# Modélisation du comportement mécanique et thermique des silices nano-architecturées

Étienne Guesnet

▶ **To cite this version:**

Étienne Guesnet. Modélisation du comportement mécanique et thermique des silices nano-architecturées. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. ⟨NNT : 2018GREAI075⟩. ⟨tel-01982891⟩

**HAL Id: tel-01982891**

**https://theses.hal.science/tel-01982891v1**

Submitted on 16 Jan 2019

**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.

HAL Authorization

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par


## Étienne GUESNET


Thèse dirigée par **Christophe MARTIN**, Directeur de recherche , CNRS
et codirigée par **David JAUFFRES**, Grenoble INP

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**
dans **l'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

# Modélisation du comportement mécanique et thermique des silices nano-architecturées

# Simulation of mechanical behavior of nanostructured silica based insulation panels

Thèse soutenue publiquement le **5 novembre 2018**,
devant le jury composé de :

**Monsieur Gaël COMBE**
Professeur, Univ. Grenoble Alpes G-INP, Président du jury
**Monsieur Olivier BONNEFOY**
Professeur, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Rapporteur
**Monsieur Michel PEREZ**
Professeur, INSA de Lyon, Rapporteur
**Madame Evelyne KOLB**
Maître de Conférences, Sorbonne Université, Examinatrice
**Madame Geneviève FORAY**
Maître de Conférences, Univ. Claude Bernard, Examinatrice
**Monsieur Christophe MARTIN**
Directeur de Recherche, Univ. Grenoble Alpes CNRS, Directeur de thèse
**Monsieur David JAUFFRÈS**
Maître de Conférences, Univ. Grenoble Alpes G-INP,
Co-encadrant de thèse
**Monsieur Bernard YRIEIX**
Ingénieur de recherche, EDF, Invité

# Table des matières


**Contexte** **11**

**1 Parlons écologie** **17**

**2 Les matériaux isolants** **23**

**3 Les silices nanostructurées** **35**

**Génération d'agrégats** **53**

**4 Préface** **59**

**5 Paramètres structuraux** **62**

**6 Modèles de la littérature** **68**

**7 Le modèle d'Eden poreux** **78**

**8 Calibrage des agrégats** **91**

**Modélisation et simulations discrètes du comportement mécanique** **101**

**9 Préface** **107**

**10 Statistique** **109**

**11 Qu'est-ce que la DEM ?** **113**

**12 Modèles utilisés** **118**

**13 Simulation typique et grandeurs d'intérêt** **128**

14 Effet des paramètres numériques 138

Simulation discrète de la compaction de nanosilices 152

15 Morphologie de l'agglomérat 157

16 Effet des paramètres matériaux 161

17 Application du modèle à des silices réalistes 171

18 Agglomérats cyclés 181

19 Influence de la morphologie des agrégats 193

20 Étude des silices réalistes 200

Thermique 207

21 Généralités 213

22 Modèles utilisés 217

23 Résultats 224

# Remerciements

Cette thèse a été financée par le Labex CEMAM (AN-10-LABX-44-01), avec un soutien financier d'EDF.

Les remerciements qui suivent ont été prononcés après la soutenance, juste avant le pot de thèse.

« *Qu'on parle de vous, c'est affreux. Mais il y a une chose pire : c'est qu'on n'en parle pas.* »
Oscar Wilde.

Avant de vous laisser manger, et croyez bien que j'en ai aussi envie que vous, je serais donc bref (ne jamais croire quelqu'un qui perd du temps à dire qu'il va être bref), je me dois de remercier quelques personnes.

Avant tout, le jury. Olivier Bonnefoy et Michel Perez, pour avoir accepté de relire mon manuscrit, et pour leur retour, leurs questions et leur analyse soigneuse de mon travail. Gaël Combe, pour avoir accepté de présider le jury (il va avoir droit à tout plein d'administratifs, le chanceux) et pour ses retours très intéressants. Évelyne Kolb, pour avoir accepté de venir à Grenoble pour participer au jury, alors que mon travail est un peu éloigné du sien. Geneviève Foray et Bernard Yrieix pour avoir, tout au long de cette thèse, suivi les résultats au long cours, et effectué ou dirigé un travail expérimental oh ! combien nécessaire. Enfin, Christophe Martin, David Jauffrès et Rémy Dendievel pour avoir codirigé cette thèse pendant 3 ans.

Je ne peux pas oublier ma famille, dont vous avez ici un échantillon venu tout droit de région parisienne pour me soutenir, m'écouter parler de trucs bizarres, et pour m'aider à cuisiner ; ce pot aurait été plus compliqué à faire sans eux. Plus sérieusement, ils m'ont, tous, même ceux absents aujourd'hui, soutenu pendant les trois longues années qu'a duré cette thèse.

On oublie facilement qu'un tel travail ne peut se faire sans le soutien de toutes les équipes d'aide à la recherche, BIATS ou autre sigle abscons. Je souhaiterais donc remercier en particulier Élisabeth, sans qui nous serions cloués au labo, Yannick et Alain et toute l'équipe informatique, qui m'ont dépanné à moult reprises, et qui ont mis en place, comme dirait Robin, des « serveurs de derrière les fagots », qui m'ont sauvé la mise à plusieurs reprises !

Je voudrais aussi remercier mes amis, mes camarades de sports, et tous ceux qui ont participé à mon équilibre mental et physique. Ils m'ont rappelé chaque semaine qu'un assaut entre gens de bonne compagnie est toujours moins violent qu'une discussion avec des faquins.

Au sein du laboratoire, comment oublier les doctorants ? Merci, pour vos retours, pour votre bonne humeur, pour votre aide, d'avoir été là quand j'en avais besoin, et j'espère que le contraire a aussi été vrai. Je souhaiterais faire un remerciement particulier à l'ex-équipe Thermo (Nadia, Alexis…) et aux numériciens du GPM2 (Fabien, Kaoutar) avec qui j'ai eu la chance de travailler.

À la fin, mais pas le dernier, comme disent les Anglais, je souhaiterais faire un remerciement particulier à Robin, avec qui j'ai travaillé tout particulièrement, et qui m'a soutenu lorsque j'en ai eu besoin.

# Introduction générale

Les silices nanostructurées sont des matériaux granulaires de grande porosité. Leurs excellentes propriétés thermiques en font des matériaux de choix pour les panneaux utilisés pour l'isolation thermique. Cependant, leurs piètres propriétés mécaniques compliquent la fabrication et la pose des panneaux. Les propriétés mécaniques requises pour l'application nécessitent de compacter les silices. Cela dégrade leurs propriétés thermiques, et pousse à choisir des types de silice moins faibles mécaniquement, mais plus chères à produire et plus consommatrices en énergie grise. L'origine des variations de comportement mécanique entre les différentes silices est actuellement mal comprise, même si des pistes sont proposées [2]. L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension des phénomènes régissant les comportements mécanique et thermique des silices nanostructurées, et de proposer des pistes permettant d'optimiser le compromis mécanique – thermique. Ces deux objectifs seront réalisés en s'appuyant sur des simulations numériques.

Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les travaux précédents de la collaboration sur les nanosilices entre le laboratoire MATEIS de Lyon, le laboratoire SIMaP de Grenoble, EDF et Solvay. Ceux-ci ont analysé la structure des silices, révélant une architecture multi échelle, dont les tailles vont de quelques nanomètres à plus d'un micromètre. Ces structures seront détaillées dans la section 3.4. Cette architecture est caractérisée par des échelles de taille très petites, ce qui conduit à la présence de pores de faible dimension, comme montré sur la figure 1. Cette taille de pore, associée à une faible taille des particules, conduit, par l'effet Knudsen, à une conductivité thermique extrêmement basse. Cela sera détaillé dans la partie Thermique. Cette architecture est aussi associée à une très grande porosité, mécaniquement défavorable.

L'effet Knudsen est au cœur des propriétés inhabituelles des silices nanostructurées. Lorsque la taille des pores est de l'ordre de grandeur de leur libre parcours moyen, les particules de gaz au sein du matériau entrent en collision majoritairement avec le matériau plutôt que d'entrer en collision entre elles, comme présenté sur la figure 2. Cela réduit fortement la conductivité due au gaz au sein du matériau. De la même manière, lorsque le libre parcours moyen des phonons est inférieur à la taille de particule, la diffusion au sein du squelette de silice est réduite de plus

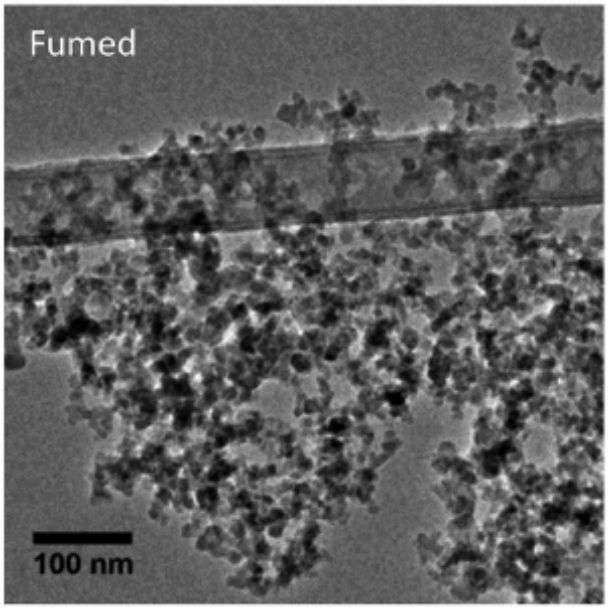



FIG. 1 : Image MET d'une silice nanostructurée à l'échelle de la centaine de nanomètres. Tiré de [4].

d'un ordre de grandeur.

Améliorer le comportement mécanique des silices nanostructurées permettrait soit de moins densifier les silices, améliorant encore leurs propriétés thermiques, soit d'utiliser une voie de synthèse moins consommatrice d'énergie et ainsi plus écologique. D'un point de vue écologique, ces matériaux pourraient faciliter la rénovation thermique, en particulier en ville, et ce bien que le principal frein ne soit pas technique, comme cela sera présenté dans le chapitre 1. Les matériaux isolants à base de silices nanostructurées sont actuellement écologiquement rentables et économiquement pertinents en ville dense, mais disposent d'une marge de progression, en particulier par l'utilisation de silice dont la voie de synthèse est plus économique et écologique. Les couts financiers des matériaux isolants sont comparés sur la figure 4.

Dans cette thèse, nous avons simulé le comportement mécanique et thermique de ces silices. Pour ce faire, il faut en premier lieu générer des objets ayant une architecture semblable à celle observée expérimentalement, ce qui est détaillé dans la partie Génération d'agrégats. Ensuite, nous avons appliqué un modèle mécanique, détaillé dans la partie Modélisation et simulations discrètes du comportement mécanique, puis nous avons cherché à élucider ce qui gouvernait le comportement mécanique. Nous avons pour cela utilisé la DEM (méthode des éléments discrets) pour simuler le comportement mécanique, dans la partie Simulation discrète de la

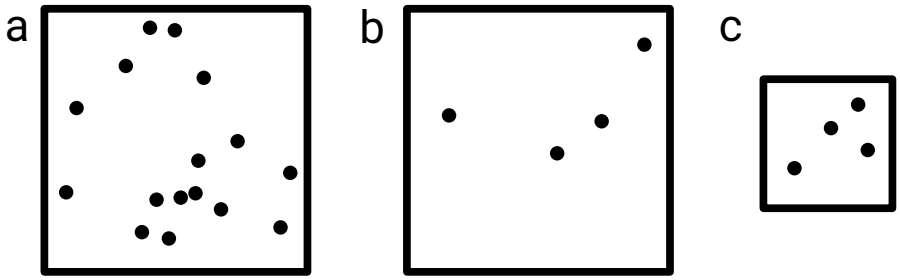



FIG. 2 : Trois situations sans (a) ou avec (b et c) effet Knudsen. En (a), la taille de la boite est grande devant le libre parcours moyen, les collisions entre atomes sont nombreuses. En (b), la pression est réduite, le libre parcours moyen est augmenté, on voit l'apparition d'un effet Knudsen. En (c), la taille de la boite est réduite par rapport à (a), sans changement du libre parcours moyen, d'où un effet Knudsen.

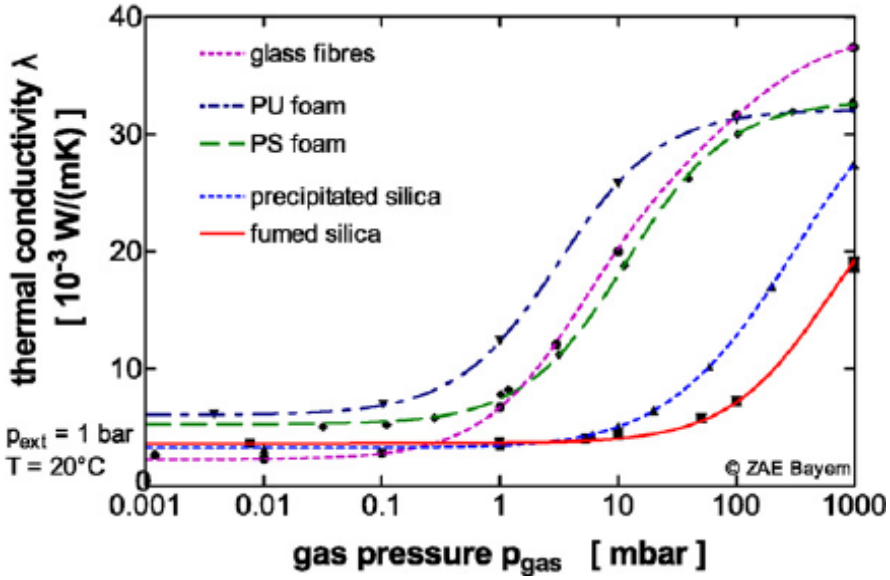



FIG. 3 : Conductivité thermique de différents matériaux (glass fibres : laine de verre, PU foam : mousse de polyuréthane, PS foam : mousse de polystyrène, precipitated silica : silice précipitée, fumed silica : silice pyrogénée) en fonction de la pression. La chute de la conductivité avec la diminution de la pression (et donc avec l'augmentation du libre parcours moyen) est la marque de l'effet Knudsen. Les courbes sont différentes selon le matériau, car ils n'ont pas la même taille de pore. Les silices (précipitée et pyrogénée) sont l'objet d'étude de cette thèse. Graphique tiré de [3].

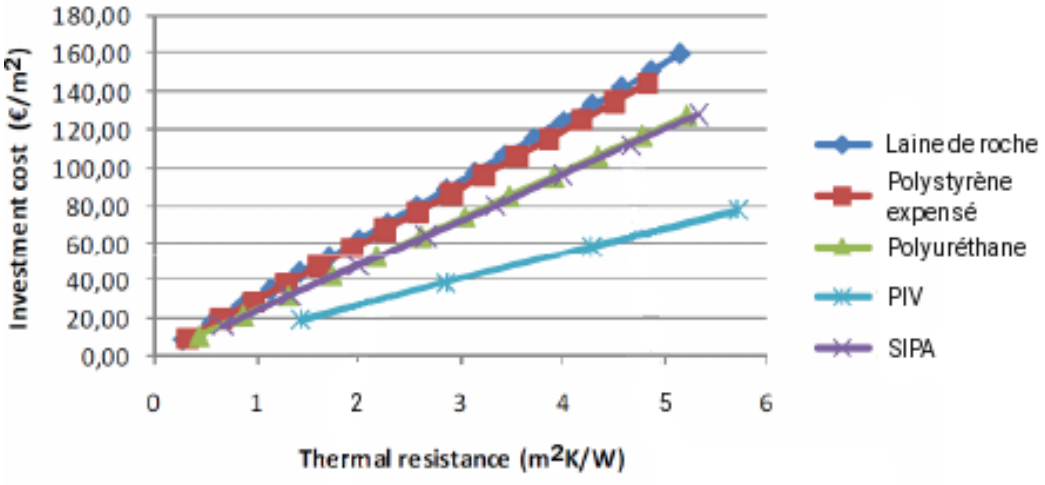



FIG. 4 : Cout de l'isolation par $m^2$ à isoler, en tenant compte de la perte de valeur du logement due à la perte de surface au sol, au prix de 2000 € $m^{-2}$. PIV : panneau isolant sous vide (objet de cette thèse), SIPA : super isolant à température ambiante. Plus le prix au sol est élevé, plus les PIV sont rentables. Tiré de [1].

compaction de nanosilices. Le test de différentes architectures nous a permis de proposer des pistes d'amélioration du comportement mécanique des silices. Enfin, nous avons simulé le comportement thermique des silices dans la partie Thermique.

# Bibliographie


[1] Anouk PERRET. « Méthodologie de caractérisation microstructurale 3D de matériaux poreux structurés pour la thermique ». fr. Thèse de doct. Lyon : INSA, Lyon, mai 2015.

[2] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[3] Mathias Bouquerel et al. « Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—a review ». In : *Energy and Buildings* 54 (2012), p. 320–336.

[4] L. Roiban et al. « Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials ». en. In : *RSC Adv.* 6.13 (2016), p. 10625–10632. doi : 10.1039/C5RA26014K.

# Première partie

# Contexte

# Table of Contents


**1 Parlons écologie** **17**

1.1 Cout énergétique du chauffage et impact environnemental . . . . . 17

1.2 État des lieux . . . . . 18

1.3 Isolation et transfert de chaleur . . . . . 21

**2 Les matériaux isolants** **23**

2.1 Isolants minéraux . . . . . 24

2.1.1 La laine de verre . . . . . 24

2.1.2 La laine de roche . . . . . 24

2.2 Isolants synthétiques . . . . . 25

2.2.1 Le polystyrène extrudé . . . . . 25

2.2.2 Le polyuréthane . . . . . 26

2.3 Isolants naturels . . . . . 26

2.3.1 La laine de bois . . . . . 26

2.3.2 La ouate de cellulose . . . . . 26

2.3.3 Les laines biosourcées (lin, chanvre) . . . . . 26

2.3.4 La paille . . . . . 28

2.3.5 Autres isolants . . . . . 28

2.4 Les matériaux superisolants . . . . . 28

2.4.1 Les matériaux superisolants à pression atmosphérique (SIPA) 31

2.4.2 Les panneaux isolants sous vide (PIV) . . . . . 31

2.4.3 Les superisolants organiques . . . . . 32

2.5 Énergie utilisée sur un cycle de vie : la question de l'énergie grise . 32

**3 Les silices nanostructurées** **35**

3.1 Un effet « nano » . . . . . 36

3.2 Fabrication des silices . . . . . 37

3.2.1 Silices pyrogénées . . . . . 37

3.2.2 Silices précipitées . . . . . 37

3.3 Différentes silices, différents usages . . . . . 37

3.4 Architecture et morphologie des silices . . . . . 42

3.5 Mécanique des silices . . . . . 45

# Introduction

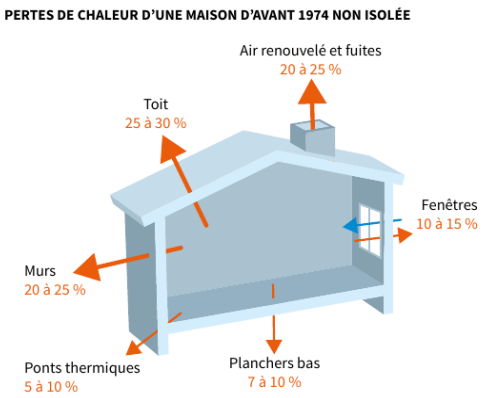
Le but de cette thèse est l'étude des silices nanostructurées, utilisées dans les panneaux isolants sous vide (PIV), avec comme application la rénovation thermique. Dans cette partie, nous allons discuter du contexte associé, à savoir l'isolation, l'écologie (au travers de l'énergie grise) et les silices nanostructurées. L'objectif est de donner une vision d'ensemble de la problématique à partir de la littérature.

Cette partie s'organise ainsi :

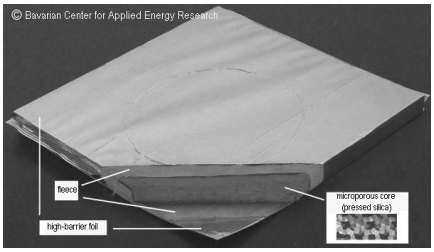
- dans le chapitre 1, nous discuterons de l'impact du chauffage des bâtiments et de l'isolation ; nous réaliserons aussi un état des lieux du parc actuel et des objectifs de rénovation ;
- dans le chapitre 2, nous présenterons les différents matériaux isolants, en particulier les PIV, ainsi que leur utilisation et leurs caractéristiques ;
- enfin, dans le chapitre 3, nous introduirons les silices nanostructurées, leur fabrication, leurs propriétés et leur morphologie.

# Résumé graphique

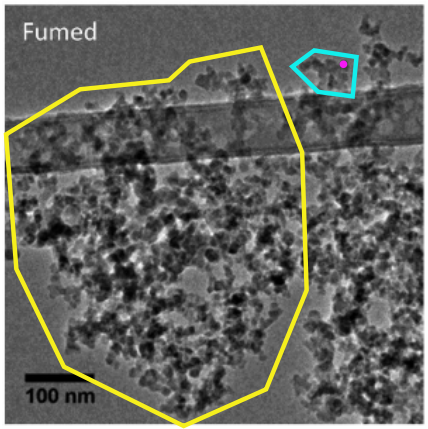
Le chauffage des bâtiments est un gros consommateur d'énergie. La rénovation énergétique, par l'amélioration de l'isolation du parc existant, permettrait de diminuer cette énergie consommée.




Les panneaux isolants sous vide ont d'excellentes propriétés isolantes, ce qui permet une superisolation avec une faible emprise au sol. Ils sont constitués d'un cœur de silice nanostructuré, dont l'étude est l'objet de cette thèse.




Les propriétés morphologiques et mécaniques de silices ont été étudiées dans de précédents travaux. Il s'agit d'un matériau architecturé à l'échelle nanométrique. Différentes silices ont des propriétés mécaniques et des morphologies légèrement différentes. L'un de nos objectifs est de comprendre l'origine de la différence de comportement mécanique.



# Chapitre 1

# Parlons écologie

La visée de cette thèse est l'étude des silices nanostructurées, matériau utilisé dans les panneaux isolants sous vide (PIV). Ces panneaux sont utilisés en particulier pour la rénovation thermique, en limitant les pertes de chaleur d'un bâtiment. Nous allons dans cette partie parler de l'intérêt de ces panneaux, et du contexte dans lequel s'inscrit cette thèse, à savoir la rénovation énergétique du bâtiment par l'isolation, pour réduire la consommation énergétique.

Nous parlerons donc du chauffage et de son cout énergétique, avant de discuter des raisons pour lesquelles nos bâtiments ne sont pas mieux isolés et de l'impact concret de cette thèse sur cette problématique. Pour finir, nous parlerons de l'isolation de façon générale.

## 1.1 Cout énergétique du chauffage et impact environnemental

L'isolation permet de réduire la quantité d'énergie nécessaire au chauffage ou au refroidissement des bâtiments. L'énergie totale consommée en France était en 2015 de 150 millions de tep [52, 53] (tonne équivalent-pétrole ; 1 tep = 42 GJ = 12 MW h). Sur cela, 67 millions de tep (soit 45 %) étaient consommées par les secteurs résidentiels et tertiaires, dont 23 millions de tep pour le chauffage du parc résidentiel [55, 54] et 9 millions de tep pour le chauffage du parc tertiaire [55, 56].

Finalement, le chauffage seul nécessite 20 % de la consommation énergétique française totale et près de la moitié de la consommation énergétique des secteurs résidentiel et tertiaire.

La consommation d'énergie pour le chauffage entraine l'émission de gaz à effet de serre et d'autres nuisances environnementales. Les gaz à effet de serre (principalement le $CO_2$, mais aussi le $CH_4$, l'$H_2O$...) provoquent une augmentation de la température moyenne terrestre [27]. Étant donné la proportion d'énergie utilisée

pour le chauffage, celui-ci a un impact conséquent sur le bilan carbone en France.

En 2012, seuls 0,3 % des logements étaient classés A en consommation énergétique (moins de 50 kWhep/m$^2$/an[1]) ; cela correspond à l'exigence pour les bâtiments neufs de la norme RT-2012. Plus de 60 % des bâtiments étaient alors classés E ou pires [57], soit une consommation énergétique d'au moins 230 kWhep/m$^2$/an. Cette consommation prend en compte à la fois le chauffage du bâtiment, le chauffage de l'eau sanitaire, ainsi que d'autres usages règlementés moins énergivores (ventilation, éclairage...). Même si les nouveaux bâtiments seront, à partir de 2020, passifs (autant d'énergie produite que consommée, ou un maximum de 50 kWhep/m$^2$/an par an, selon ce que définiera la norme RT 2020), le parc actuel doit être rénové pour permettre une réduction de la consommation énergétique.

Il n'est pas possible de corréler facilement cette consommation à un niveau d'émission de gaz à effet de serre, le mode de chauffage (électricité, bois, fioul...) ayant une importance prépondérante. Cependant, tout ce qui est consommé pour le chauffage ne peut être consommé pour autre chose, si bien que même durable, l'énergie utilisée pour le chauffage doit être minimisée. D'autres questions non environnementales existent aussi pour justifier une baisse de la consommation énergétique, en particulier l'indépendance énergétique (la France extrait très peu de gaz, pétrole ou uranium).

La France s'est engagée dans le cadre de la COP21 à réduire les émissions de gaz à effet de serre lié au bâtiment de 54 %. Cela passe par une réduction du cout énergétique du chauffage, et donc la rénovation énergétique de logements anciens [31]. L'association Négawatt [41] estime à près de 800 000 le nombre de logements à rénover chaque année jusqu'en 2050 pour limiter la consommation énergétique du bâtiment dans le but d'une consommation 100 % renouvelable en France en 2050.

## 1.2 État des lieux

Les objectifs de rénovation dans le plan gouvernemental de rénovation du bâtiment de 2013 étaient d'atteindre 500 000 logements rénovés énergétiquement par an en 2017 [13]. Bien qu'il soit difficile de calculer précisément ce chiffre [25], on estime qu'il y a eu, en 2015, 260 000 logements rénovés [48], puis 270 000 en 2016 [49], loin des objectifs de 2013. Ces objectifs (500 000 logements rénovés par an sur 5 ans) ont été repris en 2017 [1].

En région Rhône-Alpes, l'objectif de rénovation est de 85 000 logements par an entre 2010 et 2020 [19] ; moins de 24 000 ont été rénovés en 2013 [9], 65 000 en 2014 [10]. De la même manière qu'à l'échelle nationale, les objectifs ne sont

[1]Kilowatt-heure d'énergie primaire (ep), par opposition à l'énergie finale, directement utilisée.

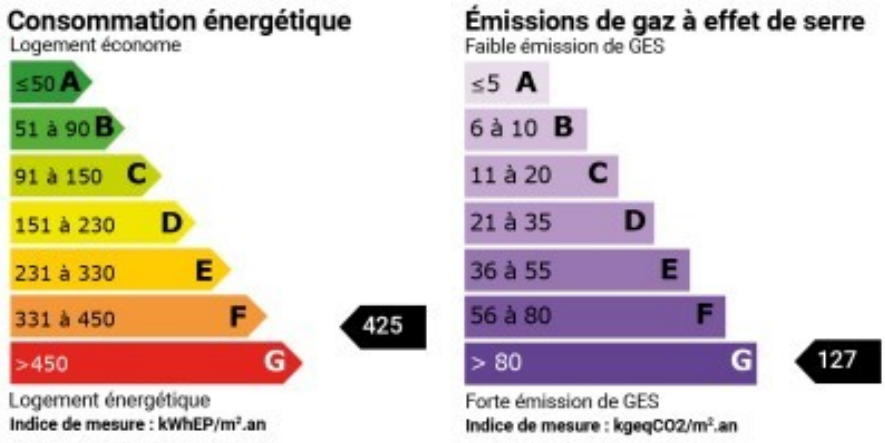



FIG. 1.1 : Diagnostic énergétique d'un logement (celui dans lequel j'habite, en l'occurrence). On peut voir ici celui d'un logement ancien, chauffé au fioul, mal isolé (moins bon que 70 % des logements en termes d'énergie consommée, et moins bon que 85 % des logements en termes de gaz à effet de serre émis). Il fait partie des logements énergivores avec un faible confort thermique, qui nécessite donc d'être rénové.

pas atteints, et le nombre de rénovations est variable d'une année sur l'autre. Dans le détail, en 2015, près de 200 000 actions pour la rénovation énergétique ont été entreprises en Auvergne-Rhône-Alpes, dont 150 000 actions de travaux pour l'isolation, répartis entre les vitres (70 000), les volets (27 000), la toiture (24 000), les portes extérieures (22 000), les murs extérieurs (10 000) et les planchers (3000) [11]. Une action de travaux ne peut cependant pas être systématiquement assimilée à une rénovation énergétique [25].

Il y a ainsi des freins qui limitent la rénovation énergétique des logements. Une étude de l'ARDI (devenue Auvergne Rhône-Alpes Entreprises) [19] pointe les freins suivants :

- la règlementation et la bureaucratie : la règlementation est trop complexe et le système opaque et bureaucratique, en particulier la procédure d'évaluation de la qualité, la norme RT2012 et les aides financières, complexes à obtenir, et basées sur des critères considérés comme opaques ;

- la technique : les matériaux ont été conçus pour du neuf et ne sont pas toujours adaptés à la rénovation ; en particulier, des problèmes d'imperméabilité ont été pointés ;

- le manque de compétences des professionnels (y compris certifiés et formés) : le diagnostic serait mal réalisé ce qui induit une rénovation partielle ;

- des questions de finance : certains travaux ne sont pas achevés (près de 20 %) par manque de moyen, et les ménages sont réticents à s'endetter pour isoler ;

- un manque d'information : les consommateurs ignorent l'existence d'aide financière ainsi que les bénéfices associés à la rénovation énergétique, ce qui limite la demande sur le marché.

Il convient de rajouter l'existence d'autres freins à la rénovation thermique :

- La rénovation ne peut se faire sans travaux, ce qui provoque dérangement et saletés (frein cité par 20 % des personnes interrogées lors d'un sondage ADEME [2]) ;

- Les copropriétés bénéficient peu des avantages financiers, et sont des acteurs très peu présents lors des opérations de rénovation [40], alors qu'elles gèrent les biens et sont responsables de leur rénovation ;

- Les travaux coutent de l'argent au propriétaire du bien, mais font faire des économies aux locataires (des systèmes permettant de faire peser une partie des frais sur le locataire existent, mais restent peu utilisés) [12] ; le logement prend certes de la valeur, mais il s'agit d'un bénéfice à long terme ;

- L'isolation provoque une perte de surface au sol, en particulier avec des isolants peu performants.

Si les freins techniques existent, en particulier pour la rénovation vers un logement à basse consommation (BBC), ils restent des freins secondaires en comparaison des autres : « Excepté quelques-uns des acteurs ayant un profil plus technique, rares sont ceux qui estiment qu'il existe de véritables freins d'ordre technique. Et chacun s'entend pour dire que les principaux freins à la rénovation BBC ne sont pas là. De plus, rappelons que les situations techniques complexes sont plus souvent un frein par les couts qu'elles entrainent que par l'impossibilité à trouver une solution » [22].

Parmi tous ces points, tout travail technique ne peut améliorer que deux d'entre eux : l'adaptation des isolants à la rénovation, et le cout des travaux. Tous les autres freins sont sociaux, politiques, règlementaires...

Il n'existe à priori pas de solution simple pour lever ces freins, mais leur étude et les propositions de mesures concrètes dépendent plus de travaux en sciences humaines que techniques.

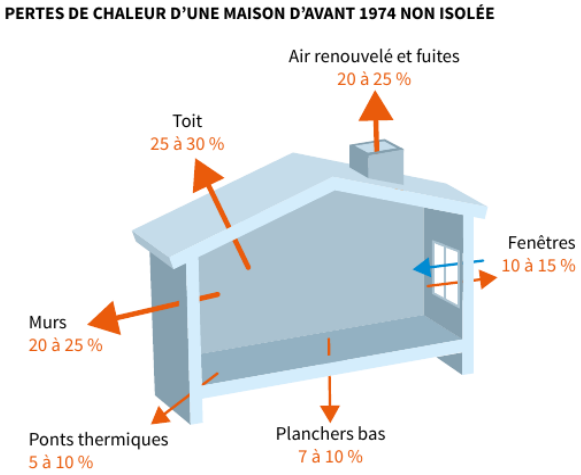



FIG. 1.2 : Pertes de chaleur pour un bâtiment non isolé. Les trois principales voies de pertes de la chaleur sont le toit, les murs et le renouvèlement de l'air ambiant. Une bonne isolation des murs et du toit est donc essentielle pour réduire les pertes énergétiques. Tiré de [3].

## 1.3 Isolation et transfert de chaleur

L'isolation thermique permet de maintenir un écart de température entre l'intérieur et l'extérieur d'un bâtiment en consommant moins d'énergie. Pour isoler un bâtiment, on utilise des matériaux isolants placés sur les murs, le toit et le sol. Ces matériaux, thermiquement isolants, réduisent les transferts d'énergie thermique (et ainsi les pertes dans le cas du chauffage et les gains d'énergie dans le cas de la climatisation), réduisant l'énergie consommée.

L'efficacité de tels matériaux est estimée à l'aide de deux grandeurs. Tout d'abord le coefficient de conductivité thermique $\lambda$, qui mesure la densité de flux de chaleur traversant le matériau par Kelvin de différence entre ses deux faces pour un matériau d'un mètre d'épaisseur (en $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$). Cette grandeur mesure les propriétés du matériau lui-même indépendamment de son épaisseur. L'autre grandeur d'intérêt est $R_T$, la résistance thermique, qui mesure l'inverse de la densité de flux de chaleur traversant un panneau par Kelvin de différence ($R_T$ est donc en $\mathrm{m^2K/W}$). Il s'agit donc d'une mesure permettant de comparer l'isolation effective d'un produit fini, et d'estimer les pertes thermiques, là où la conductivité thermique permet de comparer les matériaux.

En considérant, comme sur la figure 1.3, une densité de flux de chaleur $\varphi$ à

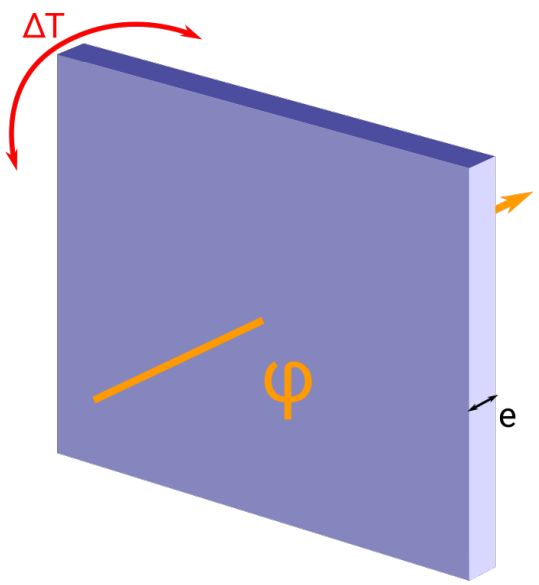



FIG. 1.3 : Densité de flux de chaleur $\varphi$ entre les deux faces d'un panneau d'épaisseur $e$ et de conductivité thermique $\lambda$, dû à un écart de température $\Delta$T.

travers un panneau d'épaisseur $e$, on peut calculer $\lambda$ et $R_T$ ainsi :

$$\lambda = \frac{\varphi e}{\Delta T} \tag{1.1}$$

$$R_T = \frac{\Delta T}{\varphi} \tag{1.2}$$

Ces deux grandeurs sont donc reliées par l'équation

$$R_T = \frac{e}{\lambda} \tag{1.3}$$

ou $e$ est l'épaisseur de l'isolant.

L'isolation thermique des bâtiments neufs est imposée par les normes RT (pour « Règlementaiton thermique »), avec une première version en 1974, régulièrement mise à jour depuis [15, 24]. La version actuelle est la norme RT-2012 [47, 51] et bientôt RT-2020 [14]. Ainsi, le niveau d'isolation $R_T$ de chaque paroi est imposé par cette norme. Il faut typiquement un $R_T$ de $8\,\mathrm{m^2K/W}$ pour les combles et $4\,\mathrm{m^2K/W}$ pour les murs extérieurs (mais cela varie selon la zone géographique). Afin de respecter ce niveau d'isolation, il faut utiliser une épaisseur $e$ plus ou moins grande de matériau isolant selon la conductivité thermique $\lambda$. Les matériaux utilisés, leur conductivité thermique, et l'épaisseur nécessaire pour atteindre la résistance thermique imposée seront détaillés dans le chapitre 2.

# Chapitre 2

# Les matériaux isolants

De nombreux matériaux isolants sont disponibles sur le marché, permettant un choix fait en termes de compromis prix / efficacité / écologie. Un matériau efficace nécessitera une moindre épaisseur, mais coutera souvent plus cher. Les matériaux ayant le moins d'impact sur l'environnement sont plus couteux, moins efficaces, ou inadaptés à la rénovation. Afin de distinguer les matériaux écologiques des autres, nous utiliserons comme critère principal l'énergie grise. Comme le but de l'isolation est de réduire la consommation énergétique utilisée pour le chauffage, elle ne doit pas, pour être efficace, provoquer une hausse de la consommation énergétique par ailleurs. Cela inclut l'énergie nécessaire pour fabriquer l'isolant. C'est cette énergie qui est appelée « énergie grise ». Nous allons dans cette partie lister les différents isolants, tant ceux existants sur le marché que ceux encore au stade d'étude, ainsi que leurs caractéristiques principales.

De nombreuses sources grand public donnent les ordres de grandeur de prix, conductivité thermique, ainsi que les différents atouts et usages des matériaux. Afin de limiter les biais, nous avons croisé les sources suivantes :

- L'ADEME de la région Centre, agence gouvernementale française [17] ;
- Le hors-série « Guide pratique de la rénovation écologique » [20], de *La Maison écologique*, qui a un biais en faveur des matériaux naturels ;
- Le site `toutsurlisolation.com` [34], édité par le groupe ISOVER (appartenant à Saint-Gobain), qui vend des isolants, en particulier minéraux et artificiels, et a donc un intérêt financier en faveur de ces matériaux ;
- Le site `conseils-thermiques.org` [50], une association écologique, qui est en faveur des matériaux naturels ;
- Le site *info-energie* de Franche-Comté, affilié à l'ADEME Franche-Comté, propose un document de l'ADEME et la région Alsace [23].

FIG. 2.1 : De la laine de verre en panneau. Tiré de [34].

Lorsque certaines données sont contradictoires selon les sources, ou proviennent d'une seule source, cela sera précisé explicitement. En l'absence de précision, les sources sont multiples et concordantes.

Concernant les parts de marché, les chiffres ne se recoupent pas d'une source à l'autre. Les matériaux les plus utilisés sont la laine de verre suivie de la laine de roche (ils représentent ensemble nettement plus de la moitié du marché), mais la répartition du reste du marché dépend fortement des dates et des sources.

Les prix et les quantités d'énergie grise seront systématiquement donnés pour une résistance thermique $R_T$ de $5\,\mathrm{m^2\,K\,W^{-1}}$.

## 2.1 Isolants minéraux

### 2.1.1 La laine de verre

La laine de verre est faite de fibre de verre, souvent recyclée, dans laquelle de l'air est emprisonné. Elle a une conductivité thermique plutôt faible, de l'ordre de $35\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ et est très peu couteuse, avec un prix au mètre carré de $10\,€\,\mathrm{m^{-2}}$. Son énergie grise est de $50\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$.

Elle a l'avantage d'être multiusage (mur, toit, *etc.*, aussi bien à la construction qu'en rénovation), imputrescible et résistante au feu. Cependant, elle est sujette au tassement (y compris, avec l'âge, sous son propre poids) et irritante. De plus, si elle est souvent produite à partir de matériaux recyclés, elle est elle-même difficilement recyclable.

### 2.1.2 La laine de roche

La laine de roche est produite à partir d'une roche volcanique, le basalte. Elle a des propriétés semblables à la laine de verre, avec une conductivité thermique

FIG. 2.2 : Du polystyrène extrudé, sous sa forme usuelle. Tiré de [34].

de l'ordre de $35\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$, un faible prix, autour de 10 à $15\,€\,\mathrm{m^{-2}}$. Son énergie grise varie de $30\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ [50] à $180\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ [20] selon les sources.

Disponible sous forme de panneaux, elle a une meilleure tenue mécanique que la laine de verre et est facilement recyclable. Comme la laine de verre, elle est multiusage, imputrescible, résistante au feu, mais irritante, et sujette au tassement avec l'âge.

## 2.2 Isolants synthétiques

### 2.2.1 Le polystyrène extrudé

Le polystyrène extrudé (ou XPS) est une mousse solide fabriquée à partir d'hydrocarbure. Sa conductivité thermique varie de $30\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ à $35\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ selon le mode de fabrication. Il est peu couteux, autour de $15\,€\,\mathrm{m^{-2}}$. Son énergie grise est de $150\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$.

Le polystyrène est léger, résistant à la compression et peu cher. Il est cependant difficilement recyclable, émet des fumées toxiques en cas d'incendie, n'a pas de capacité de respiration, ce qui limite son usage en bâti ancien et est issu de ressources non renouvelables. De plus, sa très grande énergie grise limite son intérêt écologique.

### 2.2.2 Le polyuréthane

Le polyuréthane est une mousse artificielle. Il a une faible conductivité thermique, de l'ordre de $25\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ et est plutôt couteux, avec un prix au mètre carré de $40\,€\,\mathrm{m^{-2}}$. Son énergie grise est de $150\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$.

Le polyuréthane est efficace thermiquement, ce qui permet des épaisseurs plus faibles qu'avec les autres isolants standards. Il est particulièrement adapté aux murs extérieurs. Cependant, il n'est pas issu de ressources renouvelables, son énergie grise est très grande, et son prix est plus élevé que les autres isolants standards. Il n'est de plus pas recyclable.

## 2.3 Isolants naturels

### 2.3.1 La laine de bois

Élaborée sous forme de panneaux, la laine de bois est constituée de bois issu des déchets des scieries. Sa conductivité thermique est plutôt élevée, de l'ordre de $45\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$. Son cout varie fortement selon les sources, de $15\,€\,\mathrm{m^{-2}}$ [50] à plus de $40\,€\,\mathrm{m^{-2}}$ [20]. Son énergie grise est autour de $40\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ (mais les émissions de gaz à effet de serre associées à sa production sont beaucoup plus faibles que celles des matériaux non naturels).

La laine de bois est recyclable, renouvelable, avec une bonne isolation phonique. Cependant, son isolation thermique reste passable, et son prix potentiellement élevé. Il doit être ignifugé et éviter l'eau.

### 2.3.2 La ouate de cellulose

La ouate de cellulose est constituée de papier recyclé. Sa conductivité thermique est comprise entre $35\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ et $40\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$. Son cout, en vrac, est de $10\,€\,\mathrm{m^{-2}}$. Son énergie grise est de $40\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$.

La ouate de cellulose est renouvelable, avec une isolation thermique certes passable, mais pour un cout restreint. Son recyclage n'est pas particulièrement aisé (à cause des encres), il doit être ignifugé et est sensible à l'eau. Il est adapté aux combles et au toit, mais moins aux murs. Il s'agit du meilleur rapport entre prix et énergie grise actuel.

### 2.3.3 Les laines biosourcées (lin, chanvre)

Les laines biosourcées sont constituées de fibres végétales (lin ou chanvre). Leur conductivité thermique est de $40\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$, et leur cout de $25\,€\,\mathrm{m^{-2}}$ à $40\,€\,\mathrm{m^{-2}}$ selon le mode de conditionnement. Leur énergie grise est de $15\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ [50] à

FIG. 2.3 : De la ouate de cellulose. Tiré de [50].

FIG. 2.4 : Panneau de laine de chanvre. Tiré de [50].

$50\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ [20] selon les sources. Dans tous les cas, l'impact climatique est réduit par la réduction des émissions associées (stockage de carbone).

Les laines biosourcées sont renouvelables, plutôt chères pour une isolation passable. Elles résistent bien à l'humidité, aux champignons..., sont ininflammables (en particulier pour le chanvre) et recyclables (variable selon conditionnement, en particulier pour le chanvre). Elles sont multiusages avec un impact environnemental faible, au prix d'un cout élevé.

### 2.3.4 La paille

La paille est constituée... de paille. Sa conductivité thermique est élevée, à $50\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$. Son cout est très faible, compensé par un cout d'utilisation plus élevé compliquant l'estimation. Son énergie grise est de $15\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$.

La paille est renouvelable, recyclable, avec une très forte disponibilité, mais a des performances énergétiques moindres que celle des autres isolants. Ce matériau n'est pas utilisable en rénovation, mais peut être utilisé comme matériau de construction. Le mur et l'isolant ne faisant qu'un, l'épaisseur des murs est réduite, ce qui compense en partie sa trop grande conductivité thermique. La paille peut donc être utilisée, à condition que la construction ait été pensée en amont pour l'utiliser. Son impact environnemental est particulièrement faible.

### 2.3.5 Autres isolants

D'autres isolants naturels existent, comme le liège, la laine de mouton, les plumes de canard, les fibres de coco..., mais ils allient un cout élevé (égale ou supérieur à $40\,€\,\mathrm{m^{-2}}$), des performances thermiques modestes et des contraintes particulières (faible disponibilité du liège, faible inertie thermique de la laine, intérêt écologique de la fibre de coco limité...).

## 2.4 Les matériaux superisolants

On définit un matériau comme superisolant si $\lambda < 25\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$. Ces performances sont obtenues par effet Knudsen (pores nanométriques ou mise sous vide). Les matériaux superisolants ont une conductivité thermique très faible, si bien qu'il ne faut qu'une faible épaisseur pour obtenir une bonne isolation, ce qui les rend intéressants pour la rénovation thermique. Cependant, ils sont chers, et avec une énergie grise élevée.

FIG. 2.5 : Conductivité thermique, cout et énergie grise de quelques matériaux d'après [20] (tableau tronqué). Les valeurs d'énergie grise et de cout sont basées sur une $R_T$ de $5\,\mathrm{m^2\,K\,W^{-1}}$.

| | Isolant | conductivité thermique en W/m.K (λ) | densité en kg/m³ (ρ) | capacité thermique en J/kg.K (Cp) | résistance à la diffusion de vapeur d'eau (μ) | énergie grise en kWh/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Matériaux Biosourcés | ouate de cellulose | 0,037 - 0,042 | 30 -70 | 2000 | 2 | 1-2 |
| | fibres de bois denses | 0,038 - 0,049 | 110-240 | 2000-2100 | 3-5 | 1-3 |
| | laines biosourcées | 0,032 - 0,047 | 20-80 | 1350-1800 | 1-3 | 5-10 |
| | béton de chanvre | 0,06-0,15 | 200-800 | 1350-1800 | 5-8 | 1,8 |
| | botte de paille | 0,052-0,080 | 80-120 | 1550 | 1-2 | 0,1 |
| | liège expansé | 0,037-0,044 | 65-180 | 1600-1900 | 5-30 | 2-7 |
| Matériaux Minéraux | laines minérales nues | 0,030-0,045 | 10-150 | 800-1000 | 1-2 | 7-10 |
| | verre cellulaire panneau | 0,041 | 115 | 1000 | infini | 2-5 |
| | verre cellulaire granulat | 0,075-0,12 | 170-250 | 1000 | 4 | 2-5 |
| | perlite-vermiculite-argile expansée | 0,05-0,12 | 90-700 | 900-1000 | 3-5 | NC |
| Matériaux Synthétiques | polystyrène expansé | 0,032-0,038 | 10-30 | 1200-1400 | 20-100 | 30-35 |
| | polystyrène extrudé | 0,028-0,040 | 15-30 | 1000 | 80-200 | 30-85 |
| | polyuréthane | 0,022-0,028 | 30-40 | 1000 | 80-200 | 25-35 |

FIG. 2.6 : Conductivité thermique et énergie grise de quelques matériaux d'après [23]. Les valeurs d'énergie grise sont en fonction de la masse, il faut donc considérer la masse volumique et la conductivité thermique pour les comparer.

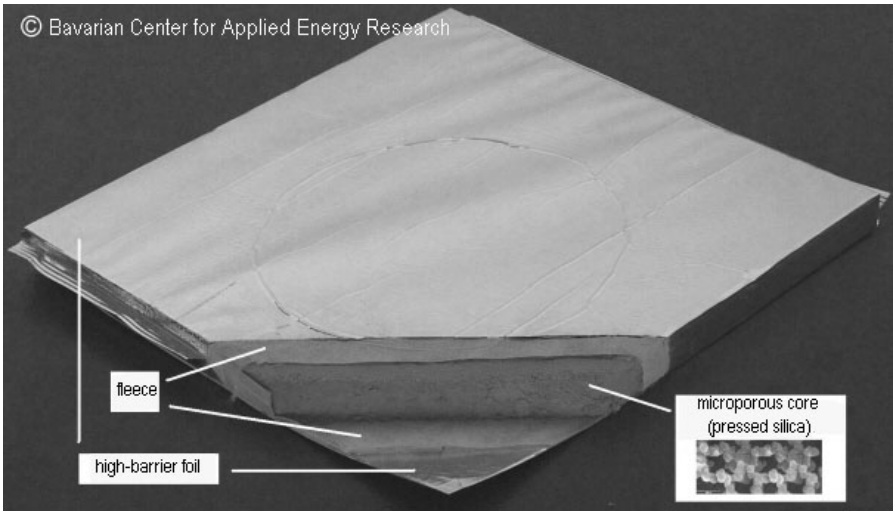



FIG. 2.7 : Panneau isolant sous vide. Source : Bavarian center for Apllied Energy Research.

### 2.4.1 Les matériaux superisolants à pression atmosphérique (SIPA)

Les SIPA sont constitués d'aérogels de silice, de très faible densité, avec des pores de très petites tailles (quelques nanomètres), généralement associés à un liant, un opacifiant et à des fibres. Leur conductivité thermique peut descendre jusqu'à $15\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [32]. Ils sont bien adaptés à la rénovation énergétique, mais leur cout est élevé. Ils sont disponibles sous forme de grains, de matelas ou de panneaux, ce qui facilite leur mise en place.

### 2.4.2 Les panneaux isolants sous vide (PIV)

Les PIV possèdent un cœur constitué de silices nanostructurées de faible densité (porosité d'au moins 80 %), mis sous vide, entouré d'une feuille métallique assurant l'étanchéité. Leur conductivité thermique est extrêmement faible, allant de $5\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ lors de la pose et $7\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ en fin de vie [33], soit bien mieux que tous les isolants présentés jusqu'ici. Leur prix est supérieur à $50\,€\,\mathrm{m^{-2}}$ [21]. Leur énergie grise est de l'ordre de $110\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$, avec de fortes variations possibles [36]. Bien que sous vide, leur durée de vie estimée est supérieure à 25 ans [33].

Ils sont bien adaptés à la rénovation thermique, permettant de réaliser celle-ci avec une faible perte de surface au sol, au prix d'un cout élevé, d'une énergie grise importante, et de contraintes associées importantes. En particulier, les panneaux, sous vide, ne doivent pas être percés, ce qui complique les travaux de pose [21]. Leur prix élevé est compensé par leur faible épaisseur, permettant d'éviter une

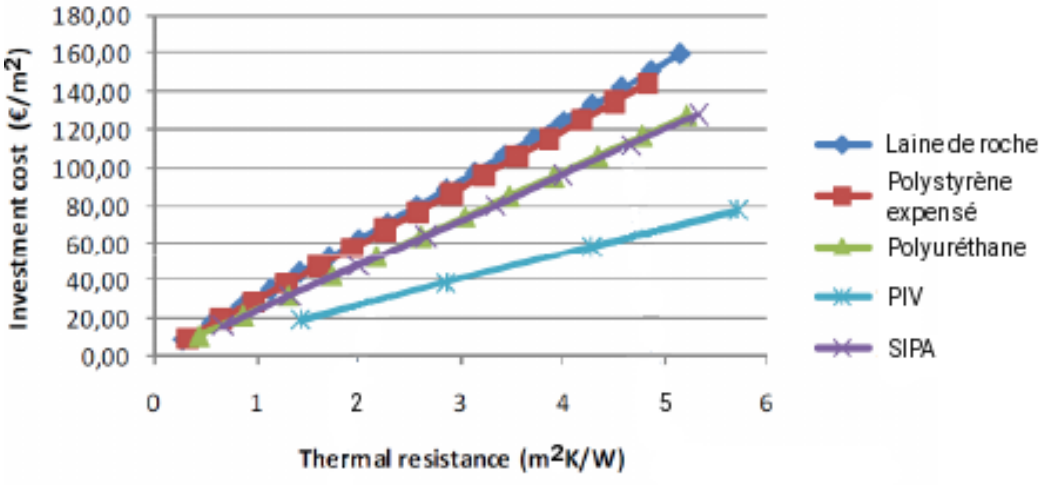



FIG. 2.8 : Cout de l'isolation par $m^2$ à isoler, en tenant compte de la perte de valeur du logement due à la perte de surface au sol, au prix de 2000 € $m^{-2}$. Les matériaux comparés sont MW : laine de roche, EPS : polystyrène expansé, PUR : polyuréthane, VIP : panneau isolant sous vide (objet de cette thèse), SIPA : super isolant à température ambiante. Plus le prix au sol est élevé, plus les PIV sont rentables. Tiré de [4].

perte de surface au sol (et donc une perte de valeur du logement), comme montré sur la figure 2.8.

### 2.4.3 Les superisolants organiques

Des superisolants organiques, à base de cellulose, existent, bien qu'ils ne soient pas encore sur le marché [42]. Ils pourraient permettre de fabriquer des superisolants (PIV ou SIPA) avec une faible énergie grise avec pour matériau de base une ressource abondante et renouvelable.

## 2.5 Énergie utilisée sur un cycle de vie : la question de l'énergie grise

Nous allons dans cette partie nous intéresser de plus près à l'impact écologique des PIV, au travers de l'énergie grise et de l'impact climatique. Nous comparerons l'énergie totale utilisée (chauffage sur une durée de vie du matériau et énergie grise) pour les bâtiments peu isolés et pour ceux bien isolés, avec des PIV ou des matériaux standards.

L'énergie grise d'un PIV de conductivité thermique $\lambda = 7\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ et d'épaisseur 25 mm est de 40 à $170\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ selon les PIV et les auteurs [36, page 10]. Cela correspond à une résistance thermique $R_T = \frac{e}{\lambda} = 5\,\mathrm{m^2K/W}$, où $e$ est l'épaisseur de l'isolant. La même source nous indique qu'il faut entre 55 et $110\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ pour une isolation identique à l'aide de panneaux de laine de verre. D'autres sources [45, 35] donnent une énergie grise des PIV de l'ordre de deux fois plus que celle de la laine de verre, avec $100\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ pour la laine de verre et $210\,\mathrm{kW\,h\,m^{-2}}$ pour les PIV pour une $R_T$ de $5\,\mathrm{m^2K/W}$.

Cependant, la connaissance de l'énergie elle-même n'est pas suffisante pour estimer l'impact environnemental. L'étude de Karami [37] estime aussi la quantité de gaz à effet de serre, en équivalent $CO_2$, émis par le PIV tout au long de sa vie. Ses conclusions sont qu'une bonne isolation à l'aide de PIV permet de diminuer l'impact climatique par rapport à une isolation classique, mais conserve un impact supérieur à celui d'une bonne isolation à l'aide de matériaux standards. De plus, l'énergie consommée est plus grande avec les PIV que dans les autres cas ; seule la nature décarbonée de l'énergie utilisée lors de la fabrication des PIV permet une réduction sous condition de l'impact climatique. Ainsi, les PIV seraient écologiquement rentables à condition que les seules alternatives soient la rénovation énergétique à l'aide de PIV ou pas de rénovation (donc dans les cas où la rénovation énergétique à l'aide de matériaux standards n'est pas possible, typiquement parce qu'elle impliquerait une perte en surface habitable trop importante).

L'étude étant suédoise, il conviendrait de s'assurer qu'elle est transposable tant sur le passage de l'énergie consommée à l'impact climatique que sur les gains d'énergie dus à l'isolation. Les résultats principaux de l'étude sont présentés sur la figure 2.9.

L'énergie grise des PIV est globalement plus grande que celle des isolants standards, avec de fortes variations selon le PIV. Les PIV ne semblent, dans l'état actuel des choses, être un atout pour l'écologie qu'à la condition de permettre une isolation qui aurait été impossible avec d'autres isolants (surface au sol perdue trop importante...). Il conviendrait, pour faciliter la rénovation énergétique sans souffrir de ces limitations, de diminuer fortement l'énergie grise des PIV, par exemple en utilisant une voie de synthèse moins énergivore. De manière générale, les isolants usuels ont été optimisés tandis que les PIV, moins utilisés, possèdent encore une marge de progression pour diminuer leur énergie grise et leur cout (plus faible densité) ou pour augmenter leur efficacité.

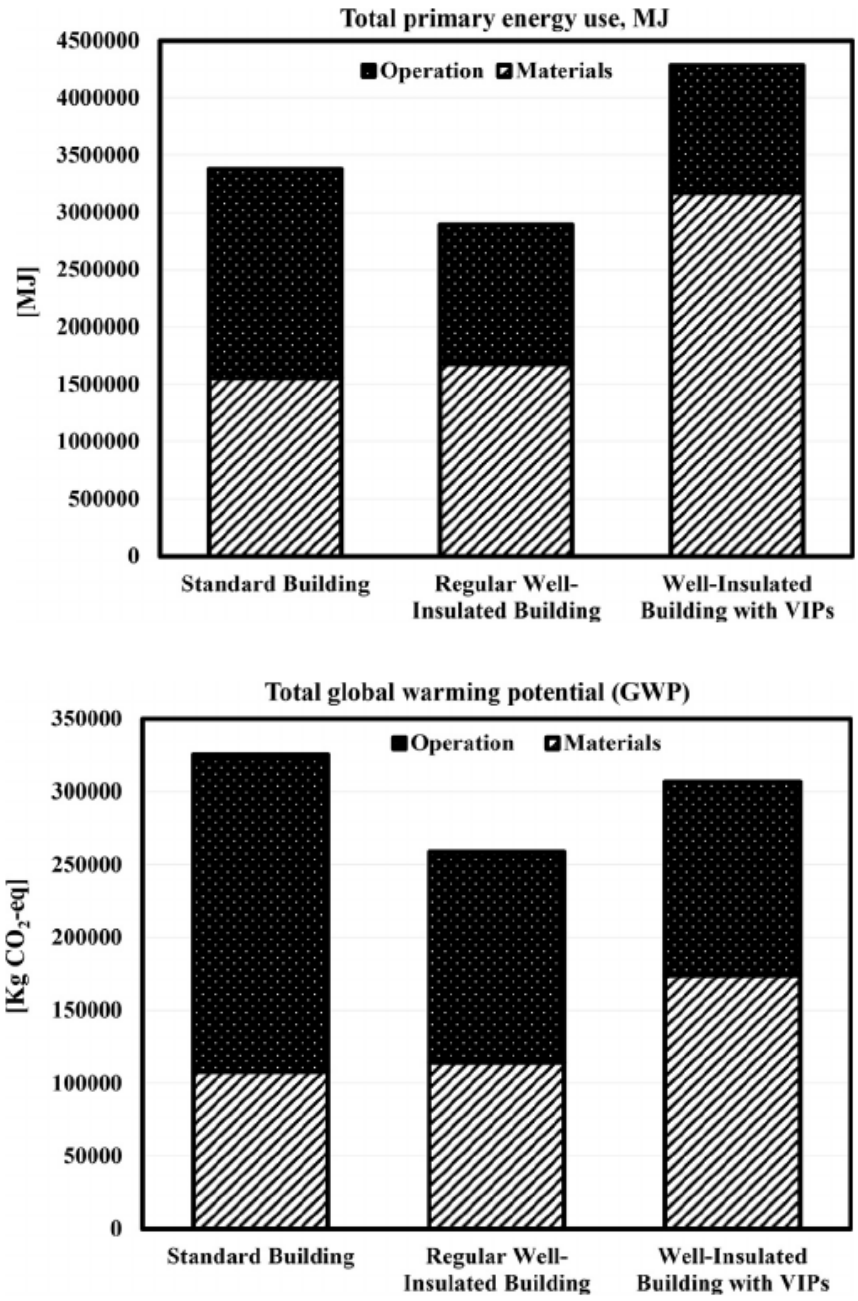



FIG. 2.9 : Énergie utilisée pour le chauffage d'un logement (dont énergie grise) pour trois configurations (haut). L'usage de PIV est plus couteux en énergie. Gaz à effet de serre émis par le chauffage et la production d'isolant pour trois configurations (bas). L'usage des PIV pour une bonne isolation permet de réduire l'impact climatique par rapport à une isolation standard, mais a un impact supérieur à celui d'une bonne isolation avec des matériaux isolants standards. Dans les deux dernières configurations, l'isolation est la même. Tiré de [37].

# Chapitre 3

# Les silices nanostructurées

De manière générale, les silices étudiées sont constituées de dioxyde de silicium amorphe $SiO_2$, associées à des molécules d'eau. Ces molécules s'organisent sous la forme de tétraèdres de $SiO_4$, présentées sur la figure 3.1. Derrière ce cas générique, de nombreuses organisations sont possibles, dues à l'existence de nombreuses voies de synthèse. Il existe trois sortes de silices nanostructurées : les aérogels de silice, les silices pyrogénées et les silices précipitées [46].

Ces silices ont été étudiées par le groupe de recherche sur les nanosilices. M. Boucquerel [6] a étudié en 2012 les panneaux de PIV à l'échelle macroscopique. L. Dewolf [38] a réalisé en 2013 des essais mécaniques sur des pastilles de silice pyrogénées et précipitées. Elle a aussi étudié au MET les silices à l'échelle sub micrométrique. A. Perret [4] a réalisé en 2015 sur des composites à base d'aérogels de silices des expériences de porosimétrie, des images MET et aux rayons X, ainsi que des essais mécaniques en flexion et des analyses thermiques. L. Roiban et G. Foray [43] ont poussé en 2015 plus loin l'étude MET en s'intéressant aux trois types de silice et en mesurant entre autres la taille des pores à l'échelle de la centaine de nanomètres. W. Gonçalves [30, 29, 28] a étudié, en 2016 et 2017, les aérogels de silices à l'aide de simulation de dynamique moléculaire. En particulier, le comportement mécanique, la morphologie de l'aérogel de silice et son énergie de surface ont été étudiés. B. Benane [5] a étudié en 2018 les silices nanostructurées précipitée et pyrogénée. Ces études sont aussi bien des études mécaniques (compression œdométrique) que structurelles (SAXS, porosimétrie). Elle a aussi travaillé sur l'influence du vieillissement des silices sur leurs propriétés mécaniques et structurelles. B. Chal est actuellement en thèse et étudie le vieillissement des silices.

Nous ne traiterons par la suite que des silices dites précipitées et pyrogénées. Nous allons maintenant décrire les procédés de fabrication et les propriétés de ces silices [5]. Nous nous focaliserons en particulier sur la silice K200, une silice pyrogénée et la silice T365, une silice précipitée. Ces silices ont été caractérisées

FIG. 3.1 : Tétraèdre de $SiO_4$. Tiré de [28].

en détail dans la thèse de B. Benane.

## 3.1 Un effet « nano »

La taille ne suffit pas à définir un nanoobjet, sans quoi des objets usuels et ne présentant pas de propriété particulière, comme les micelles, seraient des nanoobjets. Dubois et Rousseau [18] proposent de ne considérer comme « nano » que les objets qui se voient dotés de nouvelles propriétés lorsqu'ils sont de taille nanométrique. Autrement dit lorsque les lois macroscopiques ne sont plus applicables, et qu'il convient d'en trouver d'autres. Citons notamment la particule d'or, dont la couleur change à l'échelle nanométrique [16].

Avec une telle définition, le travail présenté ici porte sur des matériaux nanostructurés. En effet, si le comportement mécanique s'explique en partie par la faible densité [39] et les effets adhésifs, ces derniers deviennent non négligeables seulement à l'échelle nanométrique. Ces effets adhésifs sont un élément important de la tenue mécanique des matériaux à ces échelles, comme nous le montrerons dans cette thèse. Concernant la thermique, on observe des effets nanométriques ; l'effet Knudsen, et tous les effets liés au rapport entre la taille des structures et le libre parcours moyen sont inexistants à l'échelle macroscopique et ont une grande importance à l'échelle nanométrique. En effet, la taille de pore n'a pas d'effet sur la conductivité thermique à pression ambiante pour les tailles de pore macroscopiques, mais a un effet dominant lorsque celle-ci passe sous 1 µm, marque d'un effet « nano ».

Concernant les risques toxicologiques spécifiques des silices nanostructurées, on

se reportera au rapport de l'agence française de sécurité sanitaire et de l'environnement et du travail (AFSSET) [26], qui préconise notamment le port d'équipement de protection et des valeurs limites d'exposition.

