



**HAL**  
open science

# Céramiques aux échelles de la microstructure et de l'architecture : frittage, propriétés en service et rupture

David Jauffrès

► **To cite this version:**

David Jauffrès. Céramiques aux échelles de la microstructure et de l'architecture : frittage, propriétés en service et rupture. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2022. tel-03788045

**HAL Id: tel-03788045**

**<https://hal.science/tel-03788045v1>**

Submitted on 26 Sep 2022

**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.

## MÉMOIRE

En vue d'obtenir l'HDR :

## HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique,  
Environnement, Énergétique, Procédés, Production

Arrêté ministériel : 23 novembre 1988

Présenté par **David JAUFFRES, MCF,**  
**SIMaP, Grenoble INP - UGA**

### **Céramiques aux échelles de la microstructure et de l'architecture : frittage, propriétés en service et rupture**

*Ceramics at the microstructure and architecture  
scales: sintering, properties in use, and failure*

Travaux soutenus publiquement le 21/09/2022,  
devant le jury composé de :

Jérôme FORTIN, PR, rapporteur, LTI, Université Picardie  
Jules Verne

Olivier GUILLON, PR, rapporteur, Forschungszentrum Jülich

Laurent ORGEAS, DR, rapporteur, 3SR, Université Grenoble Alpes,  
CNRS

Rafael ESTEVEZ, PR, examinateur, SIMaP, Université Grenoble Alpes

Helen REVERON, DR, examinatrice, MatéIS, INSA de Lyon, CNRS

Fabrice ROSSIGNOL, DR, examinateur, IRCER, Université de Limoges,  
CNRS



# Sommaire

<b>CV</b>	<b>4</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>11</b>
1.1 Contexte et problématiques . . . . .	11
1.2 Brève description et historique de la DEM et de l'imagerie 3D . . . . .	14
1.2.1 La méthode des éléments discrets (DEM) . . . . .	14
1.2.2 Tomographies aux rayons X et FIB-SEM . . . . .	16
<b>2 Frittage : tomographie X in-situ et modélisation discrète</b>	<b>18</b>
2.1 Tomographie X rapide, haute-résolution et in-situ en température : un premier pas vers le suivi in-situ 3D du frittage d'une céramique à l'échelle des particules . . . . .	18
2.2 Modélisation discrète du frittage : application à une architecture anisotrope	20
2.3 Modélisation discrète du frittage : grossissement de grains . . . . .	23
<b>3 Céramiques poreuses : amélioration du compromis performances fonctionnelles / tenue mécanique</b>	<b>28</b>
3.1 Modélisation discrète du comportement mécanique des céramiques partiellement frittées . . . . .	28
3.1.1 Comportement élastique : loi de contact de type <i>bond avec</i> et <i>sans interactions</i> . . . . .	28
3.1.2 Comportement à rupture d'un <i>bond</i> et ténacité . . . . .	32
3.1.3 Application : lois d'échelle et amélioration du comportement mécanique à porosité donnée . . . . .	37
3.2 Application aux céramiques poreuses hiérarchiques pour l'électrochimie . . . . .	40
3.2.1 Composites LSM-YSZ obtenus par freeze-casting: projet OPTIMA-SOFC . . . . .	42
3.2.1.1 Caractérisation morphologique 3D multi-échelles de la microstructure . . . . .	42
3.2.1.2 Comportement mécanique . . . . .	45
3.2.1.3 Propriétés fonctionnelles . . . . .	47
3.2.1.4 Conclusion et remarques finales sur le projet OPTIMA-SOFC . . . . .	51
3.2.2 Electrodes LSCF obtenues par Electro Spray Deposition . . . . .	52
3.3 Application aux silices nanostructurées pour la super isolation thermique .	56
<b>4 Rupture et endommagement dans les céramiques architecturées</b>	<b>63</b>
4.1 Approche DEM pour les milieux continus . . . . .	63

4.2	Application à la nacre d'Alumine . . . . .	66
4.2.1	Description de l'approche de modélisation . . . . .	67
4.2.2	Optimisation du compromis résistance-ténacité . . . . .	68
4.2.3	Influence de l'hétérogénéité de la microstructure . . . . .	71
4.2.4	Conclusion . . . . .	72
4.3	Application à l'isolation à pression atmosphérique : comportement méca- nique des grains d'aérogel et leur composites . . . . .	73
4.3.1	Propriétés mécaniques de grains millimétriques d'aérogel de silice .	73
4.3.2	Renforcement par l'ajout de fibres . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Synthèse et perspectives</b>	<b>82</b>
5.1	Synthèse . . . . .	82
5.2	Perspectives . . . . .	85
5.2.1	Modélisation discrète du frittage . . . . .	85
5.2.1.1	Confrontation expérimentale à l'échelle particulière ; vers un modèle plus réaliste . . . . .	85
5.2.1.2	Applications possibles du modèle discret du frittage . . . .	86
5.2.2	Céramiques poreuses fonctionnelles . . . . .	87
5.2.2.1	Lois d'échelle des céramiques poreuses : validation / confron- tation expérimentale ? . . . . .	87
5.2.2.2	Modélisation électrochimique . . . . .	88
5.2.3	Un outil pour étudier le comportement thermomécanique des ma- tériaux fragiles et quasi-fragiles . . . . .	89
5.2.3.1	DEM pour les milieux continus : vers une modélisation plus riche de la rupture . . . . .	89
5.2.3.2	Applications potentielles . . . . .	92
	<b>Remerciements</b>	<b>94</b>
	<b>Glossaire</b>	<b>95</b>
	<b>Acronymes</b>	<b>98</b>
	<b>Références</b>	<b>100</b>

# David Jauffrès

SIMaP / GPM2 1130 Rue de la Piscine, Batiment ECOMARCH, BP75 38402 St Martin d'Hères cedex  
04 76 82 64 26 — david.jauffres@grenoble-inp.fr

## Positions et activités de recherche

---

**Maitre de conférence section 60** **2014 - Présent**  
**Phelma/Grenoble INP — Laboratoire SIMaP**

- Modélisation par éléments discrets des céramiques : frittage et comportement mécanique.
- Propriétés mécaniques des silices nanostructurées (aérogel, silices précipitées et pyrogénées) et leurs composites.
- Céramiques bio-inspirées : modélisation par éléments discrets du comportement mécanique à rupture.
- Piles à combustible à oxydes solides : caractérisation 3D FIB-SEM des électrodes et modélisation électrochimique.
- Comportement thermomécanique des céramiques réfractaires.

**Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche** **2012 - 2013**  
**Phelma/Grenoble INP — Laboratoire SIMaP**

- Modélisation par éléments discrets des propriétés électrochimiques d'électrodes poreuses obtenues par freeze-casting.

**Chercheur postdoctoral** **2009 - 2012**  
**Laboratoire SIMaP**

- Modélisation par éléments discrets des propriétés mécaniques (rupture, élasticité) des céramiques poreuses.
- Films minces poreux : modélisation éléments finis (élasticité, permittivité diélectrique) et caractérisation mécanique en nanoindentation.

**Chercheur postdoctoral** **2008 - 2009**  
**University of Massachusetts Lowell**

- Caractérisation mécanique et simulation de la mise en forme de renforts tissés.

## Etudes et doctorat

---

**Doctorat en science des matériaux** **2004 - 2007**

INSA de Lyon — Laboratoire MATEIS

Polymères semi-cristallins élaborés par compaction grande vitesse : relations procédé-microstructure-propriétés mécaniques.

Thèse dirigé par O. Lame et G. Vigier.

**Ingénieur en Génie Mécanique Conception & DEA en Génie Mécanique** **1997 - 2003**

INSA de Lyon

## Activités et responsabilités en enseignement

---

- Co-responsable des équipements de caractérisation mécanique de la plateforme de TP de Phelma/Grenoble INP.
- Responsable du cycle de TP en science des matériaux 2A semestre 2 pour la filière Science et Ingénierie des Matériaux (SIM).
- Responsable de l'enseignement de méthodes numériques (cours + BE + projets) pour la filière Biomedical Engineering (BIOMED).
- Montage de 2 nouveaux TPs céramiques (frittage et choc thermique, 2019) / 2A SIM.
- Tutorat académique de stages en entreprise / 3A SIM.
- Méthodes Numériques (cours + BE + projets) / 2A BIOMED.
- Sélection des matériaux et procédés (BE + projets) / 3A SIM.
- Modélisation en science des matériaux (projets) / 3A SIM.
- Travaux pratiques en science des matériaux / 2A SIM.

## Autres activités

---

- Reviewer pour les journaux suivant : Engineering Fracture Mechanics, Journal of the American Ceramic Society, Materials&Design, Ceramics, Nanomaterials, Computational Particle Mechanics, Bioinspiration&Biomimetics, Journal of the European Ceramic Society, Acta Materialia.
- Expertise de projets de recherche : Israel Science Foundation, ANR.
- Projets de recherche financés : bourse de thèse Labex CEMAM, projet AGIR (Pole PEM UGA) OMicroN, ANR BICUIT, projet région AURA COMPASS, projet Carnot MIMOSA, International Training Network MATHGRAM (Union Européenne).
- Titulaire de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche pour la période 2018-2022.
- Intervenant pour la EPMA Powder Metallurgy summer school 2017.
- 2 conférences invités :  
Multiscale Materials Modeling (MMM) 2016, Dijon-France, oct. 2016.  
International Conference on Sintering 2017, San Diego CA - USA, nov. 2017.
- Co-auteur de 35 publications dans des revues internationales à comité de lecture.

# Encadrement

## Doctorant.e.s (thèses soutenues)

- O. Celikbilek 2013 - 2016  
Cathode optimization for Solide Oxyde Fuel Cells: experimental and numerical approaches.  
Taux d'encadrement : 25% sur les deux dernières années de thèse.  
Direction de thèse E. Djurado et C. Martin. Collaboration LEPMI, financement Labex CEMAM.  
Publications [11, 13, 14]
- E. Guesnet 2015 - 2018  
Mechanical behavior of nanostructured silica based insulation panels: discrete simulations.  
Taux d'encadrement 50%.  
Directeur de thèse : C. Martin. Financement Labex CEMAM & EDF.  
Publications [6, 7]
- K. Radi 2016 - 2019  
Bioinspired materials: Optimization of the mechanical behavior using Discrete Element Method.  
Taux d'encadrement 50%.  
Directeur de thèse : C. Martin. Financement ANR BICUIT & bourse AGIR du pole PEM.  
Publications [3-5, 8]
- N. Khamidy 2016 - 2020  
Microstructure et durabilité de nickélate de lanthane dopé au praséodyme pour cellules à oxydes solides.  
Taux d'encadrement 20%.  
Direction de thèse E. Djurado et J. Laurencin. Collaboration LEPMI, CEA, financement Institut Carnot Energies du futur (projet MIMOSA).
- G. Hamelin 2018 - 2021  
Super-isolants thermiques à base d'aérogels de silice : optimisation des propriétés mécaniques.  
Taux d'encadrement 40%.  
Directeurs de thèse C. Martin et S. Meille. Collaboration MATEIS, financement région AURA (projet COMPASS).  
Publication [1]

## Doctorant.e.s (thèses en cours)

- B. Paredes-Goyes 2019 -  
Analyse par la méthode des éléments discrets du frittage contraint.  
Taux d'encadrement 50%.  
Directeur de thèse : C. Martin. Financement EU (ITN MATHEGRAM).  
Publication [2]
- S. Panisset 2021 -  
Optimisation de bicouches électrode/électrolyte nano-architecturées de haute performance pour les batteries à oxyde solide.  
Taux d'encadrement 40%  
Directrice de thèse : M. Burriel. Collaboration LMGP, co-financement projet européen Harvestore et Labex CEMAM.

- A. Bigeard 2022 -

Etude de l'évolution des propriétés mécaniques et de la consolidation d'un réfractaire tempéré en service.

Taux d'encadrement 100% (agrément ponctuel pour diriger la thèse).

Thèse CIFRE avec Saint-Gobain SEFPRO.

## **Stagiaires master**

- S. Pascual-Cedeno 2015

Microstructure-Mechanical Property Relationships in Porous Ceramics : Experimental Approach.

Taux d'encadrement 100%.

- X. Antonio 2016

Experimental Study of Microstructural and Mechanical Characteristics of Porous Ceramics.

Taux d'encadrement 100%.

- O. Ozdemir 2017

In situ tomography: sintering of powders.

Taux d'encadrement 25%. Autres encadrants : L. Salvo, L. Olmos, D. Bouvard.

# Publications

1. Hamelin, G., Jauffres, D., Martin, C., Meille, S. & Foray, G. Mechanical properties of millimetric silica aerogel particles produced through evaporative drying: A coupled experimental and discrete element approach. *Journal of Non-Crystalline Solids* **560**, 120727. ISSN: 00223093. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309321000867> (2021).
2. Paredes-Goyes, B., Jauffres, D., Missiaen, J.-M. & Martin, C. L. Grain growth in sintering: A discrete element model on large packings. *Acta Materialia* **218**, 117182. ISSN: 13596454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117182> (2021).
3. Radi, K., Saad, H., Jauffres, D., Meille, S., Douillard, T., Deville, S. & Martin, C. L. Effect of microstructure heterogeneity on the damage resistance of nacre-like alumina: Insights from image-based discrete simulations. *Scripta Materialia* **191**, 210–214. ISSN: 13596462. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646220306333> (2021).
4. Radi, K., Jauffres, D., Deville, S. & Martin, C. L. Strength and toughness trade-off optimization of nacre-like ceramic composites. *Composites Part B* **183**, 107699. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107699> (2020).
5. Saad, H., Radi, K., Douillard, T., Jauffres, D., Martin, C. L., Meille, S. & Deville, S. A simple approach to bulk bioinspired tough ceramics. *Materialia* **12**, 100807. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589152920302234> (2020).
6. Guesnet, E., Bénane, B., Jauffrès, D., Martin, C. L., Baeza, G. P., Foray, G., Meille, S., OLAGNON, C. & Yrieix, B. Why fumed and precipitated silica have different mechanical behavior: Contribution of discrete element simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids* **524**, 119646. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119646> (2019).
7. Guesnet, E., Dendievel, R., Jauffrès, D., Martin, C. & Yrieix, B. A growth model for the generation of particle aggregates with tunable fractal dimension. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **513**, 63–73. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378437118309336> (2019).
8. Radi, K., Jauffrès, D., Deville, S. & Martin, C. L. Elasticity and fracture of brick and mortar materials using discrete element simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **126**, 101–116. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.02.009> (2019).
9. Jauffrès, D., Martin, C. L. & Bordia, R. K. Design of strain tolerant porous microstructures – A case for controlled imperfection. *Acta Materialia* **148**, 193–201. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645417310510> (2018).
10. Lichtner, A., Roussel, D., Röhrens, D., Jauffres, D., Villanova, J., Martin, C. L. & Bordia, R. K. Anisotropic sintering behavior of freeze-cast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations. *Acta Materialia* **155**, 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.06.001> (2018).
11. Çelikbilek, O., Siebert, E., Jauffrès, D., Martin, C. L. & Djurado, E. Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of LSCF/GDC composite films as efficient cathode for SOFC. *Electrochimica Acta* **246**, 1248–1258. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617313087> (2017).
12. Villanova, J., Daudin, R., Lhuissier, P., Jauffrès, D., Lou, S., Martin, C. L., Labouré, S., Tucoulou, R., Martínez-Criado, G. & Salvo, L. Fast in situ 3D nanoimaging: a new tool for dynamic characterization in materials science. *Materials Today* **20**, 354–359. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702117301025> (2017).
13. Celikbilek, O., Jauffres, D., Dessemond, L., Burriel, M., Martin, C. L. & Djurado, E. A Coupled Experimental/Numerical Approach for Tuning High-Performing SOFC-Cathode. *ECS Transactions* **72**, 81–92. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/07207.0081ecst> (2016).
14. Çelikbilek, O., Jauffrès, D., Siebert, E., Dessemond, L., Burriel, M., Martin, C. L. & Djurado, E. Rational Design of Hierarchically Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **333**, 72–82. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775316313556> (2016).
15. Kumar, R., Rommel, S., Jauffrès, D., Lhuissier, P. & Martin, C. L. Effect of packing characteristics on the discrete element simulation of elasticity and buckling. *International Journal of Mechanical*

- Sciences* **110**, 14–21. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020740316000680> (2016).
16. Lichtner, A., Roussel, D., Jauffrès, D., Martin, C. L. & Bordia, R. K. Effect of Macropore Anisotropy on the Mechanical Response of Hierarchically Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 979–987. <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.14004> (2016).
  17. Martin, C. L., Yan, Z., Jauffrès, D., Bouvard, D. & Bordia, R. K. Sintered ceramics with controlled microstructures: numerical investigations with the Discrete Element Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **124**, 340–345. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/124/4/124\\_15269/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/124/4/124_15269/_article/-char/ja/) (2016).
  18. Roussel, D., Lichtner, A., Jauffrès, D., Villanova, J., Bordia, R. K. & Martin, C. L. Strength of hierarchically porous ceramics: Discrete simulations on X-ray nanotomography images. *Scripta Materialia* **113**, 250–253. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646215300555> (2016).
  19. Lichtner, A., Jauffrès, D., Roussel, D., Charlot, F., Martin, C. & Bordia, R. Dispersion, connectivity and tortuosity of hierarchical porosity composite SOFC cathodes prepared by freeze-casting. *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 585–595. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221914005226> (2015).
  20. Roussel, D., Lichtner, A., Jauffrès, D., Bordia, R. K. & Martin, C. L. Effective transport properties of 3D multi-component microstructures with interface resistance. *Computational Materials Science* **96**, 277–283. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025614006521> (2015).
  21. Villanova, J., Cloetens, P., Suhonen, H., Laurencin, J., Usseglio-Viretta, F., Lay, E., Delette, G., Bleuet, P., Jauffrès, D., Roussel, D., Lichtner, A. Z. & Martin, C. L. Multi-scale 3D imaging of absorbing porous materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science* **49**, 5626–5634. <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8275-3> (2014).
  22. Fetfatsidis, K. A., Gamache, L. M., Gorczyca, J. L., Sherwood, J. A., Jauffrès, D. & Chen, J. Design of an apparatus for measuring tool/fabric and fabric/fabric friction of woven-fabric composites during the thermostamping process. *International Journal of Material Forming* **6**, 1–11. <http://link.springer.com/10.1007/s12289-011-1058-3> (2013).
  23. Jauffrès, D., Liu, X. & Martin, C. L. Tensile strength and toughness of partially sintered ceramics using discrete element simulations. *Engineering Fracture Mechanics* **103**, 132–140. ISSN: 00137944. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013794412004018> (Oct. 2013).
  24. Lichtner, A. Z., Jauffrès, D., Martin, C. L. & Bordia, R. K. Processing of hierarchical and anisotropic porosity LSM-YSZ composites. *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 2745–2753. <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12478> (2013).
  25. Jauffrès, D., Martin, C. L., Lichtner, A. & Bordia, R. K. Simulation of the toughness of partially sintered ceramics with realistic microstructures. *Acta Materialia* **60**, 4685–4694. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412003345> (2012).
  26. Jauffrès, D., Martin, C. L., Lichtner, A. & Bordia, R. K. Simulation of the elastic properties of porous ceramics with realistic microstructure. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **20**, 045009. <http://stacks.iop.org/0965-0393/20/i=4/a=045009> (2012).
  27. Fetfatsidis, K. A., Jauffrès, D., Sherwood, J. A. & Chen, J. Characterization of the tool/fabric and fabric/fabric friction for woven-fabric composites during the thermostamping process. *International Journal of Material Forming*. <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s12289-011-1072-5> (2011).
  28. Jauffrès, D., Dendievel, R. & Verdier, M. Architectural optimization of Porous Ultra Low K dielectric material via Finite Element simulations. *Thin solid films* **520**, 430–436. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011015896> (2011).
  29. Jauffrès, D., Yacou, C., Verdier, M., Dendievel, R. & Ayrat, A. Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and Finite Element modeling. *Microporous and Mesoporous Materials* **140**, 120–129. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181110002817> (2011).
  30. Jauffrès, D., Sherwood, J., Morris, C. & Chen, J. Discrete mesoscopic modeling for the simulation of woven-fabric reinforcement forming. *International Journal of Material Forming* **3**, 1205–1216. <http://dx.doi.org/10.1007/s12289-009-0646-y> (2010).

31. Jauffrès, D., Lame, O., Vigier, G., Doré, F. & Douillard, T. Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders. *Acta Materialia* **57**, 2550–2559. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645409000913> (2009).
32. Jauffrès, D., Lame, O. & Vigier, G. Yield, creep, and wear properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. *Journal of Applied Polymer Science* **110**, 2579–2585. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.28697/full> (2008).
33. Jauffrès, D., Lame, O., Vigier, G. & Doré, F. How Nascent Structure of Semicrystalline Polymer Powders Enhances Bulk Mechanical Properties. *Macromolecules* **41**, 9793–9801. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma801133v> (2008).
34. Jauffrès, D., Lame, O. & Vigier, G. Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction. *Journal of Applied Polymer Science* **106**, 488–497. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26231/full> (2007).
35. Jauffrès, D., Lame, O., Vigier, G. & Doré, F. Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. *Polymer* **48**, 6374–6383. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610700763X> (2007).

# 1 Introduction

## 1.1 Contexte et problématiques

Les matériaux céramiques ont, grâce à leurs propriétés physiques spécifiques (électrochimiques, électriques, piézoélectriques, thermiques, optiques etc.), une place importante dans de multiples applications fonctionnelles. Malgré un risque de rupture catastrophique inhérent au type de liaisons chimiques- les céramiques, de par leur rigidité et dureté élevée, leur capacité à être utilisées à très haute température ou dans un environnement chimique agressif, sont également utilisées pour des applications mécaniques (réfractaires, biocéramiques, revêtements etc.). La définition au sens large d'une céramique est un matériau inorganique et non-métallique, ce qui englobe à la fois les oxydes, les non-oxydes (carbures, borures etc.), les verres et les composites de ces matériaux. On parlera de matériau architecturé lorsque deux phases (l'une de ces phases pouvant être de la porosité) sont arrangées dans l'espace à une échelle intermédiaire entre celle de la microstructure (organisation cristalline et grains) et celle de la structure, avec pour objectif d'atteindre des propriétés spécifiques nouvelles [1, 2]. Un aspect de commensurabilité (proximité) des échelles va souvent de pair avec cette définition, ce qui requiert des traitements spécifiques, notamment si les approches d'homogénéisation ne sont pas applicables<sup>1</sup>. Les céramiques architecturées traitées dans ce manuscrit sont soit des céramiques poreuses hiérarchiques soit des céramiques denses multi-phasées/composites. La méthode de mise en œuvre la plus courante des céramiques est basée sur l'utilisation de poudres et comprend deux étapes principales : la mise en forme (compaction, coulage en barbotine, Ceramic Injection Molding, binder jetting, robocasting...) suivie d'une étape de consolidation à haute température, le frittage.

Dans l'ingénierie des matériaux céramiques il existe en particulier trois problématiques importantes et récurrentes qui seront abordées dans ce mémoire et qui concernent chronologiquement le frittage, les propriétés d'usage et la ruine du matériau :

— *Maîtrise de l'étape de frittage.*

La maîtrise de l'étape de frittage est cruciale car c'est cette étape qui va déterminer les dimensions finales de la pièce, sa microstructure et son homogénéité, ainsi que la présence de défauts. Le sujet est éminemment vaste et complexe et le lecteur pourra se référer en particulier à la récente synthèse de R. Bordia, S.-J. Kang et E. Olevsky [3] ou aux ouvrages de références du domaine [4, 5]. En ce qui concerne les aspects de modélisation, plusieurs approches existent en fonction de l'échelle considérée. Alors que des approches continues et phénoménologiques de type Eléments Finis (EF) sont utilisées pour prédire les dimensions finales et hétérogénéités de densité, des approches mésoscopiques, à l'échelle des particules et des grains, permettent de mieux comprendre et prédire le développement

---

1. Voir par exemple la section 3.2.2 où une approche de modélisation 3D a été développée car le modèle 1D homogénéisé classique n'était pas applicable du fait du caractère architecturé du matériau.

de la microstructure et l'évolution des défauts (Kinetic Monte Carlo (KMC), Discrete Element Method (DEM), champ de phase). De par la complexité de la physique mise en jeu, de nombreuses améliorations sont possibles et souhaitables pour ces modèles. Pouvoir s'appuyer sur des observations expérimentales et confronter les modèles à celles-ci sera probablement une étape importante pour le développement des modèles mésoscopiques. Actuellement, assez peu de données quantitatives existent à l'échelle des particules et le développement de la nanotomographie in-situ à haute température pourra, on l'espère, en apporter (section 2.1). Un problème délicat pour la modélisation est notamment celui du frittage des structures hétérogènes. L'application du modèle de DEM (développé au laboratoire SIMaP) au frittage d'une structure poreuse hiérarchique et orientée, ainsi que la comparaison avec des données expérimentales de dilatométrie optique, est présentée en section 2.2. Une étape importante a été franchie récemment dans ce type d'approche avec le développement par B. Paredes-Goyes d'un modèle DEM rendant compte du phénomène de grossissement de grains, décrit en section 2.3.

— *Optimisation du compromis propriétés mécaniques / propriétés fonctionnelles pour les céramiques poreuses.*

Une céramique poreuse assure généralement un rôle fonctionnel voire multifonctionnel (e.g. perméabilité aux fluides et accueil de cellules pour un substitut osseux, perméabilité aux gaz et surface active pour une électrode de pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC))). Dans ce contexte, les propriétés mécaniques sont souvent vues comme secondaires et peu étudiées. Pourtant, pour la grande majorité des applications, un minimum de tenue mécanique est requis ce qui limite de fait le volume de porosité dans le matériau et donc sa performance fonctionnelle (généralement directement liée à la quantité et caractéristiques de la porosité). Une optimisation de l'arrangement de la porosité pour maximiser les propriétés mécaniques autoriserait, à propriétés mécaniques équivalentes, une porosité plus importante et donc *in fine* pourrait permettre un gain en termes de performances fonctionnelles. C'est cet objectif qui a été poursuivi dans des travaux (démarrés en 2010) de modélisation DEM des propriétés mécaniques des céramiques poreuses (section 3.1). Le focus sur les propriétés mécaniques ne doit bien-sûr pas être décorrélé d'une investigation des propriétés fonctionnelles car rien ne garantit, à porosité constante, qu'une optimisation de la microstructure pour la mécanique n'ait pas de conséquences néfastes sur les propriétés fonctionnelles. Dans le cadre du projet international ANR OPTIMA-SOFC (coordinateurs R. Bordia et C. Martin) nous avons, avec les doctorants A. Lichtner et D. Roussel, élaboré des électrodes poreuses pour SOFC et caractérisé par des méthodes 3D leur structure à plusieurs échelles (section 3.2.1.1). Les propriétés mécaniques ont également été étudiées expérimentalement et par modélisation (section 3.2.1.2). Plusieurs approches de modélisation, utilisant les images 3D de la microstructure et de l'architecture du matériau, ont été développées pour prédire les propriétés fonctionnelles et mieux comprendre les relations entre la structure du matériau

et celles-ci (section 3.2.1.3). Les produits de super-isolation thermique (c'est à dire avec une conductivité thermique inférieure à l'air sec, stagnant et à pression atmosphérique) sont également un exemple d'application où une densité minimale est requise pour permettre la manipulation et la pose. L'amélioration des propriétés mécaniques pourrait ici à la fois permettre un gain en performance thermique mais aussi de coût (lié une utilisation moindre de matière). L'application directe du modèle développé dans la section 3.1 a permis dans le cadre de la thèse de E. Guesnet de mieux comprendre les différences de comportement mécanique entre deux familles de silices nanostructurées envisagées comme matériaux de cœur de Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV) (section 3.3).

