrelet (*piling-up*) autour de l’empreinte, limite connue de la technique d’Oliver&Pharr (Chapitre 1). Aucune fissure de surface n’est observée sur les échantillons testés, ni autour de la zone de contact d’une indentation sphérique, ni aux coins des diagonales de l’empreinte Vickers. A partir de la mesure des profils de rugosité, le rayon de contact résiduel a_{exp} est mesuré et comparé avec le rayon obtenu par méthode analytique $a_{O\&P}$ pour différentes profondeurs d’indentation. Ces rayons sont normalisés par le rayon de l’indenteur afin d’obtenir des données adimensionnelles et homogènes à des déformations. La Figure 3.2c montre une corrélation très satisfaisante entre les valeurs mesurées et estimées avec la méthode d’Oliver et Pharr sur le plâtre A et B, à partir d’essais de microindentation réalisés avec une sphère de 3 mm de diamètre. Dans la suite de cette étude, on utilisera donc la méthode d’Oliver et Pharr pour déterminer l’aire de contact à partir de la profondeur d’indentation. Cette validation a également été effectuée avec succès sur les plâtres A et B avec l’indenteur Vickers (Figure 3.3) en mesurant les diagonales expérimentales permettant de remonter à la profondeur de contact h_c .

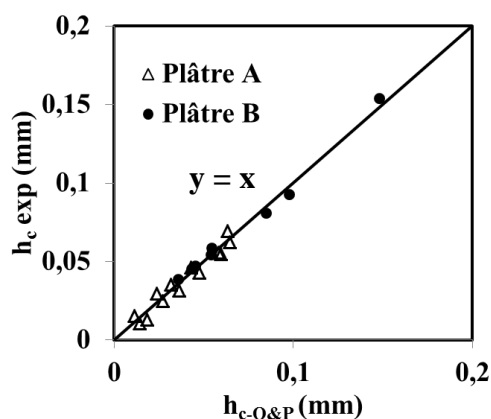


Figure 3.3 : Comparaison des profondeurs de contacts expérimentaux et analytiques (Oliver&Pharr) pour des charges appliquées allant de 0,5 N à 20 N avec un indenteur Vickers.

▪ **Application à la détermination du module d'Young et de la dureté**

L'outil numérique, développé sous Matlab au cours de cette étude (chapitre 2), a permis l'exploitation des courbes d'indentations (Figure 3.1). L'application des formules analytiques permet d'obtenir le module d'Young et la dureté du matériau (voir chapitre 1, Eq. 1.43 à 1.47). Les valeurs de ces paramètres mécaniques sont présentées dans le tableau 1, pour différentes charges et les deux types d'indenteur. La moyenne et l'écart type sont obtenus à partir de 20 essais. Aucun effet de taille d'indentation n'est observé sur le module d'Young E et la dureté H.

Plâtre A	Charge appliquée (N)			
	1	2	4	6
H_{Vickers} (MPa)	180 ± 11,2	190 ± 8,9	193 ± 9,4	196 ± 2,3
E_{Vickers} (GPa)	13,9 ± 1,2	13,5 ± 1,1	12,2 ± 1,5	12,4 ± 2,0
E_{Sphérique} (GPa)	11,3 ± 0,7	11,2 ± 0,8	11,1 ± 0,6	11,5 ± 1,6
Plâtre B				
H_{Vickers} (MPa)	38,4 ± 2,4	39,9 ± 2,1	39,1 ± 2,3	39,4 ± 3,2
E_{Vickers} (GPa)	2,2 ± 0,7	2,5 ± 0,8	2,9 ± 0,9	2,8 ± 0,5
E_{Sphérique} (GPa)	2,5 ± 0,5	2,3 ± 0,4	2,4 ± 0,4	2,3 ± 0,6

Tableau 3.1: Valeurs de Dureté Vickers et de module d'Young des deux types de plâtres, obtenues à partir de l'indentation Vickers et sphérique ($\Phi = 3 \text{ mm}$).

Les résultats présentés résultent d'essais réalisés avec un asservissement en force et une vitesse d'indentation de $0,3 \text{ N.s}^{-1}$. Des essais ont été menés pour des vitesses comprises entre $0,03$ et 1 N.s^{-1} , sans influence notable sur les résultats obtenus. Les effets visqueux sont donc négligeables dans les conditions de vitesse, température et humidité relative utilisées.

3.1.2 Comparaison avec la littérature

Le Tableau 3.2 indique les valeurs de dureté Vickers et de module Young déterminées dans cette étude et les données issues de la littérature [4-6] pour les fractions de porosité des plâtres A (32%) et B (56%).

		Littérature	Cette étude
Plâtre A	H _{Vickers} (MPa)	175 ± 25	186 ± 24
	E (GPa)	10,5 ± 2,1	10,2 ± 1,1
Plâtre B	H _{Vickers} (MPa)	30 ± 14	38,9 ± 4,6
	E (GPa)	3 ± 1,4	2,6 ± 0,6

Tableau 3.2 : Comparaison des résultats avec des données issues de la littérature pour des plâtres obtenues pour les mêmes taux de porosité que le plâtre A (32%) et le plâtre B (56%) [4, 6].

Pour les deux paramètres, on note une bonne cohérence des résultats. Les propriétés mécaniques du plâtre dépendent fortement de la porosité, mais aussi d'autres facteurs comme la pureté, la taille des cristaux et les conditions précises d'essais (T° et % HR), ce qui rend difficile des comparaisons plus précises entre les études.

3.1.3 Courbe contrainte-déformation d'indentation

Les courbes contraintes-déformations ou $p_0 = f(a/R)$ sont tracées et représentées sur la Figure 3.4. Afin d'explorer une large gamme de déformation, deux indenteurs sphériques avec des diamètres différents, 3 et 10 mm, ont été utilisés. La dureté Vickers est également

indiquée pour comparaison, et est souvent considérée comme une limite asymptotique des courbes $p_0 = f(a/R)$ pour les grandes déformations [7]. Le domaine élastique est modélisé par la loi de Hertz (Eq. 1.54) et représenté par une droite calculée à partir de la moyenne des modules d'Young issus des essais obtenus par la méthode d'Oliver&Pharr (Eq. 1.43 à Eq. 1.47).

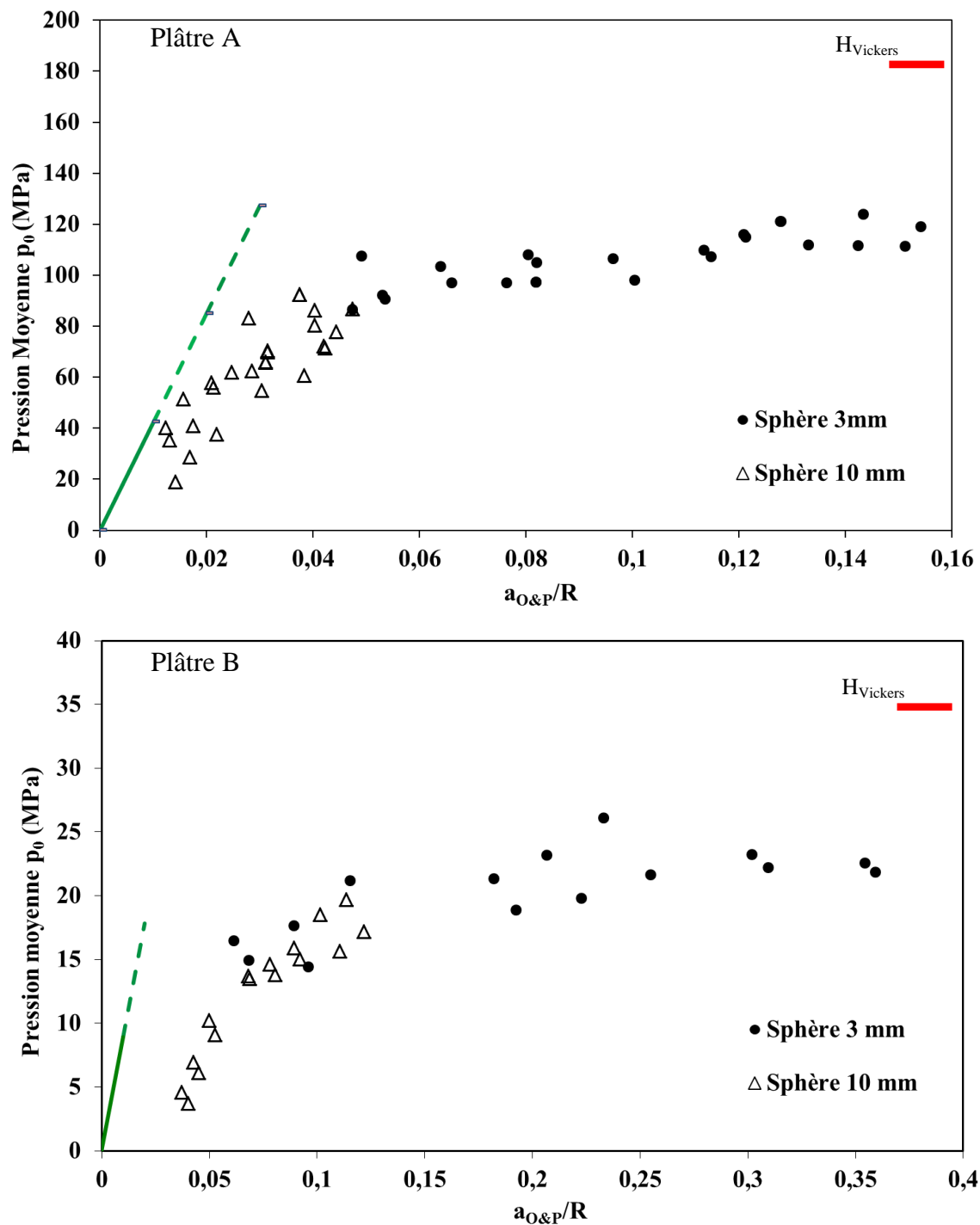


Figure 3.4 : Courbes $p_0 = f(a/R)$ des deux plâtres avec représentation du domaine élastique modélisé par la loi de Hertz. La dureté Vickers est indiquée pour comparaison pour les deux matériaux.

Deux régimes sont identifiables à l'aide des courbes obtenues sur les deux matériaux. La pression moyenne augmente de manière bi-linéaire en fonction du rapport a/R avec deux pentes distinctes, notamment une pente très faible, proche du plateau, à partir d'une certaine contrainte de transition. Cette dernière dépendant du type de plâtre. La porosité impacte fortement la valeur asymptotique à grand déplacement, avec une contrainte d'environ 100 MPa pour le plâtre A et 20 MPa pour le plâtre B. Ces valeurs correspondent approximativement à la moitié des duretés Vickers. Pour les faibles déformations, les courbes ne sont pas bien décrites par un contact élastique de Hertz. Les premiers points expérimentaux, correspondant à un ratio a/R inférieur à 0,06, mettent alors en évidence l'influence de la rugosité de surface. La présence d'irrégularités en surface réduit l'aire réelle de contact, en concentrant les sollicitations sur les aspérités (Figure 3.5). La pression moyenne calculée est sous-estimée par rapport à la valeur réelle (voir partie 3.3.3).

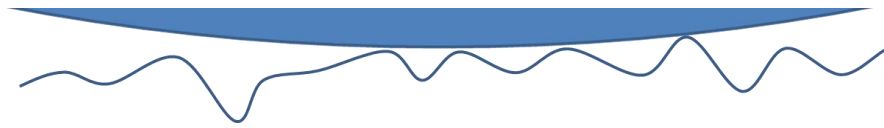


Figure 3.5 : Schématisation de l'indentation sphérique sur une surface rugueuse

Il n'existe pas de donnée dans la littérature concernant l'indentation sphérique de matériaux avec les fractions de porosité considérées dans cette étude. Toutefois, certaines céramiques ayant une porosité volumique inférieure à 20% [8-13] montrent un comportement similaire (Figure 1.30). Dans ces études, les matériaux testés sont moins poreux que ceux étudiés dans cette thèse, ce qui permet l'obtention d'un meilleur état de surface par polissage et limite l'influence de la rugosité sur les résultats expérimentaux notamment en début de chargement. Les courbes de contrainte-déformation d'indentation des alumines poreuses ont un comportement bilinéaire : pour les faibles déformations, la corrélation avec la droite correspondant au contact élastique de Hertz est très satisfaisante. A plus forte déformation une non-linéarité apparaît, liée à la fin du domaine élastique, avec une augmentation des pressions moyennes avec le ratio a/R suivant une pente moins importante que celle de Hertz. Plus la fraction de porosité augmente, plus cette pente tend à devenir faible comme observé dans notre étude.

3.2 La microindentation instrumentée adaptée au matériau poreux

L'étude des courbes d'indentation et des paramètres extraits de leur analyse pour différentes charges d'indentation amène à une discussion des résultats.

3.2.1 Gamme de force et/ou gamme de déformation

Certains phénomènes propres à l'indentation de matériaux poreux tels que l'apparition de soudaines instabilités ou la difficulté d'obtenir un état de surface parfait impliquent la détermination de valeurs inférieures et supérieures de profondeur d'indentation (ou de charge appliquée) entre lesquelles les résultats peuvent être considérés comme valides.

▪ Valeur minimale de profondeur d'indentation

Cette valeur minimale est tout d'abord conditionnée par **la rugosité de l'état de surface des échantillons**, même si nous avons cherché à la réduire lors de la phase de préparation des échantillons (cf. chapitre 2). Miller et al. [14] recommandent une valeur d'enfoncement au minimum cinq fois supérieure à la rugosité RMS (Eq. 2.4) du matériau indenté. A partir de

profils réalisés à l'aide d'un microscope numérique décrit dans le chapitre 2 (Figure 3.6), on remonte à une valeur moyenne de rugosité RMS de $0,12\ \mu\text{m}$ et $0,3\ \mu\text{m}$, soit une profondeur minimale d'indentation de $0,6\ \mu\text{m}$ et $1,5\ \mu\text{m}$ pour le plâtre A et B respectivement, soit des déformations minimales a/R correspondantes de $0,013$ pour le plâtre A et de $0,025$ pour le plâtre B. Il est également intéressant de raisonner en termes de charge appliquée pour chacun des matériaux en fonction du diamètre de sphère considéré. Ces profondeurs d'indentation minimales imposent, une charge minimale de $1\ \text{N}$ pour la sphère de diamètre $\Phi = 3\ \text{mm}$ et de $1,5\ \text{N}$ pour la sphère de diamètre $\Phi = 10\ \text{mm}$ pour le plâtre A. Ces valeurs de charges sont respectivement de $0,5$ et $1\ \text{N}$ pour le plâtre B.

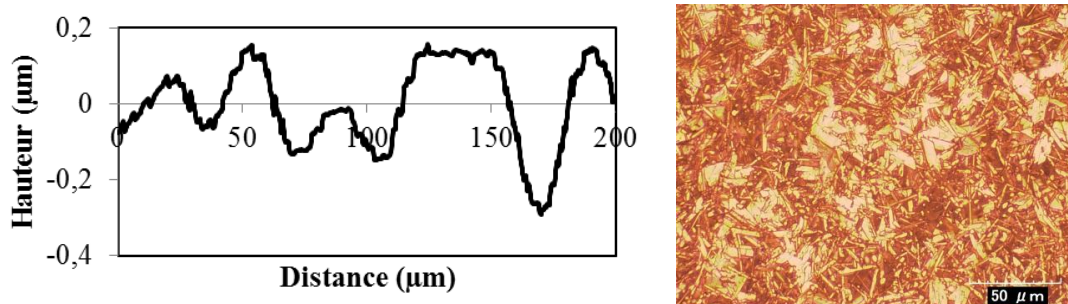


Figure 3.6 : Profilométrie (a) réalisée à la surface d'un échantillon de plâtre A pour le calcul de la rugosité RMS à partir de clichés obtenus par microscopie numérique (Hirox) (b)

Un autre paramètre influençant directement sur la valeur de force minimale est **le volume élémentaire représentatif (VER)** du matériau. L'objectif de l'étude est d'obtenir une réponse homogène du matériau afin d'en extraire ses propriétés mécaniques. De ce fait, le volume sollicité au cours de l'indentation doit assurer une contribution moyenne des deux phases en présence, solide et poreuse, impliquant une profondeur d'indentation minimale à imposer. Lors de la détermination expérimentale du module d'Young et de la dureté effectuée sur une moyenne de 20 essais différents, la dispersion des données expérimentales devient constante pour des profondeurs d'indentation supérieures à $1\ \mu\text{m}$ pour le plâtre A et $4\ \mu\text{m}$ pour le plâtre B pour une sphère de diamètre $3\ \text{mm}$; ces profondeurs correspondant à une charge d'environ $1\ \text{N}$ et $0,5\ \text{N}$ pour le plâtre A et B respectivement. On notera que ces valeurs sont supérieures aux profondeurs minimales imposées par la rugosité de surface. Le volume sollicité en indentation est hémisphérique et possède une dimension caractéristique de l'ordre de dix fois la profondeur de pénétration [15] soit $10\ \mu\text{m}$ pour le plâtre A et $40\ \mu\text{m}$ pour le plâtre B.

Le VER est fonction de la taille des hétérogénéités dans la microstructure et sa dimension caractéristique est généralement considérée comme étant dix fois la taille de la plus grande hétérogénéité. En observant la microstructure du plâtre pris (Figure 3.9c), deux types hétérogénéités différentes peuvent être envisagées :

- les cristaux de gypse, ayant une longueur typique de $10\ \mu\text{m}$ et une largeur d'environ $1\ \mu\text{m}$, impliquent une dimension caractéristique du VER de $100\ \mu\text{m}$,
- la microporosité, déterminée par porosimétrie mercure [16, 17], de l'ordre de 1 à $3\ \mu\text{m}$, soit une dimension caractéristique du VER de l'ordre de la dizaine de microns.

La reproductibilité des résultats expérimentaux à des profondeurs d'indentation de l'ordre du micromètre conduit à considérer la microporosité comme l'hétérogénéité caractéristique pour l'indentation. Cela suggère que la phase solide doit être considérée comme un milieu continu de cristaux interconnectés. Par conséquent, le VER pour cet essai d'indentation semble plus relié à l'enchevêtrement des phases solide et poreuse, représenté par la taille moyenne d'interconnexion entre les pores.

Il est à noter que la présence de bulles d'air de diamètre supérieur à 100 μm , résultant du mode d'élaboration des échantillons, peut entraîner sur un nombre limité d'essais une chute conséquente des propriétés mécaniques locales. Leur présence se manifeste par de grandes instabilités sur les courbes charge-déplacement, entraînant de fortes augmentations de la profondeur d'indentation pour des faibles charges appliquées, bien inférieures à celles mentionnées dans la partie 3.2.1. Ces essais ne sont alors pas pris en compte dans cette étude. Ce type de comportement a déjà été constaté pour l'indentation de mousses céramiques et de pâtes de ciments [18, 19] et associés à des fractures se produisant sous l'indenteur. On peut remarquer que les bulles d'air seraient considérées comme des défauts critiques dans une sollicitation de traction.

▪ Valeur maximale de la profondeur d'indentation

Le choix d'une valeur maximale est conditionné par le besoin de caractériser un matériau homogène et ne présentant pas de phénomène de localisation des déformations. On a déjà remarqué, à l'aide de la Figure 3.1b, la présence de sauts de déplacement dus à la formation des bandes de compactations localisées lors de la compression du matériau. Ces instabilités ne pourront pas être modélisées par le modèle EF proposé, où le matériau est considéré comme homogène. Ce phénomène dépend fortement du taux de porosité du matériau et intervient expérimentalement lorsque la charge maximale appliquée atteint avec une sphère de 3 mm de diamètre une valeur limite d'environ 2 et supérieure à 10 N pour le plâtre B et A respectivement, soit des pressions moyennes de 20 MPa et 100 MPa (ratios respectifs a/R de 0,16 et 0,11 respectivement).

Lors d'un essai d'indentation sur un matériau homogène, la courbe de décharge est considérée comme purement élastique, ce qui se traduit par une dépendance en puissance avec la diminution de pénétration lors du retour élastique (Eq. 1.45) [1]. Cette dépendance est observée expérimentalement à faible charge. Pour des forces appliquées supérieures à 4 N pour le plâtre A et 2 N pour le plâtre B, l'ajustement des courbes de décharge avec une loi puissance est moins satisfaisant, cette tendance s'amplifiant avec la force appliquée. Il devient alors difficile d'identifier la profondeur de contact et par conséquent le module d'Young et la dureté. Nous pouvons supposer pour ces charges élevées que la présence d'une grande zone d'endommagement sous l'indenteur conduit à une réponse non homogène du matériau. Ces forces limites ont été obtenues pour une sphère de 3 mm de diamètre, soit pour des déformations a/R de 0,09 et 0,25 pour les plâtres A et B respectivement.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, la technique de tomographie à rayons X, décrite dans le chapitre 2 est utilisée pendant et après indentation des échantillons.

3.2.2 Tomographie à rayons X

La tomographie à rayons X ne requiert pas de préparation spécifique de l'échantillon et est une technique non destructive. La Figure 3.7 présente une coupe médiane de l'échantillon lors d'un essai d'indentation *in-situ* dans le tomographe pour deux charges différentes appliquées. La sphère, observable, ne perturbe pas la visualisation de l'échantillon où l'on peut constater une importante croissance de la zone densifiée en fonction de la charge appliquée. Une différence de contraste est nettement remarquable et se dessine sous l'indenteur.

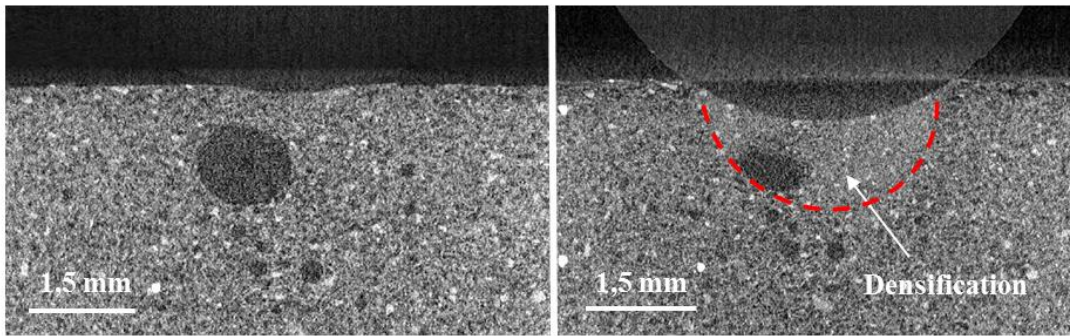


Figure 3.7 : Indentation in situ à 2 N (à gauche) et 20 N (à droite) avec une sphère de 6 mm de diamètre en ABS, résolution du voxel $6 \mu\text{m}$. Cet exemple, avec une importante bulle d'air sous la zone indentée, met particulièrement en évidence la densification par compaction des cristaux, réduisant ainsi la porosité.

Pour cette gamme de force, la zone densifiée semble être hémisphérique et de taille conséquente (1,5 à 2 fois la profondeur d'indentation) mais avec une expansion latérale limitée.

▪ Tomographie RX post-indentation

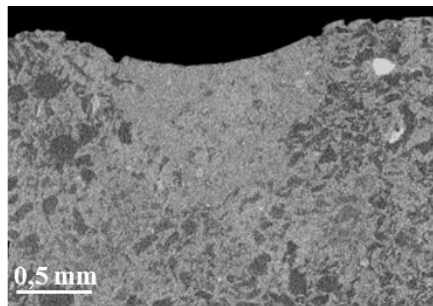


Figure 3.8 : Coupe de plâtre A observée au tomographe à rayon X après indentation sphérique (3 mm) à 20 N, résolution du voxel $6 \mu\text{m}^3$. Une zone densifiée est confirmée sous l'empreinte de l'indenteur sphérique.

Aucune différence significative n'a été observée entre les scans réalisés en indentation *in-situ* et *ex-situ* du tomographe à rayons X. En conséquence, un scan complet est réalisé avant indentation (état initial) et après indentation, cette dernière étant réalisée sous la machine Bose. Les observations de la zone densifiée pour le plâtre A se sont révélées plus délicates que pour le plâtre B. En effet, les nombreuses hétérogénéités du plâtre B, liées à sa plus grande porosité, lui confèrent un meilleur contraste en tomographie. Néanmoins, on observe le même comportement avec le plâtre A : un phénomène de densification hémisphérique et noté sous l'indenteur (Figure 3.8). Avec une résolution des images de l'ordre de $6 \mu\text{m}$, il est difficile de constater cette densification pour des faibles charges d'indentation. Les essais qui ont été exploités pour identifier les paramètres du critère de Drucker-Prager ont été réalisés à des forces bien inférieures à celles utilisées pour illustrer les phénomènes de densification.

3.2.3 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Une technique décrite dans la littérature, dite méthode Bridgeman [9] a été mise en place dans le but de visualiser la zone indentée avec une meilleure résolution qu'avec la tomographie à rayons X. Elle consiste à indenter de manière symétrique un échantillon composé de deux demi-blocs, maintenus mécaniquement, avec leurs surfaces en contacts

polies (Figure 3.9). Après indentation, la séparation des blocs permet une observation des phénomènes dans le plan vertical d'indentation (Figure 3.9)

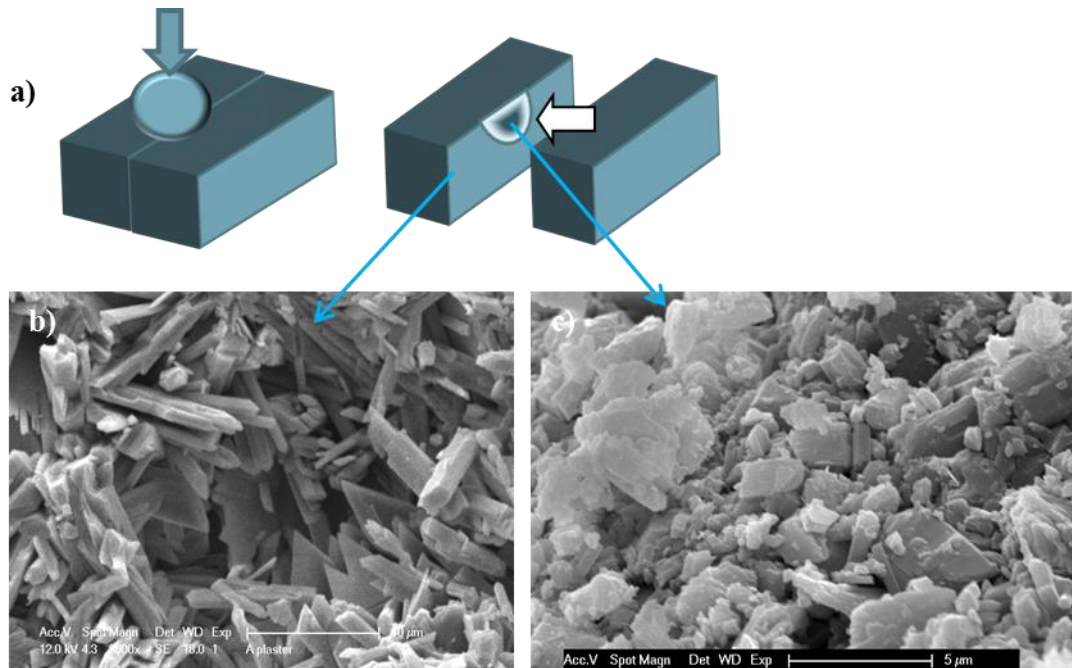


Figure 3.9 : Observations MEB réalisées après indentation sphérique sur le plâtre de type A ($\Phi = 3 \text{ mm}$ et 20 N de charge) a) principe de la méthode Bridgeman [9] ; b) cristaux de gypse en dehors de la zone endommagée ; c) cristaux de gypse dans la zone endommagée : densification sans propagation de fissure macroscopique.

Afin de bien visualiser la zone endommagée, la charge maximale appliquée sur les deux demi-blocs est élevée (20 N). La Figure 3.9 montre les images MEB obtenues et révèle une densification sous la zone indentée. Cette densification semble se produire par accumulation de morceaux de cristaux de gypse rompus. Il n'est pas possible de savoir à partir de ces images si des phénomènes de glissements entre cristaux sont opérants, comme il a déjà été noté sur du plâtre pris à l'état humide [4].

En conclusion, seuls les essais d'indentation avec une gamme de charge comprise entre 1 et 4 N pour le plâtre A et de $0,5$ à 2 N pour le plâtre B pour une sphère de diamètre 3 mm ont été utilisés pour identifier les propriétés matériaux avec une approche numérique (partie 3.3). Ceci limite au maximum les risques de rupture brutale et l'accroissement de la zone densifiée à haute charge, mais également l'effet de la rugosité de surface à faible charge.

3.2.4 Essais multicycles

Les courbes contrainte-déformation présentées dans la partie 3.1.3 ont été déterminées à partir d'essais d'indentation réalisés à des charges maximales croissantes afin d'augmenter la gamme de déformation explorée. Chaque valeur expérimentale résulte d'un seul essai d'indentation. En modifiant le protocole d'asservissement des essais, une succession de charges et décharges peut être imposée en augmentant progressivement la force maximale (Figure 3.10). Ainsi chaque décharge permet de remonter à l'estimation de la profondeur de contact, et donc à la pression moyenne et au ratio a/R . Un essai de ce type, appelé 'essai multicycle', permet de calculer plusieurs points de la courbe de la pression moyenne en fonction du ratio a/R .

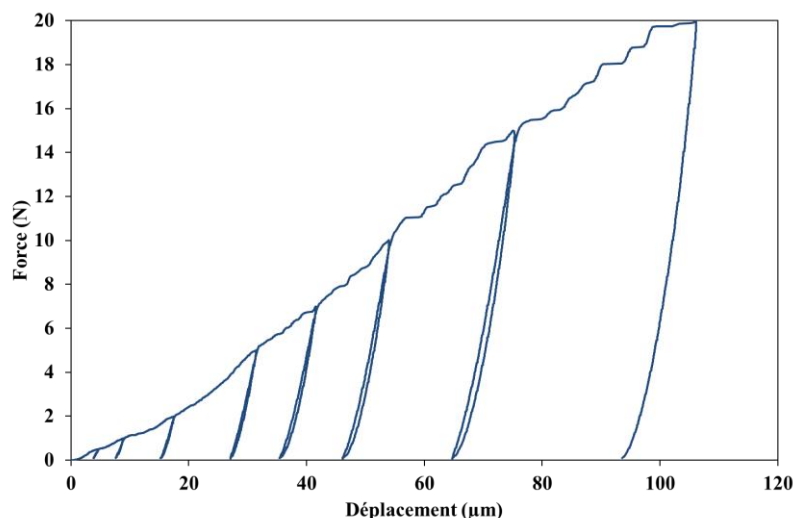


Figure 3.10 : Exemple d'un essai multicycle réalisé sur un échantillon de plâtre B avec une sphère de 3 mm de diamètre.

L'observation de la Figure 3.10 permet de confirmer l'absence de phénomènes visqueux au cours de l'indentation. A la fin de chaque cycle de décharge puis de recharge, la courbe repasse exactement par le même point. Par contre il est noté une hystérésis entre la courbe de charge et de décharge de chaque cycle. Les courbes $p_0 = f(a/R)$ obtenues en simple et multicycles sont très proches, on note par contre une différence entre les deux méthodes d'essai sur la valeur du module d'Young, différence plus marquée sur le plâtre B. La Figure 3.11 compare les modules d'Young obtenus sur un même échantillon de plâtre B en exploitant chaque décharge du protocole multicycle avec les modules d'Young tirés d'essais simple cycle.

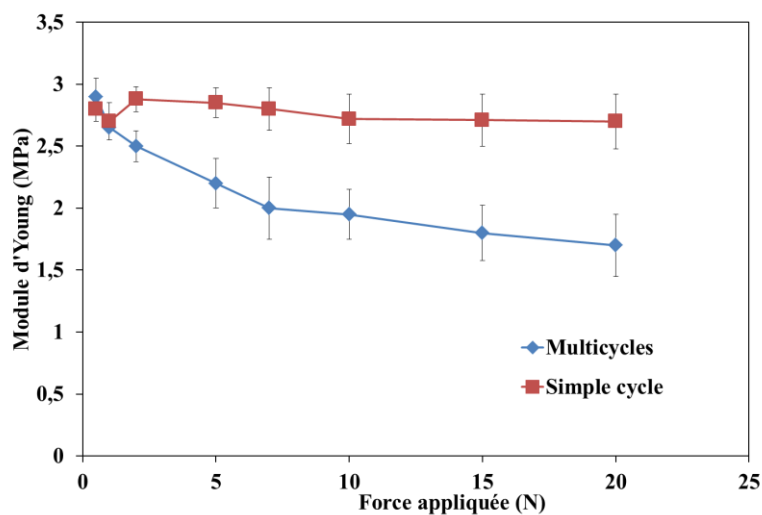


Figure 3.11 : Mise en évidence des différences obtenues lors des essais simple cycle sur le module d'Young multicycles de module d'Young en fonction de la charge maximale appliquée. Plâtre B, Indentation sphérique 3 mm. Les essais simples et multicycles ont été réalisés sur un même échantillon de plâtre B ayant des propriétés mécanique légèrement supérieures à la moyenne présentée dans le Tableau 3.1.

Lors d'un essai muticycle, le module d'Young décroît lorsque la charge appliquée augmente. Le déplacement cyclique imposé à la zone directement sous l'indenteur lors des cycles de décharge / charge peut provoquer des mouvements de cristaux, des décohésions

additionnelles et une réorganisation microstructurale susceptibles d'induire un comportement non élastique illustré par la présence d'hystérésis. Ce phénomène est accentué avec la répétition des cycles et la charge appliquée entraînant la diminution du module d'Young déterminé à partir de la pente initiale de la décharge. Visiblement cette zone densifiée présente une faible rigidité, illustrée par les ruptures de cristaux. L'application d'une sollicitation cyclée dégrade encore plus les propriétés de cette zone (cumul d'endommagement).

3.3 Application de l'analyse inverse et comparaison des résultats expérimentaux-numériques

3.3.1 Identification paramétrique du critère de Drucker-Prager

La technique d'identification paramétrique inverse est appliquée sur les courbes expérimentales d'indentation sphérique des plâtres A et B afin d'identifier les paramètres associés au critère de Drucker-Prager (Chapitre 1).

▪ Implémentation

Le modèle éléments finis présenté dans le chapitre précédent et simulé à l'aide du logiciel ANSYS®, utilise le critère appelé 'Extended Drucker-Prager', associé à la loi élastique linéaire de Hooke, et permet de choisir une loi d'écoulement plastique non associée. Sa surface de charge est définie par :

$$F = q + \alpha_{EDP}\sigma_m - k_{EDP} = 0 \quad \text{Eq. 3.1}$$

avec q la contrainte déviatorique (Eq. 1.30), σ_m la pression moyenne.

Le potentiel plastique est défini par l'équation :

$$Q = q + \beta_{EDP}\sigma_m - k_{EDP} = 0 \quad \text{Eq. 3.2}$$

Les paramètres matériaux à identifier sont alors :

- Pour la partie élastique,
 - E : le module d'Young du matériau.
 - ν : le coefficient de Poisson, fixé à 0,34 pour les deux plâtres [22].
- Pour la surface de charge et le potentiel plastique :
 - k : Relatif à la cohésion du matériau,
 - α : Paramètre de frottement,
 - β : Paramètre de dilatance.

Une règle d'écoulement non associée a été choisie dans cette étude donc $\alpha \neq \beta$.

La définition de la surface de charge du critère Extended Drucker-Prager est légèrement différente de celle couramment trouvée dans la littérature et décrite dans le chapitre 1, (Eq. 1.38). Par souci de comparaison, les relations entre les deux définitions ont été déterminées :

Extended Drucker-Prager

Modèle « classique » DP

$$F = \sqrt{3}\sqrt{J_2(\tilde{\sigma})} + \alpha_{EDP} \frac{I_1}{3} - k_{EDP} = 0 \quad \text{Eq. 3.3} \quad F = \sqrt{J_2(\tilde{\sigma})} + \alpha I_1 - k = 0 \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$\alpha = \frac{\alpha_{EDP}}{3 \cdot \sqrt{3}} \text{ et } k = \frac{k_{EDP}}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Dans la suite, les paramètres seront définis avec le modèle classique du critère de DP pour faciliter la comparaison avec la littérature.