## 3.2 Fabrication des silices

### 3.2.1 Silices pyrogénées

Les silices pyrogénées sont obtenues par voie gazeuse. La réaction se déroule à haute température, entre 1000 °C et 1200 °C [58]. Le processus est détaillé sur la figure 3.2. Les particules croissent puis coalescent pour former des structures d'ordres supérieurs. Leur masse volumique est très faible, de l'ordre de 2 % de celle de la silice cristalline.

La formation des particules depuis le gaz se fait au plus proche de la flamme, et l'agrégation a lieu plus loin, là où les températures sont plus faibles.

### 3.2.2 Silices précipitées

Les silices précipitées sont obtenues par voie humide, avec la dissolution dans un acide de silicates solubles [44]. Après filtration, on obtient un gâteau qui sera séché puis mis en forme. On obtient des silices très poreuses (même ordre de grandeur que pour les silices pyrogénées), avec des particules faiblement agrégées les unes aux autres. Ces silices sont aussi beaucoup plus hydrophiles que les silices pyrogénées.

## 3.3 Différentes silices, différents usages

Ces silices présentent certaines caractéristiques communes, comme une très faible densité et d'excellentes propriétés thermiques. Les propriétés thermiques des silices précipitées sont un peu moins bonnes que celle des silices pyrogénées à pression ambiante, mais elles se recoupent à 1 % de la pression atmosphérique. Celles-ci sont présentées sur la figure 3.3. Les propriétés thermiques des silices dépendent de la densité à laquelle les poudres sont compactées, comme présenté sur la figure 3.4. Le but est de compacter les silices le moins possible, car une densité plus grande dégrade les propriétés thermiques [8].

Cependant, une densité moindre est associée à des propriétés mécaniques moins bonnes. La figure 3.5 donne la résistance à la compression en fonction de la densité pour les deux silices. Les silices pyrogénées ont une résistance à la compression à $150\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$ identique à celle des silices précipitées à plus de $200\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. Les silices pyrogénées ont donc de meilleures propriétés mécaniques, même si elles restent

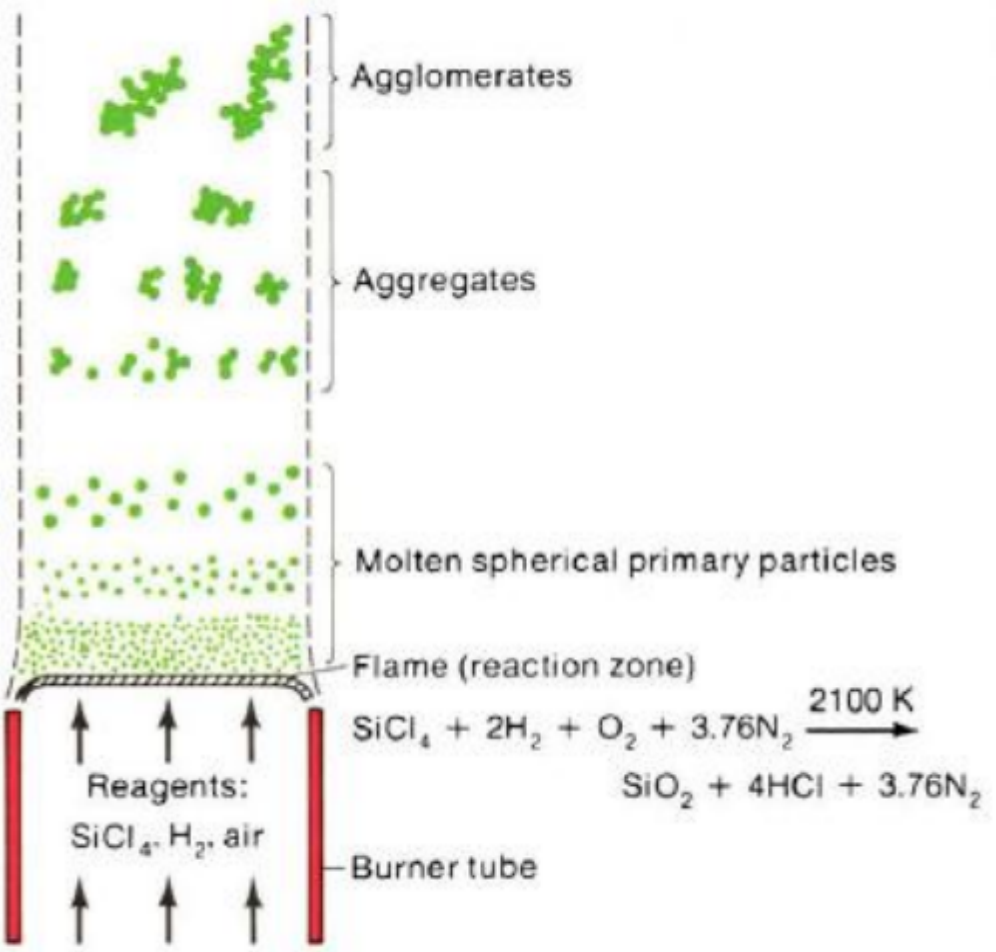



FIG. 3.2 : Résumé du processus de synthèse des silices pyrogénées. Des particules élémentaires se forment près de la flamme et coalescent. En s'éloignant et en refroidissant, les agrégats floculent et forment des agglomérats. Tiré de [58].

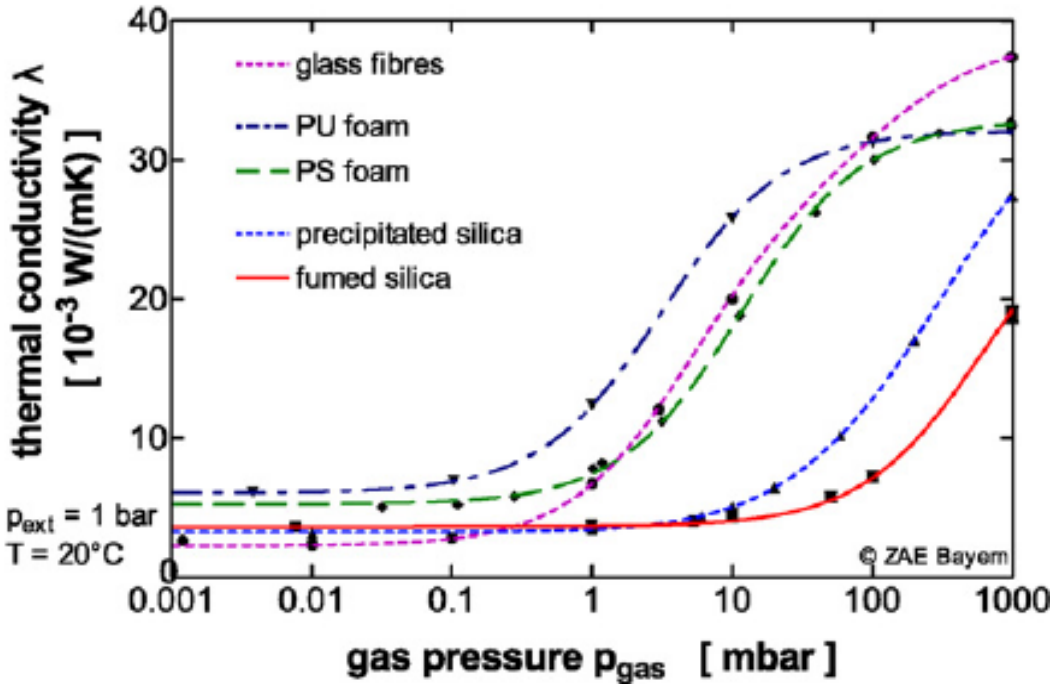



FIG. 3.3 : Conductivité thermique de différents matériaux (glass fibres : laine de verre, PU foam : mousse de polyuréthane, PS foam : mousse de polystyrène, precipitated silica : silice précipitée, fumed silica : silice pyrogénée) en fonction de la pression. Les silices précipitées (*precipitated silica*) et pyrogénées (*fumed silica*) ont de meilleures propriétés thermiques. Graphique tiré de [7].

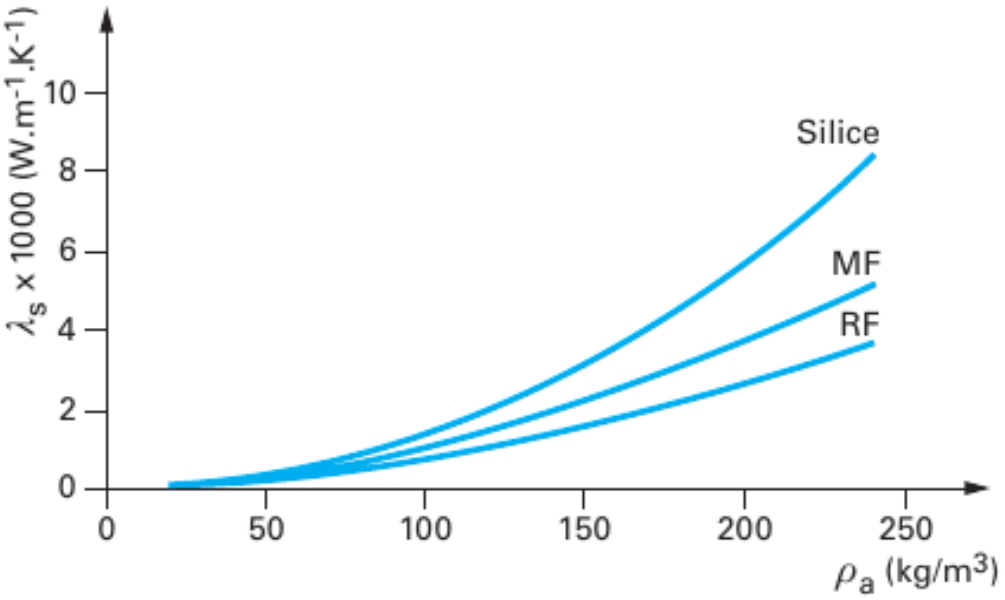



FIG. 3.4 : Conductivité thermique solide d'aérogels de silice ou d'aérogels organiques (MF, RF) en fonction de la densité. Réduire la densité réduit la conductivité solide. Elle augmente aussi la conductivité gazeuse, mais sous vide, celle-ci reste négligeable par effet Knudsen. Tiré de [39].

| | Dimension fractale | Rayon de giration | Rayon de particule | Surface spécifique |
|---|---|---|---|---|
| K200 | 2,0 | 64 nm | 7 nm | 200 $m^2\,g^{-1}$ |
| T365 | $> 2{,}4$ | 35 nm | 13 nm | 160 $m^2\,g^{-1}$ |

TAB. 3.1 : Propriétés morphologiques des silices K200 et T365 étudiées par B. Benane [5].

globalement mauvaises. Cependant, les silices précipitées sont bien moins chères que les silices pyrogénées.

En 2014, 2,1 Mt de silice précipitée ont été produites dans le monde (notamment destinés à l'industrie pneumatique), contre 600 000 t pour tous les autres types de silices synthétiques réunis (incluant les silices pyrogénées et les aérogels) [46]. Lorsque le comportement mécanique est important, on privilégiera ces dernières, mais dans tous les autres cas, les silices précipitées sont à préférer. D'autres facteurs différencient ces silices, notamment leur hydrophilie.

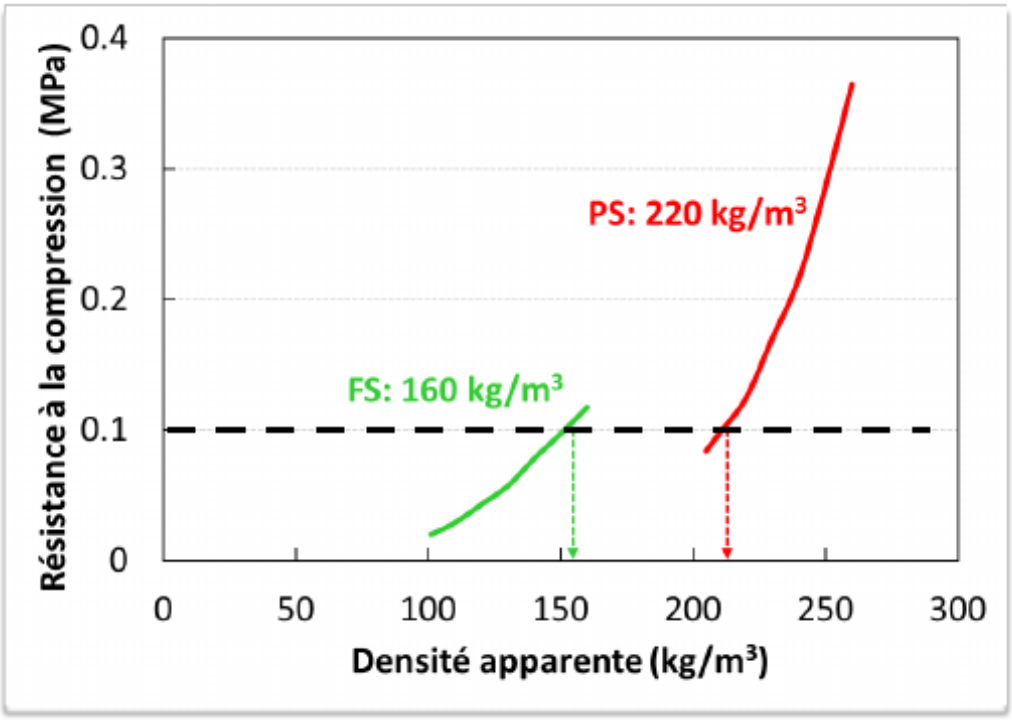



FIG. 3.5 : Résistance à la compression en fonction de la densité pour les deux silices étudiées. Les silices précipitées ($PS$) nécessitent une plus grande densité que les silices pyrogénées ($FS$) pour atteindre les mêmes propriétés mécaniques. Tiré de [5, page 18].

| | Densité maximale | Densité après décharge | Contrainte à rupture |
|---|---|---|---|
| K200 | 13 % | 11 % | 0,27 MPa |
| T365 | 17,5 % | 15 % | 0,02 MPa |

| | Module œdométrique (isocontrainte) | Module œdométrique (isodensité) |
|---|---|---|
| K200 | 22 MPa | 10 MPa |
| T365 | 19 MPa | 4 MPa |

Tab. 3.2 : Propriétés mécaniques des silices K200 et T365 étudiées par B. Benane [5]. L'isocontrainte est réalisée à 1,2 MPa, et l'isodensité à 11 % pour la K200 et à 10 % pour la T365.

## 3.4 Architecture et morphologie des silices

Les silices nanostructurées sont des matériaux multi échelles nano architecturés. L'échelle la plus grande est le grain de poudre, dont la taille est entre 1 et 10 µm [5, page 56]. Ces grains sont constitués d'agglomérats, d'une taille d'environ 450 nm [5, page 99]. Ces agglomérats sont eux-mêmes des structures poreuses, constitués d'agrégats dont la taille varie de 30 nm pour les silices T365 à 65 nm pour les silices K200 [5, page 100]. Enfin, ces agrégats sont constitués de particules primaires, dont le rayon est d'une dizaine de nanomètres (un peu plus pour la T365, un peu moins pour la K200). Plus l'échelle est petite, plus il est compliqué de casser l'objet : un agrégat est moins facilement sécable qu'un agglomérat ou qu'un grain [29]. La figure 3.6 présente des images obtenues par microscopie en transmission (MET) de différents agglomérats pour différentes silices et la figure 3.7 résume les différentes échelles.

Au-delà de la seule question de la taille, on peut analyser la morphologie des silices. Pour ce faire, on utilise typiquement la surface spécifique, qui modifie la réactivité des silices, ainsi que sa capacité à adsorber l'eau, le rayon de giration, qui est une mesure de taille de l'agrégat, et la dimension fractale, grandeur comprise entre 1 et 3 caractérisant la dimensionnalité de l'objet ; une dimension fractale de 1 étant une barre (une dimension), une dimension fractale de 2 un plan (deux dimensions) et une dimension fractale de 3 une sphère (trois dimensions). La fractalité sera abordée en détail dans le chapitre 5. Les agrégats de silices ont une dimension fractale de 1,8 à 2 pour les silices pyrogénées et une dimension fractale nettement supérieure à 2 pour les silices précipitées [5, page 41]. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.1.

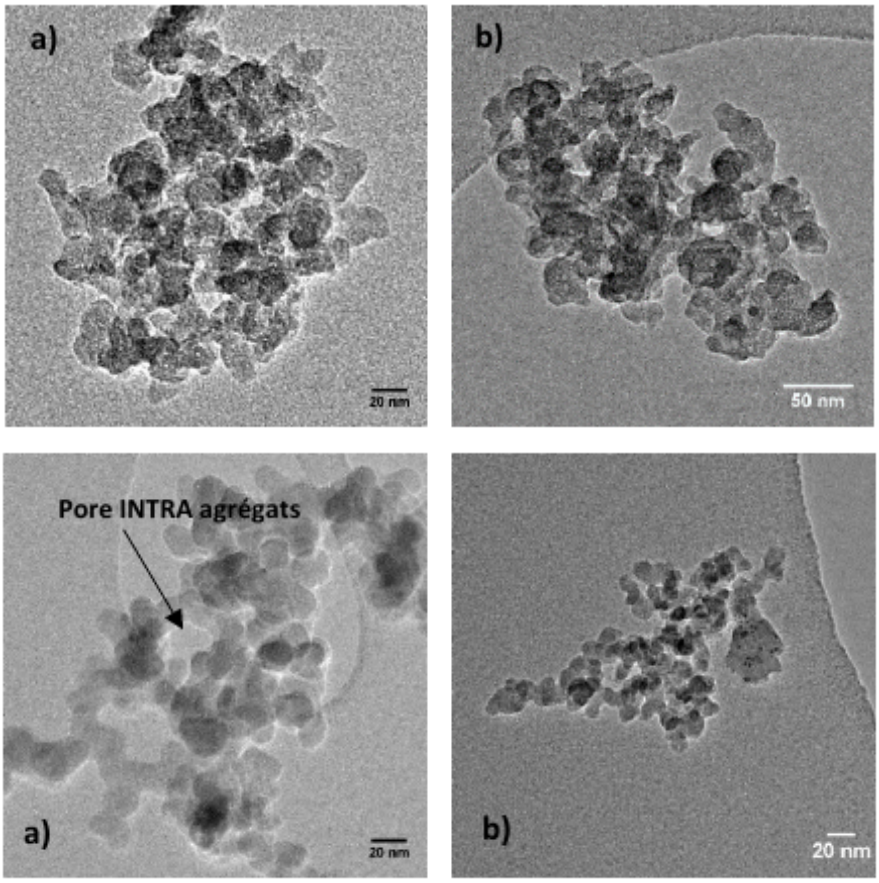



FIG. 3.6 : Images MET de silices à l'échelle nanométrique. En haut, des images de la silice T365 ; on retrouve un agglomérat constitué de plusieurs agrégats. En bas, des images de la silice K200, avec là encore un agglomérat constitué de plusieurs agrégats non distinguables. Tiré de [5, page 88, 89].

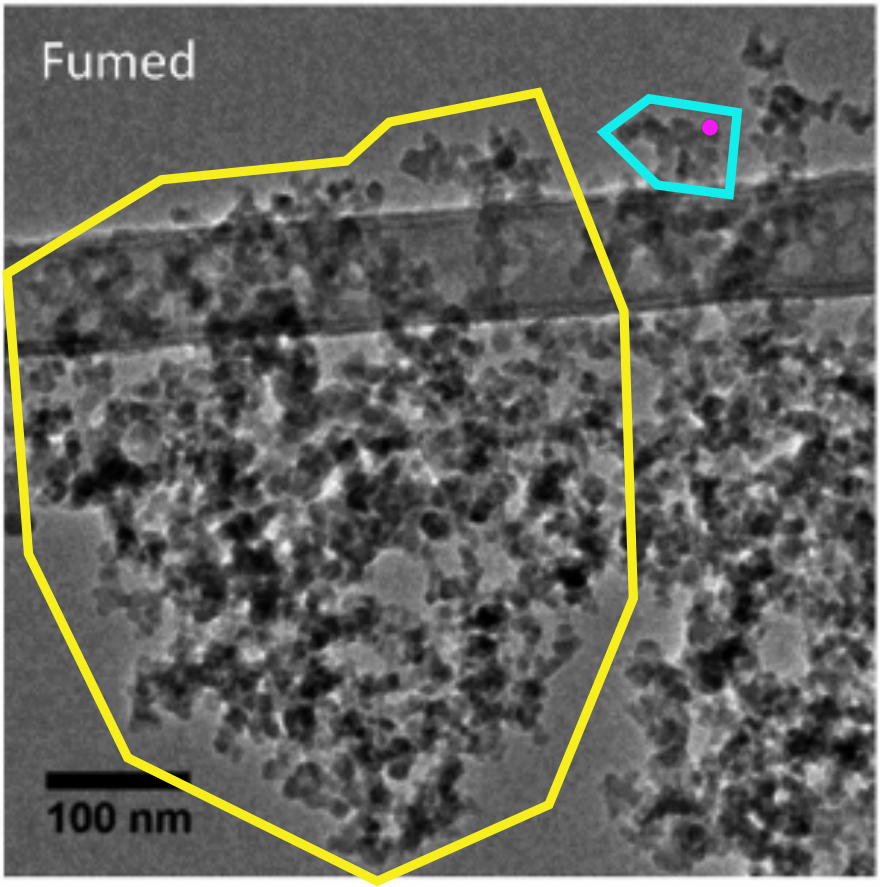



FIG. 3.7 : Image MET d'un ensemble d'agglomérats. Bien qu'on ne puisse pas précisément distinguer les différentes structures, on retrouve les échelles typiques. En jaune, quelques centaines de nanomètres, un agglomérat. En cyan, quelques dizaines de nanomètres, un agrégat. En violet, une particule de quelques nanomètres. Tiré de [43] (modifié).

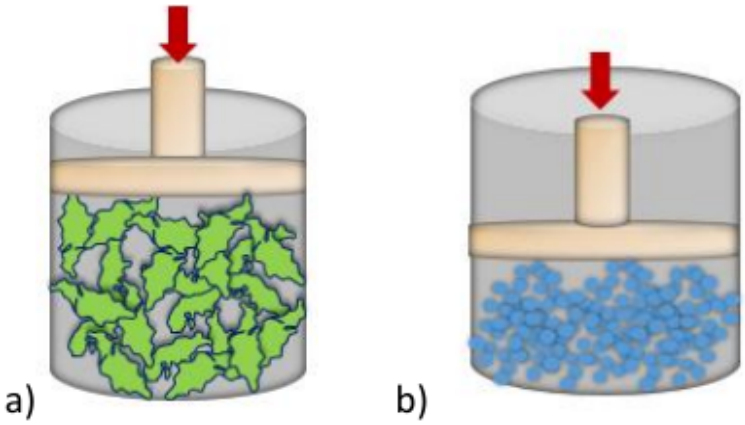



Fig. 3.8 : Schématisation des hauteurs des poudres de silice pyrogénée K200 (a) et précipitée T365 (b) en compression œdométrique. Tiré de [5].

## 3.5 Mécanique des silices

Le comportement en compaction et en rupture des silices K200 et T365 a été étudié par B. Benane [5]. En compression, elle a étudié la densité de compaction nécessaire pour atteindre une contrainte en compaction de 1,2 MPa, nécessaire pour former les panneaux. Celle-ci est supérieure pour la silice T365 (17,5 %) par rapport à la silice K200 (13 %). À l'aide de la pente à la décharge, elle a pu calculer le module œdométrique à isocontrainte, puis à isodensité (à 10 % pour la silice T365 et 11 % pour la silice K200). Celui-ci est de l'ordre de 20 MPa pour une contrainte de 1,2 MPa, et entre 4 et 10 MPa à isodensité. Les silices vieillies ou stockées dans des enceintes humides ont besoin d'être plus compactées pour atteindre la même résistance en compaction (elles sont faciles à compacter). L'hypothèse de B. Benane est que les silices vieillies ont plus d'eau physiosorbée, ce qui écrante les forces de Van der Waals au profit des forces capillaires. Elle a aussi réalisé des essais de rupture, et en a déduit une résistance en traction. Cette dernière est de 0,27 MPa pour la silice K200 et de 0,02 MPa pour la silice T365. Ces résultats sont donnés dans le tableau 3.2.

B. Benane émet l'hypothèse que les différences de propriétés mécaniques proviennent de réarrangements différents des agrégats et agglomérats selon les silices, dus à une forme différente, comme présenté sur la figure 3.8. Cette différence de forme est connue par la différence de dimension fractale.

# Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté le contexte entourant la thèse. Celle-ci traite d'objets nanostructurés, à savoir des silices, ayant la spécificité d'être multi échelles. Les échelles caractéristiques sont la particule primaire, de quelques nanomètres, l'agrégat, de quelques dizaines de nanomètres, l'agglomérat, de quelques centaines de nanomètres, et les grains de poudre, à partir du micromètre. Cette topologie est identique pour tous les types de silices étudiées (pyrogénée et précipitée), mais leurs propriétés morphologiques diffèrent. Les trois propriétés sur lesquelles nous nous concentrerons, à savoir le rayon de particule, le rayon de giration de l'agrégat et la dimension fractale de l'agrégat et l'agglomérat, diffèrent entre les deux silices. Nous allons par la suite reproduire puis étudier les effets de ces morphologies.

Nous avons listé les principaux isolants du marché, leurs propriétés, leurs usages, avec un accent mis sur leur nature plus ou moins écologique (et par là leur impact réel sur le réchauffement climatique). De manière générale, la laine de verre offre un excellent compromis prix / efficacité / écologie, tandis que les matériaux biosourcés sont plus chers, moins efficaces et pratiques, mais écologiquement préférables. Les matériaux synthétiques sont globalement plus efficaces au prix d'un cout plus élevé et d'économies énergétiques moindres en tenant compte de tout le cycle de vie. Les PIV sont quant à eux très chers, thermiquement imbattables, mais écologiquement nettement moins bons que la laine de verre. Leur usage est actuellement pertinent lorsque les autres matériaux ne peuvent pas être utilisés, typiquement lorsque la surface au sol perdue est considérée comme trop importante.

Le but de l'isolation restant l'économie d'énergie et de gaz à effet de serre, ce qui, étant donné l'état des lieux pointé, nécessitera un effort financier et une volonté politique importante. Le but de cette thèse est de mieux comprendre le comportement des silices nanostructurées, afin de permettre de diminuer leur cout et de permettre des voies de synthèse moins énergivores. Ainsi, nous espérons faciliter la rénovation énergétique, en particulier en zone urbaine.

# Bibliographie


[1] Actu-environnement. *Plan gouvernemental de rénovation énergétique : les principales mesures*. https://www.actu-environnement.com/ae/news/hulot-mezard-plan-renovation-energetique-passoires-2022-30128.php4. Nov. 2017.

[2] ADEME. *campagne 2015 OPEN Observatoire Permanent de l'amélioration ENergétique du logement*. https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/open_2015_8679.pdf. 2015.

[3] ADEME. *Le guide pratique « Isoler sa maison »*. https://www.ademe.fr/particuliers-eco-citoyens/habitation/renover/isolation/isolation-toit-murs-planchers. Mar. 2018.

[4] Anouk PERRET. « Méthodologie de caractérisation microstructurale 3D de matériaux poreux structurés pour la thermique ». fr. Thèse de doct. Lyon : INSA, Lyon, mai 2015.

[5] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[6] Mathias Bouquerel. « Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2012.

[7] Mathias Bouquerel et al. « Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—a review ». In : *Energy and Buildings* 54 (2012), p. 320–336.

[8] Roland Caps et al. « Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders : properties and applications ». In : *High Temperatures High Pressures* 33.2 (2001), p. 151–156.

[9] CERA. *Chiffres clés 2014*. http://www.cellule-eco-rhone-alpes.asso.fr/download/Chiffres_cles/CC_2014.pdf. Rapp. tech. 2014.

[10] CERA. *Chiffres clés 2015*. http://www.cellule-eco-rhone-alpes.asso.fr/download/Chiffres_cles/CC_2015.pdf. Rapp. tech. 2015.

[11] CERC. *TRANSITION ÉNERGÉTIQUE EN AUVERGNE - RHÔNE-ALPES L'actualité trimestrielle du développement durable sur les marchés du bâtiment*. Rapp. tech. CERC, août 2017. DOI : http://www.cellule-eco-rhone-alpes.asso.fr/.

[12] Thomas LIVERZAY - Agence Parisienne du Climat Olivier TEISSIER - Efficacity/CSTB Giovanna TOGO - Efficacity. *RENOVATION EN COPROPRIETE ANALYSES DES BLOCAGES ET LEVIERS QUELLES STRATEGIES POUR UNE MASSIFICATION ?* http://www.apc-paris.com/sites/www.apc-paris.com/files/file_fields/2016/10/04/etudeeconomiquerenovationcoproprietes-efficacityapc-031016.pdf. Sept. 2016.

[13] Ministère de la Cohésion des territoires. *Le plan de rénovation énergétique de l'habitat*. http://www.cohesion-territoires.gouv.fr/le-plan-de-renovation-energetique-de-l-habitat. Nov. 2016.

[14] L'énergie tout compris. *Tout savoir sur la réglementation thermique 2020*. https://www.lenergietoutcompris.fr/actualites-et-informations/politique-energetique/tout-savoir-sur-la-reglementation-thermique-2020-48152.

[15] Direction générale de l'Urbanisme de l'Habitat et de la Construction. *RÉGLEMENTATION THERMIQUE 2005, DES BÂTIMENTS CONFORTABLES ET PERFORMANTS*. Rapp. tech. Direction générale de l'Urbanisme de l'Habitat et de la Construction, 2005.

[16] Olivier Pluchery et Hynd Remita. Delphine Schaming. « La ruée vers le nano-or ». In : *Pour la Science* 444 (oct. 2014).

[17] ADEME & région centre & département du Loiret & infoenergie. *Guide isolation thermique*. http://www.centre.ademe.fr/sites/default/files/files/Médiathèque/Publications/guide-isolation-thermique.pdf.

[18] Julie Dubois et François Rousseau. *Fascinantes nanotechnologies*. Sous la dir. de Presses des MINES. 978-2-911256-08-0. Presses des Mines, 2009.

[19] Claire EA. *Les freins à la rénovation énergétique des bâtiments*. Rapp. tech. ARDI Rhône-Alpes, juil. 2015.

[20] La Maison écologique. *Guide pratique de la rénovation écologique*. Rapp. tech. La Maison écologique, 2016.

[21] EDF. *Le panneau isolant sous vide (PIV)*. https://travaux.edf.fr/isolation-et-ventilation/les-techniques-et-materiaux-de-l-isolation/le-panneau-isolant-sous-vide-piv. Fév. 2016.

[22] Effinergie. *Mission d'appui pour la rénovation énergétique des bâtiment.* https://www.effinergie.org/web/images/attach/base_doc/1785/mission-dappui-pour-la-renovation-energetique-des-batiments.pdf. Mar. 2013.

[23] energivie.info. *GUIDE DES MATÉRIAUX ISOLANTS pour une isolation efficace et durable.* http://www.info-energie-fc.org/models/gallerymedia/assets/2//2a5aab03f6135_energivie-guide-isolants-bd-6.pdf.

[24] FFB. *RT 2005, l' essentiel en 8 points.* Rapp. tech. FFB, 2007.

[25] Direction régionale et interdépartementale de l'Équipement et de l'Aménagement d'Ile de France. *TRANSITION ÉNERGÉTIQUE DANS LE BÂTIMENT Indicateurs de la rénovation énergétique du logement.* http://www.driea.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/fiche2_indicateurs_de_la_renovation_energetique_du_logement_dec-2017.pdf. Déc. 2017.

[26] Eric Gaffet. *Les nanomatériaux : sécurité au travail.* Rapp. tech. AGENCE FRANCAISE DE SECURITE SANITAIRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU TRAVAIL, juil. 2008.

[27] GIEC. *Rapport d'évaluation.* https://www.ipcc.ch/home_languages_main_french.shtml. 2016.

[28] William Gonçalves. « Étude des propriétés mécaniques des aérogels de silice : modélisation en dynamique moléculaire ». Thèse de doct. Université de Lyon, 2016.

[29] William Gonçalves et al. « Elasticity and strength of silica aerogels : a Molecular Dynamics study on large volumes ». In : *Acta Mat* (2017).

[30] W. Gonçalves et al. « Molecular dynamics simulations of amorphous silica surface properties with truncated Coulomb interactions ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 447 (2016), p. 1–8.

[31] Le Porte-parole du gourvernement. *Spécial COP 21 - Les engagements nationaux de la France.* https://www.gouvernement.fr/special-cop-21-les-engagements-nationaux-de-la-france-3390. Nov. 2015.

[32] Isolproducts. *Aérogels en matelas / panneaux / bandes / 2D.* https://www.isolproducts.com/gamme-produits/spaceloft-matelas-lambda-0-015-w-m-k/.

[33] Isolproducts. *VIP & VISE - Panneaux sous vide.* https://www.isolproducts.com/gamme-produits/vacupor-vip-lambda-0-0066-w-m-k/. 2013.

[34] ISOVER. *Tout sur l'isolation.* https://www.toutsurlisolation.com/.

[35] PÄR JOHANSSON. *Vacuum Insulation Panels in Buildings*. Rapp. tech. CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2012.

[36] Pär Johansson. « Building Retrofit using Vacuum Insulation Panels : Hygrothermal Performance and Durability ». Thèse de doct. CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2014.

[37] Peyman Karami, Nadia Al-Ayish et Kjartan Gudmundsson. « A comparative study of the environmental impact of Swedish residential buildings with vacuum insulation panels ». In : *Energy and Buildings* 109 (2015), p. 183–194.

[38] Laetitia Dewolf. *Mécanique des lits de silice granulaire compactés Pour une application dans les Panneaux Isolants sous Vide*. fr. Mém.de mast. EDF R&D Euelles, 77818 Moret-sur-Loing Cedex, Avenue des Renardières : EDF Recherche et Développement, sept. 2013.

[39] Laurent Kocon et Jean Phalippou. « Aérogels, aspect matériaux ». fr. In : *TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR* (avr. 2005).

[40] Frederic Verdavaine pour Les échos. *Rénovation énergétique : impliquons les copropriétés !* https://www.lesechos.fr/idees-debats/cercle/0301128407518-renovation-energetique-impliquons-les-coproprietes-2144036.php. Jan. 2018.

[41] NégaWatt. *Dossier de synthèse Scénario négaWatt 2017 - 2050*. https://negawatt.org/IMG/pdf/synthese_scenario-negawatt_2017-2050.pdf. Jan. 2017.

[42] Arnaud Rigacci. « Cellulosic aerogels for energy applications ». In : *2008 Fall National ACS Meeting*. 2008.

[43] L. Roiban et al. « Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials ». en. In : *RSC Adv.* 6.13 (2016), p. 10625–10632. doi : 10.1039/C5RA26014K.

[44] Françoise Rouquerol et al. « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux ». In : *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2.P1050 (2003), p1050–1.

[45] Uwe Schonhardt et al. « Auftraggeber ». In : (2003).

[46] Société Chimique de France. *SILICIUM - SILICE*. 2015.

[47] Ministère de la transition écologique et solidaire. *Textes de références, RT 2012*. https://www.rt-batiment.fr/batiments-neufs/reglementation-thermique-2012/textes-de-references.html. 2012.

[48] Ministère de la cohésion des TERRITOIRES. *Bilan 2015 des logements aidés*. http://www.cohesion-territoires.gouv.fr/publication/bilan-des-logements-aides-2015_6371. Jan. 2016.

[49] Ministère de la cohésion des TERRITOIRES. *Bilan 2016 des logements aidés*. http://www.financement-logement-social.logement.gouv.fr/IMG/pdf/bilan_des_logements_aides_2016_cle714de8.pdf. Jan. 2017.

[50] Conseils THERMIQUES. *Comparatif des matériaux isolants*. https://conseils-thermiques.org/contenu/comparatif_isolants.php. Avr. 2012.

[51] TOUTSURLISOLATION. *RT 2012 : les points clés à retenir*. http://www.toutsurlisolation.com/Isolation-thermique/Reglementation-thermique/RT-Grenelle-Environnement-2012-ou-RT-2012/RT-2012-les-points-cles-a-retenir. 2013.

[52] Ministère de la TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE. *Consommation finale d'énergie*. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Themes/Energies_et_climat/Consommations_par_secteur/Tous_secteurs/2015-consommation-finale-energie.xls. 2015.

[53] Ministère de la TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE. *Consommation finale d'énergie*. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/energie-climat/r/consommations-secteur-tous-secteurs.html?tx_ttnews[tt_news]=21060&cHash=4168b27f68d9955400f2c25b0419095f. 2017.

[54] Ministère de la TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE. *Consommation finale d'énergie résidentiel*. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Themes/Energies_et_climat/Consommations_par_secteur/Residentiel-tertiaire/consommations-energie-residentiel-2016.xls. 2016.

[55] Ministère de la TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE. *Consommation finale d'énergie résidentiel et tertiaire*. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/energie-climat/r/consommations-secteur-residentiel-tertiaire.html?tx_ttnews[tt_news]=21063&cHash=9f0e986e0a2dd7b05e0cfb6e782ac795. 2017.

[56] Ministère de la TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE. *Consommation finale d'énergie tertiaire*. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Themes/Energies_et_climat/Consommations_par_secteur/Residentiel-tertiaire/consommation-energie-tertiaire-usage-2016.xls. 2016.

[57] Ministère de la Transition écologique et solidaire. *Logements en France métropolitaine en 2012*. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publications/p/2099/1041/logements-france-metropolitaine-2012-plus-moitie-residences.html. Juil. 2014.

[58] GD Ulrich. « Flame synthesis of fine particles ». In : *Chem. Eng. News* 62 (1984), p. 22–29.

# Deuxième partie

# Génération d'agrégats

# Table of Contents


**4 Préface** **59**

4.1 Physique ou non physique . . . . . 59

4.2 Réaliste versus réel : une mimique plus qu'une représentation fidèle 60

4.3 Objectifs et contraintes . . . . . 61

**5 Paramètres structuraux** **62**

5.1 Rayon de particule . . . . . 62

5.2 Densité et porosité . . . . . 62

5.3 Surface spécifique . . . . . 64

5.4 Le rayon de giration . . . . . 64

5.5 Les dimensions fractales . . . . . 65

5.5.1 Définition . . . . . 65

5.5.2 Calculs . . . . . 66

5.5.3 Interprétation . . . . . 67

**6 Modèles de la littérature** **68**

6.1 Modèles standards . . . . . 68

6.1.1 Les modèles *monomère-cluster* . . . . . 68

6.1.2 Les modèles *cluster-cluster* . . . . . 70

6.2 Méthodes complémentaires . . . . . 72

6.2.1 Augmenter le rayon . . . . . 72

6.2.2 Déflexion des bras ballants . . . . . 72

6.3 Modèles à dimension fractale variable . . . . . 73
6.3.1 Un modèle d'agrégation par paire . . . . . 73
6.3.2 Un modèle de remplissage par Voronoi . . . . . 73
6.3.3 Poisoned Eden . . . . . 74
6.3.4 Fractalité à la carte . . . . . 74

**7 Le modèle d'Eden poreux** **78**
7.1 Description du modèle . . . . . 78
7.2 Résultats génériques . . . . . 79
7.3 Paramètres structuraux . . . . . 82
7.3.1 Rayon de giration . . . . . 82
7.3.2 Facteur de structure . . . . . 83
7.3.3 Dimensions fractales . . . . . 84
7.3.4 Porosité et surface spécifique . . . . . 84
7.3.5 Distribution de taille de pores . . . . . 87

**8 Calibrage des agrégats** **91**
8.1 Méthode . . . . . 91
8.2 Agrégats réalistes . . . . . 92
8.3 Variations . . . . . 93

# Introduction

Notre objectif est de générer des agrégats réalistes qui pourront ensuite être utilisés dans des simulations mécaniques ou thermiques. Le manque de données expérimentales ne permet pas de faire ceci à partir d'images à l'échelle nanométrique (la structure détaillée de trop peu d'agrégats étant connue). Par contre, les propriétés morphologiques moyennes des agrégats (rayon de giration, dimension fractale, rayon des particules, *etc.*) sont connues, notamment grâce aux expériences de SAXS.

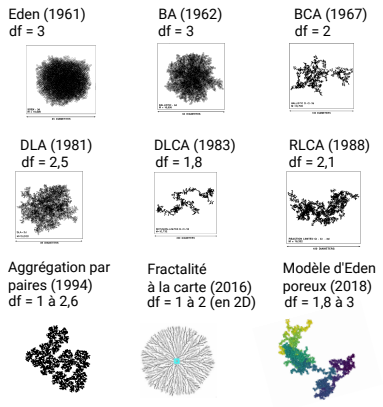
Le but est de générer numériquement des structures ayant des propriétés morphologiques identiques aux agrégats réels en utilisant un ensemble de sphères (utilisable en DEM par la suite). Afin de mieux comprendre l'influence de la morphologie des agrégats sur les propriétés mécaniques et thermiques, nous chercherons aussi à générer des structures ayant des propriétés différentes des agrégats réels, de manière contrôlée.

Cette partie répond à cette problématique comme suit :

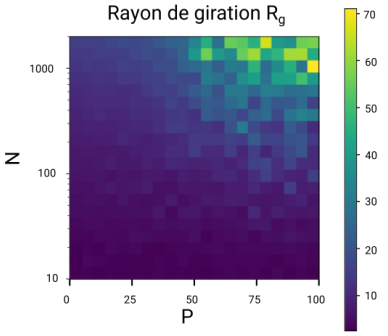
- Le chapitre 4 liste les limites et les objectifs parfois implicites des méthodes de génération.
- Le chapitre 5 détaille les différentes propriétés morphologiques qui seront étudiées, ainsi que les différentes façons de les acquérir, tant expérimentalement que numériquement. La manière de les interpréter y est aussi détaillée.
- Le chapitre 6 liste les modèles classiques de la littérature, ainsi que de nombreux modèles moins classiques permettant de générer des structures de dimension fractale (et donc de morphologie) variable.
- Le chapitre 7 détaille le modèle proposé et mis en œuvre dans cette thèse ainsi que les propriétés morphologiques des agrégats générés.
- Le chapitre 8 emploie le modèle développé pour générer des agrégats qui seront utilisés par la suite. Le processus permettant de connaitre les valeurs des paramètres de génération nécessaires pour créer les agrégats souhaités y est détaillé.

# Résumé graphique

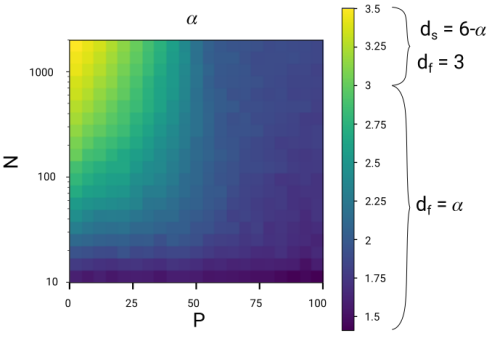
Il existe de nombreux modèles pour générer des structures poreuses ou branchées (pour nous, un agrégat) dans la littérature. La plupart ne permettent pas de contrôler la morphologie. Ceux le permettant sont complexes ou nécessitent beaucoup de temps de calcul.




Le modèle proposé donne accès à une large gamme de structures (dimensions fractales, rayon de giration, porosité, *etc.*), de manière contrôlée, avec un nombre restreint de paramètres tout en restant facile à implémenter et efficace.




Des agrégats réalistes (similaires en propriétés morphologiques aux agrégats réels) et des variations de ceux-ci (ayant une propriété augmentée ou diminuée) ont été générés. Ils permettront de faire des simulations et de vérifier l'influence de la morphologie des agrégats sur les propriétés mécanique et thermique.



# Chapitre 4

# Préface

« *Quiconque prétend s'ériger en juge de la vérité et du savoir s'expose à périr sous les éclats de rire des dieux puisque nous ignorons comment sont réellement les choses et que nous n'en connaissons que la représentation que nous en faisons.* »
Attribué à Albert Einstein[1].

## 4.1 Physique ou non physique

Une question qui revient régulièrement lors de la présentation d'une méthode de génération est la suivante : « Votre méthode est-elle physique ? » Autrement dit, la méthode numérique reproduit-elle les processus expérimentaux ?

La réponse à cette question passe par la réponse aux deux suivantes :

- Quelle est la finalité d'une méthode de génération ?
- À quel moment peut-on dire qu'une méthode reproduit les processus expérimentaux ?

On peut répondre à la première question en avançant que l'unique but est de générer une structure réaliste, si bien que l'aspect physique ou non physique de la génération n'a pas d'importance (ce sera mon point de vue en dehors de cette préface). Une autre réponse consiste à dire que l'on souhaite modéliser et simuler le processus conduisant à la formation d'un agrégat réel.

Dans ce dernier cas, les méthodes existantes sont soit très lourdes, soit très partielles : elles ne tiennent pas compte de la chimie, se contentant souvent d'une méthode d'agrégation [25, 10] (l'importance de la température, du pH, etc. est omise, ce qui s'oppose à une description du processus). Les agrégats générés sont

[1] Source inconnue. La citation est possiblement apocryphe.

plus ou moins réalistes, mais les méthodes restent lacunaires ; le procédé n'est pas pris en compte.

Les méthodes existantes dites physiques sont souvent dans un entredeux : elles simulent de l'agrégation sans tenir compte des mécanismes sous-jacents qui la provoquent. Malheureusement, ces méthodes sont souvent insuffisantes pour générer des structures réalistes, et sont donc complétées par d'autres[20], qui se veulent elles aussi réalistes, simulant les effets non pris en compte lors de la génération. Cela augmente la complexité sans forcément permettre un contrôle fin, contrairement à d'autres modèles moins physiques [23].

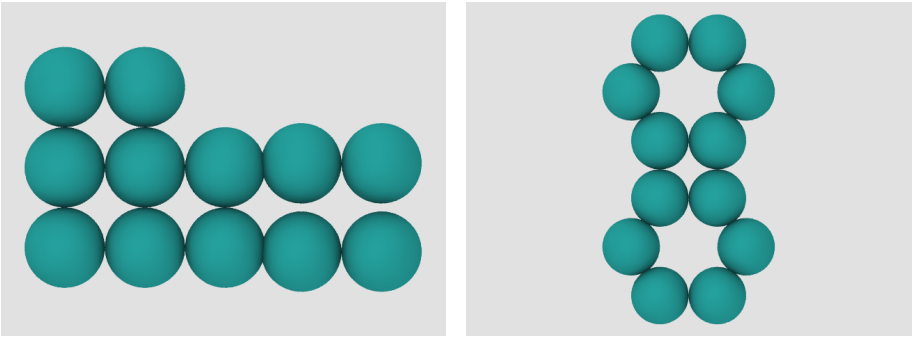
## 4.2 Réaliste versus réel : une mimique plus qu'une représentation fidèle

On cherche à créer une structure qui mime les structures réelles. On est cependant confronté au manque de données caractéristiques. La description d'un cube est facile : la longueur du côté. La description d'un objet complexe l'est moins ; il n'y a pas de paramètre permettant de caractériser pleinement une structure complexe comme celles étudiées ici. À partir de quelques données, il sera possible de produire plusieurs structures, éventuellement très différentes, reproduisant ces données.

Pour l'exemple, proposons les structures 2D de la figure 4.1. Elles ont une dimension fractale $d_f$ et un rayon de giration $R_g$ de 1,4 et 3,2 pour la figure 4.1a et de 1,5 et 3,3 pour la figure 4.1b, avec le même nombre de particules et le même nombre de coordination. Ces valeurs sont proches, et pourtant, les structures diffèrent notablement ; on sait par exemple que la structure carrée correspond à une structure pré fissuré, qui aura un comportement mécanique différent des deux hexagones, qui dispose de deux axes de symétrie.

Les grandeurs analysées ne permettent pas de différencier des structures avec des propriétés mécaniques pourtant différentes. Malheureusement, il n'existe pas de critère permettant de caractériser pleinement ces structures. Nous ferons donc au mieux, en sachant que nos structures restent proches de celles observées expérimentalement, mais en gardant à l'esprit qu'une structure, même réaliste, ne saurait mimer une structure réelle.

Nous dirons tout de même qu'une structure est réaliste si elle possède des caractéristiques structurales suffisamment proches de celles mesurées expérimentalement.



(a) Structure carrée avec fissure, avec $d_f = 3{,}2$ et $R_g = 1{,}4$.

(b) Structure hexagonale à deux éléments, avec $d_f = 3{,}3$ et $R_g = 1{,}5$.

FIG. 4.1 : Exemple de structures avec des propriétés morphologiques (nombre de coordination, dimension fractale et rayon de giration) proches et un comportement mécanique ou thermique probablement différent.

## 4.3 Objectifs et contraintes

La méthode de génération qui sera sélectionnée devra répondre aux objectifs suivants :

- Être capable de générer des structures présentant les mêmes paramètres morphologiques que ceux mesurés expérimentalement.
- Être capable de générer des structures présentant des paramètres morphologiques différents de ceux mesurés expérimentalement, en permettant autant que faire se peut de ne modifier que l'un des paramètres, les autres étant gardés constants ; cela permettra de mesurer l'influence sur les résultats thermiques ou mécaniques des paramètres morphologiques.

Elle doit de plus être utilisable ; c'est-à-dire respecter des contraintes de vitesse d'exécution, d'automatisation, de simplicité de codage... permettant son utilisation en pratique.

# Chapitre 5

# Paramètres structuraux

On se propose de créer des agrégats, de les analyser, et de tenter de reproduire des agrégats étudiés expérimentalement, c'est-à-dire reproduire les valeurs des grandeurs structurales caractéristiques des silices nanostructurées [13, page 19 à 24]. Nous les listerons dans cette partie.

## 5.1 Rayon de particule

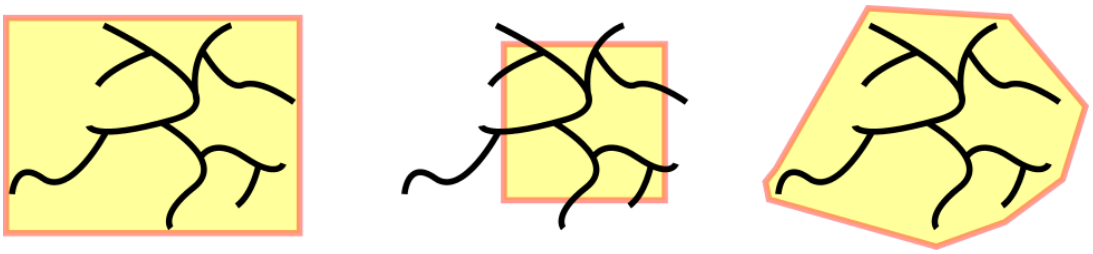
Le rayon de particule $R$ est le rayon de la sphère de volume équivalent au plus petit objet typique présent dans le matériau aux échelles considérées. Les valeurs de rayon sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Expérimentalement, le rayon de particule peut être connu soit à partir d'image de microscopie électronique en transmission (MET) [26], soit à l'aide de méthode de diffraction, comme la diffusion des rayons X aux petits angles(SAXS, pour *Small Angle X-rays Scattering*) [8]. Dans les simulations, ce rayon est un paramètre d'entrée.

Le rayon de particule va imposer la taille typique du système numérique : doubler le rayon double toutes les tailles, qu'il s'agisse de taille de pores ou de la structure finale. Plus le rayon est petit, plus les effets liés à l'adhésion inter particulaire vont être importants [2]. Si le rayon est nanométrique, des effets spécifiques réduisant fortement la conductivité thermique peuvent apparaitre. Ces effets sont décrits dans la partie Thermique.

## 5.2 Densité et porosité

La densité est le rapport entre la masse de l'objet et son volume, normalisé par ce même rapport pour l'eau. On distingue la densité de l'objet macroscopique, très faible, et la densité du squelette, de l'ordre de la densité de la silice. La densité



(a) Une boite carrée englobante.

(b) Une boite isolant le cœur de l'agrégat.

(c) Une boite convexe au plus proche.

FIG. 5.1 : La mesure du volume d'un agrégat nécessite de considérer une boite au sein de laquelle celui-ci est placé. Trois exemples de boites donnant trois volumes différents.

relative (compacité) est le rapport entre le volume occupé par la matière et le volume total ; la porosité est le rapport entre le volume non occupé par la matière et le volume total.

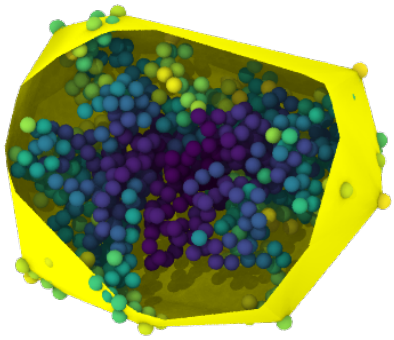
La densité relative est de l'ordre de quelques pour cent avant compaction et entre 15 et 20 % après compaction (pour le produit fini). Ces grandeurs peuvent être calculées à l'échelle de très petites structures, mais sont complexes (qu'est-ce que le volume d'*un* agrégat ?) ; la porosité d'un agrégat est de l'ordre de 65 % [26]. La densité est mesurée par pesée (macroscopique), adsorption d'azote ou porosimétrie au mercure.

Numériquement, on divise le volume des particules par le volume total. Cela pose cependant problème lorsque ce « volume total » est mal défini : dans le cas des agrégats, doit-on considérer la sphère englobante, la plus petite boite carrée englobante ou autre chose ? Quelques possibilités sont présentées sur la figure 5.1.

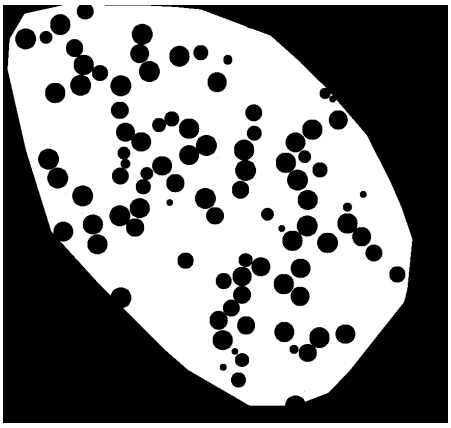
Nous avons fait le choix de considérer l'enveloppe convexe ; les images de telles enveloppes, en 2D et en 3D, sont présentées sur les figures 5.2. L'enveloppe convexe d'un ensemble de points est le plus petit ensemble convexe qui les contient. Les points enveloppés sont ici le centre des particules. Le bord de certaines particules est donc en dehors de l'enveloppe, ce qui induit une erreur sur le volume quand le volume de l'enveloppe $V_H$ n'est pas très grand devant celui d'une particule. L'algorithme utilisé pour le calcul de l'enveloppe convexe est « Quickhull » [5].

La porosité $\epsilon$ est calculée à partir du volume des particules $V_p$ et du volume de l'enveloppe $V_H$ : $\epsilon = 1 - \frac{V_p}{V_H}$.

La densité et la répartition de la taille de pore ont une influence importante sur les propriétés mécaniques : un matériau poreux possède de bonnes propriétés d'isolation thermique, mais de piètres propriétés mécaniques.



(a) Enveloppe convexe d'un agrégat en 3D.



(b) Coupe 2D d'un agrégat ; en noir, les particules (à l'intérieur) ou la zone hors enveloppe (à l'extérieur) ; en blanc, l'espace libre.

FIG. 5.2 : Boite englobante, en 2D et 3D, utilisée pour calculer la porosité.

## 5.3 Surface spécifique

La surface spécifique $S_{sp}$ est le rapport entre la surface totale de matière et la masse de celle-ci. On la mesure typiquement par adsorption d'azote ou porosimétrie au mercure. Les valeurs typiques sont de l'ordre de la centaine de mètres carrés par gramme pour les silices nanostructurées.

Numériquement, il est possible de calculer la surface de chaque particule. La densité du squelette $\rho$ étant connue expérimentalement, on peut en déduire la surface spécifique par l'équation $S_{sp} = \frac{3}{R\rho}$.

La surface spécifique influence entre autres la réactivité du matériau (adsorption, réactions chimiques...).

## 5.4 Le rayon de giration

Le rayon de giration $R_g$ est une mesure de taille ; il s'agit de la moyenne de la distance au centre de masse de l'objet pour chacun de ses composants. Il est possible de le mesurer par SAXS [8]. Celui-ci nous renseigne sur l'intensité diffractée. On observe différents régimes linéaires, comme montré sur la figure 5.3. Le passage d'un régime à l'autre marque une taille caractéristique (rayon, rayon de giration...). Nous observons trois régimes linéaires et des oscillations ; le passage du premier régime au second se fait en $q = \frac{1}{R_g}$ et le second en $q = \frac{1}{R}$, avec $q$ le vecteur d'onde.

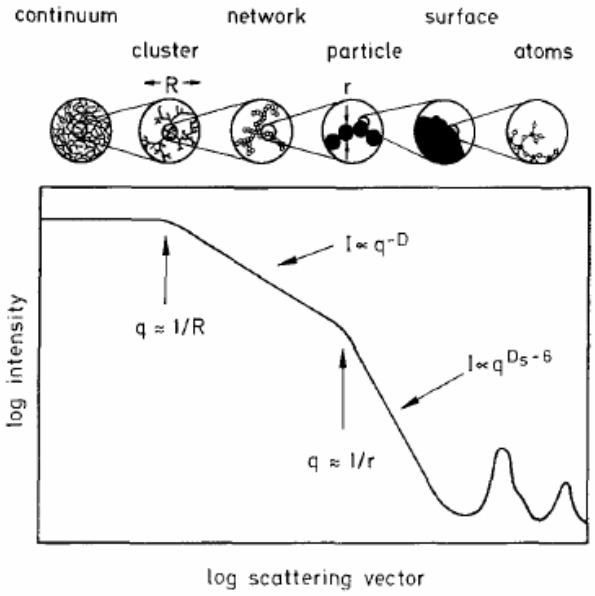



FIG. 5.3 : Intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde. Les transitions d'un régime à l'autre marquent un changement d'échelle avec une taille typique associée. Tiré de [8].

Numériquement, pour $N$ particules sphériques, avec $r_{ij}$ la distance entre les particules $i$ et $j$, on a

$$R_g = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i,j>i}^{N}(r_{ij})^2} \tag{5.1}$$

ce qui permet de calculer le rayon de giration depuis un ensemble de particules sphériques. Les valeurs typiques sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres, soit entre 2 et 10 rayons de particules pour les silices précipitées et pyrogénées.

Le rayon de giration peut être vu comme le rayon typique de l'agrégat.

## 5.5 Les dimensions fractales

### 5.5.1 Définition

La dimension fractale $d_f$, comprise entre 1 et 3, mesure comment évolue le volume d'un objet avec la taille de celui-ci. Si on double la taille typique d'un objet de dimension fractale $d_f$, sa masse (ou, numériquement, son nombre de particules) est multipliée par $2^{d_f}$.

Typiquement, une ligne, ne pouvant croitre que par allongement a une dimension fractale de 1 : doubler sa longueur double sa masse. Une feuille de papier d'épaisseur donnée a une dimension fractale de 2, un ballon a une dimension fractale de 3. On peut procéder de même avec la dimension fractale surfacique, entre 2 et 3, qui détermine comment évolue la surface de l'objet avec sa masse.

Les valeurs typiques sont de l'ordre de 1,8 à 2,5 pour la dimension fractale d'un agrégat de particules [19].

### 5.5.2 Calculs

On peut calculer la dimension fractale à partir du rayon de giration, à l'aide de

$$N \propto \left(\frac{R_g}{R}\right)^{d_f} \tag{5.2}$$

où $R$ est le rayon des particules.

Cependant, on ne peut accéder ainsi à la dimension fractale lorsque celle-ci dépend du nombre de particules [23, 9]. Si cette dépendance est suffisamment faible, on peut calculer l'approximation linéaire locale et en déduire $d_f$[1]. Cette méthode perd en précision et coute beaucoup plus chère en temps de calcul.

La dimension fractale est accessible expérimentalement par SAXS [8]. L'intensité diffractée se comporte selon différents régimes ; en échelle logarithmique, les pentes correspondent à la dimension fractale $d_f$ dans le régime intermédiaire et à la dimension fractale de surface des particules primaires $d_s$ dans le régime particulaire.

Numériquement, on peut la calculer à l'aide du facteur de structure $S$ [12], défini pour $N$ particules sphériques par

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \frac{\sin(q r_{ij})}{q r_{ij}} \tag{5.3}$$

où $q$ est le module du vecteur d'onde.

Le comportement attendu est linéaire en première approximation dans la gamme $\frac{1}{R_g} < q < \frac{1}{R}$ :

$$S(q) = -\ln(q)\alpha \tag{5.4}$$

où $\alpha$ est un coefficient relié à la dimension fractale. Pour $\alpha$ inférieur à 3, la dimension fractale $d_f$ est donnée par $\alpha$ directement ($d_f = \alpha$). Lorsque $\alpha$ est supérieur à 3, alors $d_f = 3$ et la dimension fractale de surface $d_s$ vaut $6 - \alpha$ [39].

[1] Pour estimer $d_f$ pour, par exemple, $N$ valant 10, 100 et 1000, on calculera $R_g$ pour 9, 10, 11, 90, 100, 110, 900, 1000 et 1100, on calculera $d_f$ pour les points choisis en estimant l'évolution de $R_g$ autour de ce point à l'aide des valeurs proches.

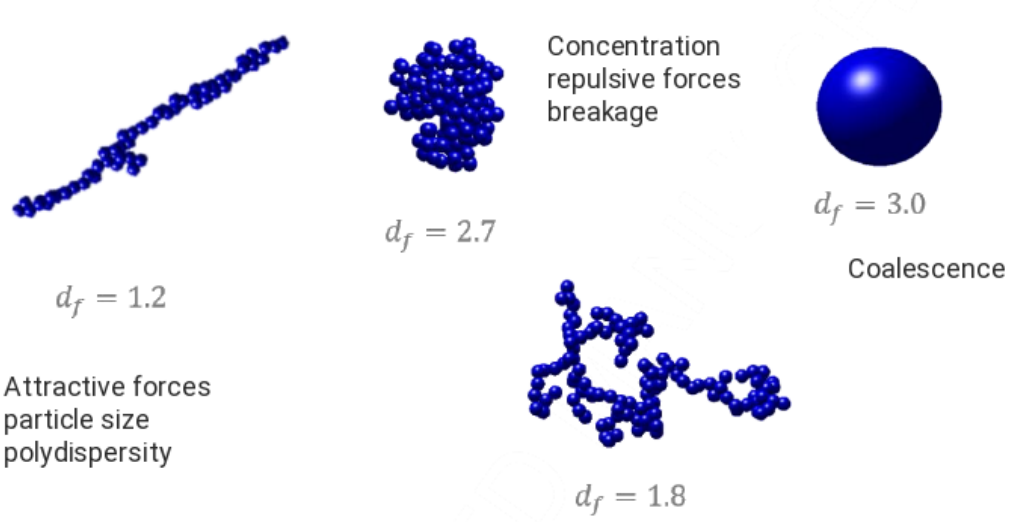



FIG. 5.4 : Différentes structures de dimensions fractales variées. Tiré de [19].

### 5.5.3 Interprétation

Comme esquissé dans la section 4.2, la connaissance de $d_f$ ne suffit pas pour caractériser une forme, même si elle nous donne des informations importantes.

Une dimension fractale de 3 signifie que les objets sont sphériques, et nous avons alors accès à l'état de surface : lisse ($d_s$ de 2) ou rugueux ($d_s$ plus grand que 2) [28]. Lorsque la dimension fractale est plus faible, cela signifie qu'il y a une asymétrie dans une direction ; il s'agit typiquement d'une élongation dans une direction, comme montrée sur la figure 5.4. Cela peut être aussi bien un ellipsoïde qu'une feuille repliée : ces objets ont tous les deux une dimension fractale entre 2 et 3 (l'ellipsoïde est une sphère avec une direction privilégiée, ce qui réduit sa dimension fractale, la feuille est de dimension 2, mais le repliement lui confère une croissance dans la troisième dimension, d'où une augmentation de la dimension fractale).

# Chapitre 6

# Modèles de la littérature

De nombreuses méthodes visant à produire des structures ayant des propriétés morphologiques réalistes existent. Nous allons ici décrire les méthodes standards puis des méthodes utilisées pour générer des matériaux proches de ceux étudiés dans cette thèse. Cette seconde partie mettra l'accent sur les méthodes permettant de générer des structures de manière contrôlée.

L'idée commune à tous les modèles présentés ci-dessous est de créer une structure branchée. Il est systématiquement possible d'appliquer les algorithmes sur ou hors réseau, en 2D ou en 3D.

## 6.1 Modèles standards

On distingue principalement 6 modèles [25, 28], répartis en deux catégories : *monomère-cluster* ou *cluster-cluster*.

### 6.1.1 Les modèles *monomère-cluster*

Dans ces modèles, on considère une structure préexistante (éventuellement une graine originelle) à laquelle on ajoute des particules une à une. La structure finale dépendra de la manière dont ces particules sont ajoutées ainsi que du nombre de particules.