— *Comment améliorer le comportement à rupture catastrophique des céramiques ?*

Le développement d'un matériau résistant, rigide et tenace pouvant être utilisé dans des environnements sévères et/ou à des températures élevées (i.e. inaccessibles aux alliages métalliques) présente un très fort intérêt industriel et un challenge scientifique important car ces propriétés sont généralement considérées comme mutuellement exclusives [6]. Les céramiques conventionnelles présentent par exemple une résistance et une rigidité élevée, mais une très faible ténacité. Le développement d'approches et de stratégies visant à améliorer la ténacité des céramiques tend à répondre à ce challenge. Une première étape a été franchie avec des composites céramique/métal ou céramique/polymère bioinspirés de la nacre mais ceux-ci demeurent inutilisables à très haute température [7-9]. D'autre part les matériaux Composites à Matrices Céramiques (CMC), i.e. renforts fibres/tissés céramiques + matrice céramique, ont résolu en partie seulement cette complexe équation. En effet, même si leur ténacité est largement supérieure à celle des céramiques conventionnelles, la présence d'une importante porosité les rend moins rigides et résistants que celles-ci [10]. F. Bouville, en proposant une nacre d'alumine résistante, rigide et (relative-ment) tenace [11] a posé une preuve de concept importante : l'amélioration de la ténacité, en particulier par des mécanismes de renforcement extrinsèque (i.e. liés à la propagation de la fissure, comme par exemple son pontage par des fibres ou des plaquettes), ne nécessite pas forcément l'introduction d'une phase ductile (i.e. métallique ou polymère). Ce résultat a été confirmé par d'autres études sur des nacres d'alumines élaborées par des voies sensiblement différentes [12, 13]. Pour améliorer ce type de matériau, les liens entre la microstructure et les mécanismes de renforcement, ainsi que leur mode d'action précis, doivent être mieux appréhendés. Un modèle mécanique pertinent pour étudier ces aspects devra pouvoir gérer des modifications topologiques complexes (fissuration multiple, interactions entre bords opposés d'une fissure, endommagement diffus etc.). Les approches continues de type EF, même si elles peuvent être enrichies (eXtended Finite Element Method) ou utiliser des éléments de type cohésifs (Cohesive Zone Modeling), trouvent leurs limites pour ce type d'exercice. La DEM peut, quant à elle, prendre en compte de manière naturelle les modifications topologiques complexes : rupture de contacts, reformation de contacts, frottements de contact cassés. Avant de s'intéresser à la modélisation de la nacre

d'alumine (thèse de K. Radi, section 4.2), un travail fondamental sur l'utilisation de la DEM pour modéliser l'élasticité et la rupture d'un milieu continu est présenté (section 4.1). Enfin, cette approche de DEM a également été appliquée à l'étude de composites liantés et fibrés à base d'aérogel de silice granulaire (thèse de G. Hamelin, section 4.3).

## 1.2 Brève description et historique de la DEM et de l'imagerie 3D

On va s'intéresser dans ce manuscrit aux trois problématiques évoquées ci-dessus en tentant d'apporter des contributions basées notamment sur deux outils que sont la DEM et l'imagerie 3D. Il convient donc de décrire ici succinctement ces techniques.

### 1.2.1 La méthode des éléments discrets (DEM)

La DEM (pour Discrete Element Method) est un outil de simulation naturel pour les céramiques, en particulier poreuses, qui présentent au cours de leur vie (mise en œuvre, utilisation, ruine) un caractère granulaire. La DEM a été proposée en 1979 par Cundall and Strack (à l'origine nommée "Distinct Element Method", les deux appellations co-existent actuellement) pour modéliser les milieux granulaires en géomécanique [14]. Le milieu granulaire est représenté par un assemblage de disques (en 2D) ou de sphères (en 3D) indéformables mais qui peuvent s'interpénétrer (les éléments discrets). Au niveau de chaque contact entre éléments discrets, les forces normales et tangentes sont données par une loi de contact (e.g. la loi de Hertz) puis sommées pour chaque particule. La présence d'efforts tangents peut induire des moments sur les particules. La seconde loi de Newton permet de déduire les accélérations en translation et rotation de chaque particule qui sont ensuite intégrées selon un schéma explicite pour mettre à jour leur position. L'algorithme de base pour un pas de temps est donc le suivant :

- Recherche des contacts
- Calcul des forces de contact à partir des indentations
- Calcul de la force résultante sur chaque élément et application de la seconde loi de Newton
- Intégration et nouvelles positions des éléments discrets

Pour que l'équilibre mécanique recherché soit atteint, il est nécessaire d'introduire de l'amortissement dans le système, sous forme par exemple de forces visqueuses. La nature explicite de l'intégration impose un pas de temps très petit pour assurer la stabilité numérique. Pour obtenir un temps de calcul raisonnable, il est nécessaire de modifier la masse des particules et la vitesse de sollicitation en s'assurant de la quasi-staticité des simulations, c'est à dire que les forces d'inertie sont négligeables devant les forces de contact, ou

bien en termes d'énergies que l'énergie cinétique est négligeable devant l'énergie développée par les forces de contact. Il en résulte que le résultat de la simulation est indépendant de la vitesse de sollicitation.

Par la suite, la DEM a été utilisée en science des matériaux pour modéliser la compaction de poudres élastiques (i.e. céramiques) [15, 16] et élasto-plastiques (i.e. métalliques) [17, 18], et le frittage [19, 20] (figure 1).

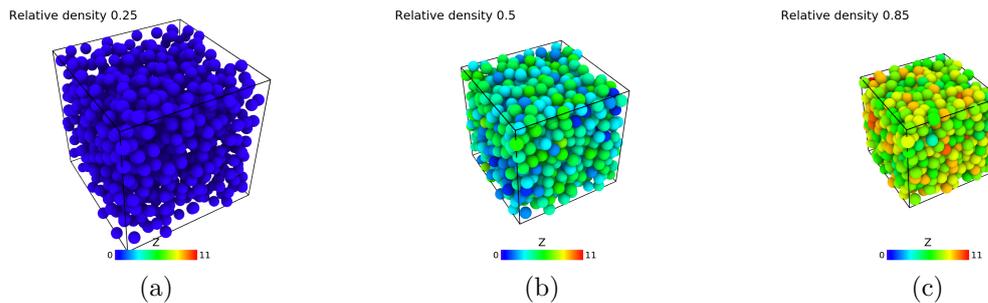


FIGURE 1 – Exemple de simulation DEM montrant l'évolution du nombre de coordination  $Z$ . (a) Gaz initial de particules obtenu par addition aléatoire séquentielle (RSA pour Random Sequential Addition). (b) Empilement après compaction isostatique à une densité de 0.5 (c) Microstructure finale après frittage partiel à une densité de 0.85.

On doit une contribution importante à D. Potyondy qui a introduit le concept de contact lié ou *bond*, c'est à dire d'une loi de contact avec une résistance en traction et des moments résistants permettant de modéliser un lien solide pouvant se rompre entre deux particules [21]. On distinguera l'approche originale de Potyondy (BPM pour Bonded-Particle Model) qui superpose l'interaction de type *bond* à une interaction particule-particule de type Hertz, à l'approche qui consiste à remplacer cette interaction (parfois désigné CBM pour Cohesive Beam Model). L'approche originale, dont l'objectif est de modéliser une phase liante (ciment) dans un assemblage de grains, est largement utilisée pour la modélisation des roches mais aussi parfois en science des matériaux (e.g. [22, 23]). Si les matériaux que l'on considère ne présentent pas de phase liante, mais des particules liées entre elles par frittage, on utilisera la deuxième approche (section 3.1, [24]). Si l'on veut calibrer un modèle DEM pour représenter un milieu continu, cette deuxième approche est aussi généralement privilégiée car elle présente l'avantage d'un nombre plus restreint de paramètres (section 4.1, [25, 26]).

Les nombreux aspects techniques de la DEM, relatifs par exemple aux méthodes d'intégration, à la détermination du pas de temps, au calcul des contraintes, à la recherche des contacts, à l'amortissement, à la parallélisation, etc., ne seront pas traités ici, le lecteur intéressé est renvoyé vers les nombreux ouvrages et articles sur le sujet (par exemple [14, 21, 27-30]). En particulier, les descriptions des algorithmes et procédures utilisés dans les travaux qui suivent se trouvent dans les documents suivants [17, 31, 32] (code interne dp3D développé au SIMaP/GPM2), [33, 34] (code open source LIGGGHTS utilisé pour

les travaux de la section 3.3).

### 1.2.2 Tomographies aux rayons X et FIB-SEM

En science des matériaux deux approches populaires de caractérisation tridimensionnelle sont :

- la tomographie aux rayons X, qui utilise une série de radiographies X prises selon différents angles de vue (projections) pour reconstruire une image 3D (figure 2) ;
- la tomographie Focus Ion Beam (FIB)-Scanning Electron Microscope (SEM) qui utilise des images de microscopie électronique obtenues durant l’ablation séquentielle de matière par un faisceau d’ions (figure 3).

Le terme tomographie fait référence à la reconstruction d’une image tridimensionnelle d’un objet à partir de mesures effectuées depuis l’extérieur de cet objet. Même si le terme tomographie FIB-SEM est largement utilisé dans la littérature, l’imagerie 3D FIB-SEM n’est pas à strictement parler une technique de tomographie [35]. La tomographie X se distingue de la tomographie FIB-SEM principalement par son caractère non-destructif qui a permis ces dernières années un essor important de l’imagerie in-situ au cours d’un traitement thermique ou d’un essai mécanique [36]. L’apparente simplicité du principe de la tomographie X masque une grande diversité d’approches utilisant des sources (laboratoire, synchrotron) et modes d’imagerie variés (absorption, contraste de phase, holotomographie, ptychographie...) [36-39].

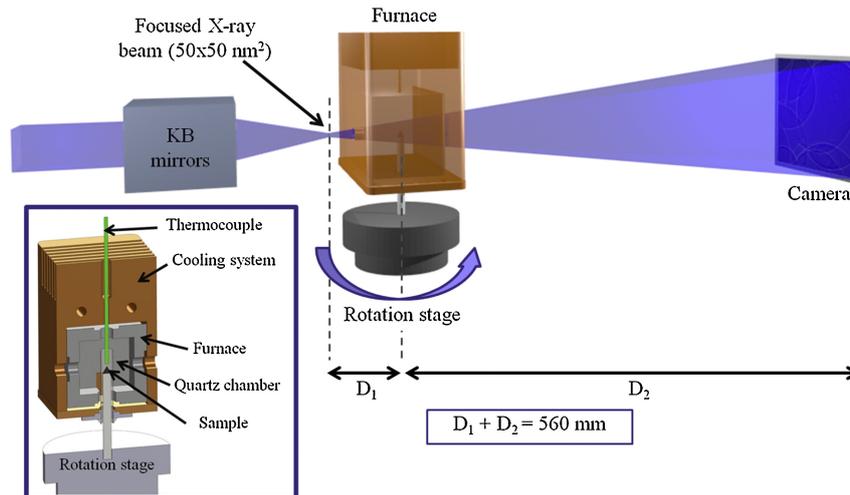


FIGURE 2 – Dispositif de nano-holotomographie in-situ en température sur la ligne ID16B de l’European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [40].

On retiendra que l’utilisation d’une source synchrotron (flux important, faisceau parallèle et monochromatique) permet un gain en résolution (taille de voxels jusqu’à 20 nm [41]) et de temps de scan, une image quantitative de la densité locale et l’absence de certains artéfacts comme le beam hardening. La tomographie FIB-SEM, malgré son

caractère destructif, tire parti de l'imagerie électronique qui permet d'obtenir des résolutions spatiales de 10nm voir moins. Les temps nécessaires à l'ablation de matière sont relativement longs et l'obtention d'une image 3D nécessite typiquement une nuit ajoutée à une ou deux heures de préparation. Pour cette raison le champ de vue est généralement limité, particulièrement dans la direction d'ablation. Il est assez courant pour augmenter le champ de vue / diminuer le temps de scan de choisir un intervalle d'ablation plus grand que la taille de pixel de l'image 2D, ce qui génère des voxels rectangulaires [35]. L'utilisation d'autres modes d'ablations plus rapides sont cependant envisageables [42].

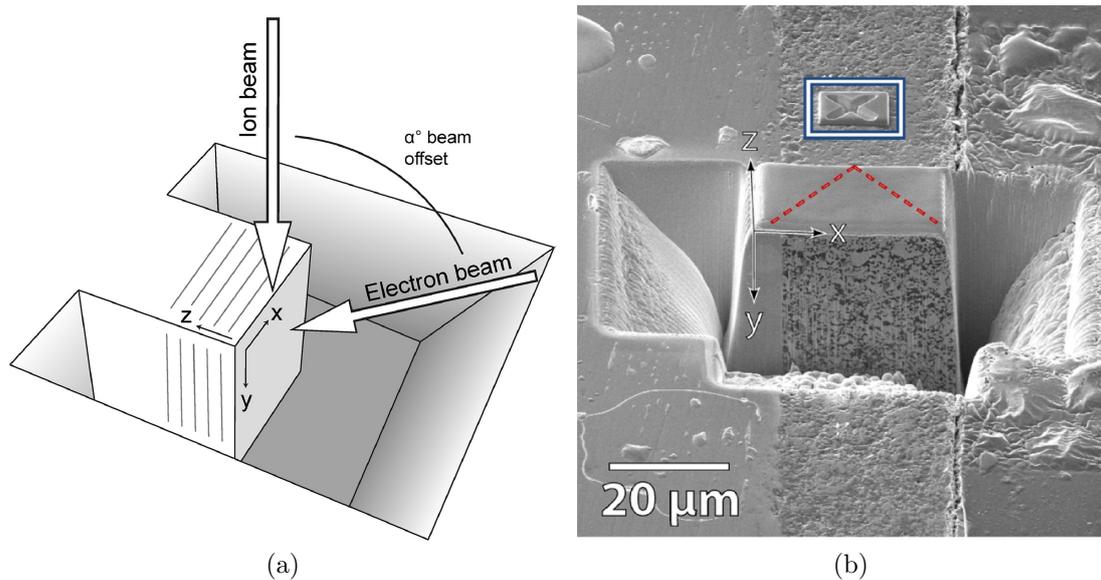


FIGURE 3 – (a) Schéma de principe de la tomographie FIB-SEM . (b) Échantillon prêt à être imagé. Illustrations tirées de [43].

Quel que soit la technique utilisée, une image 3D en niveau de gris est obtenue et son analyse quantitative nécessite de segmenter cette image, c'est à dire d'attribuer à chaque phase ou objet un niveau de gris pour les identifier de manière unique. Avant l'étape de segmentation, des traitements spécifiques à chacune des techniques sont nécessaires (débruitage et traitement des rings en tomographie X, registration et traitement des effets d'ombrage en tomographie FIB-SEM [43]). Ensuite, les mêmes techniques de segmentation et d'analyse d'image peuvent être utilisées. Il est possible de quantifier de nombreuses caractéristiques de la microstructure [35, 44] et également d'effectuer des calculs physiques, soit directement sur la grille de voxels (Fast Fourier Transform (FFT) [45, 46]), soit en maillant l'image 3D (EF [47, 48]). On verra par la suite que la DEM peut également être utilisée (section 3.2.1).

## 2 Frittage : tomographie X in-situ et modélisation discrète

### 2.1 Tomographie X rapide, haute-résolution et in-situ en température : un premier pas vers le suivi in-situ 3D du frittage d'une céramique à l'échelle des particules

En tomographie X in-situ le compromis temps de scan / résolution (figure 4) a limité jusqu'à présent l'étude du frittage à des tailles de voxel de 1.4 à 5  $\mu\text{m}$ . Les phénomènes de réarrangement, l'évolution des tailles de cous, du nombre de coordination et de la porosité ont pu être étudiés sur des poudres métalliques [49, 50] ou de verre sodo-calcique [51, 52].

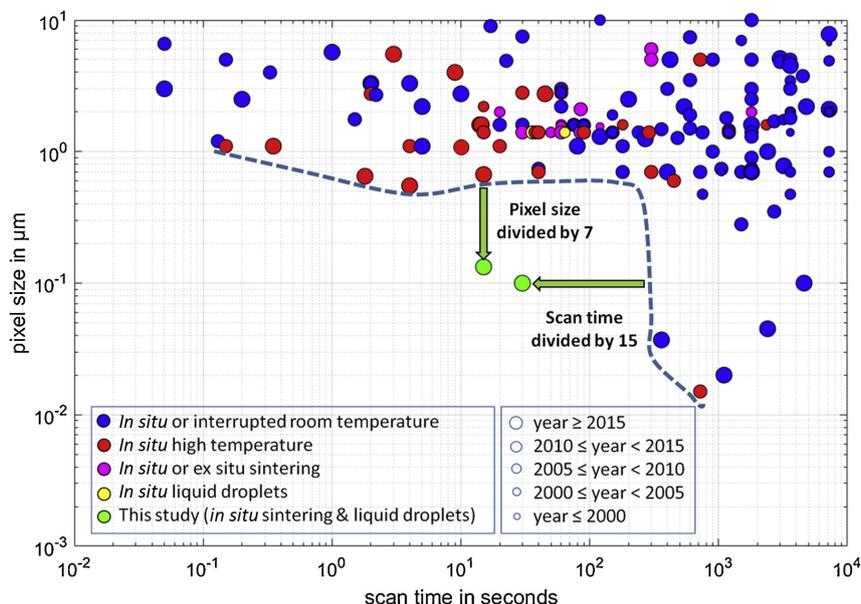


FIGURE 4 – Illustration des récents progrès en matière de combinaison taille de pixel / temps de scan réalisés sur la ligne ID16B de l'ESRF [40].

Sur la ligne ID16B de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) un gain significatif en résolution (taille de voxel 100 nm) a été obtenu tout en maintenant un temps scan (33s) compatible avec l'in-situ. Ces progrès ont pu être réalisés grâce notamment à un set-up permettant une très bonne stabilité thermique (micro-four avec système de refroidissement), aux progrès des caméras en matière de fréquence d'acquisition, et à une approche d'holotomographie optimisée pour le temps de scan utilisant une seule distance [40]. Cela a permis de s'intéresser à l'évolution de la taille des cous de frittage de particules de verre sodo-calcique dès les premiers instants du frittage et également de mesurer la courbure locale au niveau d'un cou (figure 5).

Les données récoltées montrent que sur un empilement 3D aléatoire l'évolution de la taille de cou diffère d'un modèle de frittage visqueux à 2 sphères [53]. L'influence des contacts voisins sur la vitesse de croissance des cous est clairement visible pour le

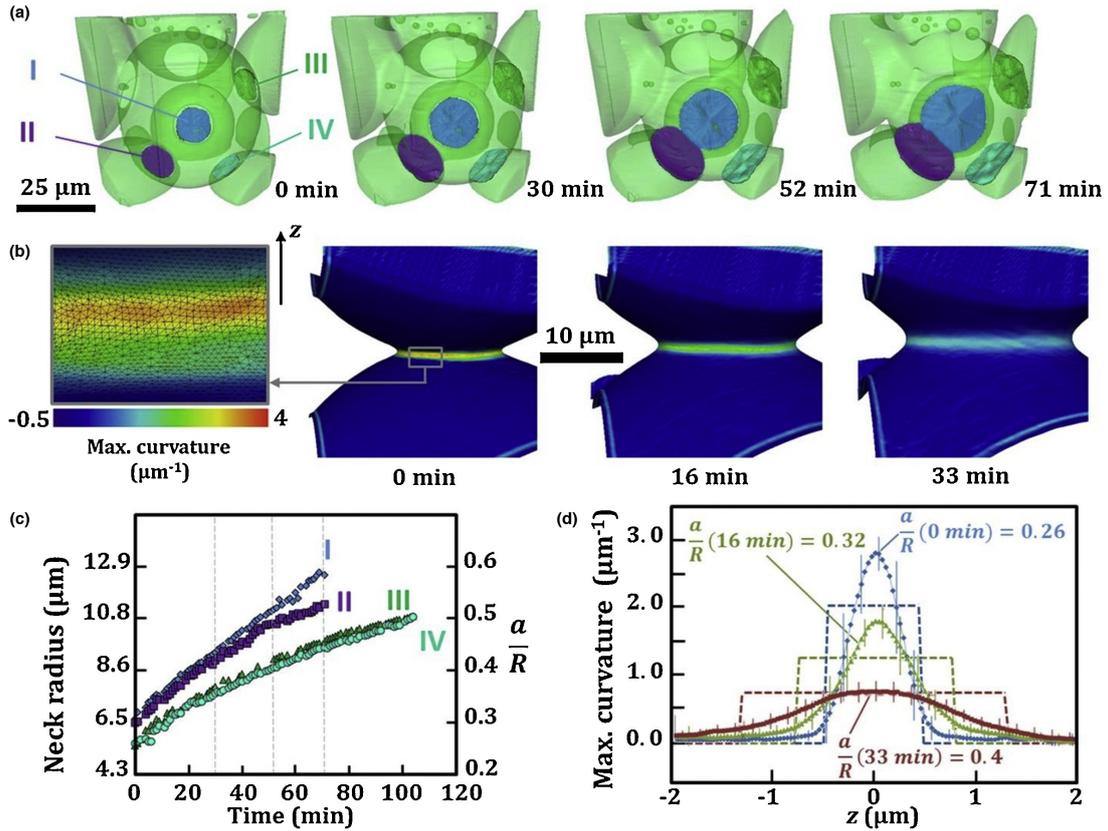


FIGURE 5 – Suivi in-situ en tomographie X à 700°C du frittage de particules de verre. Coordination et taille des cous (a,c). Evolution de la courbure locale au niveau d'un cou, comparaison au modèle de Coble (lignes pointillés)(b,d) [40].

cou II qui voit sa croissance ralentie à  $t = 52\text{min}$  lorsque les cous II & I coalescent (figure 5). Les mesures de courbure locale révèlent que celle-ci est plus prononcée dans le plan du contact et décroît de manière continue lorsqu'on s'en éloigne. L'hypothèse d'une courbure constante au niveau du cou, proposée par Coble [54] et souvent utilisée pour la construction de modèles [4], semble donc, dans le cas du frittage du verre, invalide. La mise en forme d'un verre par frittage présentant peu d'intérêt applicatif et les mécanismes étant de nature différente de ceux mis en jeu lors du frittage d'une céramique technique, ce travail présente essentiellement le mérite de démontrer la faisabilité de ce type de mesures et de développer les outils nécessaires. L'extension de ce type d'approche à une céramique technique de type oxyde semble désormais accessible avec des résolutions compatibles avec des particules de quelques microns. Les températures nécessaires au frittage d'un oxyde restent cependant bien supérieures à celles utilisées pour les verres, ce qui constitue un challenge supplémentaire. C'est l'objectif qui est actuellement poursuivi au SIMaP dans la thèse de A. Venkatesh encadré par D. Bouvard et P. Lhuissier.

## 2.2 Modélisation discrète du frittage : application à une architecture anisotrope

Le modèle DEM de frittage développé au SIMaP dans les années 2000 [20, 55, 56] a été appliqué à une architecture obtenue par freeze-casting et comparé à des mesures en dilatométrie optique dans le cadre du projet OPTIMA-SOFC (travail en collaboration avec les doctorants A. Lichtner et D. Roussel) [57]. Le procédé de freeze-casting permet d'obtenir, grâce à la congélation directionnelle d'une barbotine, une pièce à vert possédant des macropores orientés à l'échelle de quelques microns à quelques dizaines de microns [58, 59] (figure 6). Dans ce travail, grâce à l'efficacité numérique de la DEM, deux échelles ont pu être prises en compte : celle des particules et celle des macropores issus du freeze-casting.

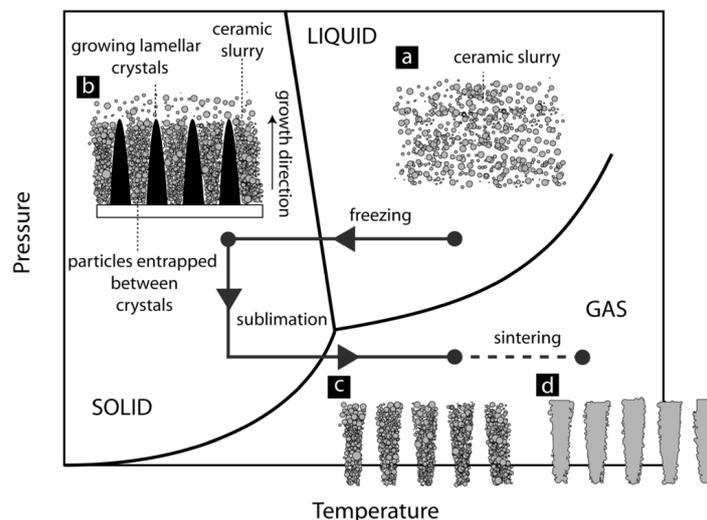


FIGURE 6 – Schéma de principe du freeze-casting [58].

La loi de contact utilisée pour modéliser le frittage est basée sur une expression de la vitesse de densification proposée par D. Bouvard et R. McMeeking sur la base de calculs numériques en différences finies à l'échelle de deux particules de taille identique [60]. Le mécanisme de frittage considéré est celui d'une diffusion au joint de grain couplée avec une diffusion en surface. L'expression de la force normale au contact  $N_s$  est la suivante :

$$N_s = \frac{\pi a_s^4}{2\beta\Delta_b} \frac{dh}{dt} - \frac{\alpha}{\beta} \pi R \gamma_s \quad (1)$$

avec

$$\Delta_b = \frac{\Omega}{k_B T} \delta_b D_b \quad (2)$$

Dans l'expression de  $N_s$ , le premier terme est une force qui dépend de la vitesse de rapprochement des particules  $\frac{dh}{dt}$  ( $h$  est l'indentation), de la taille du contact  $a_s$  et de la

diffusion au joint de grain gouvernée par le paramètre  $\Delta_b$ .  $\Omega$  est le volume atomique,  $T$  la température,  $\delta_b$  l'épaisseur du joint de grain et  $k_B$  la constante de Boltzmann.  $D_b$  est le coefficient de diffusion au joint de grain qui suit une loi d'Arrhénius  $D_b = D_{0b} \exp(\frac{-Q_b}{R_{gp}T})$  où  $Q_b$  est l'énergie d'activation,  $D_{0b}$  le facteur pré-exponentiel et  $R_{gp}$  la constante des gaz parfaits.  $\alpha = \frac{9}{2}$  et  $\beta = 4$  sont deux paramètres ajustés sur les résultats de D. Bouvard et R. McMeeking pour un ratio  $\frac{\delta_b D_b}{\delta_s D_s} = 2$  ( $D_s$  est le coefficient de diffusion surfacique et  $\delta_s$  l'épaisseur de la couche de diffusion).