▪ Identification

Les paramètres matériaux ont été identifiés sur des essais d'indentation dans la gamme de charge appliquée décrite dans la section 3.2.1. Pour une sphère de diamètre 3 mm, cette gamme de charge est comprise entre 1 et 4 N pour le plâtre A et entre 0,5 et 2 N pour le plâtre B. La Figure 3.12 présente des courbes $P(h)$ expérimentales et obtenues par simulation numérique après identification :

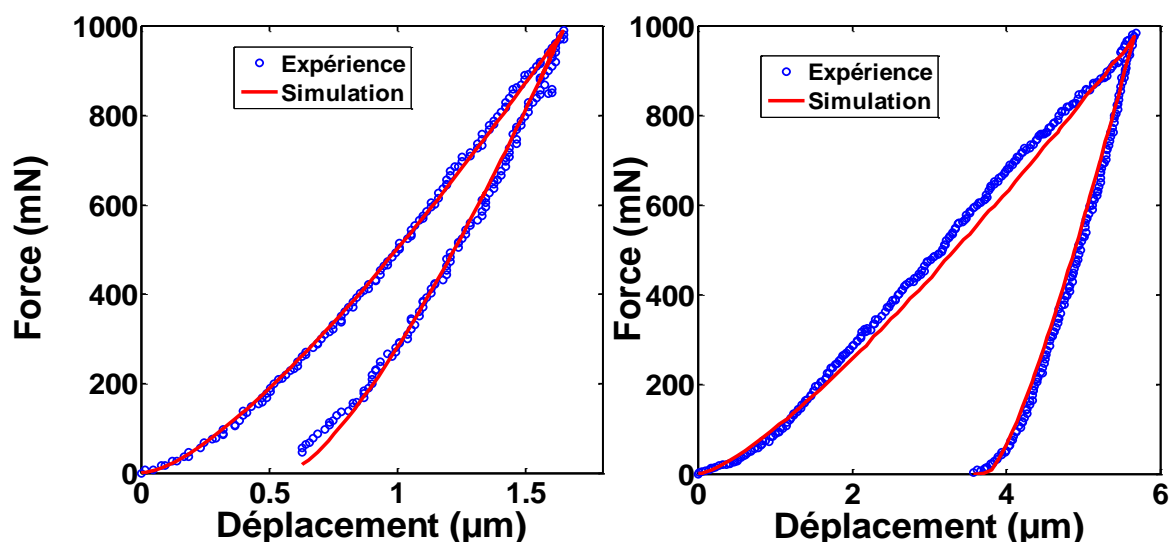


Figure 3.12: Courbes expérimentales et numériques après identification paramétrique pour le plâtre A (a) et le plâtre B (b) sur des essais d'indentations sphériques ($\Phi = 3 \text{ mm}$)

On observe une bonne corrélation entre les courbes, tant pour la phase de charge que pour la décharge. Les paramètres identifiés sont présentés dans le Tableau 3.3 avec un écart type calculé sur quinze identifications numériques. Un rappel des valeurs de module d'Young obtenues analytiquement par la méthode d'Oliver&Pharr permet de comparer les méthodes analytiques et numériques et de constater une très bonne cohérence entre elles.

	Plâtre A	Plâtre B
$E_{O\&P}$ (GPa)	$11,1 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,5$
E (GPa)	$10,2 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,4$
k (MPa)	$17,8 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,14$
α	$0,09 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
β	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$

Tableau 3.3 : Paramètres associés au critère de Drücker-Prager pour le plâtre A et B, $E_{O\&P}$ obtenu par la méthode d'Oliver&Pharr, E , k , α et β , paramètres identifiés numériquement (Module d'Young, cohésion, paramètre de frottement et de dilataance du critère de DP respectivement).

Les valeurs moyennes présentées dans le Tableau 3.3 sont issues d'essais ayant un seul cycle de charge-décharge et ayant une force maximale d'indentation restreinte à la gamme de charge optimale décrite précédemment. Certaines identifications ont tout de même été effectuées sur des essais multicycles ou sur des essais à plus forte charge, comme présentés dans la Figure 3.13 :

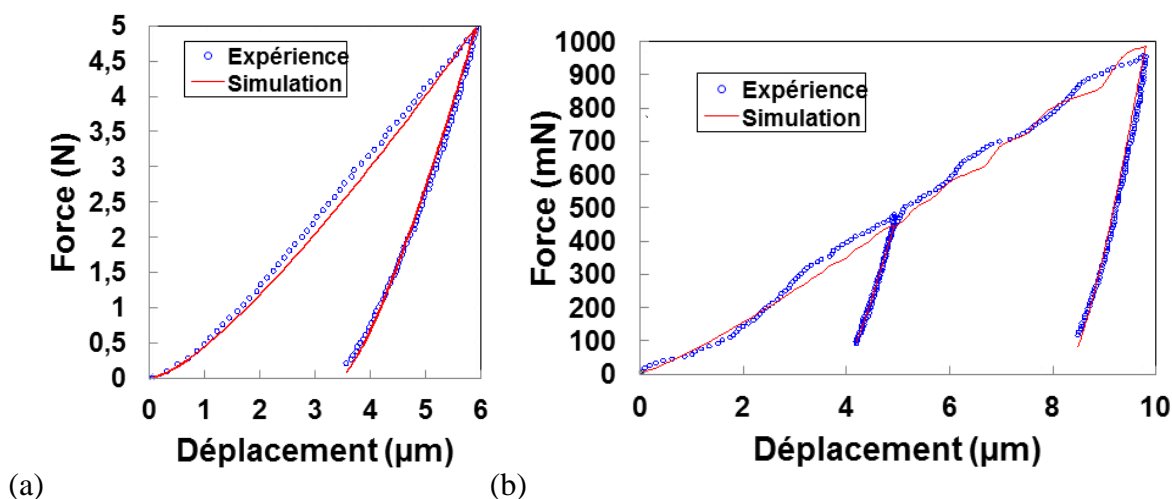


Figure 3.13 : Exemple d'identification à 5 N sur le plâtre A (a) et sur un essai avec deux cycles de charge-décharge successifs sur le plâtre B (b) Sur ce dernier graphique, certaines oscillations numériques peuvent être observées, liées au caractère discret du maillages.

La comparaison entre expérience et simulation demeure très bonne. Lors des cycles de décharge suivis de charge, le comportement reste parfaitement élastique et est bien simulé. Les forces considérées dans cet exemple sont suffisamment faibles pour cela. La dégradation du module élastique lors des essais multicycles (Figure 3.11) est notée à plus forte charge. Les différences principales entre les simulations et les essais expérimentaux résident dans la présence de paliers de déplacement à force constante pour des essais réalisés à bien plus forte charge non-pris en compte par la simulation car associés à des localisations de déformations.

Les paramètres du critère de Drücker-Prager sont souvent exprimés en fonction des paramètres du critère de Mohr-Coulomb (MC), plus largement utilisés sans la littérature ; c la cohésion, φ l'angle de frottement et ψ l'angle de dilataance. Ces paramètres, calculés à partir des équations 1.40 et 1.41, sont reportés dans le Tableau 3.4 :

Plâtre A	Cône d'extension	Cône interne
c (MPa)	17,3	21,1
φ (°)	14,4	28,5
ψ (°)	1,4	2,9
Plâtre B		
c (MPa)	1,4	1,7
φ (°)	13,7	27,0
ψ (°)	1,7	3,4

Tableau 3.4 : Paramètres de Mohr-Coulomb calculés à partir des paramètres du critère de Drücker-Prager après identification inverse

Si les deux définitions du cône de Drucker-Prager, différentes par l'approximation effectuée, donnent des valeurs de cohésions assez proches, on note une plus grande variation pour la valeur de l'angle de frottement. A partir des paramètres des critères de DP et MC ainsi identifiés, l'influence de la fraction de porosité du plâtre peut être discutée.

- Le paramètre de cohésion (c ou k selon le critère de MC ou DP respectivement) : en comparant avec les données de la littérature sur des pâtes de ciments ou de roches [20, 23], les valeurs identifiées apparaissent faibles et s'expliquent par la forte porosité des matériaux étudiés et la faible cohésion entre les aiguilles. Une forte dépendance avec la porosité est constatée entre les deux plâtres A et B. La taille des cristaux de gypse étant équivalente pour les deux matériaux, l'augmentation de la porosité implique une diminution du nombre de contacts intercrystallins [4], et donc une diminution de la cohésion du matériau. Une étude similaire sur de l'argile montre une conclusion similaire [21].
- Le paramètre de frottement (φ ou α selon le critère MC ou DP respectivement) : aucune influence de la porosité n'est notée entre les plâtres A et B, alors que l'augmentation de la porosité dans les matériaux granulaires peut entraîner une augmentation de ce paramètre [21]. Sur une matrice argileuse, le coefficient de frottement est plus important que pour le plâtre pris (α pouvant aller jusqu'à 0,4 contre 0,09 dans notre étude) et l'origine du frottement macroscopique est attribuée au glissement entre les surfaces des particules, facilité lorsque la porosité augmente. Dans le cas du plâtre pris, le glissement entre les cristaux de gypse peut se produire, mais il est extrêmement dépendant de la quantité d'eau adsorbée par le matériau [24, 25]. Ici, tous les tests ont été effectués dans des conditions sèches, avec une capacité de glissement très limitée entre les cristaux, et peu sensible au taux de porosité.
- Le paramètre de dilatance (ψ ou β selon le critère MC ou DP respectivement) : ce paramètre n'a pas pu être clairement identifié et est proche de zéro. Cette valeur traduit un matériau très faiblement dilatant, voire non dilatant. Des essais de compression triaxiale sur de la roche de gypse à l'état sec, matériau de la même composition que le plâtre pris mais avec une morphologie cristalline différente et une densité plus importante, ont également permis de conclure à un comportement non-dilatant [26]. Dans le cas d'une loi associée pour laquelle la dilatance est identique au frottement, aucune identification paramétrique ne permettait une bonne corrélation entre les simulations et les courbes expérimentales. Le choix d'une loi d'écoulement plastique non associée s'avère alors pertinent pour nos matériaux. Cette hypothèse est couramment utilisée pour les roches et les sols qui présentent habituellement un paramètre de dilatance compris entre zéro et la valeur du paramètre de frottement [27]. Ce paramètre de dilatance reste difficile à déterminer lors des identifications, dans les gammes de charge utilisées ici. Des études récentes montrent les difficultés dans la comparaison des paramètres identifiés entre les essais d'indentation et essais de compression triaxiale [23], l'angle de frottement et l'angle de dilatance dépendent du degré de confinement appliquée et ne peuvent être comparées directement dans les deux essais [27].

3.3.2 Influence des différents paramètres

Afin de déterminer l'influence respective des différents paramètres du critère sur la courbe $P(h)$, une variation de $\pm 20\%$ est appliquée à chaque paramètre à partir d'un jeu identifié pour le plâtre A (Figure 3.14). Les courbes $P(h)$ sont recalculées et présentées dans les figures suivantes. Les simulations sont asservies en déplacement, le niveau de force peut alors varier en fonction du jeu appliqué au modèle éléments finis.

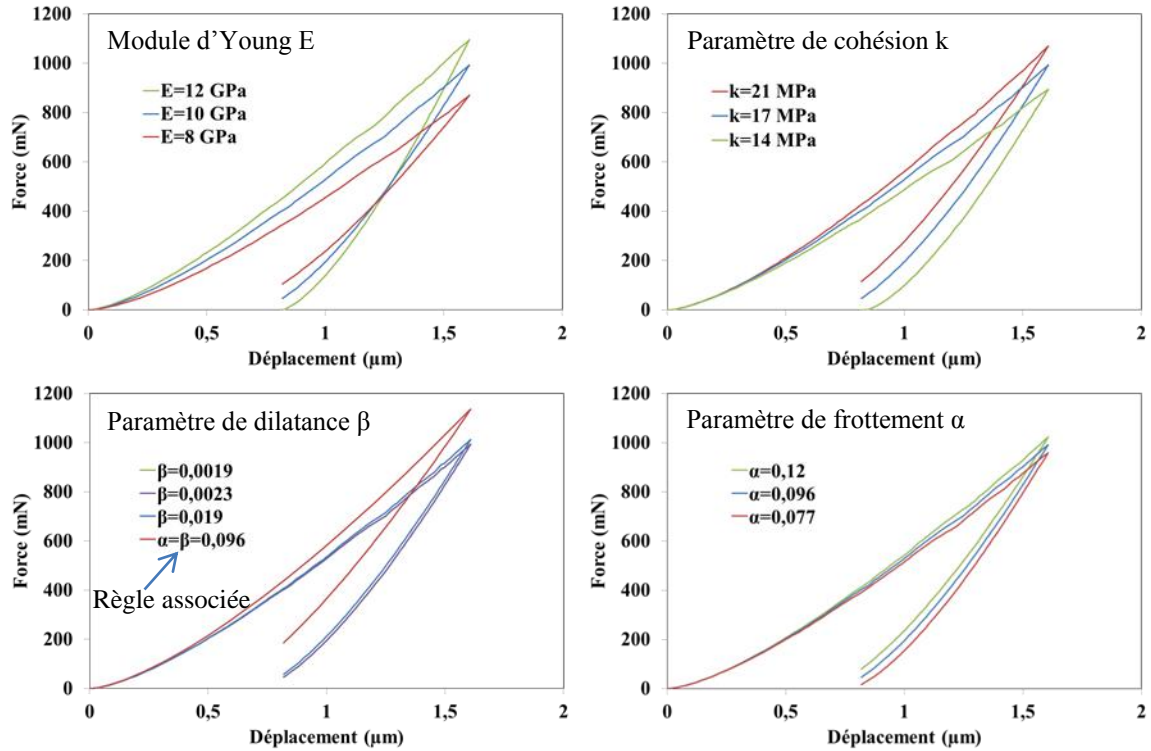


Figure 3.14 : Influence de chaque paramètre associé au critère Extended Drucker Prager sur les courbes $P(h)$. Variation de 20% par rapport à un jeu de paramètres de référence : $E = 10 \text{ GPa}$; $\alpha = 0,09$; $\beta = 0,01$; $k = 17 \text{ MPa}$. La courbe bleue représente la simulation issue de ce jeu. La simulation d'une loi d'écoulement associée, $\alpha = \beta$ a été tracée à titre indicatif.

Le module d'Young, avec le paramètre de cohésion, sont les paramètres ayant le plus d'influence sur la charge. Pour la phase de décharge seul le module d'Young présente une influence sur les courbes. Les paramètres définissant la surface de charge, k et α , n'ont aucun effet sur la décharge considérée comme purement élastique. Le paramètre de dilatance n'a aucune influence sur les courbes lorsqu'il est proche de sa valeur identifiée (soit proche de 0). Cependant, lorsqu'on utilise une loi d'écoulement associée ($\alpha = \beta$), le paramètre de dilatance impacte de manière significative sur les résultats numériques, de la même manière que le paramètre de frottement.

Nous nous sommes également intéressés aux énergies mises en jeu lors de l'indentation. L'aire située entre la courbe de charge et de décharge, appelé aire plastique, correspond au travail plastique W_p (cf. Figure 3.15). Le travail lié au retour élastique, W_e est représenté par l'aire formée par la courbe de décharge et une droite verticale débutant à la profondeur maximale (correspondant à un matériau purement plastique).

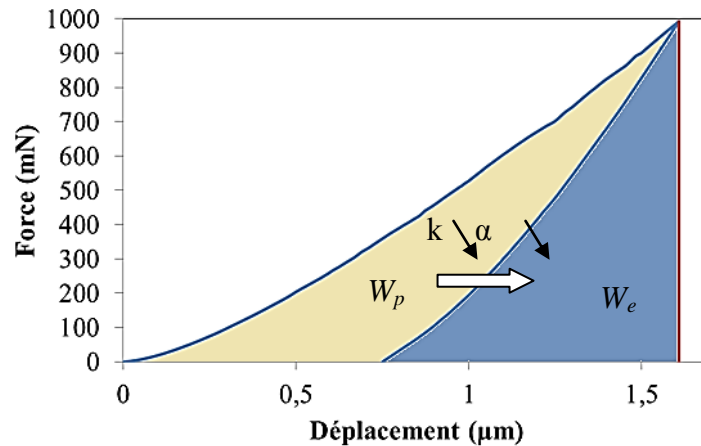


Figure 3.15 : Illustration de la définition de l'aire élastique W_e et de l'aire plastique W_p (et $W_i=W_e+W_p$) à partir d'une courbe d'indentation obtenue sur du plâtre de type A avec une sphère de $\Phi = 3 \text{ mm}$.

Les paramètres ayant un fort impact sur les énergies sont ceux définissant les limites du domaine élastique du matériau soit α et k . Leur diminution induit logiquement une plus grande énergie plastique au détriment de l'énergie élastique. En effet le plâtre A, qui présente un paramètre de cohésion plus élevé que le plâtre B et un même coefficient de frottement subit moins de déformation plastique pour une même force imposée (Figure 3.1). Cela peut s'illustrer en calculant et comparant le rapport W_p/W_t pour des forces appliquées différentes :

Force (N)	Plâtre A	Plâtre B
1	$0,39 \pm 0,10$	$0,89 \pm 0,01$
2	$0,51 \pm 0,20$	$0,86 \pm 0,03$
10	$0,65 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$
20	$0,67 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$

Tableau 3.5 : Rapport W_p/W_t pour les plâtres A et B calculé pour quatre forces différentes, sphère 3 mm de diamètre.

3.3.3 Courbes numériques contrainte-déformation

A partir des paramètres de la loi de comportement identifiés numériquement, les courbes contraintes-déformations peuvent être déterminées par simulation EF. Ces courbes sont présentées sur la Figure 3.16 et superposées aux courbes expérimentales de la Figure 3.4. La non-linéarité du problème impose une résolution de type Newton-Raphson faisant intervenir un pas d'incrément. A chaque étape du calcul, le rayon de contact, la force appliquée et la profondeur correspondante peuvent ainsi être déterminés. Le rayon de contact est obtenu en recherchant le dernier nœud appartenant à l'indenteur en contact avec l'échantillon. Par conséquent, la précision du rayon de contact dépend directement de la discrétisation du maillage utilisé, ce qui explique les barres d'erreurs notées sur les courbes numériques. Une bonne cohérence avec les données expérimentales est alors observée et les résultats numériques complètent les lacunes des mesures, notamment à faible charge. Modélisant un contact sphère-plan parfait, il n'y a pas d'influence de la rugosité de surface à faible charge. Cet aspect sera traité dans la partie 3.3.4. Aucune instabilité n'est également prise en compte à forte charge, on arrête donc les courbes numériques pour une déformation a/R de 0,1.

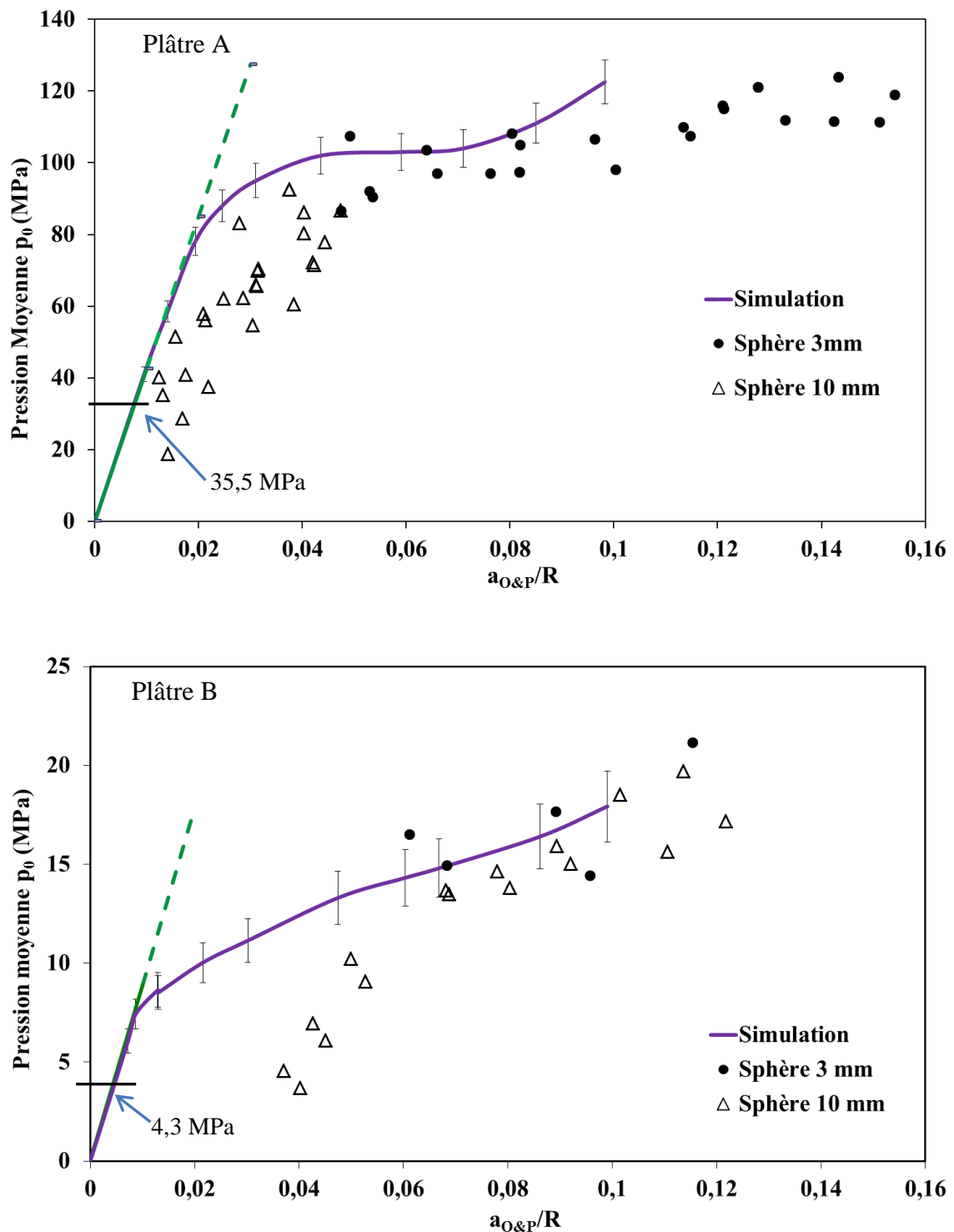


Figure 3.16 : Courbes de contraintes-déformations d'indentation expérimentales et simulées pour le plâtre A (a) et B (b) obtenues avec deux diamètres de sphère de 3 et 10 mm et une gamme de force maximale comprise entre 0,5 et 20 N. Les valeurs seuils (35,5 et 4,3 MPa) indiquées au début de la droite représentant le contact de Hertz sont associées à la limite élastique des matériaux explicitée en partie 3.3.4.

L'analyse de ces courbes dépend du niveau de déformation considéré :

- Pour les faibles déformations ($a/R < 0,05$), la fin du domaine élastique représentée par la ligne verte modélisée par l'équation de Hertz est mise en évidence du fait de l'absence de rugosité avec le modèle EF. Une différence notable apparaît avec les valeurs expérimentales, fortement influencées par la rugosité de surface. Cette différence est bien plus marquée sur le plâtre B que sur le plâtre A, ce qui peut s'expliquer par : un état de surface plus rugueux pour le plâtre B et un domaine élastique plus restreint.
- Pour les déformations intermédiaires, la corrélation entre l'expérience et la simulation est la meilleure. Cela s'explique par le fait que l'identification des paramètres matériaux a été effectuée avec les déplacements correspondants à cette gamme de déformation.
- Pour les plus grandes déformations ($a/R > 0,08$), l'erreur entre l'expérience et la simulation devient plus importante notamment pour la plâtre A. Deux aspects sont à prendre en compte : tout d'abord la convergence du modèle éléments finis qui est plus difficile à ces grandes déformations, puis les instabilités entraînent une augmentation de la profondeur d'indentation, et par conséquent du rapport a/R , pour une même valeur de force. Ceci se traduit également par une sous-estimation de la pression moyenne, non prise en compte par le critère de Drucker-Prager.

Dans les paragraphes suivant nous allons essayer d'expliquer les phénomènes se déroulant aux faibles déformations.

3.3.4 Modélisation de l'effet de la rugosité

Un profil de surface, obtenu expérimentalement par microscope numérique a été intégré au modèle éléments finis de l'essai d'indentation sphérique avec les paramètres matériaux associés au critère de Drucker-Prager obtenus pour le plâtre A. Les courbes force-déplacement obtenus avec le modèle rugueux et sans rugosité ont été tracées sur la Figure 3.17. La modélisation axisymétrique ne permet pas de refléter parfaitement la réalité mais permet tout de même de constater les principaux effets de la rugosité sur les courbes charge – déplacement.

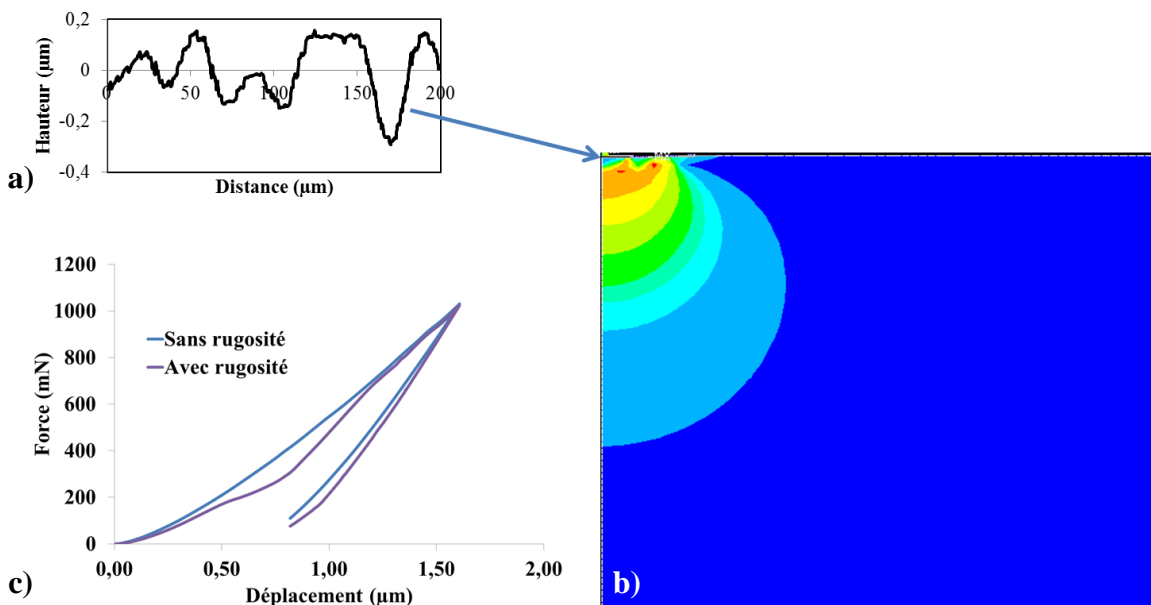


Figure 3.17 : a) Profil de rugosité expérimental, b) Modélisation par éléments finis de cette rugosité de surface avec une sphère d'un diamètre 3 mm (dans ce cas la sphère est considérée indéformable par souci de simplification). Les paramètres utilisés sont $E=11$ GPa ; $\nu=0,3$; $\alpha=0,096$; $\beta=0,01$; $k=17$ MPa, c) courbes force-déplacement résultantes.

Plusieurs effets significatifs sont alors mis en évidence :

- On remarque que la rugosité affecte de manière très significative la courbe $P(h)$ avec l'apparition d'un changement de pente lors de la charge correspondant à l'écrasement des rugosités de surface. L'application de la loi de Hertz au pied de courbe est alors délicate.
- L'étude des contraintes au sein du matériau simulé montre d'importantes pressions locales sous les aspérités de surface, contrairement au modèle EF sans rugosité.

La force résultante est toujours inférieure à celle du modèle non rugueux pour une même profondeur d'indentation ce qui sous-estime la dureté du matériau. Toutefois, en appliquant les profondeurs minimales recommandées (voir partie 3.2.1), on remarque que les courbes se rejoignent et l'exploitation de la courbe numérique par la méthode d'Oliver&Pharr permet de retrouver des valeurs cohérentes de module d'Young et de la dureté du matériau simulé sans rugosité.

3.3.5 Surface de charge et limite d'élasticité

▪ Constatations expérimentales

Une investigation plus approfondie a été menée dans le domaine élastique du matériau au début de chargement. Les courbes expérimentales $p_0 = f(a/R)$ ne permettent pas de distinguer la fin du domaine élastique. De plus, l'application de la relation de Hertz (1.56) pour déterminer le module d'Young des matériaux donne des valeurs beaucoup plus faibles que celles obtenues par la méthode d'Oliver&Pharr (Figure 3.18).

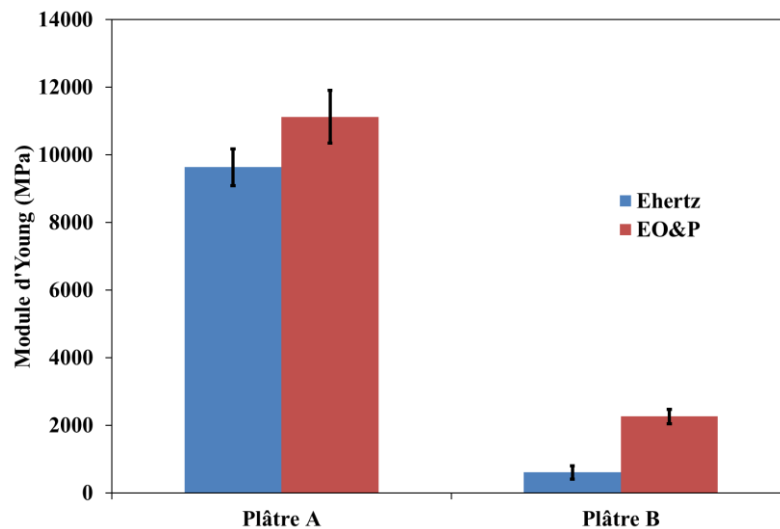


Figure 3.18 : Comparaison de valeurs de module d'Young obtenues par la méthode d'Oliver & Pharr à la décharge et par ajustement de la loi élastique de Hertz, en début de charge obtenues sur un même échantillon de plâtre A et B.

▪ Constatations numériques

Le modèle numérique, permettant de s'affranchir de l'état de surface, a alors permis de vérifier si la différence de module d'Young constatée expérimentalement provenait uniquement de la rugosité.

Plusieurs courbes $P(h)$, obtenues avec le modèle éléments finis défini au chapitre 2 ont tout d'abord été simulées avec différentes lois de comportement :

- Élastique en imposant le module d'Young identifié sur le plâtre B
- Elastoplastique à l'aide du critère de Drucker-Prager identifié pour le plâtre B

- Elastoplastique à l'aide du critère de Drucker-Prager identifié pour le plâtre A

Ces courbes, ainsi obtenues, ont été exploitées en utilisant les techniques de Hertz et d'Oliver&Pharr (Tableau 3.6).

On rappelle que le module E_{Hertz} est obtenu en ajustant, comme expérimentalement, la loi de Hertz au pied de courbe pour une force faible afin de rester dans le domaine élastique du matériau (force < 0,5 N). Les courbes ont été calculées en respectant les profondeurs minimales décrites dans la partie 3.2.1.

Simulation	Elastique	EDP (Plâtre B)	EDP (Plâtre A)
$E_{\text{simulé}}$ (GPa)	2	2,6	10,2
$E_{\text{O\&P}}$ (GPa)	2,01	2,58	9,9
E_{Hertz} (GPa)	2,01	1,86	9,2

Tableau 3.6 : Module d'Young obtenues par la méthode de Hertz et d'Oliver&Pharr appliquée aux courbes obtenues par éléments finis avec différentes loi de comportement ($h_{\text{max}}=4, 6$ et $3 \mu\text{m}$ pour les simulations élastiques, EDP plâtre B et EDP plâtre A respectivement)

Comme constaté expérimentalement, la valeur du module d'Young E calculée par la loi de Hertz au début de la courbe de charge est sous-estimée alors que le modèle éléments finis permet de s'affranchir totalement des effets de rugosité de surface ; La loi de Hertz n'est valable que si les déformations restent dans le domaine élastique du matériau ce qui ne semble pas être le cas pour une charge de 0,5 N. Les erreurs observées sur le module d'Young laissent supposer que le domaine élastique des matériaux est alors très restreint et par conséquent que la loi de Hertz ne peut être ajustée.

▪ Détermination de la limite d'élasticité et surface de charge

La force d'indentation entraînant l'apparition des premières déformations plastiques a pu être simulée par EF en utilisant les paramètres matériaux identifiés. Afin d'assurer une bonne précision des calculs, un maillage plus fin (taille éléments environ $0,08 \mu\text{m}$) a été adopté pour des forces inférieures à 100 mN.

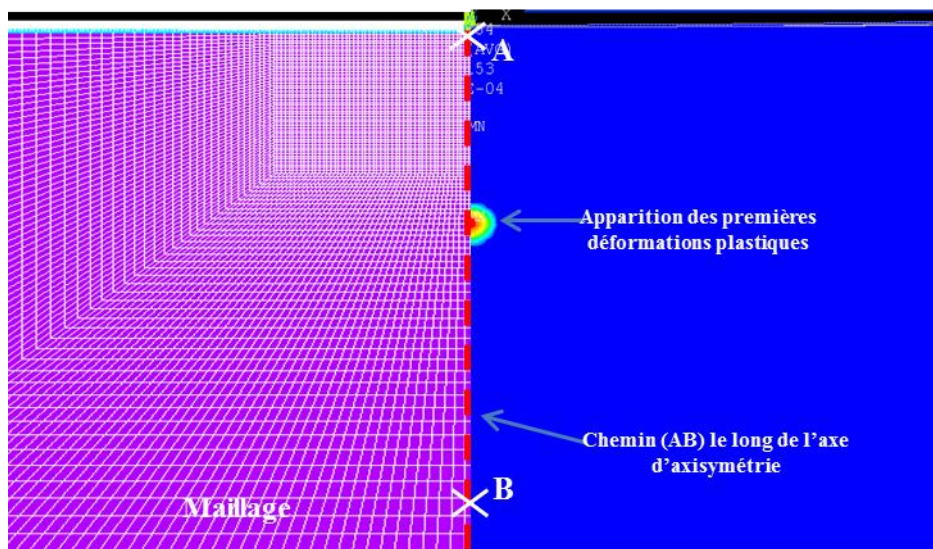


Figure 3.19 : Modèle E.F finement maillé d'un essai d'indentation sur de plâtre A avec une sphère de diamètre $\Phi=3 \text{ mm}$ considérée rigide. Les premières déformations plastiques apparaissent pour des forces appliquées très faibles (14 mN).

Les contraintes principales situées le long de l'axe d'axisymétrie (axe AB sur la Figure 3.19) peuvent alors être tracées avec le cône de Drucker-Prager dans le repère des contraintes principales (Figure 3.20).

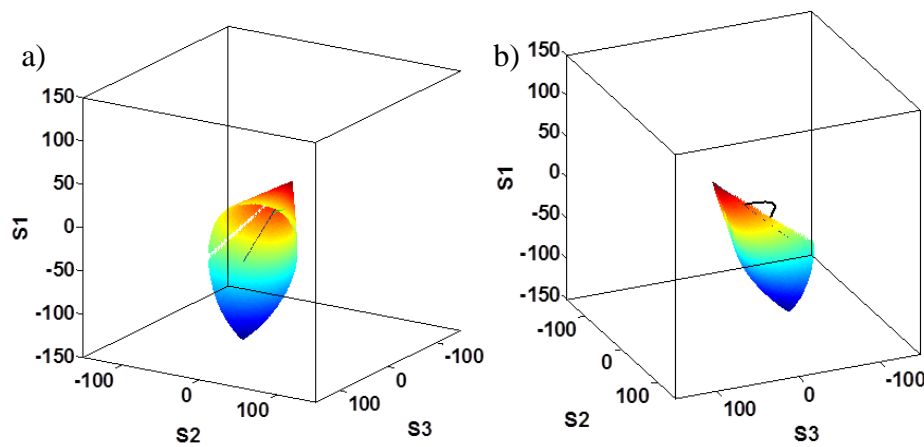


Figure 3.20 : a) Surface de charge tracée à l'aide des paramètres identifiés dans l'espace des contraintes principales, b) les contraintes principales le long de l'axe d'axisymétrie (axe AB de la figure 17) sont également représentées et correspondent à une force appliquée de 12,75 mN. Les contraintes sont alors contenues dans le domaine élastique.

En fonction de la charge appliquée, les contraintes situées sur l'axe d'axisymétrie sont calculées et visualisées dans le cône du critère (Figure 3.20). On remarque une croissance progressive des contraintes en fonction de l'augmentation de la force appliquée jusqu'à atteindre la surface de charge, tout en constatant une faible progression des pressions hydrostatiques au cours de cette phase élastique (axe 1,1,1 de la Figure 3.20a). Cela confirme l'inutilité d'un modèle « cap » dans cette étude. La force minimale à appliquer pour générer les premières déformations plastiques est déterminée pour les deux matériaux, soit 14 mN pour le plâtre A correspondant à une pression moyenne de 35,5 MPa, et à 0,03 mN pour le plâtre B correspondant à une pression moyenne de 4,3 MPa. Si on rapporte ces valeurs sur la Figure 3.16, aucune déviation par rapport à la droite de Hertz n'est observée à ces pressions. La non-linéarité macroscopique des courbes numérique $p_0 = f(a/R)$ apparaît vers 80 MPa et 7 MPa pour les plâtres A et B respectivement. Cette différence avec les pressions déterminées par éléments finis s'explique par le fait que les premières déformations plastiques, très localisées, n'ont pas d'effet direct sur le comportement macroscopique traduit par la courbe $p_0 = f(a/R)$. Pour observer une non-linéarité macroscopique, il est nécessaire que la zone endommagée se soit suffisamment développée.

Il apparaît alors difficile d'identifier la fin du domaine élastique expérimentalement, d'où l'intérêt de l'approche numérique proposée dans ce travail. La résolution des capteurs n'est pas suffisante pour enregistrer, par exemple, une force de 0,03 mN nécessaire à l'apparition des déformations irréversibles pour le plâtre B. De plus, dans cette gamme de force, le déplacement de l'indenteur est de l'ordre de 0,1 μm soit une valeur inférieure à la rugosité RMS des échantillons. Ces limitations expliquent également la sous-estimation du module d'Young obtenue en essayant d'ajuster la loi de Hertz au début de la charge (Figure 3.18). La différence entre les modules obtenus par la méthode d'Oliver&Pharr et de Hertz est moins importante pour le plâtre A par rapport au plâtre B, ce qui peut s'expliquer d'une part par sa plus grande limite d'élasticité et d'autre part par le meilleur état de surface obtenu (RMS de 0,12 μm contre 0,3 μm pour le plâtre B)

3.4 Validation des résultats

3.4.1 Comparaison avec la littérature

Comme présenté dans le chapitre 1, Sanahuja et al. [5] ont identifié les paramètres d'un critère de Drücker-Prager pour décrire la rupture en traction et en compression uniaxiale du plâtre pris à l'état sec en fonction de la porosité (chapitre 1). Les paramètres identifiés correspondent à une formulation du critère de Drücker-Prager différente de celle utilisée dans cette étude. Néanmoins une comparaison indirecte, en recalculant les paramètres (Tableau 3.7), montre une nette différence entre les résultats.