#### Le modèle d'Eden, ou *Reaction Limited Agregation – RLA*

Originellement proposé par Eden en 1961[7], à l'époque en 2D et sur réseau, le modèle d'Eden consiste à ajouter des particules à la surface de l'amas. On parlera de cases pleines si elles contiennent une particule , de cases vides si elles n'en contiennent pas, et de cases de surface pour désigner une case vide adjacente à une case pleine, comme présentée sur la figure 6.1

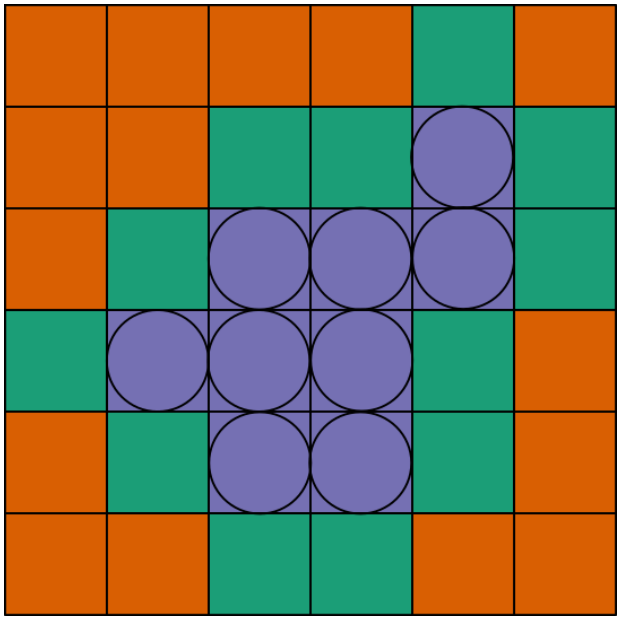


FIG. 6.1 : Exemple d'amas sur réseau en 2D. En violet, les cases pleines, avec une particule (cercle noir) dedans. En vert, les cases de surfaces, vides mais adjacentes à une case pleine. En orange, les cases vides.

Sur réseau, on sélectionne aléatoirement, au choix [6],

- une case de surface que l'on rend pleine (Eden A) ; cela signifie choisir une case parmi toutes les cases vertes sur la figure 6.1 ;
- une case pleine ayant au moins une case vide autour d'elle, puis l'une de ces cases vides que l'on rend pleine (Eden C) ; cela signifie choisir une case violette ayant une case verte voisine, puis l'une de ces cases vertes sur la figure 6.1 ;
- un chemin de croissance, c'est-à-dire une case de surface pondérée par le nombre de cases pleines adjacentes, que l'on rend pleine (Eden B, le modèle original) ; cela signifie choisir une case verte avec une probabilité d'autant plus grande qu'elle a comme voisine des cases violettes.

Hors réseau, on applique une variante du modèle C : on choisit aléatoirement une particule, et on en place une nouvelle dans un emplacement vide à côté de la particule choisie.

Les structures obtenues, voir figure 6.2, ont une dimension fractale typique de 3 en 3D [28].

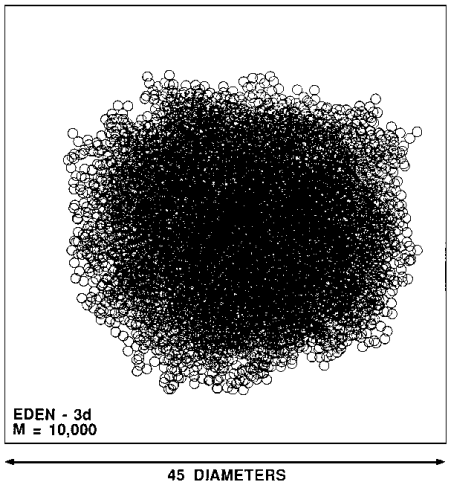



FIG. 6.2 : Structure 3D générée par le modèle d'Eden. Tiré de [24].

Le modèle a été originellement introduit pour simuler l'architecture des colonies cellulaires ou de croissance cancéreuse [17]. Le fait que le cœur soit dense limite les applications dans le domaine des matériaux poreux.

#### Le modèle balistique, ou *Balistic Agregation* – *BA*, ou modèle de Vold

Dans ce modèle [37], on envoie une particule sur un réseau de particules selon une direction aléatoire. Dès qu'il y a contact entre la particule et le réseau, la particule est figée et ajoutée au réseau. On itère.

Les structures obtenues, voir figure 6.3, ont une dimension fractale typique de 3 en 3D [28].

#### Le modèle diffusif, ou *Diffusion Limited Aggregation* – *DLA*, ou modèle de Witten-Sanders

Ce modèle est similaire au précédent, à ceci près que les particules ne sont pas envoyées de manière balistique, mais se déplacent selon une marche aléatoire brownienne [38].

Les structures obtenues, voir figure 6.4, ont une dimension fractale typique de 2,5 en 3D [28].

### 6.1.2 Les modèles *cluster-cluster*

L'idée sous-jacente derrière ces modèles est de constituer plusieurs structures de concert et de les lier. Il s'agit souvent d'extension des modèles précédents.

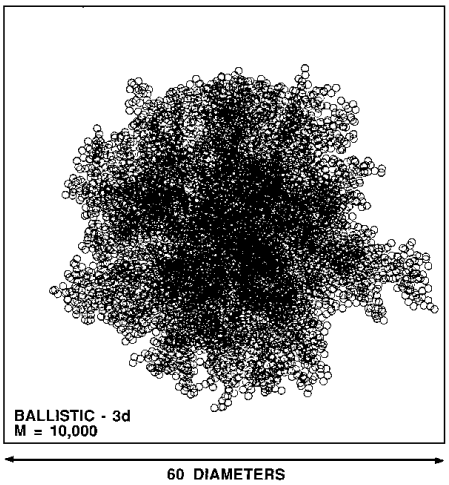



FIG. 6.3 : Structure 3D générée par le modèle de Vold. Tiré de [24].

### Le modèle *Balistic Cluster Aggregation – BCA*, ou modèle de Sutherland

Dans ce modèle [32], de nombreuses particules sont placées dans une boite et entrent en contact de manière balistique. En cas de contact, elles se collent et forment une structure. Contrairement au modèle BA de la partie 6.1.1, les structures générées peuvent aussi être déplacées de manière balistique, et se coller les unes aux autres.

Les structures obtenues, voir figure 6.5, ont une dimension fractale typique de 2,0 en 3D [28].

### Le modèle *Diffusion Limited Cluster Aggregation – DLCA*

Ce modèle est similaire au modèle BCA de la partie 6.1.2, sauf que chaque structure bouge avec un mouvement brownien [16], comme avec le modèle 6.1.1.

Les structures obtenues, voir figure 6.6, ont une dimension fractale typique de 1,8 en 3D [28].

### Le modèle *Reaction Limited Cluster Aggregation – RLCA*

Ce modèle est similaire au DLCA [21, 25] de la partie 6.1.2 à ceci près que lors d'un contact entre deux structures, celles-ci ne s'agrègent qu'avec une probabilité donnée.

Les structures obtenues, voir figure 6.7, ont une dimension fractale typique de 2,1 en 3D [28].

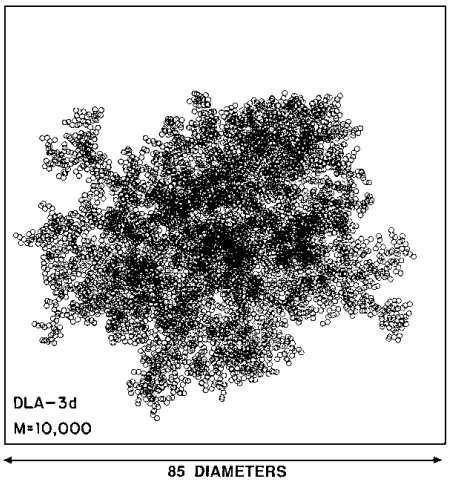



FIG. 6.4 : Structure 3D générée par le modèle de Witten-Sanders. Tiré de [24].

## 6.2 Méthodes complémentaires

L'idée de ces méthodes complémentaires est d'améliorer les structures générées à l'aide d'un post-traitement.

### 6.2.1 Augmenter le rayon

Dans les structures générées, les particules se touchent sans se pénétrer. L'augmentation de leur rayon provoque une interpénétration et une augmentation du nombre de coordination, ce qui rigidifie mécaniquement la structure.

Le rayon de giration et la dimension fractale ne sont pas affectés (mais le rayon de giration exprimé en rayon de particule, si). La porosité est réduite, la surface spécifique augmentée.

### 6.2.2 Déflexion des bras ballants

Lors de la génération, de nombreuses chaines se retrouvent *ballantes*. Elles ne sont accrochées au reste de l'agrégat que par une seule particule. Hors réseau, le nombre de coordination est typiquement 2, si bien que toute chaine finit avec une partie ballante. Pour diminuer la fraction et la longueur des bras ballants, et augmenter le nombre de coordination, Ma, Jullien et Scherer [20] proposent de faire tourner une partie des bras ballants ; lorsque ceux-ci touchent une autre partie de la structure, ils s'y collent. De fait, la longueur ballante est diminuée et le nombre de coordination augmenté.

Cette méthode est cependant couteuse en temps de calcul.

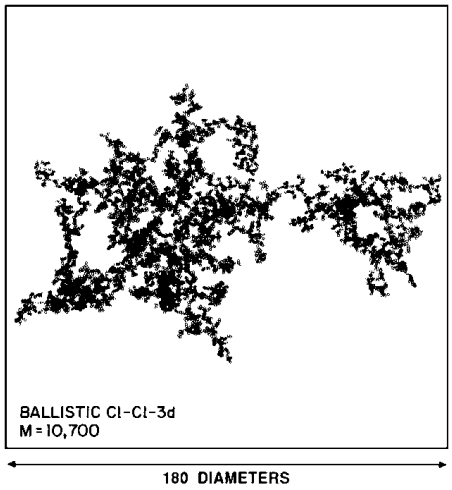



FIG. 6.5 : Structure 3D générée par le modèle de Shutterland. Tiré de [24].

## 6.3 Modèles à dimension fractale variable

Alors que les modèles précédents ne peuvent générer qu'une seule sorte de structure (à l'exception du RLCA), ceux présentés dans cette partie possèdent des paramètres permettant de générer des structures variées, dont les propriétés morphologiques sont diverses.

### 6.3.1 Un modèle d'agrégation par paire

Thouy et Jullien proposent [33] un modèle d'agrégation sur réseau un peu différent : les structures sont groupées par paire à chaque pas de temps.

On considère deux structures de même taille, et on translate l'une d'entre elles de telle sorte que l'une de ses particules prenne la place d'un site voisin inoccupé de la seconde structure. S'il n'y a pas d'interpénétration, alors les deux structures sont fusionnées.

Cette méthode permet de créer des structures finales dont la dimension fractale varie de 1 à 2,6 en 3D. Pour ce faire, ils contrôlent le rayon de giration de chacune des structures au cours de la génération et effectuent des rotations pour contrôler l'évolution de celle-ci, ce qui permet un contrôle de la dimension fractale.

On obtient une structure sur réseau.

### 6.3.2 Un modèle de remplissage par Voronoi

Lattuada et Ehrl [18] proposent une variante du modèle de Thouy et Jullien, qui permet hors réseau une dimension fractale maximale de 2,6 et une procédure de

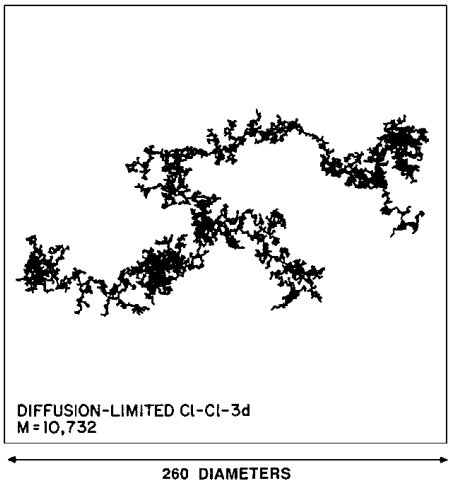



FIG. 6.6 : Structure 3D générée par le modèle DLCA. Tiré de [24].

densification. La procédure de densification consiste à identifier au sein de l'agrégat des trous et à y placer de nouvelles particules en contact à l'aide d'un algorithme de Voronoi. De fait, le rayon de giration est diminué et la dimension fractale peut s'approcher fortement de 3.

### 6.3.3 Poisoned Eden

Keefer et Schaefer [15] proposent une variation du modèle d'Eden, dans lequel les particules ajoutées peuvent être *empoisonnées*. Dans ce cas, elles ne peuvent pas être choisies pour ajouter des particules autour d'elles. La croissance est alors partiellement contrainte. On obtient des structures avec une faible dimension fractale ; le modèle n'a pas fait l'objet d'études poussées (une quinzaine de lignes dans l'article sus-cité).

### 6.3.4 Fractalité à la carte

Nicolás-Carlock, Carrillo-Estrada et Dossetti proposent [23] un modèle dans lequel chaque particule dispose d'un rayon effectif $\lambda$. Lorsqu'une nouvelle particule se retrouve à moins de $\lambda$ d'une particule de l'agrégat, elle est projetée sur celle-ci et s'ajoute à l'agrégat (comme présenté sur la figure 6.8. Le mouvement des particules peut-être soit brownien (comme en DLA), soit balistique (comme en BA).

Finalement, par l'ajout d'une faible complexité, ils arrivent à créer des structures, présentées sur la figure 6.9, dont la dimension fractale varie de 1 à presque 2 en 2D, hors réseau.

Nous avons décrit brièvement dans cette partie les différentes méthodes pour

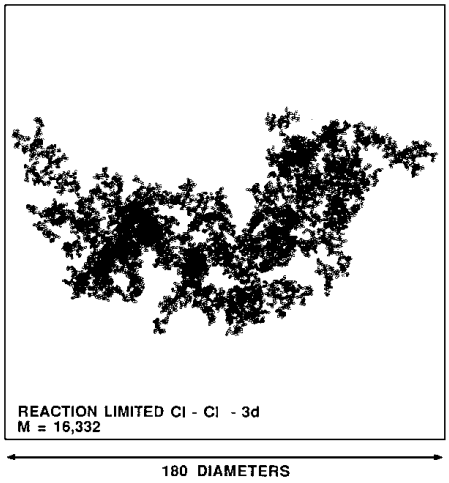



FIG. 6.7 : Structure 3D générée par le modèle RLCA. Tiré de [24].

générer des agrégats. La figure 6.10 présente l'évolution de ces méthodes au cours du temps. On note que les premières méthodes ne proposaient que des structures de dimension fractale donnée, puis que les méthodes plus modernes se sont attachées à proposer des méthodes où la dimension fractale peut être choisie. L'aspect 2D ou 3D des structures, ainsi que sur ou hors réseau, ont aussi évolué. La dernière vignette correspond à la méthode proposée dans ce chapitre, elle est décrite en détail dans la prochaine section.

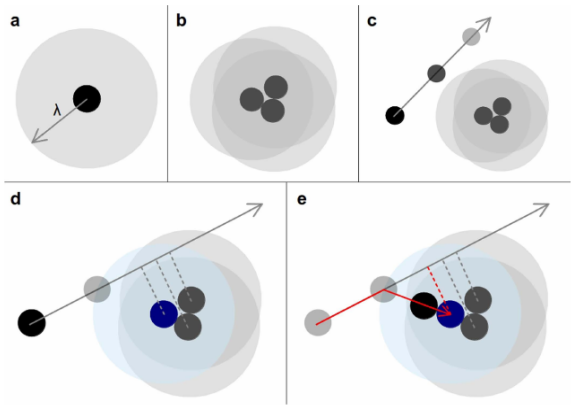



FIG. 6.8 : Schéma de l'algorithme de la méthode « fractalité à la carte » [23]. (a) Chaque particule possède un rayon d'interaction $\lambda$. (c) Des particules sont projetées de manière balistique ou diffusive. (d) Si elle entre dans la zone d'interaction, (e) elle est projetée sur la particule la plus proche.

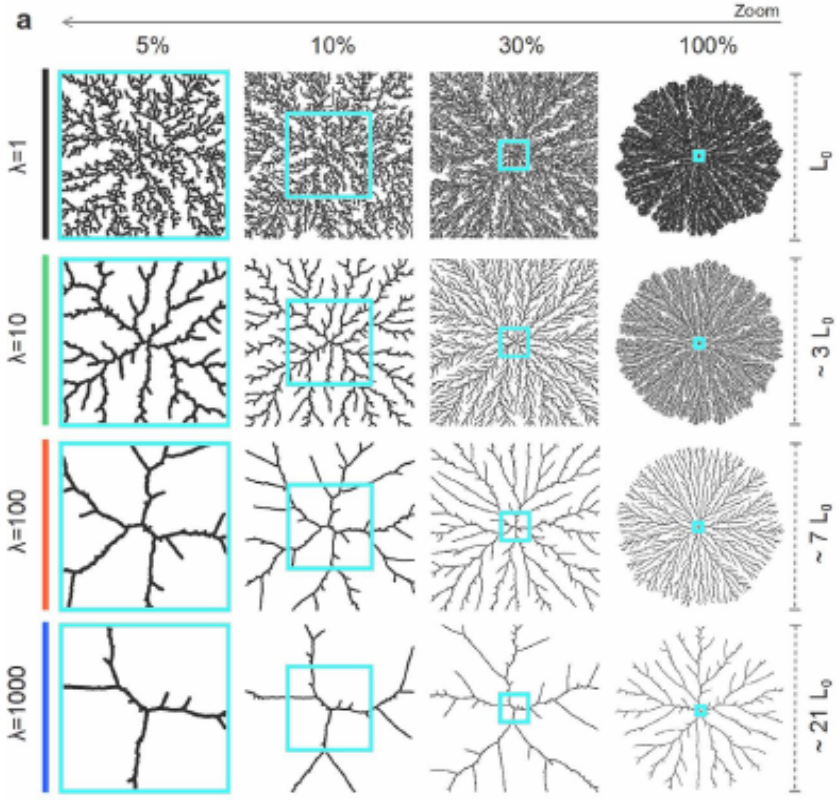



FIG. 6.9 : Agrégats générés par la méthode « fractalité à la carte » [23].

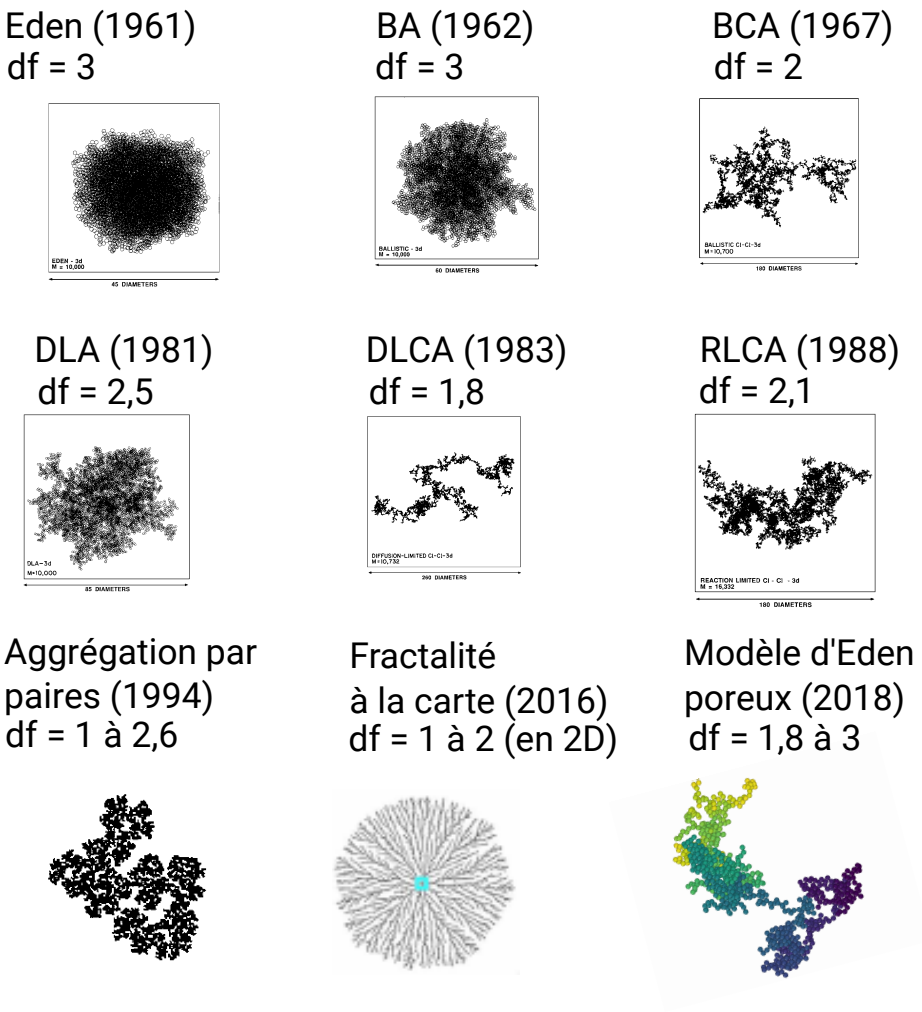



FIG. 6.10 : Historique des différents modèles décrits, et dimension fractale associée à chacun d'entre eux. Sauf mention contraire, la gamme de dimension fractale donnée est celle accessible aux agrégats en 3D.

# Chapitre 7

# Le modèle d'Eden poreux

On choisit de faire un algorithme d'Eden 3D hors réseau dans lequel un paramètre a été ajouté pour contrôler la porosité afin de générer des agrégats. L'algorithme d'Eden est efficace en termes de temps de calcul (quelques minutes pour un million de particules sur un ordinateur de bureau) et l'ajout d'un paramètre répond à notre besoin de flexibilité.

Ce modèle a été développé durant cette thèse et a fait l'objet d'une publication [11].

## 7.1 Description du modèle

Ce modèle est une variation du modèle d'Eden C, présenté dans la section 6.1.1, hors réseau (l'absence de réseau nous contraint sur la variante choisie). On choisira donc une particule puis un emplacement libre adjacent.

On considère que chaque particule peut être dans un état « fertile » ou « stérile ». Dans ce dernier cas, elle ne peut pas ajouter de particule autour d'elle. On choisit une particule fertile au hasard et on ajoute une nouvelle particule dans une direction aléatoire[1]. S'il y a de la place, on pose la particule, dans le cas contraire, rien n'est fait (on n'essaie pas dans une nouvelle direction).

On définit la probabilité de stériliser la particule $P$. Cette probabilité est constante et est testée même lorsque la pose n'a pas lieu. Ainsi, les particules internes deviennent stériles alors qu'il reste de la place, créant ainsi de la porosité.

L'algorithme est le suivant :

1. choisir aléatoirement une particule parmi les particules fertiles ;

[1]Le choix d'une direction aléatoire à trois dimensions est souvent mal réalisé [22]. Nous avons choisi de tirer trois nombres entre -1 et 1 (correspondant aux trois directions), d'exclure les cas pour lesquels la norme est plus grande que 1 avant de normaliser les distances. Cela donne bien une direction aléatoire non biaisée en 3D.

2. choisir un rayon ; la somme des rayons de la particule choisie et de celle que l'on va placer est notée $D$ ;

3. choisir une direction aléatoire et tenter d'y placer une particule à une distance $D$ ;

4. s'il n'y a pas interpénétration avec une autre particule[2], alors

   - ajouter une nouvelle particule[3] ;
   - la définir comme fertile.

   sinon, rien (la particule n'est pas placée) ;

5. que la nouvelle particule ait été placée ou non, stériliser la particule choisie à l'étape 2 avec une probabilité $P$ ; ce processus est inactivé s'il ne reste qu'une seule particule fertile ;

6. itérer jusqu'à obtenir le nombre de particules $N$.

L'algorithme est résumé sur le schéma 7.1.

Les paramètres sont ici la probabilité de stérilisation $P$, la distribution des rayons et le nombre de particules $N$.

## 7.2 Résultats génériques

Cet algorithme permet, avec un petit nombre de paramètres ($P$, $R$ et $N$) de créer des structures très différentes. Les extrêmes pour $P$ correspondent au modèle d'Eden C hors réseau [6, 14] pour $P = 0$ % et un mouvement brownien auto évitant pour $P = 100$ % [1]. La figure 7.2 présente des agrégats de 1000 particules pour différentes valeurs de $P$. La figure 7.3 présente les mêmes agrégats, mais la couleur représente ici le caractère stérile ou fertile des différentes particules.

Afin de s'assurer que le modèle soit utilisable en pratique, on s'intéresse au temps nécessaire pour générer un agrégat selon $N$ et $P$ (il ne dépend pas de $R$). Les résultats sont présentés sur la figure 7.4. Les temps, qui ne dépassent pas 30 secondes pour générer un agrégat de 10 000 particules sont donc très raisonnables pour notre usage.

[2] On réalise le test sur les particules situées dans les cases voisines de la grille ; l'utilisation d'une telle grille permet d'avoir un algorithme en O(N) plutôt que $O(N^2)$.

[3] Et mettre à jour la grille.

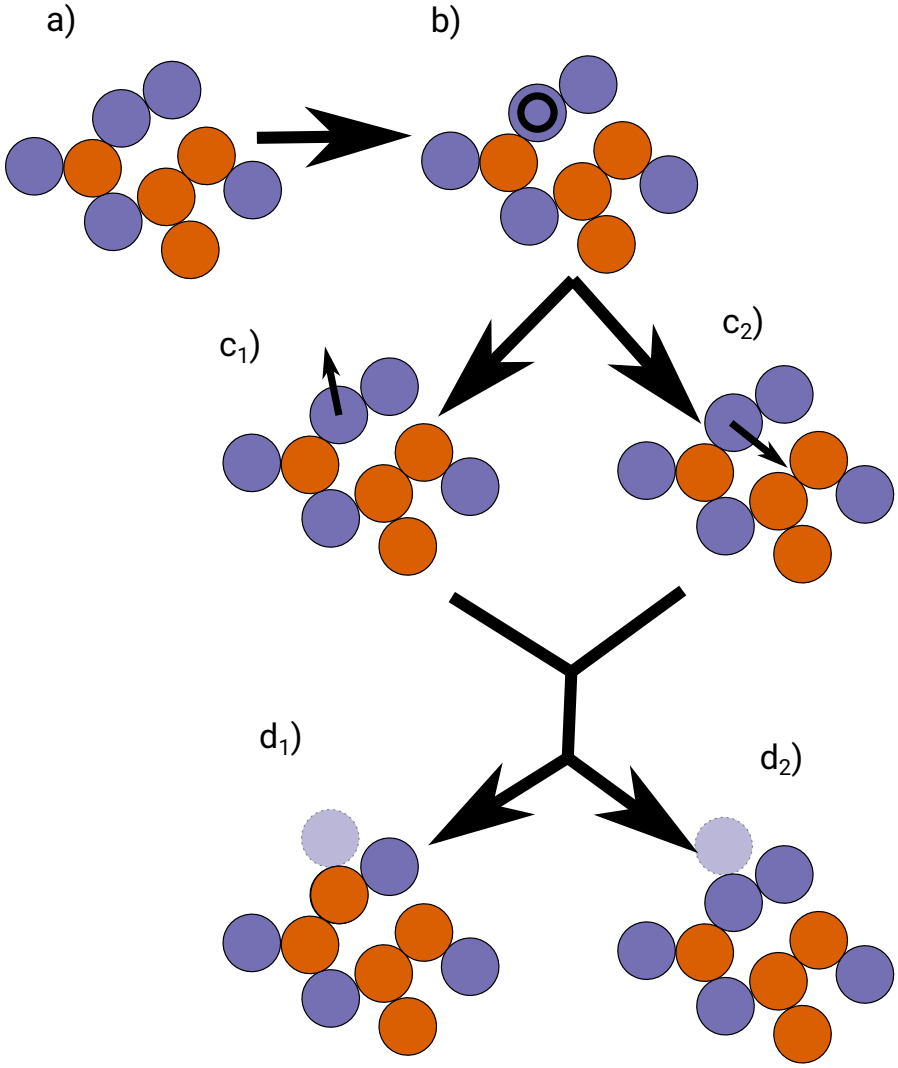



FIG. 7.1 : Algorithme du modèle d'Eden poreux. $a$) Un agrégat, avec en orange les particules stériles et en violet les particules fertiles. $b$) Une particule fertile est choisie aléatoirement (particule avec un cercle noir à l'intérieur). Une direction est choisie. Soit $c_1$) il y a la place pour ajouter une nouvelle particule, et une nouvelle particule est ajoutée, soit $c_2$) il n'y a pas la place. Dans tous les cas la particule choisie en $b$ a une probabilité $P$ de devenir stérile (cas $d_1$)). Sinon, elle reste fertile $d_2$).

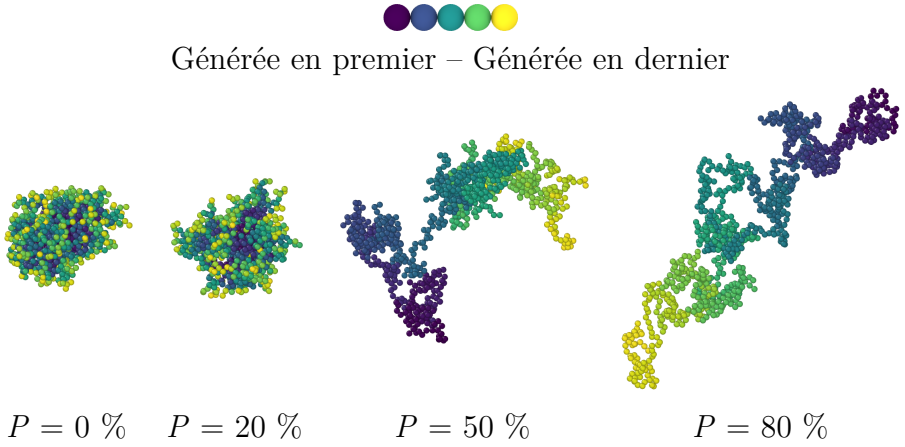



FIG. 7.2 : Cinq agrégats typiques en 3D de 1000 particules générées pour différentes valeurs de $P$. La couleur représente la chronologie de l'ajout de la particule. Images réalisées avec Ovito [31].

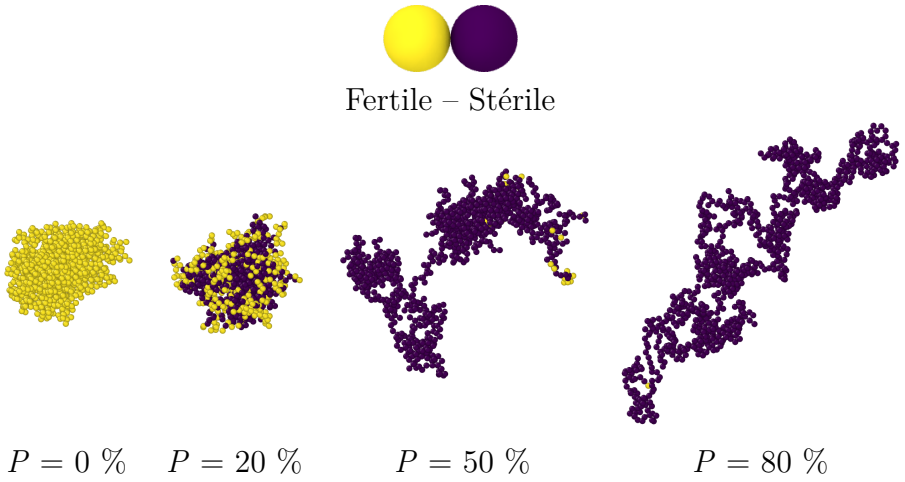



FIG. 7.3 : Cinq agrégats typiques en 3D de 1000 particules générées pour différentes valeurs de $P$. La couleur représente le caractère stérile ou fertile des particules. Images réalisées avec Ovito [31].

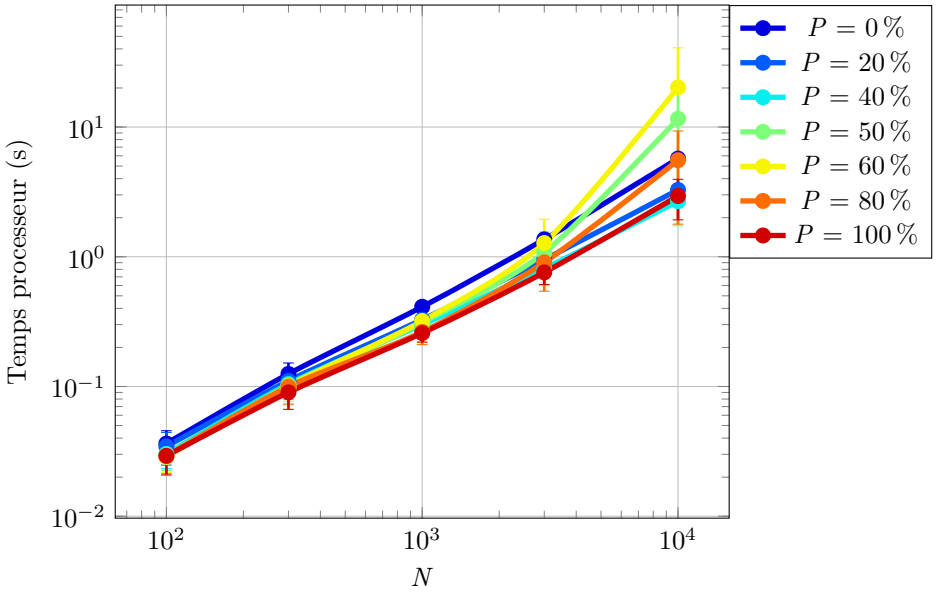



FIG. 7.4 : Temps de calcul CPU selon le nombre de particules pour différents $P$ pour un Intel Xeon E5-1603 (en monocœur).

## 7.3 Paramètres structuraux

On cherchera maintenant à caractériser les agrégats générés, afin de pouvoir comparer les valeurs que l'on peut obtenir avec les générations et les valeurs expérimentales.

### 7.3.1 Rayon de giration

Le graphique du rayon de giration (en rayon de particule) en fonction de $N$ pour différent $P$ est présenté sur la figure 7.5. $R_g$ croit avec $N$ et $P$, et la pente $(1/d_f)$ croit avec $P$, ce qui signifie que $d_f$ décroit avec $P$.

On notera que $d_f$ n'est pas constant à $P$ donné : il dépend, en particulier aux faibles valeurs de $N$, de $N$. Le calcul de la pente à $N$ et $P$ donnés reste possible, mais nécessiterait un très grand nombre d'agrégats et de calculs associés [23]. La figure 7.5 donne un ordre de grandeur de $d_f$, à savoir 3 pour des faibles valeurs de $P$ et 2 pour des grandes valeurs de $P$.

On peut tracer le rayon de giration en fonction de $P$ pour différents $N$, comme présenté sur la figure 7.6. Cette représentation permet de déterminer un $P$ si le nombre de particules dans l'agrégat est connu. On observe un changement de comportement entre $P < 50$ % et $P > 50$ %. Ce changement est dû à l'interdiction de stérilisation de la dernière particule fertile. Ce cas, très rare jusqu'à $P = 50$ %,

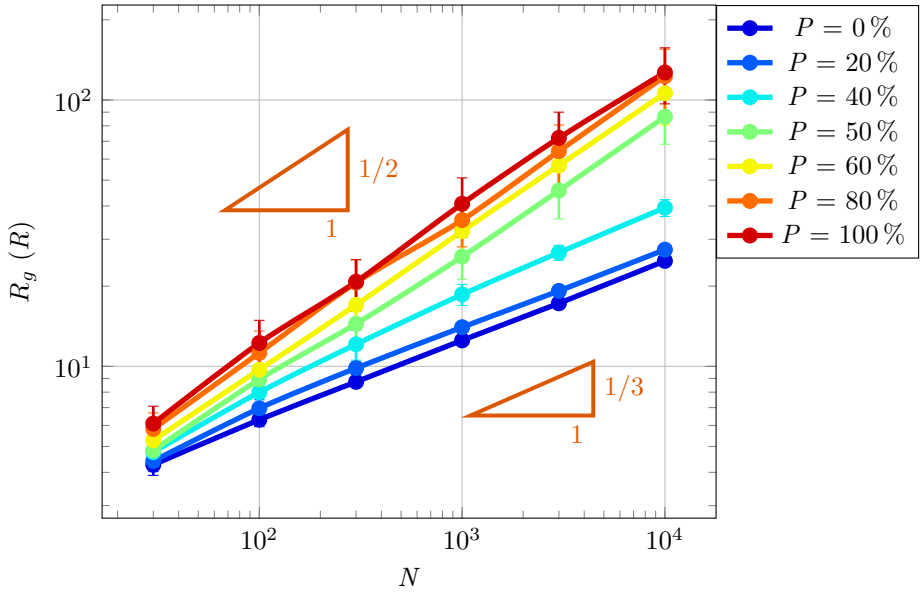



FIG. 7.5 : Rayon de giration des agrégats en fonction de $N$ pour différents $P$. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type calculé pour 100 essais.

devient usuel au-delà, provoquant un changement de comportement et une augmentation du rayon de giration. Sur la figure 7.2, on remarque la présence, au moins dans une partie de l'agrégat, d'une chaine de particule, et la présence de très peu (voir une seule) particule fertile (étape 5 de l'algorithme).

### 7.3.2 Facteur de structure

Le facteur de structure $S(q)$ est présenté pour différents $P$ et $N$ sur les figures 7.7. L'approximation linéaire de pente $\alpha$ est tracée en orange. Elle est prise pour $\frac{1}{R_g} < q < \frac{1}{R}$ [8]. Quand $\alpha$ est plus petit que 3, on a $d_f = \alpha$ ; lorsque $\alpha$ est plus grand que 3, on a $d_s = 6 - \alpha$ et $d_f = 3$.

Le facteur de structure tend vers $N$ pour les faibles valeurs de $q$ et oscille autour de 1 pour les grandes valeurs de $q$.

L'écart entre l'approximation linéaire et la valeur du facteur de structure n'est pas dû à une perte du caractère fractal, mais est un effet numérique dû au fait que $S(q)$ est calculé sur un seul agrégat. Un calcul sur plusieurs agrégats en introduisant une dispersion en taille des agrégats permet de retrouver un comportement linéaire [34]. De telles variations du facteur de structure ont déjà été rapportées pour des agrégats seuls à haut $d_f$ [18, 29].

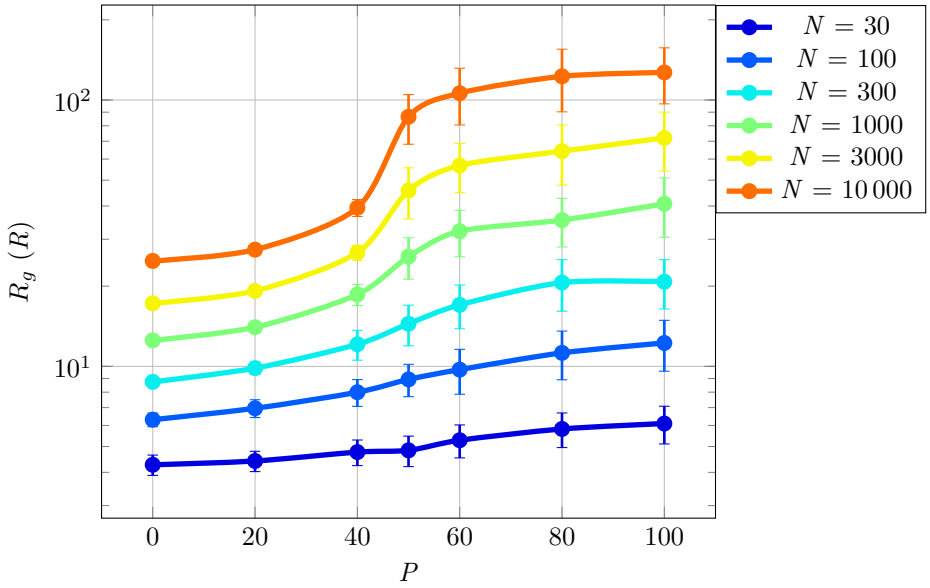



FIG. 7.6 : Rayon de giration des agrégats en fonction de $P$ pour différents $N$. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type calculé pour 100 essais.

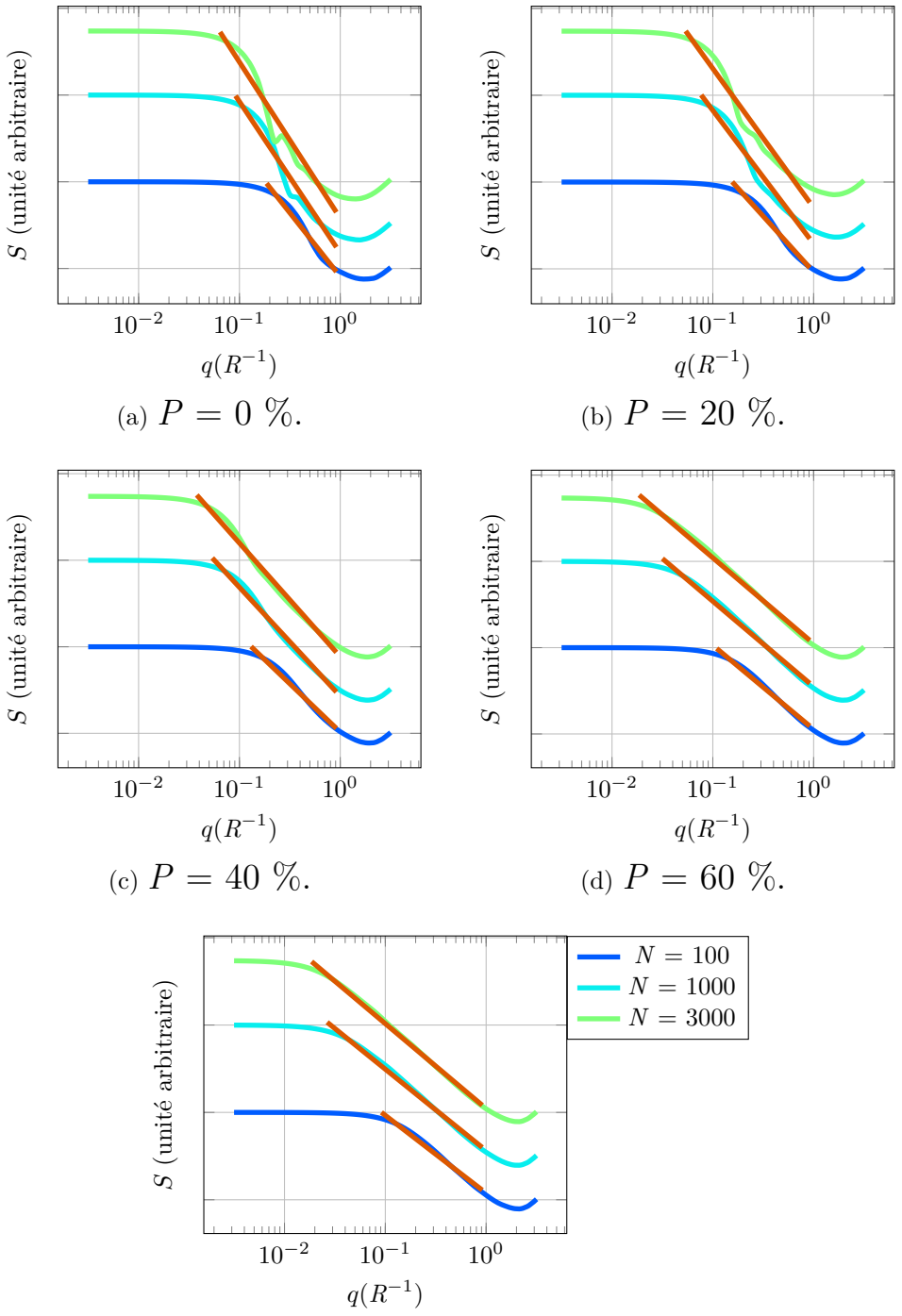
### 7.3.3 Dimensions fractales

La valeur du coefficient $\alpha$ en fonction de $N$ est tracée sur la figure 7.8. Il augmente avec $N$ et décroit avec $P$. La dimension fractale $d_f$ varie de 1,6 à 3 et celle de surface $d_s$ entre 3 et 2,3. Une large gamme de dimensions fractales est ainsi accessible. Pour des agrégats de grande taille avec $P = 0$ %, on retrouve la dimension fractale de 3, valeur théorique du modèle d'Eden [25]. De plus, la valeur de dimension fractale de surface est cohérente avec les valeurs de Sintes [29].

Le calcul de la dimension fractale a été réalisé à la fois à partir de S (présenté sur la figure 7.8) et à partir de $R_g$. Les résultats des deux méthodes sont présentés sur la figure 7.9. La méthode utilisant $R_g$ (équation 5.2) donne un écart-type important à grand $P$ et des valeurs plus grandes que 3, difficilement interprétables, à faibles $P$. Les valeurs sont cependant cohérentes entre les deux méthodes : proche de 3 à faible $P$, décroissant jusqu'à une valeur de l'ordre de 2 à grand $P$.

### 7.3.4 Porosité et surface spécifique

La figure 7.10a présente la porosité $\epsilon$ et son évolution avec $N$ et $P$. Comme attendu, celle-ci croit avec $P$. $N$ a aussi un impact sur la porosité : globalement, la porosité augmente avec $N$. Cependant, pour des valeurs de $P$ inférieure à 20 % et $N$ supérieure à 3000, la porosité décroit légèrement avec $N$. Ce comportement serait dû au lissage de la surface de l'agrégat existant (diminution de la dimension




(a) $P = 0$ %. (b) $P = 20$ %.

(c) $P = 40$ %. (d) $P = 60$ %.

(e) $P = 80$ %.

FIG. 7.7 : Facteur de structure en fonction de $q$ pour différentes valeurs de $P$ et $N$. Les courbes pour $N = 1000$ et $N = 3000$ sont décalées pour des raisons de lisibilité. La loi linéaire, calibrée sur les données en échelle logarithmique est présentée en orange.

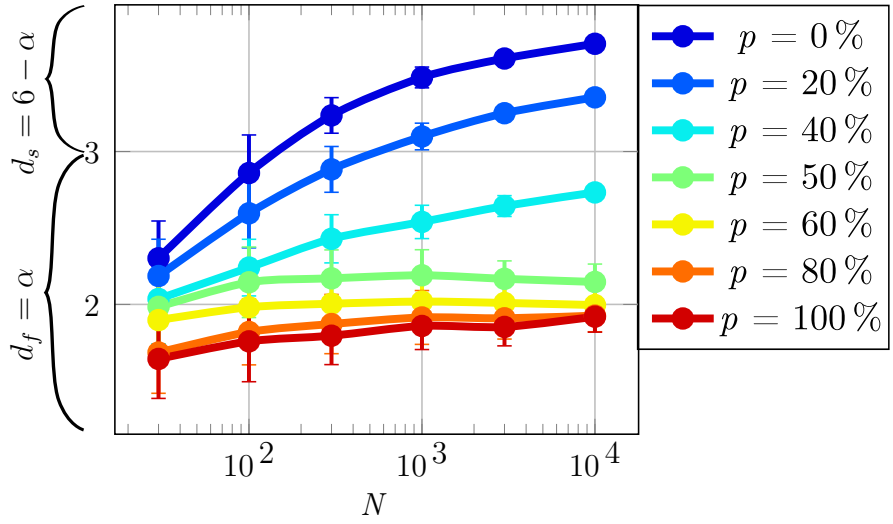



FIG. 7.8 : Coefficient $\alpha$ calculé à partir du facteur de structure (Fig. 7.7), en fonction de $N$ pour différents $P$. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type calculé pour 100 agrégats différents.

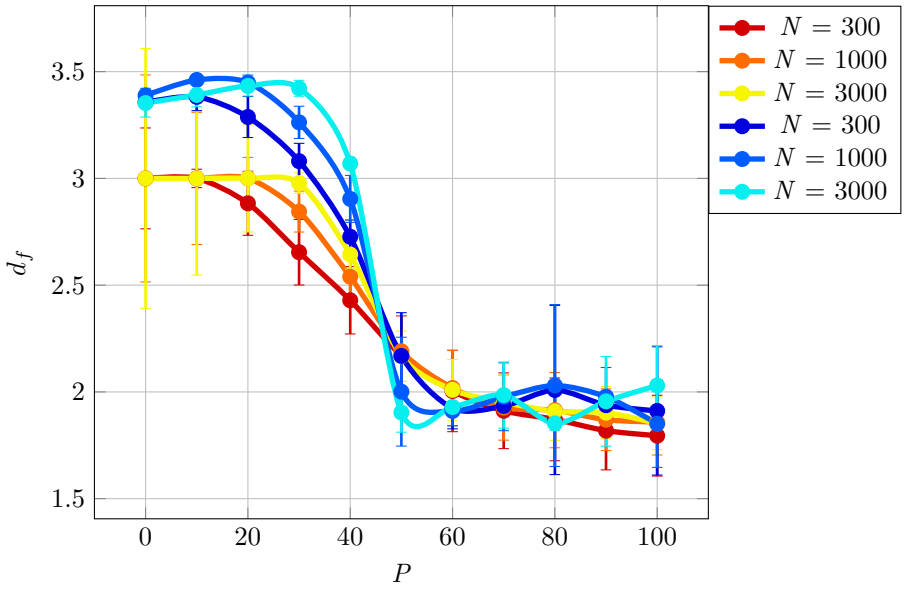



FIG. 7.9 : Comparaison entre la dimension fractale calculée à l'aide de S (couleurs chaudes, basée sur l'équation 5.4) et celle calculée à l'aide de $R_g$ (couleurs froides, basée sur l'équation 5.2).

fractale de surface) à grand $N$ pour les faibles $P$; la porosité proche de la surface diminue ainsi.

De la même manière que pour la dimension fractale ou le rayon de giration, nous avons accès à une large gamme de porosité pour les agrégats générés, y compris en travaillant à $N$ fixé.

La surface spécifique $S_{sp}$, en $m^2/m^3$ est reliée à la porosité par l'équation

$$S_{sp} = \frac{4\pi N R^2}{V_h} = \frac{3}{R}(1 - \epsilon) \tag{7.1}$$

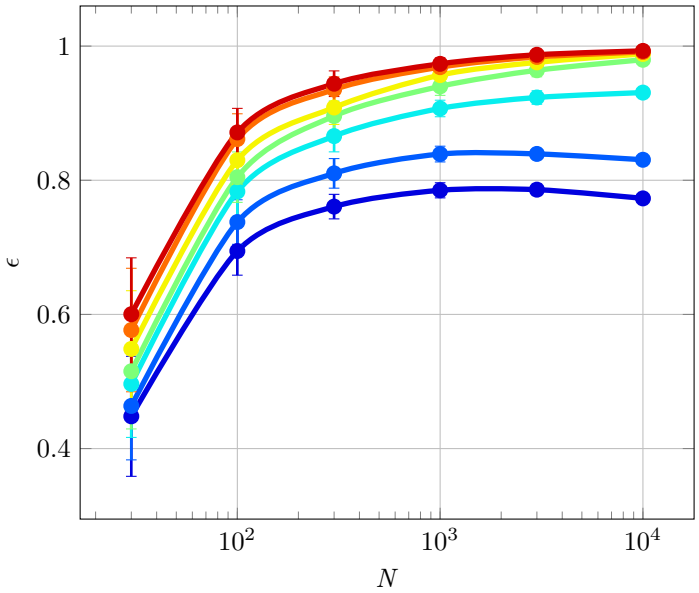
avec $V_h$ le volume de l'enveloppe convexe.

Comme montré sur la figure 7.10b, la surface spécifique décroit avec $N$ et $P$, lorsque l'agrégat devient plus poreux.

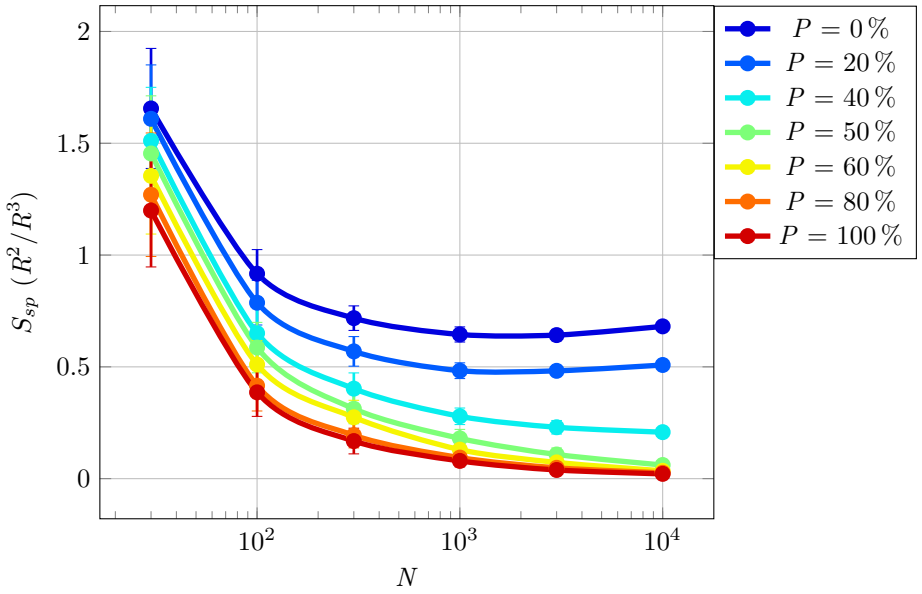
### 7.3.5 Distribution de taille de pores

Une autre propriété intéressante des agrégats est la distribution de taille de pore [26]. Ce calcul est basé sur l'analyse d'une image 3D des agrégats générés, en utilisant un algorithme de granulométrie avec une succession d'ouverture et fermeture de pores [35, 30], implémenté comme extension d'ImageJ. Ici, 20 voxels par diamètre de particules ont été utilisés [30, 27]. La figure 7.11 présente le résultat pour trois valeurs de $P$ pour le plus petit agrégat ($N = 100$). La taille typique de pore est d'un à deux diamètres de particule. La queue de distribution est grande pour les grands $P$ et le pic de la distribution est décalé vers les plus grandes valeurs quand $P$ augmente. Pour caractériser la distribution, le d50 (valeur médiane de la taille de pore) et la largeur à mi-hauteur ont été calculés et sont présentés sur la figure 7.12. L'augmentation de la taille de pore et le décalage de la distribution avec $P$ sont confirmés pour toutes les valeurs de $N$.

La valeur de d50 augmente globalement avec $P$. Pour les très grandes valeurs de $N$ ($R >$ 300 rayons de particules), le calcul de la taille de pore devient trop couteux en termes de mémoire et temps de calcul. Pour les agrégats à très grands $P$ (supérieur à 80 %), les agrégats sont composés d'une chaine avec quelques branchements, ce qui donne peu de sens à une taille de pore.




(a) La porosité.




(b) La surface spécifique.

FIG. 7.10 : (a) Porosité et (b) surface spécifique en fonction de $N$ pour différents $P$. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type calculé pour 100 agrégats différents.

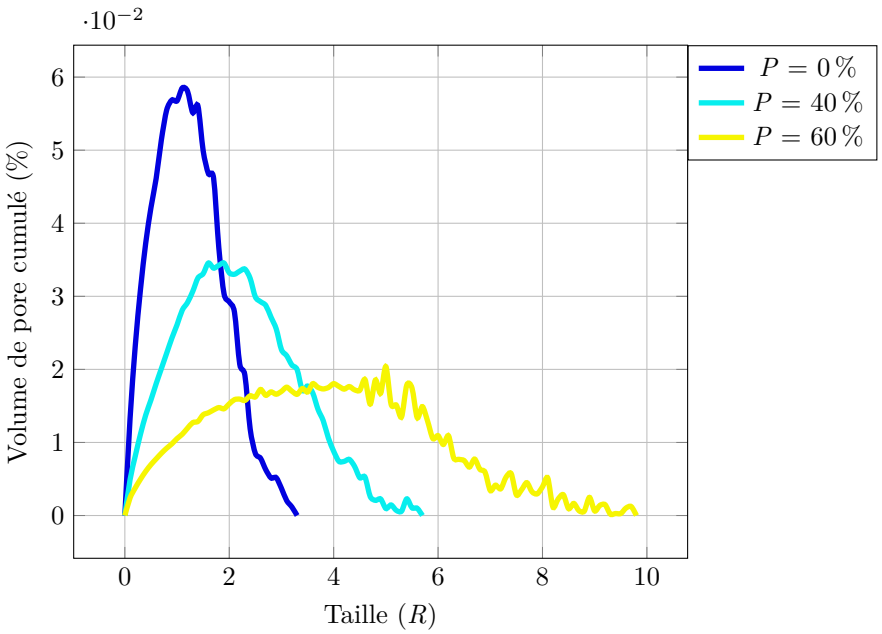
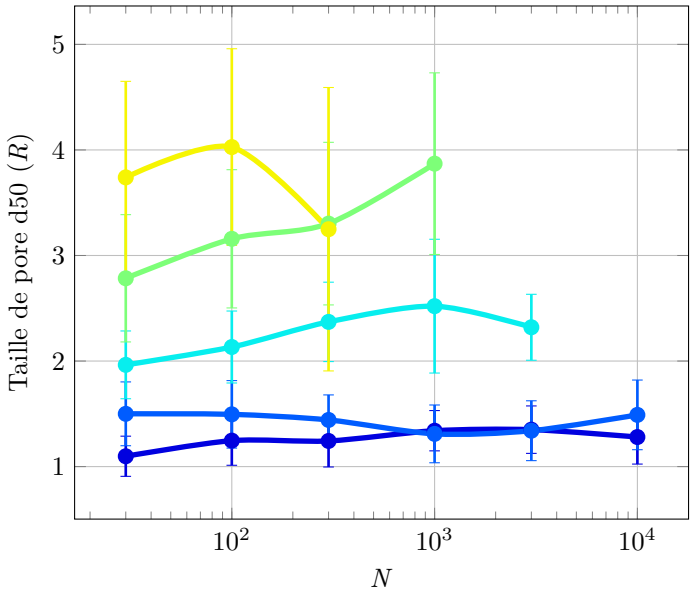
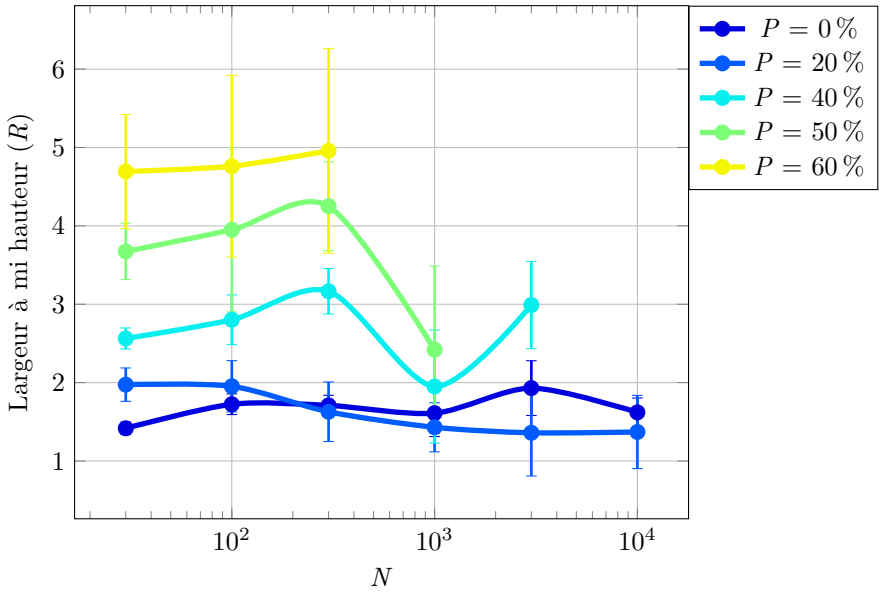



FIG. 7.11 : La distribution de taille de pore, en fonction de $P$ pour $N = 100$.




(a) La taille de pore d50.




(b) La largeur à mi-hauteur.

FIG. 7.12 : Caractéristiques de la distribution de taille de pore en fonction de $N$ pour différents $P$. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type calculé pour 100 agrégats différents.

# Chapitre 8

# Calibrage des agrégats

« *Si tu ne sais pas où aller, n'importe quelle route t'y mènera.* »
Proverbe yidiche.

Maintenant que nous disposons d'une méthode de génération à même de produire des agrégats parmi une large gamme de dimension fractale et rayon de giration, nous allons générer des agrégats réalistes.

## 8.1 Méthode

Un abaque donnant $R_g$ et $d_f$ en fonction de $P$ et $N$ est présenté sur la figure 8.1. Il confirme que le modèle d'Eden poreux permet de générer une large gamme d'agrégats, en permettant de multiples combinaisons de dimension fractale et de rayon de giration. Cet abaque est cependant difficilement utilisable pour $R_g$, à cause des fortes variations de la génération d'un agrégat à l'autre. L'abaque présente de fortes variations (peu visibles sur la figure 7.5 à cause de l'échelle log-log) alors que les résultats ont été moyennés sur 100 réalisations.

Cela nous donne un point de départ, mais reste très grossier. À partir de ce point, il est possible d'utiliser une méthode d'optimisation afin de calibrer les agrégats sur des données expérimentales, ou des valeurs que l'on souhaite tester. Nous avons utilisé la méthode des moindres carrée [4]. L'algorithme utilisé est la méthode *dogbox* [36].

Ce faisant, et même si le bruit, en particulier sur le rayon de giration, complique la résolution du problème, il est possible de trouver des paramètres de génération pour se rapprocher autant que faire e peut de valeurs de propriétés morphologiques données. Le bruit peut cependant rendre le résultat variable selon le point de départ du calibrage.

Il est difficile de calibrer plus de deux paramètres (en plus du rayon de particule) à cause de l'interdépendance partielle de ceux-ci. On peut par exemple calibrer les

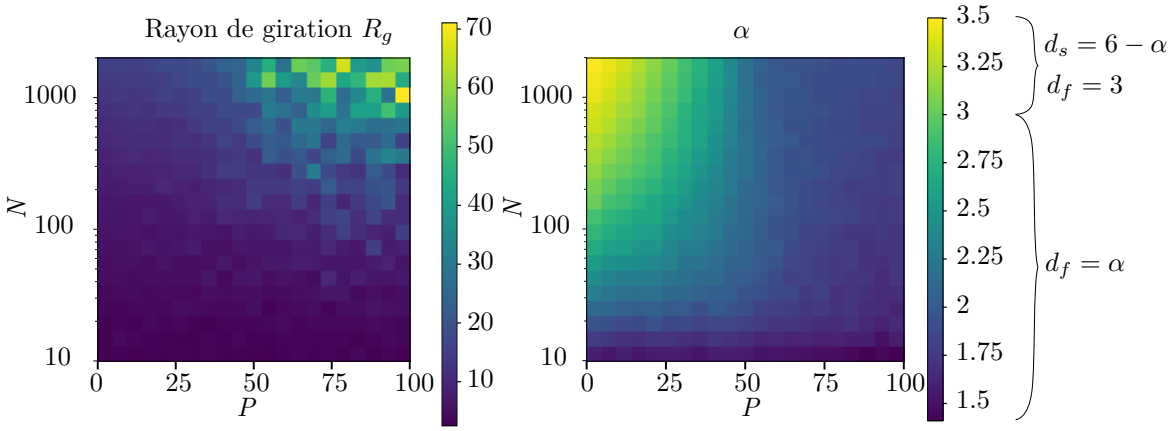



FIG. 8.1 : Abaque de $R_g$ et $(d_f\,, d_s)$ en fonction de $N$ et $P$. Les résultats sont moyennés sur 100 agrégats.

propriétés de l'agrégat ($R_g$, $d_f$), ($R_g$, $d50$) ou ($\epsilon$, $d_f$), mais pas le triplet ($R_g$,$d_f$,$d50$).

## 8.2 Agrégats réalistes

Nous nous baserons sur les données de B. Benane [3], qui a caractérisé la morphologie des silices étudiées. Parmi les silices étudiées, deux catégories sont distinctes d'un point de vue de la mécanique : les silices précipitées, représentées par la silice T365, et les silices pyrogénées, représentées par la silice K200.