Le deuxième terme de l'équation 1 est attractif (force de frittage) et dépend du rayon  $R$  et de l'énergie de surface  $\gamma_s$ . Ce terme est mis à zéro lorsque de la taille du contact  $a_s$  atteint la taille d'équilibre  $a_e = R \sin(\psi_e/2)$  où  $\psi_e$  est un paramètre matériau, l'angle dièdre d'équilibre, qui dépend des énergies interfaciales [5]. La taille du contact  $a_s$  est donnée par la relation géométrique proposée par Coble [54] qui assure la conservation du volume (figure 7) :

$$a_s^2 = 2Rh \quad (3)$$

L'ajout d'une force tangente visqueuse,

$$T_s = -\eta \frac{\pi a_s^2 R^2}{2\beta \Delta_b} \frac{du}{dt} \quad (4)$$

qui s'oppose à la composante tangentielle de la vitesse relative au contact  $\frac{du}{dt}$  a été utilisée ici avec une valeur relativement élevée du coefficient  $\eta$  de  $0.5^2$ . Cette force  $T_s$  entrave le réarrangement et, par conséquent, ralentit la cinétique du frittage et augmente la criticité d'un défaut ou d'un frittage contraint [55].

Les équations 1, 3 et 4 sont étendues à un empilement non monomodal (cas présent) en définissant pour deux particules de rayons  $R_1$  et  $R_2$  un rayon équivalent  $R^* = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$  et en remplaçant  $R$  par  $2R^*$ .

Un empilement bi-modal 40:60 %vol LSM:YSZ (Lanthanum Strontium Manganite : Yttria-Stabilized Zirconia) avec des diamètres de particules de 1  $\mu\text{m}$  (LSM) et 0.5  $\mu\text{m}$  (YSZ) a été compacté de manière isostatique jusqu'à une densité de 0.5. Pour des raisons de temps de calcul et dû au fait que le grossissement de grains n'est pas simulé ici, la taille des particules estimée après frittage a été utilisée (voir section 3.2.1.1). Ensuite, une image 3D segmentée de la structure freeze-castée obtenue par nanoholotomographie (voir section 3.2.1.1) a été utilisée pour créer les macropores orientés. La comparaison expérience-simulation du frittage n'a pas été envisagée de manière directe, c'est à dire à partir de données matériaux ( $\delta_b D_{0b}$ ,  $Q_b$ ,  $\Omega$ ,  $\gamma_s$ ,  $\psi_e$ ) indépendantes et en reproduisant le cycle de température du frittage, à cause de la difficulté à obtenir ces valeurs. Un frittage en utilisant un jeu de paramètres typique pour un oxyde [55] a été simulé jusqu'à ce que la densité des murs atteigne la valeur observée expérimentalement lors d'un frit-

---

2. Actuellement la valeur standard utilisée dans dp3D est 0.01

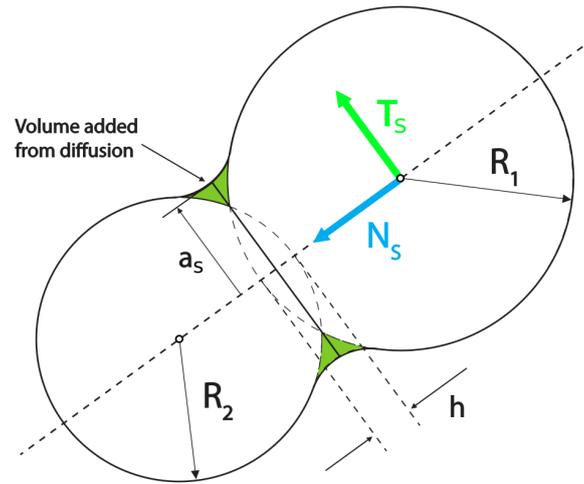


FIGURE 7 – Géométrie et paramètres d’un contact DEM pour le frittage. Illustration adaptée de [61] et [56].

tage à 1400°C (0.75). La comparaison avec les mesures de dilatométrie optique montre que la DEM sous-estime légèrement les retraits mais prédit correctement la différence de retrait radial-longitudinal [57]. Au-delà d’une comparaison quantitative délicate à obtenir en raisons des nombreuses hypothèses simplificatrices du modèle (notamment particules sphériques, absence de grossissement de grains, distribution de taille strictement bimodale, coefficients de diffusion au joint de grain YSZ-YSZ, LSM-LSM et LSM-YSZ identiques), la DEM s’est avérée un outil intéressant pour expliquer le frittage anisotrope de ces structures en donnant accès à des informations difficilement accessibles expérimentalement. Les simulations ont montré que le retrait plus faible dans la direction perpendiculaire aux murs (direction  $y$  sur la figure 8) avait pour origine un déficit de contacts orientés selon cette direction, lié aux surfaces des macropores orientés.

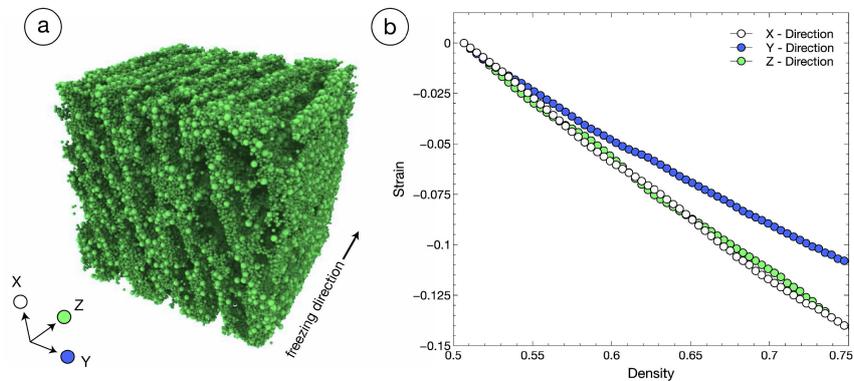


FIGURE 8 – Simulation DEM du frittage d’une microstructure obtenue par freeze-casting. (a) Microstructure initiale montrant la distribution bi-modale des particules et (b) retrait dans les 3 directions de l’espace en fonction de la densité [57].

## 2.3 Modélisation discrète du frittage : grossissement de grains

Un phénomène inévitable et avec des implications pratiques importantes, notamment en termes de propriétés mécaniques, n'est pas pris en compte dans le modèle DEM du frittage décrit dans la section précédente : le grossissement de grains. Une approche initiale de modélisation du grossissement de grains se trouve pourtant dans la première publication de C. Martin sur la modélisation du frittage par DEM [20]. Un transfert de matière au niveau de chaque contact, de la plus petite particule vers la plus grosse, est proposé. Le volume de matière transféré est lié arbitrairement au volume intersecté. Depuis ce travail et malgré un nombre important de travaux utilisant des approches de DEM pour simuler le frittage ([62-65] pour citer quelques références d'autres groupes), aucun modèle plus réaliste du grossissement de grains n'a été proposé et le modèle initial de [20] rarement repris. On notera cependant que dès 2007 A. Wonisch et al. [65] ont utilisé une modélisation indirecte du grossissement, en implémentant une vitesse de croissance de la taille moyenne des particules (auto-similarité de la distribution) dépendante de la mobilité de joint de grain, basé sur le modèle de Hillert [66]. Cela a motivé le travail que nous avons entrepris, dans le cadre de la thèse de B. Paredes-Goyes, de proposer un modèle construit sur une base plus physique que celui de 2006.

En préliminaire au travail sur le grossissement de grains, nous avons implémenté une meilleure prise en compte d'un ratio de taille important entre les particules. Alors que C. Martin [20] et A. Wonisch [65] ont étendu le cas monodisperse en utilisant le concept de rayon équivalent par analogie avec l'élasticité (voir 2.2), B. Paredes-Goyes a utilisé, pour le calcul de la force normale et la taille du contact, les équations proposées par Pan et al. [67] faisant intervenir explicitement le rayon de chaque particule (voir [68] pour une description complète). Cette dernière approche, basée directement sur des simulations en différences finies pour deux particules de tailles différentes, est plus rigoureuse. Les deux approches ne diffèrent pas notablement pour des ratios de taille  $\frac{r_l}{r_s} < 4$  et dans le cas de petits contacts (stade initial et intermédiaire du frittage) [55] mais la situation de contacts de grande taille et de grands ratios  $\frac{r_l}{r_s}$  est à prendre en compte pour la suite.

Concernant le grossissement de grains nous avons proposé une description physique inspiré des travaux de F. Lange [69] et des analyses en champ moyen du grossissement de grains [66, 70]. Un transfert de volume d'une petite particule vers une voisine plus grosse est possible par diffusion de surface et par migration du joint de grain (voir figure 9). Le transfert par diffusion de surface sera activé lorsque l'angle dièdre d'équilibre  $\psi_e$  est atteint [69] (une relation entre la taille de contact à l'équilibre  $a_e$  et  $\psi_e$  plus générale que celle décrite en 2.2 est utilisée ici, voir [68]). Quant au transfert par diffusion du joint de grain, il ne devra pas engendrer d'augmentation de taille de celui-ci (thermodynamiquement défavorable) et sera donc actif seulement si le rayon de contact est supérieur ou égal au rayon de la petite particule. Par simplicité, la diffusion de surface n'est plus active lorsque

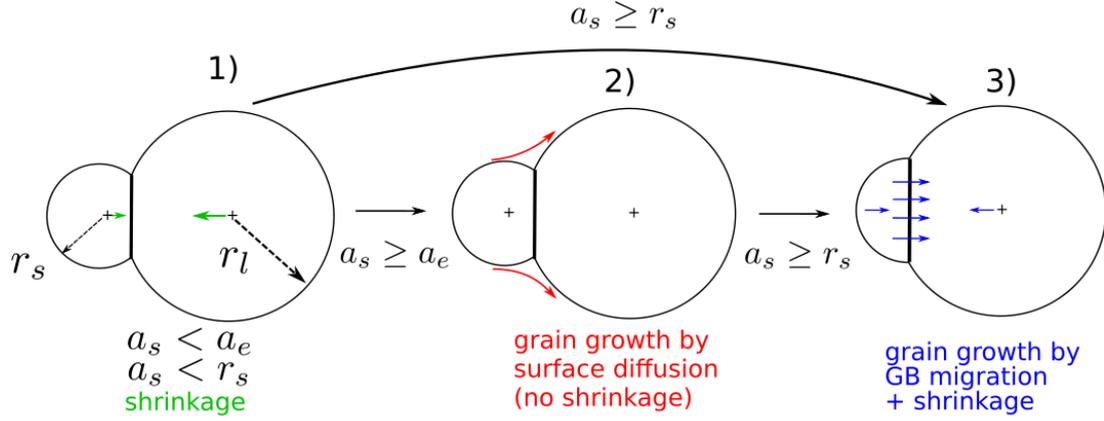


FIGURE 9 – Représentation schématique des différentes configurations possibles dans le modèle DEM de frittage avec grossissement de grains. 1) Frittage standard avec retrait et sans grossissement de grains pour des cous de frittage  $a_s$  suffisamment petits 2) Pour une taille de cou supérieure ou égale à la taille d'équilibre  $a_e$  : grossissement par diffusion de surface sans retrait 3) Pour une taille de cou supérieure ou égale à la taille de la petite particule  $r_s$  : grossissement par migration du joint de grain avec retrait. Dans le cas d'un ratio de taille suffisamment grand le passage de la configuration 1) à 3) est possible.

la migration du joint de grain est activée car ce dernier mécanisme est considéré comme dominant (cas 3 dans la figure 9) [71]. De plus, il est nécessaire de réactiver la partie attractive de la force normale (force de frittage) pour que les particules maintiennent leur contact. La configuration d'équilibre  $\psi = \psi_e$  est généralement atteinte mais il s'agit ici de compenser le fait que la géométrie réelle (de type "bouteille d'Orangina", voir [67]) n'est pas correctement représentée.

Pour chaque mécanisme de grossissement ( $i = s$  pour la diffusion de surface et  $i = gb$  pour la migration du joint de grain), le flux  $J_i$  (en atomes/(m<sup>2</sup> s)) échangé s'exprime en fonction du coefficient de diffusion  $D_i$  et du gradient de pression de Laplace (ou pression capillaire)  $\nabla P_i$  :

$$J_i = -\frac{D_i}{k_B T} \nabla P_i \quad (5)$$

En considérant, à l'échelle de deux particules de rayons  $r_s$  et  $r_l$ , une différence moyenne de pression de Laplace  $\Delta P_i = 2\gamma_i \left( \frac{1}{r_l} - \frac{1}{r_s} \right)$  et une longueur de diffusion moyenne (distance centre à centre pour  $i = s$  et épaisseur du joint de grain  $\delta_b$  pour  $i = gb$ ), on peut obtenir pour chaque mécanisme le volume échangé par unité de temps  $\left( \frac{dV}{dt} \right)_i = J_i A_i \Omega$  :

$$\left( \frac{dV}{dt} \right)_s = -2 \frac{D_s}{k_B T} \gamma_s \Omega \frac{\frac{1}{r_l} - \frac{1}{r_s}}{r_l + r_s - h} \left[ \pi (a_s + \delta_s)^2 - \pi a_s^2 \right] \quad (6)$$

$$\left( \frac{dV}{dt} \right)_{gb} = -2 M_{gb} \gamma_{gb} \left( \frac{1}{r_l} - \frac{1}{r_s} \right) \left[ \pi a_s^{*2} \right] \quad (7)$$

On notera que pour la diffusion de surface, l'aire d'échange  $A_i$  considérée correspond à un anneau de rayon  $a_s$  et d'épaisseur  $\delta_s$  et pour la migration du joint de grain à l'aire de contact au moment de l'activation de la migration du joint grain ( $a_s^*$  représente le rayon de contact à cet instant). L'aire de contact diminue de manière très rapide lors de la migration et l'utilisation de la valeur instantanée de  $a_s$  mène à une diminution excessive de la cinétique du transfert de matière. Le fait d'utiliser  $a_s^*$  permet ici aussi de corriger le fait que la géométrie réelle n'est à ce stade là pas correctement représentée par deux sphères. Enfin, l'équation 7 utilise la mobilité du joint de grain  $M_{gb} = \frac{D_{gb}\Omega}{k_B T \delta_b}$  avec  $D_{gb}$  le coefficient de diffusion dans la direction transverse au joint de grain.

Concrètement, à chaque pas de temps, le rayon de chaque particule est mis à jour après une sommation des volumes échangés sur chacun de ses contacts, calculés à partir des équations 6 et 7. En dessous d'un certain volume, la particule est retirée de la boîte de simulation et son volume est redistribué de manière égale sur toutes les autres particules pour assurer une stricte conservation du volume [68].

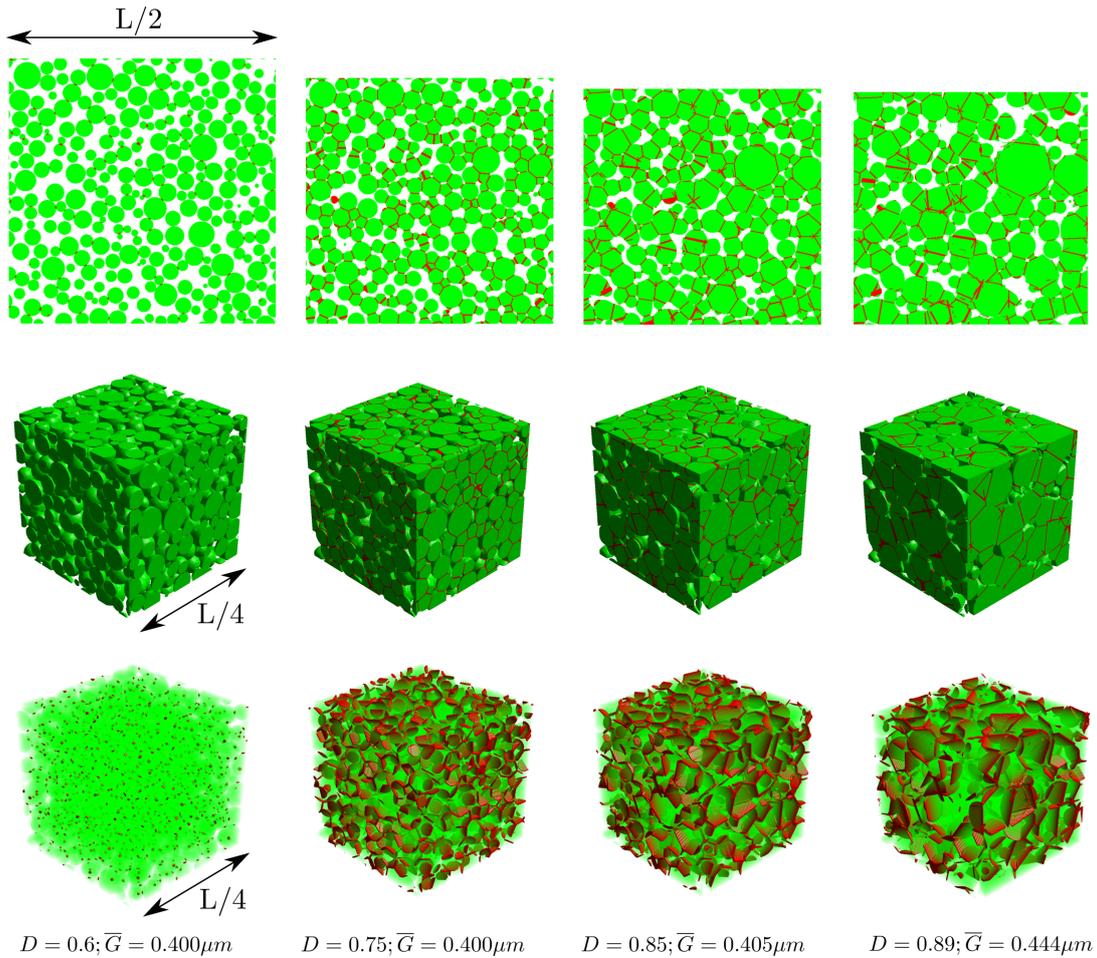


FIGURE 10 – Evolution de la microstructure pour une simulation DEM sur 40 000 particules. Seulement une portion du volume réellement simulé ( $L^3$ ) est montrée. Les joints de grains sont représentés en rouge et  $\bar{G}$  est la taille de grain moyenne.

Le modèle a été validé à l'échelle de 2 particules par comparaison avec les simulations en champ de phase de V. Kumar et al. [72] puis appliqué à l'échelle d'empilements de 40 000 et 400 000 particules. Ce type de simulation nécessite d'utiliser des empilements initiaux très grands car le grossissement de grains entraîne une diminution importante du nombre de particules au cours de la simulation (typiquement de 40 000 à moins de 5 000). Pour ces simulations, nous avons utilisé les paramètres physiques correspondant au frittage de l'alumine à 1350 °C [68]. Concernant la mobilité des joints de grains, la valeur de référence  $M_{0GB}^*$  utilisée ici est tirée de la littérature et correspond au solide dense [73]. Pour la distribution de taille initiale du système, nous nous sommes basés sur une des rares publications rapportant cette donnée, Nettleship et al. [74].

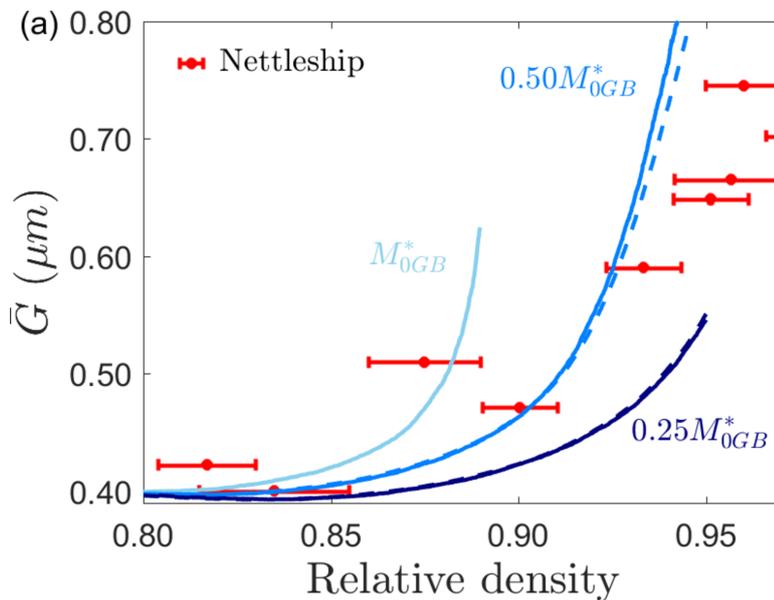


FIGURE 11 – Comparaison expérimental - numérique de la trajectoire de frittage (taille de grain moyenne  $\bar{G}$  en fonction de la densité relative) pour une alumine submicronique frittée à 1350 °C. Les résultats de simulations sont donnés pour trois fractions de la mobilité des joints de grains de référence  $M_{0GB}^*$  [68]. Les données expérimentales proviennent de [74].

Qualitativement, les images issues des simulations (figure 10) montrent une évolution réaliste de la microstructure jusqu'à une densité relative de 0.9 environ. La comparaison directe avec les données expérimentales de Nettleship et al. [74] montrent que celles-ci sont reproduites correctement si on utilise une mobilité de joint de grain entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{2}$  de la valeur rapportée pour le solide dense par Dillon et al. [73] (figure 11). Cela peut s'interpréter par le fait que dans un solide poreux les joints de grains sont épinglés par des porosités, ce qui réduit leur mobilité. De plus, même pour une alumine dense, la mobilité des joints de grains peut être fortement influencée par la présence d'impuretés/dopants [75, 76]. Le modèle reproduit les observations expérimentales suivantes :

- le resserrement de la distribution de taille initiale permet de retarder l'apparition du grossissement de grains [77] ;

— la distribution de taille s'élargit au cours du frittage [74].

La description classique du grossissement de grains, issue des analyses en champ moyen [5, 66], donne  $\bar{G}^n - \bar{G}_0^n \propto t$  avec  $\bar{G}$  la taille de grain moyenne et  $\bar{G}_0$  la taille de grain moyenne initiale. Pour un solide dense, la valeur théorique pour l'exposant est  $n = 2$  [5, 66] mais des valeurs supérieures sont souvent expérimentalement rapportées au cours du frittage [4]. On obtient ici les valeurs allant de  $n = 2.6$  pour une mobilité des joints de grains égale à la valeur du solide dense et  $n = 3.1$  pour une mobilité égale à  $\frac{1}{4}$  de celle-ci (figure 12).

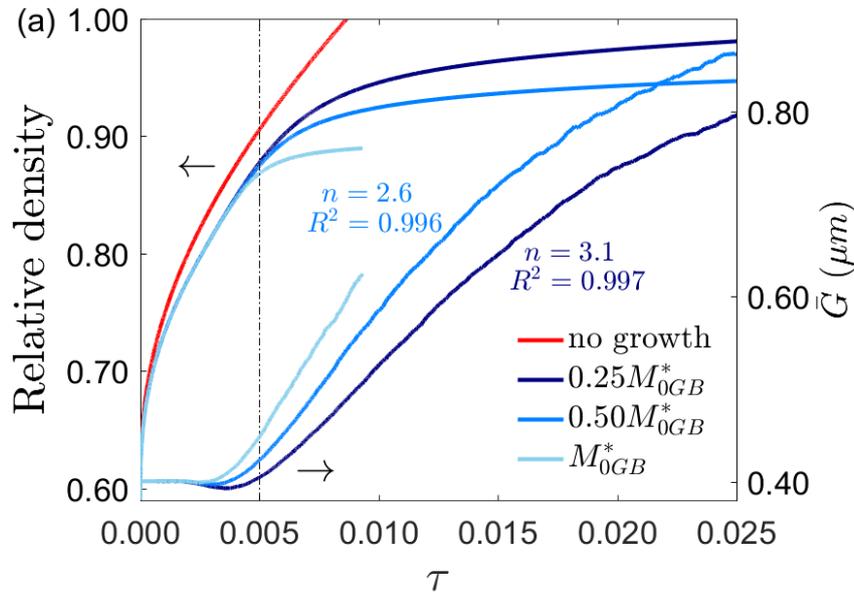


FIGURE 12 – Cinétique de densification et de grossissement de grains. Densité relative et taille de grain moyenne  $\bar{G}$  en fonction du temps pour une alumine submicronique frittée à 1350 °C. Les résultats de simulations sont donnés pour trois fractions de la mobilité des joints de grains de référence  $M_{0GB}^*$  [68].

Ces valeurs corroborent les valeurs expérimentales et l'analyse en champ moyen qui a été faite des équations 6 et 7 qui donne  $n = 2$  pour un grossissement par mobilité des joints de grains et  $n = 4$  pour un grossissement par diffusion de surface (voir "supplementary information" de [68]). Le modèle proposé permet donc de représenter de manière satisfaisante l'évolution de la microstructure en matière de taille de grains lors d'une simulation par DEM du frittage. Cela offre une alternative intéressante aux modèles de type champ de phase et KMC qui sont généralement limités à quelques centaines de particules.

### 3 Céramiques poreuses : amélioration du compromis performances fonctionnelles / tenue mécanique

Comme déjà évoqué dans la partie introductive, il est intéressant d'optimiser pour la mécanique les structures poreuses des céramiques fonctionnelles, avec comme objectif, *in fine*, d'augmenter leur porosité et donc leurs performances fonctionnelles tout en maintenant un niveau de tenue mécanique suffisant. Dans la première partie de cette section je vais m'attacher à décrire le développement de la DEM pour la modélisation du comportement mécanique (élastique et à rupture) des céramiques partiellement frittées et son utilisation pour proposer des pistes d'optimisation de ces microstructures. Ces travaux ont été réalisés au cours de mon post-doctorat dans le cadre du projet ANR international OPTIMA-SOFC avec l'Université de Washington. La deuxième partie de cette section est plus applicative et concerne la caractérisation microstructurale et mécanique, ainsi que la modélisation fonctionnelle et mécanique d'électrodes pour SOFC. Toujours dans le cadre du projet OPTIMA-SOFC, j'ai collaboré avec deux doctorants, D. Roussel et A. Lichtner, sur l'étude d'électrodes obtenues par freeze-casting (section 3.2.1). Ensuite, pour ma première expérience d'encadrement de thèse, j'ai travaillé avec O. Celikbilek sur la modélisation par EF d'électrodes élaborées par Electro Spray Deposition (ESD) (section 3.2.2). La dernière partie de cette section décrit le travail effectué dans le cadre de la thèse CEMAM d'E. Guesnet, sur le comportement mécanique de poudres de silices nanostructurées, dont on vise l'utilisation dans les PIVs (section 3.3).