Paramètres	Sanahuja et al.	Cette étude
Plâtre A		
α	$0,33 \pm 0,13$	$0,09 \pm 0,01$
k (MPa)	$9,1 \pm 3,6$	$17,8 \pm 1,5$
Plâtre B		
α	$0,24 \pm 0,13$	$0,09 \pm 0,01$
k (MPa)	$3,7 \pm 2,0$	$1,5 \pm 0,14$

Tableau 3.7 : Paramètres associés au critère de Drücker-Prager identifié par homogénéisation (schéma auto-cohérent) et identifiés dans cette étude.

La comparaison entre ces deux approches est délicate. En effet, nous n'avons pas accès aux courbes expérimentales correspondant à l'étude de Sanahuja et al. De plus, le modèle proposé dans cette étude met en jeu une rupture fragile des cristaux de gypse, sans notion de glissement entre eux. Ce n'est pas ce que nous observons expérimentalement. Il a été ainsi observé que les phénomènes actifs lors de l'indentation est une densification par rupture des cristaux, sans apparition de fissures fragiles (Figure 3.7, Figure 3.8).

3.4.2 Validation à partir d'un essai d'indentation Vickers

L'utilisation d'un indenteur sphérique pour l'identification permet en théorie d'assurer l'unicité de la solution, mais le principe de l'identification paramétrique utilisant un algorithme de type descente du gradient induit le risque de trouver un minimum local (chapitre 1). La validation des paramètres identifiés est réalisée d'une part avec une autre géométrie d'indenteur et d'autre part en comparant les paramètres identifiés avec ceux issus d'essais de compression uniaxiale et œdométrique (partie 3.4.3).

Une méthode couramment employée pour vérifier l'unicité de la solution et donc l'exactitude du jeu de paramètres identifiés, est d'utiliser des essais réalisés avec une autre géométrie d'indenteur [28]. Les paramètres identifiés à l'aide de l'indentation sphérique sont injectés dans un modèle 2D axisymétrique de l'indenteur Vickers présenté au chapitre 2. En parallèle, des essais expérimentaux avec cet indenteur sont réalisés sur les deux plâtres. Une bonne corrélation est notée entre les courbes expérimentales et obtenues par simulation (Figure 3.21). Néanmoins, la différence entre les courbes expérimentales et simulées est plus prononcée pour le plâtre B et peut s'expliquer par les nombreuses instabilités de la courbe expérimentale, et ce dès les plus faibles charges. Le critère de Drücker-Prager utilisé dans cette étude ne pouvait pas prendre en compte ces phénomènes. Le plus grand nombre d'instabilités notées avec un indenteur Vickers par rapport à une indentation sphérique peut s'expliquer par un niveau de contrainte imposé au matériau avec un indenteur pyramidal Vickers plus élevé qu'avec un indenteur sphérique à une force donnée du fait de la géométrie

pointue de l'indenteur. Cela se vérifie par une pression moyenne (ou dureté) plus élevée avec un indenteur Vickers (comme noté sur la Figure 3.4).

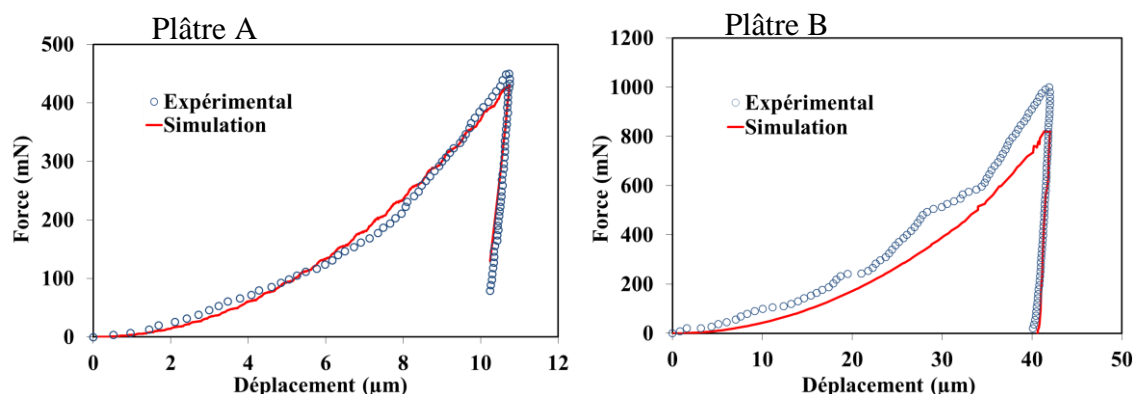


Figure 3.21 : Courbes d'indentation P(h) Vickers expérimentales et simulées à partir des paramètres identifiés avec un indenteur sphérique pour les plâtres A et B

3.4.3 Validations par des techniques autres que l'indentation

▪ Comparaison du module d'Young E

Le module d'Young a pu être déterminé à partir de différents essais mécaniques : compression uniaxiale et compression oedométrique sur la machine 'Mechanicalab'. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant avec, pour rappel, les valeurs déterminées expérimentalement avec un indenteur sphérique et Vickers :

	Plâtre A	Plâtre B
$E_{\text{compression}}$ (GPa)	$9,4 \pm 1,8$	$1,9 \pm 0,8$
$E_{\text{oedométrique}}$ (GPa)	$9,8 \pm 1,2$	$2,2 \pm 0,6$
$E_{\text{O\&P Vickers}}$ (GPa)	$13,0 \pm 1,45$	$2,6 \pm 0,7$
$E_{\text{O\&P Sphérique}}$ (GPa)	$11,1 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,5$

Tableau 3.8 : Modules d'Young des plâtres de cette étude déterminés à partir des différents essais mécaniques.

Ces modules d'Young sont obtenus à partir des équations 2.23 et 2.24 présentées au chapitre 2. On constate un assez bon accord avec le module identifié numériquement, même si les modules issus d'essais « macroscopiques » sont plus faibles que ceux obtenus en indentation.

▪ Comparaison des paramètres associés au critère de Drucker-Prager

- Essais de compression uniaxiale

Les courbes contraintes-déformations expérimentales obtenues sur les plâtres A et B montrent une prédominance du caractère fragile mais un début d'endommagement est toutefois observable sur ces essais.

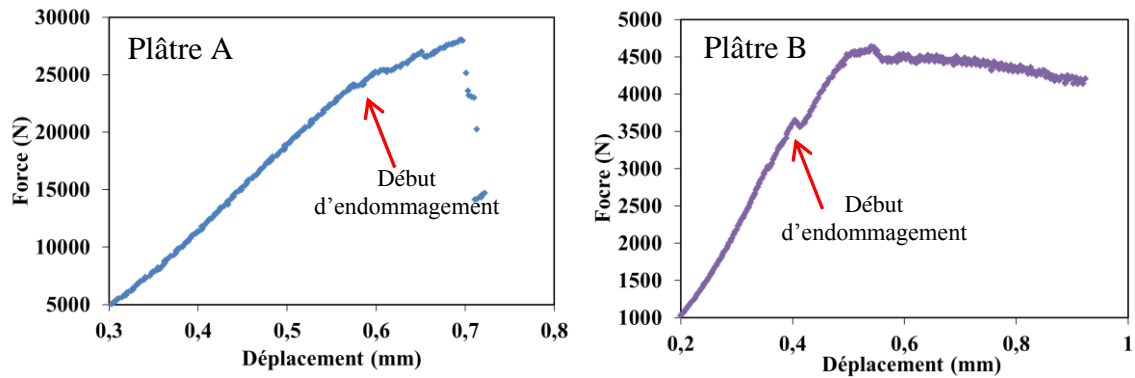


Figure 3.22 : Courbes d'essais de compression uniaxiale typiques des plâtres A et B à l'état sec.

On constate plusieurs domaines différents sur les courbes expérimentales. Après un domaine élastique, un domaine non-linéaire est observé, avec une augmentation de la charge appliquée. Ensuite, des diminutions de charges sont notées, entraînant la rupture des échantillons. En observant les échantillons pendant et à la fin des essais, il est possible d'associer les diminutions de charges à l'apparition de fissures macroscopiques dans la direction de sollicitation.

Le comportement à la rupture en compression uniaxiale du plâtre A à l'état sec présente un caractère fragile, se traduisant par l'apparition de fissures de traction parallèles à la direction du chargement et facilement observables sur la Figure 3.23, induites par le frottement entre les échantillons et les plateaux de compression. Ce comportement ne permet pas l'apparition d'endommagement diffus et donc de définir une limite d'élasticité à comparer aux paramètres identifiés en indentation. Les essais réalisés sur le plâtre B montrent un comportement à rupture moins fragile avec des cônes de cisaillement visible sur les éprouvettes après essai. L'influence de la porosité sur les modes de rupture des céramiques poreuses a été étudiée dans la littérature et appuie cette constatation [29].



Figure 3.23 : Eprouvette d'échantillon de plâtre A après un essai de compression. Visualisation de la propagation des fissures parallèles à la direction du chargement (rupture fragile).

A partir de l'équation de la surface de charge du critère de Drucker-Prager, la limite d'élasticité théorique en compression 1D peut alors être calculée. La compression uniaxiale impose :

$$\sigma_2 = \sigma_3 = 0 \tag{Eq. 3.6}$$

La surface de charge s'écrit alors :

$$F = \sqrt{J_2} + \alpha. (-\sigma_1) = k \quad \text{Eq. 3.7}$$

On trouve donc la contrainte de compression à la fin du domaine élastique, exprimée en fonction de la cohésion et du coefficient de frottement :

$$\sigma_1 = \frac{\sqrt{3}.k}{1 - \sqrt{3}.\alpha} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Avec les paramètres identifiés à partir des essais d'indentation sphérique, on calcule une limite d'élasticité en compression uniaxiale d'environ 36 MPa et 3,7 MPa pour le plâtre A et B respectivement. Le Tableau 3.9 présente les valeurs de limite d'élasticité obtenues expérimentalement en compression comparées à celles calculées à partir des paramètres du critère de DP.

	Plâtre A	Plâtre B
Compression	35 ± 5	4,3 ± 0,6
Extended Drucker-Prager	36 ± 4	3,7 ± 0,4

Tableau 3.9 : Limites d'élasticités obtenues par essai de compression

Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les contraintes obtenues à partir des paramètres identifiés. De plus, il est intéressant de noter que ces valeurs correspondent aux pressions moyennes à la fin du domaine élastique calculées par EF (Figure 3.16).

- Essais œdométriques de compression

Des essais confinés ont été réalisés sur la machine 'Mechanicalab' de l'IFPEN (chapitre 2). Le confinement des échantillons couplé à un essai de poinçonnage permet en théorie de tracer plusieurs cercles de Mohr en appliquant une contrainte axiale différente pour chaque essai. On peut alors calculer la cohésion c et l'angle de frottement φ du critère de Mohr-Coulomb. L'identification directe du critère de MC n'a toutefois pas pu être menée à la suite de certaines limitations de la machine :

- la résolution des jauges collées sur la membrane métallique pour la mesure du confinement n'est pas suffisante pour pouvoir exploiter les essais réalisés sur le plâtre. De plus, le confinement est hétérogène et n'apparaît qu'en cours d'essai,
- les forces applicables, limitées par le montage, ne permettent pas de faire varier suffisamment la contrainte appliquée pour tracer les cercles de Mohr suffisamment espacés,
- l'étude par la technique des éléments finis a permis de constater d'importants effets de bord lors des essais de poinçonnement (Figure 3.24).

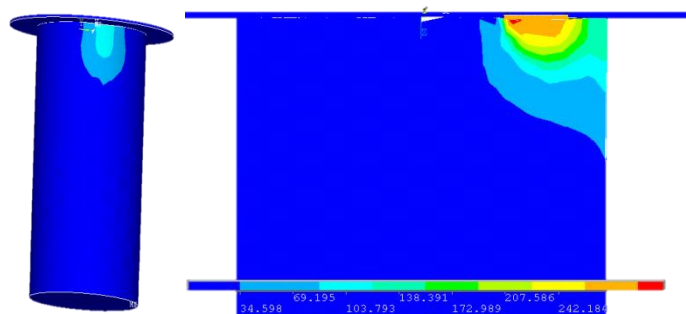


Figure 3.24 : L'indentation par poinçon plat excentré engendre des effets de bords mis en évidence lors du poinçonnage en absence de confinement. Visualisation des déplacements dans le matériau (μm) lors d'un poinçonnement asservi par le déplacement expérimentale : $300\mu\text{m}$.

Malgré les difficultés expérimentales évoquées plus haut, des essais œdométriques ont pu être exploités (voir Tableau 3.8 pour les valeurs de module d'Young), ainsi que des essais de poinçonnement sans confinement. Pour ces derniers essais, un modèle EF a été développé (voir chapitre 2) en utilisant les paramètres associés au critère de DP identifiés pour les plâtre A et B. La Figure 3.25 présente la contrainte expérimentale exercée par le poinçon plat lors d'un essai sans confinement sur deux échantillons de plâtre B différents. Une simulation de l'essai, asservi par le déplacement expérimental du poinçon plat, permet de calculer la force résultante et est également tracée en fonction du déplacement sur la Figure 3.25.

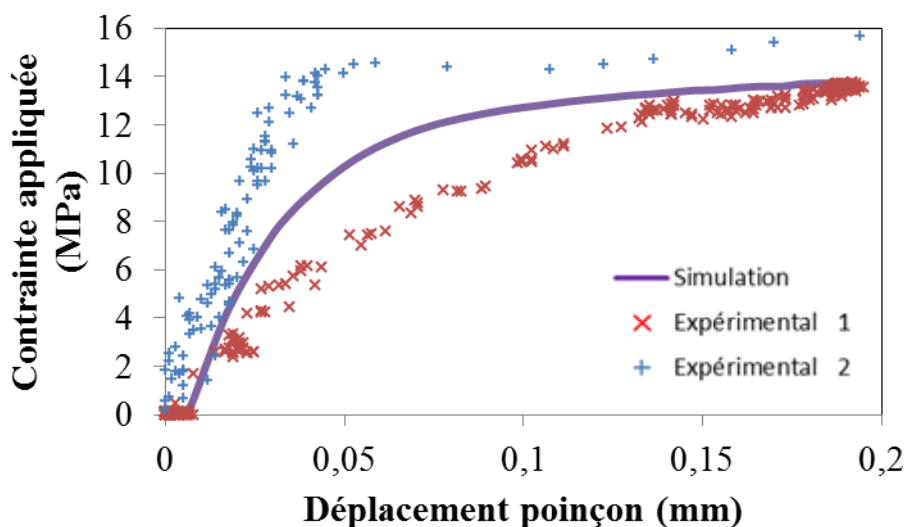


Figure 3.25 : Comparaison des déplacements du poinçon lors de l'expérience et par calcul éléments finis.

Les courbes expérimentales de poinçonnement montrent deux comportements différents qui tendent néanmoins vers une même contrainte à grand déplacement. La simulation de l'essai de poinçonnement se situe entre les données expérimentales. On remarque également que pour les grandes déformations, les courbes expérimentales et calculées se rejoignent, ce qui est un élément satisfaisant. Néanmoins, les limites décrites précédemment dans l'utilisation de la machine n'ont pas permis la validation des paramètres associés au critère de Drucker-Prager identifiés par indentation. Cependant, la comparaison des courbes de poinçonnement montré en Figure 3.25 conforte le bon ordre de grandeurs des valeurs des paramètres identifiés.

3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats issus des essais de microindentation instrumentée réalisés sur deux types de plâtre à porosité différente.

L'application des modèles analytiques, vérifiés expérimentalement, a conduit à la détermination du module d'Young et de la dureté, complétée par les courbes contrainte – déformation de contact $p_0=f(a/R)$. Les résultats sont en bon accord avec la littérature et montrent distinctement l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques.

Nous avons ensuite appliqué le principe de la méthode inverse à l'aide d'une simulation éléments finis de l'essai d'indentation permettant ainsi de remonter à une loi de comportement élastoplastique à l'aide du critère de Drücker-Prager. Les résultats sont en bon accord avec les paramètres calculés analytiquement et permettent de compléter les courbes de contrainte – déformation de contact pour les faibles déformations, données inaccessibles expérimentalement à cause de la rugosité de surface des échantillons et de la faible limite d'élasticité des matériaux.

La validité des paramètres identifiés est ensuite discutée. D'autres essais mécaniques ont tout d'abord permis de vérifier la cohérence de la valeur du module d'Young avec celle obtenue numériquement, ainsi que la bonne estimation de la contrainte de compression à la fin du domaine élastique. Les données bibliographiques sur les paramètres associés au critère de Drücker-Prager sur le plâtre pris sont rares et ne sont pas identifiés à partir d'essai de microindentation instrumentée. Toutefois, le modèle est validé numériquement en simulant une autre géométrie d'indenteur aboutissant à une bonne corrélation avec les essais expérimentaux. Le critère de Mohr-Coulomb, proche de celui de DP, n'a pas pu être déterminé de manière analytique à partir d'essais d'indentation confiné mais les simulations de ces essais confortent néanmoins les paramètres identifiés dans cette étude.

Enfin, nous avons montré dans ce chapitre la faisabilité de la méthode de la technique de microindentation couplée à une approche inverse sur les céramiques poreuses pour la détermination des propriétés mécaniques. Dans le chapitre suivant, cette méthode est appliquée à un autre matériau subissant un vieillissement pour tester la capacité à suivre une évolution de propriétés mécaniques.

Bibliographie

- [1] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564-83.
- [2] Hertz. Ueber die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 1881;92:156-71.
- [3] Baud P, Louis L, Rolland A, Vajdova V, Wong TF. Geometric Attributes of Discrete Compaction Bands and Their Effect on Permeability in Porous Sandstone. *Poro-Mechanics Iv*. Lancaster: Destech Publications, Inc; 2009. p. 347-52.
- [4] Meille S, Garboczi EJ. Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2001;9:371-90.
- [5] Sanahuja J, Dormieux L, Meille S, Hellmich C, Fritsch A. Micromechanical Explanation of Elasticity and Strength of Gypsum: From Elongated Anisotropic Crystals to Isotropic Porous Polycrystals. *Journal of Engineering Mechanics-Asce* 2010;136:239-53.
- [6] Soroka I, Sereda PJ. Interrelation of hardness, modulus of elasticity, and porosity in various gypsum systems. *J Am Ceram Soc* 1967;51:337-40.
- [7] Guiberteau F, Padture NP, Cai H, Lawn BR. Indentation fatigue - A simple cyclic hertzian test for measuring damage accumulation in polycrystalline ceramics. *Philos Mag A-Phys Condens Matter Struct Defect Mech Prop* 1993;68:1003-16.
- [8] Latella BA, Oconnor BH, Padture NP, Lawn BR. Hertzian contact damage in porous alumina ceramics. *J Am Ceram Soc* 1997;80:1027-31.
- [9] Lawn BR. Indentation of ceramics with spheres: A century after Hertz. *J Am Ceram Soc* 1998;81:1977-94.
- [10] Lawn BR, Howes VR. Elastic recovery at hardness indentations. *J Mater Sci* 1981;16:2745-52.
- [11] FischerCripps AC, Lawn BR. Stress analysis of contact deformation in quasi-plastic ceramics. *J Am Ceram Soc* 1996;79:2609-18.
- [12] Swain MV, Lawn BR. A Study of Dislocation Arrays at Spherical Indentations in LiF as a Function of Indentation Stress and Strain. *Physica Status Solidi* 1969;35:909.
- [13] He LH, Standard OC, Huang TTY, Latella BA, Swain MV. Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite. *Acta Biomater* 2008;4:577-86.
- [14] Miller M, Bobko C, Vandamme M, Ulm FJ. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cem Concr Res* 2008;38:467-76.
- [15] Johnson KL. *Contact Mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press; 1985.
- [16] Amathieu L. *Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline du plâtre pris*: Université d'Aix-Marseille; 1986.
- [17] Jaffel H, Korb JP, Ndobu-Epoy JP, Guicquero JP, Morin V. Multi-scale approach continuously relating the microstructure and the macroscopic mechanical properties of plaster properties during their settings. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006;110:18401-7.
- [18] Constantinides G, Ulm FJ. The nanogranular nature of C-S-H. *J Mech Phys Solids* 2007;55:64-90.
- [19] Tulliani JM, Montanaro L, Bell TJ, Swain MV. Semiclosed-cell mullite foams: Preparation and macro- and micromechanical characterization. *J Am Ceram Soc* 1999;82:961-8.
- [20] Cariou S, Ulm FJ, Dormieux L. Hardness-packing density scaling relations for cohesive-frictional porous materials. *J Mech Phys Solids* 2008;56:924-52.

- [21] Bobko CP, Gathier B, Ortega JA, Ulm FJ, Borges L, Abousleiman YN. The nanogranular origin of friction and cohesion in shale-A strength homogenization approach to interpretation of nanoindentation results. *Int J Numer Anal Methods Geomech*;35:1854-76.
- [22] Meille S. Thèse de doctorat : Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure: Université de Lyon; 2001.
- [23] Magnenet V, Giraud A, Auvray C. About the effect of relative humidity on the indentation response of Meuse/Haute-Marne argillite. *Acta Geotech* 2011;6:155-66.
- [24] Saadaoui M, Meille S, Reynaud P, Fantozzi G. Internal friction study of the influence of humidity on set plaster. *J Eur Ceram Soc* 2005;25:3281-5.
- [25] Reynaud P, Saadaoui M, Meille S, Fantozzi G. Water effect on internal friction of set plaster. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2006;442:500-3.
- [26] Andreev GE. *Brittle Failure of Rock Materials*: Taylor & Francis; 1995.
- [27] Alejano LR, Alonso E. Considerations of the dilatancy angle in rocks and rock masses. *Int J Rock Mech Min Sci* 2005;42:481-507.
- [28] Bucaille JL, Stauss S, Felder E, Michler J. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. *Acta Mater* 2003;51:1663-78.
- [29] Meille S, Lombardi M, Chevalier J, Montanaro L. Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *J Eur Ceram Soc* 2012;32:3959-67.

**Etude d'un biomatériau résorbable
Suivi de l'évolution des propriétés mécaniques**

4.1	CONTEXTE	96
4.1.1	LES CERAMIQUES POUR SUBSTITUTION OSSEUSE	97
4.1.2	OBJECTIFS DE CE CHAPITRE	103
4.2	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	104
4.2.1	ELABORATION ET PROPRIETES	104
4.2.2	DEGRADATION	104
4.3	MATERIAUX ET METHODES.....	106
4.3.1	PREPARATION DES ECHANTILLONS	106
4.3.2	PROTOCOLE DE DEGRADATION.....	107
4.3.3	CARACTERISATIONS	108
4.4	RESULTATS	110
4.4.1	CARACTERISATION DE L'ETAT DE REFERENCE : T = 0	111
4.4.2	MISE EN EVIDENCE DE LA DEGRADATION	117
4.4.3	CARACTERISATIONS MECANIQUES.....	119
4.4.4	ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE	121
4.4.5	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES	125
4.5	DISCUSSION.....	129
4.5.1	GENERALITES	129
4.5.2	RELATION MICROSTRUCTURE – PROPRIETES MECANIQUES A CŒUR.....	130
4.5.3	RELATION MICROSTRUCTURE – PROPRIETES MECANIQUES EN SURFACE	132
4.5.4	IDENTIFICATION INVERSE	133
4.5.5	COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE – PROPRIETES MECANIQUES.....	134
4.6	CONCLUSION DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	135

L'objectif de ce dernier chapitre est d'appliquer la technique d'indentation développée dans le chapitre précédent à une biocéramique poreuse utilisée comme substitut osseux, avec la finalité de relier l'évolution des propriétés mécaniques avec la résorption in vitro de ce matériau.

Après avoir défini le contexte de cette nouvelle étude, nous présenterons les céramiques résorbables les plus utilisées pour le comblement osseux. Nous rappellerons alors brièvement, à travers une étude bibliographique, leurs caractéristiques principales et leurs modes de dégradation dans diverses conditions in vitro simulant les conditions physiologiques. Les résultats de ces études présentant les méthodes de caractérisation mécaniques et physico-chimiques à différent temps de dégradation seront alors introduits.

Dans une troisième partie, les différents protocoles mis en place pour l'élaboration, la caractérisation et la dégradation in vitro du biomatériau seront détaillés.

L'étude des caractéristiques mécaniques et physicochimiques du matériau sera d'abord présentée avant dégradation (état de référence), puis nous nous intéresserons à l'évolution de ces propriétés en fonction du temps de dégradation.

4.1 Contexte

Les résultats obtenus sur le plâtre pris et présentés dans le chapitre précédent ont montré que la technique de microindentation instrumentée se révèle très intéressante pour caractériser les céramiques fortement poreuses (>30% vol). Afin de tester la fiabilité de cette méthode de caractérisation, une seconde étude expérimentale a été menée sur une autre céramique résorbable utilisée pour la substitution osseuse. L'objectif de cette étude est tout d'abord de valider la méthodologie d'indentation instrumentée en l'appliquant à un autre matériau poreux, mais également d'évaluer sa sensibilité en étudiant la dégradation de ce matériau en solution et en caractérisant l'évolution de ses propriétés mécaniques. Ce suivi, réalisé par microindentation instrumentée, a été complété et corrélé avec des analyses physico-chimiques effectuées également en fonction du temps de dégradation du matériau. L'un des intérêts de l'essai d'indentation est de nécessiter de faibles volumes de matière, ce qui s'avère être un atout pour l'étude d'échantillons ayant subi une dégradation *in vitro* et d'autant plus *in vivo*. De plus, contrairement à la microindentation instrumentée, les essais mécaniques traditionnels (compression, flexion, etc.) requièrent une géométrie d'échantillon définie qu'il est difficile d'obtenir après dégradation et particulièrement dans le cas d'explants. Par ailleurs, cette technique permettant de réaliser plusieurs mesures sur un seul échantillon, elle devrait permettre de réduire le nombre d'échantillons implantés *in vivo*, et donc d'individus testés, ce qui représente un avantage important des points de vue éthique et financier.

Les matériaux pour régénération osseuse présentent un caractère multifonctionnel lié à leur composition et à leur architecture, et notamment à leur porosité (taux de porosité, taille des pores, nature des interconnexions). La porosité interconnectée assure l'accès aux cellules du corps humain, facilite la dégradation progressive ainsi que la vascularisation du matériau, favorisant alors l'ostéogénèse (formation des tissus osseux). La Figure 4.1 montre un exemple de dégradation et de résorption *in vivo* d'un substitut osseux. Un ciment phosphocalcique a permis de combler une fracture du tibia et a favorisé la repousse osseuse. Des modifications chimiques et structurelles interviennent au sein du matériau lors de la résorption, engendrant par conséquent une évolution progressive des propriétés mécaniques du matériau. A notre connaissance, il n'existe pas de technique de mesure adaptée pour suivre cette évolution ; on se propose alors d'explorer la technique d'indentation instrumentée. Par son caractère exploratoire, cette étude est réalisée *in vitro*, sur la base d'essais de résorption réalisés dans des solutions simples.

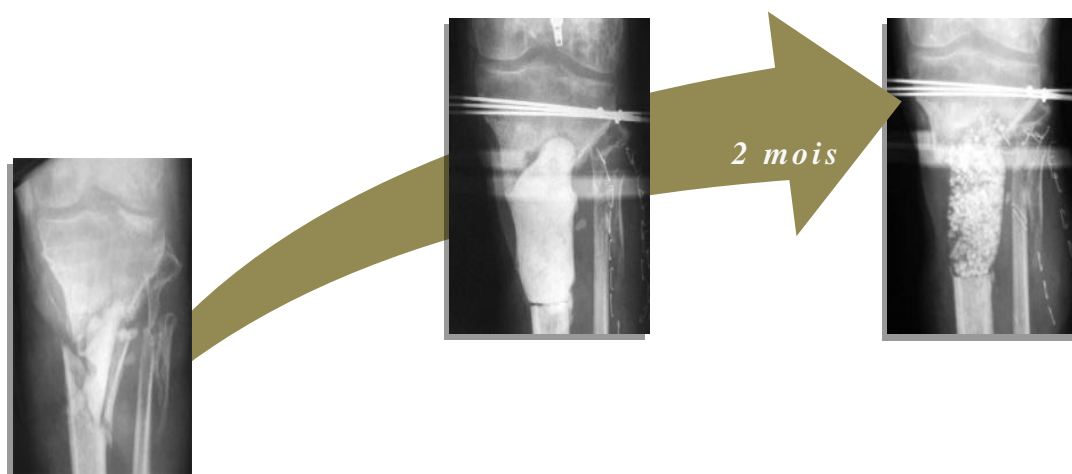


Figure 4.1 : Exemple de résorption d'un substitut osseux (phosphocalcique) implanté suite à une fracture du tibia [1]

4.1.1 Les céramiques pour substitution osseuse

4.1.1.1 La résorption et la repousse osseuse

Le principe de régénération osseuse repose sur la constante évolution du minéral osseux à travers le processus de remodelage. Le renouvellement de l'os s'effectue sous forme de cycles (Figure 4.2), alternant des phases de formation et de résorption. Les cellules ostéoclastiques résorbent l'os ancien et forment des lacunes¹ par dissolution de la fraction minérale grâce à une acidité accrue du milieu. Cette phase de résorption libère des minéraux, principalement des ions calcium et phosphore. Après une phase de réversion ou d'inversion, où le fond de la lacune est lissé, les ostéoblastes (cellules qui participent à la formation d'os nouveau) comblent cette dernière en apposant une nouvelle matrice collagénique, débutant ainsi la phase de formation osseuse. Cette matrice organique sera ensuite minéralisée, ce qui entraînera une augmentation de sa rigidité.

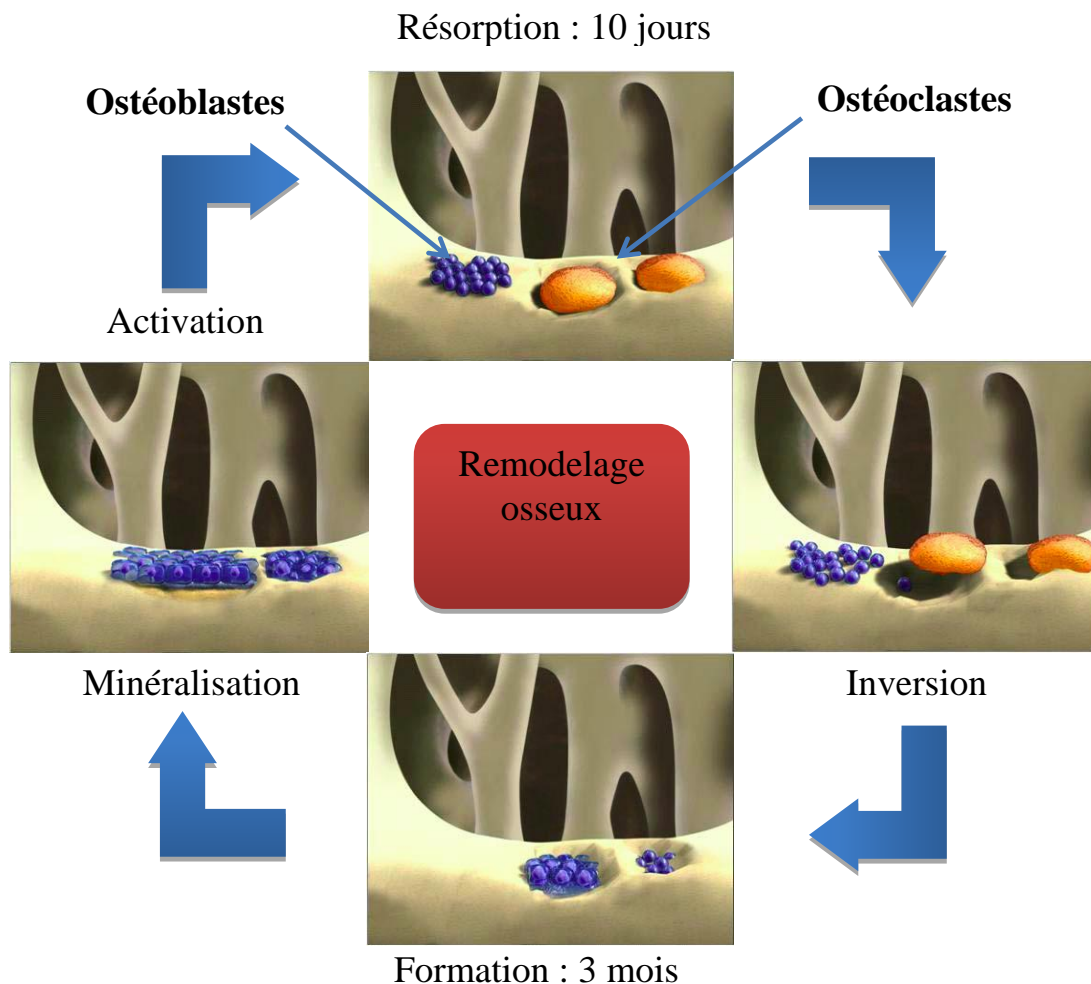


Figure 4.2 : Cycle du remodelage osseux [2]

¹ ou lacune de Howship : petite cavité de résorption, créée par les ostéoclaste, qui sera comblée par de la phase organique par les ostéoblastes

4.1.1.2 Céramiques utilisées comme substituts osseux

La problématique du comblement de défauts osseux est critique en orthopédie. Pour résoudre le problème des greffes osseuses dans des situations telles que les pathologies ostéoarticulaires dégénératives, les malformations et déformations vertébrales, les séquelles de traumatologie osseuse ou les tumeurs de l'appareil locomoteur, des biomatériaux de comblement osseux synthétiques ou d'origine naturelle sont utilisés. Ils représentent une alternative aux greffes de type autologue (le donneur est le receveur) ou allogénique (donneur et receveur sont deux personnes distinctes) et permettent d'en limiter les risques : nécessité d'une deuxième intervention chirurgicale pour prélèvement d'os, risque de transmission de virus et d'agents pathogènes, etc. Les premières greffes osseuses ont été réalisées aux 17 et 18^{ème} siècles, alors que l'utilisation de céramiques synthétiques telles que le sulfate de calcium ou le phosphate tricalcique date du 19^{ème}. C'est à partir des années 60 que ces matériaux synthétiques ont connu un développement rapide grâce à leur caractère bioactif [3]. Cette dernière propriété, la bioactivité, peut être définie comme une réponse biologique spécifique à l'interface substitut osseux – environnement corporel, qui se traduit par la formation d'une liaison entre le tissu osseux et le matériau. Cette liaison spécifique est souvent liée à la formation d'une couche d'apatite (composé phosphocalcique constituant le minéral osseux) à leur surface. Les biocéramiques actuellement utilisées sont principalement des phosphates de calcium, mais également des carbonates et des sulfates de calcium. Les biocéramiques à base de phosphate de calcium, mises en forme par frittage ou par prise hydraulique, ont une composition chimique qui s'apparente à celle de la fraction minérale des tissus calcifiés, constituée d'apatite carbonatée [4]. Elles sont pour la plupart résorbables, avec des cinétiques de dégradation fortement variables selon leur composition et leur structure. Leur résorption ne doit pas être trop rapide pour permettre une colonisation du biomatériau par des cellules du tissu osseux environnant, cellules qui doivent ensuite se différencier en cellules de type ostéoblastique et permettre ainsi l'apposition d'os nouveau. Leur résorption ne doit pas non plus être trop lente pour ne pas freiner et inhiber la repousse naturelle de l'os. La cinétique de résorption doit être, dans l'idéal, proche de la cinétique de reconstruction de l'os, mais cette dernière dépend de beaucoup de facteurs comme l'individu, son âge, les sollicitations mécaniques..., et par conséquent est souvent inconnue.

Les limites des biocéramiques résorbables actuellement utilisées sont leurs propriétés mécaniques encore insuffisantes. Elles ne peuvent être implantées que dans des sites anatomiques exposés à de faibles contraintes mécaniques. Il est donc impossible de les utiliser en zone diaphysaire² ou dans des sites pouvant subir des contraintes mécaniques importantes. Certains polymères utilisés seuls ou en association avec des céramiques sous la forme de composites organo-minéraux permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [5].

Toutes les céramiques bioactives sont considérées comme ostéoconductrices : elles peuvent engendrer la formation du tissu osseux si elles sont mises au contact avec un os. Certaines d'entre elles sont également ostéoinductrices, ce qui signifie que le matériau stimule la formation osseuse même dans les sites non osseux. Ces matériaux induisent une différenciation des cellules progénitrices³ en ostéoblastes qui synthétiseront une matrice collagénique qui se minéralisera ensuite [2]. Ce phénomène n'a pas encore été pleinement compris, mais la présence d'une surface rugueuse nanostructurée est supposée jouer un rôle important sur la différenciation cellulaire et sur la néoformation de tissu osseux [6].

Les principales classes de céramiques bioactives et résorbables utilisées cliniquement durant ces dernières décennies sont les suivantes : le sulfate de calcium, l'hydroxyapatite frittée (HA), le phosphate tricalcique bêta (β -TCP), les céramiques biphasiques (constituées

² Partie médiane d'un os long

³ Cellules se différenciant en ostéoblastes

d'un mélange des deux phases précédemment citées, HA / TCP) et les verres bioactifs (BG). Dans la partie suivante, une brève description des biocéramiques actuellement utilisées dans des applications cliniques est présentée.

▪ Les sulfates de calcium, $\text{CaSO}_4, X \text{H}_2\text{O}$

Ce matériau est l'un des premiers utilisés pour les greffes osseuses synthétiques à la fin du 19^{ème} siècle. Comme décrit dans les chapitres précédents, ses propriétés mécaniques sont principalement contrôlées par son taux de porosité. La forme semihydratée ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) utilisée pour les applications biomédicales est principalement de type α , permettant après hydratation l'obtention d'un matériau avec de meilleures propriétés mécaniques. Ce matériau correspond au plâtre A décrit dans le début de ce manuscrit.