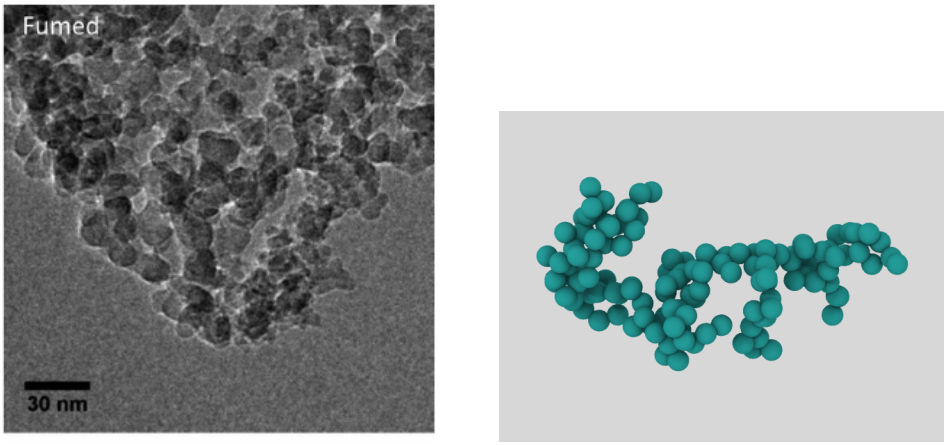
Les propriétés suivantes ont été extraites : rayon de giration (taille de l'agrégat calculé en SAXS), dimension fractale, rayon de particule, surface spécifique, *etc.* Cette dernière propriété est directement reliée au rayon des particules dans notre modèle de génération ; calibrer à la fois le rayon et la surface spécifique sera donc soit impossible, soit donnera un poids doublé au rayon par rapport aux autres paramètres. De plus, cette propriété dépend fortement des conditions de conservation des silices (processus de vieillissement). Nous ne tenterons donc pas de la calibrer.

Notez que les agrégats utilisés lors des simulations sont frittés (le rayon des particules est augmenté après la génération). Cela n'a presque pas d'influence sur le rayon de giration (exprimé en nm) ni sur la dimension fractale, mais cela modifie la porosité et bien évidemment, le rayon. On définit donc un dernier paramètre de génération, $h$, qui correspondra à la valeur par laquelle le rayon est multiplié. Cette valeur vaut typiquement entre 1 et 1,3. À l'aide du frittage, on peut augmenter le rayon des particules sans augmenter le rayon de giration, ou de manière équivalente, diminuer le rayon de giration à rayon constant.

Les silices T365 et T43 sont morphologiquement très proches (le rayon de giration de la T43 est un peu inférieur). Seule la silice T365 sera donc générée

| Type de silice | Expérimental [3] | | | Numérique | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $d_f$ | $R_g$ | $R$ | $d_f$ | $R_g$ | $R$ | $N$ | $P$ | $h$ |
| K200 | 2,0 | 64 | 7 | 2,0 | 64 | 7 | 133 | 61 % | 1,1 |
| T365 | $> 2{,}4$ | 35 | 13 | 2,4 | 38 | 12 | 35 | 0 % | 1,3 |

TAB. 8.1 : Paramètres numériques utilisés pour produire un agrégat réaliste, avec les mêmes propriétés morphologiques que les silices réelles. $R_g$ et $R$ sont exprimés en nanomètres.




(a) Image MET [3] de silice pyrogénée à l'échelle de l'agrégat.

(b) Image d'un agrégat réaliste (K200). Réalisé avec OVITO [31].

FIG. 8.2 : Agrégats réels observés et agrégat réaliste généré.

et testée. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.1. Le rayon donné dans ce tableau est le rayon final des particules après frittage. La T365 a besoin pour être reproduite d'un frittage poussé et d'une probabilité de stérilisation nulle ; étant donné la grande dimension fractale et le faible rayon de giration, le modèle proposé est ici très proche de sa limite d'application. Une silice similaire avec un rayon de giration plus faible ne serait pas reproductible.

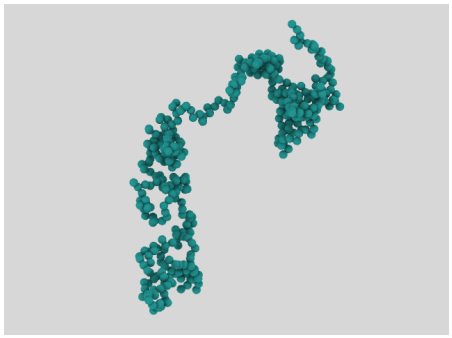
## 8.3 Variations

Afin de tester l'influence de la morphologie des agrégats sur les propriétés mécaniques ou thermiques, nous aurons besoin d'agrégats différents des agrégats de référence. Nous avons donc calibré des agrégats non pas sur les valeurs expérimentales, mais sur des valeurs différentes (dimension fractale plus grande, rayon de giration plus faible...), en laissant les autres paramètres aussi inchangés que possible. Ces agrégats sont des variations autour des valeurs de la K200.

| Type de silice | Propriétés | | | Paramètres | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $d_f$ | $R_g$ | $R$ | $N$ | $P$ | $h$ |
| K200 (référence) | 2,0 | 64 | 7 | 133 | 61 % | 1,1 |
| $R_g$ grand | 1,9 | 128 | 7 | 424 | 75 % | 1,1 |
| $R_g$ faible | 2,0 | 30 | 7 | 38 | 33 % | 1,1 |
| $d_f$ grand | 2,8 | 65 | 7 | 220 | 15 % | 1,1 |
| $d_f$ faible | 1,7 | 62 | 7 | 101 | 100 % | 1,1 |
| $R$ grand | 1,9 | 64 | 15 | 48 | 51 % | 1,3 |
| $R$ faible | 1,9 | 64 | 3.5 | 440 | 67 % | 1,1 |

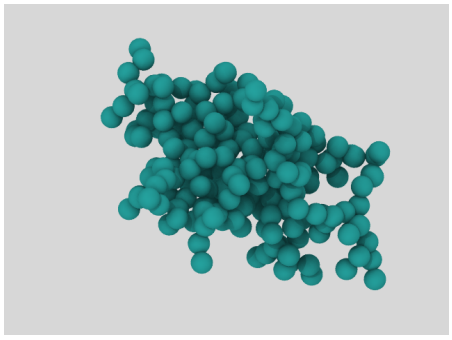
TAB. 8.2 : Paramètres numériques utilisés pour produire des variations des agrégats réalistes. $R_g$ et $R$ sont exprimés en nanomètres. Les propriétés listées sont celles des agrégats générés (réalistes), y compris pour la K200.

Les résultats sont présentés dans le tableau 8.2.

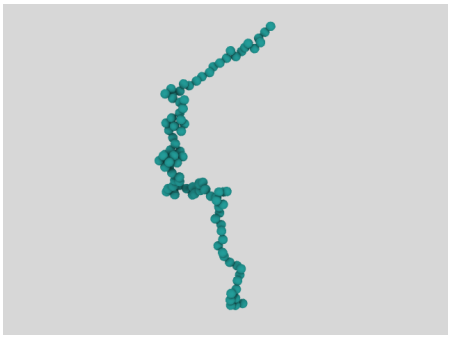


(a) Agrégat à grand rayon de giration ($R_g$ = 128, deuxième ligne du tableau 8.2).

(b) Agrégat à faible rayon de giration ($R_g$ = 30, troisième ligne du tableau 8.2).



(c) Agrégat à grande dimension fractale ($d_f$ = 2,8, quatrième ligne du tableau 8.2).



(d) Agrégat à faible dimension fractale ($d_f$ = 1,7, cinquième ligne du tableau 8.2).

FIG. 8.3 : Quelques variations d'agrégats réalistes. Réalisés avec OVITO [31].

# Conclusion

Notre but est de générer des silices réalistes afin de les tester numériquement. De nombreux modèles existent dans la littérature afin de générer des agrégats réalistes. Cependant, ces modèles soit ne permettent que de créer une seule morphologie d'agrégat, soit nécessitent une grande complexité de mise en œuvre. Nous avons besoin d'une grande flexibilité à la fois à cause du manque de connaissance sur la structure exacte des silices[1] et du souhait de générer des variations autour des silices réalistes afin de tester l'influence mécanique et thermique de la morphologie des agrégats.

Le modèle proposé est flexible, facile à implémenter, avec un temps de calcul restreint et est facilement extensible (par exemple en permettant à certaines particules stériles de redevenir fertiles, ce qui permettrait d'avoir des structures très branchées dans de multiples directions à grand $P$). Cependant, il n'a pas vocation à représenter et encore moins à simuler un phénomène physique ; il ne saurait apporter la moindre réponse sur la raison d'une telle structure, se contentant de tenter de reproduire les paramètres morphologiques.

Le fait que le rayon de giration et la dimension fractale n'évoluent pas de la même manière avec $P$ et $N$ (comme montré sur l'abaque 8.1) nous donne une grande latitude pour générer des agrégats. Des paramètres numériques simulant des agrégats réalistes (K200 et T365) ont été trouvés (cf tableau 8.1), mais aussi des agrégats légèrement différents, de manière contrôlée (cf tableau 8.2).

Finalement, cette méthode répond à nos besoins pour un faible cout en temps de calcul (toujours un ordre de grandeur en dessous du temps de calcul de la simulation mécanique).

[1] Les valeurs données par les expérimentateurs au début et à la fin de ma thèse ont pu être modifiées d'un facteur 2 ; il n'a pourtant pas été nécessaire de changer le modèle de génération

# Bibliographie


[1] Daniel J Amit, G Parisi et L Peliti. « Asymptotic behavior of the true self-avoiding walk ». In : *Physical Review B* 27.3 (1983), p. 1635.

[2] E Barthel. « Adhesive elastic contacts : JKR and more ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 41.16 (août 2008), p. 163001. doi : 10.1088/0022-3727/41/16/163001.

[3] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[4] Richard H Byrd, Robert B Schnabel et Gerald A Shultz. « Approximate solution of the trust region problem by minimization over two-dimensional subspaces ». In : *Mathematical programming* 40.1 (1988), p. 247–263.

[5] D. P. Dobkin C. B. Barber. « The Quickhull Algorithm for Convex Hulls ». In : *ACM Transactions on Mathematical Software - TOMS* 22.4 (1993). doi : 10.1145/235815.235821.

[6] C. Y. Wang, P. L. Liu et J. B. Bassingthwaighte. « Off-lattice Eden-C cluster growth model ». en. In : *J. Phys. A : Math. Gen.* 28.8 (1995), p. 2141. doi : 10.1088/0305-4470/28/8/008.

[7] Murray Eden. « A two-dimensional growth process ». In : *Dynamics of fractal surfaces* vol.4 (1961), p. 223–239.

[8] A. Emmerling et J. Fricke. « Small angle scattering and the structure of aerogels ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids*. Proceedings of the Third International Symposium on Aerogels 145 (1992), p. 113–120. doi : 10.1016/S0022-3093(05)80439-9.

[9] S. R. Forrest et T. A. Witten Jr. « Long-range correlations in smoke-particle aggregates ». en. In : *J. Phys. A : Math. Gen.* 12.5 (1979), p. L109. doi : 10.1088/0305-4470/12/5/008.

[10] Lev D. Gelb. « Simulating Silica Aerogels with a Coarse-Grained Flexible Model and Langevin Dynamics ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.43 (nov. 2007), p. 15792–15802. doi : 10.1021/jp0737505.

[11] E Guesnet et al. « A growth model for the generation of particle aggregates with tunable fractal dimension ». In : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 513 (2019), p. 63–73.

[12] Anwar Hasmy et al. « Small-angle neutron-scattering investigation of short-range correlations in fractal aerogels : Simulations and experiments ». In : *Phys. Rev. B* 48.13 (oct. 1993), p. 9345–9353. doi : 10.1103/PhysRevB.48.9345.

[13] Jean Phalippou et Laurent Kocon. « Aérogels, aspects fondamentaux ». fr. In : *TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR* (avr. 2004).

[14] Kazumasa A. Takeuchi. « Statistics of circular interface fluctuations in an off-lattice Eden model ». en. In : *J. Stat. Mech.* 2012.05 (2012), P05007. doi : 10.1088/1742-5468/2012/05/P05007.

[15] K. D. Keefer et D. W. Schaefer. « Growth of Fractally Rough Colloids ». In : *Phys. Rev. Lett.* 56.22 (1986), p. 2376–2379. doi : 10.1103/PhysRevLett.56.2376.

[16] Max Kolb, Robert Botet et Rmi Jullien. « Scaling of kinetically growing clusters ». In : *Physical Review Letters* 51.13 (1983), p. 1123.

[17] Eric W Kuennen et C Y Wang. « Off-lattice radial Eden cluster growth in two and three dimensions ». In : *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* 2008.05 (mai 2008), P05014. doi : 10.1088/1742-5468/2008/05/P05014.

[18] Marco Lattuada et Lyonel Ehrl. « Scattering Properties of Dense Clusters of Colloidal Nanoparticles ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 113.17 (avr. 2009), p. 5938–5950. doi : 10.1021/jp810976z.

[19] S. Lazzari et al. « Fractal-like Structures in Colloid Science ». en. In : *Advances in Colloid and Interface Science* (mai 2016). doi : 10.1016/j.cis.2016.05.002.

[20] Hang-Shing Ma, Rémi Jullien et George W. Scherer. « Dangling bond deflection model : Growth of gel network with loop structure ». In : *Phys. Rev. E* 65.4 (2002), p. 041403. doi : 10.1103/PhysRevE.65.041403.

[21] Paul Meakin. « Reaction-limited cluster-cluster aggregation in dimensionalities 2-10 ». In : *Physical Review A* 38.9 (1988), p. 4799.

[22] Z. Néda, R. Florian et Y. Brechet. « Reconsideration of continuum percolation of isotropically oriented sticks in three dimensions ». In : *Phys. Rev. E* 59.3 (mar. 1999), p. 3717–3719. doi : 10.1103/PhysRevE.59.3717.

[23] J. R. Nicolás-Carlock, J. L. Carrillo-Estrada et V. Dossetti. « Fractality à la carte : a general particle aggregation model ». en. In : *Scientific Reports* 6.1 (mai 2016). doi : 10.1038/srep19505.

[24] P. Meakin. « Models for Colloidal Aggregation ». English. In : *Annu. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988), p. 237–267. doi : 10.1146/annurev.physchem.39.1.237.

[25] Paul Meakin. « A Historical Introduction to Computer Models for Fractal Aggregates ». en. In : *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 15.2 (août 1999), p. 97–117. doi : 10.1023/A :1008731904082.

[26] L. Roiban et al. « Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials ». en. In : *RSC Adv.* 6.13 (2016), p. 10625–10632. doi : 10.1039/C5RA26014K.

[27] Denis Roussel et al. « Effective transport properties of 3D multi-component microstructures with interface resistance ». In : *Computational Materials Science* 96 (jan. 2015), p. 277–283. doi : 10.1016/j.commatsci.2014.09.027.

[28] Dale W. Schaefer. « Polymers, Fractals, and Ceramic Materials ». en. In : *Science* 243.4894 (fév. 1989), p. 1023–1027. doi : 10.1126/science.243.4894.1023.

[29] Tomàs Sintes, Raúl Toral et Amitabha Chakrabarti. « Fractal structure of silica colloids revisited ». en. In : *J. Phys. A : Math. Gen.* 29.3 (1996), p. 533. doi : 10.1088/0305-4470/29/3/008.

[30] S.M Sweeney et C.L Martin. « Pore size distributions calculated from 3-D images of DEM-simulated powder compacts ». en. In : *Acta Materialia* 51.12 (juil. 2003), p. 3635–3649. doi : 10.1016/S1359-6454(03)00183-6.

[31] Alexander Stukowski. « Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool ». en. In : *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 18.1 (2010), p. 015012. doi : 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

[32] David N Sutherland. « A theoretical model of floc structure ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 25.3 (1967), p. 373–380.

[33] R. Thouy et R. Jullien. « A cluster-cluster aggregation model with tunable fractal dimension ». en. In : *J. Phys. A : Math. Gen.* 27.9 (1994), p. 2953. doi : 10.1088/0305-4470/27/9/012.

[34] Romain Thouy et Rémi Jullien. « Structure Factors for Fractal Aggregates Built Off-Lattice with Tunable Fractal Dimension ». In : *Journal de Physique I* 6.10 (1996), p. 1365–1376. doi : 10.1051/jp1 :1996141.

[35] V. Boulos et al. « Investigating performance variations of an optimized GPU-ported granulometry algorithm ». In : *18th International European Conference on Parallel and Distributed Computing, Rhodes Island, Greece (2012).* Oct. 2012, p. 1–6.

[36] C Voglis et IE Lagaris. « A rectangular trust region dogleg approach for unconstrained and bound constrained nonlinear optimization ». In : *WSEAS Conference*. 2004, p. 17–19.

[37] Marjorie J Vold. « Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension ». In : *Journal of Colloid Science* 18.7 (1963), p. 684–695.

[38] T. A. Witten et L. M. Sander. « Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon ». en. In : *Physical Review Letters* 47.19 (nov. 1981), p. 1400–1403. doi : 10.1103/PhysRevLett.47.1400.

[39] Po-zen Wong et Qi-zhong Cao. « Correlation function and structure factor for a mass fractal bounded by a surface fractal ». In : *Phys. Rev. B* 45.14 (1992), p. 7627–7632. doi : 10.1103/PhysRevB.45.7627.

# Troisième partie

# Modélisation et simulations discrètes du comportement mécanique

# Table of Contents

**9 Préface** **107**

9.1 Un modèle . . . . . 107

9.2 Modèle de DEM . . . . . 108

**10 Statistique** **109**

10.1 Expérience de pensée : le jet de dés . . . . . 109

10.2 Outils statistiques . . . . . 110

10.2.1 Notation . . . . . 110

10.2.2 Critère de signifiance . . . . . 110

10.3 Limites et interprétation . . . . . 111

**11 Qu'est-ce que la DEM ?** **113**

11.1 Historique . . . . . 113

11.2 Principe de la DEM . . . . . 114

11.2.1 Détection des voisins . . . . . 115

11.2.2 Calcul des forces d'interactions . . . . . 116

11.2.3 Intégration (Verlet) . . . . . 117

11.2.4 Calcul de grandeurs d'intérêt . . . . . 117

**12 Modèles utilisés** **118**

12.1 Logiciel utilisé . . . . . 118

12.2 Modèle utilisé . . . . . 118

12.2.1 Description des lois de contact . . . . . 119

12.2.2 Mécanismes de dissipation de l'énergie . . . . . 123
12.3 Validation de l'implémentation . . . . . 123
12.3.1 Forces et moments . . . . . 124
12.3.2 Amortissement et convergence à l'équilibre . . . . . 125

**13 Simulation typique et grandeurs d'intérêt 128**
13.1 Simulation typique . . . . . 128
13.2 Grandeurs d'intérêt . . . . . 128
13.2.1 Nombre de coordination . . . . . 130
13.2.2 Rupture des contacts liés . . . . . 130
13.2.3 Grandeurs mécaniques . . . . . 131
13.2.4 Grandeurs numériques . . . . . 132
13.2.5 Densité tassée . . . . . 133
13.3 Résultats typiques . . . . . 133
13.3.1 Contraintes macroscopiques . . . . . 133
13.3.2 Indentation et répartition des contraintes . . . . . 134

**14 Effet des paramètres numériques 138**
14.1 Paramètres influençant le temps de calcul . . . . . 138
14.1.1 Pas de temps . . . . . 139
14.1.2 Vitesse de déformation . . . . . 139
14.1.3 Nombre de particules . . . . . 141
14.2 Amortissements . . . . . 143
14.2.1 Amortissement visqueux . . . . . 143
14.2.2 Amortissement local . . . . . 143
14.3 Rapport d'aspect de la boite de simulation . . . . . 144
14.4 Densité initiale . . . . . 145

# Introduction

Afin de comprendre le comportement mécanique des silices, tester l'influence des propriétés morphologiques sur leur comportement, et si possible optimiser ce dernier, nous allons modéliser, puis simuler le comportement mécanique des silices. Ainsi, nous allons poser un modèle permettant de simplifier la réalité pour la rendre compréhensible, puis résoudre ce modèle à l'aide de l'outil numérique.

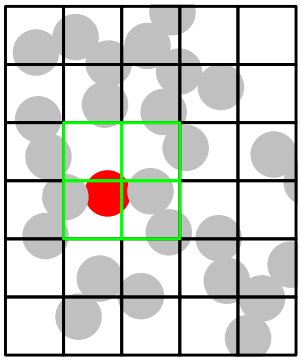
Notre objectif dans cette partie est donc de décrire un outil, la DEM (pour *Discrete Element Method*), puis de poser un modèle lié à cet outil, ainsi qu'une démarche permettant d'interpréter les résultats obtenus. Cette démarche passe par un modèle statistique afin de déterminer si les variations de nos résultats sont statistiquement significatives ou non. Nous procèderons comme suit :

- Les limites de la modélisation elle-même seront discutées dans le chapitre 9, en particulier le passage de résultats de simulations vers une interprétation du matériau réel au travers des biais ou sur interprétations possibles ;
- La méthode statistique d'analyse des résultats est décrite dans le chapitre 10 ;
- La DEM, méthode de simulation choisie, sera traitée dans le chapitre 11, par son historique, ainsi que l'algorithme sous-jacent à la méthode ;
- Les modèles utilisés et la validation de leur implémentation seront détaillés dans le chapitre 12.
- Les simulations typiquement réalisées, ainsi que les grandeurs caractéristiques seront décrites dans le chapitre 13 ;
- L'influence des paramètres numériques sera étudiée dans le chapitre 14.

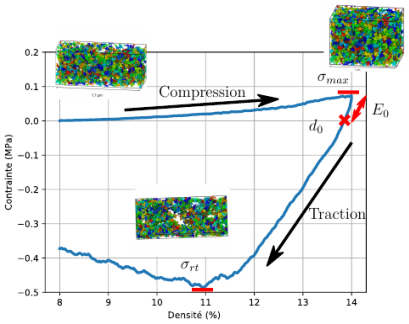
# Résumé graphique

La DEM consiste en la succession des opérations :

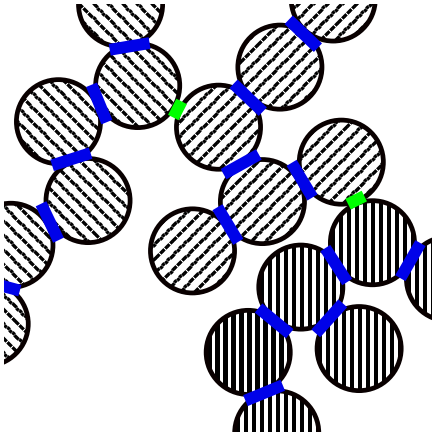
- Recherche du voisinage de chaque particule ;
- Calcul des forces d'interactions ;
- Intégration des forces pour obtenir vitesse et position ;
- Calcul des grandeurs d'intérêt.



Afin d'extraire un sens physique ou des propriétés mécaniques, nous avons choisi des grandeurs d'intérêt ; celles-ci permettent de quantifier les propriétés mécaniques du matériau.




Le principal modèle utilisé est le modèle de Jauffrès et coll. [12], dans lequel les forces entre particules liées sont une fonction de l'aire de contact entre particules, et les forces entre particules non liées sont hertziennes avec une force d'adhésion.



# Chapitre 9

# Préface

## 9.1 Un modèle

« *La science n'a pas pour prétention d'apporter la vérité, mais une interprétation des faits de la nature, interprétation qui nous rende la nature intelligible.* »
Jean Deutsch, dans *Le corbeau qui tenait en son bec un outil, Avant-propos.*

Pour comprendre le monde, nous utilisons des modèles, compatibles avec les données à notre disposition. De nouvelles données nous poussent à changer les modèles et changent ainsi notre compréhension du monde, certaines pistes jusqu'ici inconcevables peuvent être testées. De plus, les anciennes données peuvent être réinterprétées à la lumière des modèles mis à jour. Autrement dit, les mêmes données peuvent être interprétées différemment selon le modèle (l'ancien ou le nouveau). De plus sera cherché ce qui a des chances de donner un résultat intéressant (parce que prédit par une théorie, parce que présent dans des systèmes considérés comme similaires...). Les chances de trouver ce que l'on ne cherche pas sont faibles ; ce biais provient de la compréhension que l'on a de l'objet étudié, et des modèles qui lui sont associés.

Les modèles nous aident à interpréter les faits. Un bon modèle est alors un modèle le plus simple possible donnant une bonne approximation de la réalité. Un exemple de modèle qualitatif utilisé dans la vie courante est le nommage des couleurs : on peut désigner comme bleu une multitude de couleurs. Tant que l'on reste éloigné de la frontière de définition du bleu, l'approximation est bonne et facilite la communication. De plus, on peut construire sur ce modèle d'autres modèles plus complexes, comme le bleu ciel ou le bleu saphir.

Deux modèles différents peuvent décrire le même système, et le plus valable des deux dépend de l'axe d'étude. Ainsi, la carte IGN de l'Isère est un modèle du département (confère figure 9.1) ; il décrit la position des bâtiments, la topographie, les routes et leur état... Les pages jaunes de l'Isère sont un autre modèle, il

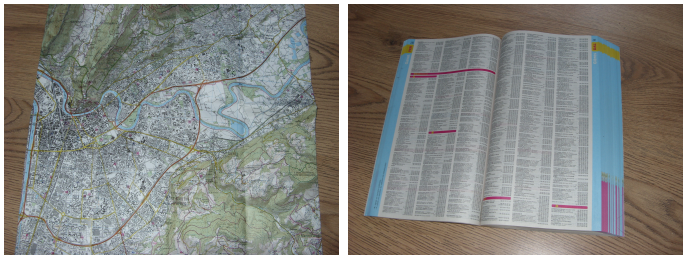


FIG. 9.1 : Trois modèles de la ville de Gières (Isère, France). À droite, une carte topographique (carte IGN) ; au milieu, un annuaire (page jaune). Ces deux modèles représentent la ville de Gières, mais ne sont pas celle-ci.

décrit les professionnels y travaillant (nombre, emploi, moyen de contact...). Ces deux modèles permettent d'accéder à de précieuses informations pour décrire le département, mais leur pertinence dépend du but de l'étude ; on se dirigera vers la carte pour préparer une randonnée et vers les pages jaunes pour faire une étude statistique. Certains domaines, comme l'étude des déserts médicaux, nécessitent les deux modèles, afin de connaitre les médecins et estimer le temps de trajet pour y parvenir (influence de l'adresse et de la topographie dans une région non plate). Ces modèles sont nécessaires pour appréhender la réalité. Il n'existe pas de manière exhaustive de décrire un département.

Bien évidemment, aucun de ces modèles ne décrit la réalité : une entreprise n'est ni les quelques lignes de texte des pages jaunes ni un ensemble de traits de la carte IGN. De la même manière, un système physique n'est pas ce qu'en disent les modèles utilisés pour le décrire. Ces modèles nous limitent dans notre compréhension du monde, mais sont indispensables pour l'appréhender.

## 9.2 Modèle de DEM

En DEM, la simulation porte sur des particules. Ce modèle ne peut être considéré comme une description directe : les particules modélisées sont des sphères et sont décrites uniquement par leur rayon, leur position (et dérivées successives) et leurs propriétés mécaniques ; les particules réelles sont des patatoïdes rugueux et peuvent posséder des propriétés chimique, électrique... diverses. Il a par exemple été mis en évidence la présence de petits grains métalliques[1] au sein de certaines particules de silices étudiées ; nous ne pouvons pas raisonnablement considérer ce genre de phénomène avec la DEM. De plus, les données que nous obtiendrons devront être interprétées au travers de ce modèle, si bien que la généralisation aux matériaux réels devra se faire avec circonspection.

[1] Source : document interne.

# Chapitre 10

# Statistique

Dans cette partie, nous allons détailler pourquoi un modèle statistique est nécessaire pour limiter les erreurs d'interprétation avant de décrire celui qui sera utilisé par la suite.

## 10.1 Expérience de pensée : le jet de dés

Avant de commencer à détailler le modèle statistique utilisé, je vous propose deux expériences de pensée :

Considérons deux dés à 20 faces, de mêmes tailles, même poids, *etc.*, mais ayant une et une seule propriété différente. Jetons le premier, nous obtenons 2. Jetons le second, nous obtenons 14. Ces deux résultats sont très éloignés, conclure que la variation des résultats provient de la propriété changée serait trop rapide. Si la propriété changée est la couleur, il est possible qu'un dé ait donné un résultat plus grand que l'autre par hasard. Le modèle proposé doit donc permettre de différencier une variation des résultats due aux changements des propriétés d'une variation due au hasard.

Prenons maintenant trois dés à 20 faces de taille et masse différentes, et identiques par ailleurs (même densité, forme...). Mon hypothèse est que plus le dé est gros, plus le résultat obtenu est grand. Nous obtenons, du plus petit au plus gros dé : 5, 10, 16. Notre hypothèse est confirmée : le résultat du dé est d'autant plus grand que le dé est gros.

Si ces cas sont volontairement pris caricaturaux, le raisonnement effectué, fallacieux comme on peut le voir ici, n'en est pas moins couramment utilisé. Il convient de trouver un critère objectif et clair permettant de discriminer un effet purement statistique d'un effet réel. C'est l'objet de cette partie.

FIG. 10.1 : Résultats de deux dés à 20 faces en fonction de leur couleur (rouge et pourpre). Image de Dés en folie.

## 10.2 Outils statistiques

Nous allons réaliser la différence de deux gaussiennes, et vérifier quand l'écart des moyennes calculées est trop grand par rapport à l'écart-type pour affirmer qu'il s'agit de la même loi sous-jacente [21]. Nous ne chercherons pas à mettre en défaut l'égalité des écarts-types ; nous nous concentrerons sur les moyennes.

### 10.2.1 Notation

Dans cette partie, nous noterons $X$ la loi de probabilité associée à un résultat (contrainte maximale, conductivité thermique...) d'un type de simulation donnée (donc d'un jeu de paramètres d'entrée). On notera $X \sim \mathcal{L}$ pour dire que $X$ suit la loi $\mathcal{L}$ et on notera $\mathcal{N}(a\,,b)$ la loi normale de moyenne $a$ et d'écart-type $b$.

Ainsi, si $X \sim \mathcal{N}(a\,,b)$, alors le résultat d'un essai $x$ a 95 % de chances de donner un résultat entre $a - 2b$ et $a + 2b$.

On notera $\langle X \rangle$ la moyenne de $X$ et $\langle \tilde{X} \rangle$ l'estimateur de la moyenne de $X$. On notera $\sigma_X$ l'écart-type de $X$ et $\tilde{\sigma_X}$ l'estimateur de l'écart-type de $X$.

### 10.2.2 Critère de signifiance

Soit deux lois $X$ et $Y$ ; on se demande si $X = Y$ (autrement dit si le changement d'entrée provoque un changement de sortie). Nous allons supposer que $X = Y$, en déduire la loi de $X - Y$, et donc la probabilité que les résultats obtenus soient compatibles avec cette loi. S'ils ne le sont pas (à un pourcentage donné près), nous en déduisons par l'absurde que $X$ n'est pas égal à $Y$.

Si $X = Y$, alors $\langle X \rangle = \langle Y \rangle$ et $\sigma_X = \sigma_Y$.
Hypothèse 0 : $X$ et $Y$ suivent la même loi.
Hypothèse 1 : $X$ et $Y$ suivent une loi normale.
Si on a calculé $\langle \tilde{X} \rangle$ à partir de $N_e$ essais, on a alors la loi réduite

$$\frac{\langle X \rangle - \langle \tilde{X} \rangle}{\sigma_X / \sqrt{N_e}} \sim \mathcal{N}(0,1) \tag{10.1}$$

$$\frac{\langle Y \rangle - \langle \tilde{Y} \rangle}{\sigma_Y / \sqrt{N_e}} \sim \mathcal{N}(0,1) \tag{10.2}$$

Hypothèse 2 :

- $\sigma_X = \tilde{\sigma_X}$ , $\sigma_Y = \tilde{\sigma_Y}$ ;

Cela revient à dire que l'estimateur de l'écart-type est égal à l'écart-type.

En faisant 10.1 - 10.2, on obtient en utilisant les propriétés de somme de la loi normale

$$\frac{\langle \tilde{Y} \rangle - \langle \tilde{X} \rangle}{\sigma / \sqrt{N_e}} \sim \mathcal{N}(0, \sqrt{2}) \tag{10.3}$$

Ainsi, on peut utiliser les propriétés de la loi normale pour affirmer que sous hypothèse 10.2.2,

$$\langle \tilde{Y} \rangle - \langle \tilde{X} \rangle > \frac{2\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{N_e}} \text{ n'a que 5 \% de chance de se produire.} \tag{10.4}$$

Ce sera notre critère pour affirmer que l'hypothèse 0 est invalidée et que donc $X \neq Y$. Finalement, nous dirons que $X$ et $Y$ sont différents de manière statistiquement significative si

$$\langle \tilde{Y} \rangle - \langle \tilde{X} \rangle > \frac{2\sqrt{2}\max(\tilde{\sigma_X}, \tilde{\sigma_Y})}{\sqrt{N_e}}. \tag{10.5}$$

## 10.3 Limites et interprétation

Pour être valable, l'équation 10.5 doit être calculée sur un nombre suffisant d'essais. Plus le nombre d'essais sera grand, plus il sera possible de s'assurer de la validité d'effet faible.

Notez que cette méthode permet de trouver un effet significatif même dans un environnement bruité : même si le bruit est grand devant l'écart entre les deux simulations, s'il existe une différence en moyenne, elle sera mesurable avec assez d'essais. De plus, ces outils statistiques nous permettent de discriminer des effets

significatifs ou non, là où une seule simulation, même précise, ne donne pas une estimation du bruit.

Malgré cela, cet outil possède des limitations, même avec une statistique suffisante : nous allons étudier l'influence d'un grand nombre de paramètres sur un grand nombre de variables. L'ordre de grandeur, pour l'étude paramétrique seule, est de 12 jeux de paramètres, sur 4 variables, soit près de 50 couples. Avec un taux d'erreur de 5 %, nous pouvons monter jusqu'à 2,5 faux positifs en moyenne. Le nombre sera normalement plus faible, car si $\langle\tilde{Y}\rangle - \langle\tilde{X}\rangle > 3\sqrt{2}max(\tilde{\sigma_X}\,,\tilde{\sigma_Y})/\sqrt{N_e}$, il n'y a plus que 1 % de chance de faux positif ; ce taux est d'autant plus faible que la différence est grande devant le terme de gauche.

Un dernier problème peut advenir dans des simulations bruitées. Si l'on cherche, par exemple, le maximum d'une courbe, il faut tenir compte du fait que la moyenne du maximum n'est pas le maximum de la moyenne. Dans un système bruité, l'écart peut être important. On souhaiterait dans le cas d'un système bruité utiliser le maximum de la moyenne, moins soumis au bruit, mais on perdrait ainsi la possibilité de calculer la variance du maximum. Il convient de s'assurer que les variables calculées sur la moyenne et la moyenne des variables sont proches.

# Chapitre 11

# Qu'est-ce que la DEM ?

Pour nos simulations, nous utiliserons la méthode des éléments discrets[1] (DEM, pour *Discrete Element Method*). Cette méthode consiste à considérer des lois d'interactions sur un réseau discret. La position et le voisinage des nœuds varient ; cela en fait une méthode Lagrangienne. Deux nœuds sont voisins (et donc interagissent entre eux) si leur distance est inférieure à la somme de leur rayon. On assimile les nœuds à des particules possédant une position, une vitesse, un rayon, ainsi que des propriétés physiques (masse, module de Young...) utilisées dans les lois d'interactions ; la position et la vitesse de la particule sont celles du nœud tandis que le rayon correspond à la distance d'interaction.

La méthode est aussi discrétisée en temps, dont le pas de temps peut être variable.

La DEM, étant donnée sa nature discrète avec un réseau de voisins variant lors de la simulation, est particulièrement bien adaptée pour étudier les phénomènes de rupture [26], de dynamique des sols (par exemple, l'érosion [32]), d'agrégation de grains (par exemple, agrégation de poussière lors de la formation de planétoïdes [2]) ou de compaction de poudre [7].

## 11.1 Historique

Le plus vieux système de type DEM est le calcul du passage de la comète de Halley réalisé en 1757 par Clairaut, de Lalande et Lepaute [18, page 20]. Ils ont considéré le système (Soleil, Jupiter, Saturne, comète de Halley), présenté sur la figure 11.1, et ont calculé, en se basant sur les trois précédents passages de celle-ci, quand aurait lieu le prochain. On retrouve bien un système dans lequel la position des points dépend d'une loi d'interaction (ici, la gravité). Le calcul, réalisé à la main avec quelques approximations (Soleil fixe, comète de Halley sans influence

[1] Parfois appelée « méthode des éléments distincts ».

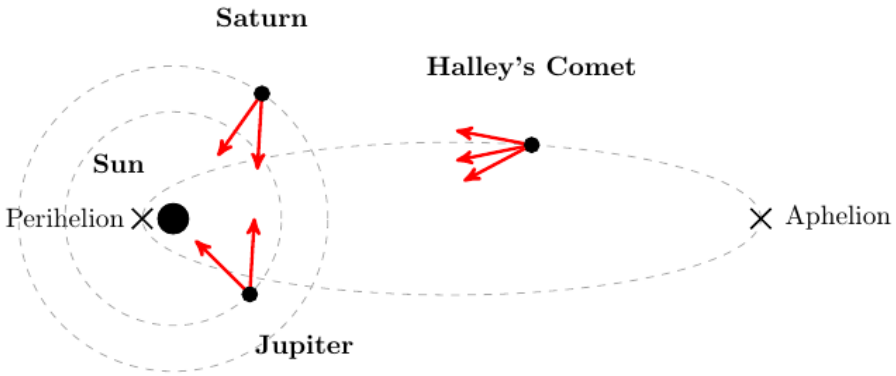



FIG. 11.1 : Schéma du calcul réalisé par Clairaut, de Lalande et Lepaute. Tiré de [16].

sur les autres corps), a été parallélisé entre les chercheurs, et a permis au bout de cinq mois de calcul de donner une date approximative, à savoir mi-avril 1758 à plus ou moins un mois. La comète, dont le dernier passage datait de 1682, passa 76 ans plus tard, le 13 mars 1758. Sa période de révolution était connue pour être de 74 à 79 ans ; la méthode a donc permis de passer d'une incertitude de 5 ans à 2 mois.

Un peu plus récemment, on trouve des codes de type DEM en 1955 [14] (sans changement de voisinage) et en 1959 [25] (avec changement de voisinage, force d'interactions, intégration explicite...). Cette dernière consiste en une simulation visant à étudier les instabilités dans un liquide biphasé. En 1976, on retrouve des simulations de type dynamique moléculaire [23], analogue à la DEM (même algorithme, mais gestion du voisinage et lois de comportements différents).

L'ancêtre couramment cité de la DEM est dû à Cundall [9], qui utilise un système de type DEM pour les géomatériaux. On retrouve la détermination de contact et les lois d'interactions entre deux sphères.

## 11.2 Principe de la DEM

Un algorithme de DEM est le suivant :

- pour chaque particule, lister toutes les particules en contact ; le calcul du voisinage est détaillé dans la section 11.2.1 ;
- à partir des propriétés des particules et du contact associé, calculer les forces et moments d'interaction ; le calcul des forces est décrit dans la section 11.2.2 ;

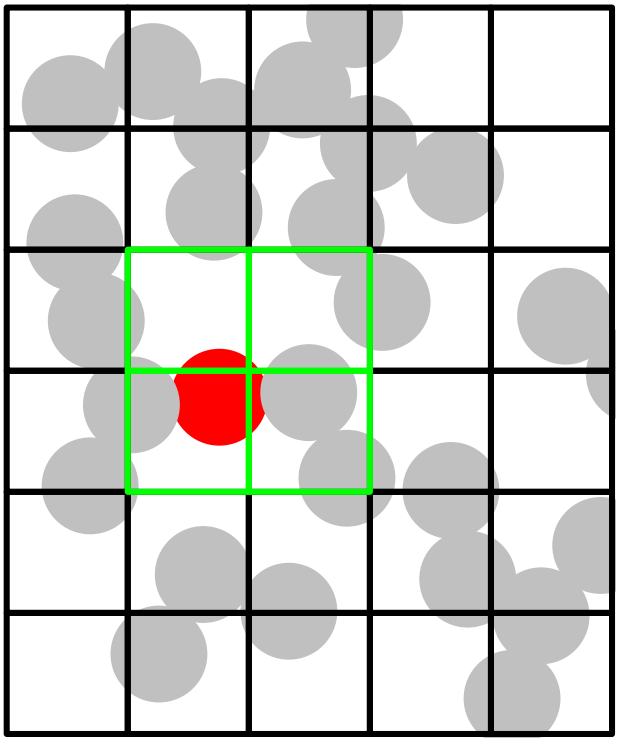


FIG. 11.2 : Détermination des voisins de la particule rouge : toutes les particules situées dans les 3 (7 en 3D) cases adjacentes en haut à droite ainsi que la case principale sont testées. Les particules dans les autres cases sont ignorées.

- utilisant la somme des forces et des moments appliquée à chaque particule, mettre à jour les propriétés (position, vitesses...) des particules ; il s'agit de l'application de la deuxième loi de Newton et de l'intégration, détaillée dans la section 11.2.3 ;
- les grandeurs physiques souhaitées sont calculées et sauvegardées ou affichées ; cela est traité dans la section 11.2.4.

### 11.2.1 Détection des voisins

La détection des voisins se fait, selon un algorithme naïf, en calculant les distances entre chaque particule, et en vérifiant les distances qui sont inférieures à la somme des rayons des particules. Cet algorithme est en $\mathcal{O}(N^2)$ avec $N$ le nombre de particules (et donc inutilisable avec un grand nombre de particules).

Un algorithme plus efficace consiste à considérer une grille, comme présenté sur la figure 11.2. Toute particule appartient à une case de cette grille. Les voisins sont recherchés uniquement parmi les cases voisines (et la case elle-même) en haut

à droite. Cette façon de rechercher les voisins est la *linked cell method* [27]. Si cet algorithme nécessite d'attribuer à chaque case une liste de particules, ce qui a un cout en mémoire, il est en $\mathcal{O}(NN_n)$, avec $N_n$ le nombre de particules dans les 8 cases (en 3D) en question. Cela est couplé aux boites de Verlet [35], dans lesquelles les voisins potentiels sont recherchés tous les $n$ pas de temps sur une distance plus grande, tandis qu'entre deux recherches, on ne vérifiera la présence d'un nouveau contact que parmi les particules trouvées par cette recherche. Pour un grand nombre de particules, ces algorithmes réduisent fortement le temps de calcul.

La taille de la grille sous-jacente est typiquement un peu plus grande que le plus grand des diamètres (en deçà, il y a risque de ne pas repérer certains voisins, au-delà, il y a perte d'efficacité). Lorsque la distribution des rayons des particules est trop dispersée, il faut considérer plusieurs grilles afin de maintenir de bonnes performances, au prix d'une complexité accrue ; nous ne traiterons que des systèmes mono rayon. Concernant les boites de Verlet, il faut prendre $n$ tel que les positions aient suffisamment peu changé pour que toute particule pouvant réaliser un nouveau contact soit dans la liste des voisins potentiels. Étant donné la présence de réorganisation potentiellement importante dans nos simulations, nous avons pris $n = 1$.

Une fois cela fait, on peut connaitre pour chaque particule l'ensemble de ses voisins.

### 11.2.2 Calcul des forces d'interactions

On considère dorénavant non plus les particules elles-mêmes, mais les couples de particules, pour lesquels on va calculer une force d'interaction[2].

Pour toutes les particules en contact, on calculera alors les forces et moments à partir d'une loi d'interaction. C'est dans cette loi qu'est contenu le comportement physique du système. Différents types de lois de contact peuvent être implémentés, comme la loi de Hertz [20], des lois dans lesquelles les particules sont liées [10] (utilisé pour des roches), ou bien encore des lois viscoplastiques [16]. Le type de lois choisi dépend du système considéré et de la physique que l'on souhaite reproduire.

On associera alors à chaque particule la force, répulsive, orientée selon la droite passant par les deux centres. La loi d'interaction utilisée pour nos travaux sera détaillée dans le chapitre 12.

[2]Si rien n'interdit théoriquement de considérer des contacts à 3 corps ou plus, cela est peu développé en DEM. On trouve dans la littérature des lois pour lesquelles une grandeur calculée à partir du voisinage est utilisée [12, 16].

### 11.2.3 Intégration (Verlet)

Pour passer d'une force à une position $x$ et une vitesse $v$, et par là faire évoluer le système, on utilise la seconde loi de Newton $\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a}$, où $\vec{a}$ est l'accélération de la particule, appliquée à chaque particule à partir des forces calculées précédemment.

On obtient les positions et vitesses à partir de l'accélération en intégrant. Le schéma d'intégration utilisé est le Verlet-vitesse. Les équations correspondantes sont les suivantes :

$$\vec{x}(t+dt) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\,dt + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\,dt^2 \tag{11.1}$$

$$\vec{v}(t+dt) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t+dt)}{2}\,dt \tag{11.2}$$

avec $dt$ le pas de temps.

L'erreur locale d'un tel schéma d'intégration est en $\mathcal{O}(dt^2)$ pour la vitesse et en $\mathcal{O}(dt^4)$ pour la position.

Ce schéma étant explicite, il existe un pas de temps au-delà duquel le système n'est pas stable. On prend habituellement comme pas de temps une fraction de la période d'oscillation induite par le plus rigide des ressorts. Les phénomènes ayant lieu sur des temps plus courts que le pas de temps choisi ne seront pas simulés.

### 11.2.4 Calcul de grandeurs d'intérêt

La DEM nous permet de connaitre à chaque pas de temps la position et vitesse de chaque particule ainsi que la force générée par chaque interaction entre couples de particules. Il est possible d'associer d'autres grandeurs, y compris calculées antérieurement, aux couples (force lors du pas de temps précédent...) ou aux particules (température, module de Young...).

Toutes les grandeurs calculées (contrainte, module d'élasticité macroscopique, flux de chaleur) proviendront de ces grandeurs internes au calcul. Il n'est pas possible d'enregistrer chaque grandeur à chaque pas de temps en raison de la taille des données, et il n'est pas possible de les recalculer à partir de l'état final ; il faut refaire toute la simulation. Ainsi, nous considèrerons un nombre restreint de pas de temps pour lesquels nous calculerons et récupèrerons les grandeurs d'intérêt et un nombre de pas de temps plus restreint encore pour lesquels nous récupèrerons les coordonnées de chaque particule.

Finalement, nous pourrons utiliser des grandeurs macroscopiques (pression dans le système, nombre moyen de coordination...), des grandeurs particulaires (position de chaque particule...) ou liées aux contacts (force normale entre deux particules...).

# Chapitre 12

# Modèles utilisés

Nous allons dans cette partie détailler les modèles utilisés et vérifier leur bonne implémentation dans le logiciel de DEM LIGGGHTS [22] (version 3.8).

## 12.1 Logiciel utilisé

Les simulations de DEM ont été réalisées à l'aide du logiciel LIGGGHTS [22, 30], dérivé du logiciel LAMMPS [27]. Ce logiciel de DEM est hautement parallélisé [34]. Les lois de contacts que nous avons utilisées n'étaient pas implémentées dans LIGGGHTS. Nous avons aussi testé le passage à l'échelle sur nos machines, présenté sur la figure 12.1. Tant que nous travaillons sur des CPU présents sur la même machine, le passage à l'échelle est excellent. Lorsque nous passons sur des nœuds répartis sur différentes machines, les performances se dégradent. Il est peu probable que cela soit un problème logiciel, la parallélisation de LIGGGTHS ayant été testée sur plusieurs milliers de processeurs avec succès [34].

## 12.2 Modèle utilisé

Le modèle utilisé est une implémentation du modèle décrit par Jauffrès et coll. [12]. Ce modèle a été utilisé par Liu et coll. pour modéliser des aérogels de silice [29], lui-même dérivé des travaux de Potyondy et coll. [10] et de Jefferson et coll. [15]. Sauf mention explicite, ce sera ce modèle qui sera utilisé dans les simulations présentées. L'idée générale consiste à considérer deux types possibles de contact entre particules :

- une liaison élastique bidirectionnelle représentée par des ressorts linéaires normaux et tangentiels pour les translations, associées à des moments résistants en torsion et en flexion pour les rotations ;

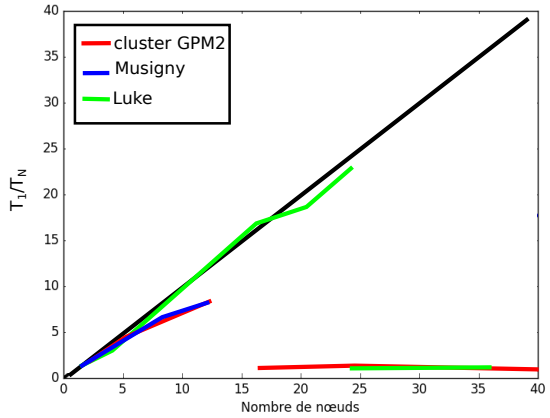



FIG. 12.1 : Passage à l'échelle du logiciel LIGGGHTS en fonction du nombre de nœuds utilisés pour différentes machines. $T_n$ désigne le temps de calcul pour $n$ threads. La courbe noire est le cas parfait. La perte d'efficacité est liée au passage d'une à plusieurs machines différentes.

- un contact hertzien avec une composante normale (contact de Hertz [20]) et une composante tangentielle (frottements coulombiens [8, 28]). Les particules étant nanométriques, ces contacts subissent aussi des forces d'adhésion (liées à la minimisation de l'énergie de surface du contact). Le modèle DMT sera utilisé dans ce cas [13]. Il n'y a pas de moments résistants pour le contact hertzien.

### 12.2.1 Description des lois de contact

Les particules à l'intérieur d'un agrégat sont liées entre elles par une liaison élastique forte. Les particules de deux agrégats distincts (ainsi que les particules intra agrégats originellement non en contact) interagissent via des contacts hertziens.

On a ainsi quatre lois pour les particules liées (force normale $F_N$, tangentielle $F_T$, moments de torsion $M_N$ et de glissement $M_T$) s'exprimant, entre deux parti-

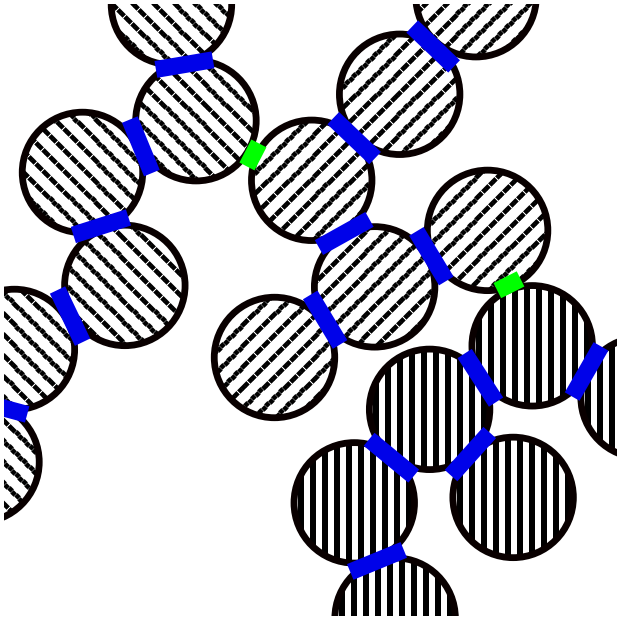


FIG. 12.2 : Schéma 2D des types de contacts. En bleu, des contacts liés (intra agrégat) ; en vert, des contacts hertziens (inter agrégats). Chaque agrégat est représenté avec un type de rayure différent.

cules :

$$F_N = k_N \delta h_N,\ k_N = \frac{E}{1-\nu^2} f_N a \tag{12.1}$$

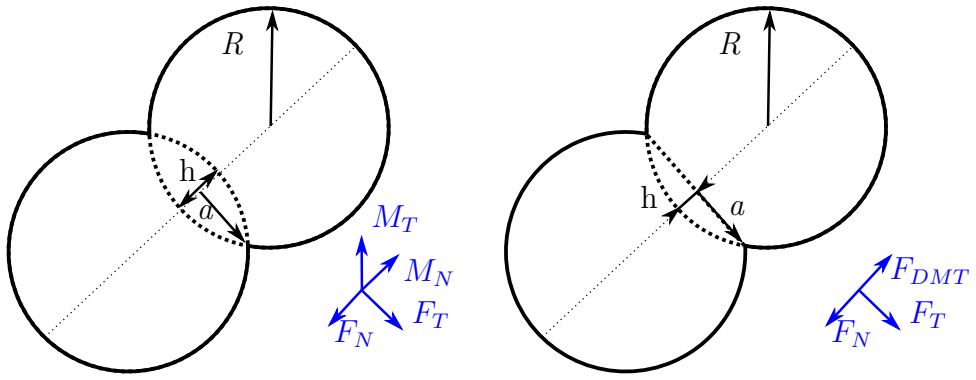
$$F_T = k_T \delta h_T,\ k_T = \frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)} f_T a \tag{12.2}$$

$$M_N = k_{MN} \alpha_N,\ k_{MN} = \frac{a^2 k_T}{2} \tag{12.3}$$

$$M_T = k_{MT} \alpha_T,\ k_{MT} = \frac{a^2 k_N}{4} \tag{12.4}$$

avec $a$ le rayon de contact entre deux particules, $f_N$ et $f_T$ des coefficients de l'ordre de 1 [12], dépendant de $\nu$ et de $a$ (dont la valeur peut être évaluée à partir d'observations au MET ; nous prendrons typiquement $a/R = 0{,}3$) ; $\delta h_N$ et $\delta h_T$ représentent les variations de position relative, respectivement normale et tangentielle, accumulées par rapport au premier pas de temps entre les deux particules (Fig. 12.3a) ; les $\alpha_N$ et $\alpha_T$ représentent les variations d'angle (normales et tangentielles) accumulées. $k_{MN}$ et $k_{MT}$ ont été obtenues à partir de la mécanique des poutres [10].

Les valeurs de $f_N$ et $f_T$ ont été obtenus par Jefferson et coll. [15] à partir de




(a) Forces et moments résistants pour les contacts liés.

(b) Forces pour les contacts hertziens.

FIG. 12.3 : Forces, moments résistants et indentations selon le type de contact.

calculs d'éléments finis [31]. Leurs équations sont :

$$f_N = \frac{1 + a^* \left(\frac{\pi}{6}(1-\nu^2)(1+2a^*) - a^*\right)}{\sqrt{1-(a^*)^2} - \frac{c_0+4c_1}{\pi}\left(a^* + (a^*)^2\left(\frac{\pi}{6}(1-\nu^2)(1+2a^*) - a^*\right)\right)} \tag{12.5}$$

$$f_T = \frac{1 + (a^*)^2 \left(\frac{\pi}{6}(1-\nu^2)(1+2a^*) - a^*\right)}{\sqrt{1-(a^*)^2}} \tag{12.6}$$

$$a^* = \frac{a}{R} \tag{12.7}$$

$$c_0 = 0{,}5650 + 0{,}048\,64\nu^2 + 1{,}036\nu^4 \tag{12.8}$$

$$c_1 = 0{,}1396 - 0{,}030\,61\nu + 0{,}3395\nu^2 \tag{12.9}$$

En pratique, les raideurs peuvent être calculées en prétraitement, laissant dans la simulation quatre ressorts linéaires : le rayon de contact $a$ considéré est une taille typique donnée en paramètre d'entrée et non pas la taille réelle du contact de la simulation. Cela nous permettra entre autres de tester différents rapports de $k_N$ sur $k_T$, ou de $k_N$ sur $k_{MN}$.

La rupture des liens entre particules n'est pas considérée explicitement dans le modèle. Par contre, si les forces de traction sont telles que la distance entre deux particules devient supérieure à la somme de leurs rayons, la liaison n'apparait plus dans la liste des contacts à considérer. La disparition d'un lien s'apparente donc à un critère de rupture géométrique du contact. Ce choix a été fait à la fois pour des raisons de simplicité, et parce que les agrégats sont généralement considérés comme insécables.

Pour qu'une telle rupture apparaisse, il faut que les particules liées s'éloignent d'une distance correspondant au frittage $h$ géométrique. Celui-ci est compris entre 10 et 30 % du rayon de la particule, de taille typique $R = 10\,\text{nm}$. Ainsi, l'indentation relative entre deux particules est

$$\frac{\delta}{R} = 2\frac{h}{1+h} \tag{12.10}$$

La force nécessaire pour éloigner deux particules liées de $\delta$ est

$$F_{\text{rt géom}} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\frac{a}{R}\frac{\delta}{R}. \tag{12.11}$$

On peut ainsi estimer la contrainte à la rupture géométrique des contacts liés

$$\sigma_{\text{rt géom}} = \frac{F_{\text{rt géom}}}{\pi a^2} = \frac{E}{\pi\frac{a}{R}(1-\nu^2)}\frac{\delta}{R} \tag{12.12}$$

avec $E = 70\,\text{GPa}$, $a/R = 0{,}3$, $h = 0{,}3$, la contrainte à rupture géométrique des contacts liés est de l'ordre de 36 GPa, soit des valeurs supérieures aux contraintes à la rupture au niveau atomique [11].

Concernant les contacts entre particules de deux agrégats distincts (contacts de Hertz), les forces de contact sont :

$$F_N = \frac{\sqrt{2R}}{3}\frac{E}{1-\nu^2}\left(\delta h_N\right)^{1,5} \tag{12.13}$$

$$F_T = \min\left(\frac{E\sqrt{2R}}{(2-\nu)(1+\nu)}\sqrt{\delta h_N}\delta h_T, \mu F_N\right) \tag{12.14}$$

$$F_{DMT} = -2\gamma_S\pi R \tag{12.15}$$

avec $\mu$ le coefficient de frottement, $\gamma_S$ l'énergie de surface (en $\text{J}\,\text{m}^{-2}$) et $R$ le rayon des particules. La force $F_{DMT}$ est comme $F_N$ une force normale au contact. Elle est toujours une force d'attraction tandis que $F_N$ est une force de répulsion. Ces contacts peuvent rompre ($\delta h_N \leq 0$) et peuvent se reformer. Tout nouveau contact apparu durant la simulation est de ce type puisque les contacts de type liaison sont ceux introduits initialement pour représenter les agrégats.

L'utilisation d'une force d'adhésion par le modèle de DMT se justifie, car il est bien adapté aux petites particules dures tandis que le modèle JKR est plus adapté aux grosses particules molles [3, 24]

Il y a équilibre pour ces contacts lorsque $F_N + F_{DMT} = 0$, soit

$$\delta h_N = \left(3\sqrt{2}\gamma_S\pi\sqrt{R}\frac{(1-\nu^2)}{E}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{12.16}$$

Une application numérique avec $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$ [17], $\nu = 0{,}2$ et $E = 70\,\mathrm{GPa}$ donne $\frac{\delta h_N}{R}$ allant de 12 % pour $R = 5\,\mathrm{nm}$ à 6 % pour $R = 15\,\mathrm{nm}$. Cette valeur est inférieure d'un facteur 2 au moins à l'indentation due au plus petit frittage considéré, 10 %, qui donne $h/R = 18\,\%$. Si cette valeur est plus petite que l'indentation des particules liées, elle est beaucoup plus importante que celle rencontrée dans le cas d'objets macroscopiques ; pour un rayon de particule de 1 µm, $\frac{\delta h_N}{R} < 1\,\%$.

### 12.2.2 Mécanismes de dissipation de l'énergie

Afin de dissiper l'énergie cinétique du système et d'amortir les oscillations, des forces et moments visqueux sont ajoutés aux forces et moments des particules [1]. Une force ou un moment s'opposant à la vitesse ou à la vitesse angulaire est ajoutée aux particules, tel que

$$F = -\Gamma \delta \dot{h}_N \tag{12.17}$$

$$M = -\Gamma R^2 \dot{\alpha} \tag{12.18}$$

$$\Gamma = \beta 2\sqrt{m k_i} \tag{12.19}$$

$\Gamma$ est calculé pour chaque force et moment, avec $\beta$ comme paramètre d'entrée. Si $\beta$ est plus grand que 1, le système est dit suramorti. Nous prendrons comme valeur typique $\beta = 0{,}1$. Cette valeur sera validée par une étude paramétrique dans la section 16.1. Sans ces forces et moments, le système serait instable.

Nous utiliserons aussi l'amortissement local. Le principe est d'appliquer une force d'amortissement qui viendra s'opposer ou s'ajouter à la force calculée à partir du modèle selon que la vitesse est du même signe ou de signe opposé à la force. La force d'amortissement locale est donnée par l'équation

$$F_{amorti} = -\alpha \mathrm{abs}(F) \mathrm{sign}(\dot{\delta h}) \tag{12.20}$$

avec $\alpha$ un paramètre numérique, abs() la fonction valeur absolue et sign() la fonction renvoyant le signe.

Cet amortissement a été proposé pour la première fois par Cundall [9] (avec $\alpha = 0{,}8$) et est utilisé entre autres par les logiciels PFC3D [19] (avec $\alpha = 0{,}7$), DP3D [6] (avec $\alpha = 0{,}7$) et Yade [33] (avec $\alpha = 0{,}4$). Nous prendrons $\alpha = 0{,}7$.

## 12.3 Validation de l'implémentation

On vérifie ici que l'implémentation des forces et moments décrits dans la partie précédente donne bien les résultats attendus. Il s'agit d'un test de l'implémentation et non pas de la validité du modèle. Les paramètres utilisés dans la simulation et leur valeur sont listés dans le tableau 12.1.

| $E$ (GPa) | $\nu$ | $\gamma_S$ (J m$^{-2}$) | $\mu$ | $a/R$ |
|---|---|---|---|---|
| 70 | 0,2 | 1,2 | 0,3 | 0,3 |

(a) Paramètres matériau utilisés dans la simulation.

| $f_s$ | $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|---|
| 0,02 | 0,1 | 0,7 |

(b) Paramètres numériques utilisés dans la simulation.

Tab. 12.1 : Paramètres utilisés dans la simulation.

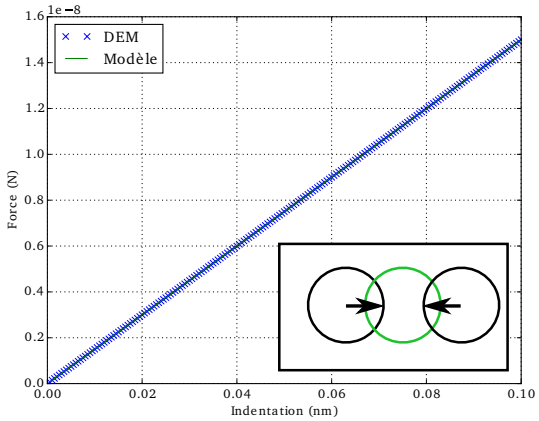



Fig. 12.4 : Validation des forces normales dans le cadre d'un contact lié. La courbe théorique en vert et les points issus de la simulation sont parfaitement superposés. Dans l'encart, les particules en noir ont une vitesse imposée ; les forces sur la particule verte sont calculées et comparées aux valeurs théoriques pour validation.

### 12.3.1 Forces et moments

Pour les forces normales, le test suivant est effectué : une particule est comprimée par deux particules au mouvement imposé. On récupère la force appliquée à la particule centrale à tous les pas de temps, telle que calculée par LIGGGHTS. On retrouve bien une loi linéaire en fonction de l'indentation pour les contacts liés (cf. figure 12.4) et une loi de puissance pour les contacts hertziens (cf. figure 12.5).

On procède pareillement avec les forces tangentielles, tant pour les contacts liés que pour les contacts hertziens, comme présentés sur la figure 12.6. Pour finir, on teste les moments résistants de torsion et de glissement et on s'assure de la même manière que les résultats obtenus sont identiques à ceux du modèle. Chacune des forces et des moments sont bien implémentés tels que décrits dans la partie

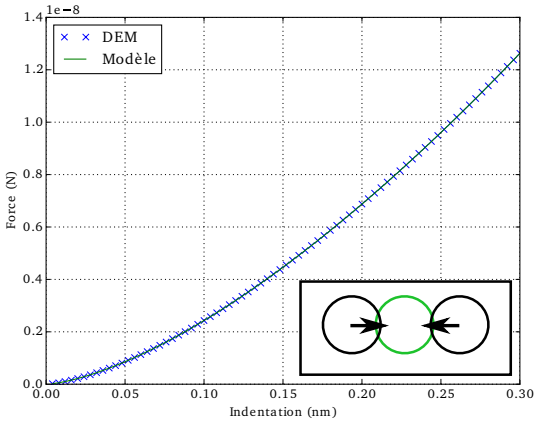



FIG. 12.5 : Validation des forces normales dans le cadre d'un contact hertzien. La courbe théorique en vert et les points issus de la simulation sont parfaitement superposés. Dans l'encart, les particules en noir ont une vitesse imposée ; les forces sur la particule verte sont calculées et comparées aux valeurs théoriques pour validation.

précédente.

### 12.3.2 Amortissement et convergence à l'équilibre

Les figures 12.7 et 12.8 présentent des amortissements typiques avec $\alpha = 0{,}7$ et $\beta = 0{,}1$. Dans le premier cas, deux particules sont mises en contact et sont donc attirées par les forces d'adhésion, mais repoussées par les forces hertziennes. On obtient un système oscillant dont les oscillations sont amorties (d'un rapport 10 en 250 pas de temps). Le but est ici de s'assurer que la contrainte (et donc les forces) décroissent bien en quelques oscillations, ici, 5. Dans le second cas, on considère deux couples de particules liées et on met en contact une particule de chacun des couples, créant un contact hertzien. On regarde l'indentation des particules, et l'amortissement de celui-ci, vers une valeur d'équilibre conforme aux prédictions du modèle. On retrouve que l'indentation entre particules liées converge vers sa valeur initiale et que l'indentation des particules non liées tend vers sa valeur d'équilibre calculée dans la section 12.2.1.