#### 3.1 Modélisation discrète du comportement mécanique des céramiques partiellement frittées

##### 3.1.1 Comportement élastique : loi de contact de type *bond avec et sans interactions*

A partir du concept de loi de contact lié (*bond*) proposé par D. Potyondy et P. Cundall [21] et les travaux de G. Jefferson et al. [78, 79], X. Liu et al. ont développé un modèle DEM pour l'élasticité et la rupture des céramiques partiellement frittées et ont étudié l'influence de macropores sphériques obtenus par l'ajout de porogènes [80]. Le modèle implémenté en DEM est une version simplifiée du modèle de G. Jefferson et al. et présente de ce fait quelques faiblesses, notamment la nécessité d'ajuster un paramètre du modèle sur des données expérimentales et la difficulté à reproduire l'évolution attendue du coefficient de Poisson. Le modèle de G. Jefferson et al. présente cependant tous les ingrédients pour reproduire de manière fidèle le comportement élastique d'un cou fritté au sein d'un empilement partiellement fritté. Dans leur travail, G. Jefferson et al. ont utilisé une méthode implicite pour obtenir l'équilibre mécanique statique du système soumis à

un déplacement affine, puis en déduire un tenseur d'élasticité effectif. Par conséquent, la forme des lois proposées n'est pas directement transférable à la DEM. L'apport du travail réalisé a donc été de transférer les lois développées par ces auteurs à la DEM pour tirer parti de l'efficacité numérique de cette approche et son caractère dynamique qui permettra de modéliser la rupture et l'endommagement [81, 82]. Le problème de l'interaction élastique de deux particules de rayons  $R$  liées par un contact circulaire de rayon  $a_b$  peut être traité par calculs EF [78], ce qui a permis de proposer les expressions suivantes pour les forces normale  $N_b$  et tangentielle  $T_b$ <sup>3</sup> :

$$N_b = \frac{E}{1 - \nu^2} a_b f_N\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) u_N \quad (8)$$

$$T_b = -\frac{2E}{(1 + \nu)(2 - \nu)} a_b f_T\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) u_T \quad (9)$$

$E$  et  $\nu$  sont le module d'Young et le coefficient de Poisson des particules,  $u_N$  le déplacement normal ou indentation relative ( $u_N = h - h_0$  avec  $h$  l'indentation absolue et  $h_0$  l'indentation initiale),  $u_T$  le déplacement tangent accumulé.  $a_b$  est défini par [79] comme l'intersection géométrique des deux particules sphériques. C'est cette définition qui a été utilisée dans la première partie de ce travail et qui s'avère donner une bonne comparaison avec les données expérimentales sur l'alumine partiellement frittée (figure 15).  $f_N(\frac{a_b}{R}, \nu)$  et  $f_T(\frac{a_b}{R}, \nu)$  sont deux fonctions issues des calculs EF de R. McMeeking et al. [78] qui tendent vers 1 dans la limite de petits contacts ( $a_b \rightarrow 0$ )<sup>4</sup>, et dont on trouvera les expressions exactes dans [81].

Alors que le modèle original de Jefferson et al. ne comporte pas de moments résistants, nous avons proposé d'utiliser les moments résistants en torsion ( $M_N$ ) et en flexion ( $M_T$ ) tirés de la mécanique des poutres pour un cylindre de rayon  $a_b$  [21] :

$$M_N = -\frac{E}{(1 + \nu)(2 - \nu)} a_b^3 f_T\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) \theta_N \quad (10)$$

$$M_T = -\frac{1}{4} \frac{E}{1 - \nu^2} a_b^3 f_N\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) \theta_T \quad (11)$$

$\theta_N$  et  $\theta_T$  sont les rotations accumulées autour des axes normal et tangent au contact, respectivement.

Nous avons dénommé ce modèle *sans interactions* pour souligner le fait que les contacts d'une même particule DEM sont traités de manière indépendante. Une conséquence de ce traitement est directement visible sur la figure 14 : lors d'un chargement uniaxial vertical

3. Pour des raisons de clarté les expressions correspondent au cas particulier de deux particules de rayons identiques et de mêmes propriétés élastiques  $E$  et  $\nu$ . La généralisation à des rayons et propriétés élastiques différentes est disponible dans [81].

4. La rigidité dans la limite d'un petit contact s'obtient à partir de la loi de Hertz i.e.  $F_{Hertz} = \frac{2}{3} \frac{E}{1 - \nu^2} \left(\frac{R}{2}\right)^{1/2} h^{3/2}$  donne  $\frac{\partial F_{Hertz}}{\partial h} = \frac{E}{1 - \nu^2} \left(\frac{R}{2}\right)^{1/2} h^{1/2} = \frac{E}{1 - \nu^2} a_{Hertz}$

d'un empilement cubique, aucune force ou déplacement n'apparaît pour les contacts avec une normale horizontale, ce qui induit un coefficient de Poisson nul. En réalité, les sphères se déforiment et se déplacent selon la direction latérale et un effet Poisson est attendu. Sur un empilement aléatoire, le coefficient de Poisson sera également mal prédit par ce modèle (figure 16).

L'influence des contacts voisins peut cependant être prise en compte en considérant la déformée d'une sphère tronquée  $u_N^k$  sous un chargement  $N_k$ , qui peut s'exprimer à l'aide d'une fonction  $\psi(\theta_k, \nu)$ <sup>5</sup> obtenue à partir de calculs EF [79, 81] et où  $\theta_k$  est la position angulaire (figure 13b) :

$$u_N^k(\theta_k, N_k) = \frac{N_k(1 - \nu^2)}{2ER} \psi(\theta_k, \nu) \quad (12)$$

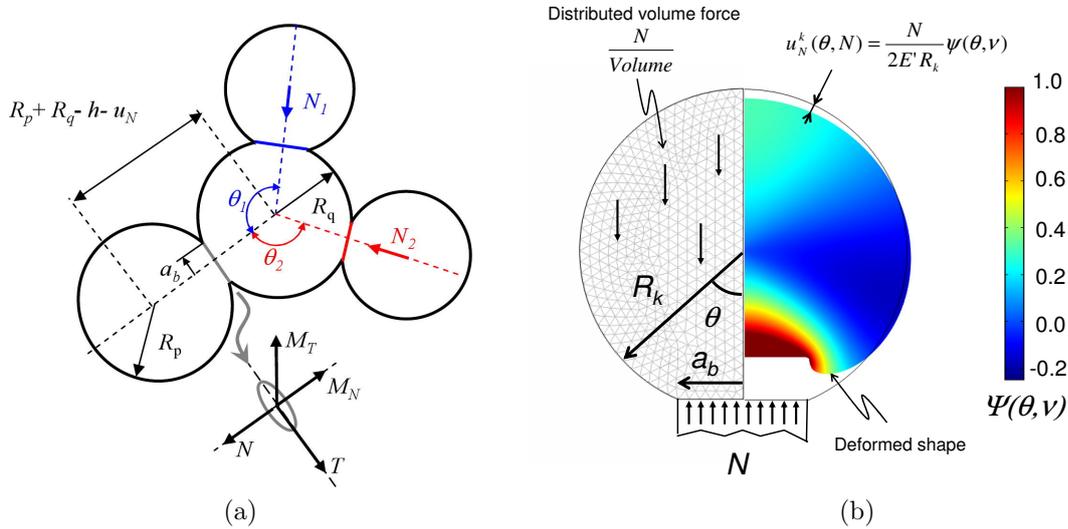


FIGURE 13 – (a) Représentation schématique d'un contact de type *bond*. Dans le modèle avec interactions, la force normale  $N_b$  est fonction du déplacement au contact  $u_N$  et des déplacements dits d'interactions  $u_N^1(\theta_1, N_1)$  et  $u_N^2(\theta_2, N_2)$  qui correspondent à la déformée de la particule  $q$  soumise aux forces  $N_1$  et  $N_2$  [82]. (b) Réponse élastique d'une sphère tronquée soumise à un chargement  $N$  [81].

En appliquant le principe de superposition des champs élastiques, on détermine le déplacement normal total  $u_N$  au niveau d'un contact comme la somme d'une contribution locale due à la force  $N_b$  au contact plus les contributions  $u_N^k(\theta_k, N_k)$  des autres contacts où  $\theta_k$  est l'angle entre les contacts :

$$u_N = \frac{N_b(1 - \nu^2)}{Ea_b f_N} + \sum_k u_N^k(\theta_k, N_k) \quad (13)$$

5. Voir [81] pour l'expression exacte de  $\psi(\theta_k, \nu)$

Le réarrangement de cette équation donne la loi de contact *avec interactions* pour la force normale :

$$N_b = \frac{E}{1 - \nu^2} a_b f_N(u_N - \sum_k u_N^k(\theta_k, N_k)) \quad (14)$$

Ce modèle permet de prédire de manière très satisfaisante le coefficient de Poisson d'un empilement cubique (figure 14). Une approche très similaire a été récemment proposée en 2D, de manière à priori indépendante par Rojek et al. [83].

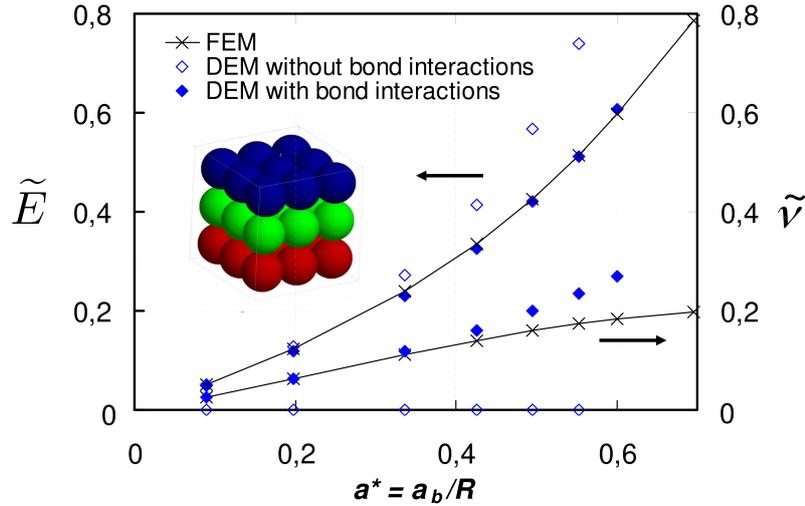


FIGURE 14 – Validation de la loi de contact élastique sur un empilement cubique.  $\tilde{E}$  est le module d'Young effectif normalisé et  $\tilde{\nu}$  le coefficient de Poisson effectif. Comparaison des modèles *avec* et *sans interactions* des contacts [81].

Une comparaison avec des données expérimentales de céramiques partiellement frittées et des calculs EF a été menée. Pour cela, des microstructures partiellement frittées ont été générées numériquement par compaction isostatique d'un gaz de particules jusqu'à des densités à vert ( $D_0$ ) de 0,5 et 0,6 puis par frittage numérique DEM (paramètres de frittage de l'alumine [56] avec une viscosité tangentielle  $\eta = 0,001$ ). La comparaison expérience-simulation (figures 15 & 16) est très satisfaisante pour un modèle où aucun paramètre n'est ajusté ou calibré. On notera que si la différence entre les modèles *avec* ou *sans interactions* est assez faible pour le module d'Young, seul le modèle *avec interactions* permet de reproduire correctement le coefficient de Poisson mesuré expérimentalement et calculé par EF. On notera également que pour obtenir une réponse élastique correcte du point de vue du coefficient de Poisson il faut utiliser des moments résistants.

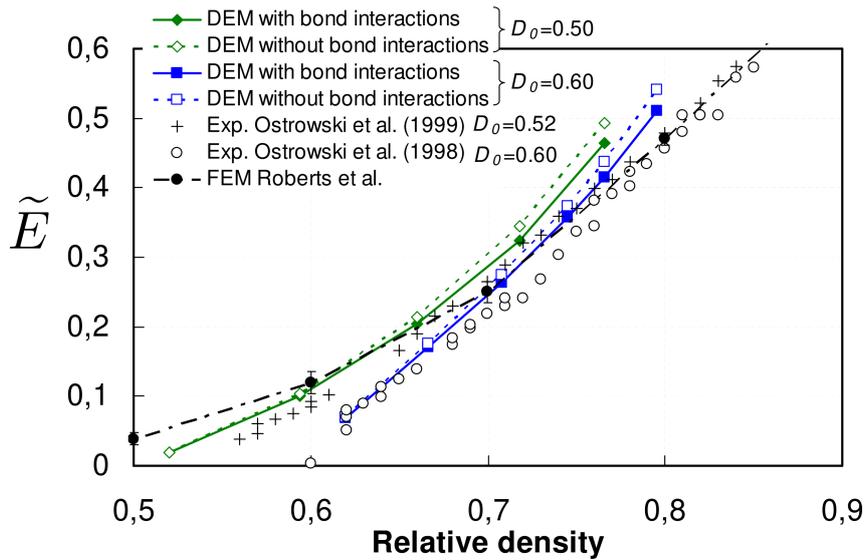


FIGURE 15 – Module d’Young effectif normalisé  $\tilde{E}$  d’une céramique partiellement frittée : comparaison des résultats DEM avec des données expérimentales [84, 85] et des simulations EF [86]. Tirée de [81].

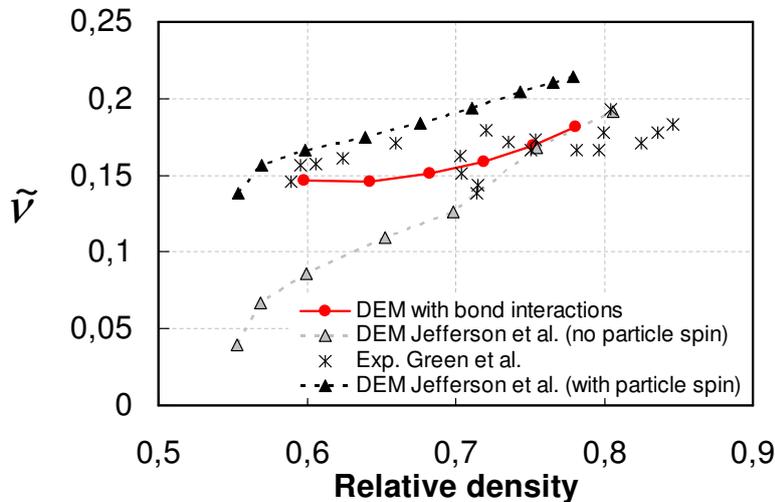


FIGURE 16 – Comparaison avec des données expérimentales [87] du coefficient de Poisson effectif  $\tilde{\nu}$ . Influence des moments résistants [81].

### 3.1.2 Comportement à rupture d’un *bond* et ténacité

Suite au travail sur la modélisation du comportement élastique, nous nous sommes intéressés au comportement à rupture. En DEM, la rupture peut être simplement implémentée par un critère de rupture local au niveau du contact lié. Alors qu’en géomécanique la pratique courante est de calibrer la contrainte à rupture du contact lié à partir de données expérimentales macroscopiques (essai de compression, essai brésilien, ...), nous avons

proposé pour les céramiques partiellement frittées un critère issu d'un calcul de taux de restitution d'énergie élastique qui fait l'hypothèse qu'un cou de frittage peut être considéré comme une singularité de type fond de fissure. Le taux de restitution d'énergie élastique  $G = dU/dA$  (avec  $dU$  la variation d'énergie élastique et  $dA$  l'extension de la fissure, voir figure 17) est calculé à partir de la loi de contact *sans interactions* (équation 8) :

$$G = \frac{N_b^2(1 - \nu^2)}{4\pi E f_N a_b^3} \quad (15)$$

Ensuite, on considère qu'il y aura propagation de la rupture lorsque  $G$  atteint la valeur critique  $G_c = 2\gamma_s$  et on obtient la force à rupture du contact et  $\sigma_{cN}$  la contrainte correspondante :

$$\sigma_{cN} = 2\sqrt{\frac{2\gamma_s}{\pi a_b} \frac{E f_N}{(1 - \nu^2)}} \quad (16)$$

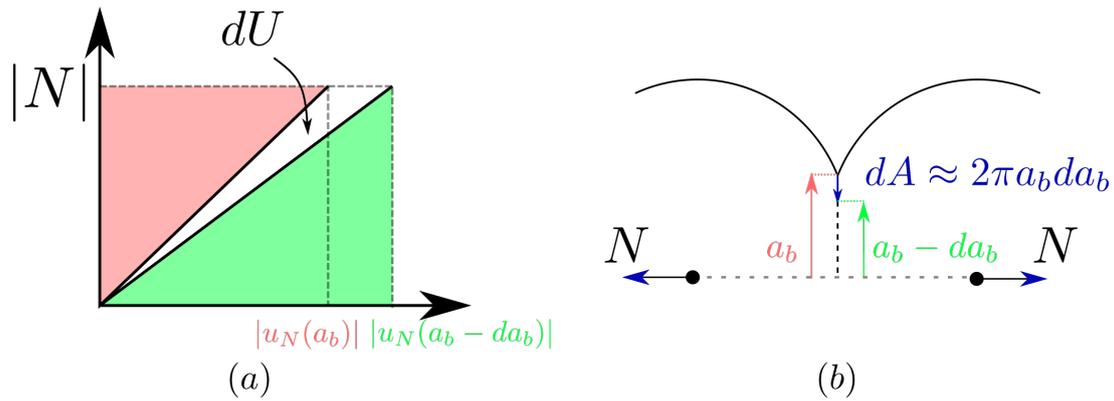


FIGURE 17 – Calcul du taux de restitution d'énergie élastique  $G = dU/dA$ . (a)  $dU$  représente la différence d'énergie élastique stockée entre (b) les deux états d'avancement de la fissure  $a_b$  et  $a_b - da_b$ .

De plus, pour éviter d'avoir des contraintes à rupture irréalistiquement élevées dans le cas de tous petit contacts (division par  $a_b$ ),  $\sigma_{cN}$  est "cappée" par  $E/30$  qui est une valeur typique de la contrainte à rupture théorique, i.e. en l'absence de défauts préexistants [88]. Si l'on veut sortir de cette hypothèse de singularité au niveau du cou de frittage et par exemple considérer une géométrie de type tore tangent sans fissure préexistante, il faudrait faire appel à un critère couplé [89], ce qui pourrait être intéressant à explorer.

Lorsqu'un bond est cassé, celui-ci est conservé et sera actif si le contact est maintenu ou reformé, mais ne fonctionnera qu'en compression avec seulement un moment résistant en flexion  $M_T$  (figure 18). Les comportements en compression et flexion ne sont pas modifiés par rapport au bond initial. La résistance tangentielle (équation 9) est remplacée par une force tangentielle de type Hertz-Mindlin en mode non-glissant. Le seuil de glissement et l'amplitude de la force tangentielle en mode glissant sont déterminés par la loi de Coulomb et le coefficient de frottement  $\mu$ . Le comportement d'un *bond* après rupture

n'est pas abordé dans [82] car la reformation de contacts lors d'un essai de traction est exclue mais cette possibilité existe dans d'autres situations de chargement.

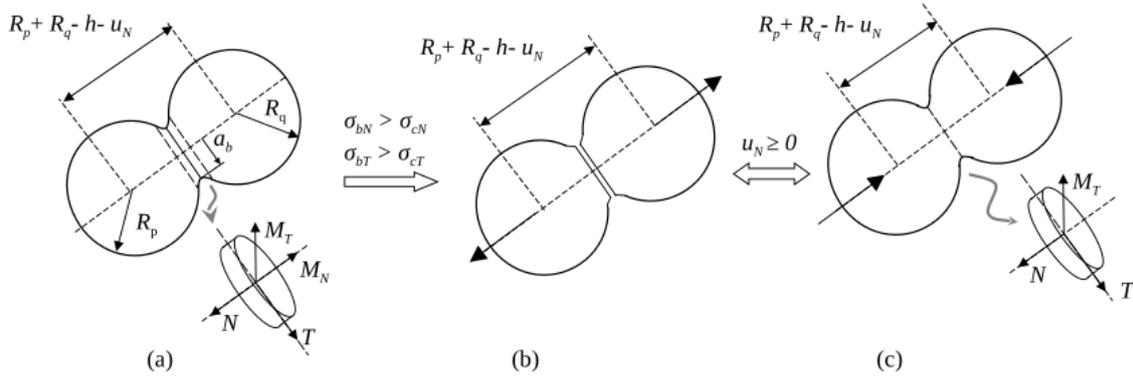


FIGURE 18 – Evolution de la loi de contact d'un bond après rupture [81].

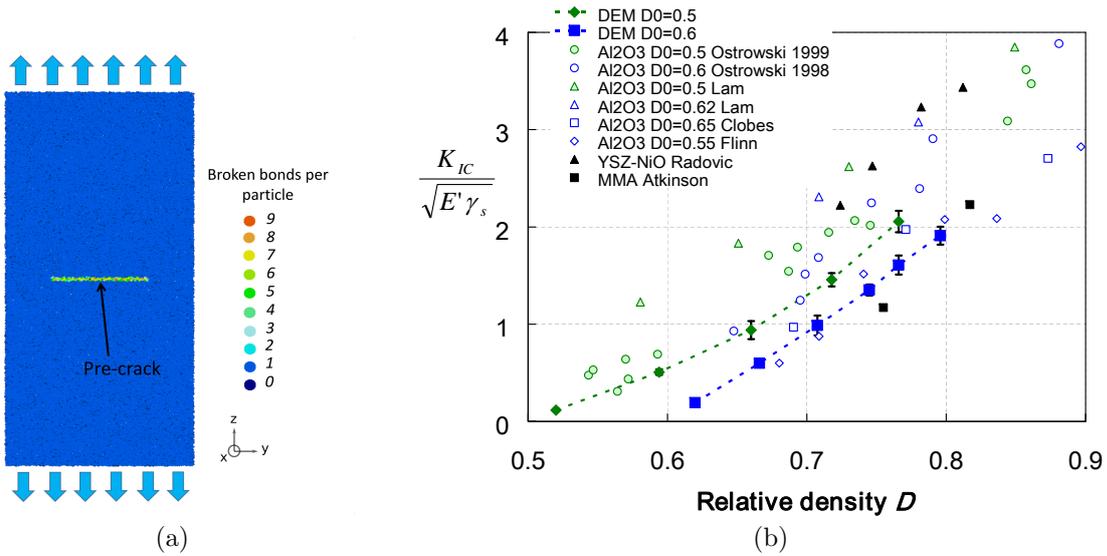


FIGURE 19 – (a) Configuration CCT utilisée pour déterminer la ténacité. (b) Comparaison aux données expérimentales [84, 85, 90-93] pour plusieurs céramiques.  $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$ . Tiré de [81].

Comme pour l'élasticité, nous avons mené une comparaison directe, sans ajustement de paramètres, avec des données expérimentales de la littérature. L'utilisation de données de contraintes à rupture n'est pas pertinente car cette grandeur dépend de la population de défauts (généralement non connue) présente dans le matériau. Nous parlons ici de défauts critiques (qui trouvent leur origine dans la mise en œuvre et/ou l'usinage) dont la taille est typiquement plusieurs fois supérieure à la taille de grain [88] et par conséquent non représentés dans les microstructures DEM. La contrainte à rupture obtenue par DEM est donc largement surestimée comme montré dans [94]. Une comparaison avec des données de ténacité permet de lever toute ambiguïté, cette quantité étant indépendante de la

population de défauts présente dans le matériau.

La stratégie utilisée en DEM pour évaluer la ténacité est de simuler un essai de type Center Crack Tension (CCT) en introduisant une pré-fissure de taille contrôlée dans une microstructure DEM (figure 19a). La configuration retenue utilisant la périodicité est celle de fissures de taille  $2a$  centrées, colinéaires, se répétant dans la direction  $y$ . Pour le calcul de la ténacité ou facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{Ic}$ , à partir de la contrainte à rupture  $\sigma_c$  de l'éprouvette préfissurée, le facteur correctif  $Y$  à apporter à l'équation de Griffith ( $K_{Ic} = \sigma_c Y \sqrt{\pi a}$ ) est donné par T.L. Anderson [95]. Cette configuration demande cependant d'avoir des échantillons numériques avec un ratio hauteur/largeur d'au moins 2. De plus nous avons montré que l'application de la mécanique de la rupture linéaire élastique, qui nécessite de reproduire raisonnablement l'état de contrainte théorique autour du fond de fissure, demande au moins 40 particules le long de la pré-fissure [82]. Au final, avec l'utilisation de *bonds avec interactions*, la durée des simulations (100k à 200k particules) s'est avérée relativement importante avec parfois jusqu'à 10-15j de calcul. Lors de travaux récents (voir section 4.3), pour diminuer la taille des échantillons numériques, nous avons utilisé des conditions périodiques également dans la hauteur, le facteur correctif pour cette configuration de fissures doublement périodiques étant également disponible dans la littérature [96]. Enfin il faut noter que dans ce modèle la contrainte à rupture  $\sigma_f$  (éprouvette non préfissurée) varie en  $1/\sqrt{R}$  [97]. Le modèle DEM est donc cohérent avec les observations expérimentales et travaux théoriques pour les céramiques poreuses [98] et denses [99-102] qui montrent le même type de dépendance entre contrainte à rupture et taille de grain (loi d'Orowan). La ténacité suit quant à elle, dans ce modèle, une loi du type  $K_{Ic} \propto \sigma_f \sqrt{R}$  [21] et est donc indépendante de la taille des particules. Une dépendance de la ténacité avec la taille de grain est cependant observée pour certaines céramiques denses, mais le modèle semble raisonnable car les origines possibles de cette dépendance sont soit non prises en compte dans ce modèle (e.g. micro-fissuration dépendante de la taille de grain lors du refroidissement post-frittage), soit peu ou pas pertinentes pour des céramiques partiellement frittées (e.g. effets de pontage) [103].

La comparaison avec des données de ténacité pour différentes céramiques poreuses est présentée sur la figure 19b et met en évidence :

- une large dispersion des données expérimentales due aux difficultés expérimentales de la mesure de  $K_{Ic}$  ;
- une correspondance satisfaisante entre DEM et mesures expérimentales ;
- la reproduction, dans une certaine mesure, d'un effet de la densité à vert (discuté plus en détail dans la section suivante).

Comme déjà énoncé il n'y a pas de paramètre ajustable dans l'approche présentée : les paramètres matériaux d'entrée sont des propriétés déterminées et les lois de contact sont obtenues à partir de calculs par EF et de considérations analytiques. Cependant, le

choix de relation entre la taille du cou de frittage  $a_b$  et l'indentation  $h$  n'est pas anodine et va influencer sur la relation propriété mécanique - densité. La taille d'un cou de frittage entre 2 sphères de rayon  $R$  distantes de  $2R - h$  est comprise entre :

- $a_b = \sqrt{Rh}$ , c'est à dire intersection géométrique (Truncated Spheres (TS), figure 20a) entre les deux sphères qui correspond lors du frittage à une redistribution en volume (par une augmentation du rayon) de la matière située à l'intersection des deux sphères [104] ;
- $a_b = \sqrt{2Rh}$ , c'est à dire le modèle proposé par Coble d'un tore inversé (Tangent Torus (TT), figure 20b) qui correspond à une redistribution de la matière intégralement dans le cou de frittage.

Lors d'un frittage en phase solide d'une céramique oxyde ou d'un métal par diffusion au joint de grain et diffusion surfacique, c'est le ratio des coefficients de diffusion qui va gouverner cette relation [105]. Lorsqu'on a une diffusion surfacique rapide par rapport à la diffusion au joint de grain, on se rapprochera de l'hypothèse TT (typique en début de frittage lors de la montée en température en frittage conventionnel, quasi-absent en frittage rapide). A l'inverse, pour une diffusion surfacique du même ordre de grandeur que la diffusion au joint de grain, on se rapprochera de l'hypothèse TS avec une diffusion surfacique qui redistribue efficacement vers les particules la matière apportée au point triple par le joint de grain. Alors qu'historiquement pour la modélisation du frittage le modèle TT a été utilisé et reproduit correctement les données expérimentales obtenues sur du cuivre (figure 20c), l'hypothèse TS permet de mieux reproduire les données d'élasticité sur des céramiques partiellement frittées (figure 15).