Quelques rares études, traitant de la bioactivité par caractérisation *in vitro* dans du SBF (Simulated Body Fluid : liquide synthétique dont la composition simule celle des fluides corporels, Tableau 4.3), ont montré la capacité du sulfate de calcium à favoriser la précipitation de phosphate de calcium à sa surface [7]. La libération importante et rapide des ions calcium lors de la dissolution du matériau est supposée aider à la différenciation des ostéoblastes. Ce matériau est la céramique qui se résorbe le plus rapidement (quelques semaines en *in vivo* [3]), sa cinétique de dégradation dépendant principalement de son taux de porosité.

▪ Les phosphates de calcium

Cette famille de matériaux est constituée d'une vaste gamme de composés qui diffèrent notamment par leur composition chimique, leur rapport calcium sur phosphore (Ca/P) et leur solubilité (Tableau 4.1). Le principal avantage de ces matériaux est leur similitude de composition avec la phase minérale de l'os et des dents qui assure une bonne compatibilité *in vivo*. La première application clinique de phosphate tricalcique a été réalisée en 1920 et celle de l'hydroxyapatite en 1951, mais le développement des phosphates de calcium pour application clinique a vraiment commencé dans les années 80 [3].

Parmi les phosphates de calcium pour comblement osseux actuellement utilisés, l'hydroxyapatite, l'hydrogénophosphate de calcium (sous forme anhydre et dihydratée), le phosphate tricalcique et le phosphate octocalcique sont présentés plus en détails ci-après.

- Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HA) peut avoir une origine synthétique ou naturelle, à partir d'os bovin par exemple. La composition chimique de l'HA stœchiométrique est : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et son rapport atomique Ca/P est donc de 1,67.

La phase inorganique des tissus osseux s'apparente à une apatite phosphocalcique non stœchiométrique (polysubstituée), forme obtenue lors de la précipitation *in vitro* (Figure 4.3c). La forme stœchiométrique n'est pas présente en milieu biologique. Elle est toutefois très utilisée pour l'élaboration de substituts osseux ou dentaires, sous formes de céramiques, de revêtements, de ciments ou de composites. Néanmoins son utilisation est limitée du fait de sa faible solubilité, aucune résorption n'étant remarquée au bout de plusieurs années d'implantation *in vivo* [3].

Ca/P	Dénomination	Formule	Solubilité à 25°C, -log(Ks)	Solubilité à 25°C, g/L	Gamme de stabilité du pH en solution aqueuse à 25°C
0,5	Dihydrogénophosphate de calcium monohydraté (MCPM)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ -H ₂ O	1,14	~18	0,0-2,0
0,5	Dihydrogénophosphate de calcium anhydre (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,14	~17	[c]
1,0	Hydrogénophosphate de calcium dihydraté (DCPD), brushite	CaHPO ₄ -2H ₂ O	6,59	~0,088	2,0-6,0
1,0	Hydrogénophosphate de calcium anhydre (DCPA), monétite	CaHPO ₄	6,9	~0,048	[c]
1,33	Phosphate octocalcique (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ -5H ₂ O	96,6	~0,0081	5,5-7,0
1,5	Phosphate tricalcique α (α-TCP)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	25,5	~0,0025	[a]
1,5	Phosphate tricalcique β (β-TCP)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	28,9	~0,0005	[a]
1,2-2,2	Phosphate de calcium amorphe (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) _z -nH ₂ O, n=3-4,5 ; 15-20% H ₂ O	[b]	[b]	~5-12 ^[d]
1,5-1,67	Hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA)	Ca _{10-x} H _y (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x} ^[e] (0<x<1)	~85,1	~0,0094	6,5-9,5
1,67	Hydroxyapatite (HA ou OHAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116,8	~0,0003	9,5-12
2,0	Phosphate tétracalcique (TTCP ou TetCP), hilgenstockite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₂ O	38-44	~0,0007	[a]

Tableau 4.1 : Principaux orthophosphates de calcium existants, formules chimiques et solubilités [8]

[a] Ce composant ne peut être précipité à partir d'une solution aqueuse

[b] Ne peut être mesuré précisément. Cependant, les valeurs suivantes ont été trouvées : 25,7 ± 0,1 (pH = 7,40), 29,9 ± 0,1 (pH = 6,00), 32,7 ± 0,1 (pH = 5,28)

[c] Stable au température supérieure à 100°C

[d] Toujours métastable/

[e] Dans le cas où x=1, la formule chimique de CDHA est : Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅(OH), (Ca/P = 1,5).

- L'hydrogénophosphate de calcium dihydraté, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

L'hydrogénophosphate de calcium dihydraté (DCPD) ou brushite, de formule chimique $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est un composé à caractère acide qui cristallise généralement sous forme de plaquettes (Figure 4.3d), mais qui peut également prendre l'aspect d'aiguilles. Les dimensions typiques de ces cristaux se situent entre un micron et la dizaine de microns. Son rapport atomique Ca/P est de 1.

Plusieurs auteurs ont suggéré que le DCPD est un précurseur de la minéralisation osseuse, et notamment des apatites biologiques [9, 10]. En effet, en solution à pH physiologique, sa composition évolue naturellement vers une phase d'apatite ou comme il a été montré dans d'autres études [11], vers l'OCP. Dans le domaine des matériaux de reconstruction osseuse ou dentaire, des ciments à base de brushite ont été mis au point, facilitant la mise en œuvre et l'implantation du matériau (voir partie 4.2) [12].

- L'hydrogénophosphate de calcium anhydre, CaHPO_4

La forme anhydre de l'hydrogénophosphate de calcium (DCPA) est la monétite. Elle est généralement obtenue à partir du DCPD par traitement thermique ou par conversion hydrothermale. Les cristaux de DCPA sont thermodynamiquement plus stables que ceux de DCPD à des températures plus élevées et à des niveaux de pH inférieurs ($< 4,2$). Pour les ciments composés initialement de DCPD, cette conversion est indésirable car elle entraîne généralement une perte de résistance mécanique [13, 14].

Les mécanismes de résorption du DCPA sont similaires à ceux du DCPD et sont principalement dus à une dissolution passive et, lors des essais *in-vivo*, à l'activité cellulaire des macrophages [15].

La DCPA se caractérise par des cristaux de taille micronique, avec une morphologie semblable à ceux de brushite, principalement sous la forme de plaquettes (Figure 4.3e).

- Le phosphate tricalcique, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Ce matériau est l'un des plus anciens biomatériaux synthétiques et demeure très utilisé. Il est remarquable pour sa cinétique de résorption plus rapide que l'hydroxyapatite stœchiométrique [16]. Le β -TCP est la forme la plus utilisée des phosphates tricalciques et certaines études *in vivo* montrent une dégradation jusqu'à 75% au bout de 12 mois d'implantation dans la mandibule chez l'humain et une disparition totale en 24 mois chez le chien [17]. La cinétique de dégradation est sensible à de nombreux paramètres : lieu d'implantation, taille et porosité des échantillons... Le fait qu'une couche d'apatite précipite à la surface du β -TCP lors de sa dégradation *in vitro* ou *in vivo* est sujet à débat, avec quelques études prouvant que de l'apatite se forme et d'autres montrant qu'il n'y a pas de précipitation [18]. De par son élaboration à haute température, le β -TCP est facilement reconnaissable par microscopie MEB avec une morphologie de grains frittés (Figure 4.3a).

- Le phosphate octocalcique, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Le phosphate octocalcique (OCP) est un phosphate de calcium capable de se transformer en apatite dans des conditions physiologiques de pH et de sursaturation [19]. Dans le cycle du remodelage osseux, l'OCP semble être une phase transitoire, précurseur de l'apatite mal cristallisée de l'os [20, 21]. Mais sa mise en évidence dans le minéral osseux par diffraction des rayons X et d'autres méthodes de caractérisation est délicate et reste encore controversée [2].

L'OCP étant plus stable que le DCPD en condition physiologique, il peut également se former au cours de la dégradation *in vivo* du DCPD [11].

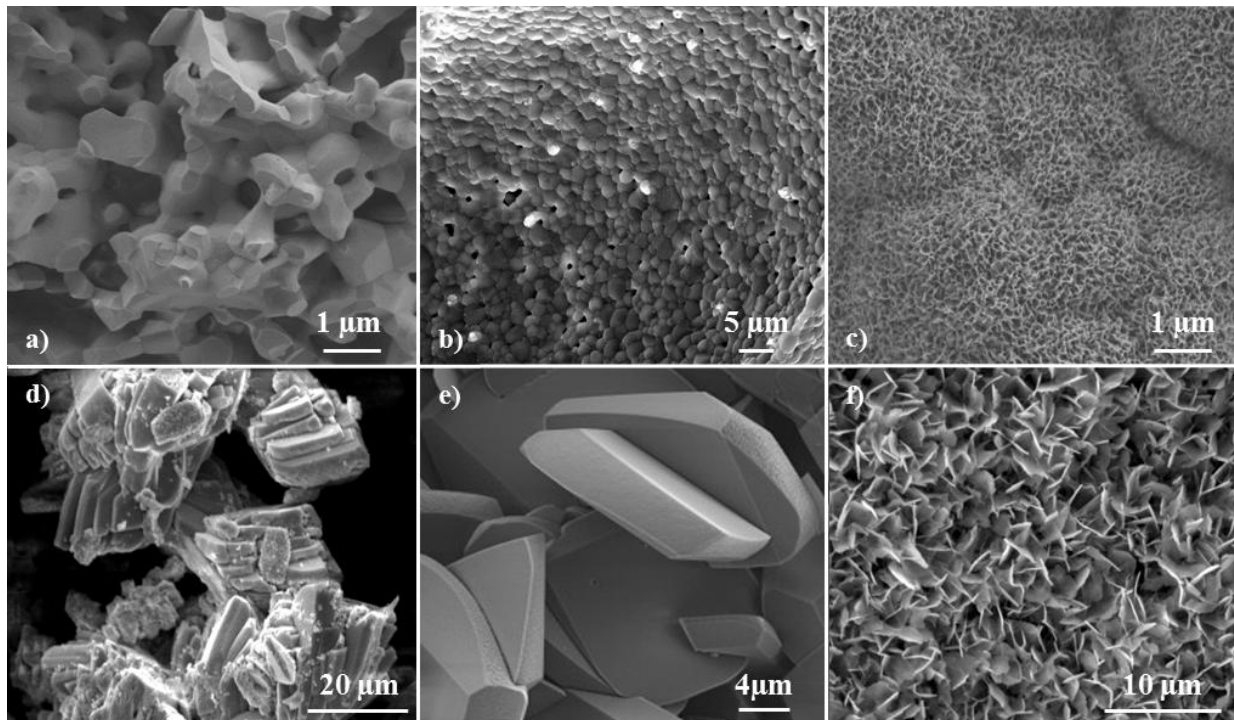


Figure 4.3 : Observation MEB de a) β -TCP fritté à 900°C observé ; b) hydroxyapatite stœchiométrique (HA) obtenue frittée à 1200°C [L. Gremillard, MATEIS] ; c) apatite polysubstituée [M. Magallanes, MATEIS] ; d) plaquettes de DCPD [22]; e) plaquettes de DCPA [23] ; f) Cristaux d'OCP [24]

4.1.1.3 Choix d'un ciment brushitique

Il existe donc de nombreux composés de phosphate de calcium pouvant être utilisés comme substituts osseux. Pour cette étude, notre choix s'est porté sur un ciment brushitique, c'est-à-dire un ciment phosphocalcique dont la réaction de prise entraîne la formation de DCPD – ($\text{CaHPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$). Plusieurs raisons expliquent ce choix :

- le DCPD se dégrade plus rapidement que les autres composés phosphocalciques dans les conditions *in vitro*, simulant celles des fluides biologiques : température de 37°C, pH de 7,4, présence éventuelle de cellules et/ou de protéines (non considérée dans cette étude) [25]. Or la cinétique de résorption constitue un critère de première importance : dans le but de suivre l'évolution de ses propriétés mécaniques, un matériau à résorption rapide a été privilégié afin de mettre les méthodes de caractérisation à profit dès les premiers temps de dégradation et de pouvoir avoir une évolution significative des propriétés sur une période de temps limitée ;
- comme il sera décrit dans la partie 4.2, le processus de dégradation *in vitro* (et *in vivo* avec l'activité des ostéoclastes et principalement des macrophages) des ciments brushitiques passe par plusieurs étapes, à savoir la dissolution des cristaux de DCPD ou de DCPA suivie de la précipitation d'hydroxyapatite [11, 26]. Cela permettra potentiellement d'étudier l'influence de ces deux processus (dissolution d'une part et précipitation d'une autre) sur les propriétés mécaniques ;
- la détermination de l'évolution des propriétés mécaniques en cours de dégradation a déjà été réalisée en utilisant des essais de compression [27], et les résultats obtenus par microindentation pourront être comparés aux données de la littérature ;

- la dégradation de ce type de ciments a été relativement peu étudiée dans la littérature et l'étude réalisée dans le cadre de ce travail contribuera à la compréhension des mécanismes de dégradation des ciments brushitiques ;
- le plâtre pris, matériau modèle de la première partie de cette thèse, est également un substitut osseux à résorption rapide, mais moins utilisé en orthopédie. Or, la composition des ciments brushitiques comporte de nombreuses similarités avec le plâtre telles que leurs formules chimiques (sulfate de calcium dihydraté $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et hydrogénophosphate de calcium dihydraté $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), et une microstructure formée d'un enchevêtrement de cristaux (Figure 4.4). L'élaboration du ciment brushitique est aussi similaire à l'élaboration du plâtre, à partir d'une réaction d'hydratation suivie d'une prise hydraulique. Le contrôle de la porosité du ciment pris dépend, comme pour le plâtre, du rapport poudre sur liquide, ce dernier étant généralement introduit en quantité largement supérieure à la valeur de stœchiométrie.

Ainsi, le choix du deuxième matériau d'étude après le plâtre s'est naturellement porté sur un ciment brushitique.

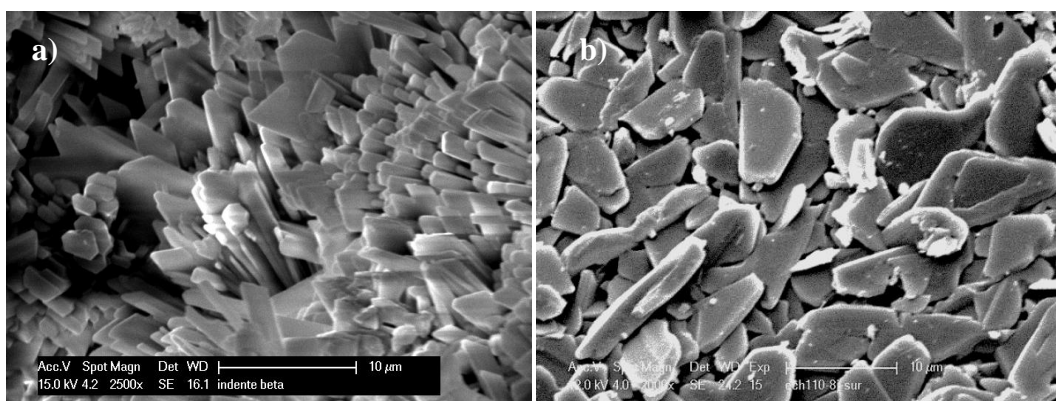


Figure 4.4 : Visualisation au MEB des cristaux de gypse (a) et des plaquettes de brushite obtenus par prise hydraulique (b) [22]

4.1.2 Objectifs de ce chapitre

Les objectifs de ce chapitre sont multiples et sont schématisés dans la Figure 4.5. Le premier concerne l'optimisation, basée sur une étude bibliographique, des protocoles d'élaboration du ciment brushitique et du suivi de dégradation *in vitro*. Le second consiste à mettre en évidence la résorption du ciment en étudiant les échanges effectués avec le milieu par mesure du pH et suivi de la masse des échantillons. La détermination des propriétés mécaniques par microindentation et des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales en fonction de la résorption du matériau constitue le troisième objectif. Enfin, le lien entre l'évolution des propriétés mécaniques et des propriétés physico-chimiques a été étudié et sera discuté.



Figure 4.5 : Déroulement et objectifs de ce chapitre

4.2 Etude bibliographique

Les ciments brushitiques ont été découverts par Lemaître et Mirtchi en 1987 [28]. Ils sont nommés ainsi car leur réaction de prise entraîne la formation de DCPD, ou brushite (du nom du minéral). Il a été montré que le DCPD est biocompatible et que les ciments brushitiques se résorbent rapidement *in vivo*, notamment par comparaison avec les ciments apatitiques [29, 30], dont la réaction de prise mène à la formation d'hydroxyapatite très faiblement résorbable. Les ciments brushitiques peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres matériaux comme du β -TCP [31] ou du verre bioactif [32, 33] sous forme de granules. Ils ont été testés avec succès pour régénérer l'os chez l'animal dans différents lieux d'implantation, comme dans le condyle fémoral [26, 29, 34-36] ou tibial [34]. Dans ces études, le ciment DCPD présente un caractère ostéoconducteur, voire ostéoinducteur [37-40].

4.2.1 Elaboration et propriétés

Les ciments brushitiques sont préparés par prise hydraulique. Plusieurs protocoles d'élaboration sont décrits dans la littérature, dont les deux principaux sont [15] :

- le gâchage du β -TCP avec de l'acide phosphorique,
- le gâchage du β -TCP, du MCPM (dihydrogénophosphate de calcium monohydraté, Tableau 1) et de l'eau.

Dans le cas de la réaction entre le β -TCP et l'acide phosphorique (Eq 4.1), la réaction de prise comporte trois étapes : la dissolution de la poudre de β -TCP, la germination et la croissance de la brushite.



L'élaboration d'un ciment phosphocalcique nécessite de définir le rapport masse de poudre sur masse de liquide (RPL) qui détermine le taux de porosité final. En pratique, il permet également de faire varier le temps de prise du ciment, paramètre critique qu'il est nécessaire d'optimiser en fonction du type d'intervention chirurgicale (Tableau 4.2). Par rapport aux autres phases phosphocalciques, les propriétés mécaniques des ciments brushitiques sont relativement faibles [41] et dépendent fortement de la densité des matériaux et donc du rapport RPL (Tableau 4.2).

RPL (g/mL)	Porosité relative (%)	Temps de prise (Min)		Contrainte à la rupture (MPa)
		Initial	Final	
0,75	66 ±0,2	20 ±0,5	> 30	0,62 ±0,3
1,25	47 ±0,1	2,8 ±0,3	4,8 ±0,5	0,96 ±0,2
1,50	42 ±0,2	2,1 ±0,1	3,1 ±0,1	1,01 ±0,2
1,75	43 ±0,2	1,4 ±0,1	2,7 ±0,3	1,01 ±0,2

Tableau 4.2 : Influence de RPL sur la porosité, le temps de prise (mesuré par la méthode de Gillmore Needle) et la résistance en compression de ciments brushitiques obtenus par mélange de β -TCP avec de l'acide phosphorique (2 M) et de retardant [27].

4.2.2 Dégradation

Les mécanismes de dégradation de la brushite *in-vitro* et *in-vivo* ont été étudiés par différents auteurs [11, 26, 32, 38, 39, 42-45] mais aucune n'a porté sur du DCPD seul. Durant

les premières semaines, la brushite semble se résorber par dissolution et sous l'effet de l'activité cellulaire [32, 42, 44]. Les observations *in vivo* ont montré que la rapide résorption de la brushite était davantage régulée par les macrophages que par les ostéoclastes qui pénètrent et déminéralisent le ciment brushitique [38, 39]. *In-vitro*, la dégradation est principalement due à une dissolution des ciments dans le milieu et à l'activité des ostéoclastes [45]. Les conséquences de la dégradation *in vitro* sont multiples : augmentation de porosité, perte de masse, diminution des propriétés mécaniques [43]. Après une dégradation initiale rapide, la brushite restante est convertie en hydroxyapatite, moins soluble. Par conséquent, la résorption ralentit alors fortement [11]. Il a été montré qu'après 24 semaines d'implantation *in vivo* dans le fémur chez le mouton, le ciment brushitique était complètement converti en apatite [26]. La cinétique de résorption *in vitro* de la brushite dépend des propriétés initiales du ciment comme la porosité (et donc du rapport RPL) mais également du volume du liquide par rapport au volume du ciment (RLC) dans lequel il est immergé. Pour un échantillon de taille et de RPL fixés, plus le RLC augmente, plus la dissolution est rapide et plus la précipitation d'apatite est favorisée (Figure 4.6).

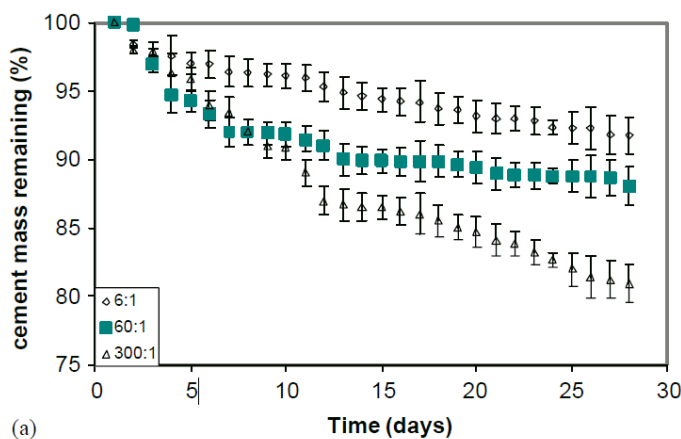


Figure 4.6 : Evolution de la perte de masse à l'état sec pour des échantillons contenant du DCPD (66% de β -TCP et 34% de DCPD), cylindriques de 6 mm de diamètre et 12 mm de hauteur, RPL = 1,25, pour différents RLC [27].

La modélisation *in vitro* des processus de dégradation *in vivo* est délicate, voire impossible, puisque certaines des conditions *in vivo* (présence de cellules, de protéines, circulation des fluides, etc.) sont difficiles à simuler *in vitro*. Cependant, les études traitant de la résorption *in vitro* sont toutes réalisées à 37°C et pH = 7,4 afin de se rapprocher au maximum des conditions présentes dans l'organisme. Plusieurs solutions sont utilisées pour simuler les fluides biologiques ; les plus usuelles sont :

- le SBF (*Simulated Body Fluid*) est une solution qui imite le plasma sanguin. Dans cette solution, la dégradation des ciments phosphocalciques n'est pas très rapide étant donné que la solution est sursaturée en apatite ; en revanche, une couche d'hydroxyapatite précipite très vite à la surface des échantillons immergés [46].
- le PBS (*Phosphate Buffered Saline*) est une solution tamponnée de phosphates qui ne contient pas de calcium. Lorsque des ciments brushitiques sont immergés dans du PBS plutôt que dans du SBF, leur dégradation est favorisée et l'apparition d'apatite est ralentie [27].
- le sérum bovin se rapproche davantage du milieu physiologique car il contient des protéines. La dégradation des ciments brushitiques est beaucoup plus rapide dans le sérum bovin que dans le PBS, mais la formation d'une couche d'apatite est perturbée par la présence de protéines [27].

Ions	Concentration (mM/L)		
	Phosphate Buffered Saline (PBS)	Simulated body fluid (SBF)	Plasma sanguin humain
Na ⁺	157	142	142
K ⁺	4,5	5	5
Mg ²⁺	-	1,5	1,5
Ca ²⁺	-	2,5	2,5
Cl ⁻	139,7	147,8	103
HCO ₃ ⁻	-	4,2	27
HPO ₄ ²⁻	11,8	1	1
SO ₄ ²⁻	-	0,5	0,5
<i>pH</i>	7,4	7,4	7,4

Tableau 4.3 : Concentration en ions de différentes solutions simulant les fluides biologiques

A la suite de cette étude bibliographique, les paramètres d'élaboration du ciment brushitique peuvent être choisis.

4.3 Matériaux et méthodes

4.3.1 Préparation des échantillons

Les ciments brushitiques sont obtenus par gâchage de β -TCP avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) (Eq 4.1). Ces réactifs ont été privilégiés par rapport à un gâchage impliquant deux poudres et un liquide (β -TCP + MCPM + eau) pour des raisons de reproductibilité et d'homogénéité des échantillons et pour minimiser la quantité d'impuretés introduites par les réactifs. Les matières premières choisies sont des produits commerciaux :

- Poudre de β -TCP : Sigma Aldrich Lot: BCBB7609 pureté > 96%, $M = 310,18$ g/mol,
- Acide phosphorique 49-51% : Sigma Aldrich Lot: BCBF0793 $C = 6,81$ M, $M = 98$ g/mol, $d = 1,335$ g/cm³ à 20°C.

Une étude préliminaire a permis d'optimiser les techniques et les paramètres d'élaboration du ciment brushitique [22]. Un RPL (rapport masse de poudre sur masse de liquide) de 1 g/mL avec une concentration d'acide phosphorique de 2,2 M aboutit, théoriquement, à une réaction de prise complète (dissolution du β -TCP et reprécipitation sous forme de DCPD, Eq 4.1). Après prise du ciment, la porosité volumique théorique est de 54%. On peut noter que cette dernière est proche du plâtre B ($\Phi = 58\%$) traité dans le chapitre précédent.

La poudre de β -TCP est préalablement broyée au mortier afin de casser les agglomérats éventuels et ainsi favoriser sa dissolution dans l'acide. La pâte obtenue après gâchage avec le H_3PO_4 est coulée après 60 secondes (avant la prise du ciment) dans des moules cylindriques de diamètre 12 mm et de hauteur 12 mm en polyoxyméthylène (POM), positionnés entre deux plaques de PMMA pour assurer un bon état de surface des échantillons. Après prise, les moules sont placés dans un sachet plastique fermé pour saturer l'atmosphère en vapeur d'eau et laissés dans une étuve 48 h à 37°C afin d'assurer une hydratation maximale et une prise

complète. Ensuite, les moules sont sortis du sachet plastique et maintenus 24 h à 37°C. Les échantillons sont ensuite démoulés et laissés 3 jours dans l'étuve, jusqu'à masse constante. Après séchage, les échantillons sont maintenus dans un dessiccateur à une température de 22°C. 28 échantillons ont été nécessaires pour l'expérience, élaborés en deux fois, notées série 1 et série 2, dans les mêmes conditions et avec les mêmes lots de matière premières. La masse et la densité apparente ont alors été calculées pour chaque échantillon.

4.3.2 Protocole de dégradation

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation des échantillons *in vitro* et en milieu acellulaire.

4.3.2.1 Conditions initiales et immersion *in vitro*

Les échantillons élaborés sont immergés dans une solution de PBS. Celui-ci est privilégié par rapport aux autres solutions potentielles (Tableau 4.3) afin de bien découpler les deux phases de la dégradation : dissolution du ciment brushitique puis précipitation d'apatite, confrontant ainsi la précision et la pertinence de la technique de microindentation instrumentée à ces deux phénomènes. En effet, dans le SBF, la sursaturation de la solution en apatite risquerait de favoriser la précipitation d'apatite dès les premiers instants, même si les ciments se dissolvent peu. Dans le sérum bovin, la présence de protéines risquerait d'inhiber la précipitation d'apatite.

La solution tampon de PBS est préparée par dissolution d'une poudre commerciale – Sigma Aldrich – dans 1L d'eau désionisée ($\text{pH} = 7,37 \pm 0,02$ à 37°C).

Les échantillons de ciment brushitique sont immergés dans cette solution, avec un RLC de 60 mL/g, pour une durée maximale de 2 mois, séquencée en sept échéances : 30 minutes, 1 jour, 4, 8, 14, 28 et 56 jours. Quatre échantillons sont extraits par échéance, deux de chaque série d'élaboration :

- 1 échantillon de chaque série sera dédié aux essais d'indentation,
- 1 échantillon de chaque série sera dédié aux analyses chimiques.

Le rapport liquide/masse (RLC) a été choisi dans le but d'obtenir une cinétique de résorption assez rapide par rapport au temps de l'étude, cette valeur se fondant sur la littérature (Figure 4.6, [27]) et sur une étude préliminaire [22]. Le volume précis de solution de PBS nécessaire pour chacun des échantillons a été déterminé à partir de la masse de chaque échantillon pesé après élaboration (après séchage jusqu'à masse constante). Les erlenmeyers dédiés à recevoir les échantillons sont tout d'abord remplis par le volume de PBS correspondant et placés dans un incubateur New Brunswick Innova® 40 (Figure 4.7) avec une agitation fixée à 50 tours par minute pour que la solution soit équilibrée à une température de 37°C. Au temps 0, les échantillons sont alors immergés progressivement dans le PBS afin de chasser le maximum d'air piégé dans l'échantillon par montée du liquide par capillarité.

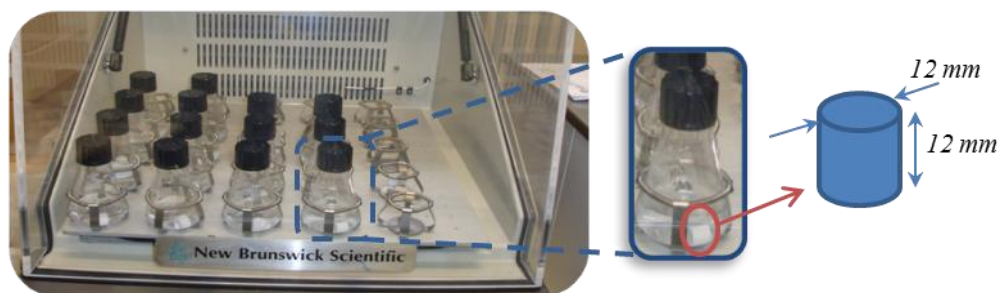


Figure 4.7 : Incubateur utilisé pour la dégradation des échantillons de ciment brushitiques

4.3.2.2 Suivi des dégradations et sortie des échantillons

Après immersion des échantillons, un suivi du pH à 37°C est réalisé (calibration systématique du pHmètre en trois points – pH = 6,87, pH = 4,09 et pH = 9,18 - avant utilisation). Le PBS est renouvelé à chaque variation du pH de la solution de PBS de 0,4 unité par rapport au temps 0, ou lorsque la solution atteint un pH proche de 7,0 (valeur moyenne obtenue au minimum sur quatre des échantillons immergés). La totalité des volumes de PBS est renouvelée et remplacée par la même quantité de PBS nouvellement préparée, en respectant le RPL de 60 mL/g et en s'assurant que le renouvellement s'effectue au même temps d'immersion pour chaque échantillon. Le renouvellement des solutions de PBS a été réalisé pour se rapprocher des conditions physiologiques, dans lesquelles la circulation des fluides autour de l'échantillon lui assure un environnement à composition et à pH constants. Une fois l'échéance atteinte (30 minutes, 1 jour, 4, 8, 14, 28 ou 56 jours), une dernière mesure de pH est effectuée, suivie d'une pesée de l'échantillon à masse humide. L'échantillon est ensuite séché sans lavage préalable dans une étuve à 37°C jusqu'à masse constante, puis pesé.

4.3.3 *Caractérisations*

Dans tout le chapitre, les résultats seront représentés par la moyenne ; l'écart type des résultats obtenus pour les quatre échantillons à chaque temps d'immersion sera indiqué par des barres d'erreur égales à deux écarts type.

4.3.3.1 Caractérisation Mécanique

La caractérisation mécanique des ciments brushitiques s'effectue par indentation instrumentée, en utilisant le protocole décrit dans les chapitres précédents. Une sphère de 3 mm de diamètre est utilisée pour indenter les échantillons à deux forces maximales différentes : 1 et 2 N. Une étude préalable réalisée sur ces échantillons a permis de déterminer cette gamme de force assurant une bonne reproductibilité des mesures, de la même manière que pour le plâtre pris. La limite inférieure de 1 N correspond, pour l'indenteur utilisé, à une profondeur minimale de pénétration de 35 μm au temps de référence, sollicitant le matériau sur une profondeur environ dix fois supérieure. Cette valeur permet de solliciter un volume supérieur à celui du VER du matériau en considérant les hétérogénéités existantes (plaquette, microporosité, etc.). Le critère validant le choix de cette limite de charge inférieure est la faible dispersion des valeurs du module d'Young et de la dureté, inférieure à 10% (voir partie 4.4.1). De plus, ce choix de force minimale permet de s'affranchir des effets de la rugosité, limitée par la préparation des échantillons mais accentuée par la dégradation en solution ($Rq < 0,8 \mu\text{m}$ au temps de référence). La limite supérieure de 2 N évite les phénomènes d'effondrement se traduisant par des sauts de déplacement à force constante, comme remarqué sur le plâtre. D'après la littérature [47], un espacement minimal de 7 fois le rayon de contact de l'empreinte résiduelle doit être respecté entre chaque indentation et avec le bord des échantillons afin d'éviter les effets de bord. Pour le temps de référence, une sphère de 10 mm a permis de compléter la courbe contrainte-déformation présentée en partie 4.4.1, dans une gamme de force comprise entre 0,5 et 20 N. On notera que cette courbe peut alors être influencée par les effets de rugosité et de localisations de déformations, déjà observés sur le plâtre (Chapitre 3).

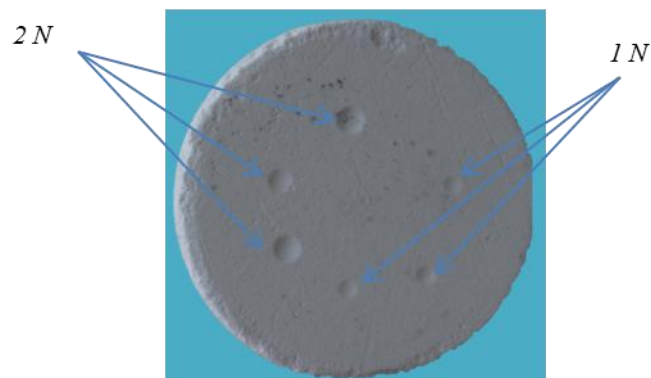


Figure 4.8 : Visualisation des empreintes résiduelles après indentation sphérique (3 mm de diamètres) à 1 et 2 N de force maximale sur un échantillon cylindrique de ciment brushitique, de diamètre 12 mm.

Un resurfaçage est réalisé uniquement sur la surface inférieure des cylindres qui ne sera pas indentée, afin d'assurer la perpendicularité entre l'axe d'indentation et la surface supérieure. La surface à indenter n'a pas été polie, mais caractérisée directement après séchage de l'échantillon immergé car l'état de surface obtenu sur les éprouvettes coulées dans les moules était satisfaisant. De plus, l'étape de polissage risquait d'atténuer l'effet de la dégradation de l'échantillon ou de l'éventuelle précipitation d'une couche apatitique, phénomènes que l'on souhaitait au contraire mettre en évidence.

Comme il est possible que la résorption ne soit pas homogène entre le cœur de l'échantillon et sa surface directement en contact avec le PBS, une découpe des cylindres avec une meule diamantée a été réalisée à mi-hauteur des échantillons afin de pouvoir caractériser l'intérieur. Trois indentations, dites « à cœur », à une force maximale de 1 N ont été réalisées au plus proche du centre de l'échantillon tout en respectant un espacement minimal de 7 fois le rayon de l'empreinte résiduelle [47].

Lors des essais d'indentation, le maintien des échantillons est assuré par un porte échantillon spécifique, comme illustré sur la Figure 4.9.

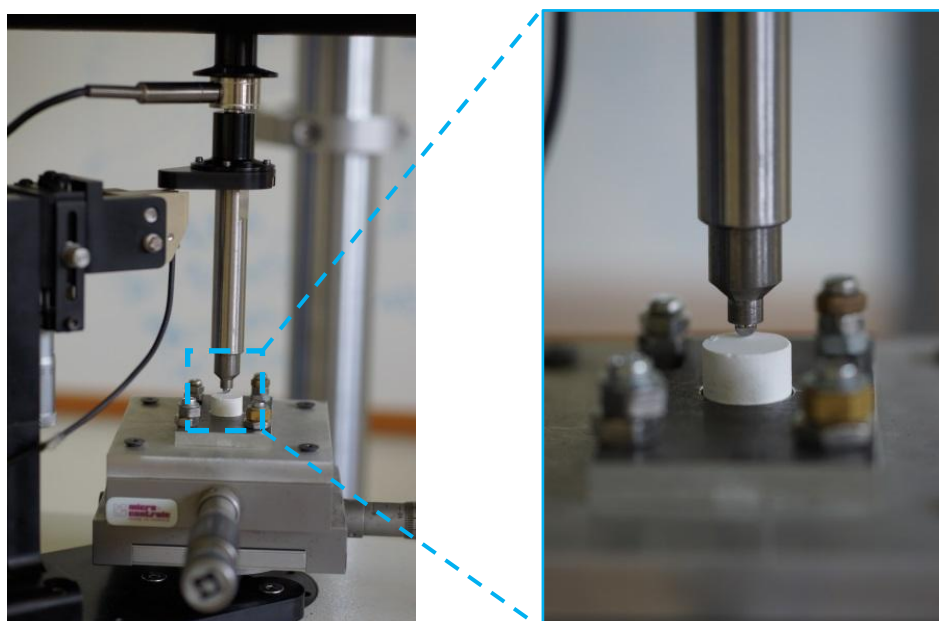


Figure 4.9 : Montage d'indentation pour les échantillons cylindriques de ciments brushitiques

La méthode inverse est également utilisée pour remonter à une loi de comportement du matériau poreux, toujours à l'aide du critère de Drucker-Prager et en utilisant le même modèle EF que décrit dans le chapitre 2. Pour une même force appliquée, les profondeurs maximales d'indentations sont plus importantes pour les ciments brushitiques que pour le plâtre B, le plus poreux. Les propriétés mécaniques étant plus faibles que le plâtre pris, un maillage plus fin et un pas de discrétisation plus petit ont dû être appliqués pour assurer la convergence du modèle numérique (voir 4.5.4).