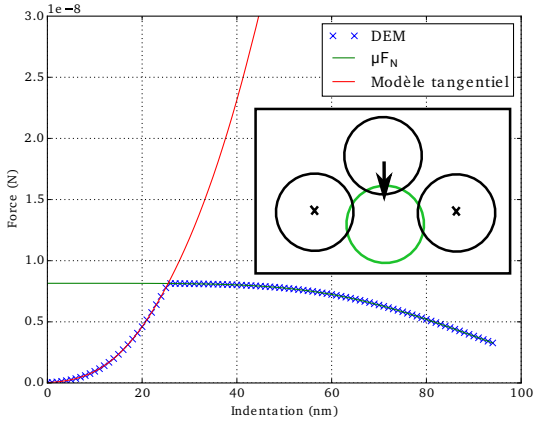



FIG. 12.6 : Validation des forces tangentielles dans le cadre d'un contact hertzien. La courbe théorique (minimum des courbes verte et rouge) et les points issus de la simulation sont parfaitement superposés. Dans l'encart, les particules en noir ont une vitesse imposée (celles sans flèche sont fixées) ; les forces sur la particule verte sont calculées et comparées aux valeurs théoriques pour validation.

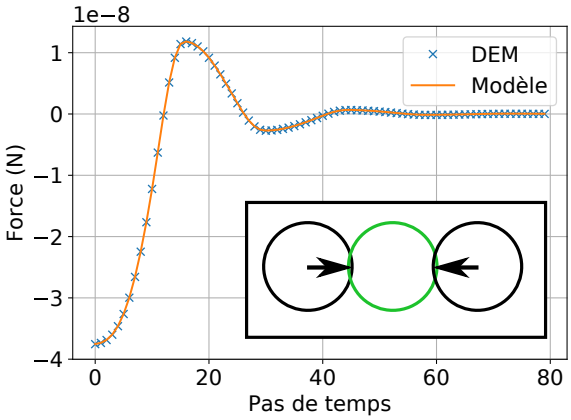



FIG. 12.7 : Amortissement des oscillations pour des contacts hertziens avec adhésion et amortissements. Dans l'encart, les particules en noir sont fixes et les forces sur la particule verte sont calculées.

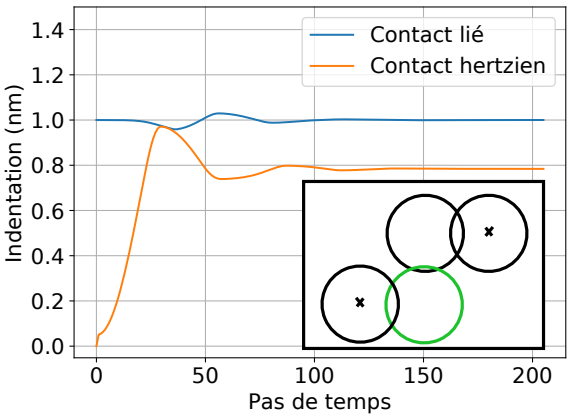



FIG. 12.8 : Amortissement pour 4 particules (mélange de contacts hertziens et liés) des oscillations. On présente l'indentation, qui converge vers la valeur d'équilibre (indentation initiale pour les particules liées, valeur dépendant de l'énergie de surface pour les particules non liées). On retrouve bien la valeur de 0,8 nm pour l'indentation entre particules non liées de rayon 10 nm (équation 12.15).

# Chapitre 13

# Simulation typique et grandeurs d'intérêt

## 13.1 Simulation typique

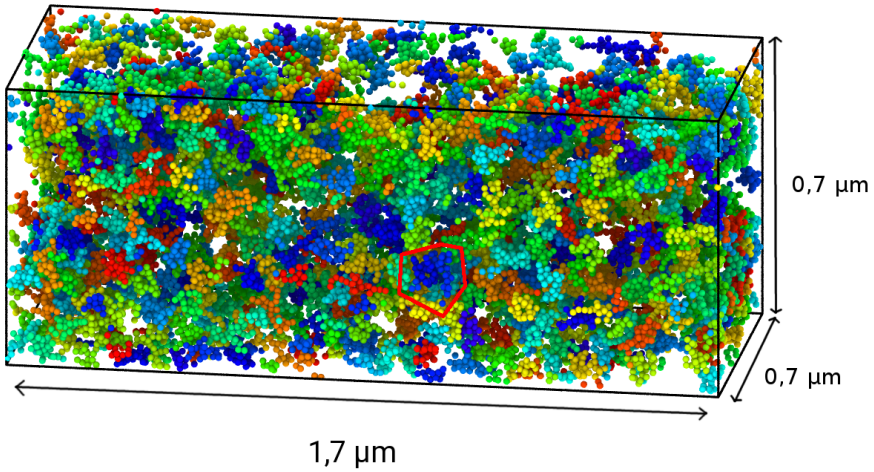
À partir du modèle posé et des agrégats générés dans la partie Génération d'agrégats, nous allons maintenant procéder à des simulations du comportement mécanique. L'objet sur lequel sera appliquée la déformation est un gaz d'agrégats, tel que présenté sur la figure 13.1a. Ce gaz est généré de la même manière que les agrégats : une fois un agrégat constitué, une nouvelle graine est placée au sein de la boite à partir de laquelle un nouvel agrégat se constitue.

Les conditions aux limites sont périodiques. Nous nous plaçons donc dans un tore 3D, si bien que les extrémités selon une direction données sont en contact.

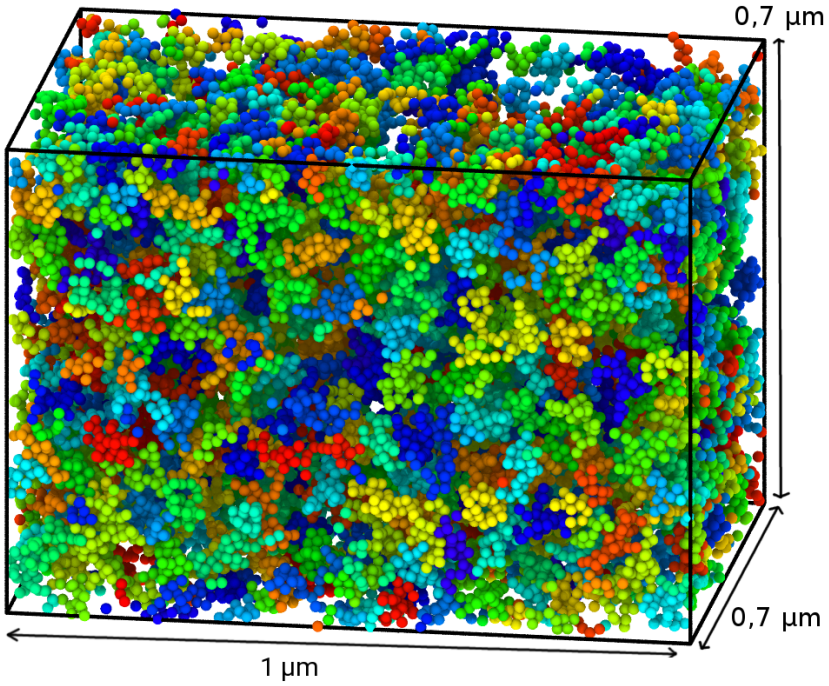
Ce gaz d'agrégat est ensuite compacté. Au début de chaque pas de temps, la taille de la boite est diminuée sur l'axe $x$ (le plus large originellement) et les positions des particules sont modifiées en conséquence (approximation du déplacement affine). Lorsqu'a lieu un nouveau contact, les lois hertziennes s'appliquent. Dans un premier temps, les particules sont attirées (adhésion constante selon l'indentation, force hertzienne en $\delta^{1,5}$). Un équilibre s'installe ensuite. La situation en fin de compaction est présentée sur la figure 13.1b. Dans un second temps, nous procédons à une traction de la même manière dans la même direction. Les contacts liés et hertziens sont alors attractifs, et peuvent éventuellement se rompre.

## 13.2 Grandeurs d'intérêt

Dans le cadre des simulations, nous cherchons à caractériser le comportement mécanique des silices nanostructurées à l'aide de la DEM, afin de qualifier et quantifier les propriétés du matériau. Cela nécessite non seulement des grandeurs mé-




(a) Gaz d'agrégat typique (d=8 %). La compaction se fait dans la direction la plus allongée. Entouré en rouge, un agrégat.




(b) Agglomérat typique en fin de compaction (d=14 %). La compaction s'est faite dans la direction la plus allongée.

FIG. 13.1 : Agglomérat à différentes densités. Chaque groupe de particules de même couleur correspond au même agrégat.

caniques, mais aussi des grandeurs pour caractériser la forme du matériau (densité de l'agglomérat) ou caractériser la simulation elle-même par des grandeurs dont il n'existe pas d'équivalent expérimental connu ou accessible (nombre de coordination). Nous allons maintenant détailler les grandeurs utilisées.

### 13.2.1 Nombre de coordination

Le nombre de coordination $z$ est le nombre de contacts moyen par particule. Ce nombre tend vers 2 par construction dans le modèle d'Eden poreux en l'absence de frittage. Il est augmenté par le grossissement à postériori des particules. Lors de la compression, de nouveaux contacts se créent, donc $z$ augmente. Lors de la traction, il est tout à fait possible d'avoir un relâchement des contraintes, mais une augmentation du nombre de coordination dû à des réarrangements, aussi bien qu'une diminution de $z$ due à des ruptures. De manière générale, la contrainte augmente lors de la compaction.

La simulation commence avec un nombre de coordination $z$ entre 2 et 3. Tous les contacts sont ici liés (aucun contact entre agrégats). Lors de la simulation, certains de ces contacts (très peu) peuvent se briser, tandis que de nouveaux contacts, hertziens, peuvent se former. Ce sont ces contacts qui nous intéressent.

Notez que le nombre de coordination est fortement dépendant de la manière dont l'agglomérat a été créé (depuis un gaz d'agrégat dense ou lâche, à partir d'une situation où tous les agrégats percolent...). Cela sera étudié dans la section 14.4.

### 13.2.2 Rupture des contacts liés

En plus du nombre de coordination, il nous intéresse de nous assurer que le nombre de contacts liés rompus de manière géométrique reste faible.

Les particules initialement en contact sont reliées par un ressort de grande rigidité (particules liées). Ces liens se brisent si les particules perdent le contact géométrique. Ces contacts liés ne pouvant pas se recréer lors de la simulation (tout nouveau contact est hertzien, non lié), on peut donc estimer la proportion de contacts liés brisés. La rupture d'un trop grand nombre de contacts liés lors de la compaction fait chuter la contrainte dans le système. Si cette proportion est trop grande (supérieure à 10 %), alors les agrégats originels sont totalement détruits. On ne s'intéressera pas à cette proportion à la fin de la traction.

Lorsque les agrégats sont générés, les particules sont en contact. Le rayon des particules est ensuite augmenté. Cette opération permet une indentation suffisante pour éviter la présence de trop de ruptures géométriques. Cela crée aussi de plus petits contacts, entre deux particules qui ne se touchent pas originellement, mais qui entrent en contact à cause de ce frittage. Ces contacts liés de très petite taille, créés par l'augmentation du rayon de particule, devraient être les premiers à casser,

sans conséquence sur le comportement macroscopique du matériau. En pratique, nous constatons que la proportion de petits contacts liés brisés est de l'ordre du double de celle des contacts plus grands.

### 13.2.3 Grandeurs mécaniques

La principale grandeur mécanique est la contrainte $\sigma$ dans le système. Le tenseur des contraintes sur le volume $V$ est calculé par loi de Weber [36, 5] :

$$\Sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{contacts} F_i l_{pq,j}, \tag{13.1}$$

où $F_i$ est la composante $i$ de la force de contact totale et $l_{pq,j}$ est la composante $j$ du vecteur branche entre les deux particules $p$ et $q$ du contact. La sommation se fait sur l'ensemble des contacts dans le volume $V$.

Une analyse dimensionnelle montre que la dépendance à la taille des particules de la contrainte macroscopique. Les forces des contacts liés (équation 12.1) et la part répulsive de la force des contacts hertziens (équation 12.13) sont proportionnelles à la taille du système au carrée :

$$F_N \propto L^2 \tag{13.2}$$

Par contre, les forces adhésives (équation 12.15) des contacts hertziens sont proportionnelles à la taille du système.

$$F_{DMT} \propto L \tag{13.3}$$

L'équation 13.1 montre que les composantes des forces de type liens et Hertz n'introduisent pas de dépendance à la taille des particules pour la contrainte macroscopique :

$$\Sigma_{ij} \propto \frac{1}{L^3} \times L^2 \times L \tag{13.4}$$

tandis que lorsqu'une composante adhésive est introduite

$$\Sigma_{ij} \propto \frac{1}{L^3} \times L \times L \propto \frac{1}{L} \tag{13.5}$$

Comme nous travaillons à l'échelle nanométrique, les contraintes dues aux forces d'adhésion seront très importantes, comparativement au cas macroscopique.

Une évolution typique de la contrainte est présentée sur la figure 13.2. Au fur et à mesure de la compaction, cette contrainte augmentera (au bruit près) jusqu'à une valeur $\sigma_{max}$. Lors de la traction, cette contrainte diminuera avant de converger vers 0. Dans la plupart des cas, la contrainte deviendra négative, si bien qu'il existera une densité $d_0$ telle que $\sigma(d_0) = 0$.

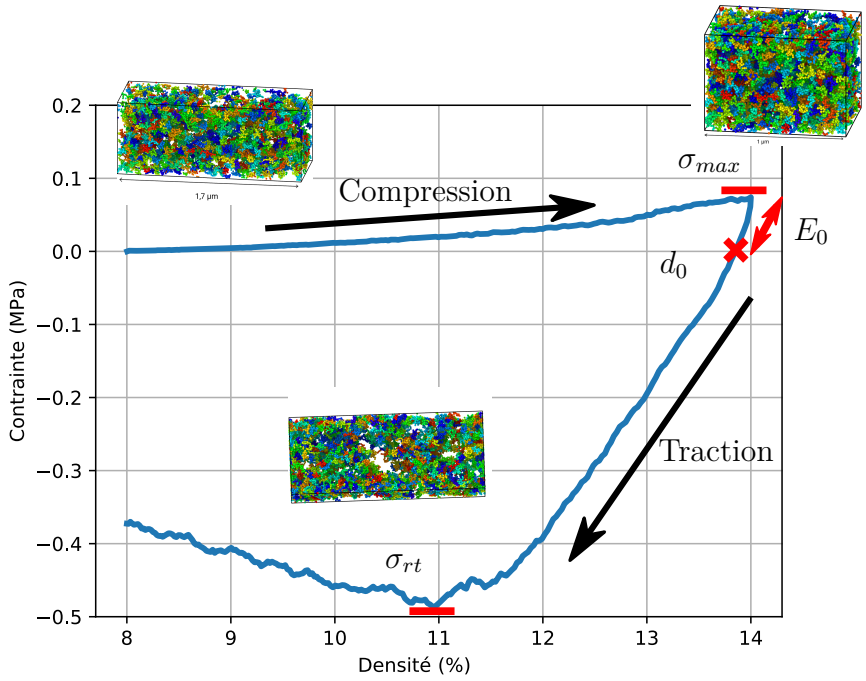



FIG. 13.2 : Courbes de compression et traction typiques, avec les grandeurs mécaniques d'intérêt.

Si la courbe de $\sigma$ entière peut présenter un intérêt, les grandeurs scalaires $\sigma_{max}$, $\sigma_{rt}$ et $d_0$ présentent un intérêt particulier. $\sigma_{max}$ représente la contrainte à appliquer pour obtenir une densité $d_{max}$ fixée. $\sigma_{rt}$ représente la résistance en traction, c'est-à-dire la contrainte à appliquer pour faire rompre le matériau en traction. $d_0$ représente la densité après relaxation, c'est-à-dire la densité du matériau une fois les contraintes relâchées. Toutes ces grandeurs dépendent de la densité maximale choisie.

Une quatrième grandeur d'intérêt est la rigidité $E_0$ : il s'agit de la dérivée de $\sigma$ tout au début de la traction (0,5 % de densité). Cette grandeur représente le comportement élastique de l'agglomérat en fin de compaction.

Pour faciliter l'interprétation, les données seront présentées sous la forme d'une courbe de compaction, avec $\sigma$ en fonction de la densité, et d'une courbe de traction, avec $\sigma$ en fonction de la déformation vraie.

### 13.2.4 Grandeurs numériques

La première est le temps de calcul et n'a pour seul but que de permettre la réalisation effective des simulations. Il est typiquement d'une demi-journée sur 8 processeurs pour quelques dizaines de milliers de particules.

Le nombre de particules $N$ dans la boite (et par là le nombre d'agrégats) est à la fois un critère de convergence et a une influence sur les propriétés mécaniques. La rupture se comporte en effet différemment selon la taille du système. En compression, on cherchera un plateau : une quantité minimale de particules assurant qu'une augmentation de $N$ ne change plus les valeurs (on sera convergé en nombre de particules). $N$ a aussi une influence sur le bruit ; la convergence en nombre de particules est effectuée sur la moyenne.

D'une manière similaire, le pas de temps $dt$ devra être choisi de telle sorte que l'on soit convergé en temps.

Le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ agit pareillement : on s'assurera d'être convergé en vitesse de déformation pour assurer la quasi-staticité de la simulation.

Le rapport d'aspect de la boite de simulation est un autre paramètre numérique pour lequel nous nous assurerons qu'il n'a pas d'influence.

### 13.2.5 Densité tassée

La densité initiale $d_{ini}$ (densité tassée) du gaz d'agrégat qui sera compressé peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques. Contrairement à la situation expérimentale, il n'y a pas de tenue mécanique à cette densité, les agrégats n'étant pas en contact.

## 13.3 Résultats typiques

### 13.3.1 Contraintes macroscopiques

La figure 13.3 présente le résultat d'une simulation de compression puis traction œdométrique, réalisée pour des agrégats de 30 particules, avec $P = 20\,\%$, $R = 8{,}3\,\mathrm{nm}$ et un frittage de $10\,\%$, et avec une énergie de surface $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$, un rayon de contact $\frac{a}{R} = 0{,}3$, un coefficient de frottement $\mu = 0{,}3$, et des paramètres numériques identiques à ceux listés dans le chapitre 14. L'effet de chaque paramètre sera listé dans les chapitres 14 pour les paramètres numériques et 16 pour les paramètres matériaux. On observe sur la figure 13.3 que la contrainte reste très faible jusqu'à une densité importante (environ $10\,\%$). La contrainte atteint un maximum $\sigma_{max}$ de l'ordre de $0{,}01\,\mathrm{MPa}$, puis, en traction, diminue. Lorsque la densité diminue trop, vers $11\,\%$, la contrainte en traction diminue et tend progressivement vers 0, signe d'une rupture. $\sigma_{rt}$ est de l'ordre de $0{,}5\,\mathrm{MPa}$. Nous ne chercherons pas à atteindre 0 dans la suite, nous contentant de trouver $\sigma_{rt}$, pour des raisons de temps de calcul. Le nombre de coordination augmente quant à lui durant toute la simulation. Cela, ainsi que le pied de courbe trop plat comparé

aux données expérimentales [4] nous poussera à modifier dans le chapitre 18 la microstructure initiale.

### 13.3.2 Indentation et répartition des contraintes

Au début de la compaction, les contacts liés travaillent en répulsion tandis que les contacts hertziens travaillent en traction, avec des contraintes du même ordre de grandeur (mais inférieures pour les hertziens). Les frottements sont répulsifs, et sont eux aussi du même ordre de grandeur. Cela est possible malgré un $\mu$ de 0,3, car les frottements sont très petits devant les contraintes hertziennes répulsives (sans l'adhésion), mais plus grands que les contraintes hertziennes totales (répulsion et adhésion). La répartition des contraintes au cours de la simulation est présentée sur la figure 13.4. À la fin de la compaction, toutes les contraintes augmentent, mais les contraintes hertziennes augmentent moins. En traction, les contacts liés deviennent attractifs.

La figure 13.5 présente l'indentation des contacts à la fin de la compaction. On remarque que l'on est très proche de l'équilibre dans tous les cas.

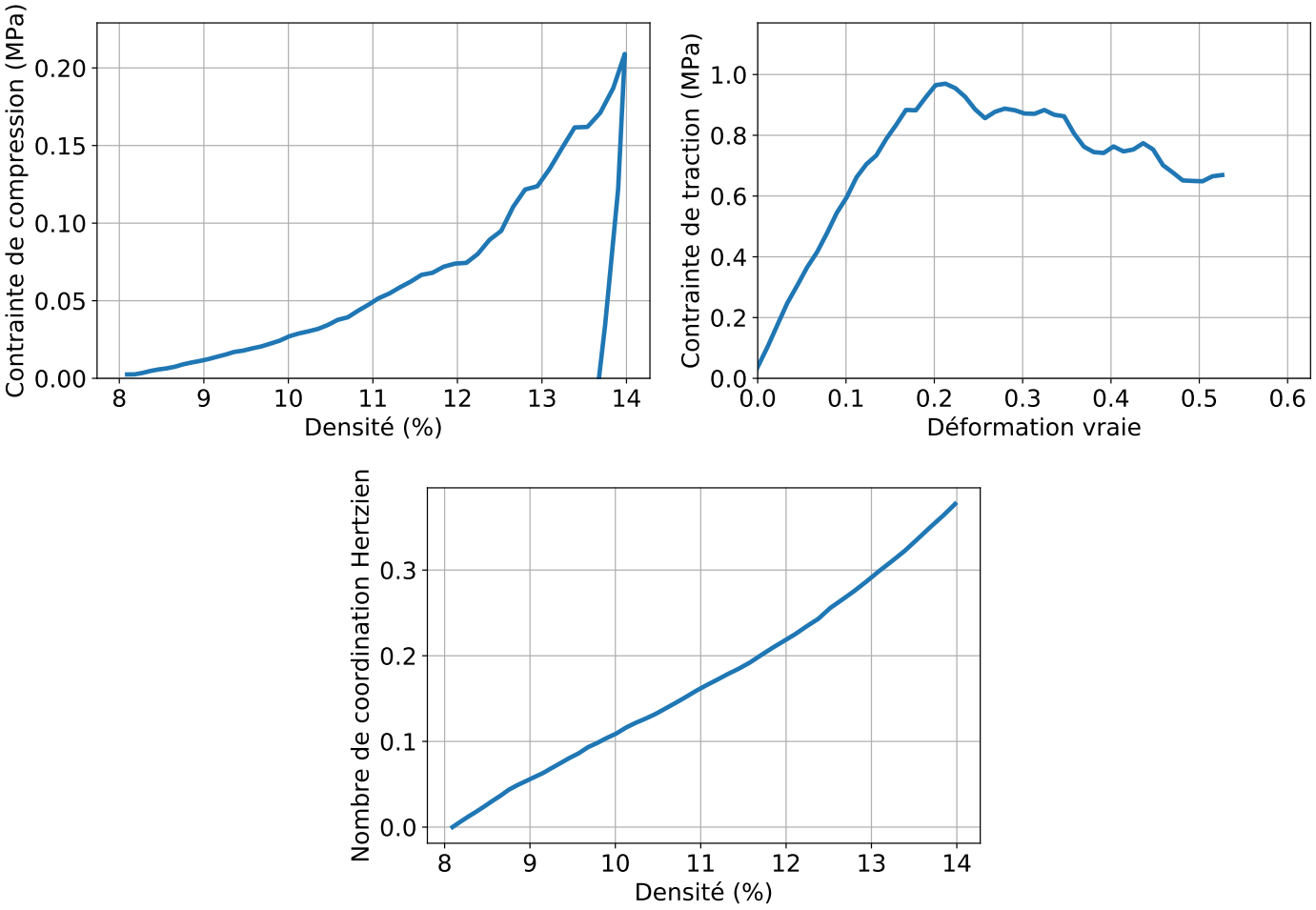



FIG. 13.3 : Contrainte en compression et traction et nombre de coordination en fonction de la densité pour une simulation.

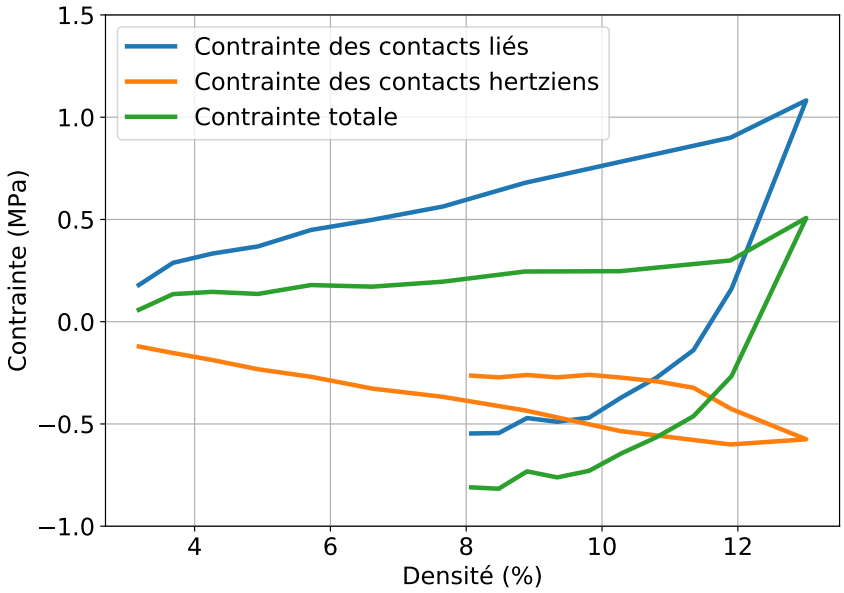



FIG. 13.4 : Répartition des contraintes entre les contacts liés et les contacts hertziens dans une simulation cyclées d'une silice K200.

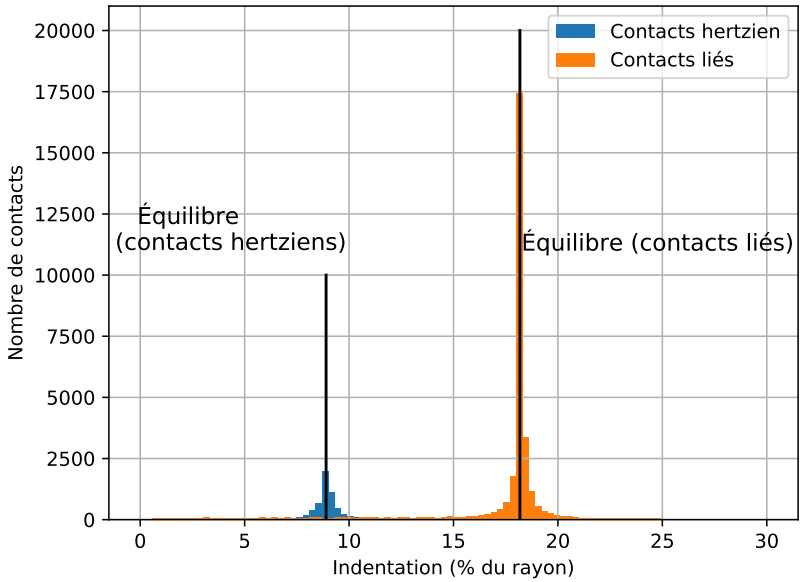



FIG. 13.5 : Indentation relative des différents contacts à la fin de la compaction. Les valeurs moyennes sont proches des valeurs d'équilibre. Les contacts sont globalement répulsifs.

# Chapitre 14

# Effet des paramètres numériques

Avant de tester l'effet des paramètres auxquels un sens physique est rattaché, il convient de mesurer l'influence des paramètres non physiques. Par exemple, le pas de temps de la simulation peut avoir une influence forte sur le résultat de celle-ci (en particulier s'il la rend instable). Les modifications du comportement dues à ces paramètres ne sont pas physiques et doivent être, autant que faire se peut, évitées. Il s'agit donc d'évaluer, entre autres l'influence de ces paramètres sur la stabilité.

Nous chercherons, pour chacun des paramètres numériques, un comportement convergé. Lorsque cela n'est pas possible, pour des raisons de temps de calcul, ou pour des raisons intrinsèques, il convient de chiffrer l'effet du paramètre concerné, et dans tous les cas de donner la valeur choisie pour ce paramètre afin que les simulations soient reproductibles. Ces paramètres visent la stabilité et la vitesse de convergence ; l'existence d'une influence mineure, mais statistiquement significative de ces paramètres n'est pas un problème puisqu'aucun sens physique ne leur est associé et qu'ils ne varieront pas par la suite.

Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau 14.1.

D'autres grandeurs, dont les effets seront détaillés dans les chapitres 14 et 16 ont été calibrées. Ces grandeurs sont le pas de temps, de valeur $2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}\frac{1}{50}$, avec $k$ la plus grande raideur et $m$ la masse des particules, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$, le paramètre d'amortissement visqueux, $\beta = \frac{1}{10}$, le paramètre d'amortissement local, $\alpha = 0{,}7$, le rayon de contact, $a$, de valeur $\frac{a}{R} = 0{,}3\,\%$, l'énergie de surface $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m}^{-2}$ et le coefficient de frottement $\mu = 0{,}3$.

## 14.1 Paramètres influençant le temps de calcul

Ces paramètres influençant le temps de calcul, nous chercherons toujours à prendre la valeur minimisant le temps de calcul et menant à une simulation stable.

| $E$ (GPa) | $\nu$ | $\gamma_S$ ($\mathrm{J\,m^{-2}}$) | $\mu$ | $a/R$ |
|---|---|---|---|---|
| 70 | 0,2 | 1,2 | 0,3 | 0,3 |

(a) Paramètres matériau utilisés dans la simulation.

| $f_s$ | $\dot{\epsilon}$ ($\mathrm{s^{-1}}$) | $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| 0,02 | $1 \times 10^6$ | 0,7 | 0,1 |

(b) Paramètres numériques utilisés dans la simulation.

| Nombre d'agrégats | $d_{ini}$ (%) | $N$ | $P$ (%) | $R$ (nm) | $h$ (%) | $d_f$ | $R_g$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 8 | 30 | 20 | 8,3 | 10 | 2,0 | 33 |

(c) Paramètres de génération et morphologie de l'agrégat utilisés dans la simulation.

Tab. 14.1 : Paramètres utilisés dans la simulation.

### 14.1.1 Pas de temps

Le pas de temps choisi est une fraction de la durée d'une oscillation d'un ressort de raideur $k$. En pratique, on considère le plus rigide des ressorts du système, de durée d'oscillation

$$2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \tag{14.1}$$

où $m$ est la masse des particules. Il s'agit d'un critère de stabilité.

On multiplie cette durée par le coefficient de sécurité $f_s$ (nombre positif inférieur à 1) pour obtenir le pas de temps, avec $f_s$ pris le plus grand possible de telle sorte que sa diminution ne change pas la contrainte dans le système.

Le résultat pour différents $f_s$ est présenté sur la figure 14.1. Le cas $f_s = 0{,}2$ n'est pas présenté, car le système est dans ce cas instable, et les contraintes deviennent beaucoup plus importantes (d'un facteur 100).

La valeur choisie est $f_s = 0{,}02$. Avec un tel pas de temps, les résultats sont similaires en divisant le pas de temps par trois ($f_s = 0{,}007$) ; la stabilité est assurée. Une valeur plus importante conserve la stabilité, mais augmente le nombre de contacts rompus (1,5 % contre moins de 0,2 % pour le pas de temps choisi). Même si cela a peu d'effet sur les contraintes lors de la compaction, nous préfèrerons limiter les ruptures géométriques de particules liées.

### 14.1.2 Vitesse de déformation

On choisira la plus grande vitesse de déformation telle que l'on soit en quasi statique. Il faut donc s'assurer que la diminution de la vitesse de déformation ne change pas la contrainte.

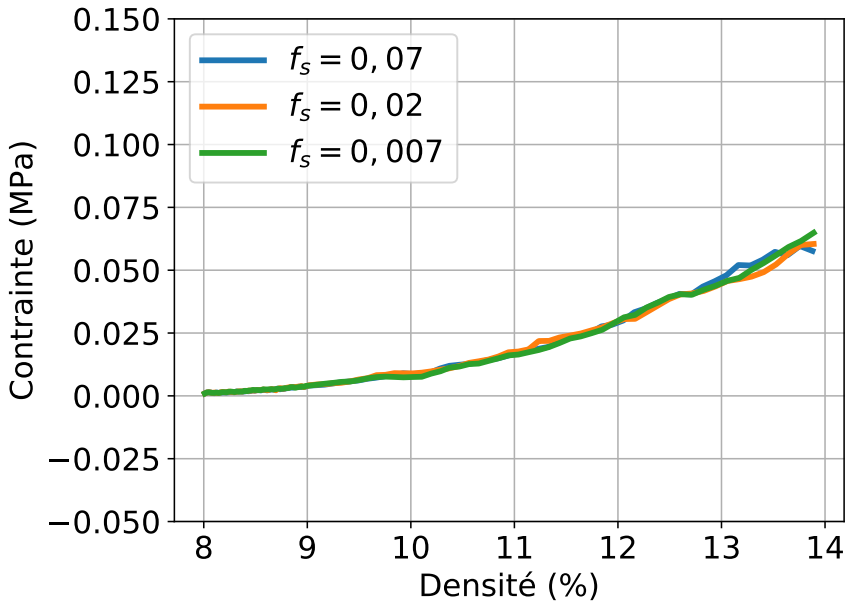



FIG. 14.1 : Contrainte selon le pas de temps. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 2 simulations. Les paramètres numériques sont $N = 30\,000$, $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$, $\beta = \frac{1}{10}$ et $\alpha = 0{,}7$.

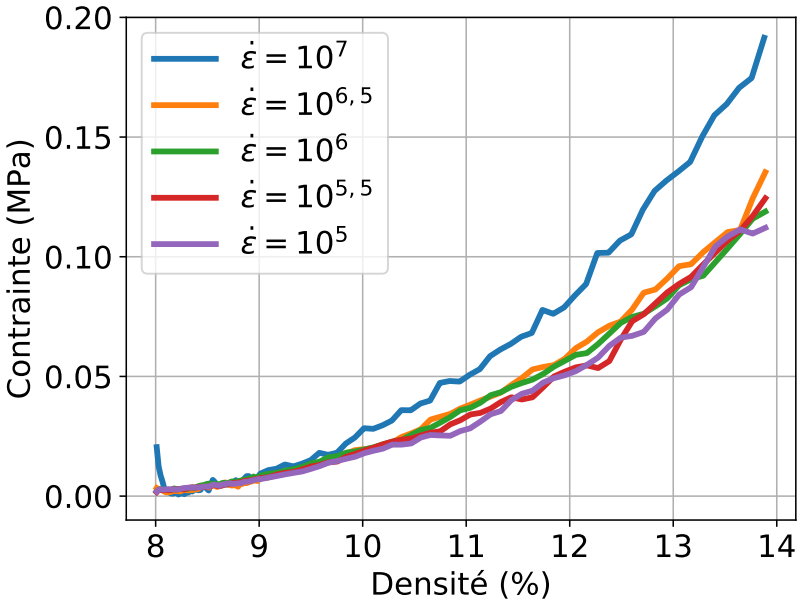



FIG. 14.2 : Contrainte selon la vitesse de déformation. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 2 simulations. Les paramètres numériques sont $f_s = 0{,}02$, $N = 30\,000$, $\beta = \frac{1}{10}$ et $\alpha = 0{,}7$.

La vitesse choisie est $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$. La réduction de la vitesse de déformation d'un facteur 3 à 10 autour de cette valeur ne change pas la contrainte comme le montre la figure 14.2. L'augmentation de la vitesse d'un facteur 10 augmente notablement la contrainte.

### 14.1.3 Nombre de particules

Plus le nombre de particules est grand, moins le bruit est important. Si le nombre de particules est insuffisant, la contrainte dépend fortement du nombre de particules.

Notez qu'avec un petit nombre de particules, il est nécessaire de faire un grand nombre de simulations pour lisser le bruit, tandis qu'avec un trop grand nombre de particules, il n'est plus possible en pratique de réaliser plusieurs simulations, ce qui empêche la réalisation de statistique.

Comme le montre la figure 14.3, la contrainte change peu avec le nombre de particules, mais un faible nombre de particules donne un résultat plus bruité. Le nombre de particules choisi est $N = 30\,000$ pour des raisons de temps de calcul.

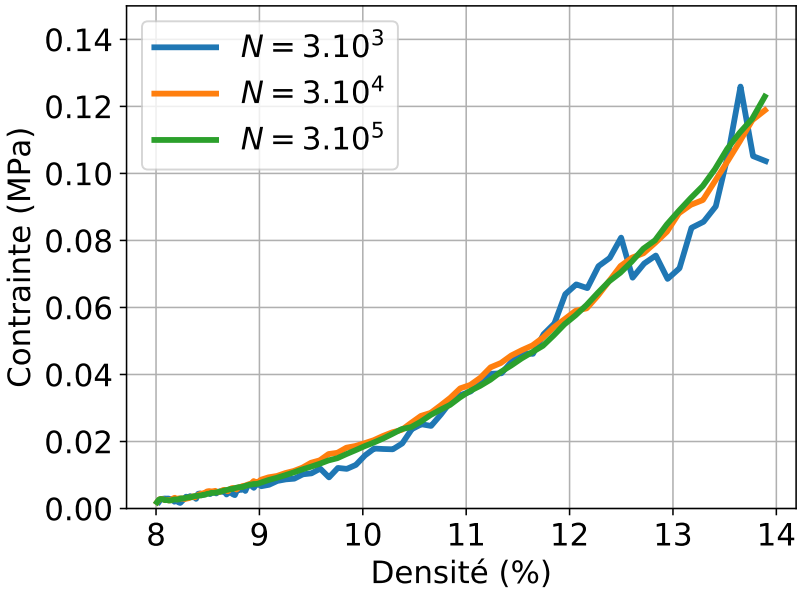



FIG. 14.3 : Contrainte selon le nombre de particules. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 2 simulations (sauf $N = 3 \times 10^5$, une seule simulation). Les paramètres numériques sont $f_s = 0{,}02$, $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$, $\beta = \frac{1}{10}$ et $\alpha = 0{,}7$.

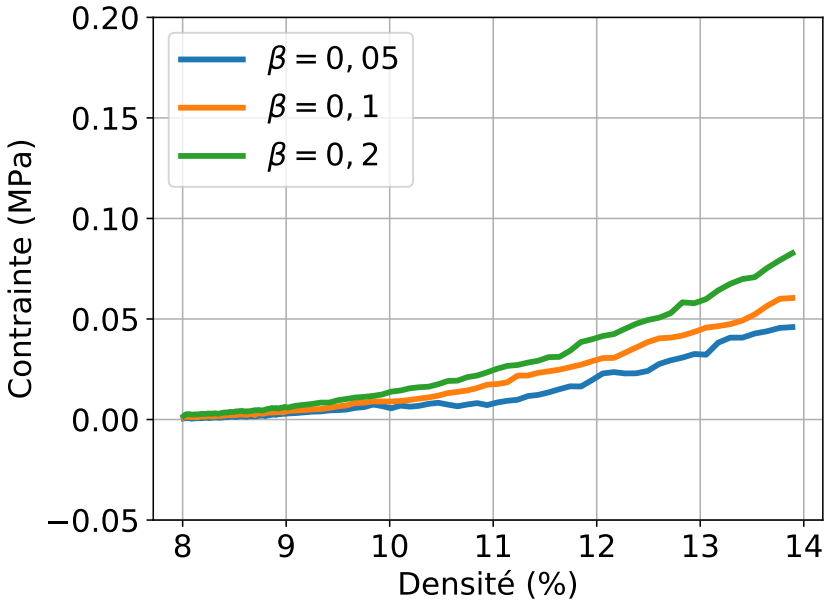



FIG. 14.4 : Contrainte selon le coefficient d'amortissement. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 2 simulations. Les paramètres numériques sont $f_s = 0{,}02$, $N = 30\,000$, $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ et $\alpha = 0{,}7$.

## 14.2 Amortissements

### 14.2.1 Amortissement visqueux

On cherche, de la même manière que précédemment, un $\beta$, présenté dans la section 12.2.2 (équation 12.19), tel que la contrainte dans la simulation ne soit pas trop modifiée et tel que le système soit stable.

Nous prendrons un $\beta$ inférieur à 1, car une valeur supérieure donnera un système suramorti, qui ne convergerait que très lentement vers l'état d'équilibre.

Comme le montre la figure 14.4, la contrainte dépend de $\beta$ pour toutes les valeurs. Nous chercherons donc à minimiser la proportion de ruptures pour trouver la valeur à choisir pour la suite. La valeur de 0,1 a été choisie, car elle minimise le nombre de ruptures géométriques.

### 14.2.2 Amortissement local

On cherche un $\alpha$, présenté dans la section 12.2.2 (équation 12.20), avec pour critère une absence d'effet sur les contraintes et une minimisation des ruptures.

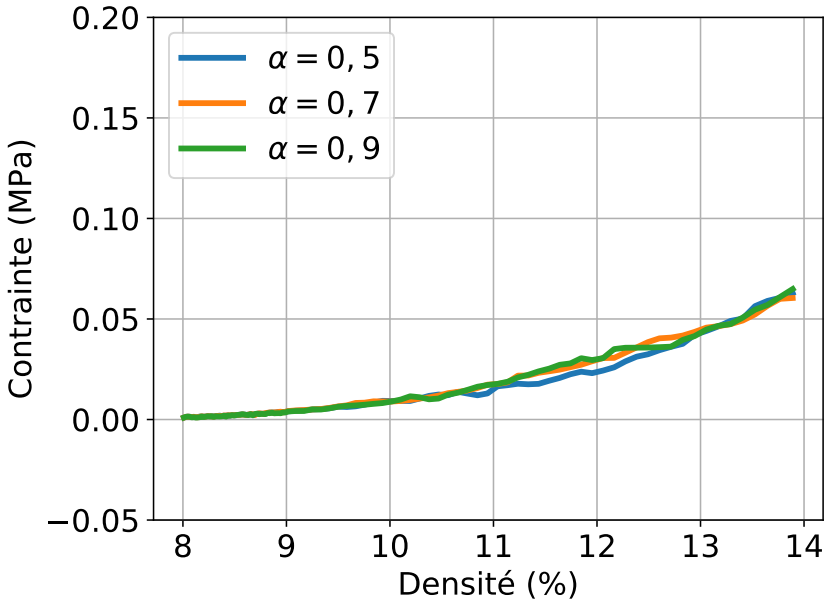



FIG. 14.5 : Contrainte selon le coefficient d'amortissement local. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 2 simulations. Les paramètres numériques sont $f_s = 0{,}02$, $N = 30\,000$, $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ et $\beta = \frac{1}{10}$.

Quel que soit $\alpha$, la contrainte n'est que faiblement changée comme le montre la figure 14.5. Nous avons choisi $\alpha = 0{,}7$, car cette valeur minimise le nombre de ruptures (environ deux fois moins que pour $\alpha = 0{,}5$), mais le choix de $\alpha = 0{,}9$ donne des résultats similaires.

## 14.3 Rapport d'aspect de la boite de simulation

Le rapport d'aspect $\mathcal{L}$ de la boite de simulation initiale correspond au rapport entre la longueur de la boite suivant la direction $x$ (direction de compression) et la longueur suivant $y$ ou $z$. À cette échelle, on s'assurera avant tout que le rapport choisi est suffisant pour qu'il y ait toujours assez d'agrégats dans toutes les directions pour être représentatif.

Comme montré sur la figure 14.6, les variations sur toutes les variables dues au rapport d'aspect de la boite de simulation sont faibles. De plus, il n'existe pas de relation entre le rapport d'aspect de la boite de simulation et la contrainte.

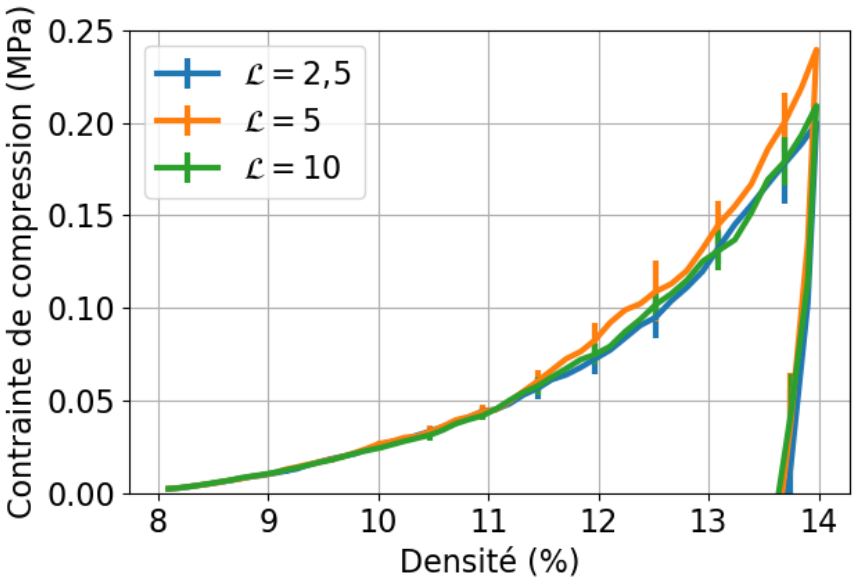



FIG. 14.6 : Influence du rapport d'aspect de la boite de simulation sur la contrainte. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

## 14.4 Densité initiale

La densité initiale du gaz correspond à la densité du gaz avant compaction (densité de la poudre tassée). Le changement de densité doit avoir une influence puisque l'histoire, et par là la structure de l'agglomérat, dépend de la série d'évènements précédant la compaction. De plus, la méthode de génération du gaz d'agrégats peut induire un biais pour des densités trop élevées, si une graine, première particule d'un nouvel agrégat, est placée trop proche d'un agrégat existant.

Comme le montre la figure 14.7, la diminution de la densité initiale modifie les contraintes. On constate que la contrainte lors de la compaction est augmentée lorsque la densité initiale est réduite, ce qui signifie qu'une réorganisation des agrégats permet d'augmenter les contraintes par la création de contacts adhésifs. L'écart-type des résultats est augmenté lorsque la densité initiale est réduite, due à une proportion de ruptures plus importante, dépassant les 5 % pour certaines simulations. Les résultats pour $d_{ini} = 2\,\%$ sont donc à interpréter avec prudence, car la contrainte est probablement sous-estimée.

Cela nous informe que la préparation initiale de l'agglomérat affecte ses propriétés mécaniques. Démarrer la simulation avec un gaz peu dense semble plus réaliste, mais est plus couteux en temps de calcul et génère plus de ruptures géométriques. Nous choisirons par la suite d'utiliser $d_{ini} = 8\,\%$ lors de l'étude paramétrique puis 3 % lors de l'étude de la silice K200.

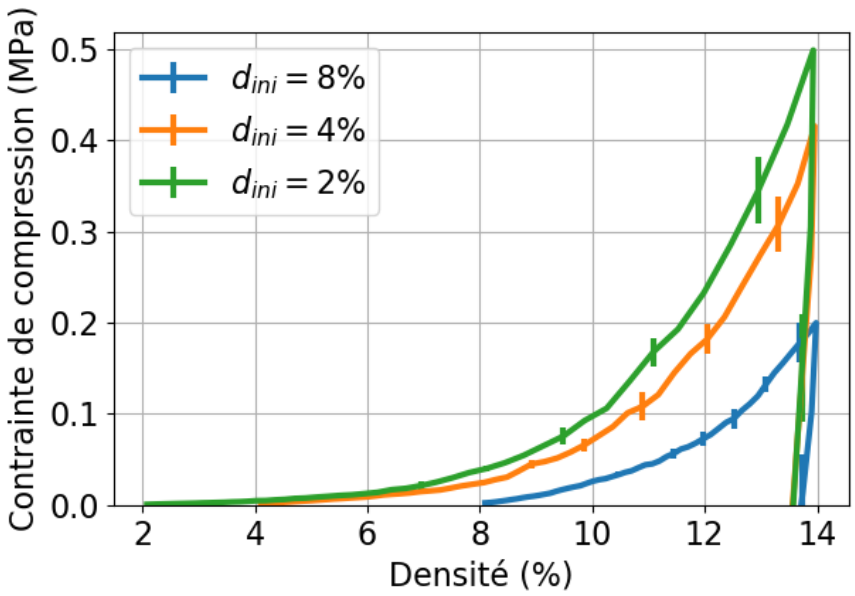



FIG. 14.7 : Influence de la densité sur la contrainte. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

# Conclusion

Les simulations mécaniques et thermiques qui seront utilisées dans la suite de ce travail sont basées sur la DEM. La DEM est une méthode discrète de simulation dans laquelle le voisinage de chaque particule (nœud du réseau) est changeant. Elle a été introduite dans les années 50 et est aujourd'hui utilisée aussi bien pour simuler le comportement de particules macroscopique que les matériaux à l'échelle nanométrique.

Elle consiste en la succession

- Recherche du voisinage de chaque particule ;
- Calcul des forces d'interactions ;
- Intégration des forces pour obtenir vitesse et position ;
- Calcul des grandeurs d'intérêt.

Le modèle utilisé considère des forces de contact inter particulaire pour les particules liées proportionnelles à l'aire de contact. Les forces entre particules non liées sont hertziennes.

L'implémentation du modèle a été testée afin de s'assurer que les forces effectivement obtenues et les forces décrites dans le modèle sont bien les mêmes. Les résultats seront analysés à l'aide d'un modèle statistique pour déterminer si deux jeux de simulations donnent des résultats statistiquement différents ou non. De même, les effets des paramètres numériques ont été testés afin de trouver des valeurs telles que le système soit stable et convergé.

# Bibliographie


[1] Ivana Agnolin et Jean-Noël Roux. « Internal states of model isotropic granular packings. I. Assembling process, geometry, and contact networks ». en. In : *Physical Review E* 76.6 (déc. 2007). doi : 10.1103/PhysRevE.76.061302.

[2] Alexander Seizinger, Sebastiaan Krijt et Wilhelm Kley. « Erosion of dust aggregates ». In : *Astronomy & Astrophysics* 560 (déc. 2013), A45. doi : 10.1051/0004-6361/201322773.

[3] E Barthel. « Adhesive elastic contacts : JKR and more ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 41.16 (août 2008), p. 163001. doi : 10.1088/0022-3727/41/16/163001.

[4] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[5] J Christoffersen, M M Mehrabadi et S Nemat-Nasser. « A micromechanical description of granular material behavior ». In : *Journal of Applied Mechanics* 48 (1981), p. 339–344.

[6] Christophe L. Martin. *Short Manual for dp3D*. Juil. 2014.

[7] Christophe L. Martin, Didier Bouvard et Gérard Delette. « Discrete Element Simulations of the Compaction of Aggregated Ceramic Powders ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 89.11 (nov. 2006), p. 3379–3387. doi : 10.1111/j.1551-2916.2006.01249.x.

[8] Charles Augustin Coulomb. *Théorie des machines simples en ayant égard au frottement de leurs parties et à la roideur des cordages*. Bachelier, 1821.

[9] Peter A Cundall et Otto DL Strack. « A discrete numerical model for granular assemblies ». In : *geotechnique* 29.1 (1979), p. 47–65. doi : 10.1680/geot.1979.29.1.47.

[10] D. O. Potyondy et P. A. Cundall. « A bonded-particle model for rock ». In : *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. Rock Mechanics Results from the Underground Research Laboratory, Canada 41.8 (2004), p. 1329–1364. doi : 10.1016/j.ijrmms.2004.09.011.

[11] R. Danzer et al. « Fracture of Ceramics ». In : *Advanced Engineering Materials* 10.4 (avr. 2008), p. 275–298. doi : 10.1002/adem.200700347.

[12] David Jauffrès et al. « Simulation of the elastic properties of porous ceramics with realistic microstructure ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 20.4 (juin 2012), p. 045009. doi : 10.1088/0965-0393/20/4/045009.

[13] BV Derjaguin, VM Muller et Yu P Toporov. « Effect of contact deformations on the adhesion of particles ». In : *Progress in Surface Science* 45.1 (1975), p. 131–143.

[14] IE Fermi et al. *Studies of the nonlinear problems*. Rapp. tech. Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., 1955.

[15] George Jefferson, George K. Haritos et Robert M. McMeeking. « The elastic response of a cohesive aggregate—a discrete element model with coupled particle interaction ». In : *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50.12 (2002), p. 2539–2575. doi : 10.1016/S0022-5096(02)00051-0.

[16] Robin Gibaud. « Application of the Discret Element Method to Finite Inelastic Strain in Multi-Materials ». Thèse de doct. Université Grenoble ALpes (Grenoble INP), 2017.

[17] William Gonçalves et al. « Elasticity and strength of silica aerogels : a Molecular Dynamics study on large volumes ». In : *Acta Mat* (2017).

[18] David Alan Grier. *When computers were human*. Princeton University Press, 2013.

[19] Itasca Consulting Group. *PFC3D Theory and background*. Rapp. tech. Cun, 2003.

[20] H Hertz. « Über die berührung fester elastische Körper und über die Harte ». In : *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses* (1882).

[21] G. Hunault. *Quelques formules de Comparaisons*. www.info.univ-angers.fr/~gh/wstat/formules.pdf. 2007.

[22] Christoph Kloss et al. « Models, algorithms and validation for opensource DEM and CFD–DEM ». In : *Progress in Computational Fluid Dynamics, an International Journal* 12.2-3 (jan. 2012), p. 140–152. doi : 10.1504/PCFD.2012.047457.

[23] Michael Levitt et Arieh Warshel. « Computer simulation of protein folding ». In : *Nature* 253.5494 (1975), p. 694.

[24] CL Martin et RK Bordia. « Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles ». In : *Physical Review E* 77.3 (2008), p. 031307.

[25] John R Pasta et Stanislaw Ulam. « Heuristic numerical work in some problems of hydrodynamics ». In : *Mathematical tables and other aids to computation* 13.65 (1959), p. 1–12.

[26] Patrick Pizette et al. « Green strength of binder-free ceramics ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 33.5 (mai 2013), p. 975–984. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.018.

[27] Steve Plimpton. « Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics ». In : *Journal of computational physics* 117.1 (1995), p. 1–19.

[28] Elena Popova et Valentin L Popov. « The research works of Coulomb and Amontons and generalized laws of friction ». In : *Friction* 3.2 (2015), p. 183–190.

[29] Qiang Liu et al. « Simulation of the tensile properties of silica aerogels : the effects of cluster structure and primary particle size ». en. In : *Soft Matter* 10.33 (juin 2014), p. 6266. doi : 10.1039/C4SM01074D.

[30] Daniel Queteschiner et Christoph Kloss. *Introduction to Dynamical Particle Simulations discrete element methods Basic Theory and Algorithms*. http ://calliope.dem.uniud.it/SEMINARS/ABSTRACT-SEMINARS/pres-queteschiner.pdf.

[31] Robert M. McMeeking, George Jefferson et George K. Haritos. « Elastic and Visco-elastic Response of finite Particle junction in Granular Materials ». In : *Recent Developments in Computer Modeling of Powder Metallurgy Processes* (2001).

[32] Mathias JM Römkens, K Helming et SN Prasad. « Soil erosion under different rainfall intensities, surface roughness, and soil water regimes ». In : *Catena* 46.2-3 (2002), p. 103–123.

[33] Václav Šmilauer. « Cohesive particle model using the discrete element method on the yade platform ». Thèse de doct. Université de Grenoble ; Czech Technical University in Prague, 2010.

[34] Vinodh Vedachalam. « Discrete Element Modelling Of Granular Snow Particles Using LIGGGHTS ». Thèse de doct. Edinburgh Parallel Computing Centre The University of Edinburgh UK, août 2011.

[35] Loup Verlet. « Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules ». In : *Physical review* 159.1 (1967), p. 98.

[36] J Weber. « Recherches concernant les contraintes intergranulaires dans les milieux pulvérulents ». In : *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées* (1966), p. 1–20.

# Quatrième partie

# Simulation discrète de la compaction de nanosilices

# Table of Contents

**15 Morphologie de l'agglomérat** **157**

15.1 Mouvements des particules et des agrégats . . . . . 157

**16 Effet des paramètres matériaux** **161**

16.1 Paramètres physiques . . . . . 161

16.1.1 Rayon de contact . . . . . 161

16.1.2 Raideurs . . . . . 163

16.1.3 Énergie de surface . . . . . 165

16.1.4 Coefficient de frottement $\mu$ . . . . . 168

**17 Application du modèle à des silices réalistes** **171**

17.1 Influence de la taille et de la morphologie des agrégats de silice . . . 171

17.2 Influence de la densité tassée et finale . . . . . 174

17.3 Comparaison aux données expérimentales . . . . . 174

**18 Agglomérats cyclés** **181**

18.1 Génération de microstructures tassées réalistes à l'aide du cyclage . 181

18.2 Étude paramétrique sur agrégats cyclés . . . . . 187

18.2.1 Rayon de contact . . . . . 188

18.2.2 Énergie de surface . . . . . 190

18.2.3 Coefficient de frottement . . . . . 190

**19 Influence de la morphologie des agrégats** **193**

19.1 Influence du rayon des particules . . . . . 195

19.2 Influence de la dimension fractale . . . . . 195

19.3 Influence du rayon de giration . . . . . 197

**20 Étude des silices réalistes** **200**

20.1 Résultats et comparaison à l'expérimental . . . . . 200

20.2 Lois d'échelle . . . . . 201

20.3 Discussion . . . . . 203

# Introduction

Nous avons, dans la partie Modélisation et simulations discrètes du comportement mécanique, décrit un modèle mécanique et vérifié l'implémentation de celui-ci, et dans la partie Génération d'agrégats, proposé un modèle de génération d'agrégat, afin de générer des structures contrôlées sur lesquelles appliquer le modèle, ce que nous allons faire dans cette partie.

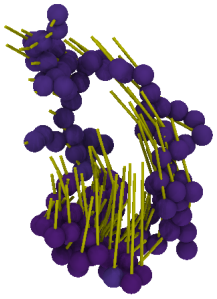
Le but est d'étudier progressivement le modèle, pour finir sur son application à des silices réalistes, mimant les silices K200 et T365, respectivement silice pyrogénée et précipitée, à des densités similaires aux densités expérimentales.

L'étude se fera comme suit :

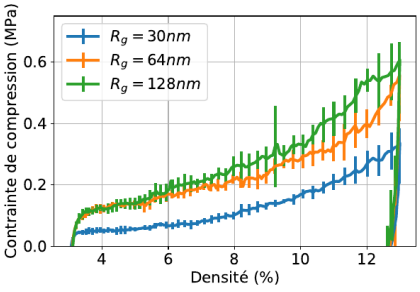
- dans le chapitre 15, nous décrirons la morphologie de l'agglomérat et l'évolution de celle-ci au cours de la compaction puis de la traction ;
- dans le chapitre 16, nous réaliserons une étude paramétrique des paramètres auxquels un sens physique est attaché (énergie de surface, rayon de contact...) ;
- dans le chapitre 17, nous appliquerons le modèle à des silices aux agrégats réalistes, et à des densités identiques aux expériences ;
- dans le chapitre 18, nous modifierons la méthode de préparation de l'agglomérat, afin de mieux modéliser celui-ci, en effectuant des cycles de charge-décharge avant la compaction ;
- pour finir, dans le chapitre 19, nous effectuerons les simulations sur des agrégats dont les propriétés morphologiques diffèrent de la K200 et de la T365, afin de tester l'influence de la morphologie de l'agrégat sur le comportement mécanique.

# Résumé graphique

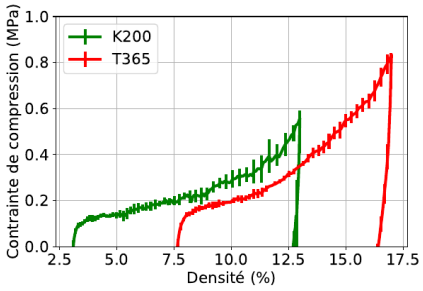
Lors de la compaction, les agrégats se réorganisent les uns par rapport aux autres, par translation et rotation.



Le rayon de giration et dans une moindre mesure la dimension fractale de l'agrégat ont une influence sur le comportement mécanique des silices. La microstructure influence donc le comportement macroscopique, en facilitant ou en bloquant les réorganisations des agrégats.




La simulation du comportement mécanique des silices permet de retrouver le comportement observé expérimentalement, avec une contrainte du bon ordre de grandeur, par rapport aux données expérimentales, et une silice K200 ayant une contrainte à densité donnée plus grande que celle de la silice T365.



# Chapitre 15

# Morphologie de l'agglomérat

Dans cette partie, nous allons analyser comment l'agglomérat se forme et voit sa morphologie se modifier au cours de la compaction. Originellement gaz d'agrégats de faible densité (pas de contact entre les agrégats), l'agglomérat est compacté, provoquant la formation de groupe d'agrégats par adhésion, qui frottent les uns sur les autres, en se déformant peu. Nous verrons comment ces réorganisations s'effectuent.

La simulation réalisée est identique à celle décrite dans le chapitre 13, avec une compaction jusqu'à 14 %, suivie d'une traction suivant le même axe que la compression. Les grandeurs utilisées sont listées dans le tableau 15.1.

## 15.1 Mouvements des particules et des agrégats

Nous pouvons calculer le déplacement des particules entre deux temps donnés, et étudier comment les particules et les agrégats se déplacent. Les particules d'un même agrégat se déplacent avec un mouvement de corps rigide (rotation ou translation), car les particules sont liées. L'indentation moyenne des contacts liés est modifiée de 2 % au cours de la compaction : l'agrégat est donc peu déformable.

La figure 15.1 présente les rotations d'un agrégat, et les déplacements collectifs des agrégats. Ceux-ci sont mis en évidence dans la figure 15.2, dans laquelle on observe des déplacements par paquets, correspondant à chaque fois à plusieurs agrégats.

Il est possible de changer la loi de contact pour supprimer les rotations. Dans ce cas, les agrégats ne tournent plus (translation seulement), et la contrainte est multipliée par 10, preuve de l'importance des rotations comme mécanisme de réorganisation.

Le mode de déplacement principal des particules consiste en un mouvement collectif de l'agrégat, en translation et en rotation.

| $E$ (GPa) | $\nu$ | $\gamma_S$ (J m$^{-2}$) | $\mu$ | $a/R$ |
|---|---|---|---|---|
| 70 | 0,2 | 1,2 | 0,3 | 0,3 |

(a) Paramètres matériau utilisés dans la simulation.

| $f_s$ | $\dot{\epsilon}$ (s$^{-1}$) | $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| 0,02 | $1 \times 10^6$ | 0,7 | 0,1 |

(b) Paramètres numériques utilisés dans la simulation.

| Nombre d'agrégats | $d_{ini}$ (%) | $N$ | $P$ (%) | $R$ (nm) | $h$ (%) | $d_f$ | $R_g$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 8 | 30 | 20 | 8,3 | 10 | 2,0 | 33 |

(c) Paramètres de génération et morphologie de l'agrégat utilisés dans la simulation.

Tab. 15.1 : Paramètres utilisés dans la simulation.

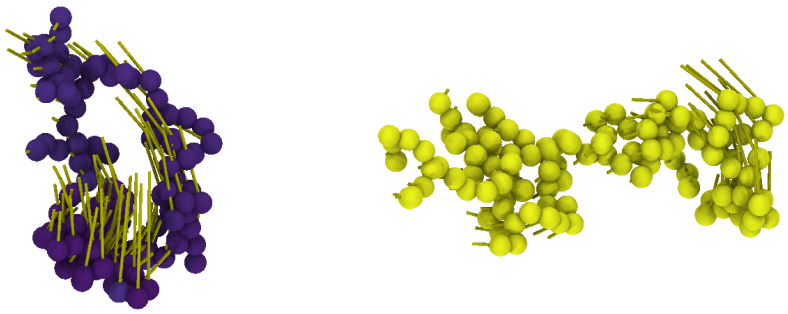


Fig. 15.1 : Rotation d'agrégats. Un agrégat a été isolé sur chacune des images. Les flèches correspondent au déplacement entre les densités 10,5 % et 11 %. Les particules des agrégats effectuent une rotation autour de l'agrégat.