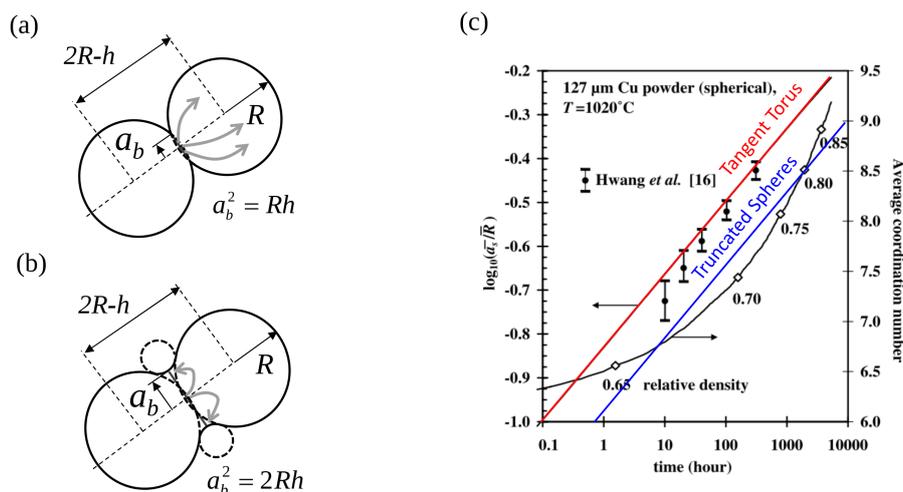


FIGURE 20 – Les deux modèles possibles pour le calcul de la taille du contact: (a) Sphères tronquées (TS) et (b) Tore Tangent (TT). (c) Confrontation des 2 modèles avec des données expérimentales sur du cuivre [106], adapté de [20].

### 3.1.3 Application : lois d'échelle et amélioration du comportement mécanique à porosité donnée

Le modèle mis en place et validé dans la section précédente a été utilisé pour mieux appréhender les relations microstructure-propriétés mécaniques dans les céramiques partiellement frittées et proposer des pistes d'amélioration du compromis porosité - performance mécanique. Dans un premier temps, en considérant des microstructures avec une porosité homogène sur une seule échelle (frittage partiel), des développements analytiques proposés par le passé ont été revisités pour obtenir les lois d'échelles suivantes pour le module d'Young effectif  $\tilde{E}$  et la ténacité  $K_{Ic}$  [107] :

$$\tilde{E} \propto Z^m \left( \frac{a_b}{R} \right)^n \quad (17)$$

$$K_{Ic} \propto Z^p \left( \frac{a_b}{R} \right)^q \quad (18)$$

Les exposants  $n = 1.4$  et  $q = 1.7$  sont obtenus analytiquement. Pour valider ces lois et déterminer les exposants  $m$  et  $p$  nous nous sommes appuyés sur des simulations DEM. De manière à couvrir un large spectre de densités, nombres de coordination  $Z$  et tailles de cou  $a_b/R$ , des microstructures DEM ont été générées à partir de deux densités à vert de 0.5 et 0.6 et les tailles de cou calculées à partir des deux hypothèses possibles TS et TT (figure 21).

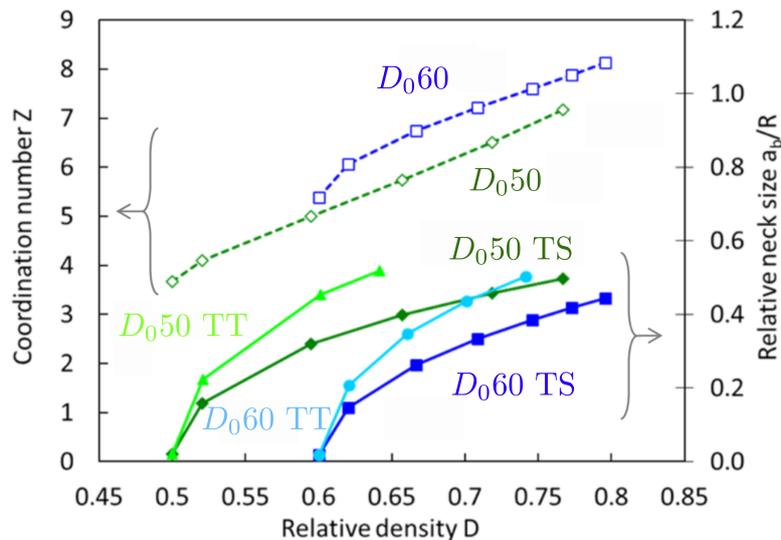


FIGURE 21 – Evolution du nombre de coordination  $Z$  et de la taille relative du cou de frittage  $a_b/R$  en fonction de la densité relative  $D$  pour différents types de microstructures obtenues par des simulation DEM (compaction + frittage). Deux densités à vert de 0.5 ( $D_{0.50}$ ) et de 0.6 ( $D_{0.60}$ ) ont été utilisées ainsi que les deux hypothèses TS et TT pour le calcul de  $a_b$  à partir des indentations [107].

Les exposants  $m = 2.4$  et  $p = 1.5$  sont obtenus à partir d'un fit sur les simulations DEM et la validation des lois d'échelle (17) et (18) est présentée sur la figure 22.

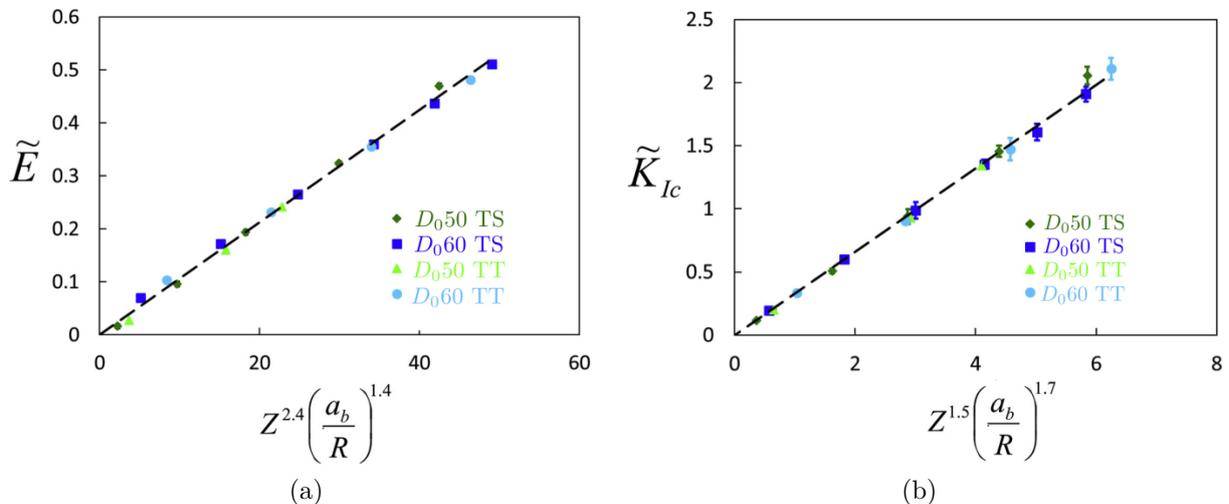


FIGURE 22 – Lois d'échelle pour (a) le module d'Young effectif  $\tilde{E}$  et (b) la ténacité normalisée  $\tilde{K}_{Ic} = K_{Ic} / \sqrt{\gamma_s \frac{E}{1-\nu^2}}$  des céramiques partiellement frittées [107].

On montre par ces lois d'échelle que les propriétés mécaniques d'une céramique poreuse obtenue par frittage partiel sont une fonction de la densité relative seulement au premier ordre et que les paramètres microstructuraux  $Z$  et  $a_b/R$  permettent de relier microstructure et propriétés mécaniques de manière plus complète. On notera par exemple que, pour une densité donnée, en utilisant une densité à vert plus faible et/ou des conditions de frittage favorisant l'hypothèse TT, on obtiendra des tailles de cous plus grandes et donc de meilleures propriétés mécaniques. Alors que certains auteurs ont proposé, sur la base de données expérimentales, une relation de proportionnalité entre  $K_{Ic}$  et  $E$  pour les céramiques partiellement frittées [90, 92, 93, 108], les lois (17) et (18) montrent que la dépendance à la coordination  $Z$  est plus faible pour la ténacité que pour l'élasticité et que :

$$\frac{K_{Ic}}{\tilde{E}} \propto \frac{(a_b/R)^{0.3}}{Z^{0.9}} \approx \frac{1}{Z} \quad (19)$$

Cette relation est intéressante dans le cadre de l'optimisation des microstructures pour la tolérance à la déformation qui se traduit par la maximisation de l'indice de performance  $K_{Ic}/\tilde{E}$  [109]. La situation d'une déformation imposée (plutôt qu'une contrainte) est rencontrée par exemple lors de cycles de températures dans des systèmes multicouches avec des coefficients de dilatation thermique différents (SOFC), lors d'un choc thermique ou encore dans le cadre de changements de volumes de nature électrochimiques (batteries solides Li-ion). Pour maximiser la tolérance à la déformation à densité donnée, il sera intéressant d'utiliser des conditions qui minimisent  $Z$  et maximisent  $a_b/R$  comme l'utilisation de densité à vert faibles. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à évaluer l'influence de l'introduction d'une deuxième population de pores à une échelle supérieure

à celle de la porosité laissée par le frittage partiel. Cette stratégie est assez couramment utilisée car bénéfique en termes de fonctionnalité [110-112]. D'un point de vue mécanique, on s'attend à obtenir un effet de renforcement par effet d'émoussage du fond de fissure (crack tip blunting) [113, 114]. Deux approches ont été évaluées :

- l'ajout de porogènes sphériques [110, 112] ;
- le frittage d'agrégats de particules pré-consolidés (par exemple par traitement thermique [115]).

Les résultats en termes d'indice de performance  $K_{Ic}/\tilde{E}$  sont présentés sur la figure 23. On observe que l'utilisation de porogènes sphériques n'augmente que modérément la tolérance à la déformation alors que l'approche "agrégat" augmente celle-ci de manière plus prononcée. Roberts et Garboczi ont montré que des pores sphériques ont moins d'impact sur l'élasticité que des pores avec des formes irrégulières [86]. La ténacité étant quant à elle peu impactée par la forme des pores, cela explique pourquoi l'approche "agrégat" est plus efficace pour la tolérance à la déformation. De plus, de par la préconsolidation importante des agrégats (taille de cou intra-agrégat élevée), ceux-ci ne sont pas le lieu privilégié des ruptures ce qui crée un effet similaire à l'émoussage en fond de fissure. En effet, trouver un cou intra-agrégat en fond de fissure va, de la même manière que trouver un pore, déporter l'initiation de la rupture dans une zone de concentration de contrainte moins élevée, au niveau d'un cou inter-agrégats.

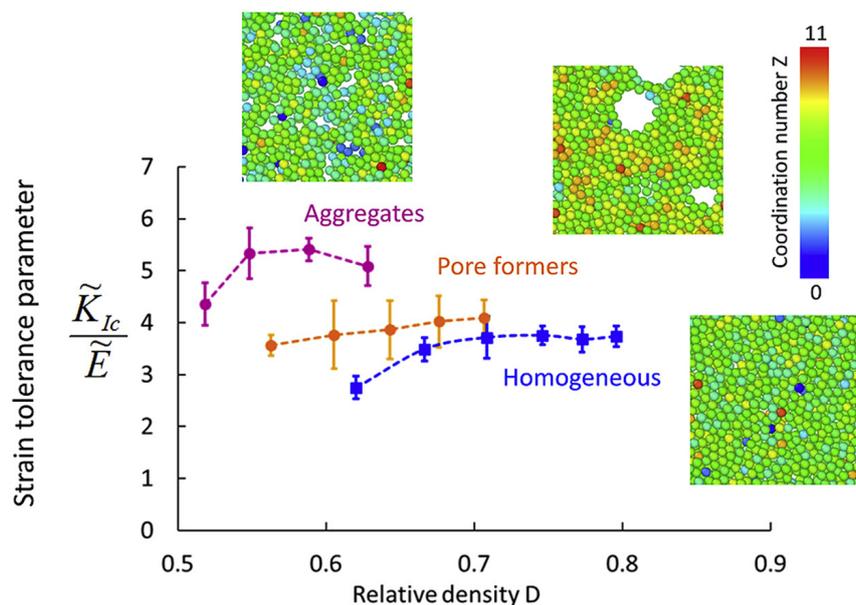


FIGURE 23 – Stratégies proposées pour améliorer la tolérance à la déformation des céramiques poreuses.  $\tilde{K}_{Ic} = K_{Ic}/\sqrt{\gamma_s \frac{E}{1-\nu^2}}$  est la ténacité normalisée [107].

Ce travail théorique et de simulation sur les relations microstructure-propriétés mécaniques dans les céramiques poreuses a permis de proposer des approches pour optimiser le compromis porosité-performance mécanique en particulier pour les applications ou la

tolérance à la déformation est visée.

### 3.2 Application aux céramiques poreuses hiérarchiques pour l'électrochimie

Les céramiques poreuses trouvent de nombreuses applications en électrochimie, en particulier pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) dont le principe de fonctionnement est schématisé en figure 24. Une SOFC est un dispositif électrochimique qui permet de produire de l'électricité à partir d'un gaz combustible (typiquement  $H_2$  ou  $CH_4$ ) et qui fonctionne à haute température. Une SOFC est constituée de deux électrodes poreuses qui sont le lieu des réactions électrochimiques, séparées par une électrolyte solide conductrice ionique et étanche aux gaz. Ce type de système est réversible et peut fonctionner en mode électrolyseur pour produire de l' $H_2$  à partir d'une source d'électricité (renouvelable de préférence...) dans une perspective de stockage et transport d'énergie. Actuellement, les travaux sur les SOFCs se concentrent sur l'abaissement des températures de fonctionnement, ce qui est bénéfique sur de nombreux aspects : limitation des problèmes de durabilité, utilisation de matériaux moins onéreux, diminution des temps de démarrage pour les applications mobiles etc. La performance des SOFCs et leur capacité à fonctionner à "basse" température ( $400^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ) sont liées aux pertes par rapport au potentiel théorique de Nernst. Ces pertes sont qualifiées de surtensions (overpotential) ou de polarisations et peuvent être de trois natures différentes : ohmique, de concentration ou d'activation. Les surtensions ohmiques sont liées à la résistance au transport électronique et ionique, en particulier ionique au niveau de l'électrolyte. Les surtensions de concentration sont liées au transport des gaz et apparaissent généralement seulement pour des densités de courant élevées et lorsqu'il y a des pertes de charge importantes dans une électrode (porosité insuffisante ou trop fine). Quant aux surtensions d'activation, elles sont reliées à la cinétique des réactions électrochimiques en particulier la réaction de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction (ORR)) ayant lieu à la cathode. La cinétique de l'ORR est directement liée à la microstructure de la cathode qui peut être optimisée pour limiter cette polarisation.

Deux approches sont possibles pour le matériau de cathode :

- L'utilisation d'un composite conducteur ionique / conducteur électronique (figure 25). Le dioxygène réagit avec les électrons amenés par le conducteur électronique au niveau des points triples ou jonctions triples (Triple Phase Boundaries (TPBs)) pour produire les ions  $O^{2-}$  acheminés par le conducteur ionique jusqu'à l'électrolyte.
- L'utilisation d'un conducteur mixte ionique / électronique (Mixed Ionic Electronic Conductor (MIEC)). Dans ce cas la zone de réaction électrochimique est étendue à la totalité de l'interface gaz-MIEC.

On voit que dans les deux cas, la percolation des 2 réseaux (MIEC et gaz) ou 3 réseaux

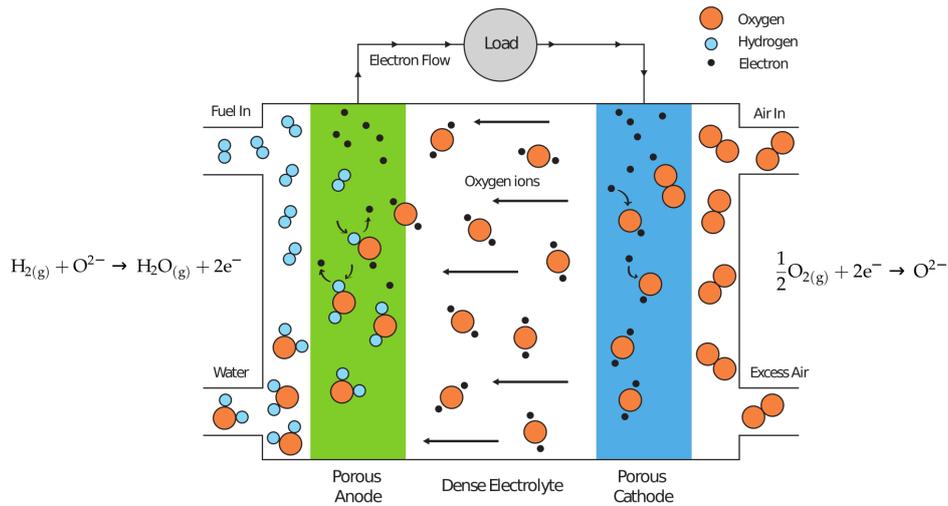


FIGURE 24 – Schéma de principe de fonctionnement d’une SOFC [61].

(conducteur  $e^-$ , conducteur ionique et gaz) est essentielle au bon fonctionnement de la SOFC. Une interface MIEC-gaz ou un TPB ne seront actifs que s’ils sont reliés au collecteur de courant et à l’électrolyte et que la porosité est ouverte pour être accessible au dioxygène (figure 25). La zone proche de l’électrolyte présente généralement une activité électrochimique plus intense (active layer) à cause de la résistance ionique du matériau de cathode. Le transport électronique est généralement considéré comme rapide par rapport au transport ionique.

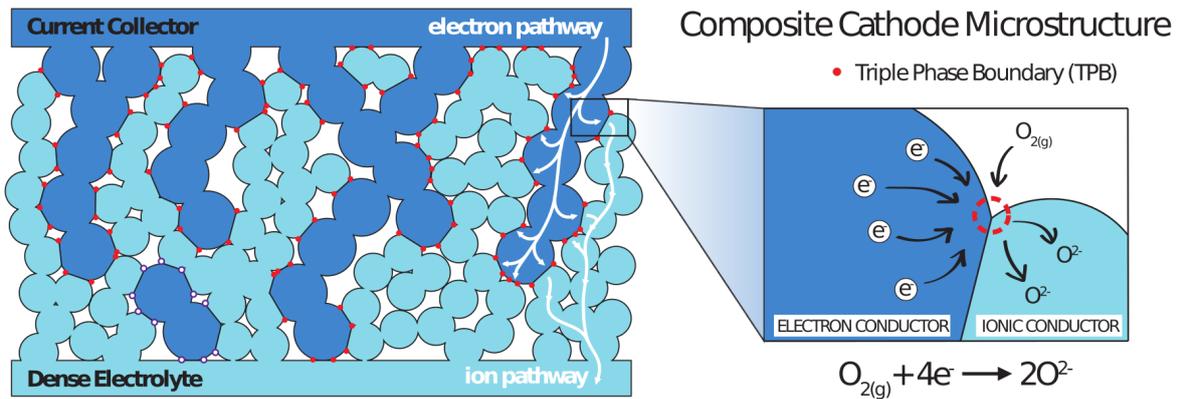


FIGURE 25 – Représentation schématique d’une cathode poreuse et points triples (TPBs). En rouge les TPBs actifs et en blanc les TPBs inactifs [61].

L’optimisation de la microstructure d’une cathode va donc nécessiter de réaliser le meilleur compromis possible entre les différents aspects contradictoires suivants :

- une porosité ouverte minimisant les pertes de charge pour le transport gazeux ;
- une maximisation de la conductivité ionique ;
- une maximisation des sites actifs (TPBs ou interface gaz-MIEC).

### 3.2.1 Composites LSM-YSZ obtenus par freeze-casting: projet OPTIMA-SOFC

Pour répondre à la problématique exposée ci-dessus, nous avons proposé et étudié avec les doctorants D. Roussel et A. Lichtner des cathodes avec une microstructure poreuse hiérarchique et anisotrope élaborées par le procédé de freeze-casting (projet OPTIMA-SOFC en collaboration avec R. Bordia, Université de Washington). Le freeze-casting, ou ice-templating, consiste à congeler de manière contrôlée une suspension de particules de céramique (barbotine) de manière à ce que les particules soient expulsées lors de la congélation directionnelle du solvant (eau en général) créant ainsi une alternance de parois céramique et de dendrites provenant de la congélation du solvant (figure 6). Le solvant congelé qui joue le rôle de porogène est ensuite éliminé par lyophilisation (freeze-drying) et la structure obtenue est frittée pour laisser plus ou moins de microporosité au sein des parois. Dans le cadre du développement d'une cathode SOFC cette approche présente un double intérêt : celui de l'anisotropie qui permet de maximiser dans la direction pertinente à la fois le transport gazeux et la conduction ionique, et celui de la hiérarchie qui permet de maintenir une microstructure fine pour maximiser la densité de sites actifs tout en autorisant un transport gazeux facile dans la macroporosité. Nous avons choisi de travailler sur un composite conducteur  $e^-$  / conducteur ionique basé sur des matériaux typiques pour cette application mais qui n'avait jamais été mis en œuvre par freeze-casting : Lanthanum Strontium Manganite (LSM) et Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ). Un ratio volumique LSM:YSZ de 40:60 a été choisi sur la base d'études précédentes [116]. Un ratio plus important de conducteur ionique est utilisé pour favoriser la conduction ionique intrinsèquement plus faible que la conduction électronique. Celui-ci ne doit cependant pas être trop important car la percolation du réseau de conduction électronique doit être maintenue. Nous allons ici nous limiter aux aspects de caractérisation morphologique et de modélisation, le lecteur est renvoyé à la publication [59] et au manuscrit de thèse de A. Lichtner [61] pour la mise au point du procédé et les aspects matériaux.

On s'est intéressé à la caractérisation 3D à deux échelles différentes par tomographie X [117] et tomographie FIB-SEM [118]. Les images ont été utilisées comme données d'entrée pour des simulations du comportement mécanique [119] et électrochimique [120, 121].

#### 3.2.1.1 Caractérisation morphologique 3D multi-échelles de la microstructure

##### Nanotomographie : architecture anisotrope

Les cathodes poreuses LSM/YSZ ont été imagées en holotomographie X à l'ESRF (à l'époque sur la ligne ID22 ; l'holonotomographie est maintenant développée sur ID16A et ID16B). Cette approche d'imagerie 3D a permis d'obtenir la morphologie de la macroporosité orientée [117]. Par contre, la morphologie de la micro/nano porosité des parois et

l'arrangement des 2 phases solides n'étaient pas suffisamment résolus même à la résolution maximale (voxels de 25 nm) pour permettre un travail d'analyse quantitative. Nous avons choisi d'utiliser une taille de voxel de 75 nm (figure 26) pour maximiser le champ de vue et faciliter la segmentation de la macroporosité pour pouvoir réaliser par la suite des simulations basées-image (voir sections 3.2.1.2 et 3.2.1.3).

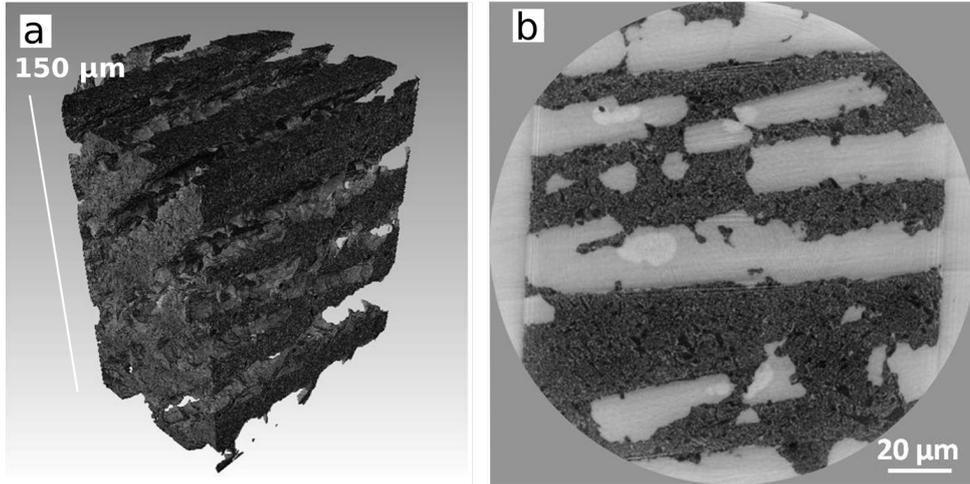


FIGURE 26 – (a) Vue 3D et (b) coupe transverse de la reconstruction en nanoholotomographie d'une cathode composite LSM/YSZ freeze-castée. Adaptée de [117].

### FIB-SEM et approche quantitative

L'imagerie 3D FIB-SEM a permis de caractériser de manière quantitative la microstructure interne des murs solides des cathodes freeze-castées. Nous nous sommes intéressés à l'effet de la température de frittage sur cette microstructure, en particulier la connectivité des différentes phases et ses conséquences sur la quantité de TPBs. Il faut noter que pour la segmentation des trois phases en présence (pore, LSM, YSZ) une méthodologie spécifique utilisant à la fois les images en électrons secondaires et rétrodiffusés a été développée [118]. Ensuite des hypothèses adaptées à la structure anisotrope ont été utilisées pour la détermination de la connectivité des différentes phases et la quantification de la densité de TPBs actifs (figure 27a).

Visuellement (figure 28) et quantitativement on note que l'augmentation de la température de frittage de 1200°C à 1300°C donne lieu à :

- une diminution de la microporosité de 25% à 15% et une fermeture partielle de celle-ci (38% de pores fermés après frittage à 1300°C) [118] ;
- un grossissement des grains de YSZ de 0.3  $\mu\text{m}$  à 0.55  $\mu\text{m}$  (d50 initial de 0.3  $\mu\text{m}$ , [59]) ;
- une taille inchangée des grains de LSM autour de 0.8  $\mu\text{m}$  ;
- une diminution de la tortuosité de la phase YSZ.

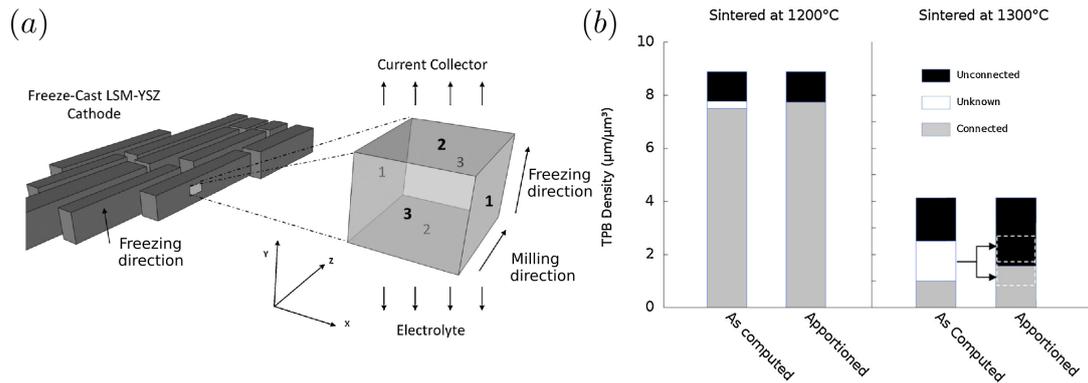


FIGURE 27 – (a) Schéma de la structure lamellaire d’une cathode freeze-castée et de l’emplacement de la découpe FIB-SEM . Les hypothèses de connectivité liées à cette configuration sont : faces 1-1 connectées seulement au réseau poreux, faces 2-2 connectées aux réseaux LSM et YSZ et connectivité au réseau poreux non-définie, faces 3-3 connectivités non-définies. (b) Densités de TPBs calculées pour les 2 températures de frittage. A cause de la nature non-définie de la connectivité de certaines faces il s’ensuit que le statut d’une partie des TPBs n’est pas connue. Cette fraction a été redistribuée sur la base du ratio TPBs actifs/inactifs calculé. Adapté de [118].