4.3.3.2 Caractérisation physico-chimique

Le suivi de la composition des échantillons en fonction de leur dégradation est possible en étudiant, par rapport à l'état de référence, l'apparition ou la disparition de phases grâce à la technique de diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre utilisé est un Brücker D8 Advance (configuration θ - θ) avec une anticathode au cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le protocole appliqué balaye un angle 2θ de $4,2^\circ$ à 60° avec un pas de $0,019^\circ$ d'une durée de 4 secondes. Le support utilisé pour maintenir l'échantillon est en PMMA. Les diffractogrammes présentés dans la suite de l'étude ont été réalisés sur des échantillons massifs, en analysant la surface immergée de l'échantillon, ou bien le cœur de l'échantillon après découpe (voir 4.3.3.1). Pour le temps de référence, les diffractogrammes ont été réalisés sur la surface de l'échantillon ou sur la poudre obtenue par broyage d'un demi-cylindre dans un mortier. Pour ce temps, seules les mesures obtenues en surface seront présentées.

La méthode d'affinement Rietveld a été appliquée sur les diagrammes obtenus par diffraction RX afin de quantifier la fraction massique de chaque phase. Cette méthode est fondée sur la simulation théorique d'un diffractogramme pour une composition donnée, à partir des paramètres de maille des phases en présence. La première étape consiste à affiner les paramètres de maille afin d'éviter le chevauchement des pics dans le diffractogramme des différentes phases. Dans un second temps, les proportions de chaque phase sont modulées afin d'ajuster le diffractogramme simulé à celui mesuré expérimentalement. Les affinements ont été effectués par Laurent Gremillard du laboratoire MATEIS à l'aide du logiciel TOPAZ 4.0 et ont une précision de l'ordre de 5%. De plus l'incertitude sur la quantification des phases est augmentée par le faible nombre d'échantillons caractérisés, par la potentielle variation de la composition chimique d'un échantillon à un autre et par le fait que les diffractogrammes de chaque échéance sont réalisés sur différents échantillons.

La microscopie électronique à balayage (MEB, Zeiss Supra55VP) a été utilisée pour caractériser la microstructure et identifier les phases formées en mode basse tension (1kV) ou en vide partiel (22 Pa, 15kV). Les échantillons ont pu être observés sans métallisation préalable.

La tomographie à rayons X (voir chapitre 2) a été également utilisée afin de caractériser d'éventuels gradients de composition ou la potentielle densification au cours de l'indentation.

4.4 Résultats

Les résultats portent tout d'abord sur la caractérisation du matériau après prise et avant dégradation, permettant ainsi d'avoir une référence en termes de propriétés mécaniques mais également de composition et de microstructure.

4.4.1 *Caractérisation de l'état de référence : t = 0*

▪ **Composition et microstructure**

La densité apparente des échantillons de référence est de $0,97 \pm 0,015 \text{ g/cm}^3$ pour la série 1 et de $0,99 \pm 0,015 \text{ g/cm}^3$ pour la série 2. Les diffractogrammes de DRX montrent que les conditions d'élaborations n'ont pas permis d'obtenir un matériau 100% brushitique. La figure suivante montre les résultats obtenus à la surface d'un échantillon de série 1 (Figure 13).

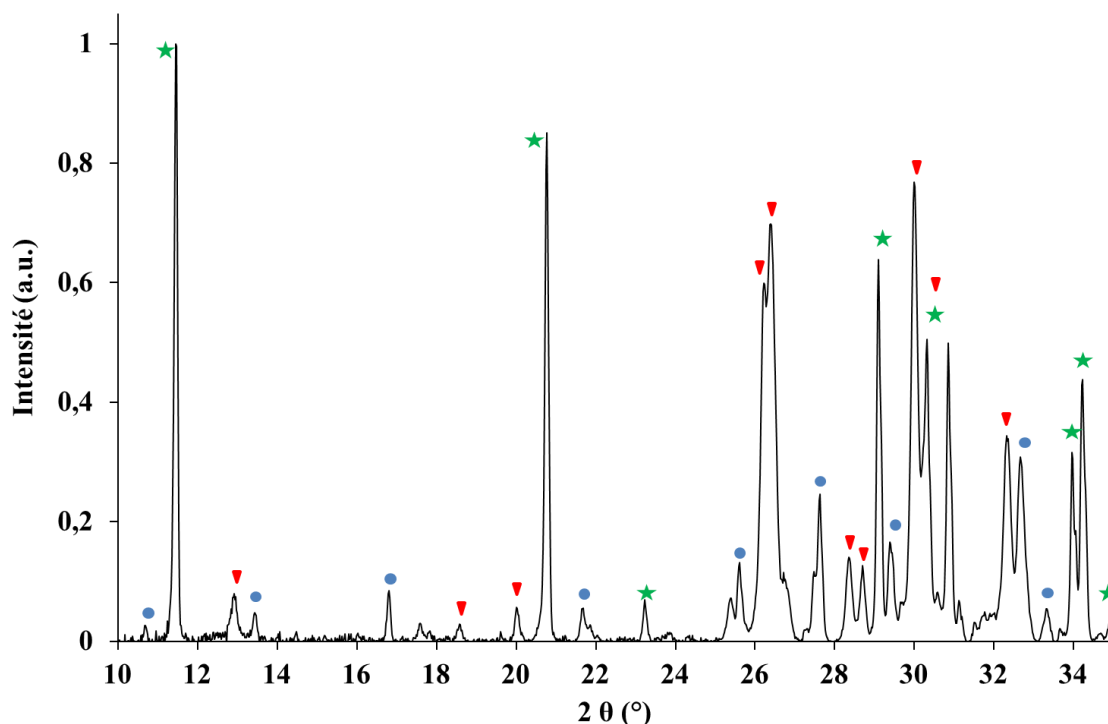


Figure 4.10 : Diagramme de diffraction RX obtenu sur la surface d'un échantillon de référence. Les principaux pics correspondant au DCPD (★), β -TCP (●) et DCPA (▼) sont mis en évidence.

Les pics caractéristiques du DCPD ($\text{CaHPO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$) sont bien présents, mais on note également d'autres pics caractéristiques du β -TCP ($\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), du DCPA (CaHPO_4) et de l'HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (pics à $2\theta = 31,7^\circ$; $2\theta = 32,8^\circ$; $2\theta = 32,2^\circ$). La présence de β -TCP, utilisé comme réactif pour la prise du ciment (Eq 4.1), prouve que la réaction de prise a été incomplète lors de l'élaboration des ciments ; l'HA, quant à elle, provient de la poudre commerciale de β -TCP utilisée (vérifié par DRX lors d'une étude préliminaire [22]).

Une analyse par la méthode Rietveld permet de quantifier ces phases : 59% (massique) de DCPA, 22% de DCPD, 15% de β TCP et 4% d'HA (Tableau 4.4). Nous avons donc élaboré des ciments composés majoritairement de DCPA. Pour une densité apparente de $0,97 \pm 0,01 \text{ g.cm}^3$, ces analyses quantitatives permettent de calculer le taux de porosité volumique qui est de l'ordre de 60% (Tableau 4.4). Notons que cette valeur de porosité est en accord avec des études précédentes (Tableau 4.2, [27]) et qu'elle est bien du même ordre de grandeur que celle du plâtre.

Composition	%massique (Rietveld)	Densité (g/cm ³)	%volumique (déduit)
DCPD	22	2,319	9
DCPA	59	2,92	19
β-TCP	15	3,07	5
Hydroxyapatite	3,6	3,15	1
%Volumique cumulé			34
%Porosité volumique			66

Tableau 4.4 : Composition des échantillons de référence élaborés pour l'étude (Série 1) permettant le calcul de la porosité volumique (% massique calculé d'après un diffractogramme réalisé en surface).

Lors de l'élaboration de ciments brushitique selon la réaction chimique décrite précédemment (Eq 4.1), la précipitation du DCPD est favorisée d'un point de vue thermodynamique par rapport à celle du DCPA (la formation du DCPD est exothermique alors que celle du DCPA est au contraire endothermique) [48]. Toutefois, lorsque le ciment est préparé avec une quantité d'eau sous-stœchiométrique et/ou avec un pH inférieur à 4,2, il aura tendance à former du DCPA au lieu du DCPD [49]. Etant donné le faible RPL utilisé dans cette étude, le fait que les ciments brushitiques soient constitués de 59% de DCPA contre 22% de DCPD résulterait d'un pH bas dû à l'utilisation d'acide phosphorique lors de l'élaboration. De plus, on remarque une quantité résiduelle de β-TCP non dissous provenant d'une réaction incomplète avec l'acide phosphorique (Eq 4.1).

Au temps de référence, les mesures DRX de l'échantillon broyé, représentatif du cœur de l'échantillon, sont similaires à celles obtenues en surface, avec une quantité de DCPD légèrement inférieure (quantification en cours). Les observations au MEB en surface et à cœur de l'échantillon sont semblables et confirment le caractère multiphasique des échantillons (Figure 4.11). Les plaquettes caractéristiques du DCPD et du DCPA sont assez similaires et difficilement différenciables sur les clichés MEB. La Figure 4.11 montre une microstructure poreuse homogène avec des micropores ayant une taille de l'ordre de 10 μm. Des plaquettes cristallines d'une dizaine de micromètres de large sont présentes en surface comme à cœur. On note également la présence de β-TCP caractérisé par une morphologie caractéristique d'une céramique sous frittée (Figure 4.11d).

L'élaboration par prise hydraulique engendre la présence de bulles d'air emprisonnées formant une macroporosité dans le matériau. La taille de ces pores est mesurable au tomographe à rayons X (Figure 4.12a) ou au MEB (Figure 4.12b) et est de l'ordre de la centaine de micromètres. On remarque également la présence d'impuretés, visualisées par des zones plus denses au tomographe (Figure 16a). L'hypothèse de β-TCP non dissous lors de l'élaboration a été retenue comme origine de ces impuretés.

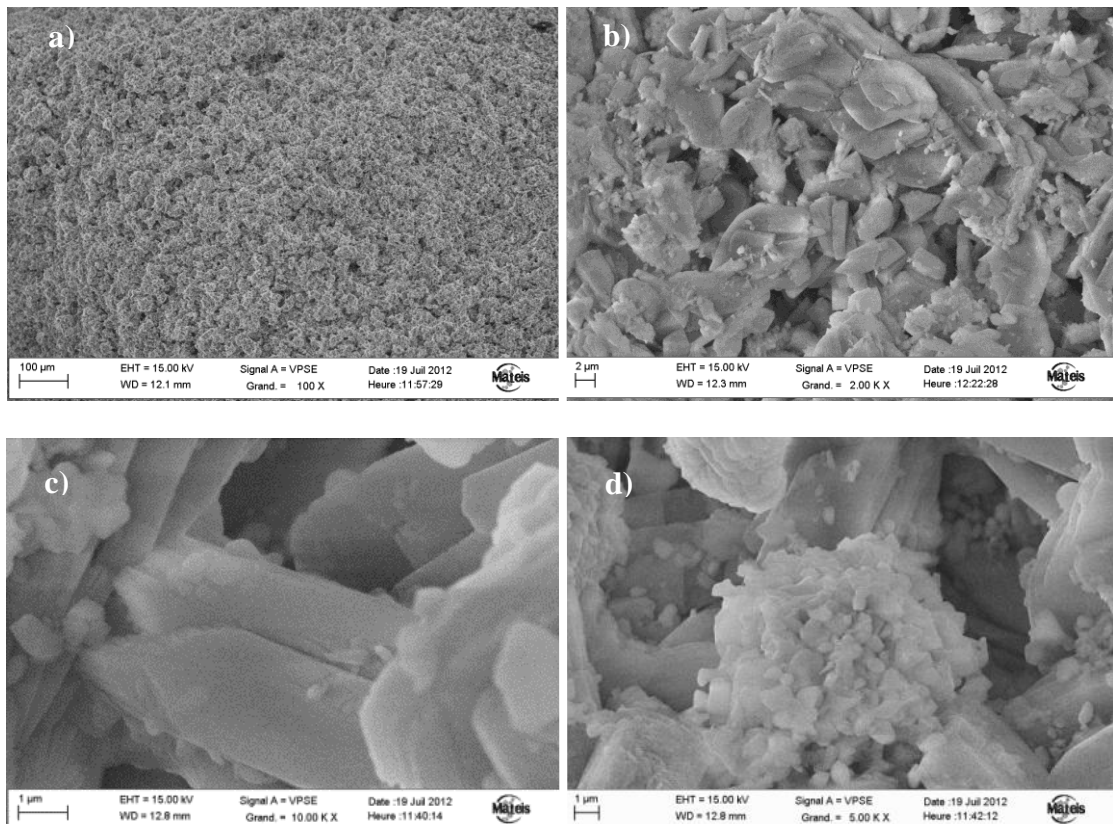


Figure 4.11 : Observation MEB du cœur d'un échantillon de référence de série 1 (a). Mise en évidence de la microporosité (b), des plaquettes de DCPD-DCPA (c) et du β -TCP (d)

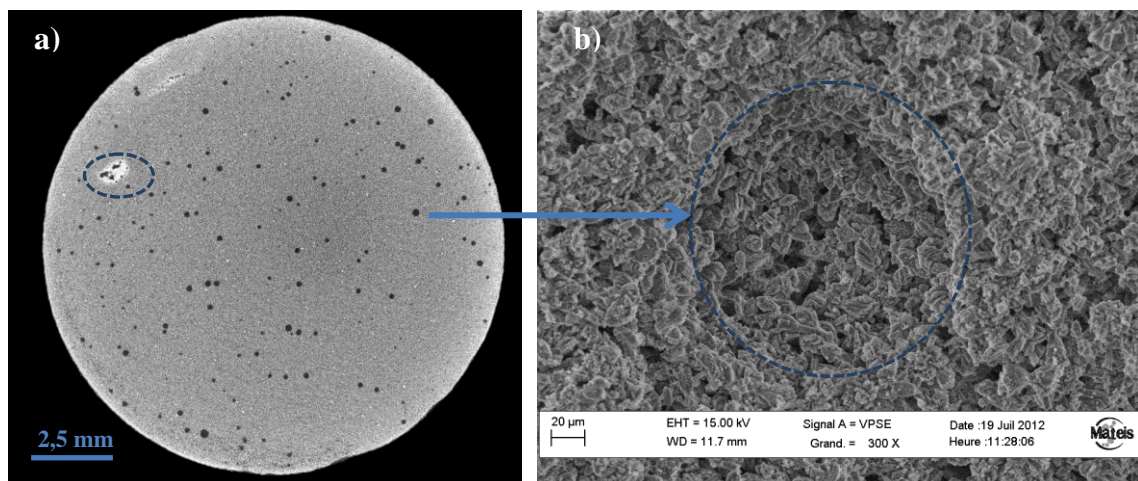


Figure 4.12 : Coupe d'un échantillon obtenue par tomographie à rayon X, voxel $11 \mu\text{m}$, (a) et observation d'une porosité à cœur au MEB (b). On remarque des macroporosités d'une centaine de micromètres de diamètre et la présence d'impuretés au tomographe à rayon X.

▪ **Propriétés mécaniques**

La figure suivante montre les courbes force-déplacement obtenues en surface d'un échantillon de série 1 de référence. La bonne reproductibilité de ces courbes confirme la pertinence du choix des forces maximales d'indentation, permettant de ne pas être influencé par l'état de surface et d'éviter les sauts en déplacement.

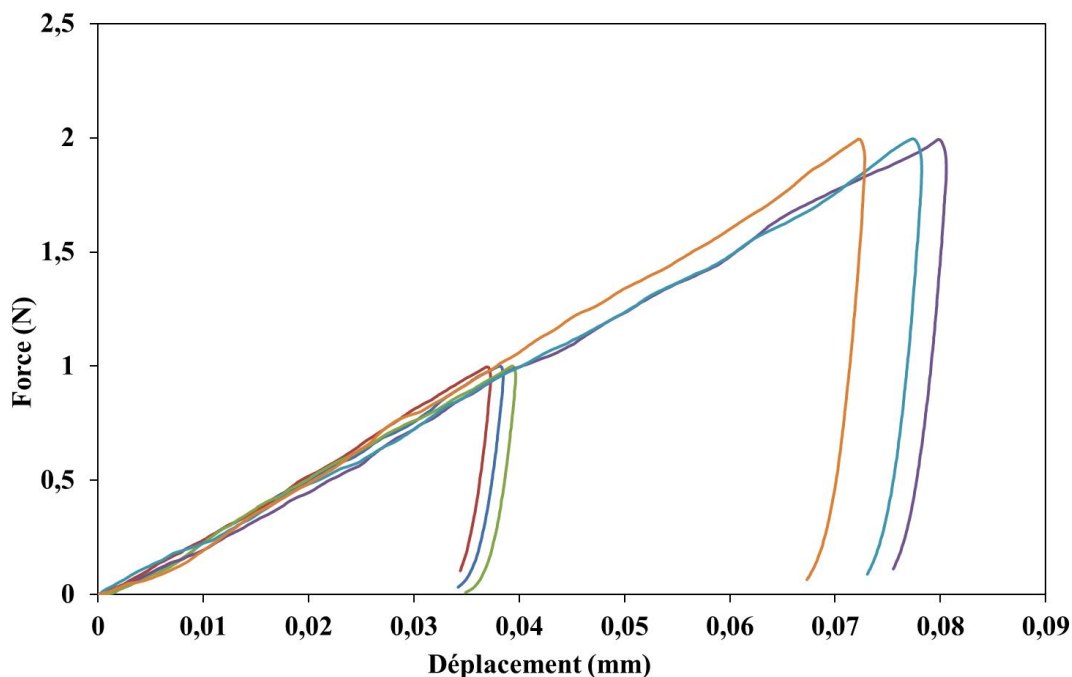


Figure 4.13 : Courbes force-déplacement des essais réalisés sur un échantillon de référence de série 1 avec une sphère de 3 mm de diamètres à 1 et 2 N

Un module d'Young de $E_{01} = 650 \pm 30$ MPa et une dureté de $H_{01} = 2,9 \pm 0,1$ MPa sont alors déterminés à partir de ces courbes obtenues sur un échantillon de série 1. Les valeurs obtenues sur un échantillon de série 2 sont tout à fait similaires : $E_{02} = 610 \pm 70$ MPa et $H_{02} = 2,8 \pm 0,3$ MPa. Les propriétés mécaniques de ce ciment brushitique sont beaucoup plus faibles que celles du plâtre pris pour une porosité assez similaire (pour rappel : $E_B = 2,5$ GPa et $H_B = 30$ MPa). Cette constatation peut s'expliquer par des liaisons entre plaquettes de DCPD et/ou de DCPA plus faibles que les liaisons intercrystallines des cristaux de gypse, par une influence de la morphologie des cristaux moins favorable à l'enchevêtrement que les aiguilles de gypse, ainsi qu'une hétérogénéité de composition beaucoup plus prononcée.

La courbe $p_0 = f(a/R)$, a été calculée uniquement pour l'échantillon de référence. En effet, après dégradation, le nombre d'échantillons disponibles ne permettait pas de réaliser suffisamment d'indentations pour pouvoir déterminer la courbe contrainte-déformation d'indentation pour chacune des échéances. La courbe suivante est issue de plusieurs essais effectués sur une barrette de $10 \times 10 \times 100$ mm³ de ciment brushitique élaborée en même temps que les cylindres de la série 2.

Les déformations d'indentation résultantes sont très importantes. On remarque que la pression moyenne atteint une valeur quasiment constante comprise entre 2,5 et 3MPa en fonction de la déformation a/R , avec une légère augmentation. Les pressions moyennes n'ont pas été calculées pour des forces supérieures à 10 N avec la sphère de 3 mm afin d'éviter l'influence des effets de bords. Comme pour le plâtre pris, la fin du domaine élastique ne peut être observée à faible déformation. Ceci est notamment à cause de l'influence de la rugosité de surface aux faibles charges (inférieure à 1 N) et à une très faible limite élastique du matériau, comme identifiée par méthode inverse (Tableau 4.5, paramètres k et α).

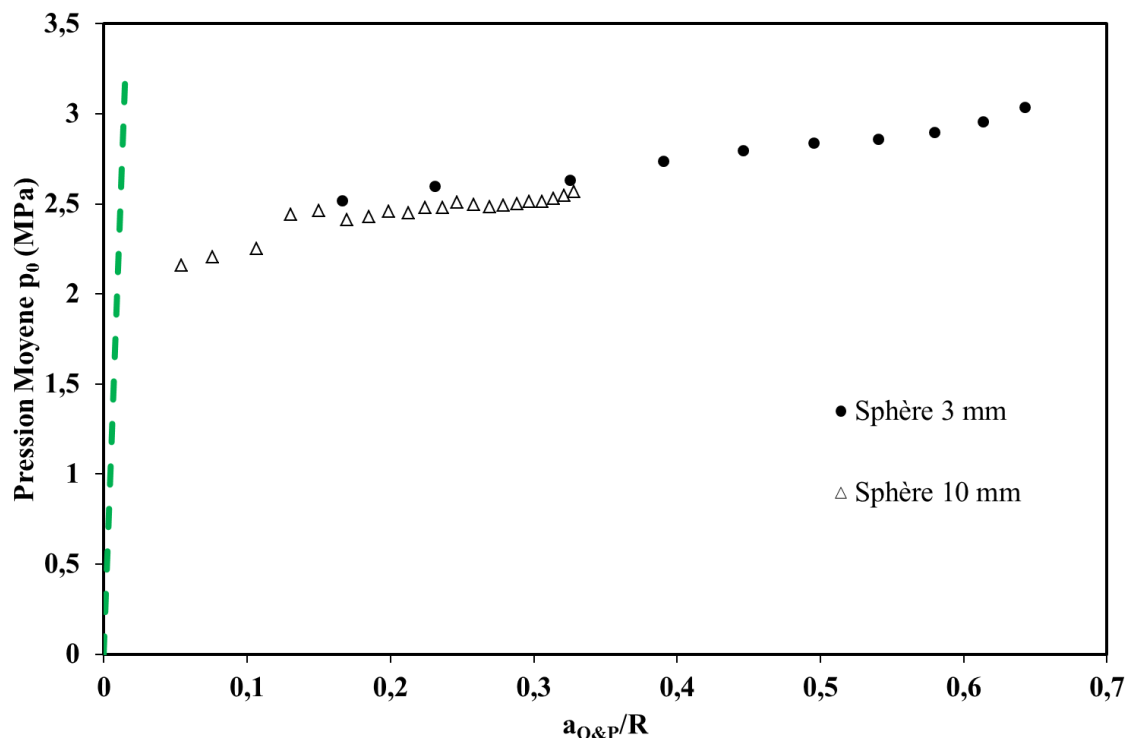


Figure 4.14 : Courbe pression moyenne en fonction du ratio $a_{O\&P}/R$ pour un échantillon de ciment brushitique à $t = 0$ de série 2. Une gamme de force de 0,5-20N a été utilisée pour la sphère de 10 mm et 0,5-10N pour la sphère de 3mm. Le domaine élastique est modélisé par la loi de Hertz (ligne en pointillée)

La Figure 4.15 montre une courbe expérimentale d'indentation avec une simulation réalisée suite à l'identification paramétrique inverse. Le Tableau 4.5 présente les paramètres identifiés, le coefficient de Poisson étant fixé à 0,3.

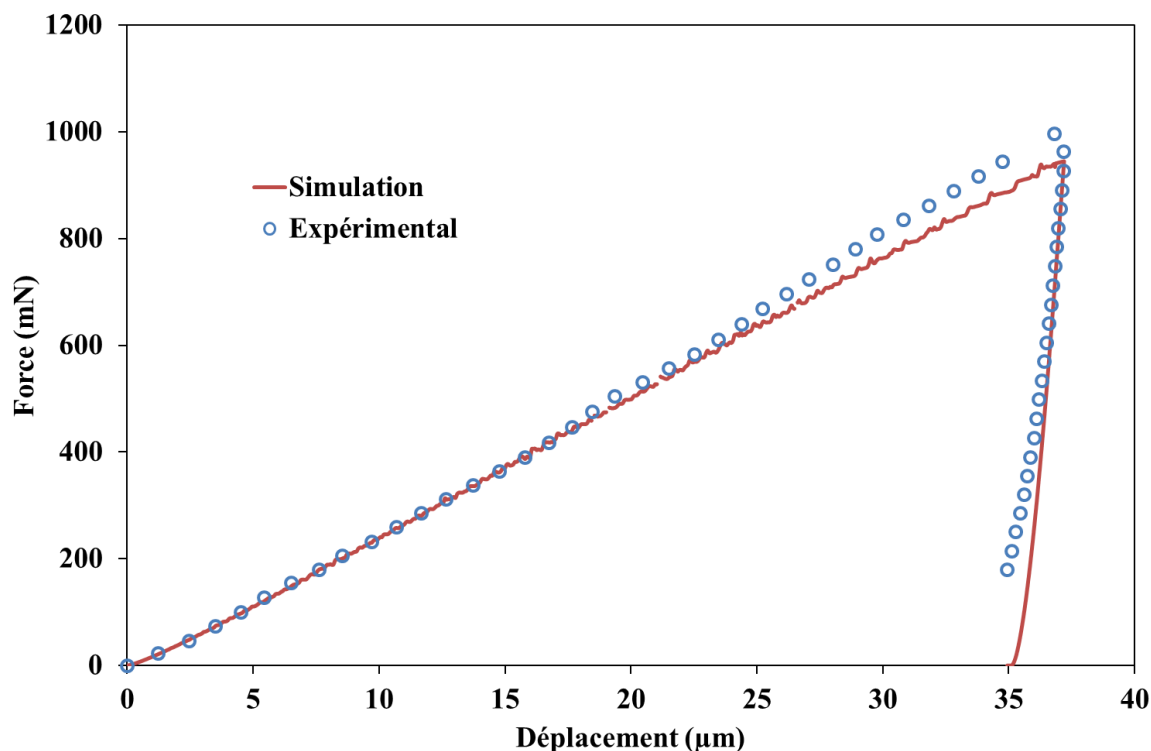


Figure 4.15 : Courbes expérimentale et simulée d'un essai d'indentation après processus d'identification inverse

Paramètres	Résultats
E (MPa)	650
k (MPa)	0,43
α	9,4E-03
β	2,0E-04

Tableau 4.5 : Paramètres identifiés à partir d'un essai d'indentation réalisé à la surface d'un échantillon de référence

La valeur de module d'Young est en bonne corrélation avec la valeur obtenue analytiquement ($E_{O\&P} = 653$ MPa et $E_{sim} = 650$ MPa). Les coefficients caractéristiques du frottement (α) et de la cohésion (k) sont assez faibles comparés aux résultats du plâtre pris de type B (0,5 et 3 MPa respectivement). Le coefficient de dilatance (β) reste à une valeur proche de 0. Tout comme pour l'étude du plâtre, les paramètres ainsi déterminés permettent de remonter à la courbe pression moyenne-déformation du matériau.

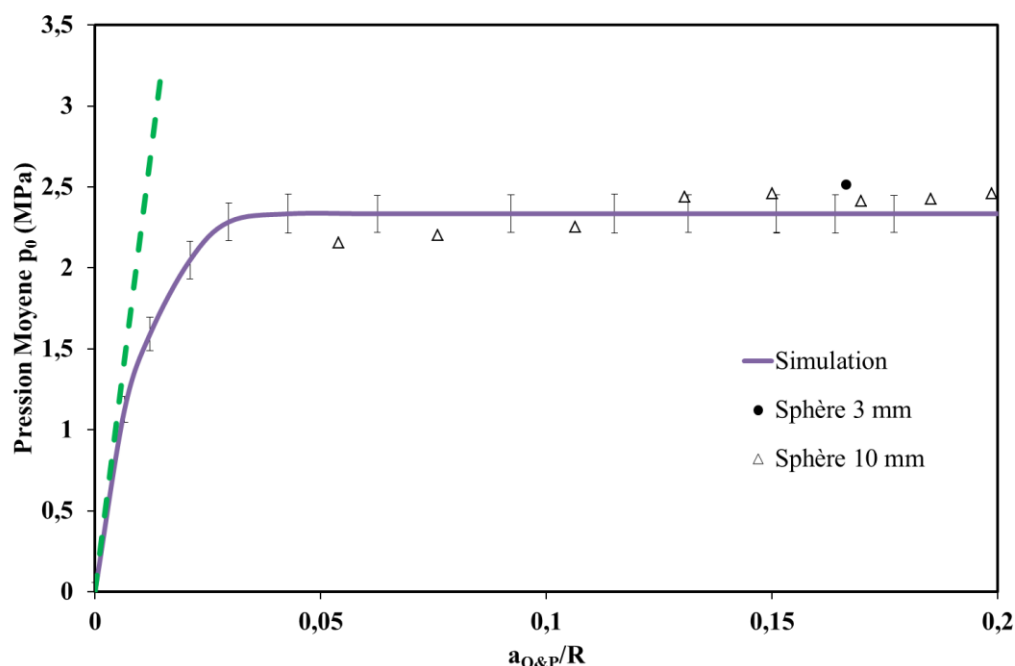


Figure 4.16 : Courbes de contraintes-déformations d'indentation expérimentales et simulées pour le ciment brushitique au temps de référence et obtenues avec deux diamètres de sphère de 3 et 10 mm et une gamme de force maximale comprise entre 0,5 et 20 N.

On remarque alors une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux.

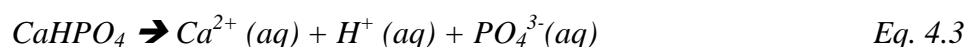
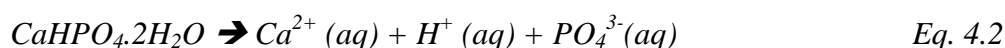
4.4.2 Mise en évidence de la dégradation

Au cours du vieillissement *in vitro* des échantillons, on constate une diminution du pH de la solution de PBS, initialement égal à 7,4. Les solutions de PBS dans lesquelles sont immergés les échantillons sont entièrement renouvelées lorsque le pH diminue à une valeur proche de 7,0. On remarque sur le Tableau 4.6 et la Figure 4.17 que les durées entre chaque renouvellement de solution de PBS augmentent de manière continue au cours de la dégradation traduisant un ralentissement de la libération de protons dans le milieu.

Temps (heures)	0	27	57	96	143	155	271	365
Moyenne pH	7,37	7,03	7,05	7,02	7,11	7,07	7,03	7,03
Ecart-type	0,05	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03	0,06	0,05

Tableau 4.6 : Valeurs moyennes des pH des solutions lors du renouvellement des solutions de PBS en fonction du temps d'immersion des échantillons

Cette réduction du pH peut être expliquée par la libération de protons H^+ au cours de la dégradation du DCPD, respectivement du DCPA selon les équations :



Le suivi régulier du pH a permis de caractériser les échanges de protons entre le matériau et la solution, caractéristiques de la dissolution : la différence de pH entre deux

renouvellements consécutifs de la solution de PBS permet de remonter à la quantité cumulée de protons libérés sur deux mois. La Figure 4.17, représentant la quantité de protons libérés dans la solution, illustre bien le phénomène de dissolution du matériau qui est rapide en début d'immersion et ralentit progressivement. Cependant, après 2 mois de dégradation *in vitro*, la courbe ne présente pas de palier : aucune stabilisation n'a été atteinte.

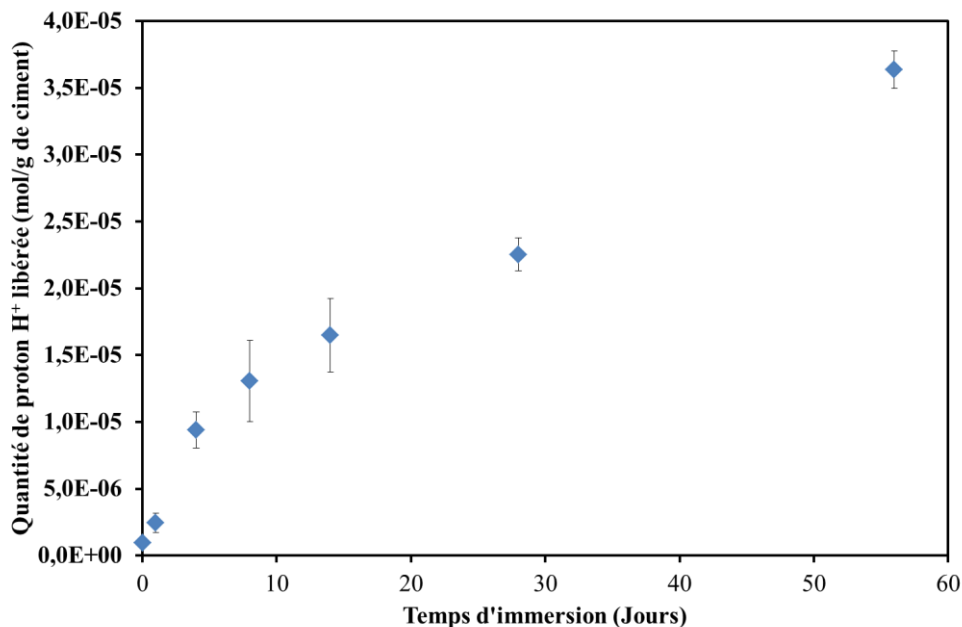


Figure 4.17 : Quantité cumulée de protons libérés dans la solution de PBS par le ciment brushitique au cours de sa dégradation (la solution de PBS a été renouvelée dès que le pH était inférieur ou égal à 7,0).

En parallèle, l'évolution de la densité apparente des échantillons en fonction de la durée d'immersion permet également d'illustrer leur dégradation (Figure 4.18).

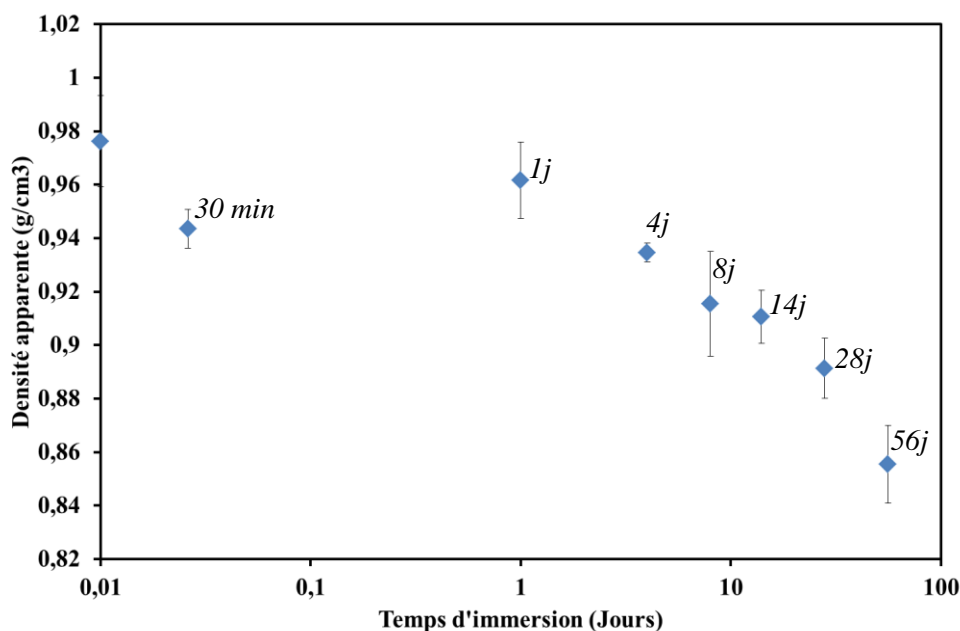


Figure 4.18 : Evolution de la densité apparente (mesurée après séchage) des échantillons au cours de la dégradation

La densité apparente diminue au cours du vieillissement *in vitro*, signe d'une dégradation du matériau. On constate une diminution de 15% par rapport à la valeur de référence après 2 mois. On constate néanmoins une forte diminution au temps $t = 30$ minutes. Ce résultat avait déjà été constaté lors de l'étude préliminaire [22].

4.4.3 Caractérisations mécaniques

D'une manière générale les paramètres mécaniques de la série 1 sont légèrement plus faibles que ceux de la série 2 mais pour une raison statistique la moyenne des deux séries sera présentée (cf. Annexe B)

Après sortie de la solution de PBS et séchage jusqu'à masse constante, deux échantillons (un de chaque série) ont été indentés avec une sphère de 3 mm de diamètre. Les indentations ont été réalisées sur la surface des échantillons d'une part et à cœur d'autre part (Tableau 4.7).

Propriétés cœur							
Échéance (jours)	0	30 min	1	14	28	56	
Module d'Young (MPa)	440 ± 10	431 ± 45	445 ± 23	536 ± 10	941 ± 76	1172 ± 40	
Dureté (MPa)	2,04 $\pm 0,1$	1,98 $\pm 0,14$	2,01 $\pm 0,1$	2,14 $\pm 0,14$	3,52 $\pm 0,19$	4,25 $\pm 0,24$	

Propriétés surface								
Échéance (jours)	0	30 min	1	4	8	14	28	56
Module d'Young (MPa)	629 ± 55	465 ± 35	649 ± 83	1024 ± 190	978 ± 179	1038 ± 246	1349 ± 105	1375 ± 156
Dureté (MPa)	2,86 $\pm 0,24$	2,17 $\pm 0,37$	4,25 $\pm 1,1$	5,5 $\pm 1,7$	6,22 $\pm 1,3$	5,1 $\pm 0,6$	6,25 $\pm 1,7$	5,3 $\pm 0,9$

Tableau 4.7 : Résultats des essais d'indentations réalisés en surface (en haut) et à cœur (en bas) avec une sphère de 3 mm sur des échantillons de ciment brushitique. Indentation en surface : 6 essais dont 3 réalisés à 1 N et 2 N ; Indentation à cœur : 3 essais réalisés à 1 N

▪ Indentation à cœur

A la suite de difficultés expérimentales, liées notamment à la faible cohésion des éprouvettes, seuls les échantillons de la série 2 sont présentés ici pour cinq temps d'immersion (30 minutes, 1 jour, 14, 28 et 56 jours, Figure 4.19). Les résultats obtenus à cœur pour le module d'Young et la dureté montrent une augmentation significative avec le temps d'immersion. Les évolutions des paramètres matériaux interviennent principalement à partir de 14 jours. On constate qu'après 2 mois, la dureté a doublé ($4,2 \pm 0,2$ MPa à 56 jours contre $2,0 \pm 0,1$ MPa initialement) et le module d'Young a triplé (1170 ± 40 MPa à 56 jours contre 440 ± 10 MPa initialement).