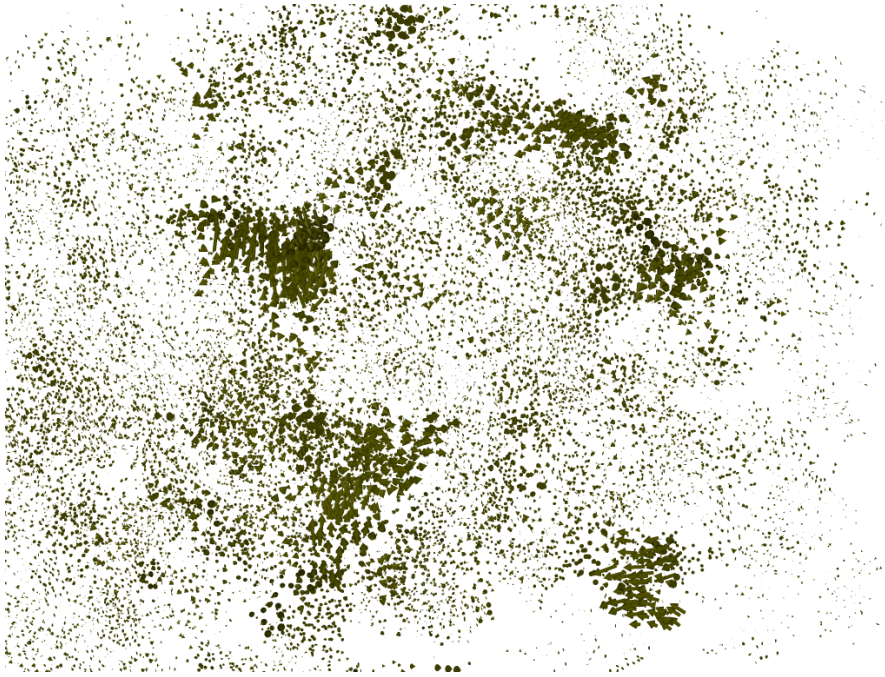


FIG. 15.2 : Déplacement des particules lors de la compaction (sans le déplacement affine). Chaque flèche correspond au déplacement d'une particule entre les densités 10,5 % et 11 %. On remarque que les grands déplacements se font dans quelques zones et correspondent à plusieurs agrégats à chaque fois, preuve de la présence de mouvements collectifs des agrégats.

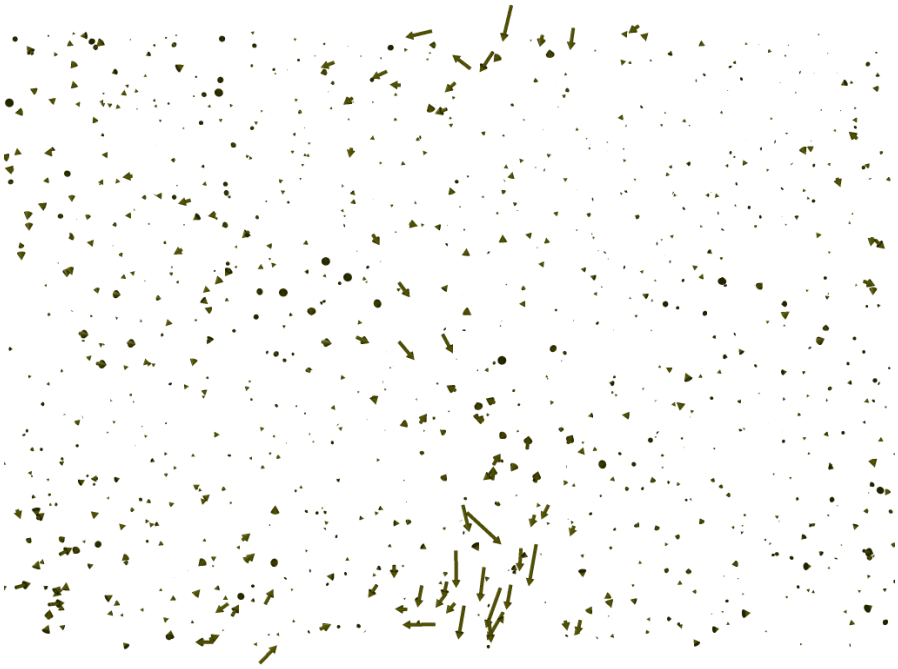


FIG. 15.3 : Déplacement des centres de masse des agrégats à la fin de la compaction (sans le déplacement affine), entre les densités 13,5 et 14 %. On remarque que les grands déplacements se font dans quelques zones et correspondent à des déplacements collectifs.

La détermination du mouvement des centres de masse des agrégats ne permet pas de mettre en évidence des rotations, mais permet de mieux comprendre comment les agrégats se déplacent les uns par rapport aux autres. La figure 15.3 présente les déplacements des centres de masse des agglomérats en fin de compaction. On observe que les translations des centres de masses sont faibles, et ont lieu localement dans la même direction. Cela nous conforte dans le fait que le mécanisme de réorganisation des agrégats est collectif, mais que le principal mécanisme de réorganisation est les rotations des agrégats sur eux-mêmes.

# Chapitre 16

# Effet des paramètres matériaux

Nous réalisons ici une étude de l'influence des paramètres du modèle ayant un sens physique. Nous allons étudier l'influence des frottements, de l'énergie de surface, de la raideur des ressorts entre particules liées, *etc.* afin de comprendre le comportement du matériau et le fonctionnement du modèle.

## 16.1 Paramètres physiques

### 16.1.1 Rayon de contact

La raideur des ressorts entre particules liées est la constante qui relie le déplacement relatif accumulé et la force de contact entre particules (équation 12.1). Plus elle est élevée, plus les agrégats sont eux mêmes rigides. Cette raideur est fonction du rayon de contact entre particules liées $a$. Étant donné l'équation 12.1, la contrainte est conservée lors d'un changement de rayon si la grandeur $a/R$ est constante, en l'absence d'adhésion. Pour le modèle utilisé et les échelles considérées, les valeurs de raideurs sont de l'ordre de $200\,\mathrm{kN\,m^{-1}}$, et varient linéairement avec la taille du système (équation 12.1). $a/R$ est choisi par défaut à 0,3.

Les résultats, présentés sur la figure 16.1, confirment que la contrainte maximale $\sigma_{max}$ et la contrainte à rupture $\sigma_{rt}$ dépendent fortement du rayon de contact ;

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $a/R = 0{,}15$ | 0,06 * | 13,8 * | 2,5 * | 0,44 * |
| $a/R = 0{,}3$ (référence) | 0,20 | 13,7 | 7,4 | 0,90 |
| $a/R = 0{,}6$ | 1,20 * | 13,4 * | 34,5 * | 1,77 * |

Tab. 16.1 : Influence du rayon de contact sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

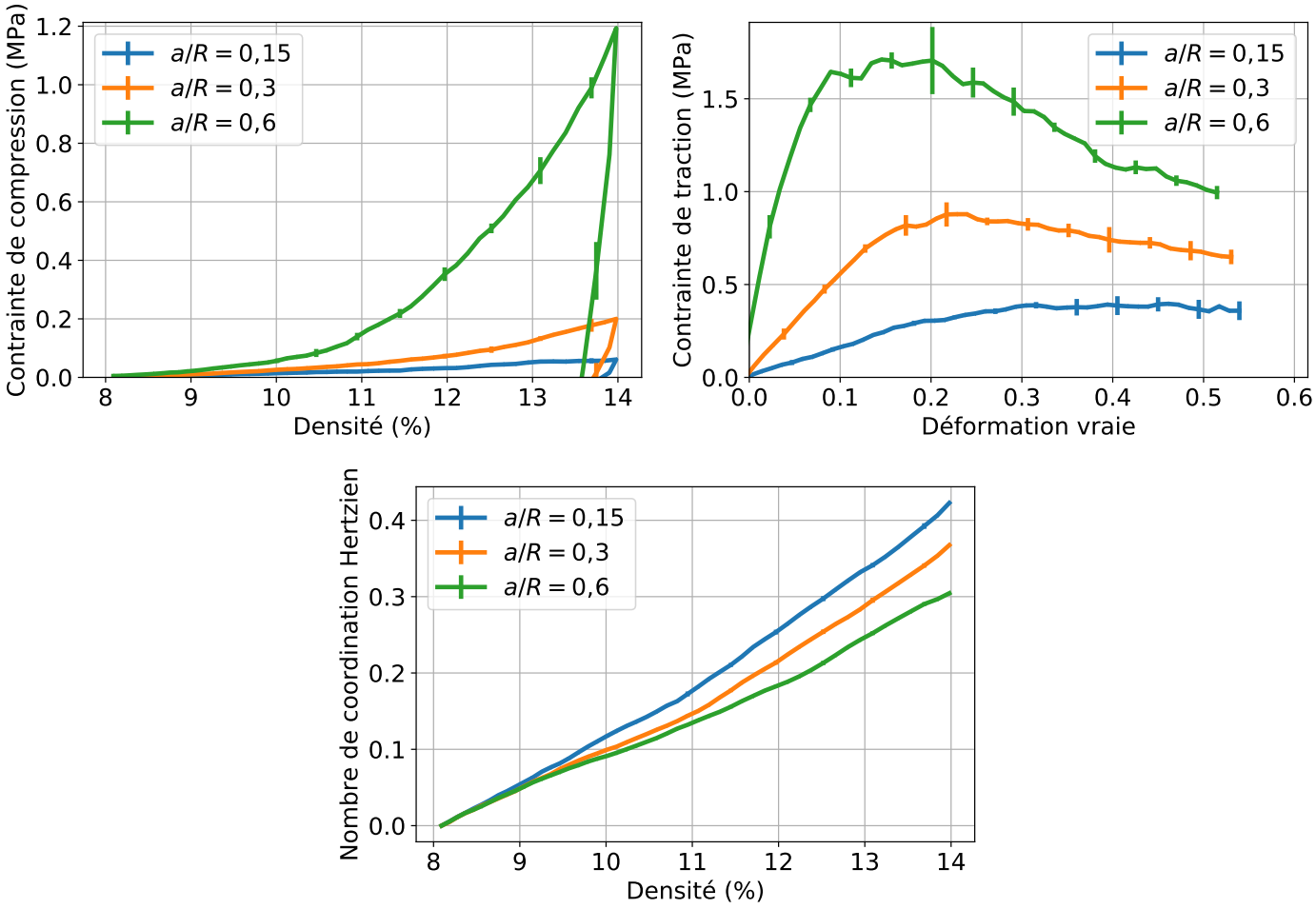



FIG. 16.1 : Influence du rayon de contact sur la contrainte et le nombre de coordination. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$ et $\mu = 0{,}3$.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| Référence | 0,20 | 13,7 | 7,4 | 0,90 |
| $k_N \times 3$ | 0,40 * | 13,6 ø | 12,7 * | 1,54 * |
| $k_T \times 3$ | 0,26 * | 13,6 * | 8,6 * | 0,89 ø |
| $k_{MN} \times 3$ | 0,26 * | 13,6 * | 8,6 * | 0,97 * |
| $k_{MT} \times 3$ | 0,33 * | 13,6 * | 10,7 * | 0,98 * |

TAB. 16.2 : Influence des différentes raideurs (équations 12.1) sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

lorsque le rayon de contact est doublé (soit $a/R = 0{,}6$), la contrainte maximale est multipliée par six. La rigidité $E_0$ dépend aussi fortement du rayon de contact, puisqu'il est multiplié par trois lorsque ce dernier est doublé. Pour finir, les contraintes à rupture sont doublées dans les mêmes conditions.

Les données brutes sont disponibles dans le tableau 16.1.

Le nombre de coordination augmente d'autant moins que les raideurs sont fortes. Les agrégats, plus rigides, se réorganisent moins et créent moins de nouveaux contacts. Le rayon de contact des particules liées est le principal paramètre déterminant le comportement mécanique.

Expérimentalement, augmenter le rayon de contact correspondrait à élargir les contacts inter particulaires sans modifier le rayon des particules, typiquement en augmentant la durée de calcination ou en augmentant la température de calcination.

### 16.1.2 Raideurs

Il est aussi possible de traiter chaque raideur (normale, tangentielle, raideur des moments de glissement et de torsion) séparément. Cela a moins de sens physique, mais permet d'évaluer quel est le comportement dominant, entre les ressorts liés normaux ou tangentiels, par exemple. Les résultats sont présentés sur la figure 16.2. L'augmentation d'une raideur, quelle qu'elle soit, augmente les contraintes durant la compression comme précédemment. Notons que les effets sont plus prononcés pour la raideur normale que pour les autres et que seule celle-ci a un effet sur la contrainte en traction. Cela s'explique par le fait que le mode de sollicitation est une traction œdométrique. Les données brutes sont disponibles dans le tableau 16.2.

Cela nous donne des informations sur le comportement dominant, mais ne peut pas être reproduit expérimentalement.

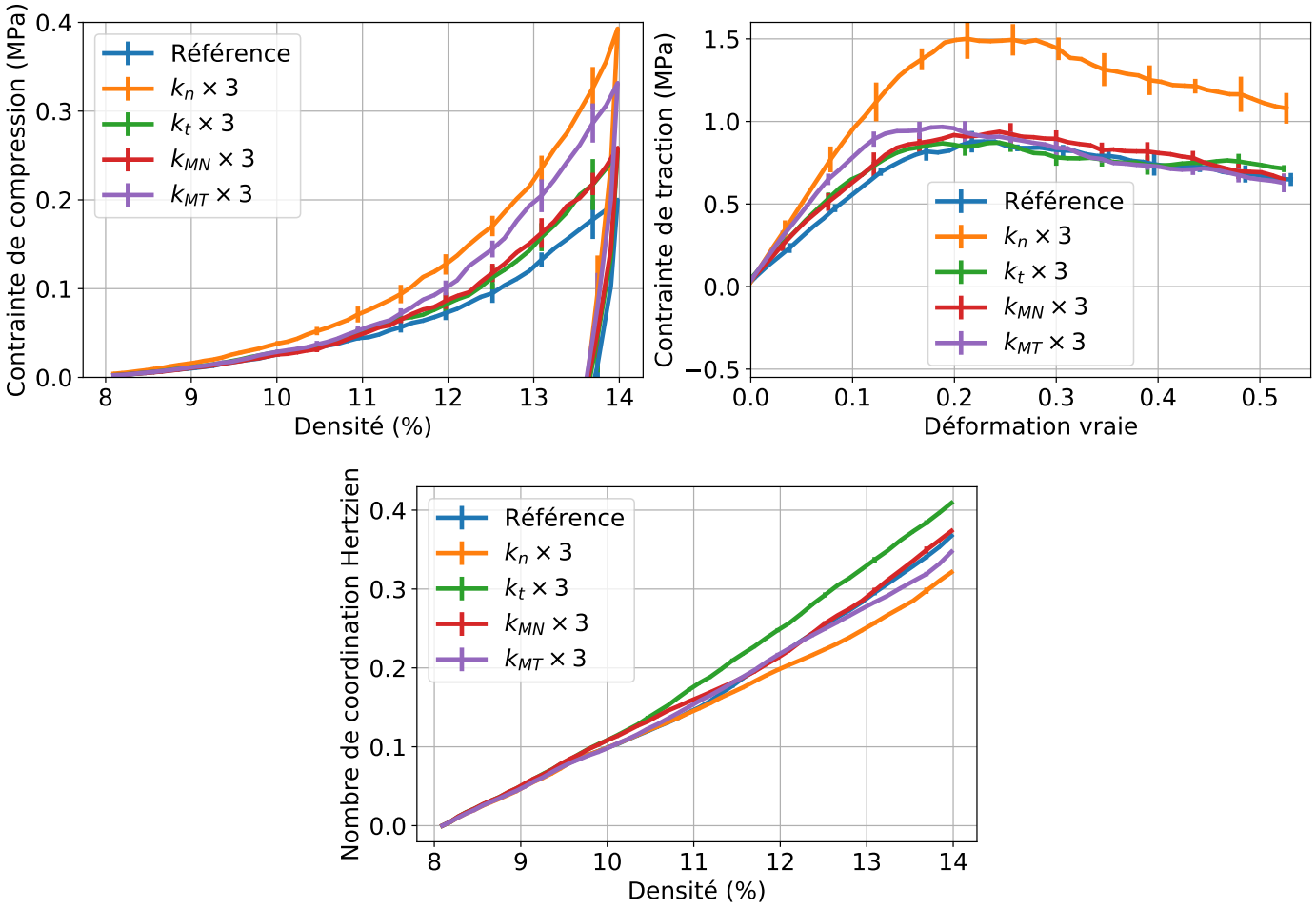



FIG. 16.2 : Influence des raideurs sur la contrainte. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $a/R = 0{,}3$ pour la raideur de référence, $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$ et $\mu = 0{,}3$.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $\gamma_S = 0\,\mathrm{J/m^2}$ | 0,04 * | 13,7 * | 0,8 * | $>$ 0,01 * |
| $\gamma_S = 0{,}4\,\mathrm{J/m^2}$ | 0,19 ø | 13,5 * | 5,3 * | 0,61 * |
| $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J/m^2}$ (référence) | 0,20 | 13,7 | 7,4 | 0,90 |
| $\gamma_S = 3{,}6\,\mathrm{J/m^2}$ | 0,27 * | 13,7 * | 13,2 * | 1,29 * |

TAB. 16.3 : Influence de $\gamma_S$ sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

### 16.1.3 Énergie de surface

La valeur typique de l'énergie de surface $\gamma_S$ est $1{,}2\,\mathrm{J/m^2}$ pour la silice [8].

Les forces dues à l'adhésion rigidifient l'agglomérat et permettent la préservation des contacts nouvellement créés. Plus elle est élevée, plus les contacts hertziens sont adhésifs.

Les résultats, présentés sur la figure 16.3, montrent qu'avec une énergie de surface nulle, l'agglomérat est très peu rigide et les contraintes faibles lors de la compaction et nulles en traction. Cela confirme l'importance des effets adhésifs. Sans adhésion, il est très difficile de réaliser une percolation de l'agglomérat. La contrainte maximale varie peu avec l'énergie de surface, tant qu'elle n'est pas nulle, pour $\gamma_S < 1{,}2\,\mathrm{J/m^2}$. La présence d'un grand nombre de ruptures géométriques (plus de 6 % pour certaines simulations) pour $\gamma_S = 3{,}6\,\mathrm{J/m^2}$ nous invite à la prudence dans l'analyse des résultats pour cette valeur d'énergie de surface. De manière générale, la contrainte à rupture est d'autant plus grande que l'énergie de surface est grande. Lors de la traction, il faut une force plus grande pour séparer les particules lorsque $\gamma_S$ est plus grand, ce qui explique que $\sigma_{rt}$ soit plus grande en valeur absolue. De plus, le nombre de contacts hertziens créés augmente avec $\gamma_S$. La rigidité augmente avec l'énergie de surface (d'un facteur 3 pour une énergie de surface décuplée).

La figure 16.4 présente l'indentation pour les contacts herziens et liés en fin de compaction. Une analyse plus fine de la distribution des indentations montre en particulier que pour $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J/m^2}$, la distribution des indentations des contacts liés tend vers une valeur plus grande que la valeur d'équilibre. Cela signifie que les contacts liés sont plutôt en compression. On constate l'inverse sur les contacts Hertziens pour lesquels la distribution des indentations tend vers des indentations plus faibles que la valeur d'équilibre. Ce qui signifie que les contacts Hertziens sont plutôt en traction. Ceci est cohérent avec la répartition des contraintes étudiée à la section13.3.2, figure 13.4. Comme le montre la figure 16.4, l'équilibre des contacts hertziens et liés est atteint, quelle que soit l'énergie de surface. Ainsi, une moindre énergie de surface est associée à une moindre indentation et une rupture des contacts hertziens plus facile.

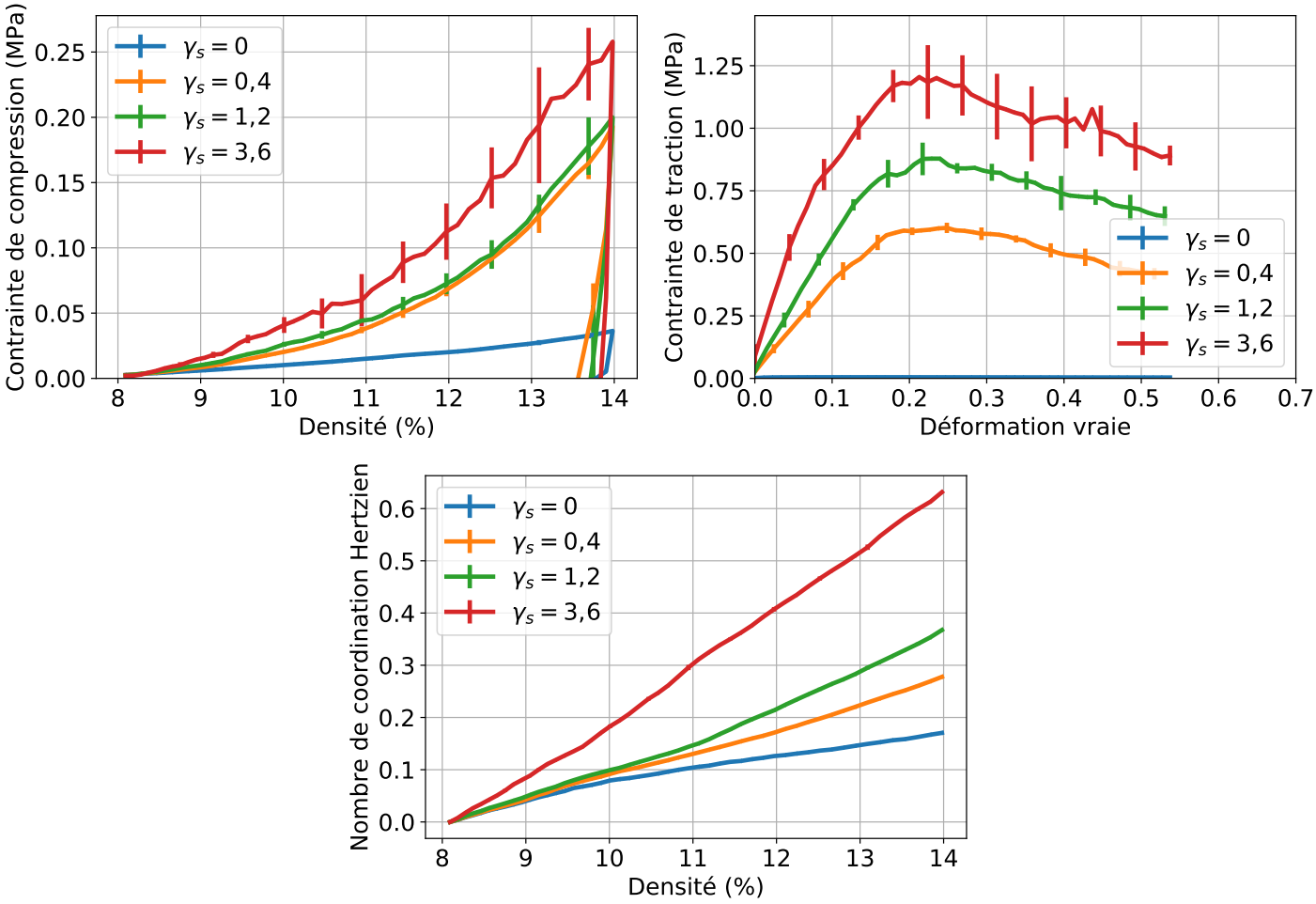
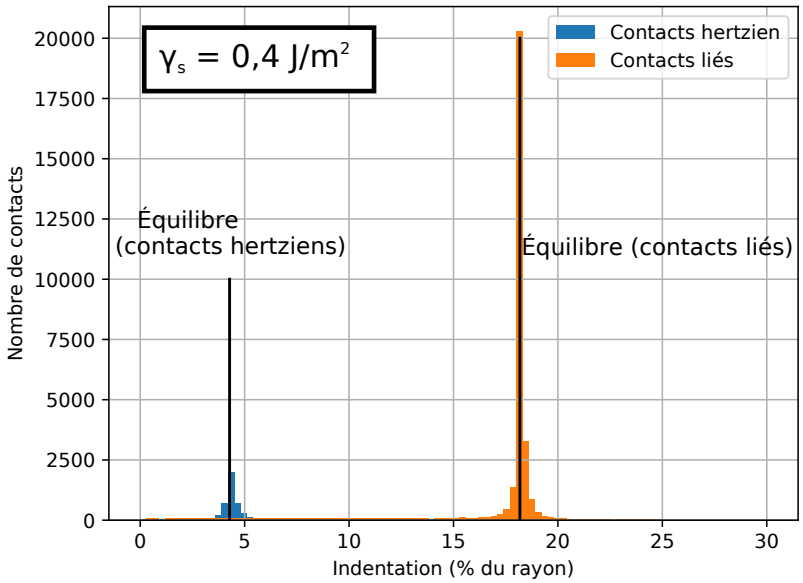
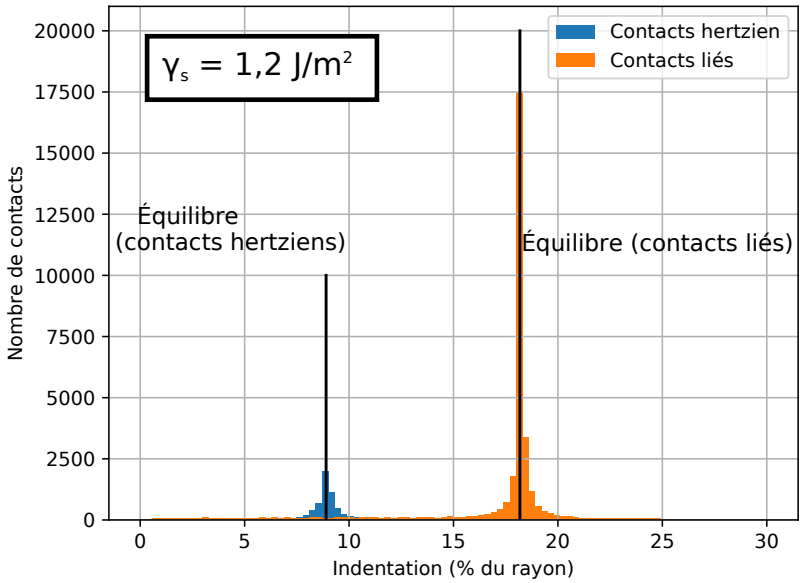



FIG. 16.3 : Influence de l'énergie de surface sur la contrainte et le nombre de coordination. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $a/R = 0{,}3$ et $\mu = 0{,}3$.




(a) Indentation relative des différents contacts pour $\gamma_S = 0{,}4\,\mathrm{J/m^2}$.




(b) Indentation relative des différents contacts pour $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J/m^2}$.

FIG. 16.4 : Indentation relative des différents contacts pour différentes énergies de surface en fin de compaction. L'indentation d'équilibre est atteinte à chaque fois, mais la dispersion est plus grande pour la faible énergie de surface.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $\mu = 0$ | 0,07 * | 13,8 * | 3,0 * | 0,63 * |
| $\mu = 0{,}1$ | 0,21 ø | 13,5 * | 6,3 * | 0,84 ø |
| $\mu = 0{,}3$ (référence) | 0,20 | 13,7 | 7,4 | 0,90 |
| $\mu = 0{,}9$ | 0,23 ø | 13,7 ø | 8,9 * | 0,94 ø |

TAB. 16.4 : Influence de $\mu$ sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

Les données brutes sont disponibles dans le tableau 16.3.

On a confirmation que l'énergie de surface affecte peu la contrainte maximale comparée au rayon de contact, mais qu'en l'absence de force d'adhésion, la contrainte est beaucoup plus faible. Par contre, l'énergie de surface influence fortement la contrainte à rupture. On observe que le nombre de coordination ne varie presque pas pour une énergie de surface nulle. Cela est compatible avec un blocage favorisé par l'adhésion.

Expérimentalement, augmenter l'énergie de surface correspondrait à rendre hydrophobe (empêcher les molécules d'eau de se fixer, limitant ainsi la diminution de l'énergie de surface due à l'eau) les particules de silice, ou serait équivalent à modifier le rayon des particules. En effet, l'eau écrante les forces de Van der Waals, diminuant l'énergie de surface [5].

### 16.1.4 Coefficient de frottement $\mu$

« *La cause physique de la résistance opposée, par le frottement, au mouvement des surfaces qui glissent l'une sur l'autre, ne peut être expliquée, ou que par l'engrenage des aspérités des surfaces, qui ne peuvent se dégager qu'en se pliant, qu'en se rompant, qu'en s'élevant à la sommité les unes des autres ; ou bien il faut supposer que les molécules des surfaces des deux plans en contact contractent, pas leur proximité, une cohérence qu'il faut vaincre pour produire le mouvement : l'expérience seule pourra nous décider sur la réalité de ces différentes causes.* »
C. A. Coulomb, dans *Théorie des machines simples (nouvelle édition, 1821 [6]).*

Le coefficient de frottement est lié à la force tangentielle hertzienne définie dans l'équation 12.13 (frottement coulombien [6]). Il détermine la force tangentielle maximale pouvant être appliquée entre deux particules non liées.

La valeur du coefficient de frottement est difficile à déterminer mais une valeur de 0,3 [1, 2, 3] semble un choix raisonnable.

L'introduction de frottements induit une restriction sur les possibilités de réarrangement relatif des agrégats : les particules soumises aux contacts hertziens vont avoir plus de mal à glisser les unes sur les autres en présence de frottements.

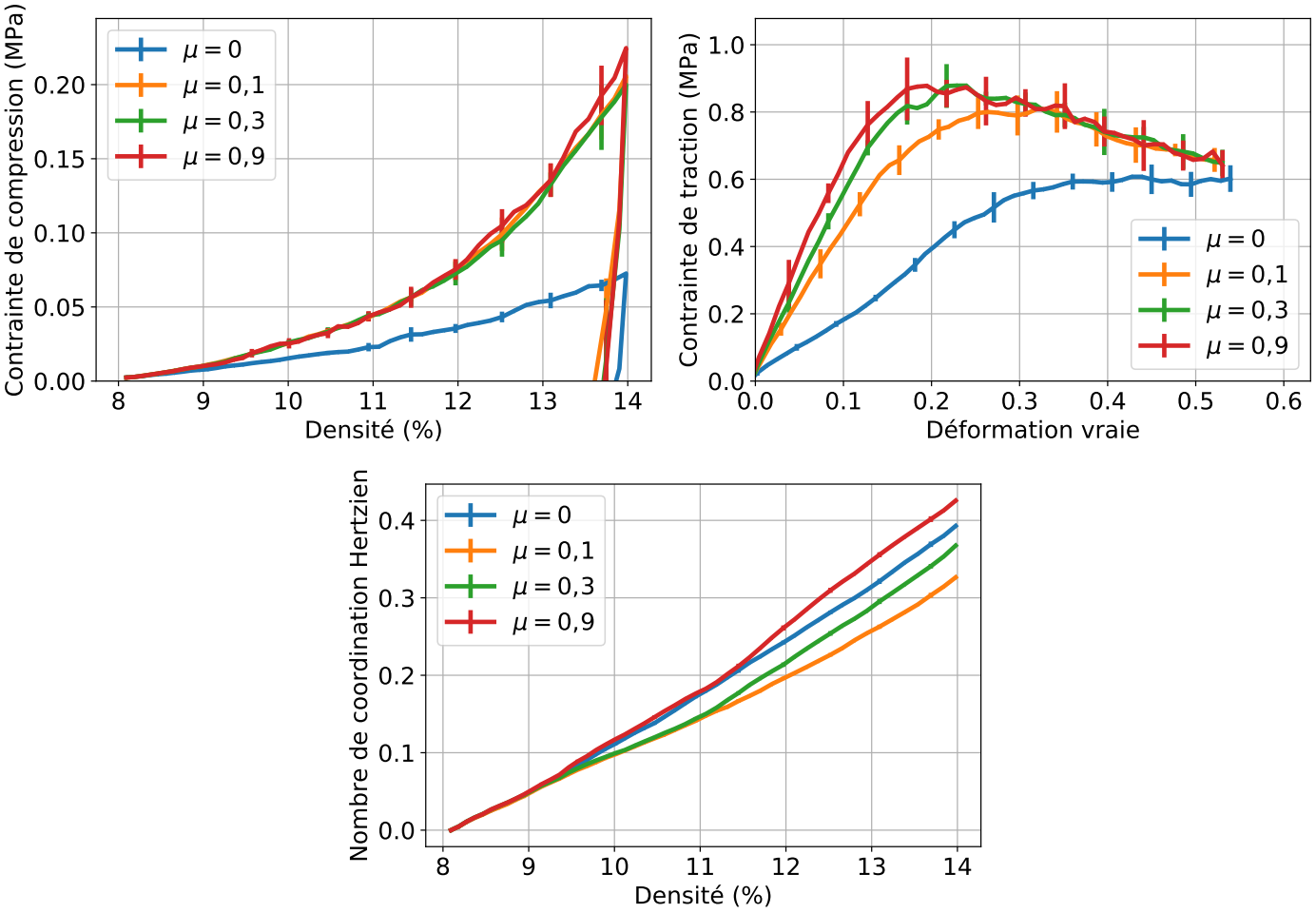



FIG. 16.5 : Influence de $\mu$ sur la contrainte et le nombre de coordination. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $a/R = 0{,}3$ et $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$.

Macroscopiquement, on s'attend à une augmentation de la contrainte avec les frottements.

Les résultats, présentés sur la figure 16.5, montrent qu'en l'absence de frottement, la contrainte est notablement réduite aussi bien lors de la compaction que de la traction (de plus d'un facteur 2 lors de la compaction). On observe de plus un comportement en rupture différent selon les frottements : plus ils sont forts, plus la contrainte augmente rapidement et fortement. La contrainte maximale est peu changée par les frottements tant que ceux-ci ne sont pas nuls (les changements ne sont pas statistiquement significatifs).

Les données brutes sont disponibles dans le tableau 16.4. La variation de la rigidité en début de traction est confirmée pour toutes les valeurs de $\mu$, son augmentation provoquant toujours une augmentation de la rigidité. On retrouve bien qu'en l'absence de frottement, les agrégats sont plus libres de se réarranger et la contrainte significativement plus faible.

Expérimentalement, une modification du coefficient de frottement correspondrait à une modification de la rugosité des particules ou à l'ajout d'une phase lubrifiante.

# Chapitre 17

# Application du modèle à des silices réalistes

Nous utilisons dans ce chapitre ce même modèle pour des agrégats à la morphologie calibrée sur les silices K200 et T365 dans la partie Génération d'agrégats. Ces silices sont, pour rappel, des nanosilices respectivement pyrogénées avec une faible dimension fractale et un grand rayon de giration et des nanosilices précipitées avec une forte dimension fractale et un faible rayon de giration (donc plus ramassées).

Cela nous permettra d'étudier, dans un premier temps, l'influence éventuelle de la morphologie des agrégats sur les propriétés mécaniques. Nous travaillerons alors avec les mêmes paramètres et les mêmes densités que jusqu'alors. Dans un second temps, nous travaillerons à des densités identiques aux densités expérimentales de B. Benane [5], afin de pouvoir comparer plus facilement nos résultats aux résultats expérimentaux, c'est-à-dire une compaction de 3 % à 13 % pour la K200 et de 7,5 % à 17 % pour la T365.

La densité de travail sera notée en indice, par exemple $\mathrm{K200}_{3\%\rightarrow13\%}$.

Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau 17.1.

## 17.1 Influence de la taille et de la morphologie des agrégats de silice

Dans un premier temps, nous réalisons le même essai de compaction puis de traction œdométrique sur un gaz d'agrégats composé, cette fois-ci, d'agrégat ayant les mêmes propriétés morphologiques que les silices K200 et T365. Nous continuons de travailler à des densités allant de 8 à 14 %.

La figure 17.1 présente les résultats de ces simulations. On observe, à paramètres donnés, un comportement mécanique différent (pour toutes les grandeurs d'intérêt, et de manière statistiquement significative). Ce résultat montre que la

| $E$ (GPa) | $\nu$ | $\gamma_S$ ($\mathrm{J\,m^{-2}}$) | $\mu$ | $a/R$ |
|---|---|---|---|---|
| 70 | 0,2 | 1,2 | 0,3 | 0,3 |

(a) Paramètres matériau utilisés dans la simulation.

| $f_s$ | $\dot{\epsilon}$ ($\mathrm{s^{-1}}$) | $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| 0,02 | $1 \times 10^6$ | 0,7 | 0,1 |

(b) Paramètres numériques utilisés dans la simulation.

| Nombre d'agrégats | $N$ | $P$ (%) | $R$ (nm) | $h$ (%) | $d_f$ | $R_g$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 225 | 133 | 61 | 7 | 10 | 2,0 | 64 |

(c) Paramètres de génération et morphologie de l'agrégat de silice K200 utilisés dans la simulation.

| Nombre d'agrégats | $N$ | $P$ (%) | $R$ (nm) | $h$ (%) | $d_f$ | $R_g$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 35 | 0 | 12 | 30 | 2,4 | 38 |

(d) Paramètres de génération et morphologie de l'agrégat de silice T365 utilisés dans la simulation.

Tab. 17.1 : Paramètres utilisés dans la simulation.

taille et la morphologie des agrégats a une influence significative sur le comportement mécanique macroscopique.

La silice de type K200 est plus rigide tant en compaction qu'en traction que la T365. Sa rigidité est plus grande, tandis que sa densité après décharge est plus faible. La silice K200 a globalement une meilleure tenue mécanique à densité égale que la T365 d'après ces simulations. Cela est cohérent avec les données expérimentales [5].

Si le nombre de contacts liés de la T365 est plus grand que celui de la silice K200 cause d'un frittage plus important, le nombre de contacts hertziens est plus important avec la K200, plus branchée (plus faible dimension fractale). Les agrégats de K200 étant plus grands, plus branchés, avec plus de contacts, leur réorganisation est plus complexe que celle des agrégats de silice T365, ce qui explique une contrainte plus grande à densité égale lors de la compaction. De plus, le rayon des particules de la K200 est plus petit que celui de la T365, ce qui génère des contraintes adhésives plus grandes pour la K200. Cela est cohérent avec un nombre de coordination plus grand pour la K200 que pour la T365.

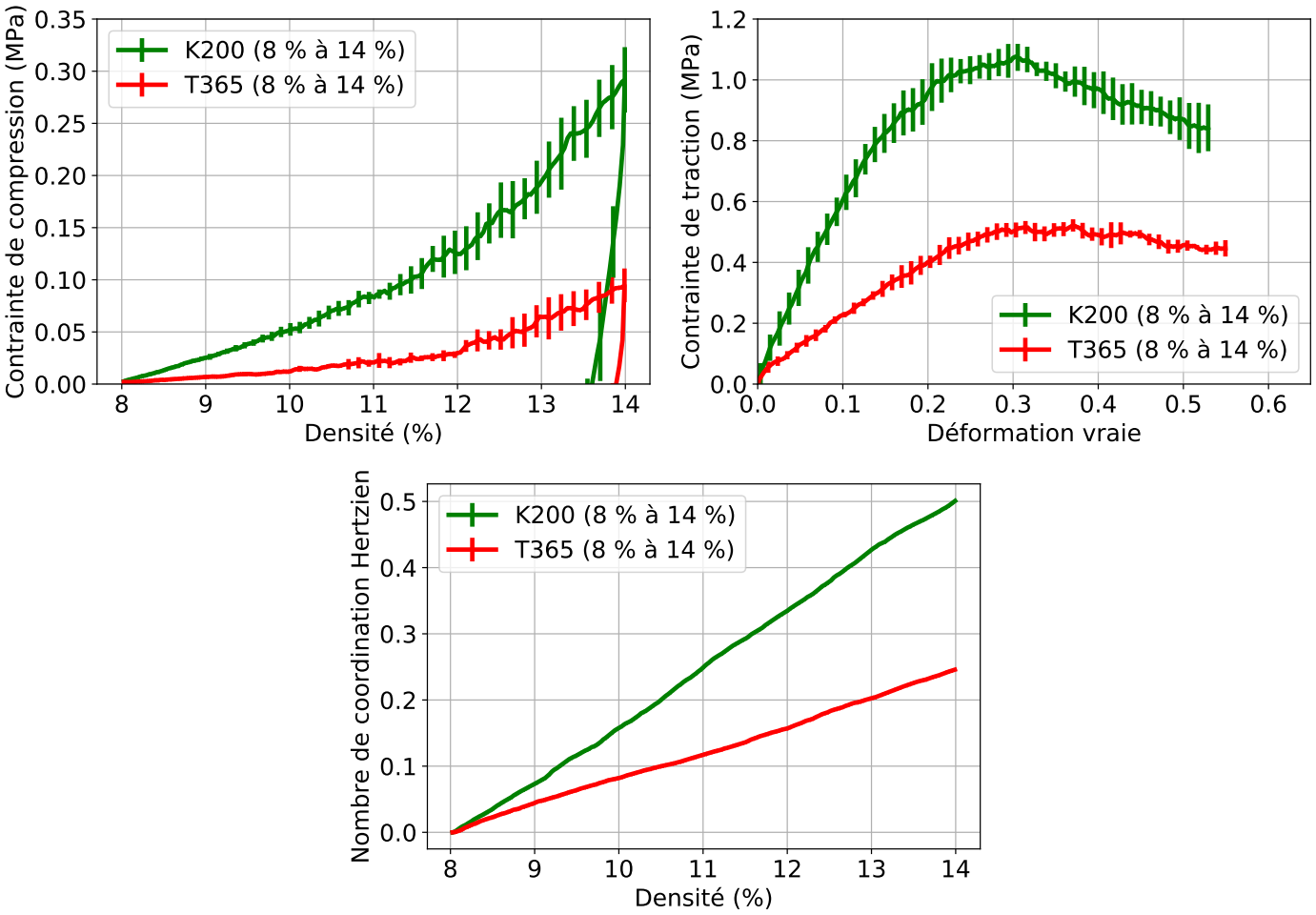



FIG. 17.1 : Contraintes et nombre de coordination pour les silices K200 et T365 compactés entre 8 et 14 %. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

## 17.2 Influence de la densité tassée et finale

Dans cette partie, nous allons comparer des simulations de compression à une densité identique aux essais expérimentaux réalisés par B. Benane [5] (silices $K200_{3\%\to13\%}$ et $T365_{7,5\%\to17\%}$) avec les simulations réalisées aux densités utilisées jusqu'ici (silices $K200_{8\%\to14\%}$ et $T365_{8\%\to14\%}$). Nous analyserons aussi le comportement en traction. Comme vu dans la section 14.4, il y a dans nos simulations une influence importante de la densité initiale, et donc de l'histoire de la déformation de l'agglomérat, sur les propriétés mécaniques.

Les résultats pour la silice K200 sont présentés sur la figure 17.2. Les différences de contrainte sont significatives, avec une contrainte plus grande pour la $K200_{3\%\to13\%}$, malgré une densité finale plus faible. La densité après décharge est différente de 1,0 point, soit la différence de densité maximale. Le nombre de coordination est quant à lui fortement augmenté, preuve de réarrangements et création de contacts hertziens même aux faibles densités. Cela explique la contrainte plus forte à densité égale.

Les résultats pour la silice T365 sont présentés sur la figure 17.3. La densité initiale est quasiment inchangée ce qui explique que les courbes de contrainte soient confondues dans le régime 8 à 14 %. Au-delà, on observe une augmentation de la contrainte pour la silice $T365_{7,5\%\to17\%}$ ; la contrainte à rupture est plus grande pour la silice $T365_{7,5\%\to17\%}$ que pour la silice $T365_{8\%\to14\%}$, signe d'une meilleure résistance due à la surcompression, qui crée environ 50 % de contacts hertziens supplémentaires, et la rigidité est de la même manière fortement augmentée. Finalement, le comportement mécanique en traction est d'autant meilleur que la silice est compactée, ce qui correspond aux observations expérimentales.

## 17.3 Comparaison aux données expérimentales

Nous allons maintenant comparer les résultats des silices de type $K200_{3\%\to13\%}$ et $T365_{7,5\%\to17\%}$, présentés sur la figure 17.5, entre elles, puis dans un second temps avec les données expérimentales, présentées sur la figure 17.4. Les résultats expérimentaux proviennent de la thèse de B. Benane [5]. Les essais réalisés sont des compressions œdométriques effectués jusqu'à une contrainte maximale fixée de 1,2 MPa. Ils conduisent à des densités finales de 13 % pour la K200 et de 17 % pour la T365.

On observe que le niveau de contrainte maximale est proche pour les deux silices, avec un écart de 20 % statistiquement significatif. Ni la densité après décharge (en tenant compte du décalage de densité finale), ni la rigidité, ne montrent d'écart significatif entre les deux silices, malgré des densités de compaction très différentes. La contrainte à rupture a une différence faible (moins de 10 %), mais

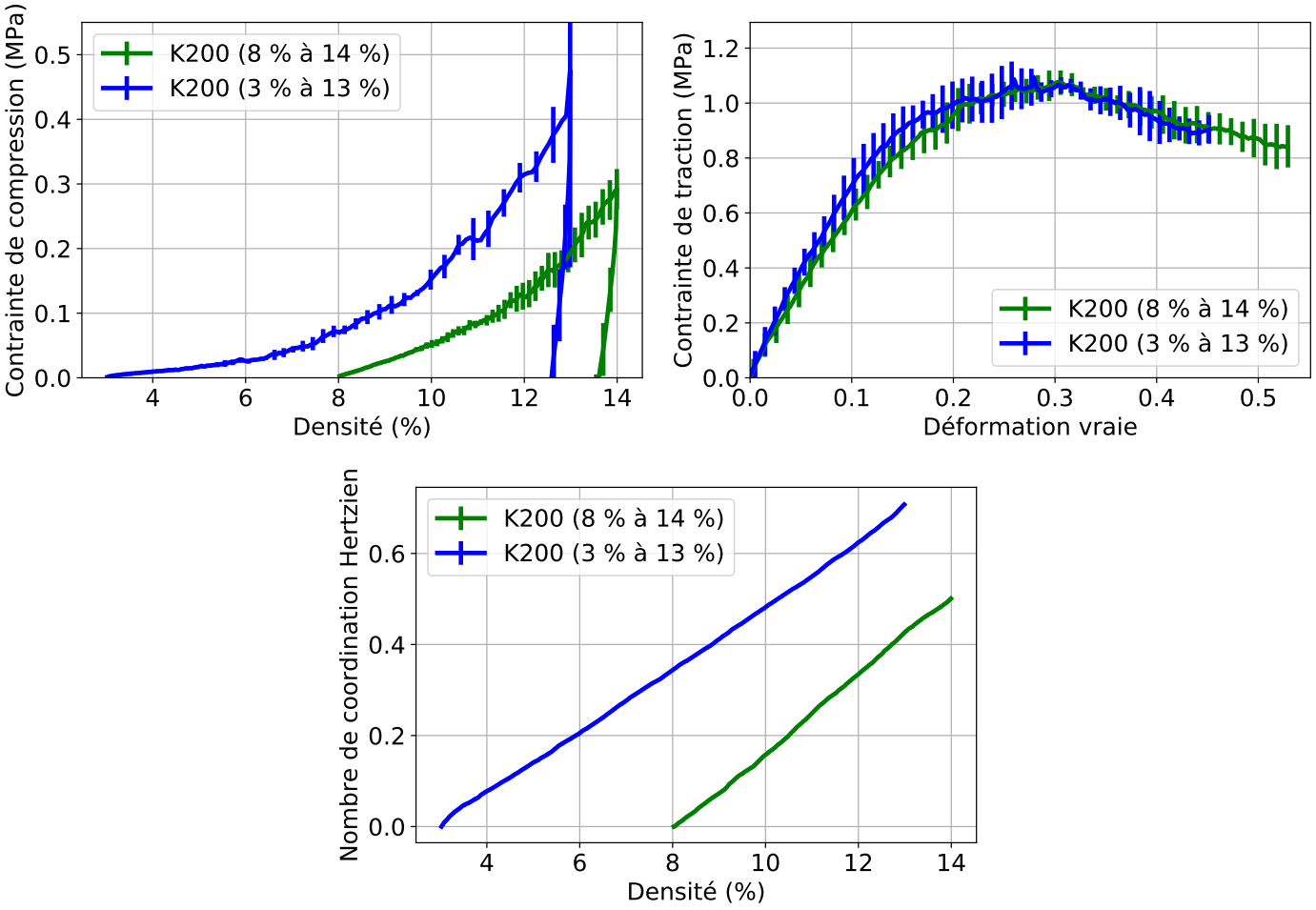



FIG. 17.2 : Contraintes et nombre de coordination pour la silice K200 pour différentes densités de compaction : densités expérimentales ($K200_{3\%\rightarrow13\%}$) et densités identiques à celles utilisées jusqu'ici ($K200_{8\%\rightarrow14\%}$). Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

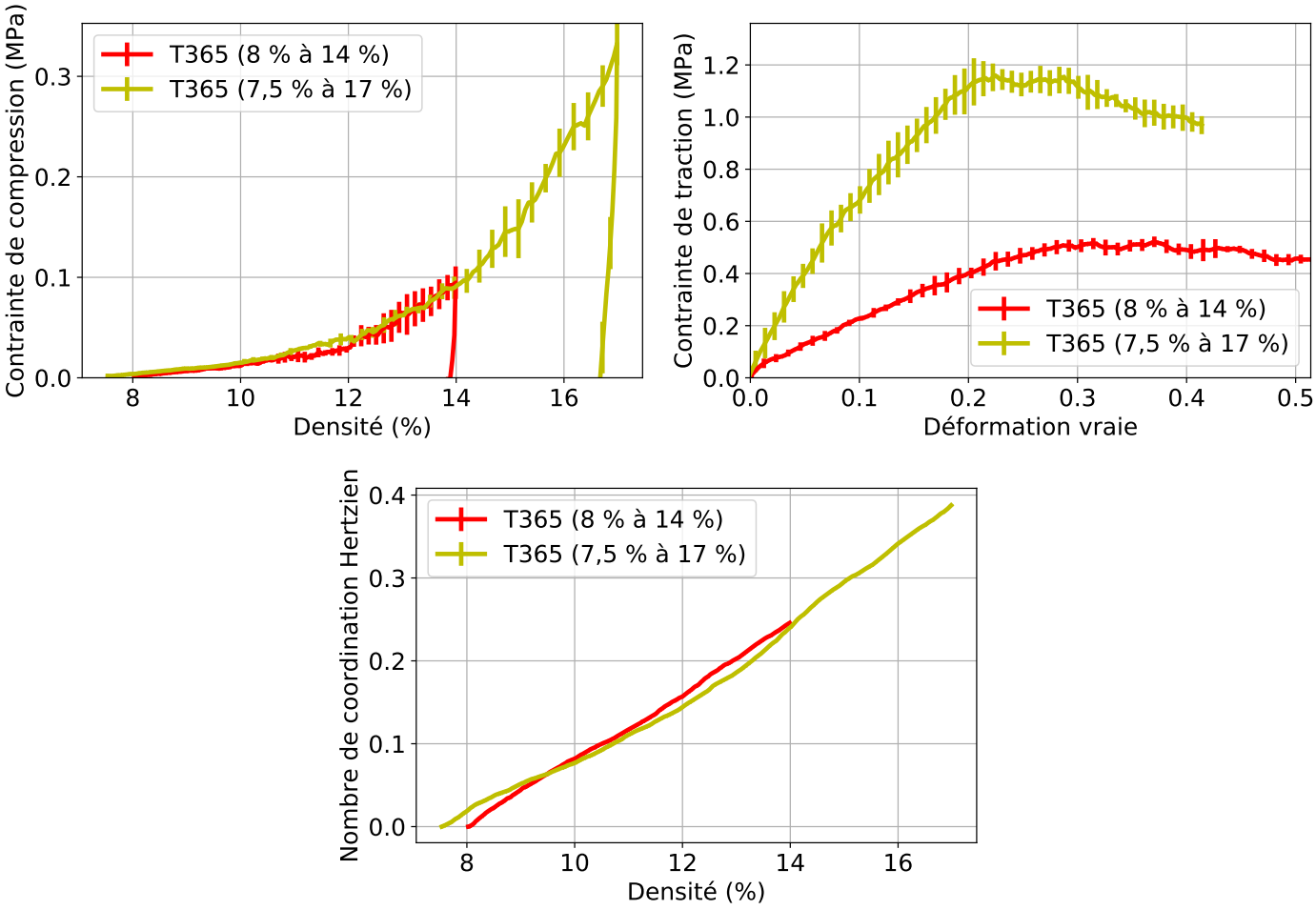



FIG. 17.3 : Contraintes et nombre de coordination pour la silice T365 pour différentes densités : densités expérimentales ($T365_{7,5\%\rightarrow17\%}$) et densités identiques à celles utilisées jusqu'ici ($T365_{8\%\rightarrow14\%}$). Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

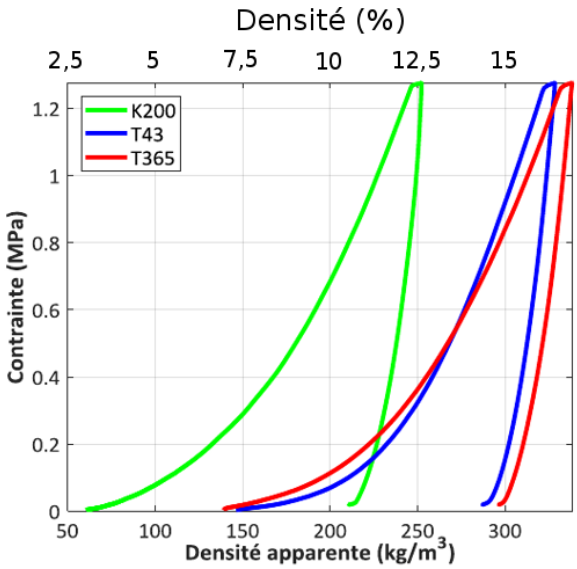



FIG. 17.4 : Contraintes expérimentales en fonction de la densité pour les silices K200 et T365. La densité relative est indiquée sur le deuxième axe des abscisses. Elle peut être comparée aux simulations. Tiré de [5] (modifié).

significative. Le gain dans le comportement mécanique dû à la compaction plus importante de la T365 est proche du gain dû aux agrégats plus fractals de la K200. Cela est qualitativement cohérent avec la constatation expérimentale qu'il est nécessaire de davantage compacter la T365 pour obtenir une tenue mécanique équivalente à celle de la K200.

L'écart obtenu sur la contrainte maximale entre les silices $K200_{3\%\to13\%}$ et $T365_{7,5\%\to17\%}$ est faible, malgré l'absence d'ajustement sur les paramètres mécaniques, ce qui est conforme aux expériences. On retrouve bien que la silice K200 est plus difficile à compacter que la T365 à densité donnée (ou de manière équivalente,

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $K200_{8\%\to14\%}$ | 0,29 | 13,6 | 13,8 | 1,09 |
| $K200_{3\%\to13\%}$ | 0,41 | 12,6 | 21,1 | 1,13 |
| $K200_{\text{expérimental, } 3\%\to13\%}$ | 1,2 | 11 | 22 | 0,27 |
| $T365_{8\%\to14\%}$ | 0,09 | 13,9 | 8,8 | 0,53 |
| $T365_{7,5\%\to17\%}$ | 0,33 | 16,6 | 23,48 | 1,20 |
| $T365_{\text{expérimental, } 7,5\%\to17\%}$ | 1,2 | 15 | 19 | 0,02 |

TAB. 17.2 : Variables mécaniques pour les différentes silices selon les densités de compaction, et comparaison avec les données expérimentales [5].

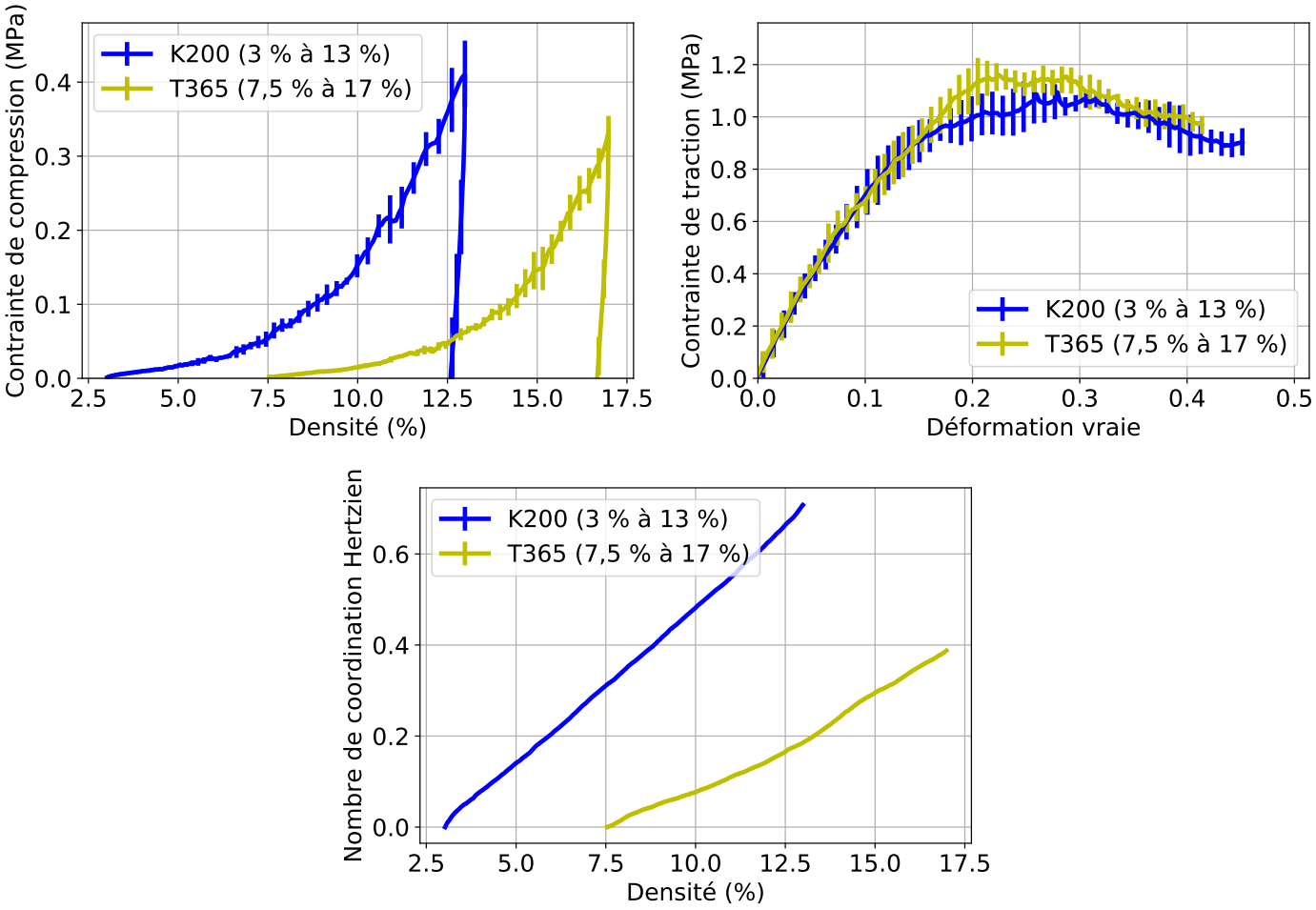



FIG. 17.5 : Contraintes et nombre de coordination pour les silices K200 et T365. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

même contrainte à densité moindre).

La contrainte à rupture est proche pour les deux silices dans nos simulations, ce qui n'est pas conforme aux résultats expérimentaux (avec une contrainte à rupture dix fois plus importante pour la K200 que pour la silice T365).

La densité après décharge est difficile à comparer, les expériences étant en relaxation et la simulation en traction ; elle est systématiquement surestimée dans les simulations de 1,5 point.

Le module de retour élastique est bien estimé, autour de 20 MPa pour les deux silices en isocontrainte. Cependant, la contrainte maximale associée est sous-estimée. De plus, l'écart obtenu entre les silices est supérieur à l'écart expérimental (avec une rigidité plus grande pour la silice K200 expérimentalement, et le contraire dans nos simulations), mais n'est pas significatif, ce qui ne permet pas de conclure sur le respect ou non de la plus grande rigidité de la silice K200.

La différence de comportement entre la silice K200 et la silice T365 semble donc pouvoir être expliquée en partie par la différence de morphologie des agrégats (rayon de giration, dimension fractale, rayon de particule), les paramètres physiques (taille relative de cou, énergie de surface, coefficient de frottements) étant identiques dans les simulations. L'augmentation du rayon (plus grand pour la silice T365) est équivalente à une diminution de l'énergie de surface, ce qui explique, avec la morphologie plus branchée, un nombre de coordination plus grand pour la $K200_{3\%\rightarrow13\%}$ par rapport à la $T365_{8\%\rightarrow14\%}$, de même qu'une contrainte à rupture proche à densité de compaction très inférieure.

Les valeurs obtenues pour la contrainte sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales ($\sigma_{max}$ de l'ordre de 0,4 MPa, contre 1,2 MPa lors des essais expérimentaux). Les contraintes en rupture sont, elles, surestimées (1,1 MPa dans les simulations, contre 0,3 et 0,02 pour la K200 et la T365 respectivement lors d'essais expérimentaux de flexion). Cependant, aucun ajustement des paramètres physiques n'a été réalisé.

Nous proposons deux explications à ces phénomènes. D'une part, notre état initial est un gaz d'agrégat, ceux-ci étant sans contact les uns les autres. Cela n'est pas réaliste, les poudres de silices nanostructurées, même à 3 % de densité, exhibent déjà une cohésion typique d'un matériau granulaire solide avec des contacts hertziens interagrégats. Cette préparation initiale, en sous-estimant le nombre de contacts, est sans doute au moins en partie à l'origine de la sous-estimation de la contrainte de compaction par rapport aux données expérimentales. Cette hypothèse est confortée par l'augmentation systématique du nombre de coordination dans les simulations, due aux effets adhésifs, y compris en traction, laissant penser que des réorganisations (qui augmentent le nombre de contacts) sont manquantes dans la préparation de l'arrangement initial d'agrégats. La présence d'une augmentation de la contrainte plus rapide au début de la compaction pour les expériences

comparé aux simulations, nous conforte là encore : les contacts se formeraient en début de compaction dans les simulations, alors qu'ils devraient déjà être présents et commencer à résister. Si cette analyse est correcte, l'augmentation du nombre de contacts avant le début de la compaction, sans changer la densité, devrait augmenter les contraintes et conduire à une microstructure plus réaliste.

D'autre part, nos simulations sont réalisées à l'échelle d'un agglomérat. On sait qu'il existe des échelles intermédiaires entre l'agglomérat et la poudre macroscopique (grains de poudre). La contrainte à rupture peut être surestimée par le fait que les ruptures se passent à ces échelles supérieures [7]. Les ruptures auraient lieu entre grains plutôt qu'au sein de l'agglomérat lui-même. Ceci expliquerait que les contraintes en rupture sont sous-estimées, avec des valeurs beaucoup plus grandes dans les simulations.

# Chapitre 18

# Agglomérats cyclés

L'étude précédente a pointé certaines limites des simulations proposées jusqu'ici. Avant tout, la contrainte durant la compression est nettement inférieure à la contrainte appliquée durant les expériences. La différence de contrainte à rupture entre les silices K200 et T365 n'est pas reproduite par les simulations. Enfin, le nombre de coordination croît linéairement en compression, mais aussi lors de la traction, ce qui semble peu réaliste. Tout cela nous oriente vers un manque de réalisme de la microstructure initiale.

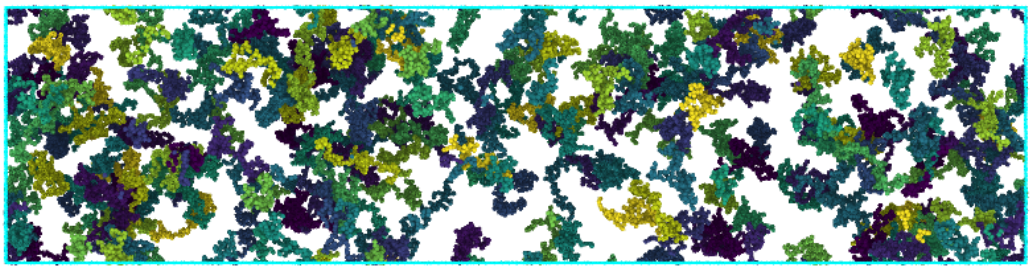
Nous proposons de réaliser sur le gaz d'agrégat un cyclage (compression-traction de faible amplitude) avant de réaliser la compaction proprement dite. Nous allons détailler différentes manières de réaliser ce cyclage, puis présenter une étude paramétrique sur les agglomérats cyclés. Nous présenterons les résultats des agglomérats cyclés sur les silices K200 et T365. Pour finir, nous ferons une étude du module d'élasticité selon la densité.

## 18.1 Génération de microstructures tassées réalistes à l'aide du cyclage

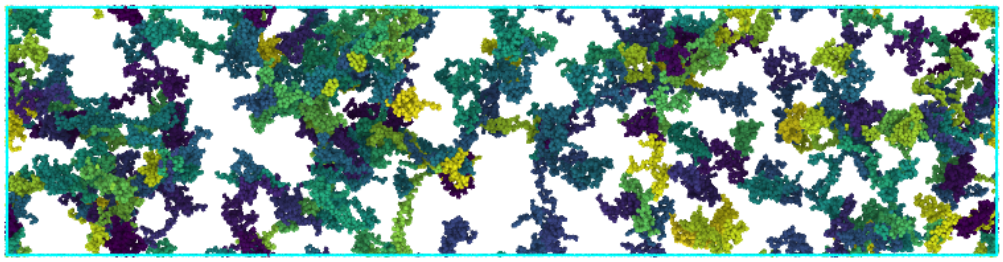
Afin de produire une structure plus réaliste, nous proposons de réaliser une compression, de faible amplitude (2,5 points, de 3 à 5,5 %), à plusieurs reprises. Cela consiste à enchainer les cycles de compression et traction pour modifier la microstructure avant de réaliser la compaction.