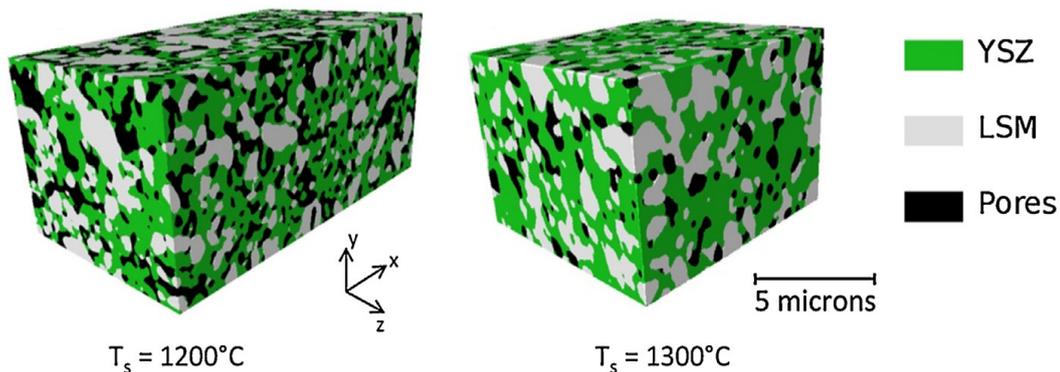


FIGURE 28 – Vue 3D après segmentation de la microstructure des murs microporeux obtenue par imagerie 3D FIB-SEM [118].

Par conséquent, il y a une diminution globale de la quantité de TPB due au grossissement des grains de YSZ et également une diminution de la proportion de TPBs actifs à cause de la fermeture d’une partie de la porosité (figure 27b). En contrepartie, la diminution de la tortuosité de la phase YSZ va augmenter la conduction ionique dans l’électrode.

Alors qu’avec seulement 15% de microporosité l’accès du gaz aux TPBs serait rendu très difficile pour une microstructure classique, nos résultats montrent que cela reste envisageable pour une microstructure freeze-castée où les pores orientés peuvent jouer le rôle de canaux pour le gaz. En effet, nous avons montré qu’une microporosité de 15% est suffisante pour maintenir l’ensemble des TPBs actifs jusqu’à une distance de l’ordre de 2  $\mu\text{m}$  de la surface d’un mur [118]. L’utilisation d’une architecture anisotrope obtenue par freeze-casting pourrait donc autoriser des températures de frittage plus élevées et par

conséquent une diminution des surtensions ohmiques sans toutefois être trop pénalisant sur le plan des surtensions d'activation et de concentration.

### 3.2.1.2 Comportement mécanique

La réponse mécanique du composite LSM/YSZ développé dans le projet OPTIMA-SOFC et celle d'un matériau isotrope comparable obtenu par l'ajout de porogènes sphériques ont été évaluées par des essais de compression [122]. La température de frittage choisie pour cette étude était de 1200°C, ce qui correspond à une microporosité de 25% au sein des parois freeze-castées. Pour éviter d'éventuels effets de peaux, des échantillons parallélépipédiques rectangles ont été soigneusement découpés dans une zone homogène du cylindre freeze-casté.

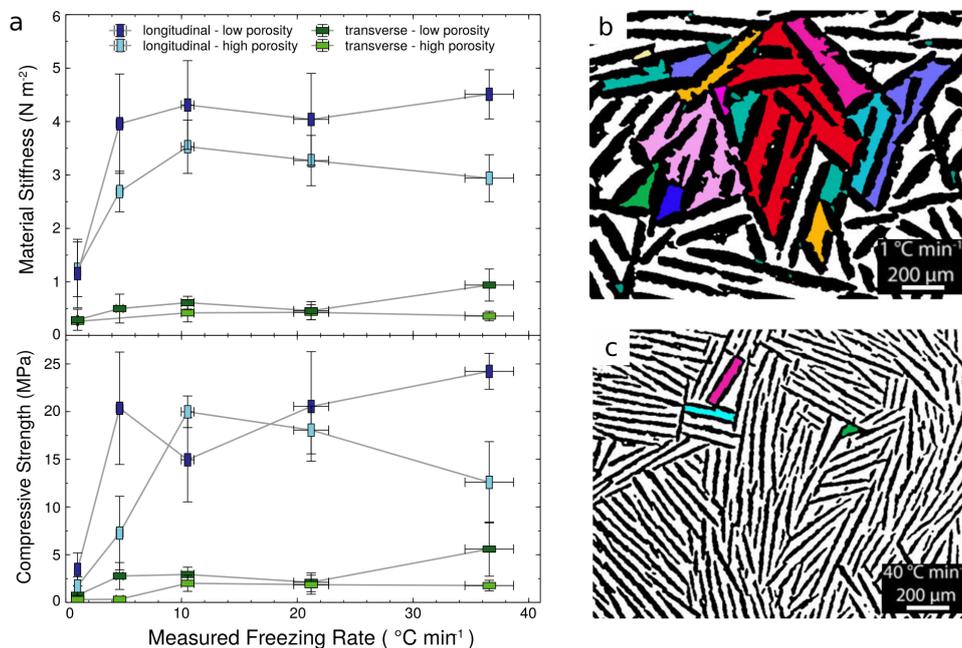


FIGURE 29 – (a) Effet de la vitesse de refroidissement sur la rigidité et la contrainte à rupture en compression. (b, c) Effet de la vitesse de refroidissement sur l'architecture (images SEM segmentées). Les macropores sont en noir et les différents domaines solides connectés en couleur. Les domaines connectés aux bords de l'image sont représentés en blanc. Adaptée de [122].

Le comportement observé est sans surprise très fortement anisotrope avec, dans la direction longitudinale, un gain significatif de rigidité et contrainte à rupture par rapport au matériau isotrope. Les propriétés mécaniques dans la direction transverse sont quant à elles très faibles. Un effet intéressant observé est celui de la vitesse de refroidissement lors du freeze-casting. En effet, cette vitesse contrôle la structure, en particulier la taille des murs et des pores [59]. On a montré que les microstructures fines obtenues avec des vitesses de refroidissement rapides avaient de meilleures propriétés mécaniques (figure 29a), résultat corroboré par d'autres études de la littérature [123, 124]. La compréhension du comportement mécanique nécessite d'avoir une vue de la structure du matériau à une échelle plus large que celle de la figure 26. Pour cela des images en microscopie

électronique à balayage (SEM) de coupes transverses d'échantillons infiltrés d'une résine ont été réalisées et segmentées pour quantifier en particulier la taille des macropores [122]. On observe que des "colonies" de parois orientées se forment avec pour conséquence une isotropie transverse à l'échelle d'un échantillon (figures 29b et c). L'étude de la connectivité des murs sur les coupes 2D par analyse d'image montre que celle-ci augmente avec la vitesse de refroidissement (figures 29b et c), ce qui peut expliquer en partie l'augmentation du module d'élasticité et de la contrainte à rupture (figure 29a). L'effet de la vitesse de refroidissement sur la connectivité a également été mise en évidence récemment sur un autre matériau [124]. Un autre facteur potentiellement responsable de l'augmentation de la résistance avec la vitesse de refroidissement est un effet sur la résistance intrinsèque des parois qui augmente quand leur taille diminue (effet de taille de type Weibull : la probabilité de trouver un défaut critique d'une taille donnée diminue avec la taille des parois) [123, 125]. D'autres facteurs pourraient aussi avoir un rôle comme les instabilités lors de la solidification du solvant mises en évidence par A. Lasalle [126] qui peuvent être à l'origine de défauts de tailles importantes.

Sur la base du modèle DEM développé dans la section 3.1, nous avons tenté de modéliser le comportement mécanique du matériau freeze-casté [119]. La microstructure a été générée à partir des images 3D de tomographie X obtenues à l'ESRF (section 3.2.1.1) et de microstructures homogènes de densité 0.75 générées par un frittage numérique. Un ratio volumique YSZ:LSM de 60:40 a été utilisé avec des tailles de particules de 0.8  $\mu\text{m}$  (LSM) et 0.5  $\mu\text{m}$  (YSZ). Cette dernière valeur est légèrement supérieure à la valeur obtenue par FIB-SEM de 0.3  $\mu\text{m}$ , avec pour conséquence une légère sous-estimation de la contrainte à rupture, cependant de second ordre ( $\sigma_f \propto 1/\sqrt{R}$  [97]) par rapport aux autres hypothèses et simplifications du modèle discutées ci-dessous. Pour des raisons inhérentes au temps de calcul (cube initial de 4 millions de particules avant retrait des macropores), le modèle *sans interactions* a été utilisé avec les propriétés élastiques et énergies de surface des matériaux tirées de la littérature. La DEM a permis de représenter explicitement les 2 échelles de porosité, c'est à dire microporosité issue du frittage partiel au sein des parois et macroporosité orientée issue du freeze-casting, ce qui n'est pas réalisable par d'autres approches numériques. Des simulations en compression dans les directions longitudinales et transverses ont été réalisées sur ces microstructures numériques (figure 30). La modélisation DEM a montré ses limites quand à obtenir des résultats quantitatifs pour ce type de problème pour deux raisons :

- l'échelle des colonies orientées n'est pas accessible et par conséquent le modèle n'est pas pertinent pour la direction transverse ;
- les défauts à l'origine de la rupture des murs ne sont pas connus et pris en compte ce qui mène à une surestimation importante de la contrainte à rupture. De plus le volume imagé et simulé est trop faible pour une prise en compte statistique pertinente de ces défauts et une approche de mécanique de la rupture (c'est à dire

évaluation d'une ténacité) comme cela a été fait dans la section 3.1 serait délicate voir questionnable étant donné la nature très poreuse du matériau [114].

Cependant, ce travail démontre la faisabilité et l'intérêt d'un modèle DEM basé-image pour ces matériaux à la structure poreuse complexe, hiérarchique et anisotrope. Ce travail pourrait être poursuivi pour tenter de répondre à la question des effets relatifs de la taille des murs et de leur connectivité sur l'élasticité et la rupture de ces matériaux.

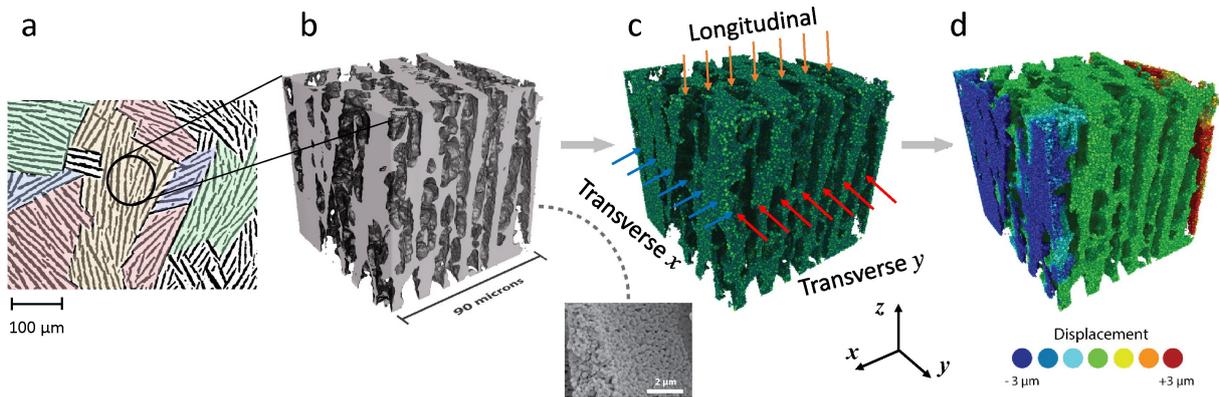


FIGURE 30 – Modélisation DEM basée sur une architecture 3D expérimentale obtenue par nanotomographie X à l'ESRF. (a) Micrographie segmentée montrant plusieurs domaines orientés de murs. (b) Vue 3D de l'architecture freeze-castée obtenue par nanotomographie X et image SEM de la microstructure poreuse d'un mur. (c) Modèle DEM. (d) Champ de déplacement simulé lors d'un essai de compression transverse selon x [119].

### 3.2.1.3 Propriétés fonctionnelles

#### Approche par réseau de résistances<sup>6</sup>

L'approche décrite dans le paragraphe précédent pour la mécanique a également été appliquée aux propriétés fonctionnelles du matériaux en s'appuyant sur le modèle de conductivité électrochimique développé par L. Schneider [116]. Comme pour le modèle mécanique, une microstructure DEM hiérarchique est construite à partir d'une microstructure homogène obtenue par frittage numérique et d'une image 3D de la macroporosité issue de nanoholotomographie X (section 3.2.1.1). L'étude se voulant générale et pas spécifique au matériau développé dans le projet OPTIMA-SOFC, une taille homogène de particules de  $1 \mu\text{m} \pm 5\%$  pour les conducteurs ionique et électronique et trois niveaux de microporosité de 15 %, 25 % et 30 % ont été choisis. Le modèle est basé sur une approche de type réseau de résistances qui modélise à la fois les résistances au transport de charges dans les conducteurs ionique et électronique et, par l'intermédiaire d'une résistance électrochimique  $R_{ec}$  la cinétique du transfert de charge  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$  au niveau des TPBs. La cinétique du transfert de charge est traditionnellement modélisée

6. Ces résultats, bien qu'ayant été présentés à la conférence CERMODEL 2013 (Trento, Italie) n'ont pas été publiés dans un journal.

par l'équation de Butler-Volmer qui relie la densité de courant à la surtension. Aux faibles densités de courant cette relation peut être linéarisée ce qui mène au traitement ohmique de cette cinétique :

$$R_{ec} = \frac{1}{K_{ec}} \frac{1}{2\pi a_s} \quad (20)$$

La résistance est donc inversement proportionnelle à la longueur de TPB ( $2\pi a_s$ ) et à la conductivité de polarisation de la réaction  $K_{ec}$ . La taille du contact  $a_s$  utilisée correspond à la géométrie TT proposée par Coble [54] (équation 3). Les résistances ionique  $R_{io}$  et électronique  $R_{el}$  sont calculées à partir des conductivités intrinsèques des matériaux et des tailles de contact en utilisant le modèle de C. Argento et D. Bouvard [127]. Pour chaque contact les différentes résistances sont ensuite traitées en série et une résistance totale du contact est calculée (figure 31). L'écriture de la loi d'Ohm pour chacune des résistances du réseau et de la conservation du courant, accompagnée de conditions aux limites appropriées (potentiels imposés au niveau du collecteur de courant et de l'électrolyte), résulte en un système linéaire d'équations. La solution (potentiels  $V_i$  de chaque particule) est obtenue numériquement par une méthode de gradients conjugués et permet de calculer le courant total et la conductivité effective  $K_{eff}$  de la cathode.

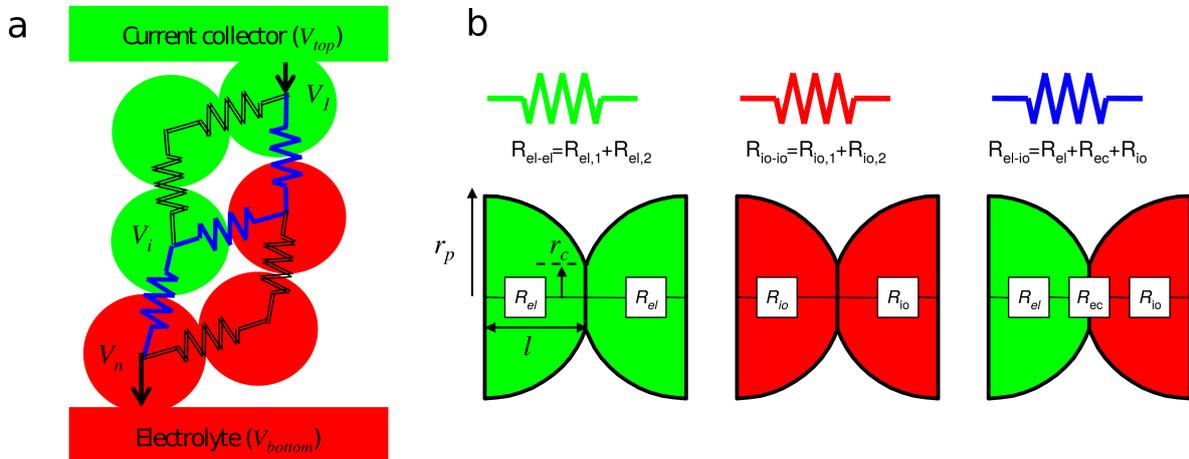


FIGURE 31 – (a) Construction d'un réseau de résistances à partir d'un empilement composite DEM. Le conducteur électronique (LSM) est représenté en vert et le conducteur ionique (YSZ) en rouge. (b) Les trois types de résistances du réseau, de gauche à droite : électronique, ionique, électrochimique (transfert de charge) [116].

Les deux hypothèses importantes sous-jacentes à cette approche sont :

- Pas de surtension de concentration, c'est à dire un accès "facile" du gaz aux TPBs donc une porosité suffisante de la cathode.
- La linéarisation de l'équation de Butler-Volmer pour un traitement "ohmique" des surtensions d'activation, valable seulement pour des faibles densités de courants.

Des modèles plus complets sont possibles ([48, 128]), mais l'approche présentée ici, de par sa simplicité, permet de rapidement évaluer les performances relatives de différentes microstructures. Comme montré par Schneider et al. [116], les effets dus à l'épaisseur de l'électrode et à sa composition sont correctement reproduits. Les performances de différentes microstructures (figure 32), construites numériquement à partir des images 3D de nanoholotomographie et de microstructures DEM partiellement frittées à des densités relatives de 0.7 à 0.85, ont été évaluées en utilisant le modèle présenté ci-dessus. On tire parti ici de la simplicité et de l'efficacité numérique du modèle pour représenter explicitement les deux niveaux de porosité des cathodes produites par freeze-casting.

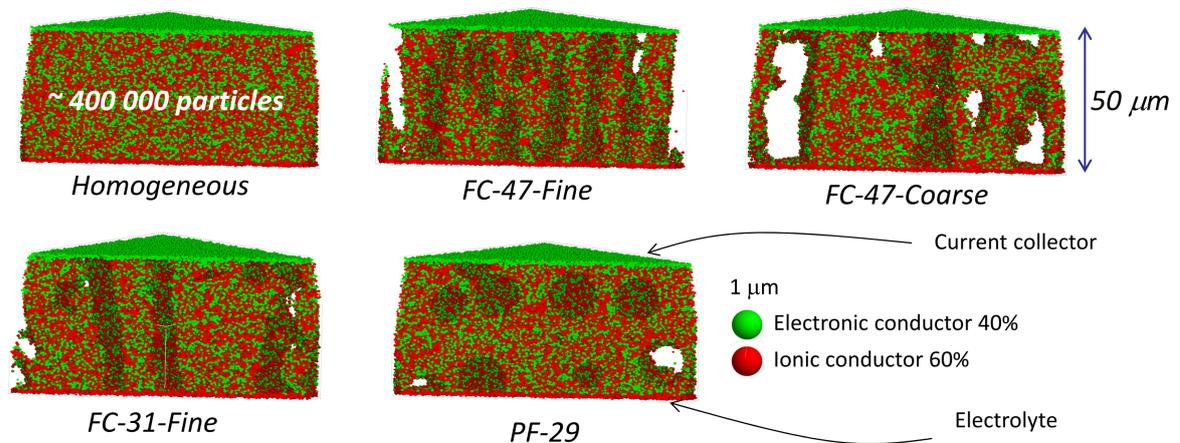


FIGURE 32 – Les 5 types de cathodes simulées : homogène, freeze-castée fine et très poreuse (47% de macropores), freeze-castée grossière et très poreuse (47% de macropores), freeze-castée fine et modérément poreuse (31% de macropores) et avec des macropores sphériques (29%).

Le choix des niveaux de microporosité étudiés est basé sur une hypothèse d'accès "facile" aux gaz (surtensions de concentration négligeables) : 15% pour une macroporosité orientée ou sphérique (voir en particulier la section 3.2.1.1) et 25% à 30% pour une microstructure homogène, sans macroporosité [116].

Pour chaque microstructure, plusieurs épaisseurs de cathodes ont été modélisées pour déterminer l'épaisseur optimale (c'est à dire à partir de laquelle  $K_{eff}$  atteint un plateau [116]). Celle-ci se situe autour de 30 μm et ne dépend pas de la microstructure. Les résultats obtenus pour une grande variété de microstructures sont compilés dans la figure 33 où une corrélation entre densité de TPBs et  $K_{eff}$  est observée. Une première comparaison entre les différentes microstructures est menée pour une microporosité identique de 25 % (symboles pleins sur la figure 33) et montre une performance nettement plus élevée pour la microstructure homogène liée à la quantité plus importante de TPBs. Ce résultat est plus nuancé lorsqu'on considère qu'une microstructure hiérarchique, grâce à la présence des macropores qui facilitent le transport gazeux, peut accepter un niveau de microporosité plus faible (symboles ouverts sur la figure 33). Premièrement, les simulations montrent que la diminution de la microporosité de 25% à 15% augmente  $K_{eff}$  par un

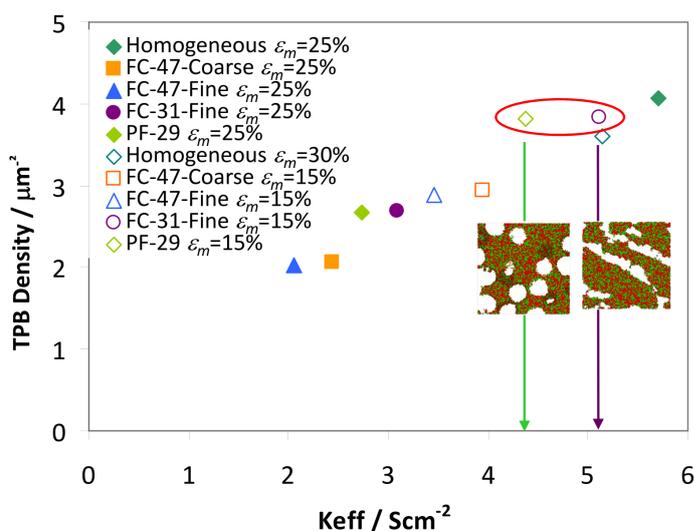


FIGURE 33 – Corrélation entre densité de TPBs et conductivité effective de la cathode. Deux scénarios sont envisagés : soit microporosité  $\epsilon_m = 25\%$  identique pour les 5 types de cathodes (symboles pleins) soit microporosité plus faible pour les cathodes hiérarchiques (symboles blancs). Bien qu'il y ait une corrélation forte entre densité de TPBs et conductivité, on observe qu'à densité de TPBs identique, une cathode avec une macroporosité orientée sera plus performante grâce à des meilleures conductivités ioniques et électroniques.

double effet, à la fois de la quantité de TPB et de la conductivité ionique qui augmentent avec la taille des cous de frittage. Ensuite, à fraction de macroporosité identique, une macroporosité orientée perpendiculaire à l'électrolyte aura une meilleure performance du fait d'une meilleure conductivité ionique dans cette direction. Par contre, le gain obtenu sur la conductivité et la densité locale de TPBs par un frittage plus marqué autorisé par la présence de macropores orientés ne semble pas être suffisant pour obtenir un gain significatif de performance par rapport à une microstructure homogène conventionnelle. Ce dernier résultat est bien-sûr à nuancer en fonction du courant de fonctionnement qui ici est supposé faible pour la linéarisation et qui, lorsqu'il est important, rend plus critique les surtensions de concentration. De plus, la taille des parois et des canaux d'accès au gaz sont deux paramètres importants qu'il serait souhaitable d'optimiser et qui sont dans une certaine limite contrôlables lors du procédé d'élaboration.

### Approche FFT à l'échelle d'une paroi freeze-castée

Le modèle de Schneider est limité à des particules sphériques et des contacts circulaires, or les composites LSM-YSZ développés dans le projet OPTIMA-SOFC sont assez éloignés de ce cas idéalisé, en particulier car les particules de LSM ont une faible sphéricité (voir section 3.2.1.1). D'un autre côté, à partir d'une image de tomographie segmentée les méthodes FFT ont montré leur intérêt et leur efficacité pour le calcul de conduction effective [45]. Dans le cadre de ces méthodes, la prise en compte de la résistance due au transfert de charge peut se faire par une résistance de contact entre conducteur ionique et

conducteur électronique. La conductivité de la "couche" d'interface dépendra uniquement de la géométrie du contact et de la conductivité électrochimique caractérisant le transfert de charge (figure 34). Par identification de l'expression de la résistance électrochimique (équation 20) et la résistance  $R_{cr} = \frac{1}{\sigma_{cr}} \frac{h_{cr}}{S_{cr}}$  d'une couche résistive d'aire  $S_{cr}$ , d'épaisseur  $h_{cr}$  et de conductivité  $\sigma_{cr}$ , on obtient la conductivité à appliquer dans le modèle FFT:

$$\sigma_{cr} = \frac{L_{TPB} h_{cr}}{S_{cr}} K_{ec} \quad (21)$$

$S_{cr}$  et  $L_{TPB}$ , la longueur de TPB, peuvent être calculées pour chaque contact par une approche d'analyse d'image quantitative sur une image 3D de FIB-SEM [129]. Cette

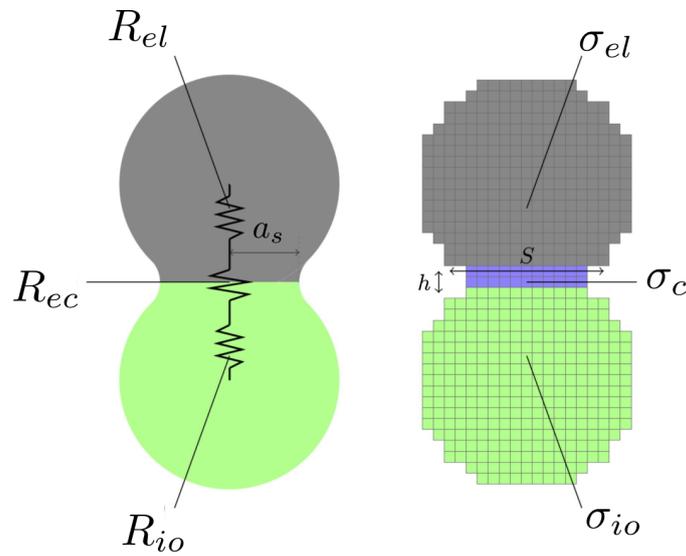


FIGURE 34 – Comparaison des approches DEM réseau de résistance et de conductivité effective FFT avec résistance de contact. Adaptée de [120].

approche a dans un premier temps été validée par comparaison avec le modèle de réseau de résistance [120] puis appliquée à la microstructure composite LSM-YSZ obtenue par FIB-SEM (figure 35). La comparaison avec une microstructure DEM de densité équivalente générée numériquement et idéalisée (particules sphériques) montre que l'approche DEM sous-estime la conductivité effective. Cet effet est directement lié à la longueur de TPB plus faible dans le modèle DEM que celle calculée sur la microstructure réelle [130].