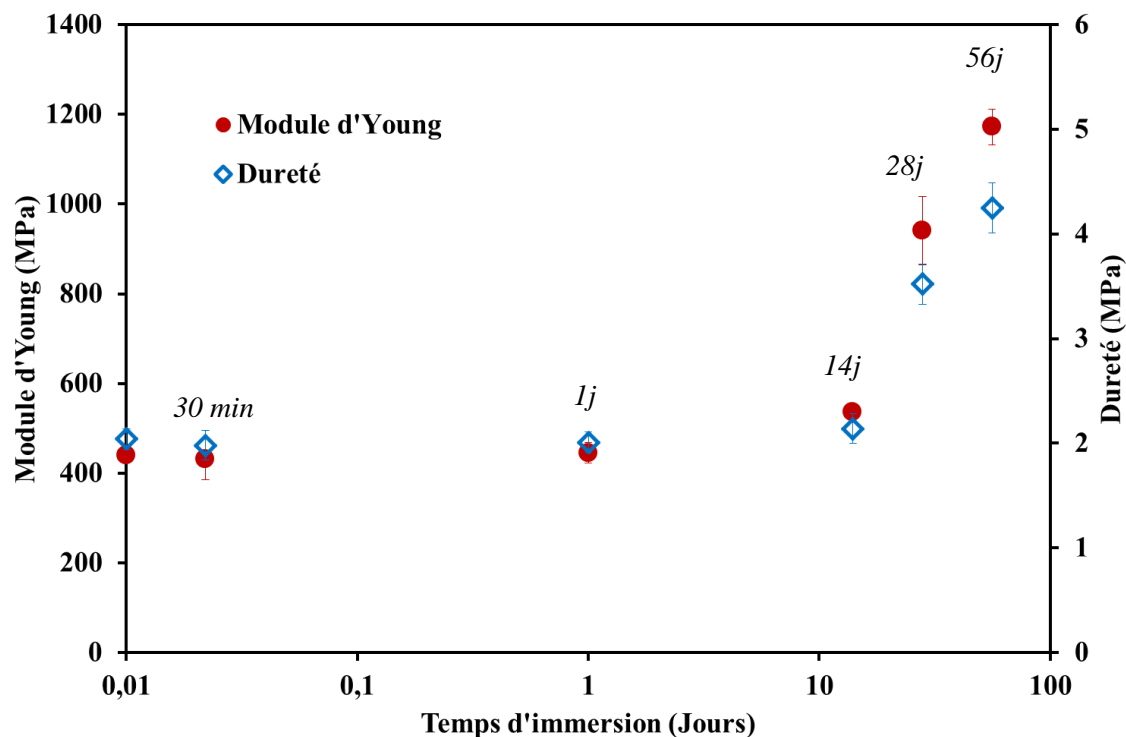


Figure 4.19 : Evolution du module d'Young et de la dureté à cœur en fonction du temps d'immersion pour les échantillons de série 2.

▪ Indentation en surface

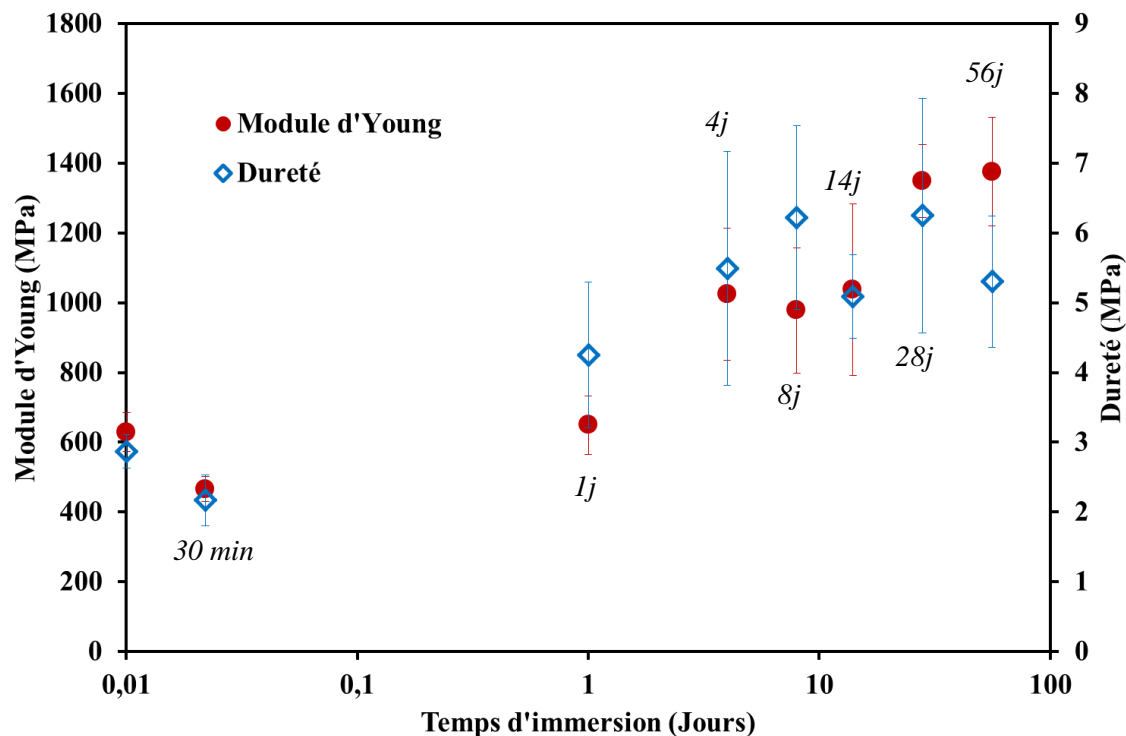


Figure 4.20 : Evolution du module d'Young et de la dureté en surface des échantillons en fonction du temps d'immersion (résultats moyennés pour les séries 1 et 2).

La Figure 4.20 présente le module d'Young et les duretés obtenus par indentation de la surface des échantillons. Le module d'Young augmente progressivement de 630 ± 55 MPa à 1350 ± 165 MPa. La dureté H valant initialement $2,9 \pm 0,2$ MPa, augmente également jusqu'à se stabiliser aux alentours de $4,9 \pm 1,3$ MPa et semble diminuer à 56 jours, bien que cela ne semble pas significatif au vu des écarts types importants. On remarque que la dispersion des résultats augmente également en fonction du temps d'immersion, cela étant probablement dû à un état de surface de plus en plus altéré par la dégradation du matériau. D'autres études montrent une augmentation de la rugosité moyenne en surface de céramique de phosphate de calcium en fonction du temps d'immersion [16, 50]. De manière attendue, la dispersion des résultats pour H est plus importante que pour le module d'Young (Figure 22). De part leur définition, (chapitre 1, Eq. 1.42, 1.43), la dureté est en effet plus influencée que le module d'Young par l'état de surface du matériau, qui se détériore au fur et à mesure de la dégradation des échantillons. En effet le paramètre le plus influencé par la rugosité est la profondeur de contact h_c (l'influence au second ordre de la pente initiale de décharge S sur h_c n'est pas pris en compte ici). La dureté est fonction de $1/h_c$ alors que le module d'Young de $1/\sqrt{h_c}$ (Eq. 4.4). Par conséquent une variation sur h_c provoquera une plus grande perturbation sur la dureté.

$$E = \frac{S}{2\sqrt{2}\sqrt{R}} \frac{1}{\sqrt{h_c}} \qquad H = \frac{P}{2R} \frac{1}{h_c} \qquad \text{Eq. 4.4}$$

Nous pouvons constater que les valeurs de module d'Young et de dureté obtenues au temps $t = 30$ minutes ne correspondent pas à l'évolution globale observée à long terme en surface. Une diminution de ces paramètres mécaniques est mesurable à ce temps d'immersion avant une remontée aux temps ultérieurs. Cette constatation n'a pas été observée pour les propriétés mesurées à cœur (Figure 4.19) et seront discutées ultérieurement (voir 4.5.2).

4.4.4 Etude physico-chimique

Afin d'interpréter l'évolution des propriétés mécaniques observée au cours de l'immersion, et de la corrélérer à l'évolution physico-chimique des échantillons, des diffractogrammes aux rayons X ont été réalisés en surface et à cœur des échantillons.

4.4.4.1 Analyse DRX de la composition des échantillons à cœur et en surface

▪ A cœur

Des DRX ont été réalisées à cœur des échantillons, c'est-à-dire sur la surface créée lors de la découpe des échantillons à l'aide d'une scie diamantée. La Figure 4.21 illustre les changements significatifs en termes de composition.

De manière intéressante, on peut noter qu'à $t = 30$ minutes, on ne retrouve pas les pics de diffraction du DCPD que l'on observait pour les échantillons de référence (Figure 4.10). En effet, la disparition de ses pics caractéristiques ($2\theta = 11,6^\circ$; $2\theta = 20,9^\circ$) a déjà eu lieu à $t = 30$ minutes.

En comparant les différents diffractogrammes, on observe peu d'évolution entre $t = 30$ minutes et 14 jours. Néanmoins, une nouvelle phase est détectable, que l'on peut identifier comme de l'OCP ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - pic de diffraction caractéristique à $2\theta = 4,7^\circ$, Figure 4.21). A partir de 28 jours, les pics du phosphate octocalcique apparaissent plus clairement.

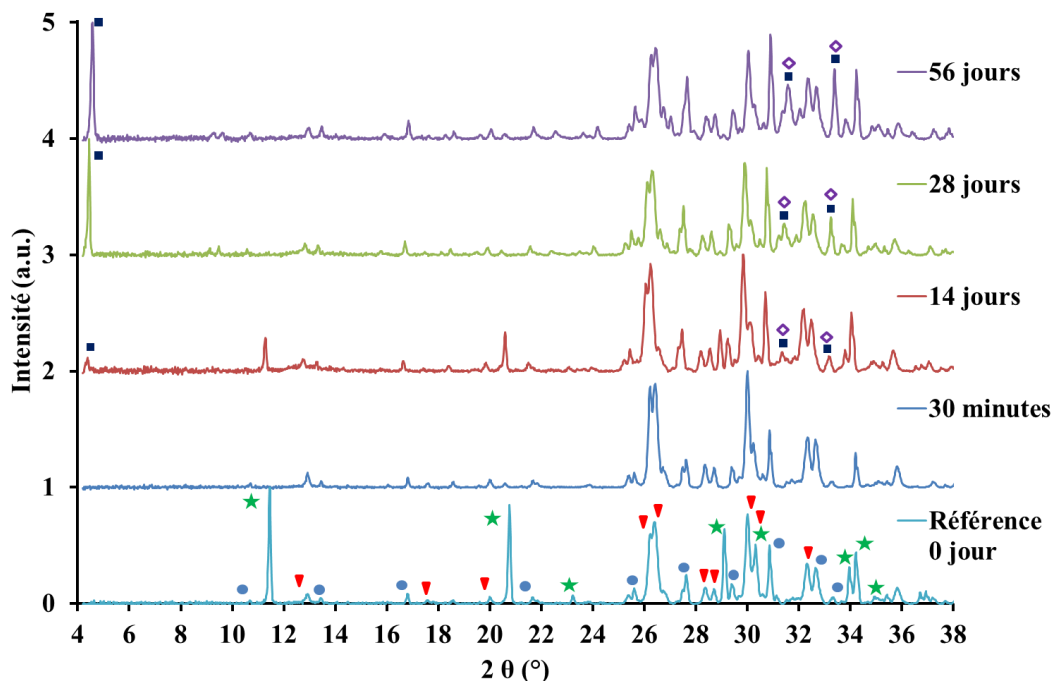


Figure 4.21 : Comparaison des diffractogramme RX obtenus à cœur pour des échantillons de série 2 immergés 30 minutes, 14 28 et 56 jours. L'apparition et/ou l'augmentation d'intensité des pics à $2\theta = 4,7^\circ$, $31,5^\circ$ et à $33,2^\circ$ montrent la précipitation d'OCP. Les principaux pics correspondant au DCPD (★), β -TCP (●), DCPA (▼), OCP (■) et d'apatite (◆) sont mis en évidence. Chaque diffractogramme est normalisé par rapport à son pic de plus grande intensité. Pour le temps de référence uniquement, les mesures présentées ont été obtenues en surface.

▪ En surface

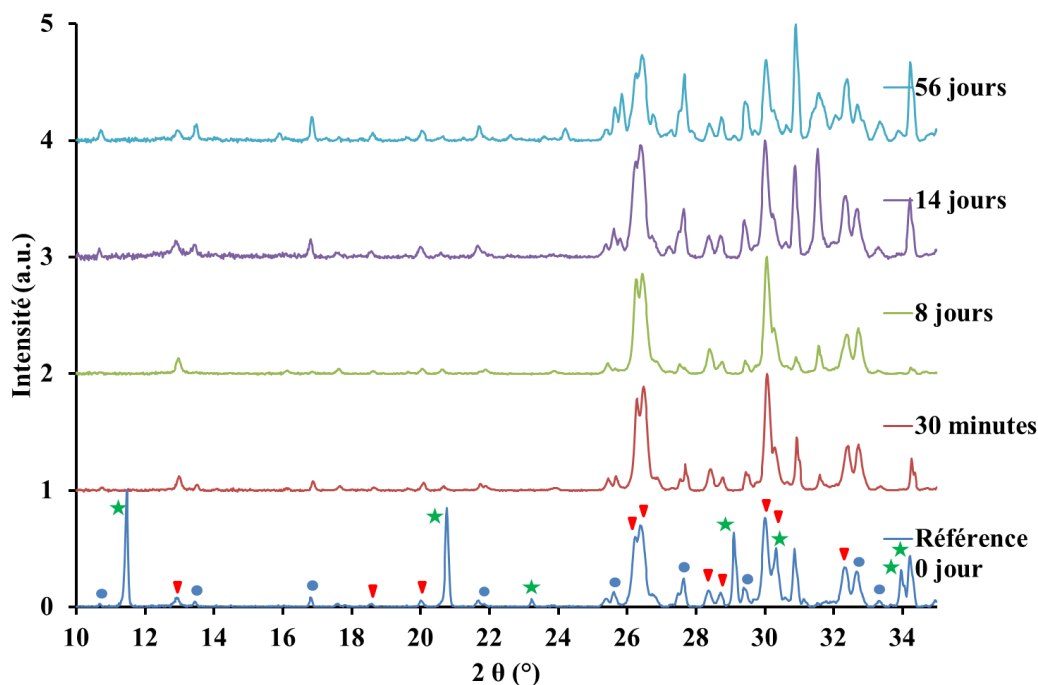


Figure 4.22 : Comparaison des diffractogrammes réalisés en surface d'échantillons de série 2 immergés 0, 30 minutes, 8, 14, 28 et 56 jours. Chaque diffractogramme est normalisé par rapport à son pic de plus grande intensité. Les principaux pics correspondant aux DCPD (★), β -TCP (●) et

DCPA (▼) sont mis en évidence pour le temps 0. Une plus faible plage d'angle est présentée, aucun pics de diffraction n'étant détecté avant $2\theta = 10^\circ$.

La Figure 4.22 présente l'évolution de la composition de la surface des échantillons entre 0 et 56 jours. La disparition des pics caractéristiques du DCPD est confirmée dès 30 minutes de la même manière qu'à cœur. L'analyse qualitative des diffractogrammes ne permet pas de tirer de conclusion quant à l'évolution des autres phases en présence. Notons que les pics à $2\theta = 27,3^\circ$ et à $2\theta = 31,7^\circ$ qui apparaissent sur le diffractogramme à $t = 14$ jours correspondent à des cristaux de NaCl provenant du PBS (Tableau 4.3) et qui se sont déposés en surface des échantillons. Lors de leur sortie, ces derniers n'ont pas été rincés mais uniquement séchés et le dépôt de NaCl est alors resté en surface en quantité variable d'un échantillon à l'autre. Ces cristaux ont également été observés au MEB (données non présentées).

4.4.4.2 Analyse quantitative par méthode Rietveld

Ces remarques qualitatives ont été approfondies par une analyse Rietveld dont les résultats sont présentés dans les Figure 4.23 et Figure 4.24.

▪ **A cœur**

La Figure 4.23 montre que la phase de DCPD a été dissoute entre 0 et 30 minutes et n'est plus détectée. En parallèle, la proportion de DCPA augmente significativement, passant de 59% à $t = 0$ à 80% à $t = 30$ minutes (Figure 4.23). Aucune évolution n'est observée pour les autres phases en présence.

De manière globale, le pourcentage massique de DCPA diminue de manière continue à partir de 1 jour d'immersion (passant de 80% à 1 jour à 46% à 56 jours). D'autres phases augmentent de manière significative : l'apatite (1% à 0 jour contre 13% à 56 jours) et l'OCP dont l'évolution est plus marquée entre 14 et 28 jours d'immersion (2% à $t = 1$ jour contre 23% à 56 jours). La quantité de β -TCP reste constante au cours de la dégradation (environ 15%). Comme observé précédemment, on remarque que le pourcentage massique de DCPD est très faible dès les premiers jours et tout au long de l'expérience.

▪ **En surface**

Comme à cœur, la phase DCPD disparaît de la surface des échantillons avant 30 minutes (passant de 22% à $t = 0$ à 0,6% à 30 minutes) et n'est plus observée pour des temps plus longs (Figure 4.24). La phase DCPA augmente, de nouveau comme à cœur, en parallèle à la diminution de DCPD puis on constate une diminution lente mais continue de la quantité de DCPA jusqu'à 56 jours d'immersion (passant de 59% à $t = 0$ à 81% à 30 minutes puis 59% à 56 jours).

L'irrégularité notée à $t=14$ jours peut s'expliquer par une présence plus importante de NaCl et de β -TCP qui implique une diminution relative du pourcentage massique des autres phases cristallines en présence.

Le pourcentage massique d'apatite, phase présente dès le temps de référence en très faible quantité (environ 3%), n'a pas d'évolution significative jusqu'à 28 jours et augmente entre 28 et 56 jours (10%). Notons qu'aux vues de la précision de la méthode Rietveld (5%) et de la faible cristallinité de l'apatite (pics larges et moins bien définis), ces résultats sont à considérer avec précaution.

Il semblerait que le pourcentage massique du β -TCP augmente légèrement entre 0 et 56 jours (passant de 15% à 23%).

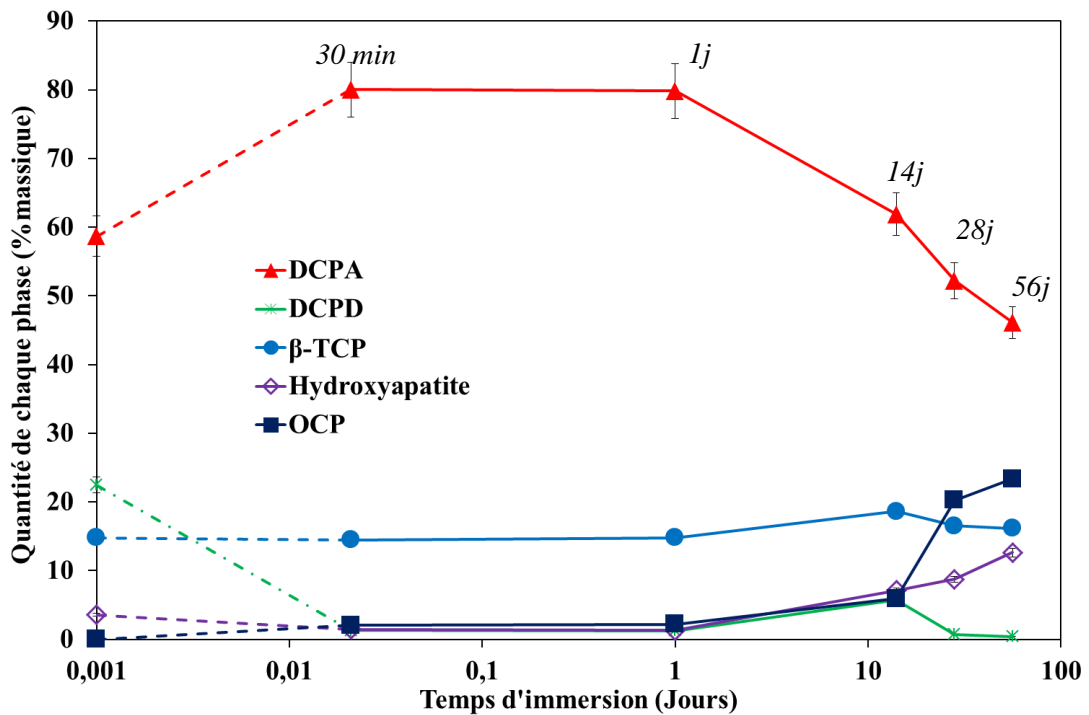


Figure 4.23 : Evolution en pourcentage massique des phases cristallines identifiées à cœur des échantillons en fonction du temps d'immersion. L'analyse Rietveld est effectuée par rapport aux structures cristallines des phases phosphocalciques présentes. Pour le temps de référence uniquement, les mesures présentées ont été obtenues en surface.

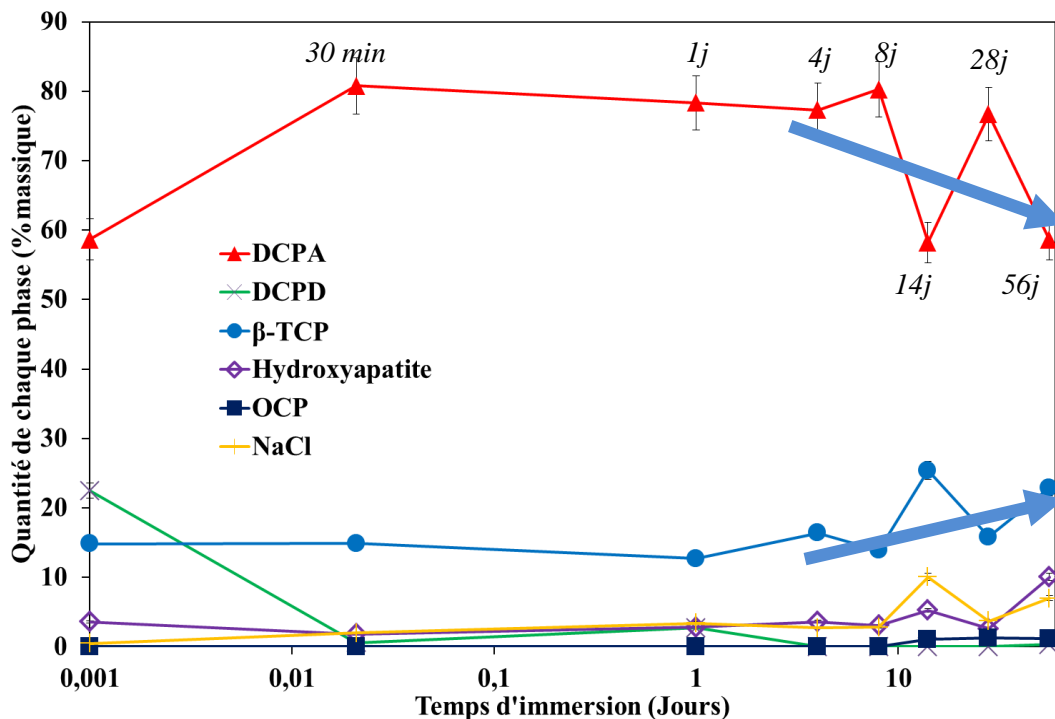


Figure 4.24 : Evolution de la quantité des différentes phases identifiées à la surface des échantillons en fonction du temps d'immersion. L'analyse Rietveld est effectuée par rapport aux structures cristallines des phases phosphocalciques présentes.

4.4.5 Caractérisations microstructurales

4.4.5.1 Tomographie par rayon X

La technique de tomographie par rayon X a également été utilisée pour caractériser les échantillons dégradés. On constate tout d'abord que les zones plus denses et les bulles d'air observées au temps de référence (Figure 4.12) sont également présentes aux autres temps d'immersion. Par ailleurs, la juxtaposition de plusieurs coupes, correspondant à des temps d'immersion différents, permet de mettre en évidence un autre phénomène : en fonction du temps de dégradation, une zone plus absorbante des rayons X et donc plus claire sur les clichés, apparaît au pourtour des échantillons et croît en direction du centre du matériau avec le temps d'immersion (Figure 4.25).

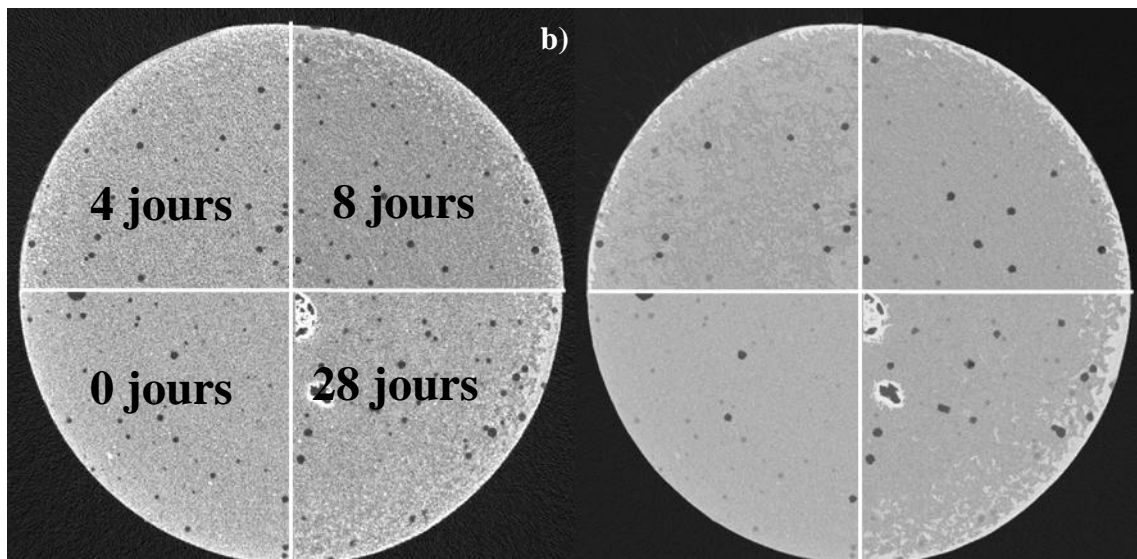


Figure 4.25 : Superposition de différentes coupes obtenues par microtomographie à rayon X pour des échantillons, de diamètre 12 mm, immergés à des temps différents (a) et après application d'un seuillage (b). On remarque la croissance d'une zone plus dense au RX au pourtour des cylindres (b) (dimension d'un voxel 11 μm).

Les surfaces en contact direct avec le liquide physiologique sont soumises à une évolution différente de celle du cœur. La croissance de ce liseré blanc semble être liée à l'apparition progressive d'une phase plus dense ou bien à un remplissage des porosités en surface. On peut noter qu'il ne s'agit pas d'un artefact de durcissement de faisceau comme parfois observé en tomographie à rayon X, cet effet ayant été corrigé de la même manière pour toutes les échéances d'observation.

Enfin, et de manière analogue à l'étude du plâtre pris, la tomographie révèle une densification du matériau lors de l'indentation. Cette dernière se manifeste directement sous l'indenteur. On peut alors distinguer sous l'empreinte résiduelle une zone plus dense caractérisée en tomographie par une partie plus claire (Figure 4.26b). En vue de coupe, on remarque également cette densification, limitée ici par la résolution de 11 μm par voxel du cliché de la Figure 4.26c. Aucune macrofissure suite à l'élaboration ou à l'indentation n'est observable.

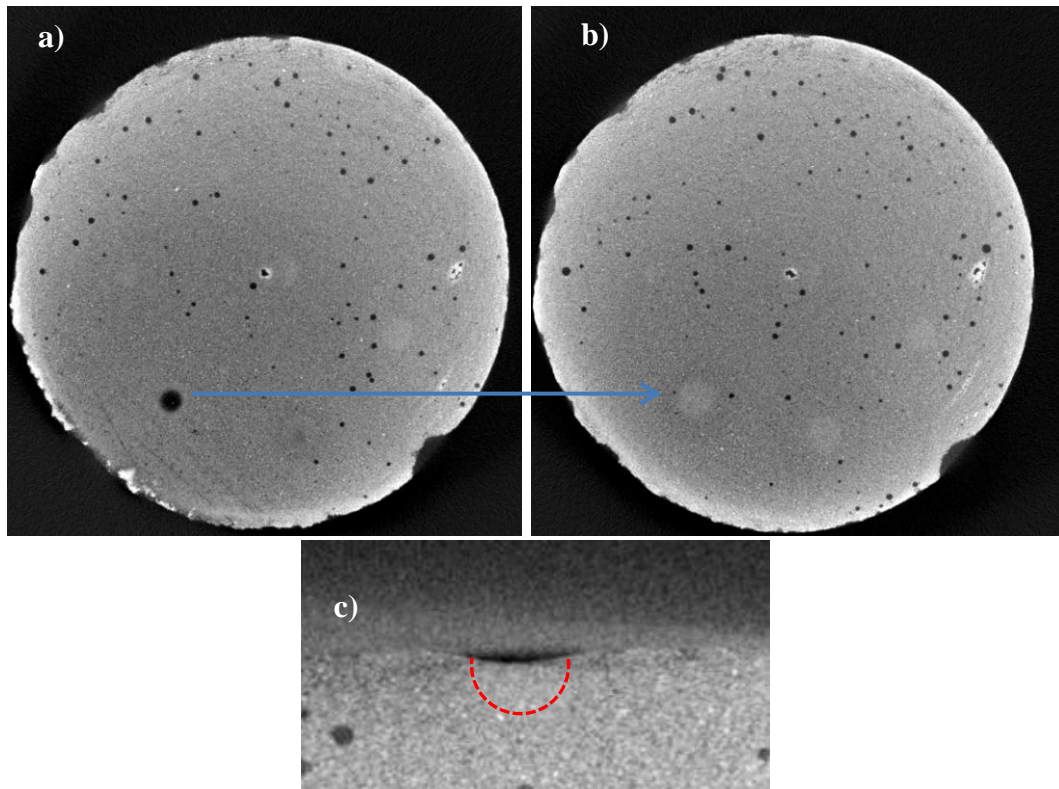


Figure 4.26 : a) : Section d'un échantillon de référence et mise en évidence d'une empreinte résiduelle d'une indentation sphérique avec une sphère de 3 mm et une force maximale de 2 N au tomographe à rayon X b) : Section située 33 μm en dessous de l'empreinte avec visualisation d'une zone plus claire correspondant à une densification (b). On remarque également d'autres zones denses correspondant aux autres indentations à 2 N, les indentations réalisées à 1 N étant moins visibles à cette résolution (11 μm de voxel). Visualisation d'une indentation sphérique en coupe avec une densification directement sous l'empreinte (c).

4.4.5.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations MEB ont principalement été réalisées sur des échantillons ayant subi un temps d'immersion relativement long (28 - 56 jours) afin de constater l'apparition ou la disparition de certaines phases par rapport au temps de référence.

▪ Observation à cœur

L'étude des échantillons à cœur a été plus délicate qu'en surface. L'observation est perturbée par la présence de débris résultant de la découpe. Néanmoins certaines phases aisément reconnaissables peuvent être identifiées. La Figure 4.27 montre la présence de plusieurs phases, tout comme au temps de référence (Figure 4.11). On remarque ainsi la présence de β -TCP sous deux formes : grains individuels dispersés ou agglomérés. D'autres structures ayant la morphologie de plaquettes, caractéristique des phases DCPD et DCPA sont observables.

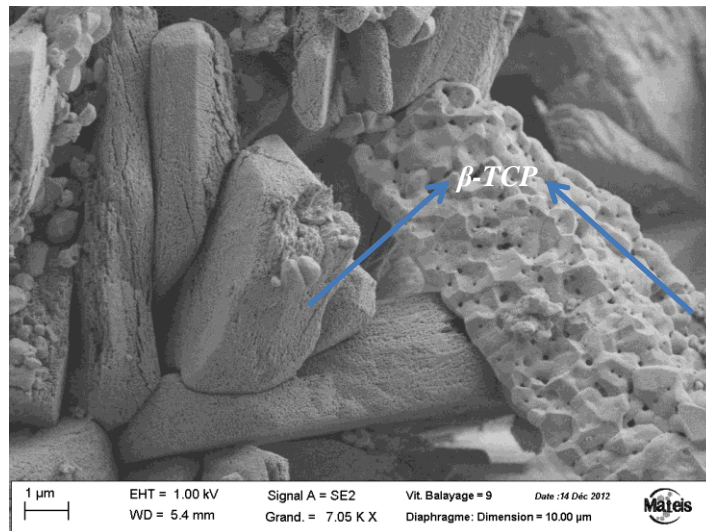


Figure 4.27 : Observation MEB à cœur d'un échantillon immergé 28 jours. On remarque la présence de β -TCP et de nombreuses plaquettes [Annie Malchère, MATEIS].

A plus fort grandissement (Figure 4.28), on constate que ces plaquettes présentent une structure nanoporeuse, très différente de la morphologie habituelle des cristaux de DCPD/DCPA (Figure 4.3).

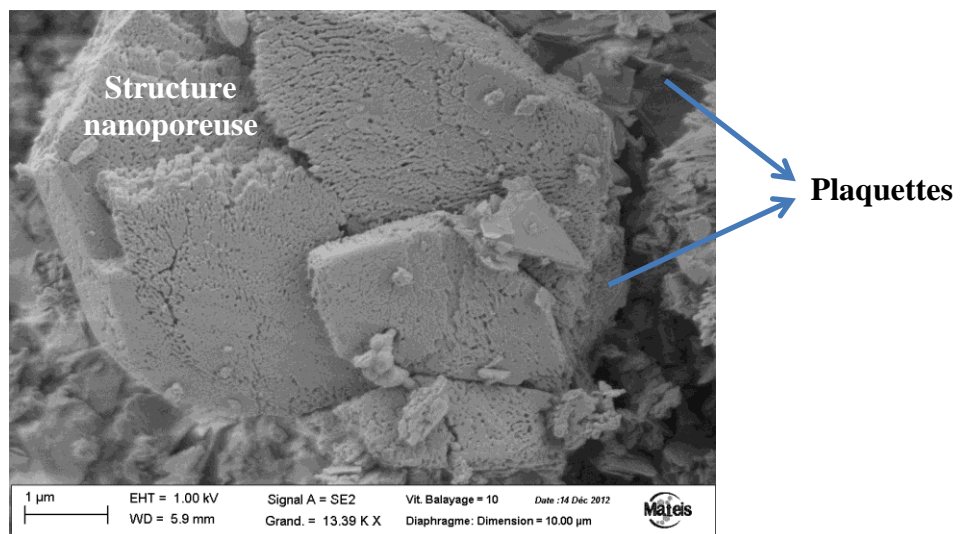


Figure 4.28 : Observation MEB d'une plaque nanoporeuse [Annie Malchère, MATEIS].

La Figure 4.29 met en évidence la présence d'une phase, non observée au temps de référence, se présentant sous forme de cristaux en « rose des sables », caractéristiques de l'OCP.

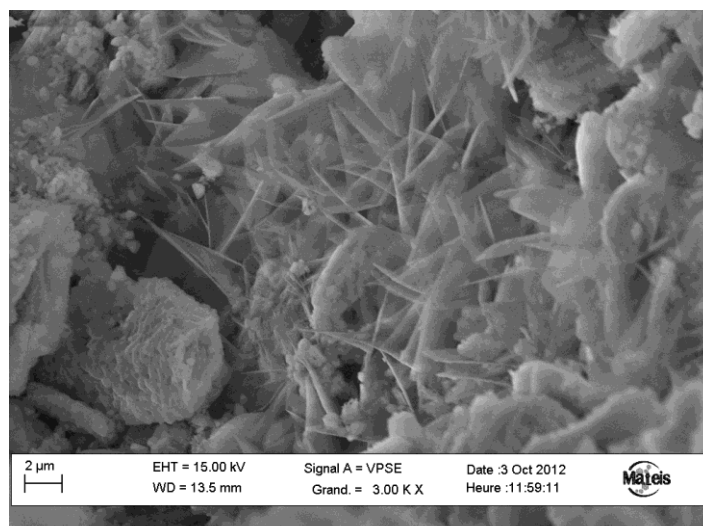


Figure 4.29 : Phase d'OCP observée sur un échantillon de 56 jours à coeur

Les Figure 4.30a-b, qui représentent une coupe de l'échantillon vu à faible grandissement, confirment la présence d'une zone ayant une épaisseur d'une centaine de micromètres sur le pourtour des échantillons, comme observé par tomographie (Figure 4.25).