Lors de la compression, les agrégats créent des contacts entre eux par adhésion. Lors de la traction, ces agrégats nouvellement groupés se déplacent de concert. De nouveaux objets, les groupes d'agrégats, se réarrangent lors de la compression suivante, et se groupent entre eux, et ainsi de suite. La figure 18.1 présente l'agglomérat, à densité de 3 %, après 0 et 8 cycles pour des agrégats de silice K200.

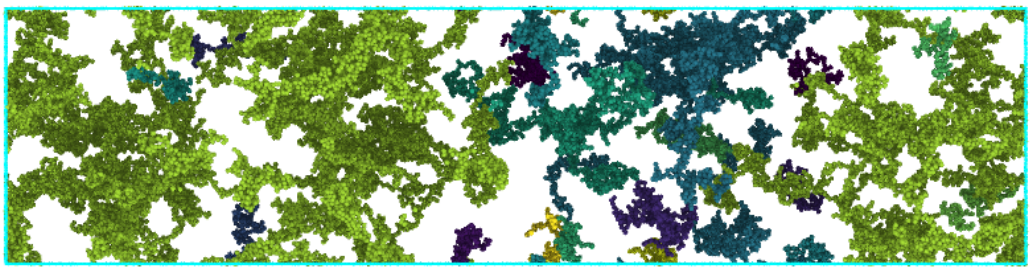
Les agrégats sont originellement sans contact entre eux. Suite aux cycles de



(a) Agglomérat avant cyclage. Les couleurs représentent les différents agrégats.



(b) Agglomérat après 8 cycles. Les couleurs représentent les différents agrégats.



(c) Agglomérat après 8 cycles. Les aggrégats sont de la même couleur lorsqu'ils appartiennent à la même classe d'équivalence (définie par les contacts Hertziens et liés). Si tous les agrégats étaient liés, tous les agrégats seraient de la même couleur.

FIG. 18.1 : Agglomérat de même densité constitué d'agrégats de silice K200 avant cyclage (a), et après 8 cycles (b et c). Alors qu'il est constitué originellement d'un gaz d'agrégats isolés, non percolants, les cycles créent des contacts et forment des groupes d'agrégats qui se touchent, laissant des zones très poreuses entre des bras d'agrégats de silices.

compression-traction, on observe la formation de grands groupes d'agrégats percolants, même si la structure entière ne percole pas selon l'axe de compaction.

Malheureusement, ces cycles sont couteux en temps de calcul, et favorisent les ruptures géométriques des contacts liés, ce qu'il est préférable d'éviter. Afin de résoudre ces différents problèmes, nous avons testé plusieurs situations. Afin de pouvoir réaliser le cyclage, nous avons dû augmenter la vitesse de compression, passant de $\dot{\epsilon} = 10^6$ s$^{-1}$ à $\dot{\epsilon} = 10^7$ s$^{-1}$ durant les cycles. Les cycles ayant vocation à changer la microstructure et non à reproduire le comportement du matériau, leur réalisation dans des conditions non quasi statiques n'est pas un problème en soi.

Afin de limiter les ruptures et de maximiser la réorganisation, nous avons essayé de modifier les amortissements, l'énergie de surface, les frottements, le nombre de cycles et les densités de cyclage. L'augmentation des amortissements, avec $\alpha = 0{,}9$ plutôt que 0,7 permet de réduire le nombre de ruptures géométriques. Ce nombre augmente avec le nombre de cycles, mais reste faible tant qu'il y a 8 cycles au plus pour des agrégats de K200. Il est possible de réaliser plus de cycles avec les agrégats de T365, mais afin de comparer les deux silices, avec une même histoire de déformation, nous avons choisi le même nombre de cycles. L'influence du nombre de cycles sur la contrainte, le nombre de coordination et le nombre de ruptures géométriques sont présentés sur la figure 18.2.

Les densités de cyclage ont peu d'effet : des cycles moins longs réorganisent moins le matériau, mais le rompent moins, et il semble compliqué d'optimiser la phase de cyclage ainsi ; nous avons choisi une variation de la densité de 2,5 points pour les deux silices. Enfin, afin de pouvoir réaliser un nombre de cycles suffisant, nous avons modifié la morphologie des agrégats de la silice K200 en augmentant le frittage, le passant de 10 % à 30 %. Cela réduit les ruptures, et est équivalent à une augmentation du rayon des particules à rayon de giration et dimension fractale constants.

Enfin, nous avons cherché à maximiser les réorganisations. Nous disposons de trois critères pour caractériser l'intensité de la réorganisation : le nombre de coordination, qui augmente, le déplacement des particules entre l'agglomérat avant et après cyclage et la contrainte observée, pendant le cyclage et pendant la simulation. L'énergie de surface doit être élevée (mais pas trop, sans quoi les ruptures augmentent, comme montré, en l'absence de cyclage, dans la section 16.1.3) pour favoriser les contacts adhésifs, et le coefficient de frottement nul pour faciliter les réorganisations. Cela maximise le nombre de coordination. L'évolution du déplacement des particules est présenté sur la figure 18.3. On observe un rapprochement des agrégats. Ces déplacements sont de plus en plus faibles au fur et à mesure des cycles avant d'augmenter si le nombre de cycles devient trop important, ce qui est le signe de ruptures géométriques. Le déplacement médian entre deux cycles est présenté sur la figure 18.4.

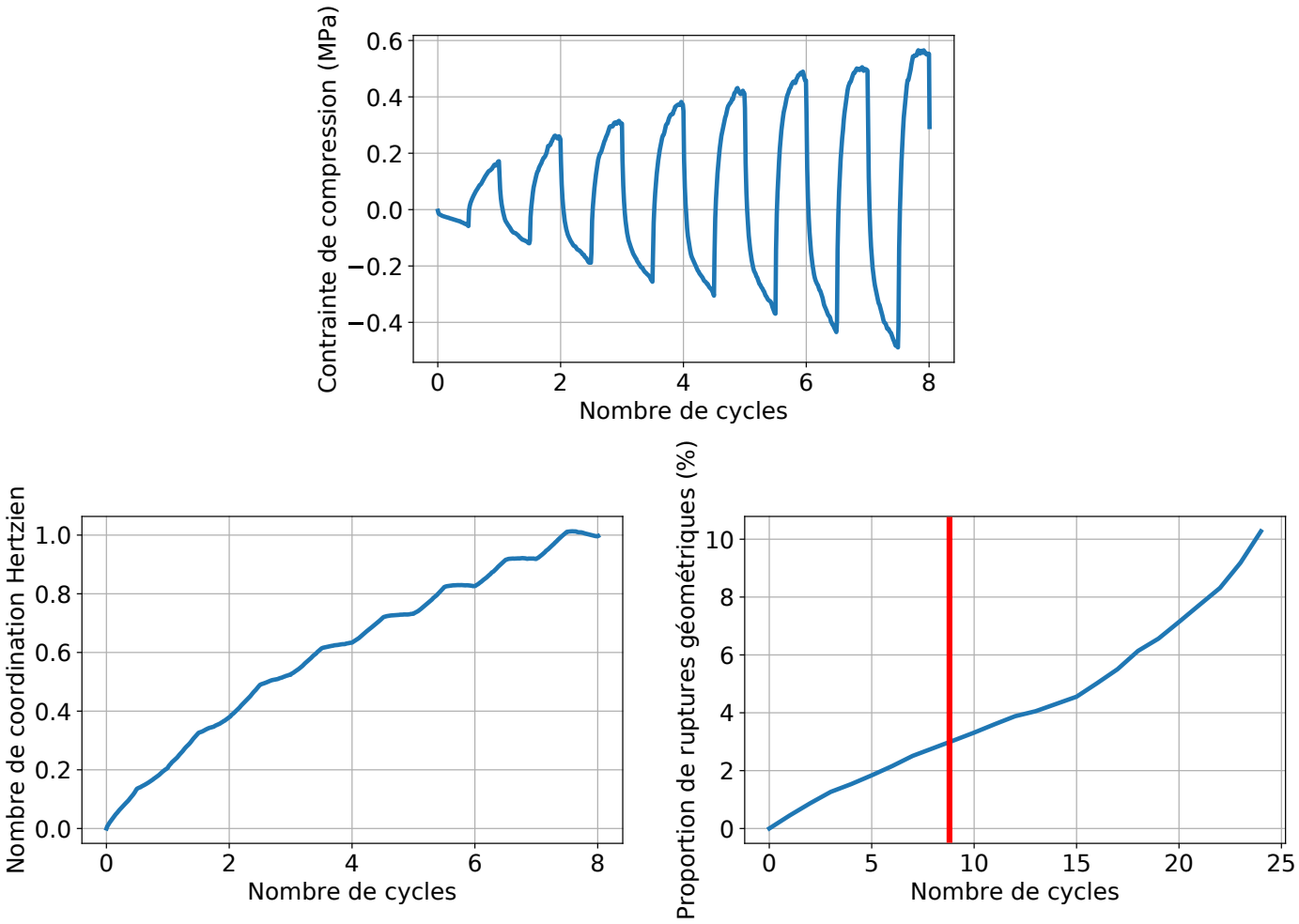
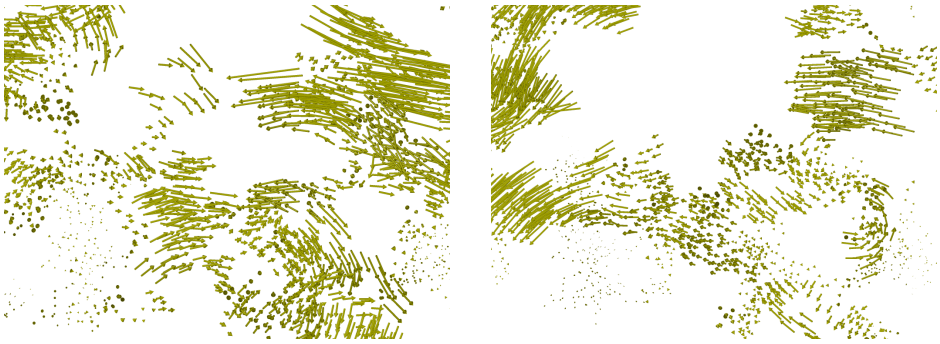



FIG. 18.2 : Contrainte, nombre de coordination et proportion de ruptures géométriques en fonction du temps ou du nombre de cycles. Plus le nombre de cycles est important, plus la contrainte durant le cycle est grande (en valeur absolue), plus le nombre de coordination augmente et plus la proportion de ruptures augmente. Tandis que le nombre de coordination augmente de moins en moins avec les cycles, la proportion de ruptures augmente de plus en plus. La barre rouge indique le nombre de cycles choisi (8).



(a) Déplacement des particules entre l'agglomérat non cyclé et la fin du premier cycle.

(b) Déplacement des particules entre la fin du 7e et du 8e cycle.

FIG. 18.3 : Déplacement des particules en un cycle, au début (a) ou à la fin (b) du cyclage. On observe des déplacements importants, en translation et en rotation, réalisés conjointement par toutes les particules d'un ou plusieurs agrégats, avec localement des agrégats se rapprochant les uns des autres (en particulier durant les premiers cycles).

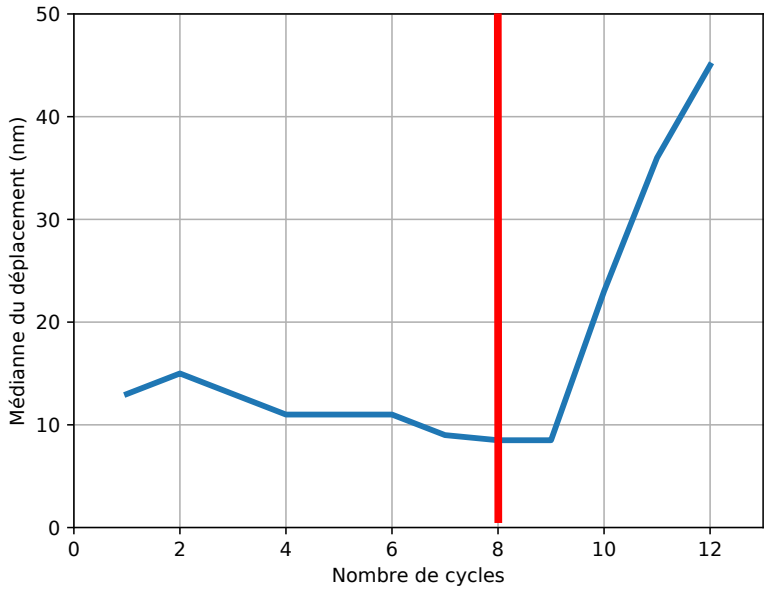



FIG. 18.4 : Déplacement médian des particules entre un nombre de cycles donné et la fin du précédent cycle. Ce nombre diminue jusqu'au 9e cycle, avant d'augmenter, signe d'une trop grande proportion de ruptures géométriques. La barre rouge indique le nombre de cycle choisi (8).

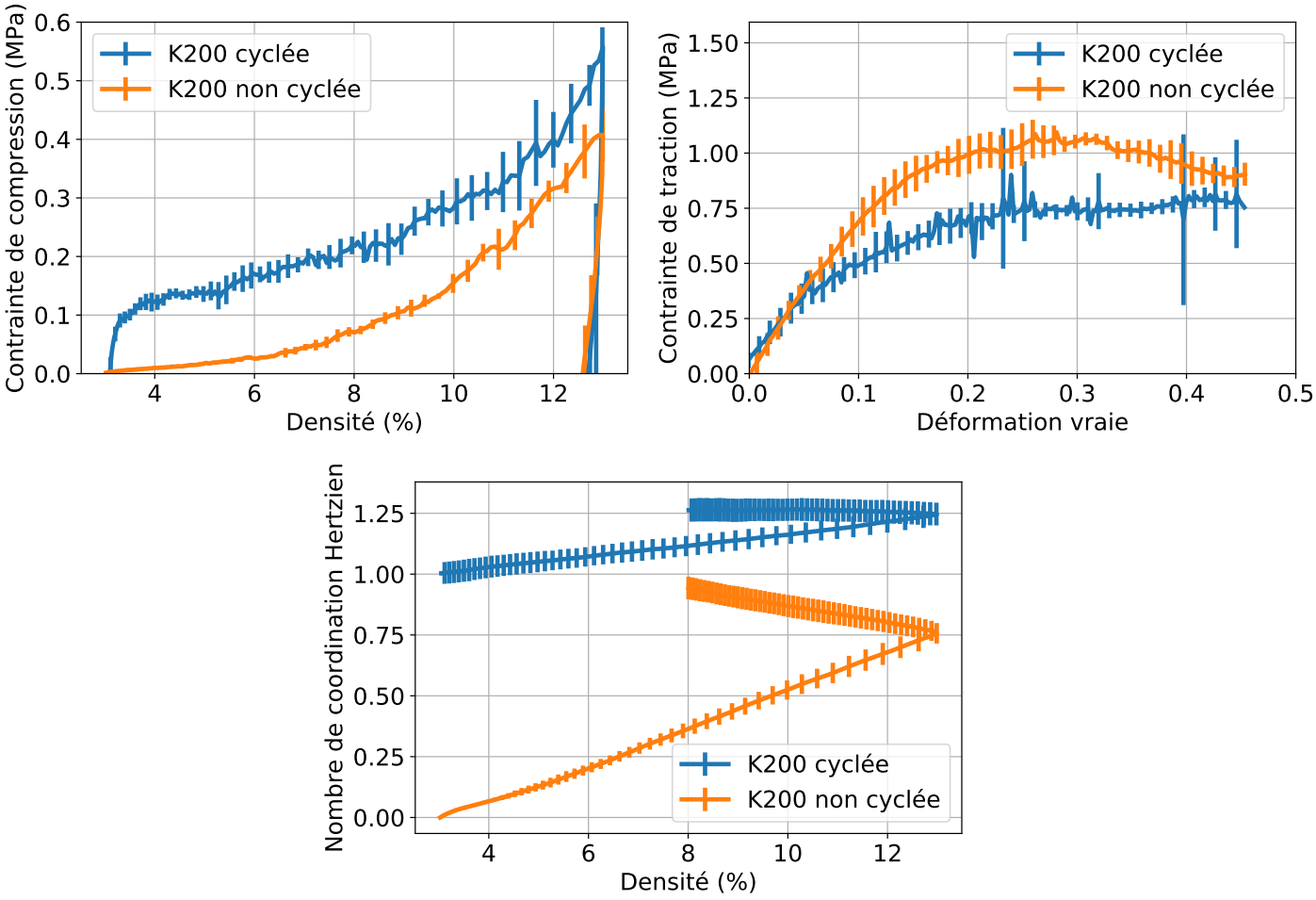



FIG. 18.5 : Contrainte et nombre de coordination pour une silice K200. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $a/R = 0{,}3$, $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$ et $\mu = 0{,}3$.

| $E$ (GPa) | $\nu$ | $\gamma_S$ ($\mathrm{J\,m^{-2}}$) | $\mu$ | $a/R$ |
|---|---|---|---|---|
| 70 | 0,2 | 1,2 | 0,3 | 0,3 |

(a) Paramètres matériau utilisés dans la simulation.

| $f_s$ | $\dot{\epsilon}$ ($\mathrm{s^{-1}}$) | $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| 0,02 | $1 \times 10^6$ | 0,7 | 0,1 |

(b) Paramètres numériques utilisés dans la simulation.

| Nombre d'agrégats | $N$ | $P$ (%) | $R$ (nm) | $h$ (%) | $d_f$ | $R_g$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 225 | 133 | 61 | 8,3 | 30 | 2,0 | 64 |

(c) Paramètres de génération et morphologie de l'agrégat de silice K200 utilisés dans la simulation.

| Nombre d'agrégats | $N$ | $P$ (%) | $R$ (nm) | $h$ (%) | $d_f$ | $R_g$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 35 | 0 | 12 | 30 | 2,4 | 38 |

(d) Paramètres de génération et morphologie de l'agrégat de silice T365 utilisés dans la simulation.

Tab. 18.1 : Paramètres utilisés dans la simulation.

Il est compliqué de définir quel serait le bon niveau de cyclage, même en l'absence de ruptures géométriques, car le nombre de coordination et les déplacements des particules ne converge que très lentement avec le nombre de cycles. Nous noterons cependant qu'avec la situation choisie, comme présenté sur la figure 18.5, la contrainte est non nulle à faible déformation, ce qui est plus conforme aux résultats expérimentaux. De plus, le nombre de coordination n'augmente plus en traction. Nous noterons aussi que la contrainte maximale est augmentée par rapport à la situation sans cycle, même si cela reste inférieur aux valeurs expérimentales. La contrainte à rupture est réduite, ce qui correspond là aussi mieux aux données expérimentales.

## 18.2 Étude paramétrique sur agrégats cyclés

Nous allons dans ce chapitre effectuer, comme précédemment, une étude paramétrique des paramètres mécaniques afin de déterminer leur influence, et de vérifier si le cyclage a modifié le comportement des silices simulées. Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau 18.1. La structure de référence sera la silice K200 décrite dans la section 18.1.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $a/R = 0{,}15$ | 0,33 * | 12,6 ø | 5,8 * | 0,62 * |
| $a/R = 0{,}3$ (référence) | 0,53 | 12,6 | 8,8 | 0,84 |
| $a/R = 0{,}6$ | 1,6 * | 12,3 * | 21,0 * | 1,16 * |

TAB. 18.2 : Influence de la raideur sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

| | Contacts liés | Contacts hertziens | Contrainte totale |
|---|---|---|---|
| $a/R = 0{,}3$ (référence) | 1,08 | −0,57 | 0,51 |
| $a/R = 0{,}6$ | 2,17 | −0,47 | 1,71 |

TAB. 18.3 : Répartition des contraintes (en MPa) à la fin de la compaction dans une simulation cyclée d'une silice K200 selon le rayon de contact.

### 18.2.1 Rayon de contact

Les résultats sont présentés sur la figure 18.6, avec les données brutes dans le tableau 18.2. Comme précédemment, on remarque que la contrainte lors de la compaction augmente fortement avec $a/R$. La raideur des ressorts des contacts liés reste la principale source de résistance à la compaction du matériau (multiplier par 4 le rayon de contact multiplie par 4 la contrainte en compaction) . De la même manière qu'auparavant, le nombre de coordination est d'autant plus faible que $a/R$ est grand. La contrainte à rupture, qui augmentait fortement avec $a/R$ en l'absence de cyclage (plus d'un facteur 4 entre les deux extrêmes), est maintenant moins dépendante de $a/R$ (d'un facteur 2 entre les deux extrêmes).

Malgré la contrainte élevée à grand $a/R$, les agrégats sont peu déformés. L'indentation géométrique augmente de 5 % ; les agrégats sont peu déformables. Doubler $a/R$ diminue les contraintes hertziennes de 20 %, et double les contraintes des contacts liés à la fin de la compaction. Comme les contraintes des contacts liés sont prépondérantes (de l'ordre du double des contraintes hertziennes, comme montré sur la figure 13.4), les contraintes totales sont fortement augmentées. Pour rappel, les contacts liés travaillent principalement en répulsion tandis que les contacts hertziens travaillent principalement en traction lors de la compaction. Cela confirme que la contrainte dans le système en compaction provient principalement des contacts liés pour peu que les agrégats ne puissent pas se réorganiser. Les résultats sont présentés dans le tableau 18.3.

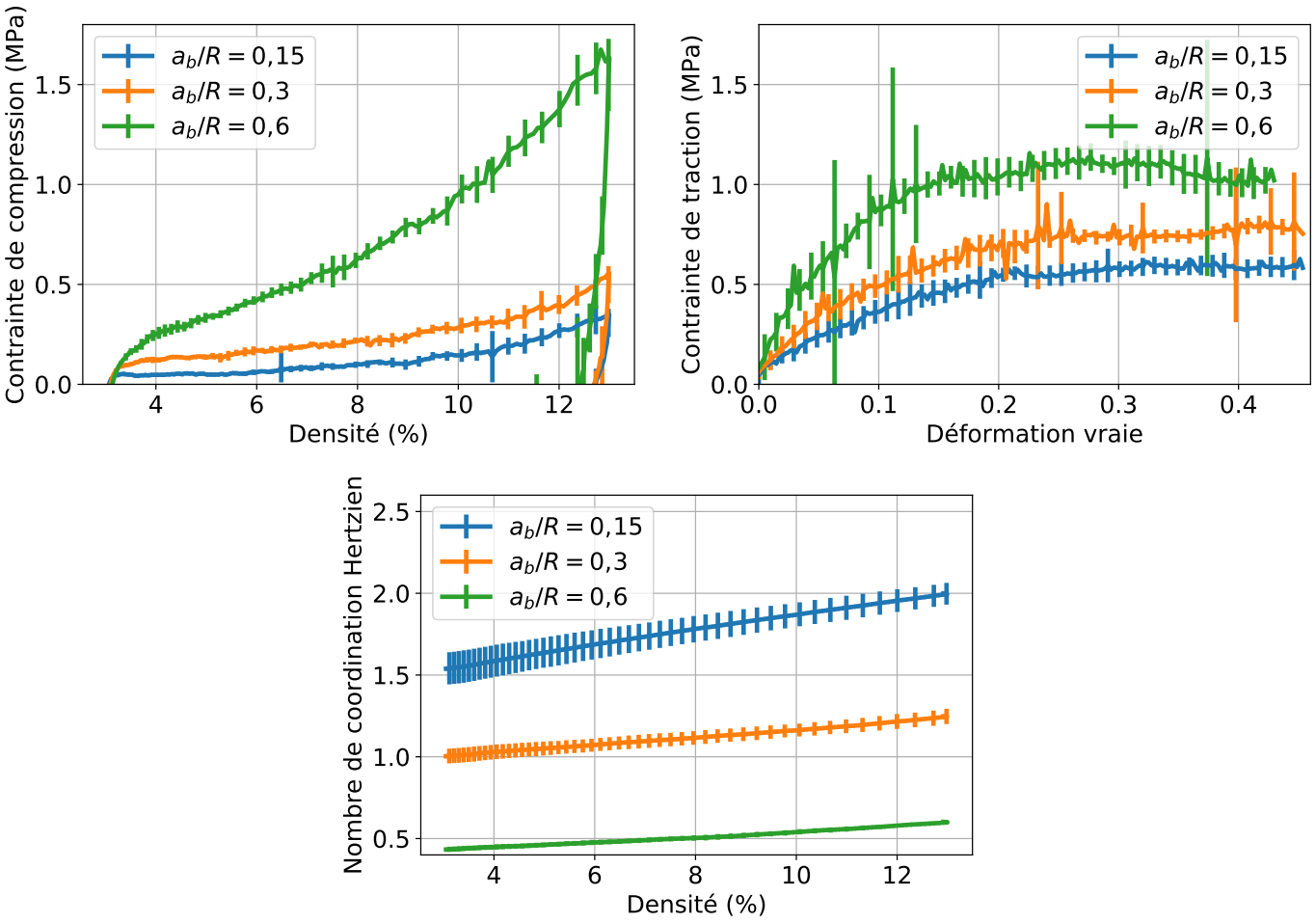



FIG. 18.6 : Influence de la raideur sur la contrainte et le nombre de coordination. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$ et $\mu = 0{,}3$.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $\gamma_S = 0\,\mathrm{J/m^2}$ | 0,34 ø | 12,1 * | 2,5 * | 0,12 * |
| $\gamma_S = 0{,}4\,\mathrm{J/m^2}$ | 0,51 * | 12,5 ø | 6,7 * | 0,39 * |
| $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J/m^2}$ (référence) | 0,53 | 12,6 | 8,8 | 0,84 |

TAB. 18.4 : Influence de $\gamma_S$ sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

### 18.2.2 Énergie de surface

Les résultats sont présentés sur la figure 18.7, avec les données brutes dans le tableau 18.4. Nous n'avons pas pu tester les valeurs élevées d'énergie de surface, le système présentant trop de ruptures dans ces circonstances. On retrouve, comme précédemment, une contrainte en compression peu modifiée (beaucoup moins qu'un changement du rayon de contact), une augmentation du nombre de coordination, due à une adhésion plus forte et donc un rapprochement plus important des agrégats, et une contrainte à rupture fortement augmentée par l'augmentation de l'énergie de surface. Cela nous conforte dans l'idée que la rupture dépend avant tout de l'énergie de surface des particules.

Contrairement à précédemment, une énergie de surface nulle n'est pas associée à une absence de contrainte, la percolation de l'agglomérat ayant déjà eu lieu lors du cyclage. Cela est dû au fait que le cyclage se fait à paramètre identique pour toutes les simulations, donc avec une énergie de surface non nulle, qui permet la création de structure. Ces structures sont partiellement détruites pour une énergie de surface nulle au début de la simulation (réduction du nombre de coordination), mais elles perdurent suffisamment pour conduire à une contrainte à faible déformation.

### 18.2.3 Coefficient de frottement

Les résultats sont présentés sur la figure 18.8, avec les données brutes dans le tableau 18.5. À l'exception du coefficient de frottement nul, ni les contraintes, ni le nombre de coordination, ni les autres variables mécaniques ne dépendent du coefficient de frottement de manière statistiquement significative et notable. Une fois les structures formées, les forces tangentielles hertziennes typiques sont inférieures à 10 % des forces normales associées ; elles ne sont ainsi jamais plafonnées par le coefficient de frottement $\mu$, donc le coefficient de frottement n'a pas d'influence. Nous avons montré cela aussi bien par les contraintes macroscopiques que par les contraintes par contacts : ce seuil $F_T = 0{,}1F_N$ n'est atteint que par une proportion négligeable des contacts hertziens. Les contacts hertziens sont collants.

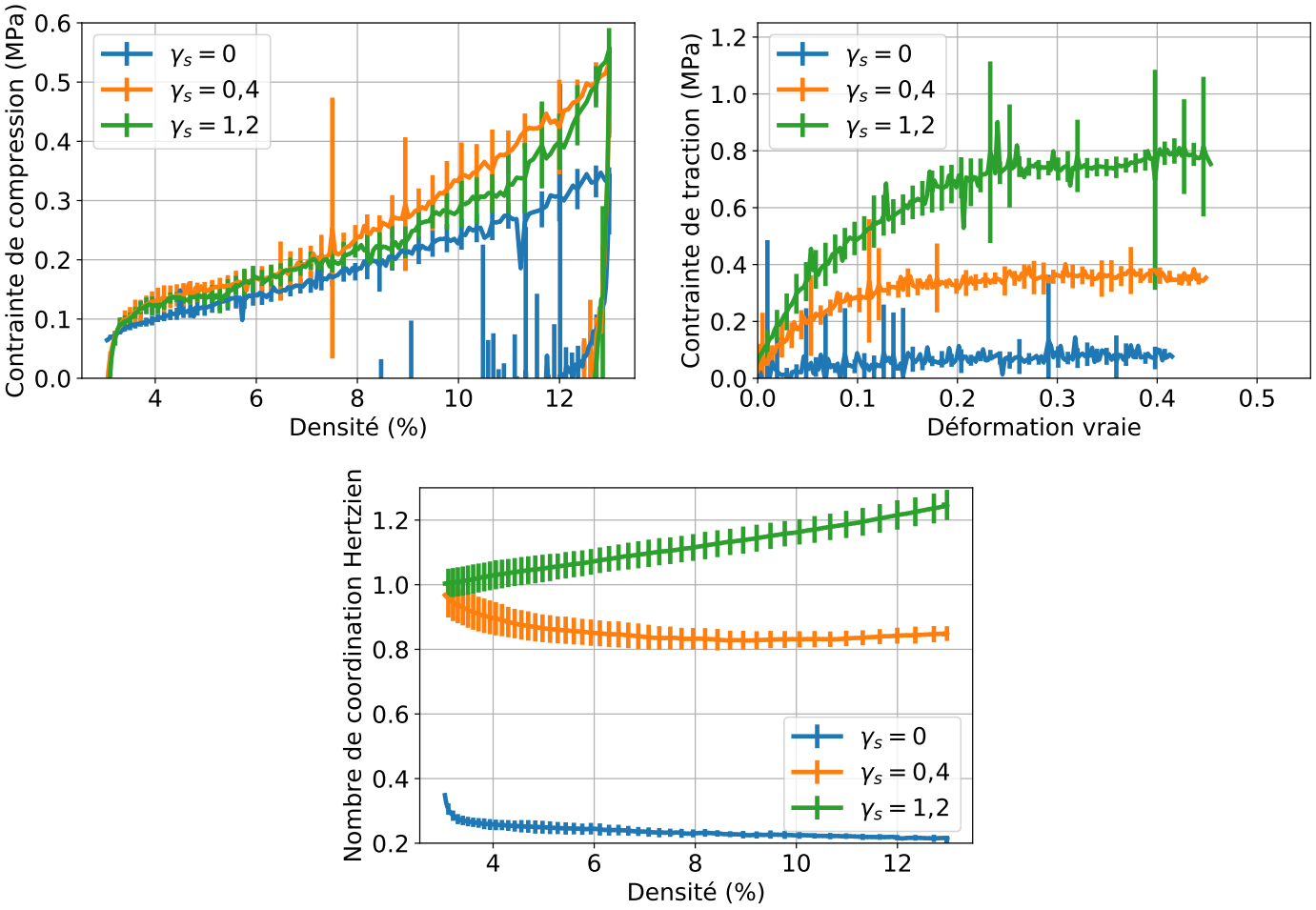



FIG. 18.7 : Influence de l'énergie de surface sur la contrainte et le nombre de coordination. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $a/R = 0{,}3$ et $\mu = 0{,}3$.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $\mu = 0$ | 0,44 * | 12,7 * | 8,1 ø | 0,89 ø |
| $\mu = 0{,}1$ | 0,52 ø | 12,7 * | 8,6 ø | 0,86 ø |
| $\mu = 0{,}3$ (référence) | 0,53 | 12,6 | 8,8 | 0,84 |
| $\mu = 0{,}9$ | 0,59 ø | 12,6 ø | 8,7 ø | 0,79 ø |

TAB. 18.5 : Influence de $\mu$ sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

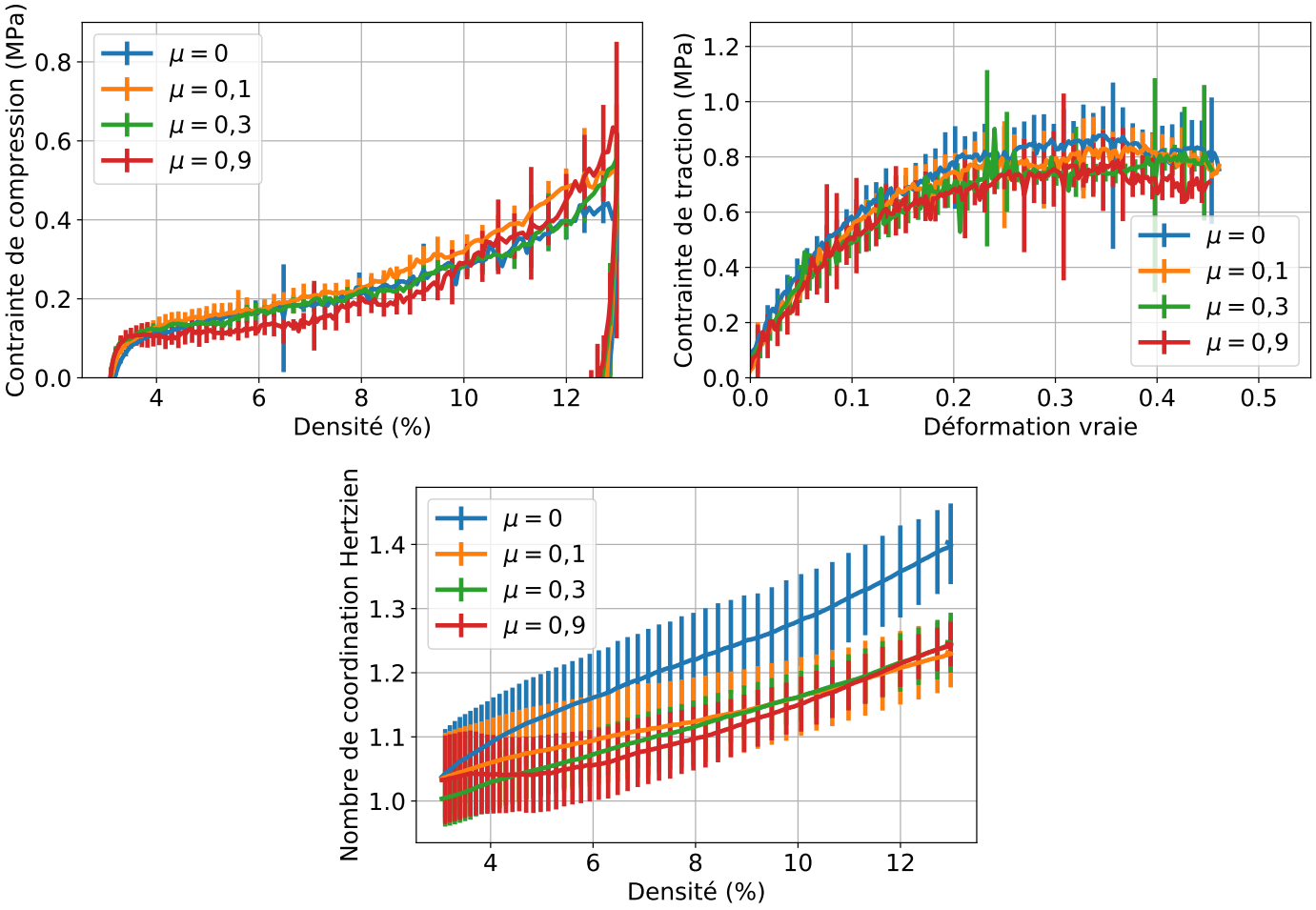



FIG. 18.8 : Influence du coefficient de frottements sur la contrainte et le nombre de coordination. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. Les paramètres mécaniques sont $a/R = 0{,}3$ et $\gamma_S = 1{,}2\,\mathrm{J\,m^{-2}}$.

# Chapitre 19

# Influence de la morphologie des agrégats

Dans ce chapitre, nous réalisons des simulations similaires sur des agrégats ayant des propriétés légèrement différentes afin de tester l'influence de la morphologie des agrégats sur les propriétés mécaniques. En raison de ruptures géométriques trop importantes, nous n'avons pas pu tester l'effet de la diminution du rayon des particules. Nous modifions un paramètre morphologique de l'agrégat, en gardant les autres quasiment constants afin de vérifier comment la morphologie des agrégats affecte les propriétés mécaniques de la silice. Les agrégats générés seront ceux du chapitre 8.2. Un cyclage est effectué lors de la préparation de l'agglomérat initial.

Notre objectif est de vérifier l'hypothèse de B. Benane selon laquelle la dimension fractale de l'agrégat et de l'agglomérat a une forte influence sur les propriétés mécaniques, et de proposer une structure d'agrégat dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des silices. De plus, il nous sera possible d'expliquer dans quelle mesure la différence de comportement mécanique des silices pyrogénées et précipitées est due à leur morphologie différente.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $R = 8{,}3\,\text{nm}$ (K200) | 0,51 | 12,6 | 8,6 | 0,85 |
| $R = 15\,\text{nm}$ | 0,45 * | 12,5 ø | 6,9 * | 0,63 * |

Tab. 19.1 : Influence du rayon de particule sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

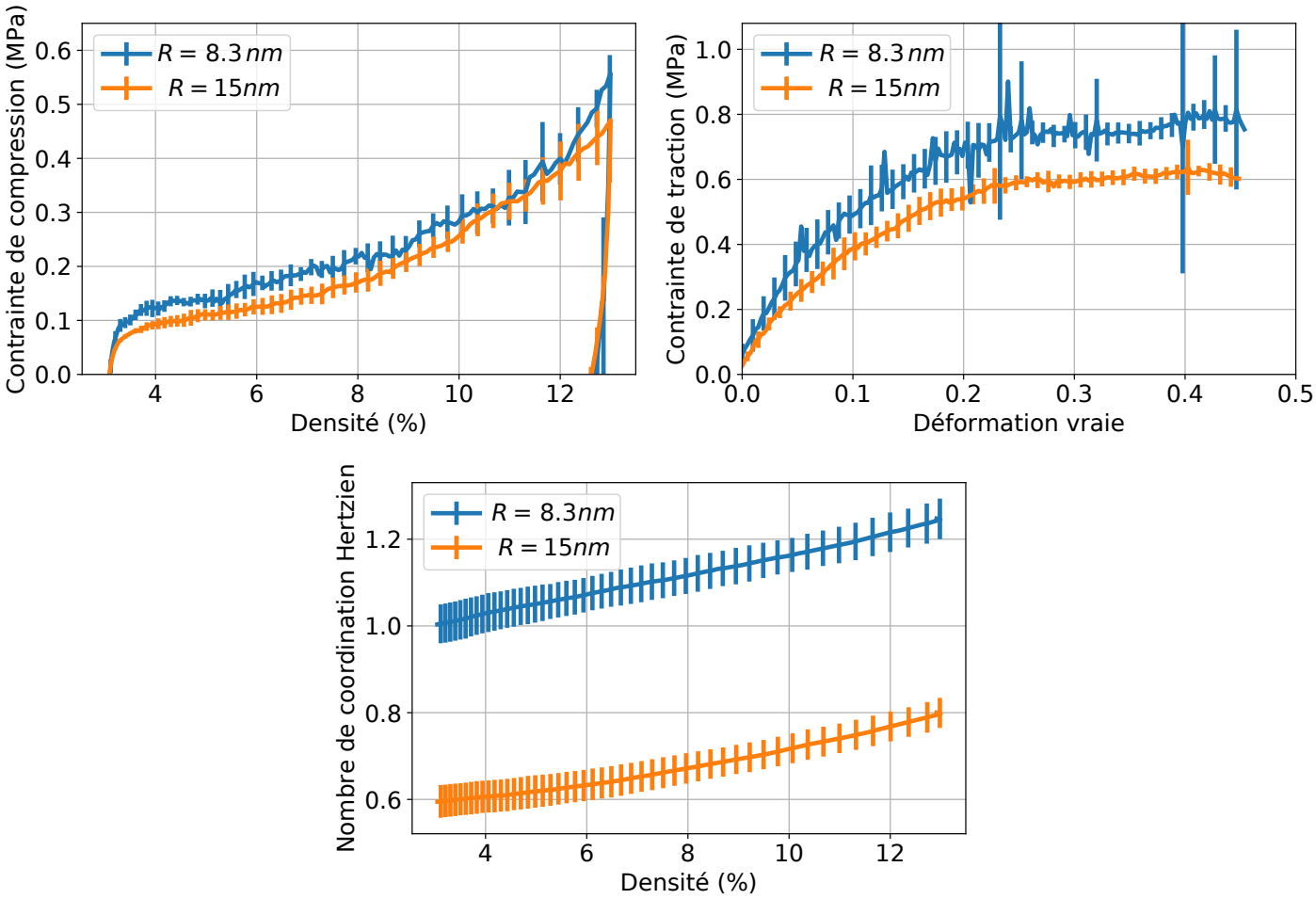



FIG. 19.1 : Contraintes et nombre de coordination pour différents rayons de particule. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les paramètres morphologiques sont $R_g = 64\,\text{nm}$ et $d_f = 2{,}0$.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $d_f = 1{,}7$ | 0,49 ø | 12,6 ø | 7,9 ø | 0,91 * |
| $d_f = 2{,}0$ (K200) | 0,51 | 12,6 | 8,6 | 0,85 |
| $d_f = 2{,}8$ | 0,61 ø | 12,6 ø | 10,8 ø | 0,71 * |

TAB. 19.2 : Influence de la dimension fractale des agrégats sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

## 19.1 Influence du rayon des particules

Nous étudions ici l'influence du rayon de particule sur les propriétés mécaniques. Comme montré avec l'équation 13.1, doubler le rayon est équivalent, pour les contraintes macroscopiques, à diviser par deux l'énergie de surface. Nous travaillons ici à rayon de giration et dimension fractale constant. On retrouve le résultat précédent selon lequel, à l'exception de la contrainte à rupture, les propriétés mécaniques sont faiblement modifiées, et ce malgré un changement significatif du nombre de coordination. Ceux-ci sont présentés sur la figure 19.1, avec les données dans le tableau 19.1. De la même manière qu'avec l'énergie de surface, que l'on ne pouvait pas augmenter sans augmenter trop fortement la proportion de ruptures géométrique des contacts liés, il n'est pas possible de réaliser une simulation avec un rayon diminué.

Un levier possible pour augmenter la contrainte à rupture en traction est donc de diminuer la taille des particules. Mais ce levier a une efficacité limitée (figure 19.1).

## 19.2 Influence de la dimension fractale

En modifiant la dimension fractale des agrégats, nous avons généré des agrégats plus ou moins branchés. La dimension fractale de la silice K200 étant faible, nous n'avons pu que peu la réduire, mais facilement l'augmenter (les valeurs testées sont 1,7, 2,0, valeur de la silice K200, et 2,8, valeur nettement supérieure à celle de silice T365). L'hypothèse de B. Benane est que les silices avec une grande dimension fractale se réorganisent plus facilement, d'où une moindre contrainte nécessaire pour compacter la T365 que la K200. Il s'agit dans ce cadre d'une dimension fractale de l'agrégat et de l'agglomérat.

Une dimension fractale plus importante augmente globalement la contrainte en compaction et la rigidité, mais de manière non statistiquement significative. Une dimension fractale plus importante réduit la contrainte à rupture, de façon significative, ce qui est cohérent avec la diminution du nombre de coordination hertzien.

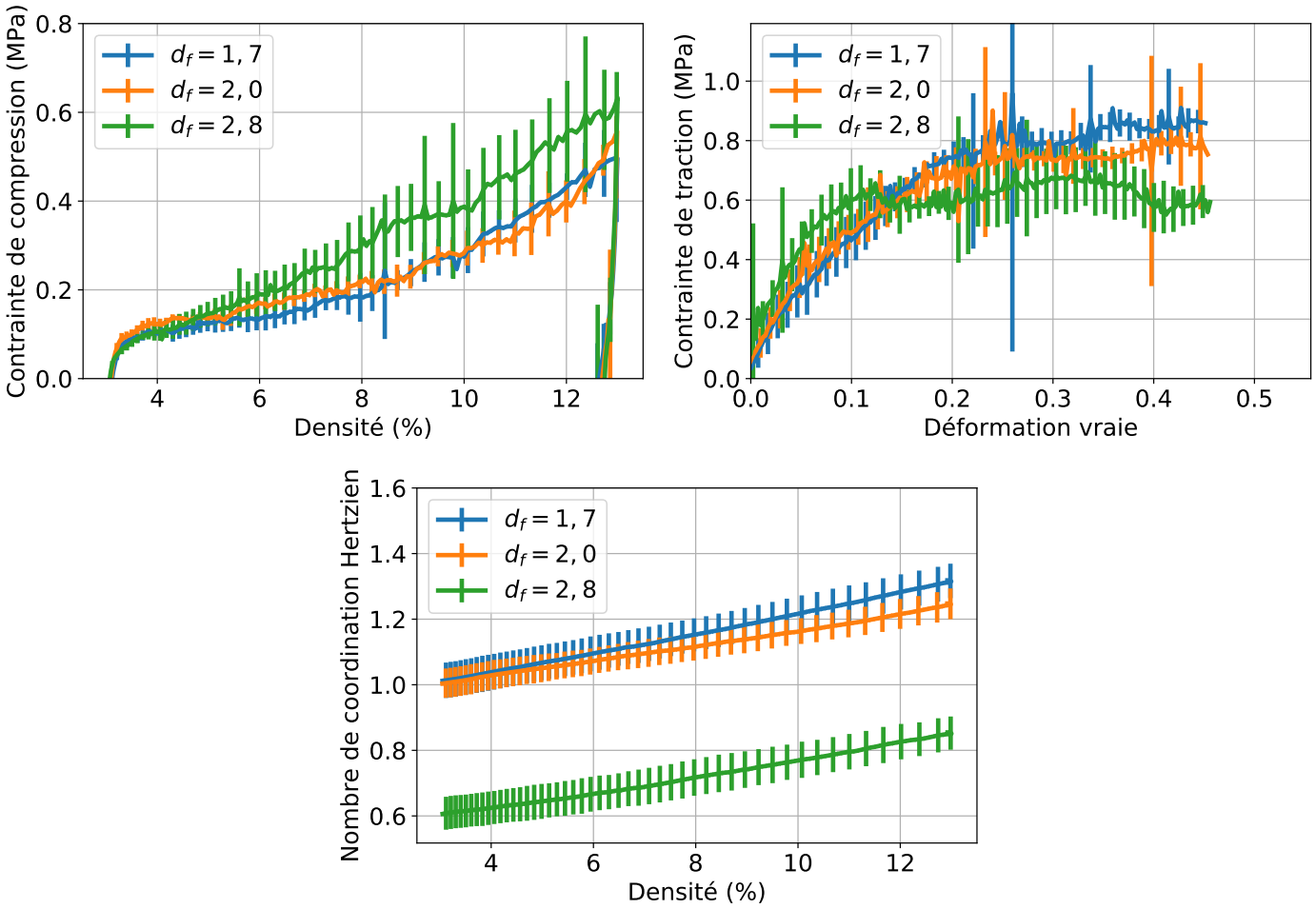
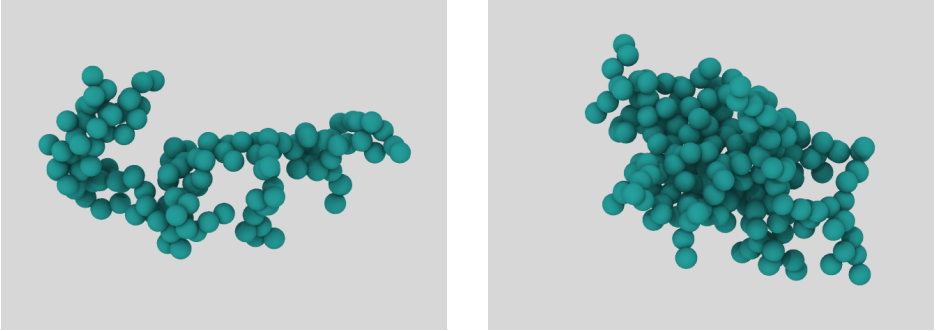



FIG. 19.2 : Contraintes et nombre de coordination pour différentes dimensions fractales d'agrégats. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les paramètres morphologiques sont $R_g = 64\,\text{nm}$ et $R = 8{,}3\,\text{nm}$.



(a) Agrégat généré reproduisant les caractéristiques morphologiques de la silice K200.

(b) Agrégat généré ayant une dimension fractale supérieure, mais le même rayon de giration que la silice K200.

FIG. 19.3 : Différents agrégats générés avec le même rayon de giration, mais un nombre de particules différent.

Autrement dit, le mécanisme responsable de l'augmentation de la contrainte à rupture en traction est bien l'augmentation du nombre de contacts adhésifs, lié à la faible dimension fractale. Dans notre cas, cette augmentation de la dimension fractale se fait à rayon de giration constant. Il s'agit donc de passer de l'agrégat de gauche à celui de droite sur la figure 19.3. Pour augmenter la dimension fractale, il faut ajouter des particules au centre de l'agrégat, le rendant plus sphérique, ou supprimer des bras ballants. Si cet ajout se fait en s'éloignant suffisamment du centre, le rayon de giration est préservé. En pratique, le nombre de particules par agrégats est doublé. Ainsi, la longueur de l'agrégat est peu modifiée, de même que son rayon de giration, mais sa taille dans les directions les plus courtes est fortement augmentée. Le blocage de l'agrégat est facilité par une dimension fractale plus grande dans nos conditions. Comme les réorganisations sont le principal mécanisme d'évolution lors de la compaction, ce blocage augmente les contraintes.

De plus, étant donné le frittage de 30 % effectué sur les particules des agrégats, les particules d'un agrégat dense ont plus de chances d'avoir trois voisins ou plus, ce qui rigidifie l'agrégat.

## 19.3 Influence du rayon de giration

Nous avons généré des agrégats avec un rayon de giration, c'est-à-dire une taille, plus ou moins grande. Si le rayon de giration est plus important, le nombre de contacts par agrégat est plus grand. Les résultats sont présentés sur la figure 19.4, avec les valeurs dans le tableau 19.3. Les changements obtenus en augmentant le rayon de giration des agrégats ne sont pas significatifs, mais sont cohérents

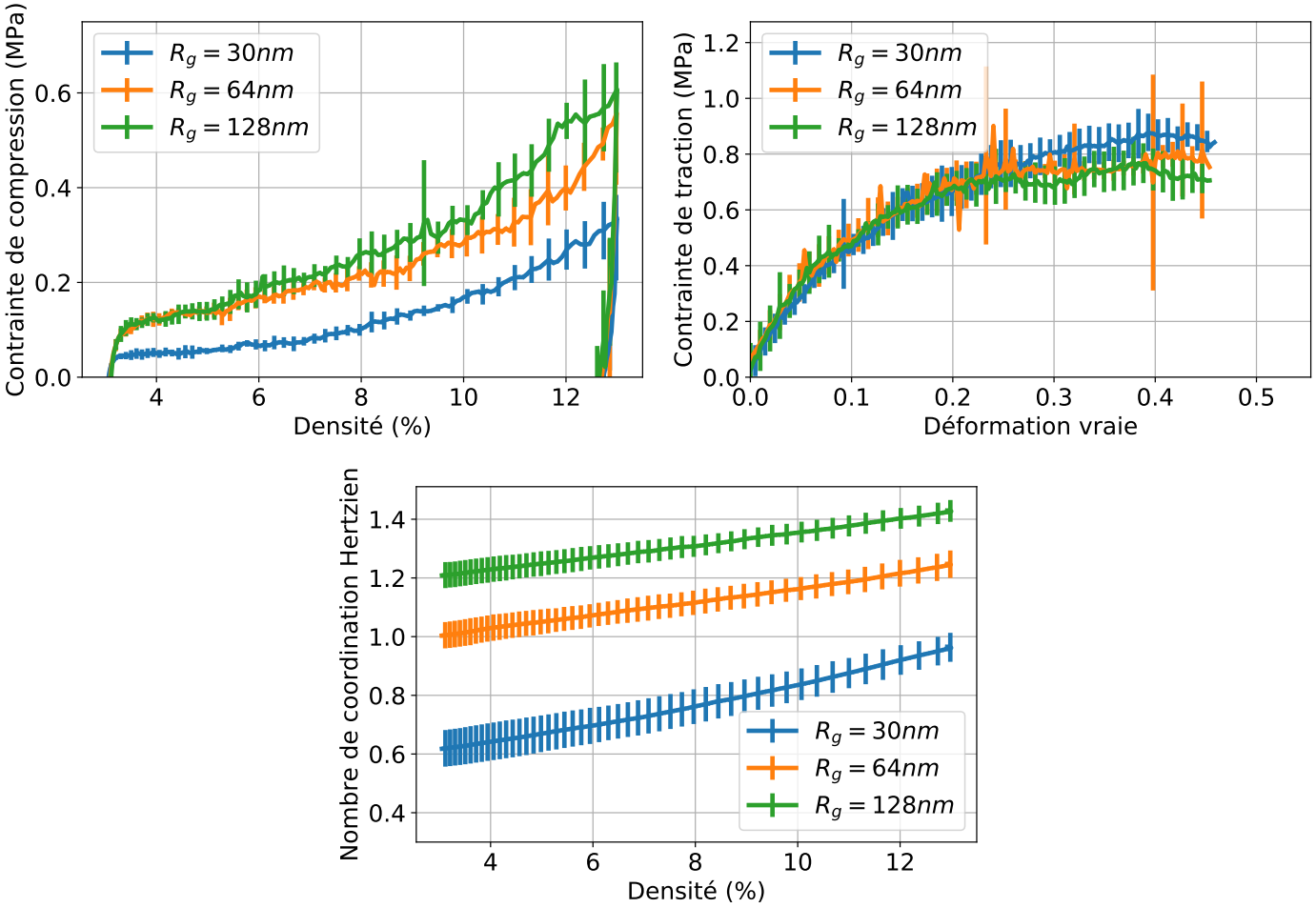



FIG. 19.4 : Contraintes et nombre de coordination pour différents rayons de giration. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations. Les paramètres morphologiques sont $R = 8{,}3\,\text{nm}$ et $d_f = 2{,}0$.

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| $R_g = 30\,\text{nm}$ | 0,33 * | 12,7 ø | 6,3 * | 0,89 ø |
| $R_g = 64\,\text{nm}$ (K200) | 0,51 | 12,6 | 8,6 | 0,85 |
| $R_g = 128\,\text{nm}$ | 0,59 ø | 12,6 ø | 9,1 ø | 0,79 ø |

TAB. 19.3 : Influence du rayon de giration des agrégats sur les variables mécaniques. * lorsque le changement par rapport à la référence est statistiquement significatif, ø sinon.

avec ceux obtenus en le réduisant. De manière générale, augmenter le rayon de giration augmente la contrainte lors de la compression, la rigidité et le nombre de coordination. Cela s'explique par le fait que les agrégats avec un petit rayon de giration font moins de contacts que les autres par particule, ce qui facilite les réorganisations ; en facilitant les réorganisations, un faible rayon de giration diminue les contraintes.

# Chapitre 20

# Étude des silices réalistes

## 20.1 Résultats et comparaison à l'expérimental

Nous comparons ici les résultats des simulations pour les agrégats de silice K200 et T365 aux données expérimentales. La figure 20.1 présente la contrainte et le nombre de coordination durant la simulation. Les données sont disponibles dans le tableau 20.1.

Les contraintes maximales sont inférieures aux valeurs expérimentales malgré le cyclage, avec 0,5 MPa numériquement contre 1,2 MPa expérimentalement pour la silice K200 et 0,8 MPa numériquement contre 1,2 MPa expérimentalement pour la silice T365. Le niveau de contrainte n'est plus le même pour les deux silices, mais la présence d'une proportion de ruptures plus importante pour la K200, 2,5 % contre moins de 0,1 % pour la T365, ne permet pas une comparaison directe. De manière générale, la contrainte lors de la compaction est maintenant du bon ordre de grandeur comparé à l'expérimental, et ce en l'absence de calibrage sur les paramètres physiques.

La densité après décharge est peu modifiée par le cyclage. Elle reste donc supérieure aux valeurs expérimentales, même si la procédure mécanique appliquée complique la comparaison (traction numériquement, relaxation expérimentalement).

La rigidité est diminuée par rapport à la situation non cyclée, mais reste du bon ordre de grandeur : 9 MPa numériquement contre 22 MPa expérimentalement pour la silice K200 et 14 MPa numériquement contre 19 MPa expérimentalement pour la silice T365. La rigidité est proche des valeurs expérimentales, bien que sous-estimée.

On retrouve numériquement le comportement général des silices, comme sur la figure de données expérimentales 17.4, une contrainte et une rigidité du bon ordre de grandeur, et une contrainte à rupture surestimée. À densité donnée, la contrainte de la silice K200 est supérieure à celle de la silice T365, ce qui est

| | $\sigma_{max}$ (MPa) | $d_0$ (%) | $E_0$ (MPa) | $\sigma_{rt}$ (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| K200 | 0,53 | 12,6 | 8,8 | 0,83 |
| T365 | 0,81 | 16,3 | 14,5 | 1,27 |
| K200 $_{\text{expérimental}}$ | 1,2 | 11 | 22 | 0,27 |
| T365 $_{\text{expérimental}}$ | 1,2 | 15 | 19 | 0,02 |

TAB. 20.1 : Variables mécaniques pour les différentes silices cyclées, et comparaison avec les données expérimentales [5].

cohérent avec l'expérience. Finalement, la compaction est simulée correctement avec les paramètres physiques choisis, les agrégats générés et la compaction.

Les contraintes à rupture sont diminuées pour la silice K200, et peu changées pour la silice T365 par rapport aux simulations non cyclées. Elle vaut 0,8 MPa numériquement contre 0,3 MPa expérimentalement pour la silice K200 et 1,3 MPa numériquement contre 0,02 MPa expérimentalement pour la silice T365. Elles sont donc toujours fortement surestimées. Comme précédemment, cela peut s'expliquer par le fait que nous ne simulons pas la bonne échelle pour les ruptures : si celles-ci ont lieu entre les grains ou les agglomérats, nos simulations n'incluant que l'échelle d'un seul agglomérat, elles sont surestimées.

## 20.2 Lois d'échelle

Nous allons dans cette partie étudier l'influence de la densité sur $E_0$ pour la silice K200. Jusqu'ici, cette grandeur n'a été calculée qu'en fin de compaction, nous allons maintenant la calculer au long de la compaction, en effectuant une compaction, et plusieurs décharges de faibles amplitudes (indépendamment de la compaction). Cela nous permet de calculer $E_0(d)$, et de vérifier qu'il existe une loi d'échelle pour ces grandeurs.

Les résultats sont présentés sur la figure 20.2. On observe que $E_0$ croit avec la densité, ce qui est un comportement usuel. Ashby et coll. prédisent un comportement en loi d'échelle [4],

$$E_0 \propto d^{\kappa} \tag{20.1}$$

avec $\kappa = 2$ dans le cas des mousses ouvertes. Le coefficient estimé par une approximation linéaire sur le logarithme des données nous donne une valeur de 2,6 pour la silice K200 et de 3,0 pour la silice T365, soit plus que ce qui est attendu dans le cadre d'une mousse ouverte. L'écart avec le coefficient des mousses ouvertes a déjà été pointé pour des aérogels de silice, avec un coefficient de 3,8 [7], dû à la présence d'un réseau ultraporeux et hétérogène. Nous trouvons un résultat similaire pour les silices pyrogénées, avec un coefficient supérieur à 2, bien que plus faible que

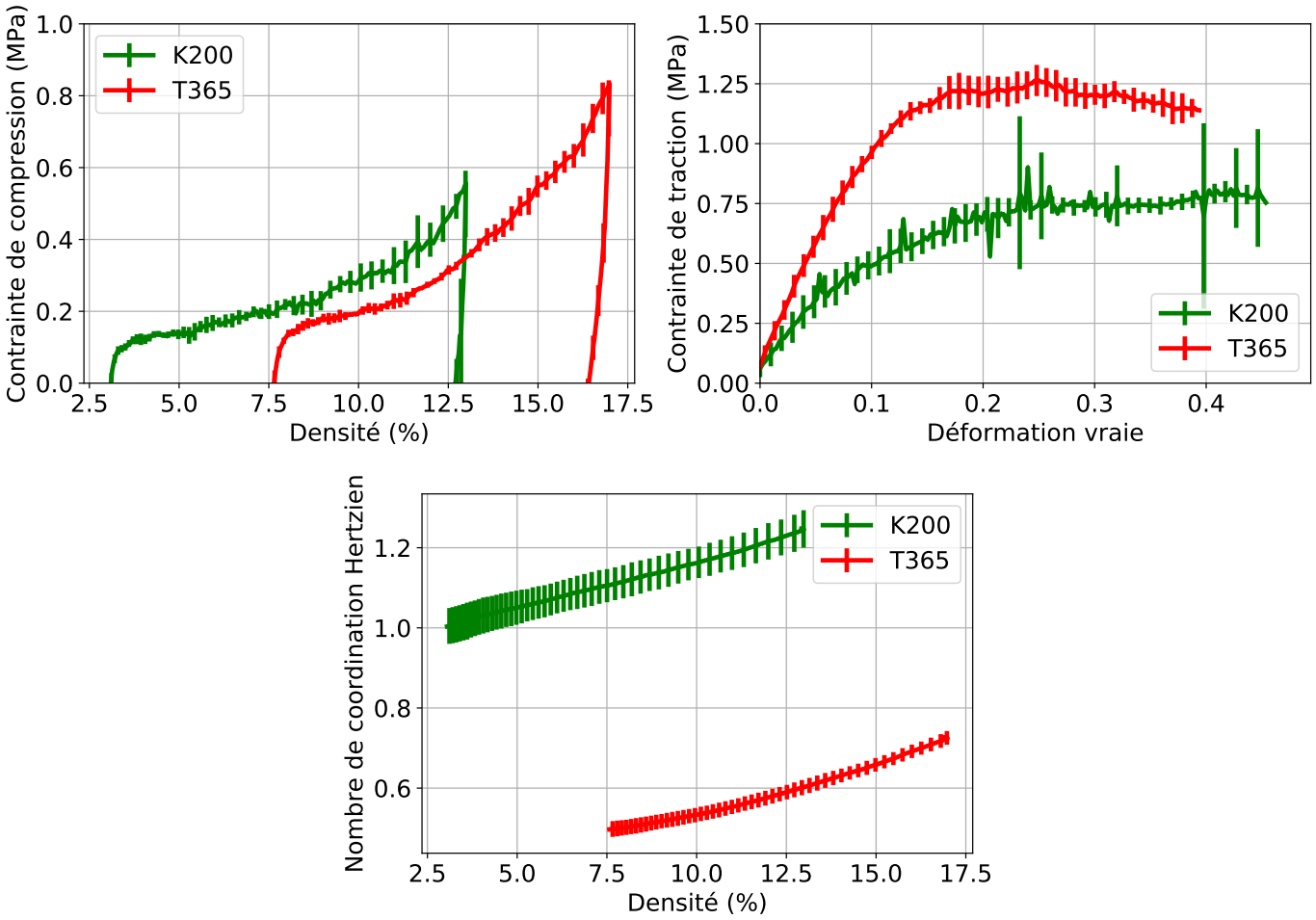



FIG. 20.1 : Contraintes et nombre de coordination pour les silices K200 et T365 pour différentes densités. Les valeurs sont moyennées sur 5 pas de temps et 5 simulations.

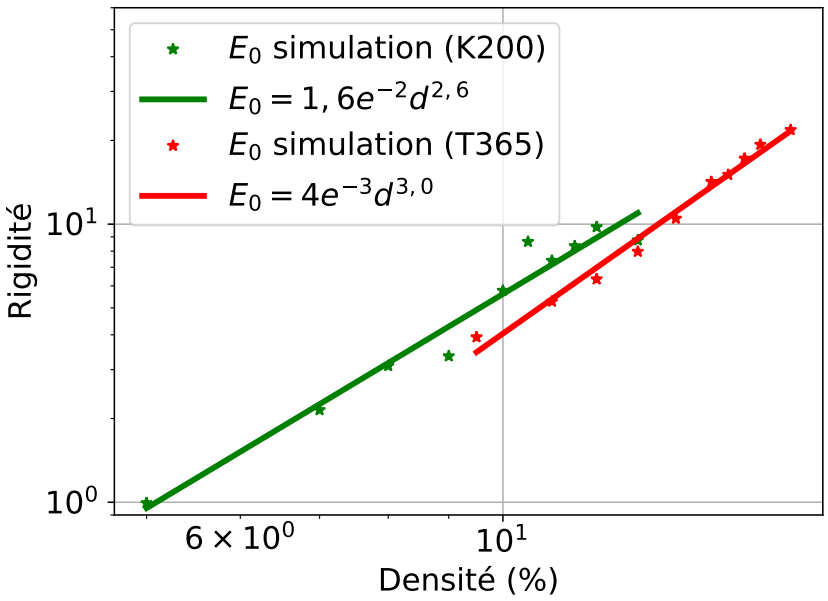



FIG. 20.2 : Rigidité en fonction de la densité pour la silice K200, et approximation en loi d'échelle (équation 20.1).

celui obtenu pour les aérogels simulés par dynamique moléculaire..