### 3.2.1.4 Conclusion et remarques finales sur le projet OPTIMA-SOFC

Dans le cadre de ce projet ANR OPTIMA-SOFC, plusieurs approches numériques ont pu être développées pour modéliser les propriétés mécaniques et fonctionnelles des céramiques poreuses utilisées comme matériau d'électrodes. Ces approches variées (DEM, réseau de résistance, approches basées-images, ...) ont permis de mieux appréhender le matériau de cathode développé dans ce projet et permettent de suggérer des pistes pour son optimisation, comme par exemple l'association de murs fins et d'une microporosité relativement faible. Au niveau expérimental, ce travail a montré que la mise en œuvre de

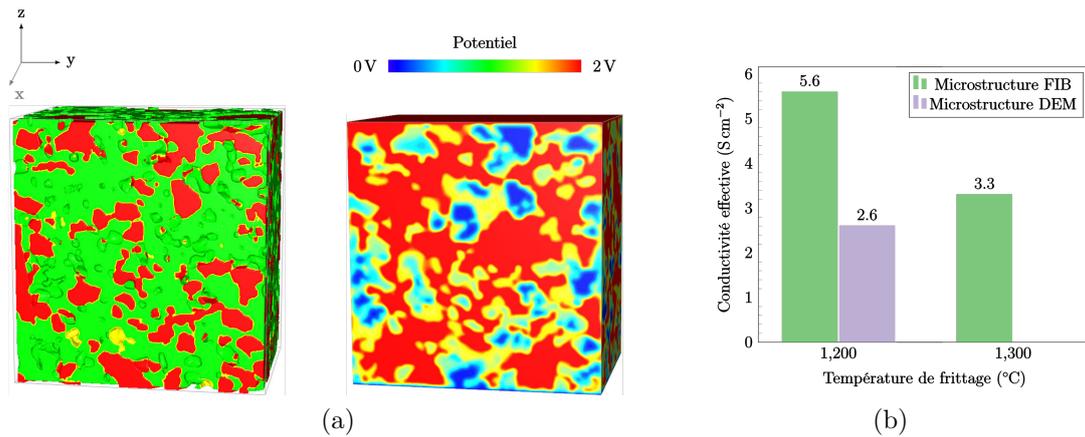


FIGURE 35 – (a) Volume FIB-SEM utilisé pour le calcul FFT (température de frittage 1200°C). LSM (rouge), YSZ (vert) et interfaces LSM/YSZ (jaunes). La porosité (transparente) est visible par effets d’ombrage. A droite, visualisation du potentiel. (b) Comparaison des conductivités obtenues sur les microstructures réelles (FIB-SEM) et idéalisées par des particules sphériques (DEM). Pour la température de frittage de 1300°C, la densité (0.85) a été jugée trop importante pour que les résultats DEM soient jugés pertinents [130].

composites LSM-YSZ ayant une structure anisotrope et hiérarchique pour une utilisation comme cathode SOFC était possible. Malheureusement, la réalisation et la caractérisation électrochimique d’une demi-cellule n’ont pas pu être menées à bien, notamment à cause de la difficulté à obtenir une bonne jonction entre cathode et électrolyte, et ce malgré l’exploration de plusieurs approches et la pugnacité des deux doctorants impliqués [61].

### 3.2.2 Electrodes LSCF obtenues par Electro Spray Deposition

La technique de dépôt par Electro Spray Deposition (ESD) développée notamment au laboratoire LEPMI par E. Djurado permet d’obtenir des couches poreuses et nanostructurées prometteuses pour une utilisation comme cathode SOFC, en particulier avec un conducteur mixte (MIEC) comme la cobaltite de lanthane  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (Lanthanum Strontium Cobaltite Ferrite (LSCF)) [131]. L’objectif du travail présenté ici (thèse d’O. Celikbilek) est d’étudier la possibilité de réaliser une cathode composite LSCF/CGO (Cerium Gadolinium Oxide, oxyde de cérium dopé Gd aussi souvent nommé GDC pour Gd Doped Ceria) et de développer un modèle électrochimique EF 3D pour mieux appréhender les effets liés à la microstructure et à l’architecture des couches. L’utilisation de CGO, qui est un bon conducteur ionique utilisé comme matériau d’électrolyte, permet d’augmenter la conduction ionique de l’électrode ce qui a pour effet espéré d’étendre la zone électrochimiquement active. En termes de modélisation électrochimique, le modèle 1D homogénéisé Adler-Lane-Steele (ALS) [132] n’est pas applicable ici à cause du caractère architecturé du matériau : la morphologie de la porosité n’est pas homogène et moyennable. En outre, l’absence de caractère granulaire dans les microstructures obtenues par ESD a orienté le travail vers une approche 3D par EF inspirée des travaux des

chercheurs du KIT (Karlsruhe Institute of Technology) [133-135].

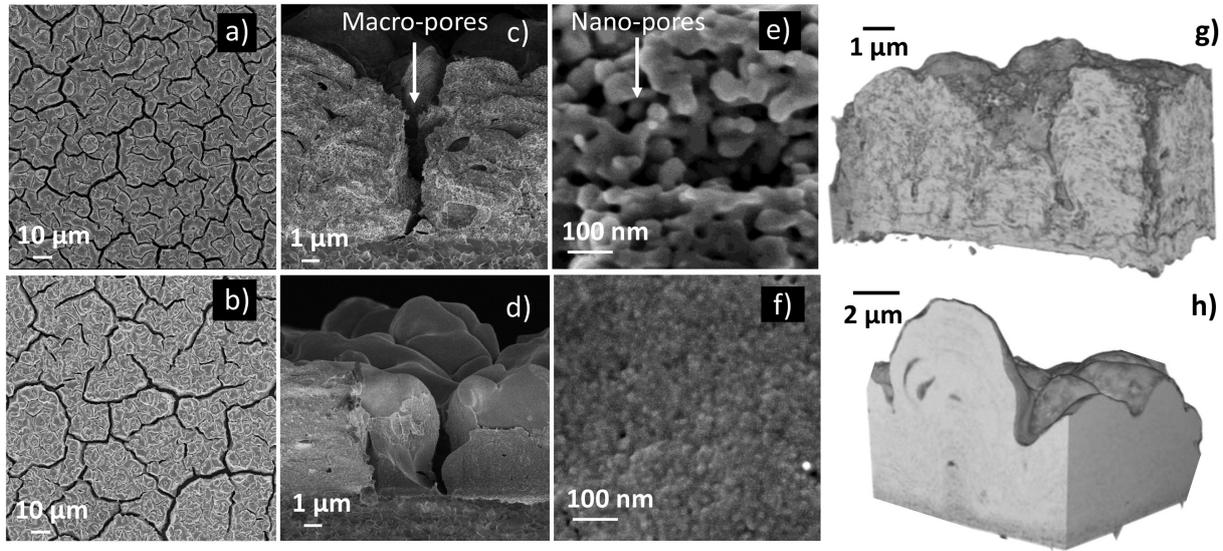


FIGURE 36 – Microstructures hiérarchiques colonnaires des cathodes 100% LSCF (a,c,e,g) et composites 60:40 %vol. LSCF:CGO (b,d,f,h). L'analyse quantitative des tomographie FIB-SEM (g,h) montre une nanoporosité de  $22 \pm 7\%$  régulièrement répartie pour la cathode 100% LSCF et une nanoporosité de  $20 \pm 3\%$  présente seulement proche de l'électrolyte pour la cathode composite [136].

Après un travail d'optimisation des conditions de dépôt et du traitement thermique [137] pour obtenir des microstructures poreuses et colonnaires (figure 36), les performances comparatives d'une cathode pure LSCF et d'une cathode composite LSCF:CGO 60:40 %vol. ont été évaluées. Contrairement à ce qui était à priori attendu, l'addition de CGO n'a pas permis d'améliorer les performances de la cathode (figure 37).

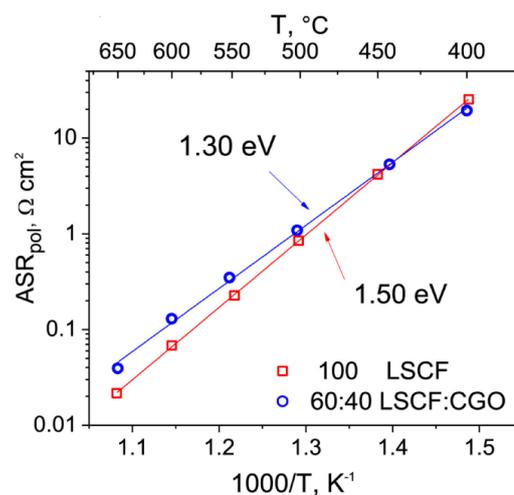


FIGURE 37 – Résistances de polarisation (ASR) obtenues expérimentalement pour les deux électrodes pure LSCF et composite LSCF:CGO [136].

L'analyse fine par FIB-SEM de la microstructure intra-colonnaire montre que l'ajout de CGO a pour effet de modifier celle-ci en réduisant notamment la nanoporosité. Une

analyse quantitative des deux microstructures poreuses a été réalisée sur les images 3D de FIB-SEM (figure 36g,h) puis utilisée comme donnée d'entrée pour le modèle EF.

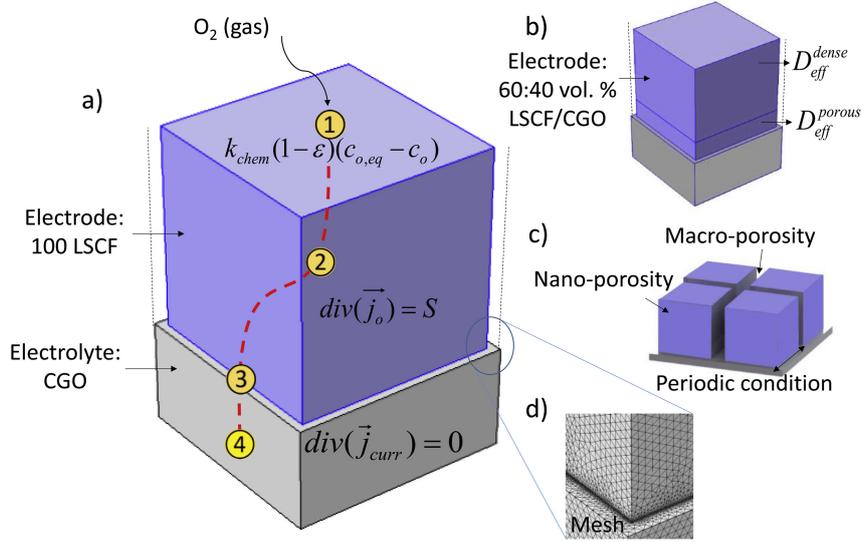


FIGURE 38 – (a) Schéma de principe du modèle EF : (1) Processus d'échange surfacique, i.e. condition aux limites de Neumann avec flux entrant d'ions oxygène à la surface de la colonne. (2) Homogénéisation du flux d'ions oxygène entrant au niveau de la nanoporosité par l'introduction d'un terme source  $S$ . (3) Transfert de charge à l'interface cathode/électrolyte. (4) Conduction ionique. (b) Modèle de l'électrode composite avec deux niveaux de nanoporosité, proche et loin de l'électrolyte. (c) Utilisation de conditions aux limites périodiques pour représenter un réseau de colonnes et la macroporosité associée. (d) Raffinement du maillage à l'interface électrode/électrolyte [136].

L'approche, décrite schématiquement sur la figure 38, est basée sur la description des concentrations d'ions  $O^{2-}$  dans l'électrode et la conservation des espèces chimiques (lois de Fick) :

$$\nabla \cdot (\mathbf{j}_o) = S \quad (22)$$

avec

$$\mathbf{j}_o = -D_{eff} \nabla c_o \quad (23)$$

$c_o$  est la concentration d'ions  $O^{2-}$ ,  $D_{eff}$  un coefficient de diffusion effectif qui dépend de la porosité et de la composition et  $S$  un terme source représentant l'incorporation d'ions  $O^{2-}$ .  $\mathbf{j}_o$  représente le flux d'ions  $O^{2-}$ . De manière à pouvoir rendre compte d'effets potentiellement non-négligeables de constriction du courant, le courant ionique dans l'électrolyte est aussi modélisé explicitement (loi d'ohm + conservation du courant) [133]. On notera que la diffusion dans les pores des espèces gazeuses n'est pas modélisée ce qui revient à faire, comme dans le travail de la partie précédente, l'hypothèse d'un accès facile des gaz aux surfaces actives (i.e. surtensions de concentration négligeables). Une description complète du modèle est disponible dans [136]. La résolution en stationnaire du système d'équations aux dérivées partielles soumis à une différence de potentiel permet d'obtenir la résistance de polarisation (Area Specific Resistance (ASR)) à partir du courant total.

L'approche 3D permet de prendre en compte l'influence de la macroporosité (figure 38c) et du gradient de nanoporosité dans l'épaisseur de la colonne pour l'électrode composite (figure 38b).

L'utilisation du modèle EF a permis de confirmer l'influence de la microstructure : malgré un gain en terme de transport ionique dans l'électrode, matérialisé par une énergie d'activation plus faible sur les figures 37 (expérience) et 39a (modèle), l'ajout de CGO dans la composition de l'électrode ne permet pas d'améliorer les performances à cause d'une diminution de la surface active et aussi possiblement d'une connectivité insuffisante de la phase CGO [136]. La modélisation montre cependant que la stratégie pourrait être pertinente en optimisant la composition par l'ajout de CGO jusqu'à 60 %vol pour améliorer la connectivité de cette phase (figure 39b). Au-delà, la percolation nécessaire de la phase MIEC ne serait plus assurée [136].

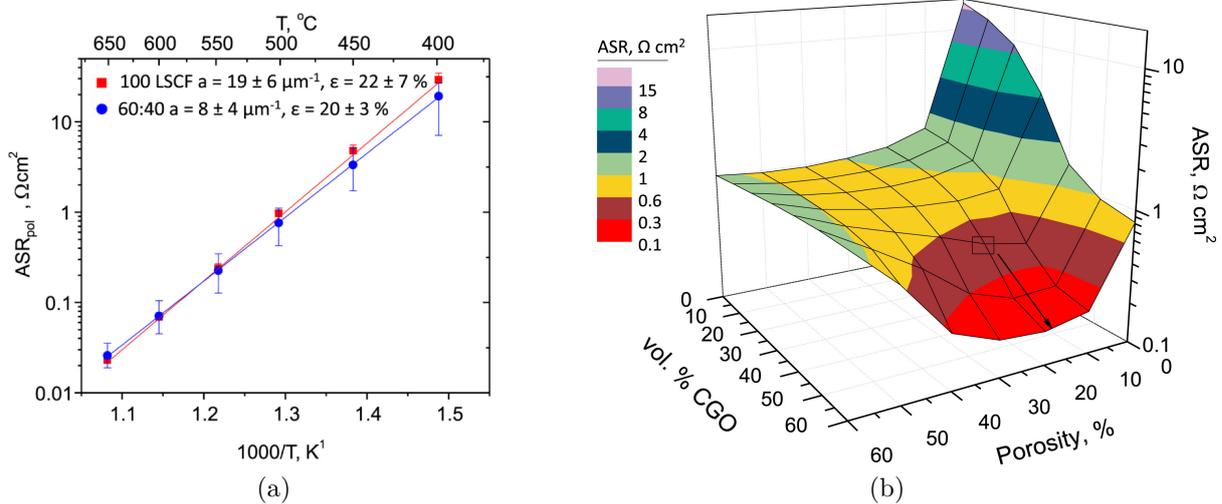


FIGURE 39 – (a) Résistances de polarisation (ASR) obtenues par modélisation EF. Les barres d'erreur proviennent de l'incertitude sur la surface spécifique  $a$ . (b) Optimisation EF de la microstructure de l'électrode (500°C). Le carré montre l'électrode actuelle et la flèche la direction possible pour diminuer la résistance de polarisation [136].

### 3.3 Application aux silices nanostructurées pour la super isolation thermique

On parle de super isolation thermique pour des matériaux ou systèmes ayant une conductivité thermique  $\lambda$  inférieure à celle de l'air sec immobile à pression atmosphérique ( $\lambda < 25 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). En comparaison avec un isolant classique (laine de verre, polystyrène, ...) un super isolant permettra, pour une isolation équivalente, d'utiliser des épaisseurs 2 à 3 fois plus faibles. La technologie la plus mature, commercialisée depuis de nombreuses années à la fois pour le bâtiment et le packaging isotherme, est celle des Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV). Un PIV est constitué d'un matériau de cœur poreux mis sous vide dans une enveloppe étanche à l'air. Le matériau de choix le plus courant pour le cœur d'un PIV est la silice pyrogénée (Fumed Silica (FS)). Les performances thermiques exceptionnelles des PIVs ( $\lambda = 5 - 7 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) sont obtenues par effet Knudsen [138] : grâce à la mise sous vide le libre parcours moyen des molécules de gaz devient supérieur à la taille des pores. Les collisions avec les parois du solide deviennent dominantes ce qui réduit la conduction gazeuse dont la contribution devient négligeable [139]. L'utilisation d'un cœur nanoporeux est essentielle pour maintenir les performances du panneau au cours du temps en limitant les conséquences d'une augmentation de la pression [140]. Un enjeu important est celui de la réduction du coût des solutions de super isolation thermique, dont l'usage dans le bâtiment est pour l'instant limité aux situations d'une rénovation thermique par l'intérieur où l'on recherche à tout prix à ne pas perdre de surface habitable (typiquement pour un bien immobilier ayant une valeur au  $\text{m}^2$  très élevée). Une solution envisagée est de remplacer comme matériau de cœur la silice pyrogénée (FS) par de la silice précipitée (Precipitated Silica (PS)), moins chère et largement disponible, notamment en raison de son utilisation comme charge dans l'industrie du pneu. Malgré leur apparence (figure 40) et composition chimique identiques, ces deux matériaux obtenus par deux voies d'élaboration différentes ont des propriétés mécaniques différentes, à la fois dans leur comportement à la compaction (figure 41) et dans leur rigidité et résistance une fois compactés, plus faibles pour les silices précipitées [141, 142].

Par conséquent, alors que pour obtenir un panneau isolant avec une résistance mécanique suffisante (100 kPa en compression) il faut compacter la silice pyrogénée à  $160 \text{ kg/m}^3$ , il faut monter jusqu'à  $220 \text{ kg/m}^3$  avec une silice précipitée [144]. Il en résulte à la fois une augmentation de la quantité de matière utilisée et une diminution des performances thermiques. Même si des travaux expérimentaux (Thèse de B. Benane au laboratoire MATEIS [141, 145]) ont permis récemment de proposer plusieurs hypothèses, les origines de ces différences de comportement mécanique sont mal comprises. L'objectif de ce travail est d'utiliser la DEM, et en particulier le modèle développé dans la section 3.1, pour tenter de mieux comprendre les différences de comportement entre ces deux types de silices et *in fine* proposer des pistes pour améliorer le comportement des silices précipitées

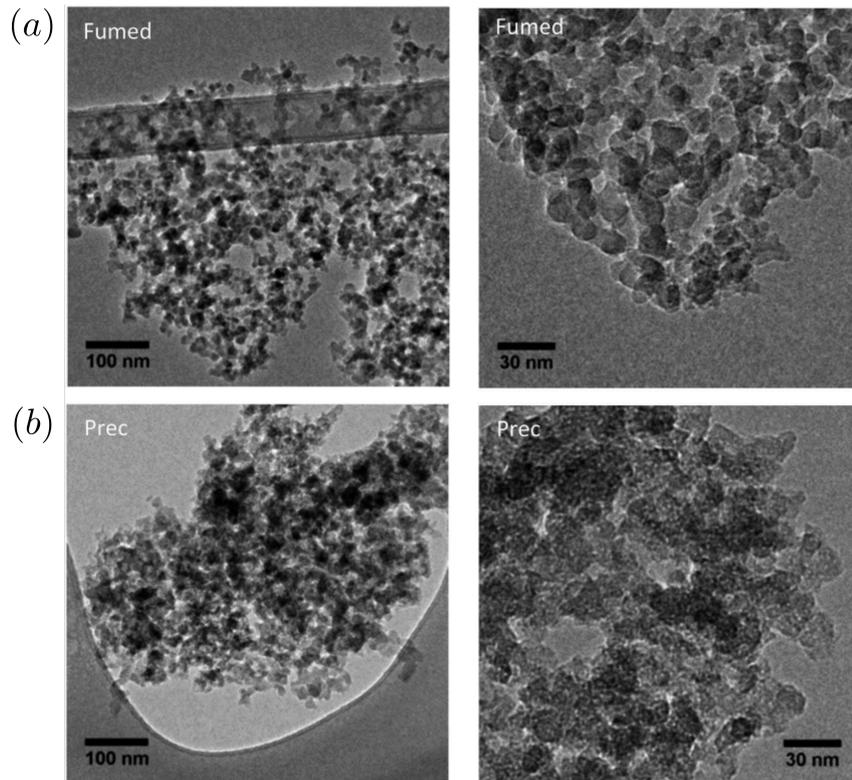


FIGURE 40 – Images TEM (Transmission Electron Microscopy) de (a) silice pyrogénée (fumed) et (b) précipitée (prec). Adaptée de [143].

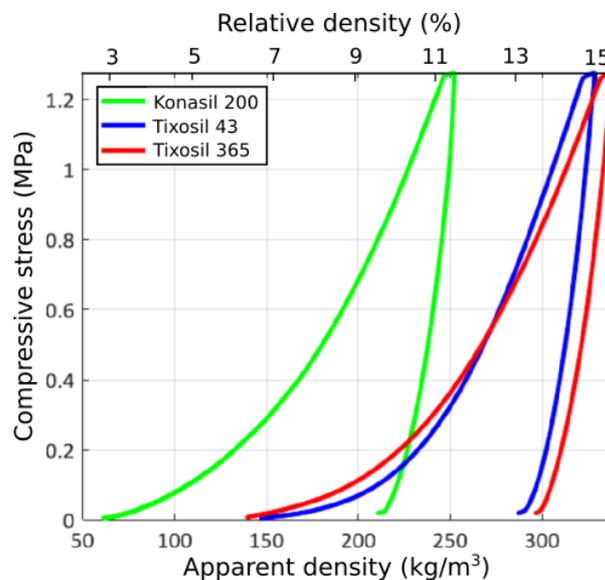


FIGURE 41 – Comportement en compression œdométrique d'une silice pyrogénée (Konasil 200) et de deux silices précipitées (Tixosil 43 & 365) [142].

pour une application comme cœur de PIV.

Les silices FS et PS sont constituées d'agrégats fractals [145, 146], poreux, considérés comme insécables et formés de particules primaires denses de 7 à 50 nm. La taille des agrégats peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres en fonction des conditions de synthèse. Une approche originale de génération numérique d'agrégats

à structure contrôlée (en particulier la dimension fractale  $d_f$ , figure 42) a été développée [147].

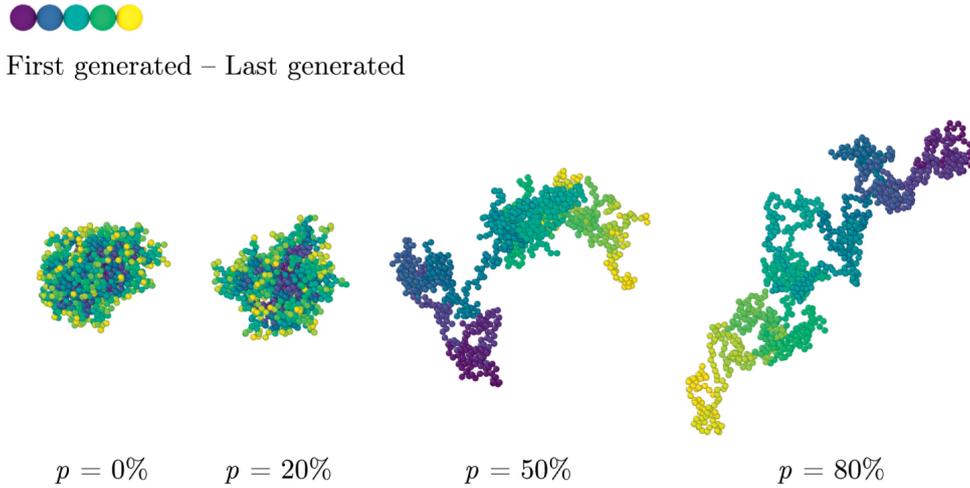


FIGURE 42 – Influence du paramètre de génération  $p$  (probabilité d'inactivation, voir [147]) sur la morphologie de l'agrégat. La dimension fractale  $d_f$  diminue de gauche à droite, quand on augmente  $p$  [147].

Ensuite des simulations DEM<sup>7</sup> sont utilisées pour étudier à la fois le comportement durant la compaction puis lors d'un chargement en traction (figure 44). Les lois de contact utilisées sont de deux types, *bond sans interactions* (voir section 3.1.1) pour les contacts intra-agrégats et de type Hertz-Mindlin [148] avec frottement Coulombien et adhésion Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [149] pour les contacts inter-agrégats :

$$N_H = \frac{\sqrt{2R}}{3} \frac{E}{1-\nu^2} h^{1.5} \quad (24)$$

$$T_H = \min\left(\frac{E\sqrt{2R}}{(2-\nu)(1+\nu)} \sqrt{h} |u_T|, \mu N_H\right) \quad (25)$$

$$F_{DMT} = -w\pi R \quad (26)$$

$F_{DMT}$  est la force adhésive attractive qui s'ajoute à la contribution répulsive Hertzienne  $N_H$  et  $T_H$  la norme de la force tangentielle au contact qui s'oppose au mouvement.  $\mu$  est le coefficient de frottement et  $w$  l'énergie d'adhésion (J/m<sup>2</sup>). Pour un contact entre deux particules d'un même matériau,  $w = 2\gamma_s$  avec  $\gamma_s$  l'énergie de surface. La rupture des contacts intra-agrégats de type *bond* n'est pas possible dans la loi de contact, cependant, si des forces suffisamment élevées s'appliquent, des particules initialement en contact géométrique peuvent ne plus l'être. Le contact n'est alors plus détecté et il n'y a plus d'interaction (forces) entre les deux particules. Pour limiter ces ruptures dites géométriques, la taille des particules initialement en contact ponctuel est multipliée par un facteur 1.3 de manière à créer un chevauchement important des particules [142].