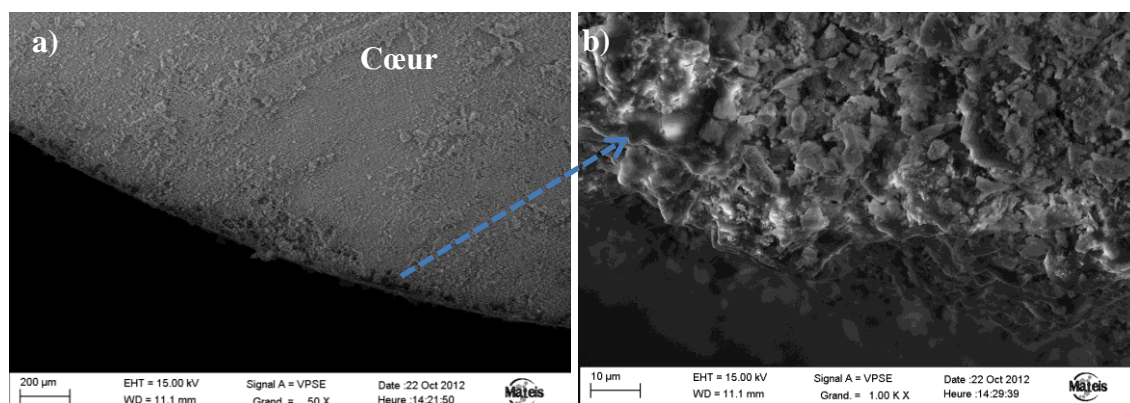


Figure 4.30 : Observation MEB de l'extérieur d'un échantillon immergé 56 jours (a). Une couche d'une centaine de micromètres dessine le pourtour de l'échantillon. Les zones sombres se révèlent être des grains denses (b)

▪ Observation de la surface

La Figure 4.31 montre la surface d'un échantillon après immersion pendant 56 jours. A faible grandissement, une macroporosité de l'ordre de la centaine de micromètres est visible. Comme à coeur, de nombreuses morphologies sont observables comme des plaquettes qui pourraient être du DCPD ou du DCPA ou des agglomérats frittés, caractéristiques du β -TCP.

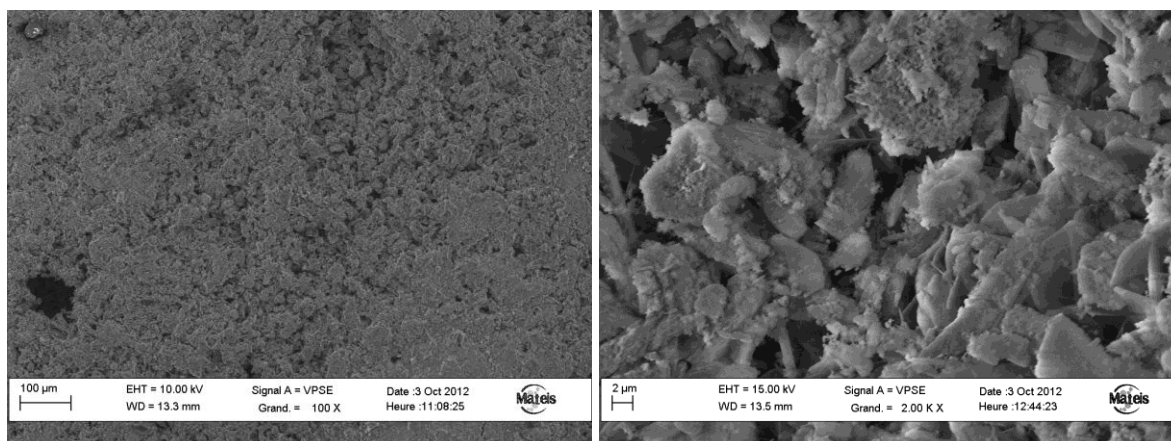


Figure 4.31 : Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé 56 jours (a)

4.5 Discussion

4.5.1 Généralités

En surface comme à cœur des échantillons, l'ensemble des résultats obtenus montre une évolution des propriétés mécaniques et des caractéristiques microstructurales au cours de la dégradation. Une évolution des caractéristiques physico-chimiques est également notée, avec une apparition de nouvelles phases.

Au temps de référence, un écart de 20% existe entre les modules d'Young à cœur et en surface (Tableau 4.7) qui pourrait s'expliquer par une prise non homogène du ciment (proportion de DCPA/DCPD légèrement plus grande à cœur, quantification en cours) et par l'influence de la préparation de surface. Cette dernière résulte d'un coulage de la pâte de ciment sur une plaque de PMMA qui aurait tendance à orienter les plaquettes de DCPD et DCPA parallèlement à la surface et ainsi à augmenter localement les propriétés mécaniques.

En surface, les différentes propriétés mesurées (densité, propriétés mécaniques, etc.) montrent des résultats surprenants à l'échéance 30 minutes. Une diminution brutale de la densité apparente (4%, Figure 4.18) accompagnée d'une diminution nette des paramètres mécaniques (diminution du module de Young de 629 MPa à 465 MPa, soit 26% sur la valeur moyenne, Figure 4.20) est notée par rapport au temps de référence. Ces phénomènes sont observés uniquement en surface (Figure 4.19, Tableau 4.7) et ont déjà été constatés lors d'une étude préliminaire [22]. On constate que les propriétés en surface diminuent pour atteindre des valeurs proches de celles mesurées à cœur ($E = 465$ MPa et $H = 2,17$ MPa en surface contre $E = 431$ MPa et $H = 1,98$ MPa à cœur, Tableau 4.7). Dans le cas où les plaquettes de DCPD seraient effectivement orientées en surface avant immersion, ce résultat pourrait s'expliquer par la dissolution rapide du DCPD, éliminant la texturation de surface et rendant la microstructure homogène à cœur et en surface. En effet, la quantification des phases à l'aide de la méthode Rietveld indique une disparition du DCPD, au profit d'une hausse d'environ de la même proportion de DCPA (Figure 4.23). Cela explique d'ailleurs en partie la diminution de la densité apparente.

La conversion du DCPD en DCPA pourrait résulter de la dissolution du DCPD suivie d'une réprécipitation sous forme de DCPA. En effet, il est connu que le DCPD est un précurseur de sa forme anhydre. Cette réaction se produit habituellement dans un milieu pauvre en eau et/ou à faible pH [49]. Cette dernière condition pourrait être rendue possible dans cette étude par la libération de protons lors de la dissolution du DCPD (Eq. 4.2). Cette réorganisation structurelle semble entraîner une diminution des propriétés mécaniques.

L'explication de cette diminution de propriétés est délicate à interpréter au vu notamment du caractère multiphasique du matériau. Néanmoins la différence de propriétés notée après disparition de DCPD et augmentation de DCPA peut être reliée à la quantité de l'enchevêtrement des plaquettes qui semblent de morphologie proche et/ou aux propriétés intrinsèques de ces matériaux. Il a déjà été noté dans la littérature que les propriétés du DCPA sont plus faible par rapport au DCPD [13, 14]. La dissolution du DCPD est d'ailleurs corrélée par une rapide modification du pH du milieu en début d'expérience (entre 0 et 1 jour, Figure 4.17).

La compréhension des phénomènes liés à l'augmentation de la densité apparente entre 30 minutes et 1 jour jusqu'à une valeur proche du temps de référence (Figure 4.18), ainsi qu'à la ré-augmentation des propriétés mécaniques en surface (Tableau 4.7, Figure 4.20) reste ouverte. En effet, aucune évolution physicochimique entre ces deux échéances n'a été mise en évidence pour expliquer ces observations (Figure 4.24).

Passé le premier jour, les propriétés mécaniques en surface et à cœur tendent à augmenter progressivement (Figure 4.19, Figure 4.20) mais ces évolutions n'ont pourtant pas les mêmes origines et ne sont pas mesurées aux même échéances.

Dans les deux cas (à cœur et en surface), la quantité de DCPA diminue de manière continue ; le DCPA reste néanmoins toujours la phase majoritaire, même après deux mois d'immersion (jusqu'à 46% à cœur et 59% en surface, Figure 4.23, Figure 4.24).

La diminution de la densité apparente, d'environ 10% à 2 mois (Figure 4.18), traduit une hausse de la porosité du matériau au cours de la dégradation. Par conséquent, à composition constante, les propriétés mécaniques des échantillons devraient diminuer, comme déjà observé dans d'autres études sur des ciments brushitiques dégradés *in-vitro* [43]. Le fait que les propriétés mécaniques augmentent indique donc un changement de composition et/ou de microstructure des échantillons.

De manière générale, les surfaces indentées à cœur, obtenues par une découpe à l'aide d'un disque diamanté, présentent un meilleur état de surface que celles des échantillons directement testés après dégradation et séchage. Cela se traduit par une moindre dispersion des résultats pour le module d'Young et la dureté (Figure 4.19, Figure 4.20). Néanmoins, les valeurs finales, à $t = 56$ jours, sont très proches et significativement supérieures à celles du temps de référence : près du triple pour les valeurs de module d'Young et du double pour la dureté (Tableau 4.7).

Si à cœur l'apparition de nouvelles phases (OCP, hydroxyapatite) est observable et peut expliquer cette augmentation, les causes sont moins évidentes pour la surface. La corrélation de l'évolution des propriétés mécaniques avec les modifications physico-chimiques et microstructurelles des échantillons est détaillée dans les parties suivantes.

4.5.2 Relation microstructure – propriétés mécaniques à cœur

L'observation des courbes d'indentation réalisées à cœur permettent de visualiser facilement l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps (Figure 4.32).

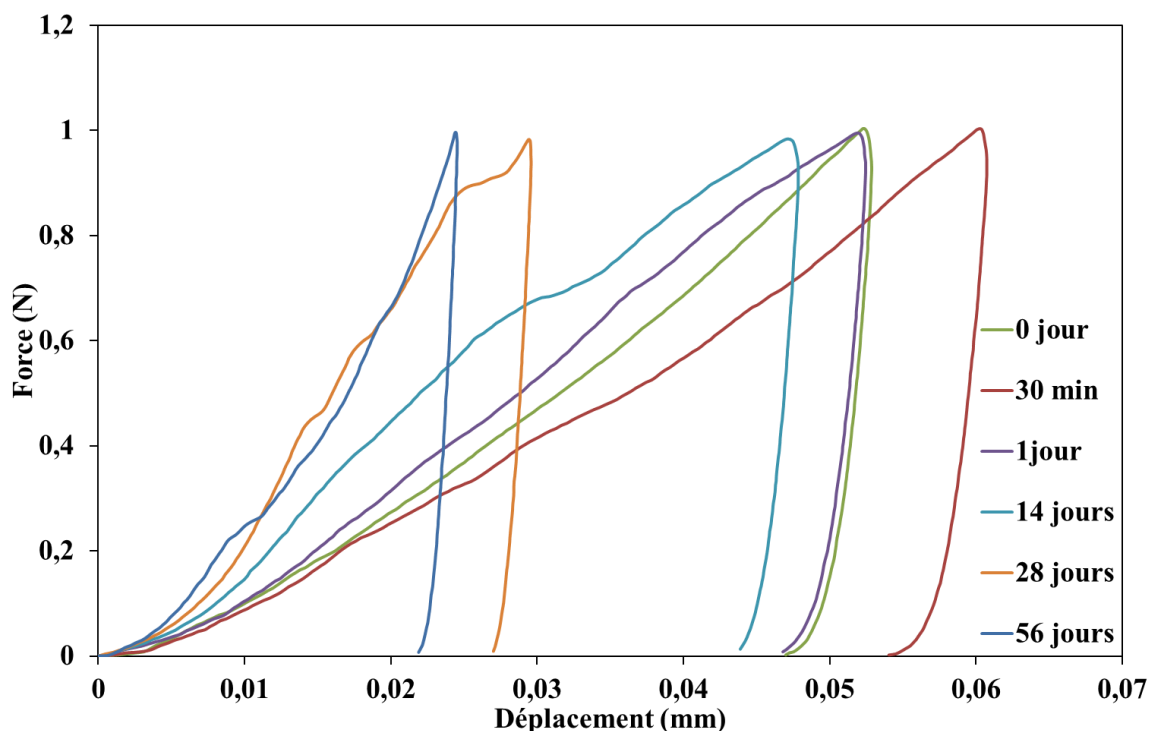


Figure 4.32 : Evolution de la courbe d'indentation type à cœur en fonction du temps de dégradation

La diminution de la profondeur maximale d'indentation (et l'augmentation de la pente à décharge) se traduit par l'augmentation significative des paramètres mécaniques. On remarque également une évolution du pied de courbe qui devient plus raide et tend à se rapprocher d'une dépendance en puissance $3/2$ de la force avec le déplacement décrit par la théorie de Hertz. La variation la plus significative s'effectue entre 14 et 28 jours d'immersion. En termes de composition, c'est à cette échéance que l'augmentation de la phase d'OCP est la plus marquée (Figure 4.23). Les observations MEB confirment la présence de cette phase au cœur des échantillons pour des temps d'immersion longs (Figure 4.29).

La précipitation d'OCP, favorisée à pH physiologique, peut provenir de la dissolution du DCPA dans le milieu qui induit une sursaturation de la solution en ions calcium et phosphate, comme déjà constaté dans la littérature [51].

Tout comme pour les paramètres mécaniques, on peut noter également une augmentation continue de la phase d'hydroxyapatite s'accroissant à partir de 14 jours (Figure 4.19, Figure 4.23). Les observations MEB montrent des plaquettes de morphologie caractéristique de DCPD ou de DCPA (Figure 4.28). La disparition du DCPD dès 30 minutes d'immersion, comme prouvé par les diffractogrammes réalisés sur les échantillons (Figure 4.21), impliquerait que ces plaquettes sont principalement du DCPA. Néanmoins leur structure nanoporeuse laisserait supposer qu'elles ont subi une dissolution partielle ou qu'elles se sont converties en apatite (Figure 4.28). Le processus de transformation du DCPD et du DCPA en apatite [52-54] a déjà été discuté. Notamment, Pieters et al. se sont intéressés à l'hydrolyse du DCPA en solution et observent la précipitation d'une phase apatitique qui forme des petits cristaux bien enchevêtrés, d'une longueur d'environ $1\ \mu\text{m}$. De plus, l'enchevêtrement de ces cristaux forme des agglomérats d'une taille d'environ $10\ \mu\text{m}$ qui ont la même morphologie que celle du précurseur (DCPA), à savoir des plaquettes [54]. La Figure 4.28 pourrait donc illustrer le même phénomène, d'autant que la précipitation d'apatite est montrée sur les diffractogrammes au cœur des échantillons (Figure 4.21, Figure 4.23). Une autre hypothèse,

expliquant la précipitation d'apatite, est la conversion de l'OCP, qui est considéré comme un précurseur d'apatite dans des conditions physiologiques [20].

L'augmentation de propriétés notée au cours de la dégradation, alors que la densité apparente diminue continuellement, est à relier à l'apparition des phases d'OCP et d'apatite. La formation d'un réseau cristallin se déposant sur des cristaux existants entraîne une consolidation du matériau, malgré l'augmentation de la porosité totale.

4.5.3 Relation microstructure – propriétés mécaniques en surface

Comme mentionné dans la partie 4.3.3, le module d'Young triple et la dureté double entre le temps de référence et la fin des deux mois de dégradation (Figure 4.20, Tableau 4.7). En observant les courbes type d'indentation à chaque échéance, on peut suivre facilement cette évolution en surface des échantillons (Figure 4.33).

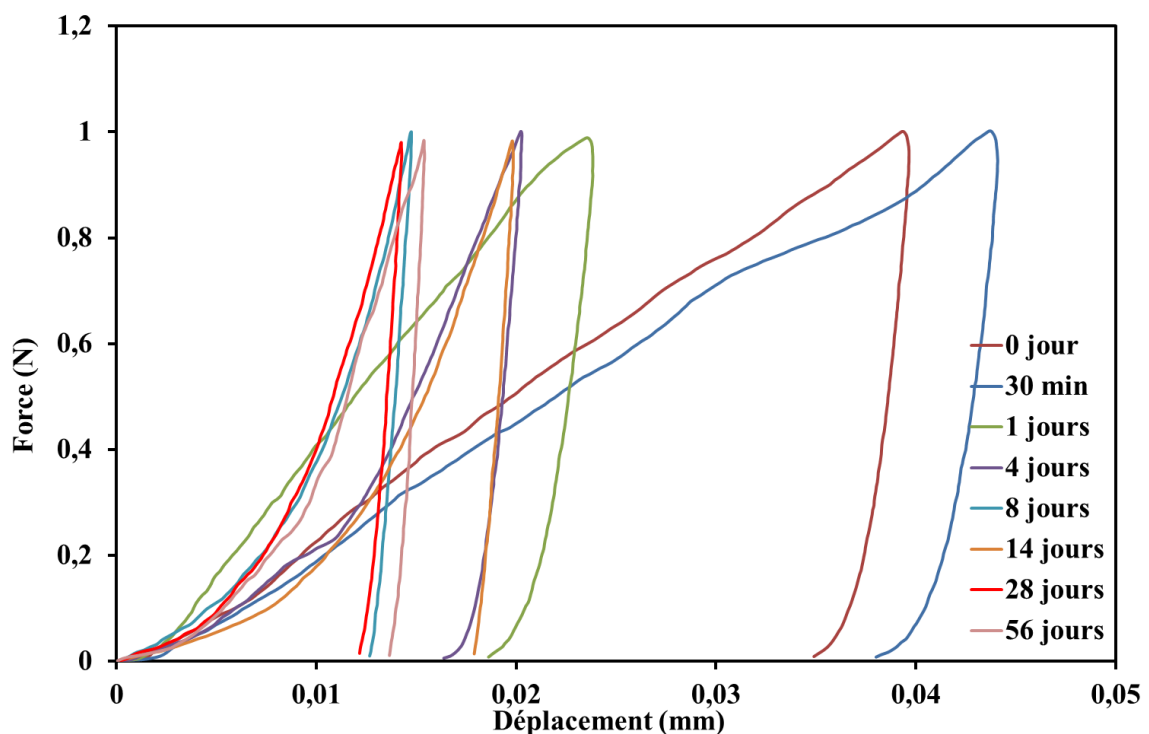


Figure 4.33 : Courbes d'indentation typiques en surface pour les différents temps de dégradation. La courbe à $t = 8$ jours d'immersion est proche des courbes des temps de fin de dégradation mais les propriétés mécaniques à cette échéance sont plus faibles qu'à 28 et 56 jours.

Outre les évolutions déjà discutées dans le paragraphe 4.5.1, l'apparition d'une couche sur le pourtour des échantillons dont l'épaisseur croît en fonction du temps d'immersion (environ $10\ \mu\text{m}$ à 8 jours et plus de $150\ \mu\text{m}$ dès 28 jours) a été révélée par tomographie aux rayons X (Figure 4.25) et par MEB (Figure 4.30). L'augmentation de l'absorption des rayons X peut s'expliquer soit par la précipitation d'une phase constituée d'atomes plus lourds, soit par une augmentation de la densité en surface. Cette dernière hypothèse paraît la plus probable dans notre étude. En effet, toutes les phases en présence sont constituées des mêmes types d'atomes (Tableau 4.1) et la solution de PBS ne contient pas d'atomes plus lourds (Tableau 4.3).

Les résultats obtenus par DRX montrent une augmentation de la quantité relative de β -TCP au sein de cette couche (Figure 4.24). En effet, ces mesures correspondent à une profondeur de pénétration des rayons X de $80\text{-}150\ \mu\text{m}$ aux grands angles ($2\theta = 120^\circ$) et de $80\text{-}90\ \mu\text{m}$ aux

petits angles ($2\theta = 60^\circ$). La zone dense ayant une épaisseur supérieure à $150\ \mu\text{m}$ à partir de 28 jours, les diffractogrammes obtenus en surface caractérisent uniquement sa composition.

4.5.4 Identification inverse

En utilisant le principe de la méthode inverse et le modèle éléments finis présentés dans le chapitre 2, des identifications paramétriques ont été réalisées sur les ciments brushitiques. La Figure 4.34 montre les expériences et les simulations correspondantes, obtenues après le processus d'identification pour des essais d'indentation à cœur des échantillons à 1 et 56 jours. Ces échéances ont été choisies car elles correspondent aux valeurs extrêmes des propriétés mécaniques à cœur. De plus, l'étude microstructurale a montré un gradient de composition avec l'apparition au cours du temps d'une couche sur le pourtour des échantillons (Figure 4.25, Figure 4.30). Par conséquent, l'identification d'un modèle de comportement homogène isotrope devient difficile avec les essais en surface. Pour ces raisons, la méthode inverse a été utilisée de manière privilégiée pour les essais à cœur.

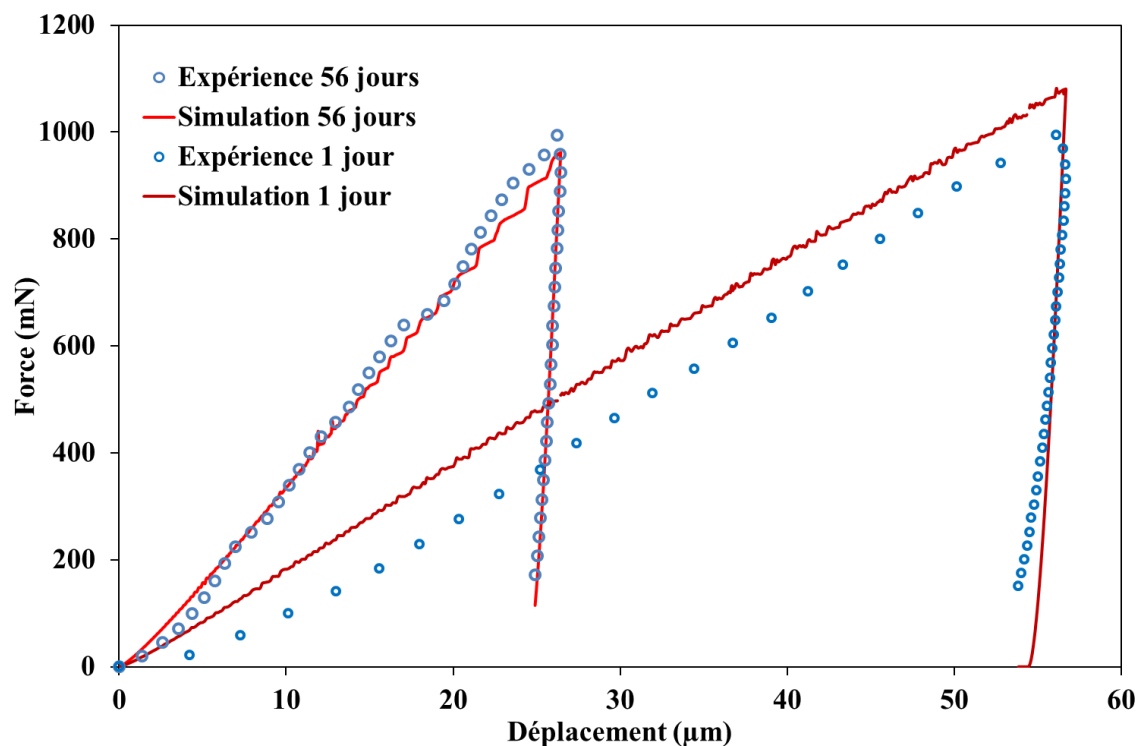


Figure 4.34 : Identifications inverses réalisées à partir d'essais d'indentation effectués à cœur des échantillons après 1 jour et 56 jours d'immersion.

Les paramètres associés au critère de Drucker-Prager sont présentés dans le Tableau 4.8. pour l'état de référence, l'analyse inverse n'a été réalisée qu'en surface (analyse en cours à cœur). Les identifications se sont révélées plus délicates que sur le plâtre pris. Pour des valeurs faibles du paramètre k comme noté ici, la convergence du modèle éléments finis devient très difficile. Un maillage très fin a dû être adopté afin d'identifier les résultats.

Echéance (j)	0 (surface)	1 (cœur)	56 (cœur)
$E_{O\&P}$ (MPa)	629	430	1172
E (MPa)	650	546	856
α	0,0094	0,008	0,013
β	0,0002	0,0002	0,0002
k (MPa)	0,43	0,28	0,57

Tableau 4.8 : Paramètres associés au critère de Drucker-Prager identifié à l'aide de la méthode inverse.

On constate que le module d'Young identifié est différent de celui mesuré par méthode analytique, néanmoins, l'augmentation avec la durée de dégradation est bien vérifiée. Le paramètre de cohésion suit la même évolution que le module d'Young (et que la dureté). L'évolution des paramètres de frottement et de dilatance est plus délicate à interpréter à ce point.

4.5.5 Comparaison avec la littérature – propriétés mécaniques

Dans la littérature, le suivi des propriétés mécaniques des ciments phosphocalciques est principalement réalisé par l'essai de compression uniaxiale (Figure 4.35) [27, 43]. De telles mesures n'ont pas pu être réalisées dans notre étude en raison du nombre limité d'échantillons par échéance. Les résultats obtenus par Grover et al. pour deux matériaux différents, composés principalement de DCPD et de β -TCP, montrent une évolution sensiblement différente des propriétés mécaniques au cours d'une dégradation *in vitro* dans du PBS rafraîchi tous les 24 heures. Dans le cas d'un matériau composé de 66% de β -TCP et 34% de DCPD, une diminution de la contrainte à rupture jusqu'à 7 jours est notée, suivie d'une augmentation jusqu'à 28 jours dépassant les valeurs initiales (Figure 4.35, [27]). Les ciments brushitiques présentés dans ce chapitre ont une composition pauvre en β -TCP et majoritaire en DCPA, propice à une dégradation plus importante que le β -TCP (4.1.1.2) et à des phénomènes de dissolution et de re-précipitation de phases au sein du matériau favorisant une évolution plus marquée des propriétés mécaniques.

Pour un matériau composé majoritairement de DCPD (84% de DCPD et 12% de β -TCP) les propriétés mécaniques diminuent continuellement au cours du suivi [44]. Cette diminution est corrélée à une augmentation de la porosité du matériau par dissolution du DCPD. Par rapport à notre étude, la fréquence de rafraîchissement du PBS favorise la dissolution du DCPD au détriment de la précipitation d'autres phases. Dans le protocole décrit dans cette thèse (partie 4.3.2), fondé sur la variation du pH, la fréquence de rafraîchissement diminue au cours du temps (Tableau 4.6), ce qui au contraire favorise la précipitation d'OCP et d'apatite aux longues échéances. L'objectif initial de notre étude était en effet de découpler les deux phases de la dégradation : dissolution du ciment brushitique puis précipitation de phases apatitiques. D'ailleurs, Grover et al. notent une influence forte du protocole de dégradation (avec ou sans rafraîchissement du PBS) sur l'évolution des propriétés mécaniques, illustrée par la Figure 4.35.

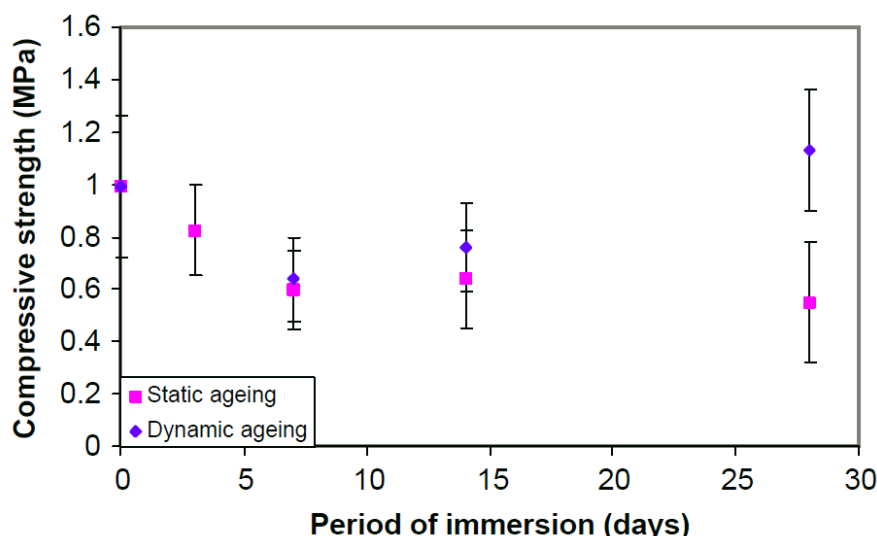


Figure 4.35 : Résistance en compression de ciment brushitique immergé dans du PBS rafraichis chaque jour (dynamic ageing) et non rafraichi (static ageing) sur une durée de 28 jours [27]. Le rapport RLC étant de 60, comme dans notre étude.

Contrairement à l'indentation instrumentée, les essais de compression uniaxiale font simultanément intervenir les propriétés à cœur et en surface. Or, leurs paramètres mécaniques et leurs évolutions au cours de la dégradation peuvent être différents. De plus, dans ce type de suivi, seules les contraintes maximales à rupture sont indiquées, sans détails sur le mode de rupture observé. Il a été noté, dans les chapitres précédents, que le taux de porosité et la composition d'un matériau peuvent influencer sur son mode d'endommagement en compression uniaxiale.

4.6 Conclusion du chapitre et perspectives

L'application de la technique de microindentation instrumentée sur une biocéramique utilisée pour le comblement osseux s'est révélée très prometteuse. En effet, à l'aide de cette méthode, les propriétés mécaniques d'échantillons cylindriques ayant subi une dégradation *in vitro* peuvent être déterminées, en surface et à cœur, traduisant des gradients de dégradation dans les échantillons. La Figure 4.36 résume en trois phases les résultats de cette étude de dégradation :

- 1- 0 – 30 minutes : dissolution presque instantanée du DCPD, reprecipitation sous forme de DCPA, homogénéisation des propriétés cœur-surface.
- 2- 30 minutes – 14 jours : augmentation des propriétés mécaniques en surface, faible évolution de la composition et des paramètres mécaniques à cœur.
- 3- 14 – 56 jours : ralentissement de l'augmentation des propriétés mécaniques en surface, forte augmentation des propriétés à cœur corrélée à la précipitation de phases phosphocalciques. A longue échéance, les paramètres mécaniques à cœur et en surface tendent vers des valeurs très proches.

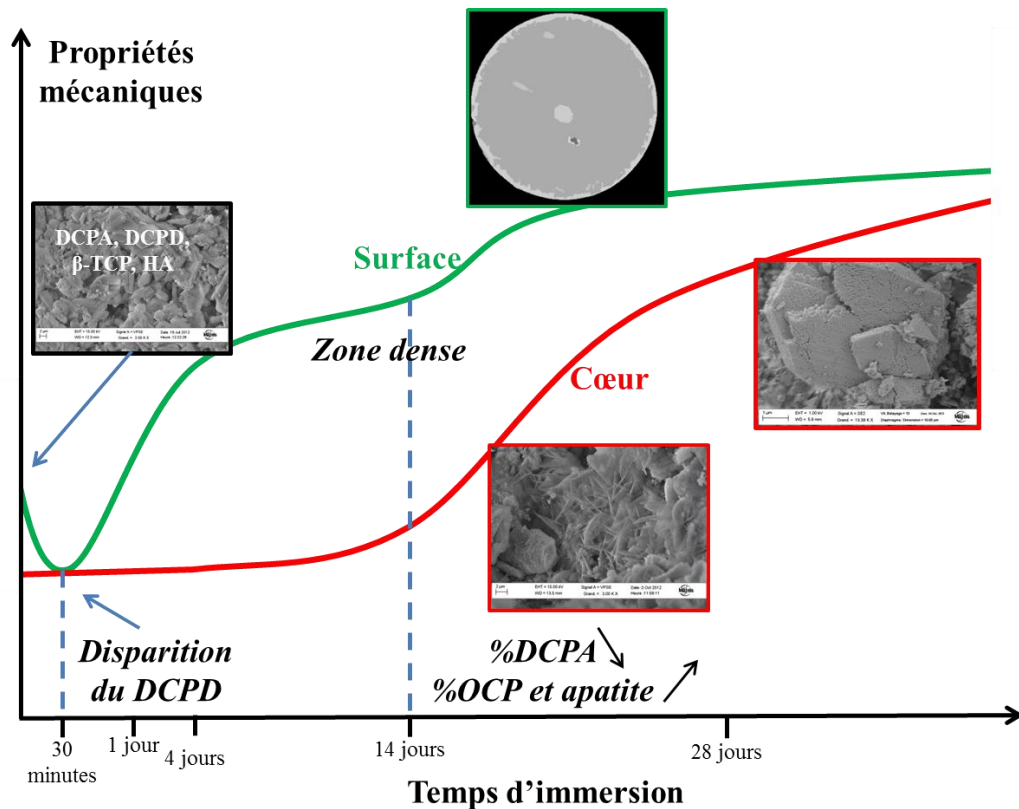


Figure 4.36 : Evolution des propriétés mécaniques au cours de la dégradation du ciment brushitique en trois temps.

La corrélation avec les propriétés physicochimiques à l'aide des diagrammes de diffraction X et structurale à l'aide du MEB et du tomographe à rayon X a permis de vérifier la bonne sensibilité de la technique pour suivre une résorption d'un matériau. En effet, elle a permis de mettre en évidence des phénomènes de dégradation dès 30 minutes d'immersion, et l'évolution des propriétés mécaniques mesurées est significative dès 4 jours de dégradation (Figure 23). De plus, l'évolution temporelle des propriétés mécaniques (Figure 4.36) est corrélée avec les échéances auxquelles une évolution significative de la composition des échantillons est observée. La technique d'indentation instrumentée se révèle alors être une technique très performante pour le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques en cours de vieillissement *in vitro*. De plus, ces essais permettent d'accéder à une réponse locale du matériau, contrairement à d'autres essais comme ceux de compression qui testent la réponse globale du matériau.

▪ Perspectives

La méthodologie développée dans ce chapitre peut être appliquée à d'autres matériaux, comme le β -TCP pour lequel une étude préliminaire a été réalisée et présentée en annexe C. Les résultats, prometteurs, montrent une diminution significative des propriétés mécaniques, quantifiable par indentation, d'échantillons immergés et dégradés jusqu'à deux mois. Le suivi de la dégradation du β -TCP sera le sujet d'une nouvelle thèse effectuée au sein du laboratoire, dans le cas d'un projet européen : BIOBONE.

Bibliographie

- [1] De Billy B. Cours Orthopédie, Institut Supérieur d'Ingénieurs de Franche-Comté. 2008.
- [2] Errassifi F. Thèse de doctorat : Mécanismes d'adsorption du risendronate par des phosphates de calcium biologiques : Applications aux biomatériaux. Semlalia - Marrakech: Université Cadi Ayyad; 2011.
- [3] Gremillard L, Chevalier J, Meille S, Zhao J, Fridrici V, Kapsa P, et al. Degradation of Implant Materials, Chapter 9: Degradation of bioceramics. New York, NY : Springer, c2012: Springer; 2012.
- [4] Tadier S. Thèse de doctorat : Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage: Université de Toulouse; 2009.
- [5] Ginsac N. Thèse de doctorat : Caractérisation de matériaux composite polyacide lactique-bioverre pour application dans la réparation osseuse: Université de Lyon; 2011.
- [6] Habibovic P, de Groot K. Osteoinductive biomaterials – properties and relevance in bone repair. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* 2007;1:25-32.
- [7] Chan H, Mijares D, Ricci JL. In vitro Dissolution of Calcium Sulfate: Evidence of Bioactivity. In: Biomaterials ASf, editor. 7th World Biomaterials Congress. Sydney, Australia: Proceedings conference; 2004. p. 627.
- [8] Dorozhkin SV. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials* 2010;31:1465-85.
- [9] Roufosse AH, Landis WJ, Sabine WK, Glimcher MJ. Identification of brushite in newly deposited bone mineral from embryonic chicks. *Journal of Ultrastructure Research* 1979;68:235-55.
- [10] Glimcher MJ, Bonar LC, Grynblas MD, Landis WJ, Roufosse AH. Recent studies of bone mineral : is the amorphous calcium phosphate theory ? *Journal of Crystal Growth* 1981;53:100-19.
- [11] Bohner M, Theiss F, Apelt D, Hirsiger W, Houriet R, Rizzoli G, et al. Compositional changes of a dicalcium phosphate dihydrate cement after implantation in sheep. *Biomaterials* 2003;24:3463-74.
- [12] Mirtchi AA, Lemaître J, Terao N. Calcium phosphate cements : study of the β -tricalcium phosphate – monocalcium phosphate system. *Biomaterials* 1989;10:475-80.
- [13] Bohner M, Merkle HP, Van Landuyt P, Trophard G, Lemaitre J. Effect of several additives and their admixtures on the physicochemical properties of a calcium phosphate cement. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2000;11:111-6.
- [14] Gbureck U, Dembski S, Thull R, Barralet JE. Factors influencing calcium phosphate cement shelflife. *Biomaterials* 2005;26:3691-7.
- [15] Tamimi F, Sheikh Z, Barralet J. Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite. *Acta Biomater* 2012;8:474-87.
- [16] Raynaud S, Champion E, Lafon JP, Bernache-Assollant D. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics. *Biomaterials* 2002;23:1081-9.
- [17] Hench LL. Genetic design of bioactive glass. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:1257-65.
- [18] Artzi Z, Weinreb M, Givol N, Rohrer MD, Nemcovsky CE, Prasad HS, et al. Biomaterial resorption rate and healing site morphology of IBB and β -TCP in the canine: a 24-months longitudinal histologic study and morphometric analysis. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 2004;19:357-68.
- [19] Brown WE, Schroeder LW, Ferris JS. Interlayering of crystalline octacalcium phosphate and hydroxylapatite *Journal of Physical Chemistry* 1979;83:1385-8.