## 20.3 Discussion

À densité donnée, la silice K200 a une contrainte de compaction plus grande que la silice T365. De plus, elle a une dimension fractale plus faible (2 contre 2,4) et un rayon de giration plus grand (64 nm contre 38 nm). Nos simulations indiquent qu'une dimension fractale proche de 3 est associée à une contrainte élevée, et un rayon de giration grand est associé à une contrainte élevée. Ces deux phénomènes entrent en compétition. Dans le cadre des silices K200 et T365, l'influence de la dimension fractale semble être moins importante que celle du rayon de giration. Le passage d'une dimension fractale de 2 à 2,8 n'augmente la contrainte que de 30 %, alors que l'augmentation du rayon de giration de 30 nm à 64 nm l'augmente de plus de 50 %. Le principal mécanisme en jeu lors de la compaction étant les réarrangements, on fait l'hypothèse que ceux-ci sont plus bloqués par des agrégats de grande taille malgré une grande dimension fractale.

Dans l'ordre, les paramètres gouvernant la mécanique en compaction des silices dans nos simulations seraient donc :

- La taille de cou entre les particules liées.
- La préparation de l'agglomérat (densité et cycles) ;
- Le rayon de giration de l'agrégat ;
- La dimension fractale de l'agrégat ;
- L'énergie de surface (ou la taille de particule).

En rupture, cette dernière devient prépondérante.

# Conclusion

Dans cette partie, nous avons d'abord décrit les mécanismes d'évolution de l'agglomérat, à savoir des rotations des agrégats couplés dans le cas du cyclage à des rapprochements des agrégats entre eux. Nous avons réalisé une étude paramétrique, qui montre la prépondérance du rayon de contact sur la contrainte lors de la compaction et la prépondérance de l'énergie de surface sur la contrainte lors de la traction. Le rayon des particules a peu d'importance : des objets plus grands, mais ayant une dimension fractale et un rapport $R_g/R$ inchangé (équivalent à une énergie de surface plus faible) change peu les résultats en compaction. La préparation de l'agglomérat (cyclage, densité initiale) a une grande importance dans les résultats mécaniques.

Nous avons pu reproduire les résultats mécaniques principaux, qu'il s'agisse de l'ordre de grandeur des contraintes en compression et de la rigidité ou la contrainte plus importante pour la silice K200 que pour la silice T365 à densité donnée. Cependant, la grande différence dans le niveau des contraintes en rupture nous pousse à dire que l'échelle d'un agglomérat n'est pas la bonne pour simuler ce phénomène. D'autres effets, en particulier tout ce qui concerne les propriétés de surface des particules (hydrophilie, capillarité), ont été résumés à la seule énergie de surface et peuvent avoir une influence sur les propriétés en rupture.

L'analyse de l'influence de la dimension fractale de l'agrégat nous permet de dire qu'elle a une influence sur la capacité de compaction, ce qui est l'une hypothèse des expérimentateurs pour expliquer les différences de comportement entre les silices K200 et T365. Cependant, nos résultats montrent que cette influence est au plus égale à celle du rayon de giration de l'agrégat. Nous pouvons confirmer que les objets les plus à même de réaliser des contacts se bloquent plus facilement, ce qui augmente la contrainte lors de la compaction. Afin de tester autrement l'influence de la dimension fractale, il serait intéressant de tester une silice dont la dimension fractale aurait été modifiée, mais dont le volume total des particules plutôt que le rayon serait gardé aussi constant que possible.

# Bibliographie


[1] Ivana Agnolin et Jean-Noël Roux. « Internal states of model isotropic granular packings. I. Assembling process, geometry, and contact networks ». en. In : *Physical Review E* 76.6 (déc. 2007). doi : 10.1103/PhysRevE.76.061302.

[2] Ivana Agnolin et Jean-Noël Roux. « Internal states of model isotropic granular packings. II. Compression and pressure cycles ». en. In : *Physical Review E* 76.6 (déc. 2007). doi : 10.1103/PhysRevE.76.061303.

[3] Ivana Agnolin et Jean-Noël Roux. « Internal states of model isotropic granular packings. III. Elastic properties ». en. In : *Physical Review E* 76.6 (déc. 2007). doi : 10.1103/PhysRevE.76.061304.

[4] Michael F Ashby et RF Mehl Medalist. « The mechanical properties of cellular solids ». In : *Metallurgical Transactions A* 14.9 (1983), p. 1755–1769.

[5] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[6] Charles Augustin Coulomb. *Théorie des machines simples en ayant égard au frottement de leurs parties et à la roideur des cordages*. Bachelier, 1821.

[7] William Gonçalves et al. « Elasticity and strength of silica aerogels : a Molecular Dynamics study on large volumes ». In : *Acta Mat* (2017).

[8] W. Gonçalves et al. « Molecular dynamics simulations of amorphous silica surface properties with truncated Coulomb interactions ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 447 (2016), p. 1–8.

# Cinquième partie

# Thermique

# Table of Contents

**21 Généralités** **213**

21.1 Les différentes contributions . . . . . 213

21.2 Spécificités de l'échelle nanométrique . . . . . 215

**22 Modèles utilisés** **217**

22.1 Conductivité gazeuse . . . . . 217

22.2 Conductivité solide . . . . . 220

22.2.1 Modèle macroscopique utilisé pour les aérogels . . . . . 220

22.2.2 Modèle de DEM thermique . . . . . 221

**23 Résultats** **224**

23.1 Conductivité gazeuse . . . . . 224

23.2 Conductivité solide . . . . . 225

# Introduction

Dans cette partie, nous nous intéresserons au comportement thermique des silices nanostructurées. Ces matériaux ont d'excellentes propriétés thermiques, avec des coefficients de conduction thermique totale de l'ordre de $5\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ pour les produits finis (panneaux isolants sous vide).

Comme décrit à la partie 1.3, la conduction thermique de ces matériaux est plus faible d'un facteur 5 à 6 que celle des isolants usuels, et elle est meilleure que celle de l'air sec immobile. Cette partie vise à décrire comment de telles propriétés sont obtenues puis simuler le comportement thermique des silices. En particulier, nous nous servirons des simulations discrètes pour mieux comprendre le lien entre la microstructure de la silice et les propriétés de conduction.

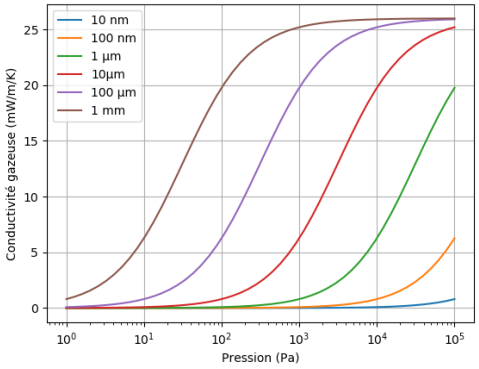
Notre objectif final est de nous assurer qu'une proposition de changement de structure des silices en vue d'améliorer leur comportement mécanique ne dégrade pas trop son comportement thermique. Nous chercherons donc à obtenir un modèle donnant des valeurs du bon ordre de grandeur et dont l'évolution selon la structure est correcte, même si l'accord quantitatif n'est pas parfait.

Nous procèderons comme suit :

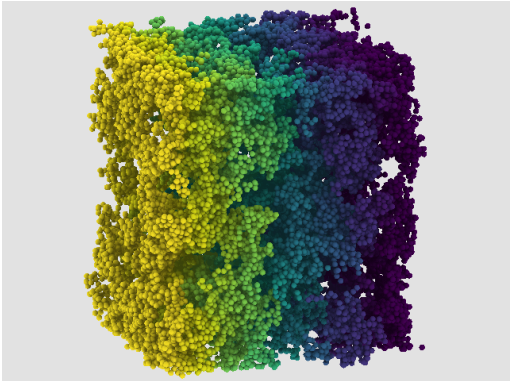
- dans le chapitre 21, nous analyserons le comportement thermique et ses différentes contributions, et nous discuterons des spécificités dues à l'échelle nanométrique de nos silices ;
- dans le chapitre 22, nous présenterons les différents modèles utilisés pour estimer les différentes contributions de la conductivité thermique ;
- enfin, dans le chapitre 23, nous appliquerons les modèles en questions aux structures préalablement obtenues, en particulier en utilisant la DEM.

# Résumé graphique

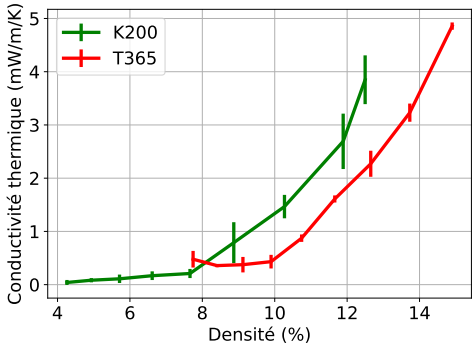
De par une taille typique de l'ordre de la dizaine de nanomètres, les silices nanostructurées possèdent une conductivité thermique très faible. Alors que la conductivité thermique des panneaux de silices est de l'ordre de 5 à 10 $\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$, celle des matériaux d'isolation standard est de $25\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ ou plus.




Différents modèles nous permettent d'estimer la conductivité solide et gazeuse des silices. Le modèle pour la conductivité solide utilisé donne des valeurs du bon ordre de grandeur, $\lambda_S \approx 4\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$. Il a été validé pour différents paramètres.



Appliqué aux silices, il permet de mettre en évidence l'effet des agrégats et de la percolation. Les résultats obtenus sont cohérents avec les données expérimentales, en particulier sur l'influence de la densité du compact.



# Chapitre 21

# Généralités

Nous avons pu voir dans le chapitre 2 en quoi consistait un isolant thermique. Considérant un panneau isolant, on cherchera à maximiser la résistance thermique $R = \frac{e}{\lambda}$, avec $e$ l'épaisseur du panneau et $\lambda$ sa conductivité thermique. Pour des raisons pratiques, l'épaisseur doit être limitée (quelques dizaines de centimètres maximum). C'est donc sur la conductivité thermique $\lambda$ que nous porterons nos efforts. Dans cette partie, nous verrons comment estimer la conductivité thermique, en tenant compte des spécificités de l'échelle nanométrique de nos matériaux.

## 21.1 Les différentes contributions

Nous nous intéresserons dans cette partie à la conductivité globale $\lambda$ du matériau qu'est la silice nanostructurée.

Cette conductivité est habituellement séparée en différentes contributions, à savoir la conductivité solide $\lambda_S$, la conductivité gazeuse $\lambda_g$, la radiation $\lambda_{radiation}$ et la conductivité d'interaction $\lambda_{interaction}$.

$$\lambda = \lambda_S + \lambda_g + \lambda_{radiation} + \lambda_{interaction} \tag{21.1}$$

Le terme d'interaction, dû au couplage entre les différentes contributions, peut être négligé dans le cas général (mais pas dans le cas des aérogels semi-transparents ou de matériaux dont les structures se touchent de façon ponctuelle) [12]. La répartition typique dans les isolants standards est présentée sur la figure 21.1.

Le terme radiatif est dû aux photons émis ou transmis dans le matériau (dans le domaine infrarouge pour les températures qui nous intéressent). Ce terme est non négligeable. Il est contrôlé et amoindri dans le produit fini par l'ajout d'opacifiant. Le calcul de la contribution radiative n'a donc que peu d'intérêt pour le calcul ou l'optimisation de la conductivité effective du produit fini. Le choix de l'opacifiant et son influence sur la conductivité globale sont traités en détail dans l'article [16].

| | Sous 100 kPa | Sous 1 Pa |
|---|---|---|
| $\lambda$ | $20\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [10] | $4$ à $5\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [10] |
| $\lambda_S + \lambda_g$ | | $3\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [8] |

TAB. 21.1 : Conductivités thermiques des silices sous différentes pressions.

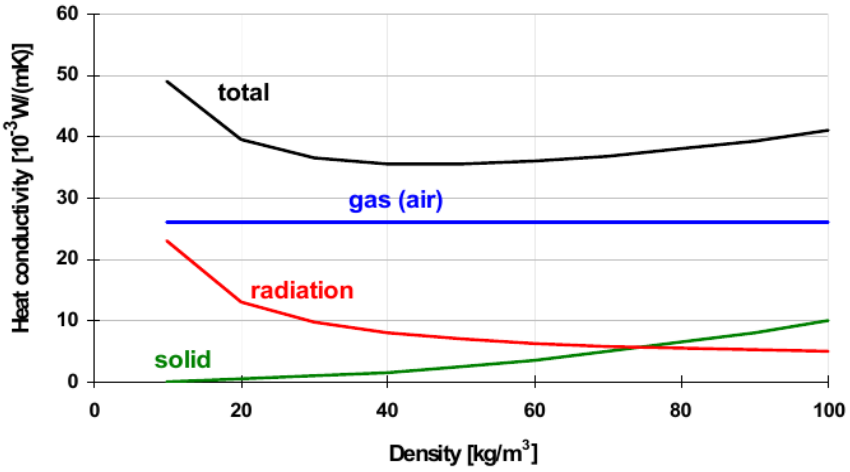



FIG. 21.1 : Répartition des différentes contributions à la conductivité thermique des isolants conventionnels. Tiré de [3].

La conductivité gazeuse est due à la conduction du gaz dans le matériau. Elle dépend à la fois de la pression, de la taille des pores et du type de gaz utilisé. Dans le cas des PIV, la composition du gaz est celle de l'air. La conductivité solide est due à la diffusion de la chaleur dans le squelette de silice solide. Elle dépend de la densité et de la tortuosité du squelette.

Ces différentes contributions ont été estimées dans le produit fini et dans la silice, pour différentes pressions. Les résultats sont présentés dans le tableau 21.1. Les valeurs typiques sont de $20\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ à pression ambiante et de $4$ à $5$ $\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ sous $1\,\mathrm{Pa}$ pour les PIV [10]. La somme des contributions solide et gazeuse dans un PIV dont la pression est $1\,\mathrm{Pa}$ est de l'ordre de $3\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [8]. Même à pression ambiante, il s'agit de superisolant, avec une conductivité thermique inférieure à celle de l'air sec immobile, mais la mise sous vide diminue fortement (d'un facteur 4 à 5) la conductivité thermique totale. Sous ces pressions, à température ambiante, elle est principalement due aux contributions solides et gazeuses.

## 21.2 Spécificités de l'échelle nanométrique

Les silices nanostructurées ont une taille typique de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Or, à ces échelles, des effets spécifiques peuvent apparaitre. En pratique, cela affecte la conductivité gazeuse et la conductivité solide. La présence d'un changement qualitatif de comportement confirme que ces silices font bien partie des nanomatériaux, tels que définis par Dubois et Rousseau [9] (voir la partie 3.1).

On définit le nombre de Knudsen par $K_n = \frac{\ell}{\delta}$, où $\ell$ est le libre parcours moyen (des particules du gaz ou des phonons dans le squelette solide) et $\delta$ la taille typique du système considéré (taille des pores ou du squelette). Lorsque $K_n$ est grand devant 1, les hypothèses des milieux continus sont mises en défaut ; la plupart des interactions des particules ont lieu avec les frontières ou les interfaces et non entre elles. Il convient d'utiliser un modèle non continu, par exemple des méthodes statistiques.

Ainsi, tant que le $K_n$ du gaz est petit (gros pores ou pressions élevées), la conductivité gazeuse est celle de l'air sec immobile, et ne dépendent pas de la taille des pores. Lorsque $K_n$ augmente, on observe un changement de comportement, et la conductivité gazeuse devient dépendante de la taille de pore (il faut, à pression ambiante, une taille moyenne de pores nanométriques). En effet, lorsque la taille typique des pores est la même que celle du libre parcours moyen du gaz (soit par une réduction de la pression, soit par une faible taille du matériau, comme présenté sur la figure 21.2), le gaz entre en régime balistique de Knudsen, et la conductivité gazeuse est réduite.

Un phénomène similaire a lieu avec la conductivité solide, lorsque le nombre de Knudsen associé aux phonons devient grand devant 1. La conductivité thermique solide est alors réduite, et devient dépendante de la taille du squelette. Là encore, il s'agit d'une différence de comportement due à l'architecture nanométrique des constituants.

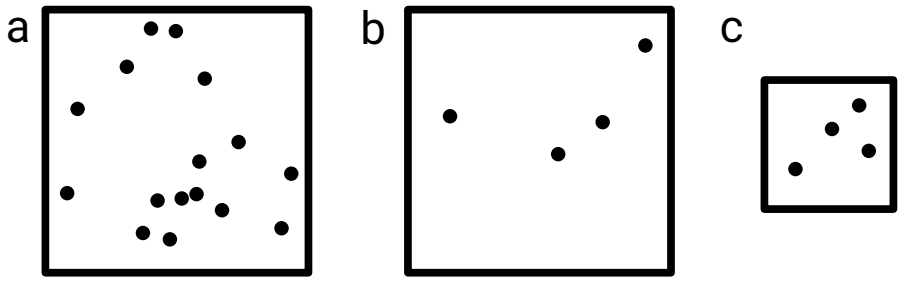



FIG. 21.2 : Influence du nombre de Knudsen sur le comportement du gaz. (a) Le libre parcours moyen est faible (dû à la densité élevée), ce qui correspond à un nombre de Knudsen faible ; la plupart des collisions ont lieu entre particules. Le gaz est dans un régime diffusif. (b) La densité est réduite, ce qui augmente le nombre de Knudsen ; la plupart des collisions ont lieu avec la boite. Le gaz est dans un régime balistique. (c) La taille de la boite est réduite (à pression constante) ; le nombre de Knudsen est augmenté ; la plupart des collisions ont lieu avec la boite. Le gaz est dans un régime balistique.

# Chapitre 22

# Modèles utilisés

## 22.1 Conductivité gazeuse

On peut estimer la conductivité gazeuse à l'aide de l'équation de Kaganer [14, 19] :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{gas}}{1 + 2\beta K_n} \tag{22.1}$$

avec $\lambda_{gas}$ la conductivité gazeuse du gaz dans un milieu libre ($K_n \to 0$) remplissant le matériau (ici, l'air, de conductivité $26\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$) et $\beta$ une constante de l'ordre de 1,5 [12]. Le nombre de Knudsen $K_n$ est relié au libre parcours moyen des molécules de gaz (et donc à la taille de pore moyenne et à la pression dans le gaz) par l'équation

$$K_n = \frac{\ell}{\delta} \tag{22.2}$$

, où $\ell$ est le libre parcours moyen du gaz et $\delta$ la taille typique des pores.

Le libre parcours moyen dans le gaz peut s'écrire [15] :

$$\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_g^2 p} \tag{22.3}$$

avec $k_B$ la constante de Boltzmann, $T$ la température, $d_g$ le diamètre de la particule de gaz et $p$ la pression du gaz. Ainsi, pour un gaz de composition donnée, on peut exprimer la conductivité gazeuse comme :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{gas}}{1 + CT/(\delta p)} \tag{22.4}$$

avec $C$ une constante. L'évolution de la conductivité avec la pression est présentée sur la figure 22.1

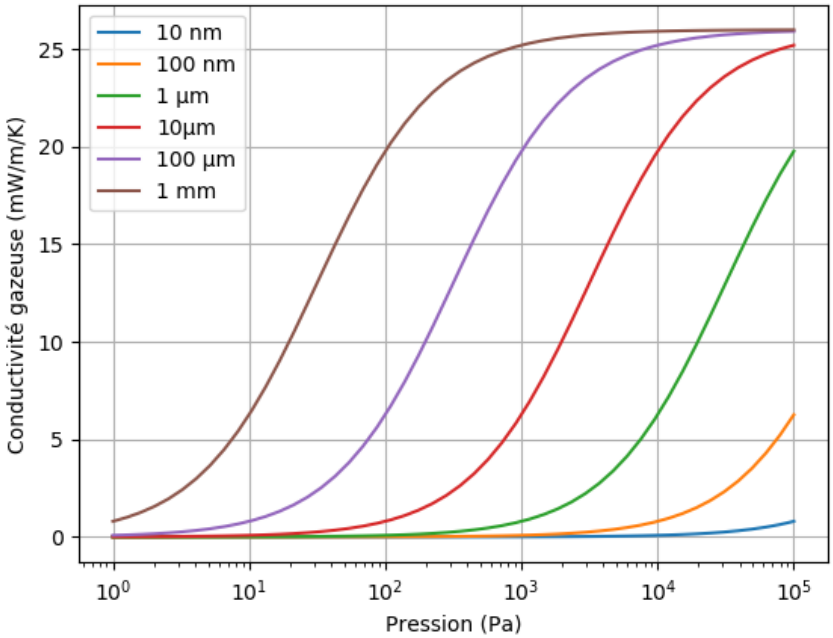



FIG. 22.1 : Conductivité gazeuse en fonction de la pression pour différentes tailles de pores, en utilisant l'équation 22.1. Pour les silices nanostructurées (taille de pores entre 1 µm et 100 nm), sous vide (1 % de la pression atmosphérique, soit 1 kPa), la conductivité gazeuse est négligeable.

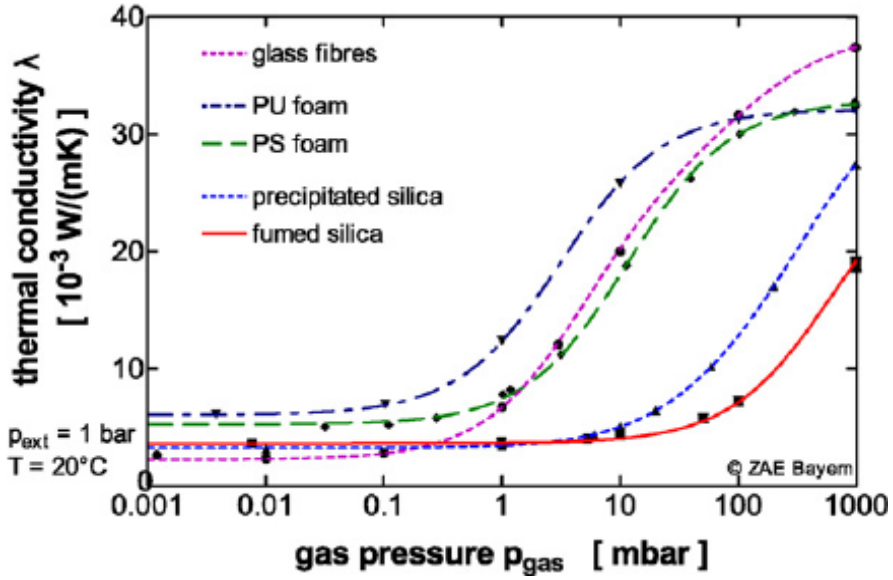



FIG. 22.2 : Conductivité totale de différents matériaux en fonction de la pression en mbar (1 mbar = 100 Pa). L'évolution de la conductivité provient d'une évolution de la conductivité gazeuse. À 10 mbar, la conductivité des matériaux standards est encore de l'ordre de $20\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ contre moins de $5\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ pour les silices nanostructurées. Graphique tiré de [4].

D'autres modèles plus complets existent [11], mais nous ne chercherons qu'un ordre de grandeur ici, si bien que la complexité induite ne se justifie pas dans notre cas.

Pour les silices nanostructurées, la conductivité gazeuse est de l'ordre de 15 $\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [8, 16] à pression et température ambiante. La conductivité gazeuse de divers PIV est présentée dans l'article de Caps et Frick [5]. La conductivité en fonction de la pression de différents matériaux est présentée sur la figure 22.2.

## 22.2 Conductivité solide

La deuxième contribution à la conductivité thermique que nous allons traiter est la conductivité solide, due au squelette de silice. Nous allons estimer la conductivité solide de la silice nanostructurée à partir de la morphologie de l'agglomérat et de la conductivité du squelette solide. Cette conductivité est inférieure à la conductivité de la silice macroscopique massive de par des effets de taille : le libre parcours moyen des phonons n'est plus très grand devant les tailles typiques [7], ce qui réduit la conductivité solide suite aux phénomènes décrits dans la section 21.2.

Nous utiliserons deux méthodes pour estimer $\lambda_S$ : une loi empirique utilisée par les expérimentateurs pour les aérogels de silice, dans la section 22.2.1, et une méthode numérique utilisant LIGGGHTS, dans la section 22.2.2.

### 22.2.1 Modèle macroscopique utilisé pour les aérogels

Un modèle couramment utilisé pour estimer $\lambda_S$ expérimentalement consiste à introduire la conductivité solide du squelette de silice (silice dense de taille nanométrique) [11, 4] :

$$\lambda_S = \frac{\nu_{sol}}{\nu_{squ}} \frac{\rho_{sol}}{\rho_{squ}} \lambda_{squ} \tag{22.5}$$

où $\rho$ désigne la masse volumique, $\nu$ la vitesse du son, et où les indices *sol* se rapportent à la silice macroscopique (l'agglomérat dans notre cas) et *squ* à la silice squelettique (silice dense).

Le rapport des masses volumiques correspond à la densité de l'échantillon, tandis que les vitesses du son et la conductivité de la silice squelettique doivent être connues expérimentalement. On peut ainsi réécrire la conductivité comme :

$$\lambda_S = \frac{\nu_{sol}}{\nu_{squ}} d \lambda_{squ} \tag{22.6}$$

avec $d$ la densité de la silice.

Les vitesses du son ne sont pas connues précisément : entre 140 et 340 $\mathrm{m\,s^{-1}}$ pour le squelette et entre 5000 et 6000 $\mathrm{m\,s^{-1}}$ dans la silice dense nanométrique [7].

La densité des silices étudiées est entre 0,11 et 0,15 [2]. La conductivité solide du squelette nanométrique vaut entre 1 et 1,5 $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [7] à température ambiante. Cela nous permet de déduire un ordre de grandeur pour la conductivité solide $\lambda_S \approx 6\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$, avec de fortes variations possibles (entre 2 et 14 $\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$).

### 22.2.2 Modèle de DEM thermique

La DEM peut être utilisée pour calculer des propriétés thermiques [13]. LIGGGHTS implémente par défaut le modèle de Chaudhuri [6].

Les équations décrivant le modèle sont :

$$Q_{ij} = H^{Chaudhuri} \Delta T_{ij} \tag{22.7}$$

$$mC_p \frac{\partial T_i}{\partial t} = \sum_j Q_{ij} \tag{22.8}$$

avec $Q_{ij}$ le flux de chaleur entre les particules $i$ et $j$, $T$ la température, $C_p$ la capacité calorifique massique des particules et $H^{Chaudhuri}$ la conductance particulaire, avec

$$H^{Chaudhuri} = 2\lambda_{squ} A_c^{1/2} \tag{22.9}$$

$A_c$ étant l'aire de contact et $\lambda_{squ}$ la conductivité solide du squelette. L'article de Chaudhuri utilise la force normale et la conductivité pour calculer la conductance ; LIGGGHTS propose soit de la calculer à partir de l'aire de contact plutôt que de la force (utile pour la généralisation aux lois non hertziennes), soit de prendre une valeur d'aire de contact constante ; nous avons considéré une aire de contact constante. En effet, pour les particules liées, l'aire de contact géométrique et l'aire de contact utilisé pour le calcul des forces de contact (équation 12.1) sont différentes ; considérer l'aire de contact géométrique aboutirait à une forte surestimation de la conductance. Nous avons pris, comme pour la mécanique, un rayon de contact $a = 0{,}3R$ aussi bien pour les contacts hertziens que pour les contacts liés, soit

$$A_c = \pi a^2 \tag{22.10}$$

$$= 0{,}28R^2. \tag{22.11}$$

La loi de Chauduri a été obtenue en considérant un contact inter particulaire entre particules en contacts hertziens (faible déformation). Argento et coll. [1] proposent un autre modèle, dans lequel ils tiennent compte de la déformation viscoplastique des particules en contact afin de mieux estimer la conductance.

Dans ce modèle,

$$H^{Argento} = \frac{4}{\pi}\frac{a}{R}H^{cylindre} \tag{22.12}$$

$$\approx \frac{4}{\pi}\frac{a}{R}\frac{\lambda_{squ}\pi R^2}{2R} \tag{22.13}$$

$$\approx 2a\lambda_{squ} \tag{22.14}$$

$$\approx \frac{H^{Chaudhuri}}{1{,}8} \tag{22.15}$$

Nous utiliserons par la suite la conductance proposée par Argento et coll. mieux adaptée à des contacts frittés.

Le choix de simplifier les deux types de contact (hertzien et lié) pour ne considérer qu'une seule aire de contact a pour conséquence de surestimer la conductance (et donc la conductivité solide). En effet, l'aire des contacts hertziens (qui représentent typiquement un quart des contacts totaux pour les microstructures étudiées dans ce chapitre) est à l'équilibre des forces répulsives et adhésives pour une indentation (et donc un rayon de contact) inférieur, comme montré sur la figure 13.5. On voit donc que la simplification du modèle à une seule taille de contact conduit à surestimer légèrement la conductance puisque l'aire des contacts hertziens est surestimée.

Le calcul de la température et des flux se fait de manière similaire aux calculs mécaniques de DEM présenté dans la section 11.2 :

- Liste des voisins de chaque particule ;
- Calcul des flux de chaleur entre particules à partir de la loi 22.7 ;
- Sommation et modification de la température par une intégration (équation 22.8) ;
- Sortie des grandeurs physiques souhaitées.

Partant d'une situation initiale avec des températures imposées $T_1$ et $T_2$ à deux extrémités de la boite de simulation, le milieu étant initialement à la température $\frac{T_1+T_2}{2}$, on laisse le système évoluer, puis on calcule le flux $Q^{st}$ traversant la boite. La simulation continue jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint.

Pour une boite de longueur $L$ et d'aire $A$, le flux de chaleur traversant la boite dans la longueur en état stationnaire est

$$Q^{st} = \lambda_S A\frac{\Delta T}{L} \tag{22.16}$$

Cela peut se réécrire pour exprimer la conductivité solide effective :

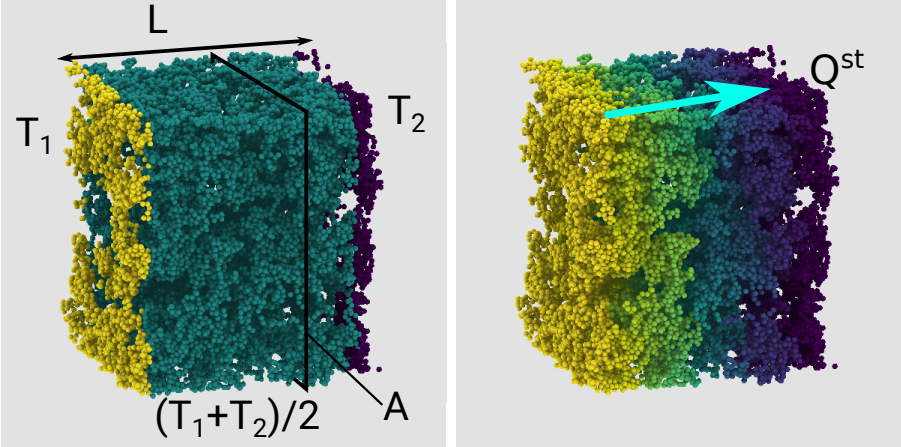



FIG. 22.3 : Température des particules au cours de la simulation de DEM thermique. À gauche, une situation initiale ; les températures sont fixées. À droite, la situation finale associée ; la température est maintenant un gradient d'une zone vers l'autre. Ici, $T_1 > T_2$, si bien que chaque particule porte un flux de chaleur de la gauche vers la droite.

$$\lambda_S = \frac{Q^{st}}{A}\frac{L}{\Delta T} \tag{22.17}$$

En considérant non pas le flux traversant une surface, mais le flux porté par chacun des contacts entre les particules $i$ et $j$, $Q_{ij}$, sur une longueur $L$, on a alors (à condition d'avoir suffisamment de particules) $\sum_{\text{contacts}} Q_{ij}^{st} = Q^{st}L$. La conductivité effective peut donc être réécrite

$$\lambda_S = \sum_{contacts} \frac{Q_{ij}^{st}}{A\Delta T} \tag{22.18}$$

Cette forme nous permet de faire la moyenne du flux sur un grand nombre de particules plutôt qu'uniquement sur les particules présentes dans une surface, ce qui permet une convergence plus rapide de $\lambda_S$.

# Chapitre 23

# Résultats

## 23.1 Conductivité gazeuse

Pour calculer le nombre de Knudsen $K_n$ (équation 22.2), et donc la conductivité gazeuse, nous avons besoin de la taille moyenne des pores. Nous pouvons estimer cette taille pour un agglomérat simulé de manière identique à la partie 7.3.5, où nous avions estimé la taille de pore d'un agrégat. Nous utiliserons donc à nouveau le *plug-in* Granulometry d'ImageJ [18, 17], basé sur une succession d'ouvertures et de fermetures des pores.

Pour des tailles de pore de l'ordre du micromètre, pour une pression de l'ordre du pour cent de la pression ambiante, la conductivité gazeuse est très faible, autour de $1\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$. La pression en question est la pression usuelle dans les PIV, tandis que la taille de pore donnée est une taille maximale, si bien qu'expérimentalement, la conductivité gazeuse des silices nanostructurées est toujours négligeable par rapport aux autres contributions. Les silices précipitées ont tendance à avoir une taille de pore un peu supérieure à celle des pyrogénées, et donc à avoir une conductivité gazeuse devenant négligeable à pression plus faible, comme montré sur la figure 22.2.

En pratique, les valeurs de taille de pore de l'agglomérat calculées, présentées sur la figure 23.1, sont très inférieures aux valeurs expérimentales. Le D50 est d'environ 70 nm pour la silice pyrogénée K200 et pour la silice précipitée T365. Ces tailles, au moins quatre fois inférieures aux tailles mesurées expérimentalement, d'au moins 300 nm [8], s'expliquent par le fait que nous ne testons que la porosité intra agglomérat et intra agrégat. Expérimentalement, toute la porosité est testée, y compris celle inter agglomérat. La différence de taille de pore moyenne provient de la porosité inter agglomérat, ignorée dans notre étude. Nous ne sommes pas à la bonne échelle pour calculer la conductivité gazeuse.

Nous pouvons cependant comparer nos valeurs de taille de pore aux tailles

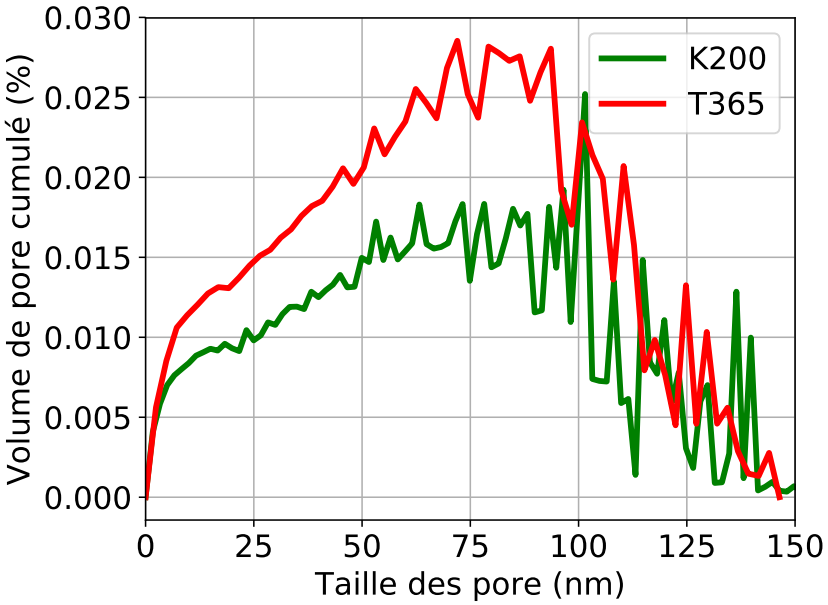



FIG. 23.1 : Taille de pore calculée sur des compacts de silices K200 et T365.

de pore intra-agglomérat, calculées par B. Benane [2]. Elle trouve des tailles de pore au sein de l'agglomérat entre 20 et 70 nm. Nos valeurs sont du bon ordre de grandeur, bien qu'un peu surestimée.

Dans le cadre des silices nanostructurées sous vide, la conductivité thermique gazeuse est très inférieure aux autres contributions (radiation et conductivité solide).

## 23.2 Conductivité solide

La conductivité solide du squelette de silice nanométrique vaut entre 1 et 1,5 $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [7] à température ambiante. Cette valeur a été estimée à partir du libre parcours moyen des phonons dans les silices nanostructurées à température ambiante et nous servira à calculer la conductivité solide.

La conductivité solide des silices nanostructurées est comprise entre 2 et 4 $\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [4]. Ces valeurs feront office de référence expérimentale dans cette partie.

En utilisant soit l'équation 22.17, soit l'équation 22.18 du modèle décrit dans le chapitre 22.2.2, nous pouvons estimer la conductivité solide $\lambda_S$ à l'aide de LIGGGHTS. Ensuite, nous calculerons la conductivité solide des agglomérats de silice K200 et T365.

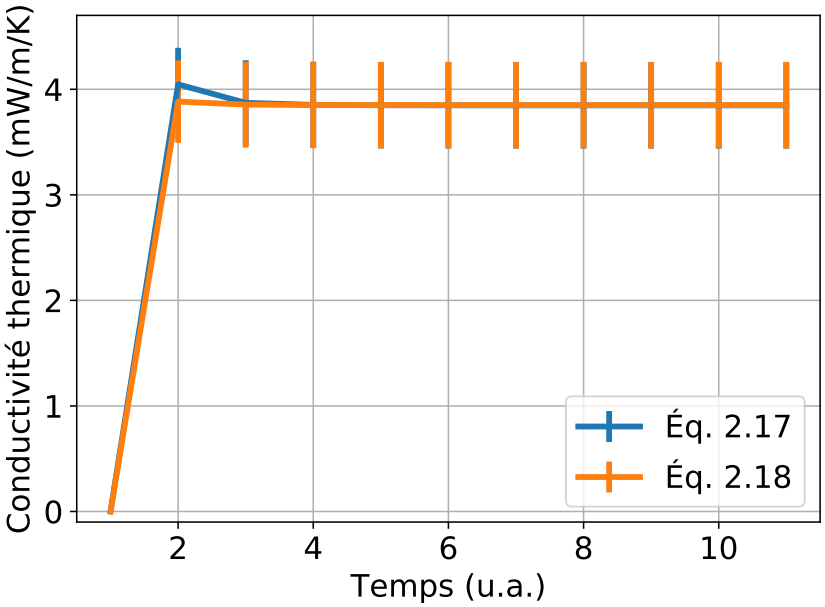



FIG. 23.2 : Conductivité thermique en fonction du temps moyennée sur 5 simulations, avec deux méthodes de calculs différentes. Le résultat final est le même, mais la méthode utilisant l'équation 22.18 converge plus vite que la méthode utilisant l'équation 22.17.

Les valeurs des paramètres seront durant toute cette section $\lambda_{squ} = 1\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ [7] et $a = 0{,}3R$. Le pas de temps choisi sera tel que le système soit stable, avec $C_p/dt = 2 \times 10^{-13}$. Une valeur plus faible ne permet pas au système de converger, tandis qu'une valeur plus grande allonge le temps de calcul sans modifier les résultats dans l'état stationnaire. Nous obtenons une conductivité solide finale après compaction à 13 % $\lambda_S$ de l'ordre de $4\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature (entre 2 et $4\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$).

Les résultats typiques obtenus sont présentés sur la figure 23.2. L'utilisation de l'équation 22.18 plutôt que l'équation 22.17 permet de converger plus rapidement, tout en convergeant vers la même valeur.

Nous avons aussi testé la conductivité solide des agglomérats dont les agrégats ont une propriété morphologique modifiée par rapport à la silice K200. Le but est de s'assurer que le gain en termes de propriété mécanique ne se fait pas en dépit des propriétés thermiques. Les résultats sont présentés sur la figure 23.3 et les valeurs de conductivité après compaction sont présentées dans le tableau 23.1.

L'augmentation du rayon a peu de conséquences mécaniques et n'a pas non plus de conséquences notables du point de vue de la thermique. L'augmentation

| | $\lambda_S$ ($\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$) |
|---|---|
| K200 ($R = 8{,}3\,\mathrm{nm}$, $d_f = 2{,}0$, $R_g = 64\,\mathrm{nm}$) | 3,8 |
| $R = 15\,\mathrm{nm}$ | 3,9 |
| $d_f = 1{,}7$ | 3,7 |
| $d_f = 2{,}8$ | 2,9 |
| $R_g = 30\,\mathrm{nm}$ | 4,0 |
| $R_g = 128\,\mathrm{nm}$ | 3,7 |

TAB. 23.1 : Conductivité thermique solide d'un agglomérat compacté de densité 13 %, pour différents agrégats. Les valeurs par défaut sont données entre parenthèses.

| | $\lambda_S$ ($\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$) |
|---|---|
| K200 | 3,8 |
| T365 | 4,9 |

TAB. 23.2 : Conductivité thermique solide pour différentes silices.

de la dimension fractale, en créant des objets plus sphériques et moins branchés (moins d'agrégats en contacts), diminue la conductivité thermique à isodensité (figure 23.3). Le passage de $d_f = 2$ à 1,7 est insuffisant pour conclure à une différence. Le changement du rayon de giration, qui a des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques, ne change pas le comportement thermique.

La conductivité thermique des silices K200 et T365 durant leur compaction (après cyclage pour obtenir un arrangement plus réaliste) est présentée sur la figure 23.4. Les valeurs sont comprises entre 3 et $4\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$, ce qui est comparable aux données de la littérature (2 à $4\,\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}}$). Les valeurs de conductivité thermique des compacts sont présentées dans le tableau 23.2.

On observe que la conductivité solide augmente avec la densité. Aux très faibles densités, la conductivité est quasi nulle, signe que le système n'a pas encore percolé selon l'axe de compaction, malgré les cycles. Dès 8 % de densité pour la silice K200 et 10 % de densité pour la silice T365, la conductivité croit fortement avec la densité. Les paramètres mécaniques sont identiques pour les deux silices, seuls les agrégats constituant l'agglomérat sont différents. On retrouve bien le comportement expérimental, selon lequel la compaction dégrade les propriétés d'isolation thermique, et avec une silice précipitée un peu plus isolante à densité donnée [4].

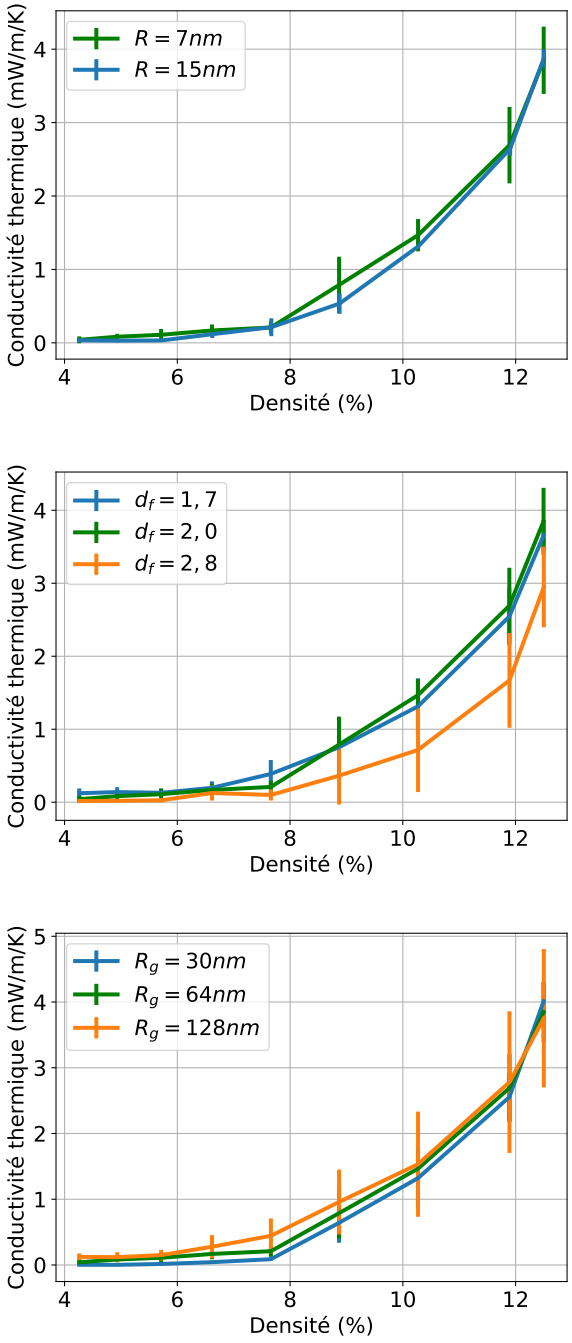



FIG. 23.3 : Conductivité thermique en fonction de la densité moyennée 5 simulations, pour des agglomérats constitués d'agrégats aux propriétés morphologiques différentes.

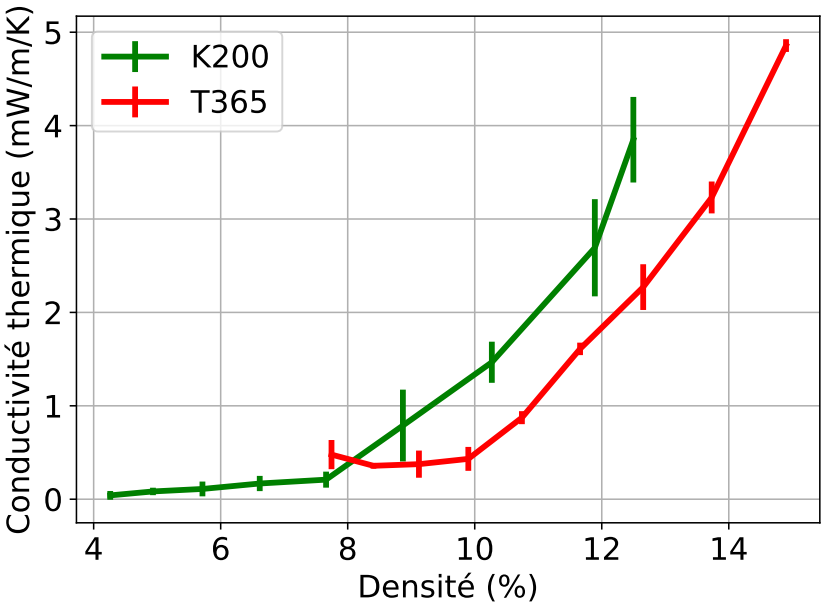



FIG. 23.4 : Conductivité thermique en fonction de la densité moyennée sur 5 simulations, pour différentes silices.

# Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté plusieurs manières d'estimer les différentes contributions à la conductivité thermique. Nous nous sommes concentrés sur les conductivités solide et gazeuse, la radiation étant gérée à l'échelle du panneau à l'aide d'opacifiant. Les silices nanostructurées ont d'excellentes propriétés thermiques, dues à des phénomènes spécifiques de l'échelle nanométrique. Pour la conductivité gazeuse, cela est dû à l'effet Knudsen, pour la conductivité solide, à un effet de confinement des phonons.

L'estimation de la taille de pore et ainsi de la conductivité gazeuse donne des valeurs trop faibles ; cela nous laisse à penser que les pores contribuant à la conductivité gazeuse se situent à l'échelle supérieure, non simulée, et sont donc des pores inter agglomérats. Cependant, les silices étant mises sous vide, la conductivité gazeuse sera toujours très faible. L'estimation de la conductivité solide à l'aide de LIGGGHTS nous donne des valeurs du bon ordre de grandeur avec des paramètres morphologiques et physiques réalistes. Les agrégats à la morphologie modifiée peuvent avoir la même conductivité thermique tout en ayant de meilleures propriétés mécaniques (en augmentant le rayon de giration des agrégats, par exemple). Pour finir, nous retrouvons bien que les silices précipitées sont plus isolantes à densités données que les silices pyrogénées.

Le modèle thermique LIGGGHTS associé aux silices nanostructurées compactées est donc un outil efficace pour tester plusieurs microstructures et ainsi proposer des pistes d'amélioration.

# Bibliographie


[1] C Argento et D Bouvard. « Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 39.7 (1996), p. 1343–1350.

[2] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[3] Mathias Bouquerel. « Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2012.

[4] Mathias Bouquerel et al. « Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—a review ». In : *Energy and Buildings* 54 (2012), p. 320–336.

[5] R. Caps et J. Fricke. « Thermal Conductivity of Opacified Powder Filler Materials for Vacuum Insulations ». en. In : *International Journal of Thermophysics* 21.2 (mar. 2000), p. 445–452. doi : 10.1023/A :1006691731253.

[6] Bodhisattwa Chaudhuri, Fernando J Muzzio et M Silvina Tomassone. « Modeling of heat transfer in granular flow in rotating vessels ». In : *Chemical Engineering Science* 61.19 (2006), p. 6348–6360.

[7] Remi Coquard et al. « Modelling of the conductive heat transfer through nano-structured porous silica materials ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 363 (2013), p. 103–115.

[8] Daniel QUENARD et SALLEE Hébert. « Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation ». en. In : *MICRO-NANO POROUS MATERIALS FOR HIGH PERFORMANCE THERMAL INSULATION*. 2 nd International Symposium on NANOTECHNOLOGY in CONSTRUCTION BILBA0, nov. 2005.

[9] Julie Dubois et François Rousseau. *Fascinantes nanotechnologies*. Sous la dir. de Presses des MINES. 978-2-911256-08-0. Presses des Mines, 2009.

[10] IVV Fraunhofer. *Study on VIP-components and Panels for Service Life Prediction of VIP in Building Applications (Subtask A)*. en. Sept. 2005.

[11] G.H. Tang et al. « Thermal transport in nano-porous insulation of aerogel : Factors, models and outlook ». en. In : *Energy* (août 2015). doi : 10.1016/j.energy.2015.07.109.

[12] Ulrich Heinemann. « Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated'insulations ». In : *International Journal of Thermophysics* 29.2 (2008), p. 735–749.

[13] ML Hunt. « Discrete element simulations for granular material flows : effective thermal conductivity and self-diffusivity ». In : *International journal of heat and mass transfer* 40.13 (1997), p. 3059–3068.

[14] Mikhail Grigorevich Kaganer. *Thermal insulation in cryogenic engineering*. Israel Program for Scientific Translations, 1969.

[15] Ruben Baetens et al. « Vacuum insulation panels for building applications : A review and beyond ». en. In : *Energy and Buildings* 42.2 (fév. 2010), p. 147–172. doi : 10.1016/j.enbuild.2009.09.005.

[16] H. Singh, M. Geisler et F. Menzel. « Experimental investigations into thermal transport phenomena in vacuum insulation panels (VIPs) using fumed silica cores ». English. In : *Energy Build.* 107 (nov. 2015), p. 76–83. doi : 10.1016/j.enbuild.2015.08.004.

[17] S.M Sweeney et C.L Martin. « Pore size distributions calculated from 3-D images of DEM-simulated powder compacts ». en. In : *Acta Materialia* 51.12 (juil. 2003), p. 3635–3649. doi : 10.1016/S1359-6454(03)00183-6.

[18] V. Boulos et al. « Investigating performance variations of an optimized GPU-ported granulometry algorithm ». In : *18th International European Conference on Parallel and Distributed Computing, Rhodes Island, Greece (2012)*. Oct. 2012, p. 1–6.

[19] SQ Zeng, A Hunt et R Greif. « Transport properties of gas in silica aerogel ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995), p. 264–270.

# Conclusion générale

## Conclusion

Durant cette thèse, nous avons simulé le comportement mécanique et thermique des silices nanostructurées. Ces silices sont utilisées comme matériau de cœur dans les panneaux isolants sous vide (PIV). Les PIV peuvent à terme et sous certaines conditions présenter une solution efficace pour la rénovation énergétique, comme présenté dans la partie Contexte.

Les propriétés thermiques et mécaniques de ces silices dépendent de la microstructure à l'échelle des agrégats. Il s'agissait dans cette thèse de proposer un outil numérique pour à la fois générer à façon des agrégats réalistes et tester leur comportement collectif mécanique et thermique. Pour cela, nous avons proposé une méthode pour générer des agrégats [6], de manière flexible et efficace, dans la partie Génération d'agrégats. Ainsi, nous avons pu reproduire numériquement les agrégats de silices précipitée et pyrogénée. Afin de produire un agglomérat réaliste, nous avons généré un gaz d'agrégat, auquel nous avons appliqué une succession de compaction et de traction, créant ainsi des contacts entre agrégats. La structure résultante est un agglomérat de grande porosité, avec des agrégats réunis par blocs autour des pores intraagglomérat.

L'application d'un modèle mécanique [4] décrit dans la partie Modélisation et simulations discrètes du comportement mécanique et appliqué dans la partie Simulation discrète de la compaction de nanosilices, combinant des contacts liés pour les particules de même agrégat et hertziens pour les autres contacts a permis de retrouver des valeurs du bon ordre de grandeur pour les différentes variables mécaniques lors de la compaction. La différence de comportement mécanique entre les silices pyrogénée et précipitée a aussi pu être reproduite qualitativement. Le comportement à rupture est très différent de celui observé expérimentalement [2], mais cela s'explique par l'échelle testée, à savoir celle d'un agglomérat. Si les ruptures ont lieu à des échelles supérieures (entre agglomérat ou entre grains de poudre macroscopiques), il est normal que nous surestimions les contraintes à rupture. Nos simulations sur la traction tendraient donc à montrer que l'échelle pertinente pour étudier la rupture de ces matériaux n'est pas celle des agrégats ou d'un agglomérat,

mais celle des grains.

Notre étude montre que le comportement mécanique des silices dépend avant tout de la rigidité du lien entre les particules d'un même agrégat, c'est-à-dire de la taille du cou entre elles. La préparation de l'agglomérat tassé joue de même un rôle important. La morphologie des agrégats, en particulier le rayon de giration et la dimension fractale, a également un effet : la nanostructure influence les contraintes macroscopiques. De petits agrégats se réorganisent plus facilement et sont associés à des contraintes moindres. Pour ce qui est de la dimension fractale à rayon de giration constant, nous trouvons qu'à une grande dimension fractale correspond une grande contrainte de compaction. Cependant, le fait de travailler avec des agrégats dont le nombre de particules varie complique la comparaison aux résultats expérimentaux. Les propriétés de surface des particules ainsi que leurs propriétés chimiques ont été résumées à la seule énergie de surface. Sous cette hypothèse très simplificatrice, les effets de l'énergie de surface sont importants à ces échelles, mais semblent peu influer le comportement à la compaction. Pour finir, nous avons aussi pu estimer la variation de la rigidité avec la densité, et nous trouvons un comportement en loi d'échelle cohérent avec les données de la littérature, intermédiaire entre une mousse ouverte [1] et un aérogel [5].

Concernant les propriétés thermiques, étudiées dans la partie Thermique, nous avons pu reproduire la conductivité thermique solide [3] avec le bon ordre de grandeur. Nous trouvons bien une augmentation de la conductivité avec la densité et une conductivité thermique solide moindre pour les silices précipitée que pour les silices pyrogénées à densité donnée.

Les outils numériques développés lors de cette thèse permettent pour la première fois de générer des microstructures nanostructurées réalistes et de les compacter. Ils représentent une première étape pour l'optimisation numérique des microstructures en vue de résoudre le conflit entre propriétés mécaniques et thermiques. Il est clair que ces outils peuvent et doivent être améliorés pour qu'ils soient réellement utiles aux chercheurs dans le domaine des silices nanostructurées.

# Perspectives

Le modèle de génération proposé est suffisamment flexible pour générer des agrégats sur une large gamme, mais échoue à produire des agrégats de très petit rayon de giration. Il est cependant possible de le modifier, en rendant des particules stérilisées à nouveau fertiles, par exemple. Il est aussi possible de considérer des particules dont le rayon n'est pas identique afin d'être plus réaliste.

Un modèle dans lequel les contacts liés ne pourraient plus rompre géométriquement améliorerait notre confiance dans les résultats, et permettrait de tester

| | $R$ (nm) | $d_f$ | $R_g$ (nm) | Densité (%) |
|---|---|---|---|---|
| $\sigma_{max}$ (MPa) | $\searrow$ | $\nearrow$ (ø) | $\nearrow$ (+) | $\nearrow$ (+) |
| $E_0$ (MPa) | $\searrow$ (+) | $\nearrow$ (ø) | $\nearrow$ | $\nearrow$ (+) |
| $\sigma_{rt}$ (MPa) | $\searrow$ (+) | $\searrow$ | $\rightarrow$ | $\nearrow$ (+) |
| 1 / $\lambda_S$ ($(\mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}})^{-1}$) | $\rightarrow$ | $\nearrow$ (+) | $\rightarrow$ | $\searrow$ (+) |

Tab. 23.3 : Influence de la morphologie de l'agrégat sur les propriétés mécaniques et thermiques. On considère la résistivité thermique plutôt que la conductivité thermique. Nous souhaitons maximiser chacun des paramètres du tableau. + si le changement est particulièrement marqué et ø lorsqu'il n'est pas statistiquement significatif.

l'effet des grandes énergies de surface. Il faudrait considérer des listes de contacts insécables, ce qui pose des difficultés en termes d'implémentation pour conserver un bon passage à l'échelle et une faible consommation mémoire. De plus, afin de réduire les effets numériques, il pourrait être utile de modifier l'effet de l'adhésion pour les contacts hertziens, en évitant que la création d'un contact provoque l'apparition d'une force attractive discontinue (en un pas de temps) entre particules. Cela pourrait se faire en considérant que la force adhésive apparait progressivement, avec une force totalement appliquée soit au bout d'un certain nombre de pas de temps, soit une certaine indentation. Ces modifications, et c'est une difficulté rencontrée tout au long de cette thèse, devront être réalisées en s'assurant que la nouvelle structure du code ne met pas en danger le passage à l'échelle que permet LIGGGHTS [7] (figure 12.1). En effet, du point de vue du logiciel, la transition au laboratoire SIMaP du code de DEM dp3D au code LIGGGHTS ne se justifie que si LIGGGHTS ouvre des perspectives pour augmenter substantiellement le nombre de particules. Les éditeurs de LIGGGHTS proposent une version payante gérant plus finement les contacts liés.

Les pistes d'amélioration que nos simulations ont permis de proposer sont essentiellement liées à la préparation de la poudre et à la morphologie des agrégats. Nous avons vu dans la partie Simulation discrète de la compaction de nanosilices qu'un cyclage avant compaction permettait d'augmenter substantiellement les propriétés mécaniques à la compaction. Le cyclage tend à augmenter le nombre de contacts adhésifs entre agrégats par réarrangements successifs. Dans ce cas les réarrangements s'opèrent à porosité macroscopique constante. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques sans modifier ni l'agrégat ni la densité, il pourrait donc être intéressant de procéder, avant la compaction classique, à une compaction sous ultrason sur des silices réelles, afin de réaliser expérimentalement une procédure analogue au cyclage. D'autres méthodes peuvent être imaginées comme la charge et la décharge des silices. On peut imaginer aussi qu'agiter doucement les silices

avant compaction peut les rendre plus rigides.

Nous pouvons proposer une piste d'optimisation des silices nanostructurées, en considérant des agrégats de plus grand rayon de giration, tout en gardant les autres propriétés morphologiques inchangées. Ainsi, les propriétés mécaniques devraient être améliorées sans dégradation des propriétés thermiques. Cette piste d'optimisation est cohérente avec les conclusions de B. Benane [2] dans sa thèse expérimentale.

Afin de mieux tester l'influence de la dimension fractale des agrégats sur les propriétés mécaniques, il serait intéressant de générer un agrégat de même rayon de giration que la silice K200, de dimension fractale supérieure, mais avec le même nombre de particules, quitte à changer le rayon de particule. Couplé à l'effet de la dimension fractale à rayon de giration et rayon de particule constant, cela nous donnerait plus d'informations sur l'influence de la dimension fractale. Nous pourrions ainsi affiner le lien entre la propension des agrégats à réaliser des contacts et les propriétés mécaniques.

Pour améliorer la modélisation de la rupture, deux stratégies sont possibles, soit un modèle multiéchelle, soit considérer plusieurs agglomérats de manière explicite.

Afin de mieux simuler le tout début de la compaction dans le cas des simulations cyclées, nous pourrions laisser le système se mettre à l'équilibre avant de débuter la compaction.

Enfin, on peut aussi imaginer introduire une deuxième phase dans les simulations. Elle pourrait prendre la forme de fibre utilisée pour renforcer les propriétés mécaniques des silices. Les simulations serviraient dans ce cas à optimiser la fraction volumique et le rapport de forme des fibres.

# Bibliographie


[1] Michael F Ashby et RF Mehl Medalist. « The mechanical properties of cellular solids ». In : *Metallurgical Transactions A* 14.9 (1983), p. 1755–1769.

[2] B Benane. « Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV) ». Thèse de doct. INSA de Lyon, 2018.

[3] Mathias Bouquerel et al. « Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—a review ». In : *Energy and Buildings* 54 (2012), p. 320–336.

[4] David Jauffrès et al. « Simulation of the elastic properties of porous ceramics with realistic microstructure ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 20.4 (juin 2012), p. 045009. doi : 10.1088/0965-0393/20/4/045009.

[5] William Gonçalves et al. « Elasticity and strength of silica aerogels : a Molecular Dynamics study on large volumes ». In : *Acta Mat* (2017).

[6] E Guesnet et al. « A growth model for the generation of particle aggregates with tunable fractal dimension ». In : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 513 (2019), p. 63–73.

[7] Vinodh Vedachalam. « Discrete Element Modelling Of Granular Snow Particles Using LIGGGHTS ». Thèse de doct. Edinburgh Parallel Computing Centre The University of Edinburgh UK, août 2011.

# Résumé

Les silices nanostructurées sont des matériaux ultra-poreux (plus de 80 % de porosité) utilisés pour la confection de Panneaux Isolants sous Vides (PIV). Elles possèdent des propriétés thermiques exceptionnelles, mais de piètres propriétés mécaniques. L'enjeu de cette thèse est d'étudier ces matériaux aux échelles de la particule (quelques nm), de l'agrégat de particules (quelques dizaines de nm) et de l'agglomérat d'agrégats (quelques centaines de nm), afin de mieux comprendre les comportements mécanique et thermique à l'aide de simulations, et de proposer des pistes pour améliorer le compromis thermique / mécanique. La nature particulaire du matériau et son caractère multi-échelle justifient l'utilisation de méthodes de simulations discrètes (DEM : *Discrete Element Method)*.

Un modèle original permettant de générer des agrégats à morphologie contrôlée (dimension fractale, rayon de giration, porosité) est proposé. Le comportement à la compaction des agrégats est ensuite étudié par simulations DEM. Une approche par cyclage à faible densité a été développée pour obtenir des arrangements initiaux réalistes d'agrégats. La prépondérance des phénomènes adhésifs dans le système rend en effet celui-ci très sensible à l'arrangement initial. La réponse en traction des structures générées par compaction est également évaluée. L'influence de la morphologie des agrégats, de l'adhésion et du frottement ont été étudiées.

L'accent est mis sur la comparaison de deux types de silices (pyrogénées et précipitées) présentant des morphologies différentes et pour lesquelles des données expérimentales permettent une confrontation avec les simulations. Les simulations présentées permettent d'apporter des réponses sur l'origine des différences de comportement mécanique observées expérimentalement pour ces deux types de silice. Une modélisation de la conductivité thermique du matériau, avec une focalisation sur la conductivité solide, est également proposée.

# Abstract

Nanostructured silicas are ultra-porous materials (more than 80 % porosity) used to make Vacuum Insulation Panels (VIP). They have exceptional thermal properties, but poor mechanical properties. The goal of this thesis is to study these materials at the scale of the particle (a few nm), the aggregate of particles (a few tens of nm) and the agglomerate of aggregates (a few hundred nm), in order to better understand mechanical and thermal behaviour using simulations, and to propose ways to improve the thermal / mechanical compromise. The particulate nature of the material and its multi-scale nature justify the use of Discrete Element Methods (DEM).

An original model allowing to generate aggregates with controlled morphology (fractal dimension, radius of gyration, porosity) is proposed. The compaction behaviour of the aggregates is then studied by DEM. A low-density cycling approach has been developed to obtain realistic initial aggregate arrangements. The preponderance of adhesive phenomena in the system makes it very sensitive to the initial arrangement. The tensile response of structures generated by compaction is also evaluated. The influence of aggregate morphology, adhesion and friction were studied.

Emphasis is placed on the comparison of two types of silica (pyrogenic and precipitated) with different morphologies and for which experimental data allow a comparison with simulations. The simulations presented allow us to provide answers on the origin of the differences in mechanical behaviour observed experimentally for these two types of silica. A modeling of the thermal conductivity of the material, with a focus on solid conductivity, is also proposed.