- [20] Brown WE, Eidelman N, Tomazic B. Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation. *Advances in dental research* 1987;1:306-13.
- [21] Crane NJ, Popescu V, M.D. M, Steenhuis P, Ignelzi MA. Raman spectroscopic evidence for octacalcium phosphate and other transient mineral species deposited during intramembranous mineralization. *Bone* 2006;39:434-42.
- [22] Fernandez L. Etude de la résorption in vitro de substituts osseux 2012.
- [23] Zavgorodniya AV, Masonb RS, LeGerosc RZ, Rohanizadeha R. Adhesion of a chemically deposited monetite coating to a Ti substrate. *Surface and Coatings Technology* 2012;206:4433-8.
- [24] <http://blogs.apsc.ubc.ca/biomaterials> : Antimicrobial peptides on calcium phosphate-coated titanium for the prevention of implant-associated infections (*Biomaterials* 31, 2010). Biomaterials Group; Department of Materials Engineering; University of British Columbia 2010.
- [25] Alkhraisat MH, Moseke C, Blanco L, Barralet JE, Lopez-Carbacos E, Gbureck U. Strontium modified bioceramics with zero order release kinetics. *Biomaterials* 2008;29:4691-7.
- [26] Penel G, Leroy N, Van Landuyt P, Flautre B, Hardouin P, Lemaitre J. Raman microspectrometry studies of brushite cement: in vivo evolution in a sheep model. *Bone* 1999;25:81S-4S.
- [27] Grover LM, Knowles JC, Fleming GJP, Barralet JE. In vitro ageing of brushite calcium phosphate cement. *Biomaterials* 2003;24:4133-41.
- [28] Lemaitre J, Mirtchi A, Mortier A. Calcium phosphate cements for medical use: state of the art and perspectives of development. *Silicates Industriels* 1987;10:141-6.
- [29] Apelt D, Theiss F, El-Warrak AO, Zlinszky K, Bettschart-Wolfisberger R, Bohner M. In vivo behavior of three different injectable hydraulic calcium phosphate cements. *Biomaterials* 2004;25:1439-51.
- [30] Oberle A, Theiss F, Bohner M, Muller J, Kastner SB, Frei C. Investigation about the clinical use of brushite- and hydroxylapatite-cement in sheep. *Schweiz Arch Tierheilkd* 2005;147:482-90.
- [31] Ohura K, Bohner M, Hardouin P, Lemaitre J, Pasquier G, Flautre B. Resorption of, and bone formation from, new beta-tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements: An in vivo study. *Journal of Biomedical Materials Research* 1996;30:193-200.
- [32] Schneider G, Blechschmidt K, Linde D, Litschko P, Korbs T, Beleites E. Bone regeneration with glass ceramic implants and calcium phosphate cements in a rabbit cranial defect model. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 2010;21:2853-9.
- [33] Bohner M, Matter S. Effect of bioglass granules on the physic-chemical properties of brushite cements. *Bioceramics* 2000;192:809-12.
- [34] Lu JX, About I, Stephan G, Van Landuyt P, Dejoui J, Fiocchi M. Histological and biomechanical studies of two bones colonizable cements in rabbits. *Bone* 1999;25:41S-5S.
- [35] Flautre B, Lemaitre J, Maynou C, Van Landuyt P, Hardouin P. Influence of polymeric additives on the biological properties of brushite cements: an experimental study in rabbit. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2003;66A:214-23.
- [36] De la Riva B, Sanchez E, Hernandez A, Reyes R, Tamini F, Lopez-Cabarcos E. Local controlled release of VEGF and PDGF from a combined brushite-chitosan system enhances bone regeneration. *Journal of Controlled Release* 2010;143:45-52.
- [37] Tamini F, Torres J, Kathan C, Baca R, Clemente C, Blanco L. Bone regeneration in rabbit calvaria with novel monetite granules. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2008;77A:980-5.

- [38] Constantz BR, Barr BM, I.C. I, Fulmer MT, Baker J, McKinney LA. Histological, chemical, and crystallographic analysis of four calcium phosphate cements in different rabbit osseous sites. *Journal of Biomedical Materials Research* 1998;43:451-61.
- [39] Kuemmerle JM, Oberle A, Oechslin C, Böhner M, Frei C, Boeckel I. Assessment of the suitability of a new brushite calcium phosphate cement for cranioplasty-an experimental study in sheep. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* 2005;33:37-44.
- [40] Mirtchi AA, Lemaitre J, Munting E. Calcium-Phosphate cements-Effect of fluorides on the setting and hardening of beta-tricalcium phosphate dicalcium phosphate calcite cements. *Biomaterials* 1991:505-10.
- [41] Dorozhkin SV. Calcium Orthophosphate Cements and Concretes. *Materials* 2009;2:221-91.
- [42] Frayssinet P, Gineste L, Conte P, Fages J, Rouquet N. Short-term implantation effects of a DCPD-based calcium phosphate cement. *Biomaterials* 1998;19:971-7.
- [43] Grover LM, Gbureck U, Wright AJ, Tremayne M, J.E. B. Biologically mediated resorption of brushite cement in vitro. *Biomaterials* 2006;27:2178-85.
- [44] Theiss F, Apelt D, Brand BA, Kutter A, Zlinszky K, Böhner M. Biocompatibility and resorption of a brushite calcium phosphate cement. *Biomaterials* 2005;26:4383-94.
- [45] Xia ZD, Grover LM, Huang YZ, Adamopoulos LE, Gbureck U, Triffitt JT. In vitro biodegradation of three brushite calcium phosphate cements by a macrophage cell-line. *Biomaterials* 2006;27:4557-65.
- [46] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 2006;27:2907-15.
- [47] Hay JL, Pharr GM. Instrumented Indentation Testing. In: Handbook A, editor. *Mechanical Testing and Evaluation*: ASM International; 2000. p. 222-43.
- [48] Böhner M, Gbureck U. Thermal reactions of brushite cements. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2008;84:375-85.
- [49] Aberg J, Brisby H, Henriksson HB, Lindahl A, Thomsen P, Engqvist H. Premixed acidic calcium phosphate cement: characterization of strength and microstructure. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2010;93:436-41.
- [50] Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D, Tetard D. Dynamic fatigue and degradation in solution of hydroxyapatite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1998;9:221-7.
- [51] Markovic M, Chow LC. An Octacalcium Phosphate Forming Cement. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 2010;115:257-65.
- [52] Jiang WG, Chu XB, Wang B, Pan HH, Xu XR, Tang R. Biomimetically triggered inorganic crystal transformation by biomolecules: a new understanding of biomineralization. *The Journal of Physical Chemistry B* 2009;113:10838-44.
- [53] Tamimi F, Torres J, Gbureck U, Lopez-Cabarcos E, Bassett DC, Alkhraisat MH. Craniofacial vertical bone augmentation: a comparison between 3D printed monolithic monetite blocks and autologous onlay grafts in the rabbit. *Biomaterials* 2009;30:6318-26.
- [54] Pieters IY, Van den Vreken NMF, Declercq HA, Cornelissen MJ, Verbeeck RMH. Carbonated apatites obtained by the hydrolysis of monetite: Influence of carbonate content on adhesion and proliferation of MC3T3-E1 osteoblastic cells. *Acta Biomater* 2010;6:1561-8.

Conclusion générale

Ce travail de thèse concerne le développement de nouveaux moyens de caractérisation mécanique de céramiques fortement poreuses, notamment lorsqu'il est délicat d'obtenir des échantillons de volume important avec une forme bien maîtrisée. Le choix s'est logiquement porté sur la technique de microindentation instrumentée. Elle requiert seulement deux surfaces planes et parallèles, et permet de solliciter un volume élémentaire représentatif du matériau poreux. Après une revue bibliographique, nous nous sommes intéressés aux méthodes analytiques, et notamment à celle d'Oliver et Pharr, pour extraire le module d'Young et la dureté des matériaux à partir d'essais d'indentation instrumentée. Leur application aux essais sur des céramiques poreuses a été réalisée avec succès. Nous avons développé sous Matlab un logiciel intégrant ces méthodes, et permettant une exploitation efficace et rapide des essais d'indentation sphérique et Vickers. Dans un deuxième temps une démarche inverse, combinant une modélisation par la méthode des éléments finis et un algorithme d'optimisation, a permis d'obtenir une loi de comportement mécanique à partir d'un essai d'indentation. Nous avons choisi un modèle de Drücker-Prager qui nous semblait pouvoir décrire finement le comportement mécanique de tels matériaux. Outre la possibilité de déterminer des courbes contrainte – déformation de contact $p_0 = f(a/R)$, l'indenteur sphérique a été privilégié pour son caractère axisymétrique facilitant la modélisation numérique en 2D. Une autre géométrie d'indenteur a toutefois été utilisée pour valider les paramètres associés, sur une sollicitation différente.

Ce développement a été réalisé en s'intéressant à un matériau modèle, le plâtre pris, dont l'élaboration est maîtrisée et qui permet de réaliser des échantillons de formes variées. Il a été étudié à deux porosités différentes et caractérisé à l'état sec. Les méthodes analytiques et numériques ont permis de retrouver le module d'Young et la dureté, et d'identifier d'autres paramètres associés à un comportement élasto-plastique défini par un critère de type Drücker-Prager. Ces paramètres (cohésion, frottement et dilatance) ont été validés sur la simulation d'un essai d'indentation Vickers. Expérimentalement, il n'a pas été possible de réaliser un essai de compression triaxiale pour valider les paramètres, toutefois des essais de compression uniaxiale ont permis de confirmer les valeurs de cohésion et du coefficient de frottement.

Le comportement sous indentation des céramiques poreuses diffère de celui des matériaux denses par des irrégularités lors de la charge, traduisant des phénomènes d'effondrement sans pour autant provoquer de fissuration macroscopique. Une zone densifiée sous l'indenteur a ainsi été observée par tomographie à rayon X et au MEB.

La méthodologie de caractérisation des propriétés mécaniques par indentation a ensuite été appliquée à un biomatériau phosphocalcique à forte porosité, un ciment brushitique. Ce matériau présente une cinétique de résorption rapide dans des fluides modèles, et son comportement mécanique a été peu étudié. Il faisait pour nous un candidat idéal pour l'application de l'indentation au suivi de la dégradation (ou plus généralement de l'évolution) *in vitro* d'un matériau poreux. Le matériau a été élaboré par voie hydraulique et caractérisé à l'état initial, avant dégradation. Les paramètres associés au critère de Drücker-Prager ont alors été identifiés avec succès et complétés par une caractérisation physico-chimique. D'autres échantillons de ciment brushitique ont été dégradés *in vitro* dans une solution de Phosphate Buffered Saline (PBS) à différentes échéances, jusqu'à deux mois. L'évolution des

caractéristiques mécaniques en surface et à cœur des échantillons a pu être suivie par la méthode de microindentation instrumentée de manière précise. Cette évolution est très bien corrélée à l'évolution microstructurale des échantillons.

L'approche suivie lors de cette thèse couplant caractérisation mécanique expérimentale, numérique et caractérisation physicochimique est résumée schématiquement sur la Figure CC.1.

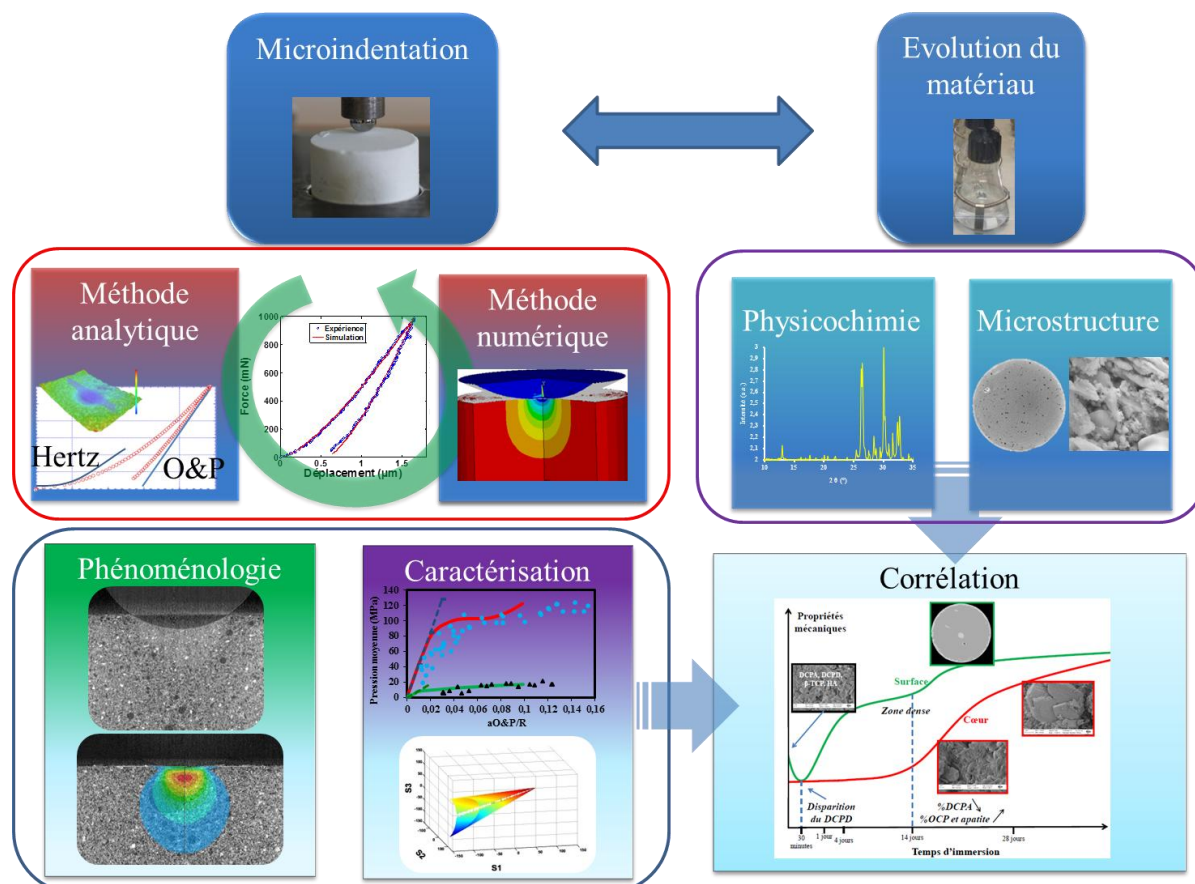


Figure CC.1: Résumé des méthodes appliquées au cours de cette thèse

La méthodologie ainsi proposée permet de caractériser mécaniquement une céramique poreuse et se révèle suffisamment discriminante pour suivre l'évolution des propriétés au cours d'une transformation microstructurale et/ou physicochimique. S'appuyant sur ce travail, des études sur d'autres matériaux sont en cours au laboratoire MATEIS. Elles utilisent l'association des approches analytiques et numériques de l'essai d'indentation ; citons une céramique poreuse utilisée comme support de catalyseur et un phosphate tricalcique soumis à une dégradation *in vitro* dans un milieu protéiné.

Il serait intéressant de poursuivre notre travail en complétant l'approche présentée dans ce manuscrit :

- Le premier point est la validation des paramètres matériaux, cohésion, coefficient de frottement et dilatance du modèle de Drücker-Prager par des essais de compression triaxiaux. Le développement d'un tel essai est délicat du fait de la petite taille et de la forte porosité des échantillons.

- Dans cette étude nous avons considéré un comportement mécanique homogène du matériau. Cependant, celui-ci subit des changements microstructuraux conséquents au cours de la mise en charge, se traduisant notamment par une densification. Ce phénomène modifie les propriétés mécaniques locales du matériau, ce qui n'est pas pris en compte par l'approche de modélisation développée dans cette thèse, nous limitant à de faibles charges d'indentation. La quantification, de cette densification par tomographie à rayon X et la définition d'une loi de densification fonction du niveau de sollicitation mécanique serait une suite intéressante de ce travail.
- Les gradients de composition observés sur les échantillons ayant subi une dégradation *in-vitro*, mis en évidence par la présence d'une couche plus dense au pourtour de l'échantillon, laissent supposer l'existence d'un gradient de propriétés mécaniques. Une modélisation par éléments finis multicouches du matériau avec des paramètres matériaux différents pour chacune de ces couches pourrait permettre d'estimer la variation des propriétés mécaniques entre les zones fortement dégradées et peu dégradées.

La méthodologie présentée dans cette étude pourrait également être appliquée à des matériaux présentant un comportement mécanique et des mécanismes d'endommagements différents, nécessitant une évolution des techniques expérimentales et numériques.

- L'application de ces techniques à une céramique sous frittée est une perspective intéressante. Une étude préliminaire, réalisée sur des échantillons de β -TCP élaborés par un laboratoire partenaire (Collaboration M. Bohner, RMS Foundation, Bettlach, Suisse) montre des résultats satisfaisants. Lors de la dégradation de ces échantillons présentant une microstructure différente de ceux de l'étude, on constate une diminution significative des propriétés mécaniques (module élastique et dureté) après deux mois d'immersion par dissolution progressive dans le milieu. Ces matériaux, plus fragiles, pourraient entraîner la formation de macro-fissures sous l'indenteur, qui ne seraient pas prises en compte par l'approche numérique développée dans ce travail.
- Les différentes caractérisations présentées dans cette thèse ont été réalisées sur des matériaux à l'état sec. Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation des biomatériaux, mais également des membranes de filtration ou de géomatériaux, des essais d'indentation en environnement contrôlé (à différents taux d'humidité relative, en immersion) sont potentiellement riches d'information. Les premiers essais sur du plâtre immergé, complétés par un stage de Master en cours actuellement, montrent l'apparition de phénomènes visqueux non pris en compte dans cette étude. Néanmoins la même démarche pourrait être appliquée avec un choix judicieux de loi de comportement permettant de modéliser ces phénomènes dépendant du temps.
- L'influence de la rugosité de surface, qui affecte le comportement lors de l'indentation, pourrait être modélisée plus finement par éléments finis. Plus généralement, des hétérogénéités pourraient être incluses dans le modèle éléments finis (bulles d'air entraînées lors de l'élaboration, etc...) pour se rapprocher de la microstructure réelle. L'influence de la macroporosité des matériaux étudiés dans ce rapport n'a pas été prise volontairement en compte en écartant les essais influencés. Néanmoins une étude a été réalisée au cours d'un stage de Master sur l'indentation de plâtre moussé et a permis de valider l'application de la démarche à un matériau à très forte porosité. A partir de

volumes obtenus par tomographie aux rayons X, une identification par méthode inverse d'une loi de comportement de la phase microporeuse serait alors possible.

Au final, ce travail ouvre donc des perspectives intéressantes quant à l'utilisation de la technique de microindentation sphérique pour la caractérisation mécanique des céramiques poreuses. Les avantages apportés par rapport aux essais mécaniques conventionnels permettent d'envisager l'étude de matériaux dont on ne dispose que d'une faible quantité de matière. La possibilité à terme de travailler sur des implants médicaux renforce encore l'intérêt de cette technique.

ANNEXES

Analyse dimensionnelle et unicité

L'utilisation de l'analyse inverse pose directement le problème de l'unicité de la solution. Les erreurs et les non linéarités dû à l'expérimental et aux simulations respectivement introduisent nécessairement une non-unicité de la solution transcrite pas les minimums locaux de la fonction objectifs. De plus, la courbe d'indentation elle-même peut être à l'origine de la non-unicité des paramètres matériau identifiés. L'analyse dimensionnelle de cet essai permet de mieux appréhender ce concept.

Principe de l'analyse dimensionnelle en indentation

Considérons une courbe charge-déplacement (P-h) obtenue en enregistrant continument la charge P et le déplacement h pendant un cycle charge-décharge d'indentation sur un matériau solide homogène. Le contact entre l'indenteur et l'échantillon est généralement considéré avec un frottement nul. Une forte analogie entre les indenteurs de type pyramidaux et coniques a également été remarquée [1]. Les indenteurs « pointus » étant défini par leur demi-angle au sommet α et l'indenteur sphérique par son rayon R. Une hypothèse simplificatrice, est de modéliser l'indenteur pyramidal par un cône rigide avec un demi angle au sommet $\alpha=70,3^\circ$ afin que l'aire de contact projetée soit identique que pour un indenteur Berkovich ou Vickers [1]. Pour les autres indenteurs d'autres angles ont été déterminés mais nous nous limiterons dans notre étude à l'indenteur Vickers. Cette hypothèse permet donc une analyse en 2D-axisymétrique, reprise lors de l'analyse EF avec un indenteur Vickers (chapitre 3).

- **Indenteur « pointu »**

Considérons un échantillon homogène et isotrope avec un module d'Young E et une limite d'élasticité σ_y modélisé par une loi puissance élastoplastique couramment utilisée dans le milieu de l'indentation :

$$\begin{aligned} \sigma &= E\varepsilon \text{ pour } \varepsilon \leq \sigma_y/E \\ \sigma &= R\varepsilon^n \text{ pour } \varepsilon \geq \sigma_y/E \end{aligned} \quad \text{Eq. A.1}$$

où n est l'exposant d'écrouissage et $R = \sigma_y \left(\frac{E}{\sigma_y}\right)^n$ est le taux d'écrouissage. Lorsque n est égal à zéro, on revient à un matériau élastique-parfaitement plastique.

Pour un indenteur de type conique ou pyramidal, la courbe de chargement est considéré comme quadratique [1] : $C=P/h^2$. La courbe de déchargement peut quant à elle être approximé par une loi puissance [2].

Cheng et Cheng [1] propose, par analyse dimensionnelle, de relier la charge P, le déplacement h, les propriétés élastoplastiques et l'angle de l'indenteur pendant la phase de charge par :

$$P = Eh^2\Psi\left(\frac{\sigma_y}{E}, \nu, n, \alpha\right) \quad \text{Eq. A.2}$$

Le coefficient de Poisson n'a pas d'influence significative sur les courbes d'indentation réalisé à l'aide d'un indenteur « pointu » [1, 3], mais également pour un indenteur de type sphérique [4] et est souvent fixé à $\nu = 0,3$.

La fonction sans dimension Ψ , représentant la courbe de chargement normalisé dépend du jeu de paramètre $(\sigma_y/E, n)$ pour un angle α donné. Afin d'obtenir ce jeu de paramètre à partir de la courbe charge-déplacement d'indentation, une analyse inverse doit être développée. Par exemple, Wang et al. [5] ont développé des méthodes numériques pour déterminer ce jeu de paramètre à partir de plusieurs fonction sans dimension analogue à l'équation A.2.

L'utilisation d'une contrainte représentative est couramment employée pour réduire le nombre de variables inconnues de la fonction ψ à une seule. Le principe a été proposé par Tabor [6], qui a ensuite été étendu par Dao et al. [7] et généralisé par Ogasawara et al. [8]. Pour un angle donné d'un indenteur, la déformation représentative ε_{rep} et la contrainte représentative correspondante σ_{rep} (qui dépend de n) peuvent être identifiés afin de définir une nouvelle fonction sans dimension de chargement :

$$\frac{C}{\sigma_{rep}} = \Pi\left(\frac{\bar{E}}{\sigma_{rep}}\right) \quad Eq. A.3$$

Cette nouvelle fonction dépend seulement de $\left(\frac{\bar{E}}{\sigma_{rep}}\right)$ et est indépendante de n . Il ne reste donc qu'à relier les déformations et contraintes représentatives. Plusieurs formulations existent,

Ogasawara et al. [8] ont proposé que la déformation représentative est liée aux déformations plastiques d'un chargement équi-biaxial, et sur la courbe contrainte-déformation uniaxiale, la contrainte représentatif correspondante est (Fig. 1):

$$\sigma_{rep} = R\left(2\frac{\sigma_R}{E} + 2\varepsilon_{rep}\right)^n \quad Eq. A.4$$

A partir d'analyse EF, la déformation représentative est fonction de α , $\varepsilon_{rep} = 0,0319 \cot \alpha$ ($\varepsilon_{rep}=0,0115$ pour un indenteur Vickers par exemple).

A l'aide des deux dernières équation, et pour un angle $\alpha=70,3^\circ$, la fonction sans dimension de la courbe de chargement peut être approximé par [8] :

$$\Pi\left(\frac{\bar{E}}{\sigma_R}\right) = -0,6596 \left[\ln\left(\frac{\bar{E}}{\sigma_{rep}}\right)\right]^3 + 8,4058 \left[\ln\left(\frac{\bar{E}}{\sigma_{rep}}\right)\right]^2 - 12,3088 \left[\ln\left(\frac{\bar{E}}{\sigma_{rep}}\right)\right] + 9,2102 \quad Eq. A.5$$

Pour un angle α donné d'un indenteur, une fonction sans dimension de la courbe de chargement Π est déterminée (Eq. A.5 pour un $\alpha=70,3^\circ$), et en considérant E et ν connus, la seule variable inconnue σ_{rep} peut être déterminée numériquement à partir des données expérimentales de la courbe $P-h$ avec l'Eq. A.2. Ensuite, les équations. A.3 et A.4, permettent de remonter aux contrainte-déformation effective par :

$$\sigma = \sigma_{rep} \text{ and } \varepsilon = 2\varepsilon_{rep} + 2\sigma_{rep}/E \quad Eq. A.6$$

Pour finir, en utilisant la technique du double (ou plusieurs) indenteur « pointu », plusieurs couples de contrainte-déformation sont déterminées à partir des données d'indentation et ce pour différentes valeur de α . Il est communément admis que la fonction charge sans dimension Π et la déformation représentative ε_{rep} sont suffisamment différents lorsque l'on change d'angle au sommet α [1, 9-11].

▪ **Indenteur sphérique**

En considérant l'analogie entre le facteur géométrique h/R de l'indentation sphérique et α de l'indentation conique, l'indentation sphérique peut être considérée comme étant une variation continue de l'angle d'un indenteur « pointu » en fonction de la profondeur d'indentation. De ce fait, il est donc possible de déterminer directement les propriétés mécaniques élastiques et plastiques d'un matériau à partir d'indentation sphérique.

Bibliographie

- [1] Cheng YT, Cheng CM. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. *Mater Sci Eng R-Rep* 2004;44:91-149.
- [2] Pharr GM, Bolshakov A. Understanding nanoindentation unloading curves. *J Mater Res* 2002;17:2660-71.
- [3] Cheng YT, Cheng CM. Scaling approach to conical indentation in elastic-plastic solids with work hardening. *J Appl Phys* 1998;84:1284-91.
- [4] Mesarovic SD, Fleck NA. Spherical indentation of elastic-plastic solids. *Proc R Soc London Ser A-Math Phys Eng Sci* 1999;455:2707-28.
- [5] Wang LG, Rokhlin SI. Universal scaling functions for continuous stiffness nanoindentation with sharp indenters. *Int J Solids Struct* 2005;42:3807-32.
- [6] Tabor D. *Hardness of Metals*. Clarendon, Oxford, UK1951.
- [7] Dao M, Chollacoop N, Van Vliet KJ, Venkatesh TA, Suresh S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Mater* 2001;49:3899-918.
- [8] Ogasawara N, Chiba N, Chen X. Representative strain of indentation analysis. *J Mater Res* 2005;20:2225-34.
- [9] Cao YP, Lu J. Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters: stability analysis and corresponding regularization schemes. *Acta Mater* 2004;52:1143-53.
- [10] Chollacoop N, Dao M, Suresh S. Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters. *Acta Mater* 2003;51:3713-29.
- [11] Swaddiwudhipong S, Tho KK, Liu ZS, Zeng K. Material characterization based on dual indenters. *Int J Solids Struct* 2005;42:69-83.

Annexe C

Tableau récapitulatif des essais d'indentation sur les ciments brushitiques

Le tableau suivant montre les valeurs de module d'Young et de dureté obtenues par indentation à la surface et à cœur des échantillons de ciment brushitique.

Surface															
Échéance (jours)	0		30 min		1		4		8		14	28		56	
Série	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S2	S1	S2	S1	S2
E (MPa)	651 ± 31	607 ± 80	366 ± 48	607 ± 157	555 ± 130	743 ± 36	929 ± 143	1119 ± 236	737 ± 160	1219 ± 198	1038 ± 246	1225 ± 65	1473 ± 144	1116 ± 187	1797 ± 124
H (MPa)	2,90 ± 0,12	2,83 ± 0,36	1,67 ± 0,61	4,47 ± 3,08	3,55 ± 1,37	4,96 ± 0,72	5,04 ± 0,83	5,95 ± 2,52	4,45 ± 1,61	7,99 ± 1,02	5,09 ± 0,6	3,88 ± 0,53	8,62 ± 2,83	4,035 ± 1,5	6,57 ± 0,39

Cœur						
Échéance (jours)	0	30 min	1	14	28	56
E (MPa)	440 ± 10	431 ± 45	445 ± 23	536 ± 10	941 ± 76	1172 ± 40
H (MPa)	2,04 ± 0,1	1,98 ± 0,14	2,01 ± 0,1	2,14 ± 0,14	3,52 ± 0,19	4,25 ± 0,24

Etude préliminaire : Echantillons de β -TCP poreux

Suite aux essais réalisés sur le ciment brushitique, la méthode est appliquée à d'autres matériaux, comme le β -TCP pour lequel une étude préliminaire a été réalisée.

Matériau et méthode

Des échantillons de β -TCP pré-frittés à 60% de porosité ont été élaborés par un laboratoire partenaire (M. Bohner, RMS Foundation, Bettlach, Suisse) dans le cadre d'une collaboration. Trois cylindres de diamètres 11,5 mm et de hauteur 11,3 mm ont été usinés à partir d'une plaque de β -TCP. La microstructure des échantillons est homogène avec la présence de bulles d'air résultant de l'élaboration (Figure D.1). Les cylindres ont été immergés dans du PBS (RCL = 60 g/mL) et placés dans un incubateur régulé en température à 37°C (comme celui présenté Figure 10) avec une agitation de 50 rotations par minute. Il n'y a pas de renouvellement de solution dans ce cas. Les temps considérés sont :

- T 0 : sans immersion (plaque)
- T 1 mois (1 cylindre)
- T 2 mois (1 cylindre)

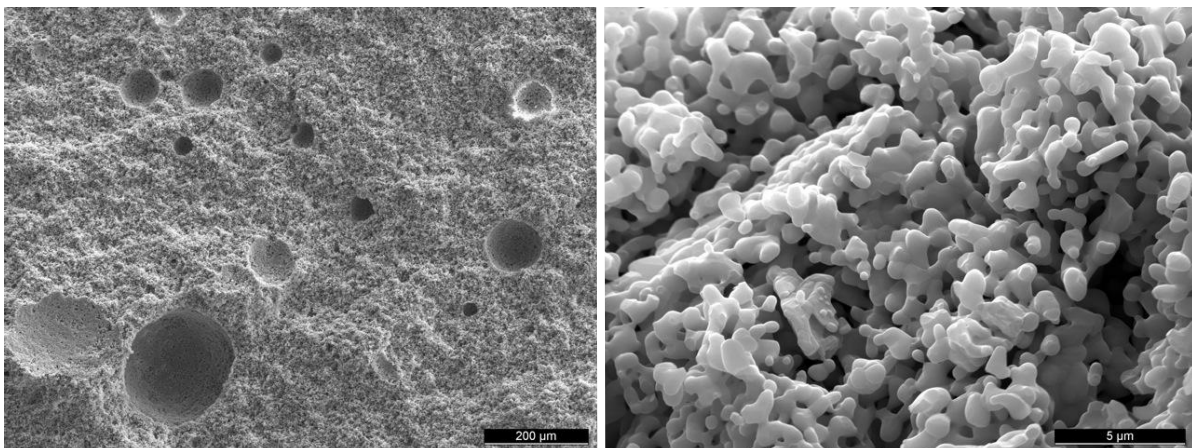


Figure D.1 : Cliché MEB, surface d'un échantillon de β -TCP préfritté (a) et microstructure (b) [M. Bohner, RMS Foundation, Bettlach, Suisse]

Six essais d'indentation réalisés à deux forces maximales différentes pour chaque échantillon (1 et 2 N) ont permis de déterminer le module d'Young et la dureté des échantillons. Ces forces ont été choisies pour :

- ne pas être sensible à l'état de surface,
- ne pas rencontrer de palier de déplacement lors de l'indentation du matériau, comme pour le plâtre et le ciment brushitique déjà étudiés.

Résultats

Pour chaque temps de dégradation considéré, les valeurs de module d'Young et de dureté sont assez homogènes et permettent de constater leurs évolutions en fonction du temps, représentées sur la Figure D.2. On constate une diminution significative de leurs valeurs en

fonction de la durée de dégradation, de $2,4 \pm 0,3$ GPa à $0,9 \pm 0,2$ GPa pour le module d'Young et de $15,2 \pm 3$ MPa à $5,9 \pm 2$ MPa pour la dureté.

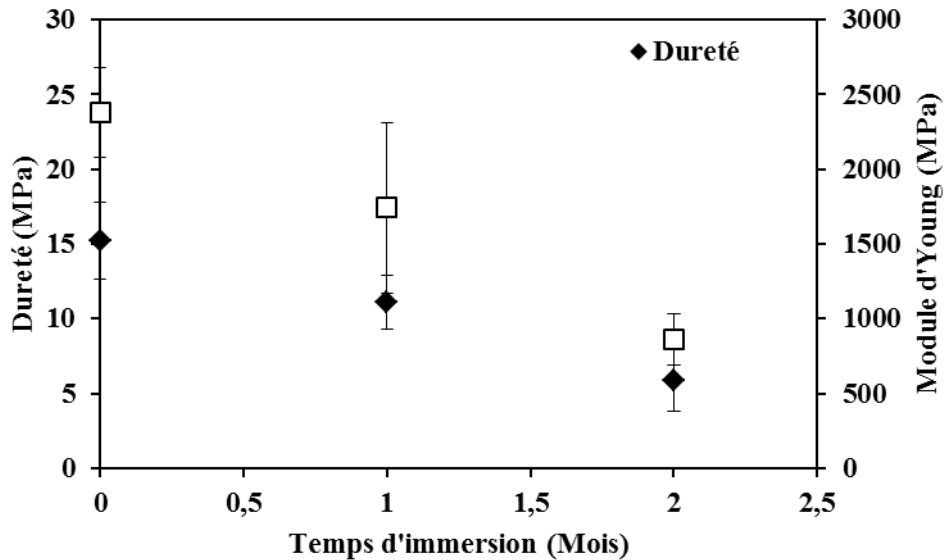


Figure D.2 : Evolution de la dureté et du module d'Young des échantillons de β -TCP immergés dans une solution de PBS sans rafraîchissement.

Contrairement au ciment brushitique élaboré par prise hydraulique, les propriétés mécaniques de cette céramique pré-frittée diminuent avec la durée de vieillissement, du moins jusqu'à une échéance de 56 jours. La dégradation progressive par dissolution dans le milieu de PBS non rafraîchi peut alors expliquer la perte des propriétés mécaniques. En effet, la dissolution progressive du β -TCP, moins rapide que celles du DCPD et du DCPA comme montré lors de l'étude du ciment brushitique, ne favorise pas la précipitation d'apatite ou d'OCP. La perte des propriétés mécaniques proviendrait donc de la diminution de la densité apparente.

Ces résultats préliminaires sont prometteurs. Une dégradation effective est quantifiable par indentation. Un protocole similaire à celui appliqué au ciment brushitique est alors intéressant et devrait notamment permettre d'étudier les gradients de propriétés au sein du matériau et leur évolution au cours de la dégradation comme cela a été réalisé dans cette thèse pour les ciments brushitiques. De plus, ces essais permettent d'accéder à une réponse locale du matériau, contrairement à d'autres essais comme ceux de compression qui testent la réponse globale du matériau. Le suivi de la dégradation du β -TCP sera le sujet d'une nouvelle thèse effectuée au sein du laboratoire, dans le cas d'un projet européen : BIOBONE.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : CLEMENT

DATE de SOUTENANCE : 15 mai 2013

Prénoms : Philippe, Damien, Jérôme

TITRE : Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de micro-indentation instrumentée sphérique

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013ISAL0030

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Science des Matériaux

RESUME :

L'objectif de cette thèse porte sur le développement de nouveaux moyens de caractérisation mécanique de matériaux poreux inorganiques. La technique de microindentation instrumentée avec indenteur sphérique a été utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques du plâtre pris, utilisé comme matériau modèle, à deux porosités différentes (30 et 60% vol). Les méthodes analytiques, développées initialement en nanoindentation, ont permis d'extraire la dureté et le module d'élasticité des deux matériaux, ainsi que les courbes contrainte-déformation d'indentation. Une méthodologie d'essai a été notamment détaillée afin de pouvoir appliquer cet essai d'indentation sphérique à l'étude de céramiques à forte porosité. Une approche numérique a permis de compléter les méthodes analytiques et d'identifier une loi de comportement élastoplastique pour le matériau modèle. Un modèle éléments finis 2D-axisymétrique a ainsi été développé pour simuler les essais d'indentation sphérique. Un module d'identification inverse, MIC2M, a ensuite été utilisé pour identifier les paramètres associés au critère de Drücker-Prager (cohésion, frottement et dilatance) pour minimiser l'erreur entre la courbe expérimentale et numérique. La simulation de l'indentation Vickers, ainsi que des essais de compressions uniaxiaux et œdométriques ont permis de valider les paramètres matériaux identifiés par indentation sphérique. L'utilisation des techniques de tomographie aux rayons X et de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de mettre en évidence une densification du matériau au cours de l'indentation. Aucune fissure macroscopique fragile n'a par contre été observée, confirmant les différences de comportement mécanique entre des céramiques à fort taux de porosité et des céramiques denses.

La méthodologie ainsi développée a ensuite été appliquée au cas d'une céramique biorésorbable à base de phosphate de calcium, famille de matériaux largement utilisée pour la substitution osseuse. Des cylindres de ciments brushitique ont subi un vieillissement *in vitro* d'une durée maximale de deux mois dans une solution de Phosphate Buffered Saline rafraîchie. La méthode de microindentation a permis de suivre l'évolution des différents paramètres mécaniques au cours de la cinétique de dégradation des ciments. Les résultats ont montré une bonne corrélation entre les évolutions des propriétés mécaniques et physicochimiques des échantillons, suivies par diffraction des rayons X et MEB. Ainsi, après une dissolution initiale du ciment, la précipitation de nouvelles phases de phosphates de calcium plus stables a entraîné une augmentation des caractéristiques mécaniques en cours de vieillissement, mesurées par indentation. Cette méthode d'essai semble donc être un outil prometteur pour le suivi des propriétés d'explants biomédicaux et, plus généralement, des céramiques à fortes porosités.

MOTS-CLES : Microindentation instrumentée, éléments finis, méthode inverse, plâtre pris, ciment brushitique

Laboratoire (s) de recherche :

Université de Lyon
MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon
20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Directeur de thèse : Jérôme CHEVALIER

Co-Directeur de thèse : Sylvain MEILLE

Président de jury : Bernache-Assollant Didier

Composition du jury : F. Tancret (rapporteur), M. Verdier (rapporteur), F. Richard, J. Chevalier, S. Meille, C. Olagnon (invité), S. Tadier (invitée)