7. Dans ce projet, le choix a été fait d'utiliser le code open-source LIGGGHTS [34].

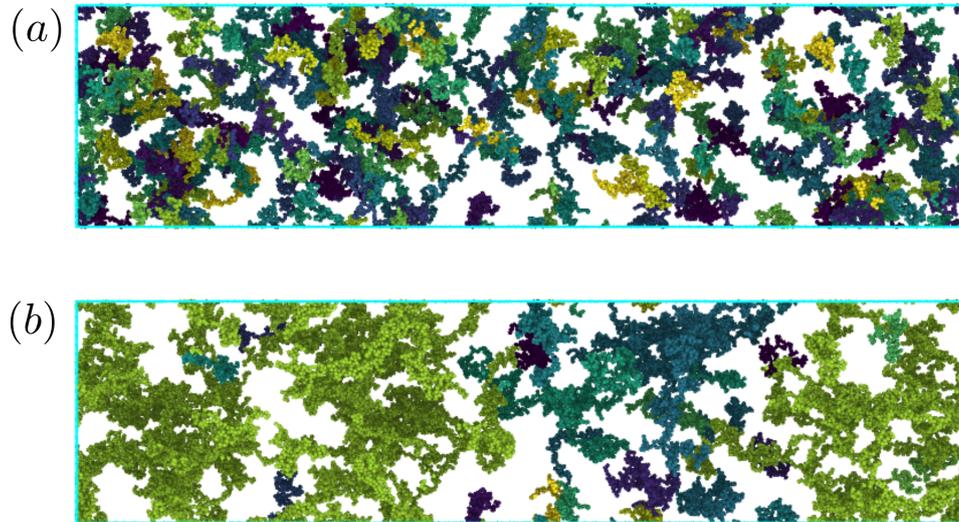


FIGURE 43 – Procédure de préparation par un chargement cyclique. (a) Gaz initial d’agrégats. (b) Microstructure après 8 cycles de traction/compression. Une couleur = un ensemble d’agrégats en contact (cluster) [142].

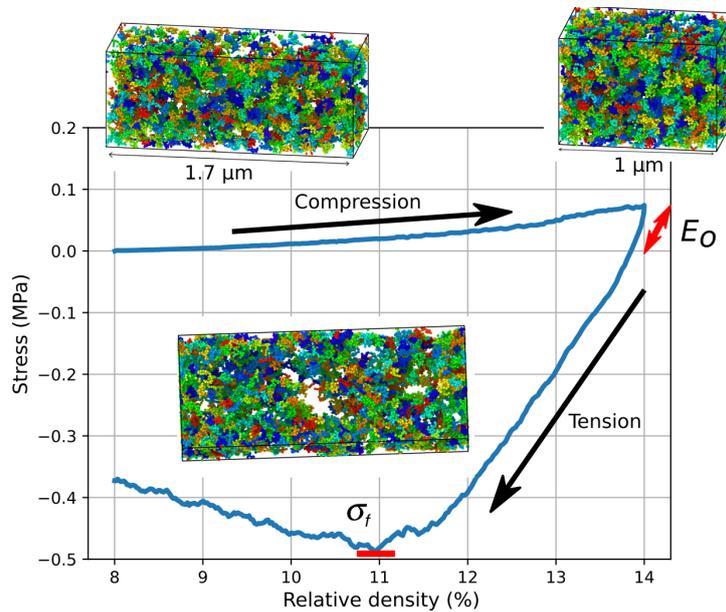


FIGURE 44 – Déroulement d’une simulation : compaction du lit d’agrégats jusqu’à 14% de densité, déchargement et essai de traction jusqu’à rupture. Le module œdométrique à la décharge  $E_0$  et la contrainte à rupture en traction  $\sigma_f$  sont extraits des simulations [142].

Un gaz d’agrégats (i.e. sans contacts entre agrégats) n’est pas un point de départ réaliste pour une simulation de compaction. Pour créer un empilement de départ réaliste, à la fois de densité initiale proche de la densité expérimentale et comportant un nombre réaliste de contacts inter-agrégats, une procédure de chargement cyclique d’amplitude 2.5 % en densité d’un gaz initial a été utilisée (figure 43).

Une première partie de ce travail a consisté en une étude paramétrique à la fois sur les paramètres des lois de contact ( $\frac{ab}{R}$ ,  $\gamma_s$ ,  $\mu$ ) et les paramètres morphologiques de génération des agrégats ( $d_f$ ,  $R$  et  $R_g$  le rayon de gyration des agrégats). Cela a permis de mettre en évidence que :

- La phase de compaction est principalement influencée par la taille des contacts  $\frac{ab}{R}$  qui rigidifie les agrégats puis par la forme des agrégats qui, lorsqu'ils sont allongés, ont tendance à entraver la compaction. L'adhésion, par l'intermédiaire de l'énergie de surface  $\gamma_s$  ou la taille des particules primaire  $R$ , a également une influence mais celle-ci est relativement faible.
- La phase de traction, en particulier la contrainte à rupture, est principalement gouvernée par l'adhésion (proportionnelle à énergie de surface  $\gamma_s$  et inversement proportionnelle à la taille des particules primaires  $R$ ).

Les propriétés mécaniques des silices dépendent donc à la fois de leur morphologie et de leurs propriétés de surface. En effet, l'énergie de surface  $\gamma_s$  est liée au caractère hydrophobe/hydrophile de la surface car la présence d'eau adsorbée écrante les interactions électrostatiques et de Van der Waals au profit d'interactions capillaires de plus faible intensité [150].

La morphologie de silices PS et FS a pu être caractérisée de manière quantitative par diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)) [145, 151]. Cela a permis de montrer que malgré une apparence visuelle similaire en TEM (figure 40) la morphologie des agrégats présente des différences notables avec une dimension fractale et un rayon de particule primaire plus faibles pour la silice FS (figure 45). L'origine de la compressibilité plus aisée et de la plus faible résistance mécanique de la silice PS serait donc de nature à la fois morphologique (agrégats moins allongés et taille de particule primaire plus grande) et liée à la chimie de surface (caractère plus hydrophile menant à une énergie de surface plus faible [152, 153]).

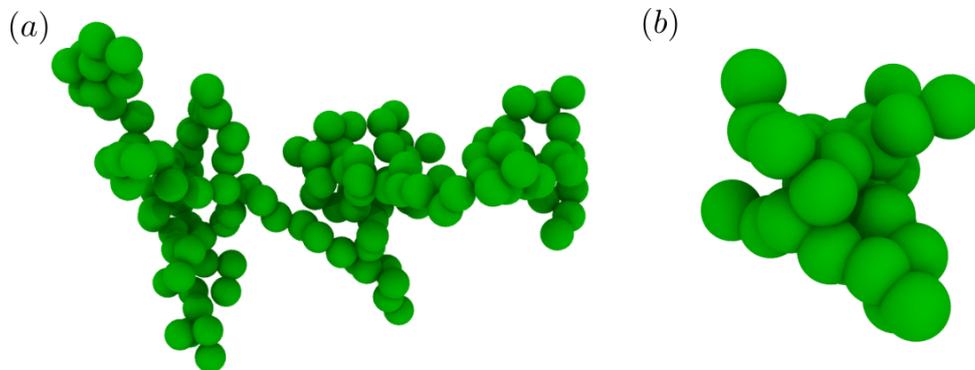


FIGURE 45 – Morphologie des silices (a) FS et (b) PS étudiées. Agrégats générés numériquement à partir des données expérimentales de SAXS :  $d_f = 2.0$ ,  $R_g = 64$  nm,  $R = 7$  nm pour la silice FS et  $d_f = 2.4$ ,  $R_g = 35$  nm,  $R = 13$  nm pour la silice PS ([145, 151]. Image tirée de [142].

Pour quantifier l'effet des différences morphologiques observées sur le comportement mécanique, le modèle DEM est utilisé avec les données obtenues par SAXS. En l'absence de mesures fiables de l'énergie de surface et de la taille du cou, des valeurs estimées, prises identiques pour les deux silices, ont été utilisées :  $\gamma_s = 1.2 \text{ J/m}^2$  et  $\frac{a_b}{R} = 0.3$ . Les densités de l'empilement initial d'agrégats ont été ajustées aux valeurs expérimentales observées, avec une densité de départ plus faible pour la silice FS. Le résultat des simulations DEM (figure 46) montre donc seulement l'effet de la morphologie. On notera que les simulations reproduisent les bons ordres de grandeur de la contrainte à la fois en compaction (figures 41 et 46) et pour la contrainte à rupture. Prises seules, les différences morphologiques observées en SAXS entre les deux silices ne permettent pas d'expliquer totalement la différence de comportement, en particulier lors de la phase de compaction. Ayant montré que la valeur de  $\gamma_s$  impacte de manière modérée le comportement en compaction, nous en déduisons qu'une taille de cou plus importante pour la silice FS pourrait être également à l'origine du caractère moins compressible de cette silice. En ce qui concerne le comportement à rupture en traction, en l'absence d'autres facteurs ayant un effet marqué, seule une différence importante d'énergie de surface pourrait expliquer les piètres performances observées expérimentalement de la silice PS (contrainte à rupture jusqu'à 5 fois plus faible à densité identique [142, 151]).

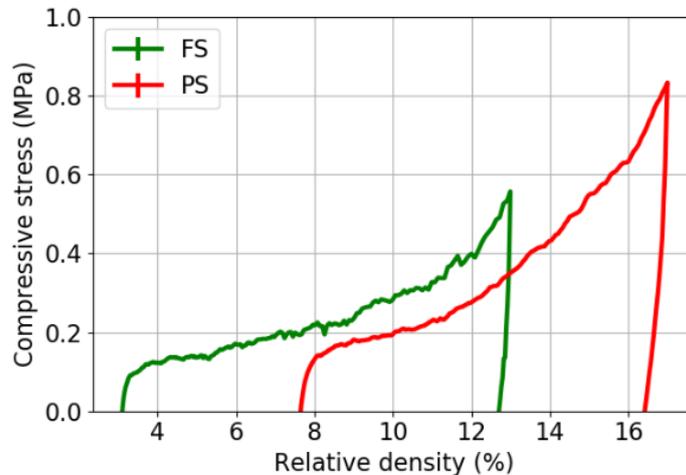


FIGURE 46 – Simulation du comportement en compaction œdométrique des deux silices PS et FS [142].

Il est intéressant, à la lumière de ces résultats, de discuter également l'effet potentiel du vieillissement des silices sur leur comportement mécanique. Le vieillissement hygrothermique a deux effets principaux sur la silice nanostructurée : la diminution de l'énergie de surface par prise d'eau suivie de la croissance des cous entre les particules primaires [154]. Il a été clairement démontré que ces effets sont préjudiciables à l'isolation thermique [140]. Pour le comportement mécanique, la diminution de l'énergie de surface associée à un vieillissement modéré conduirait à une compaction plus facile de la poudre. Pour un

vieillissement plus sévère, l'augmentation de la taille du col pourrait cependant conduire à l'effet inverse. En ce qui concerne la résistance à la traction, on s'attend à ce que le vieillissement diminue celle-ci de par la diminution de l'énergie de surface. Une des améliorations possibles du modèle pourrait être l'ajout de plasticité au niveau de la loi de contact intra-agrégat. En effet, cela résoudrait le problème lié aux ruptures géométriques en relaxant les forces de contact irréalistiquement élevées. Il est en effet maintenant démontré que le verre de silice présente un comportement plastique aux petites échelles [155, 156].

# 4 Rupture et endommagement dans les céramiques architecturées

## 4.1 Approche DEM pour les milieux continus

La DEM est un outil intéressant pour la modélisation de l'endommagement et la rupture des matériaux élastiques quasi-fragiles, notamment grâce à sa capacité à prendre en compte les modifications topologiques complexes nécessaires à la modélisation de phénomènes comme la microfissuration, le branchement de fissures ou encore le frottement lors de la sollicitation en cisaillement d'une interface. Cependant, contrairement aux approches continues où le comportement macroscopique est dicté par les données matériaux ( $E$ ,  $\nu$ ,  $\sigma_f$ ,  $K_{Ic}$ ...) qui sont des paramètres d'entrée explicites dans les lois de comportement, en DEM une phase de calibration des paramètres des lois de contact est nécessaire pour reproduire le comportement macroscopique attendu. Pour simplifier et rationaliser cette étape de calibration, R. Kumar et S. Rommel (dans le cadre de leurs stages encadrés par C. Martin) ont cherché à établir, pour l'élasticité linéaire, le lien entre paramètres des lois de contact, propriétés de l'empilement aléatoire d'éléments discrets (densité relative  $D$  et nombre de coordination moyen  $Z$ ) et comportement macroscopique. Pour reproduire un comportement élastique, une loi de contact de type *bond* linéaire avec efforts normal et tangential, et moments résistants, est utilisée [157] :

$$N_b = 2K_N R^* u_n \quad (27)$$

$$T_b = -2K_T R^* u_t \quad (28)$$

$$M_N = -4K_T (R^*)^3 \theta_N \quad (29)$$

$$M_T = -2K_N (R^*)^3 \theta_T \quad (30)$$

$R^*$  est le rayon équivalent et  $K_N$ ,  $K_T$  sont les rigidités normales et tangentielles normalisées, ayant la dimension d'une contrainte. La normalisation de la rigidité par la taille des particules permet d'avoir, pour  $K_N$  et  $K_T$  données des propriétés élastiques macroscopiques indépendantes de la taille des particules. Trois modes de préparation différents de l'empilement aléatoire ont été étudiés :

- *unjammed* : compaction affine d'un gaz de particules de  $D = 0.3$  à  $D = 0.65$ .
- *weakly jammed* : compaction DEM isostatique avec forces répulsives de  $D = 0.3$  à  $D = 0.5$  suivie d'une compaction affine jusqu'à  $D = 0.65$ .
- *jammed* : compaction Discrete Element Method (DEM) isostatique avec forces répul-

sives de  $D = 0.3$  à  $D = 0.636$  (état bloqué de l'empilement) suivie d'une compaction affine jusqu'à  $D = 0.65$ .

Ensuite, les *bonds* sont définis en appliquant un rayon d'interaction normalisé  $\kappa$ , c'est à dire qu'un bond est créé lorsque la distance entre le centre de deux particules est inférieure à  $2R\kappa$ . L'utilisation d'une compaction DEM isostatique permet d'obtenir des empilements plus serrés avec des  $Z$  plus importants et des indentations plus faibles, mais donne lieu à des temps numériques de préparation plus longs. Le mode de préparation a clairement une influence sur les propriétés macroscopiques. Cependant, en prenant en compte les propriétés de l'empilement ( $Z$  et  $D$ ), et pour un ratio  $\gamma = K_T/K_N$  inférieur à 1, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont correctement prédits par les relations analytiques suivantes :

$$E = ZDK_N \frac{\kappa^n a_1 + a_2\gamma}{2\pi 4 + a_3\gamma} \quad (31)$$

$$\nu = \frac{1 - b_1\gamma}{b_2 + b_3\gamma} \quad (32)$$

Ces relations sont une généralisation de relations obtenues dans le cadre de la théorie des champs moyens appliquée aux milieux granulaires [158], avec les paramètres  $n$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  fittés sur les résultats numériques DEM et qui dépendent du mode de préparation [157].

La figure 47 montre que l'étendue des valeurs de coefficient de Poisson atteignables est limitée et dépend du mode de préparation : un empilement plus serré (*jaammed*) permettra d'atteindre une plage plus importante, mais au détriment du temps numérique de préparation plus important. Dans le cadre de la modélisation par DEM d'un milieu continu, un compromis intéressant est d'utiliser le mode de préparation *weakly jammed*. On notera également que les résultats DEM peuvent s'écarter légèrement de l'équation analytique proposée, notamment pour le module d'Young aux faibles valeur de  $\gamma$ . De manière pratique, cela signifie que les équations 31 et 32 permettent de guider une procédure de calibration, mais ne peuvent pas entièrement s'y substituer : l'utilisateur devra, en tenant compte de la précision recherchée, vérifier que le comportement macroscopique observé est bien conforme à celui attendu.

Un travail similaire mais moins exhaustif et plus tourné vers une approche pratique a été fait pour la contrainte à rupture durant sa thèse par K. Radi. Les lois de contact élastiques (équations 27 à 30) sont complétées par un critère de rupture similaire au critère de Rankine, largement utilisé en mécanique des milieux continus pour les matériaux fragiles.

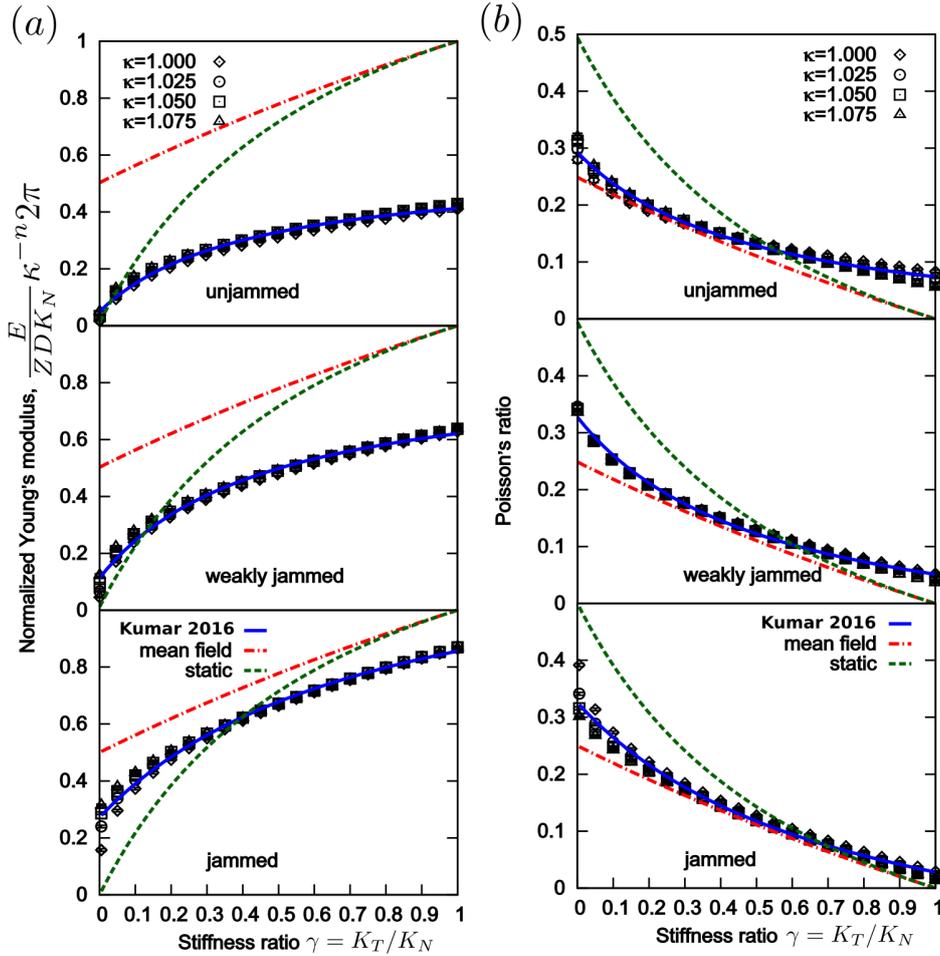


FIGURE 47 – Evolution (a) du Module d'Young normalisé et (b) du coefficient de Poisson en fonction du rapport des rigidités tangentielle et normale. Les symboles représentent les résultats DEM comparés aux équations 31 et 32 (*Kumar2016*) et à la théorie des champs moyens (*mean field* et *static*, voir [157-159]).

On définit la contrainte locale de Rankine  $\sigma_{b,R}$  [160] :

$$\sigma_{b,R} = \frac{1}{2} \left( \sigma_{b,N} + \sqrt{\sigma_{b,N}^2 + 4\sigma_{b,T}^2} \right) \quad (33)$$

avec  $\sigma_{b,N} = \frac{N_b}{4\pi R^{*2}}$  et  $\sigma_{b,T} = \frac{T_b}{4\pi R^{*2}}$ . La rupture d'un *bond* a lieu lorsque  $\sigma_{b,R}$  atteint une valeur critique  $\sigma_{b,Rc}$ . Ce critère a l'avantage de la simplicité et fonctionne correctement pour les chargements étudiés par la suite, dominés soit par de la traction soit par du cisaillement (voir sections 4.2 et 4.3). Cependant, ce type de critère peut s'avérer insuffisant pour modéliser correctement la rupture dans le cas de chargements plus complexes (par exemple lors d'un essai d'indentation comme montré par D. André [161]). Le comportement en cas de remise en contact après rupture est similaire à ce qui est utilisé dans la section 3.1.2 : conservation de la rigidité normale en compression et du moment résistant  $M_T$ , et remplacement de la force tangentielle par une force de Hertz-Mindlin avec frottement Coulombien. Pour des empilements obtenus par le mode de préparation *weakly jammed*

et  $\kappa = 1.075$ , la contrainte à rupture macroscopique est donnée par :

$$\sigma_f = (c_1 Z D - c_2) \sigma_{b,Rc} \quad (34)$$

avec  $c_1 = 0.124$  et  $c_2 = 0.067$  des paramètres fittés.

## 4.2 Application à la nacre d'Alumine

Dans le cadre du projet ANR BICUIT et la thèse de K. Radi, la DEM pour les milieux continus a été appliquée à la modélisation de composites bioinspirés de la nacre développés au Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques (LSFC) (figure 48 et référence [162]). Le matériau est obtenu par pressage Field-Assisted Sintering Technology (FAST), aussi connu sous l'appellation Spark Plasma Sintering (SPS), d'une poudre contenant des plaquettes et nanoparticules d'alumine, et des précurseurs de la phase vitreuse (carbonate de calcium et silice colloïdale) correctement dispersés (broyage, mise en suspension, congélation et lyophilisation). Il résulte de cette mise en œuvre une microstructure Briques et Mortier (BM) constituée de plaquettes d'alumine alignées et liées par des ponts et une interphase vitreuse de composition  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

Les objectifs de la modélisation sont :

- de mieux identifier et comprendre les mécanismes de renforcement en jeu qui permettent d'obtenir une résistance à la propagation de fissures dans un composite BM constitué uniquement de phases fragiles,
- d'étudier les effets des propriétés des constituants et leur arrangement pour proposer des pistes d'amélioration du matériau.

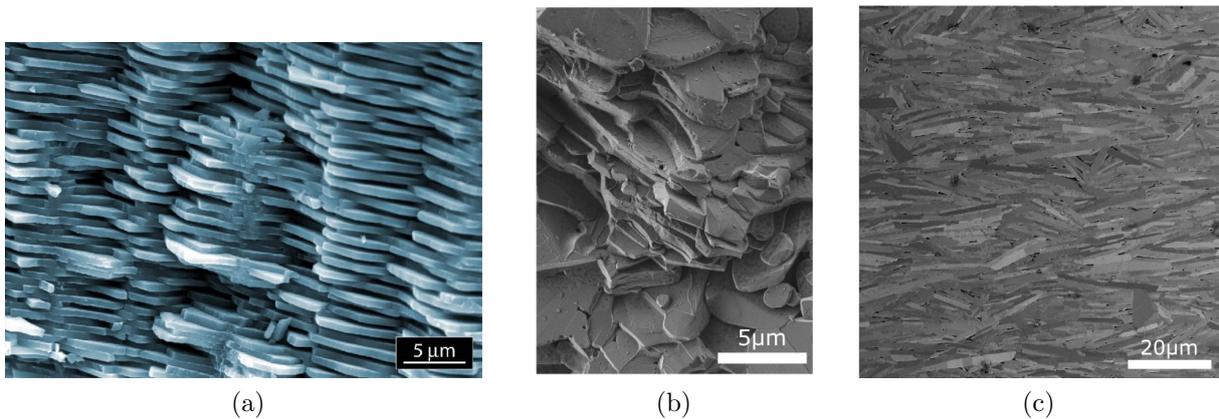


FIGURE 48 – (a) Nacre naturelle, faciès de rupture (image SEM de S. Deville avec son aimable autorisation). (b) Nacre d'alumine, faciès de rupture (SEM [162]). (c) Nacre d'alumine, section polie (SEM [162]).

### 4.2.1 Description de l'approche de modélisation

Pour modéliser une microstructure BM, chaque constituant est représenté par un ensemble d'éléments discrets dont les paramètres des *bonds* ont été calibrés pour reproduire le comportement macroscopique élastique et à rupture de la phase considérée. Les deux phases (plaquette et interface) sont considérées isotropes avec un coefficient de Poisson de 0.2. Leurs modules d'Young sont estimés à 400 GPa (plaquette) et 40 GPa (mortier). La contrainte à rupture des plaquettes  $\Sigma_t$  est fixée à 4 GPa sur la base d'une étude récente [163] et celle de l'interface  $\Sigma_i$  sera variée entre 0.1 et 2 GPa. Des *bonds* sont également créés entre particules appartenant à deux constituants différents. Dans ce cas la rigidité du bond est donnée par la rigidité équivalente en série et la contrainte à rupture par celle du constituant le plus fragile. On notera que pour modéliser un problème 2D (en déformations planes) un formalisme DEM 3D est utilisé avec des conditions périodiques dans la direction normale au plan 2D modélisé (configuration pseudo 2D).

Le nombre de plaquettes que l'on va pouvoir représenter est cependant limité à quelques dizaines, car chaque plaquette sera constituée de plusieurs milliers d'éléments discrets sphériques. Les approches numériques discrètes à l'échelle des plaquettes (i.e. 1 plaquette = 1 élément discret) permettent quant à elles de traiter plusieurs milliers de plaquettes [164-166]. Ces approches font cependant implicitement l'hypothèse d'un contraste d'élasticité élevé entre les deux constituants (plaquettes infiniment rigides) et l'hypothèse de plaquettes incassables. Ces hypothèses, généralement valides pour le matériau biologique voire pour des composites avec un mortier polymère ou métallique ne le sont plus pour la nacre d'alumine. En effet, le contraste d'élasticité est modéré et des ruptures de plaquettes sont relevées sur les faciès de rupture (figure 48 et [11, 162]). Par conséquent, et malgré un coût numérique plus élevé, nous avons opté pour le maillage des plaquettes et du mortier avec des éléments sphériques. Le choix de la taille des éléments discrets a été fait sur la base d'une étude de convergence (voir [160]).

Dans un premier temps l'approche de modélisation par DEM proposée a été validée pour une cellule élémentaire, par comparaison avec des modèles analytiques, dans le domaine élastique et à rupture [160]. Pour étudier la propagation d'une fissure et la résistance du matériau à la croissance de celle-ci, des simulations à une plus grande échelle sont nécessaires. Nous avons choisi d'utiliser une configuration de type Single Edge-Notch Tension (SENT) (figure 49), plus facile à mettre en place numériquement que la reproduction d'un essai expérimental de flexion entaillée. Ce type de configuration permet d'obtenir la courbe de résistance du matériau (R-curve) c'est à dire le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  en fonction de la longueur de fissure propagée (figure 51). En effet, sur ce matériau, des effets de pontage, microfissuration ou encore déviation de fissure permettent de relaxer le chargement en fond de fissure lors de la propagation de celle-ci, ce qui induit une augmentation du  $K_I$  nécessaire à la poursuite de cette propagation. Lors

de la propagation d'une fissure il a été montré que la taille de la "zone de process" (c'est à dire la zone endommagée) en avant du fond de fissure dépend de la ductilité de l'interface et pouvait être extrêmement large pour des interfaces élasto-plastiques [164]. Par contre des interfaces fragiles mènent à des zones de process beaucoup moins étendues [165] ce qui nous permet de réaliser des simulations pertinentes même avec un nombre limité de plaquettes.

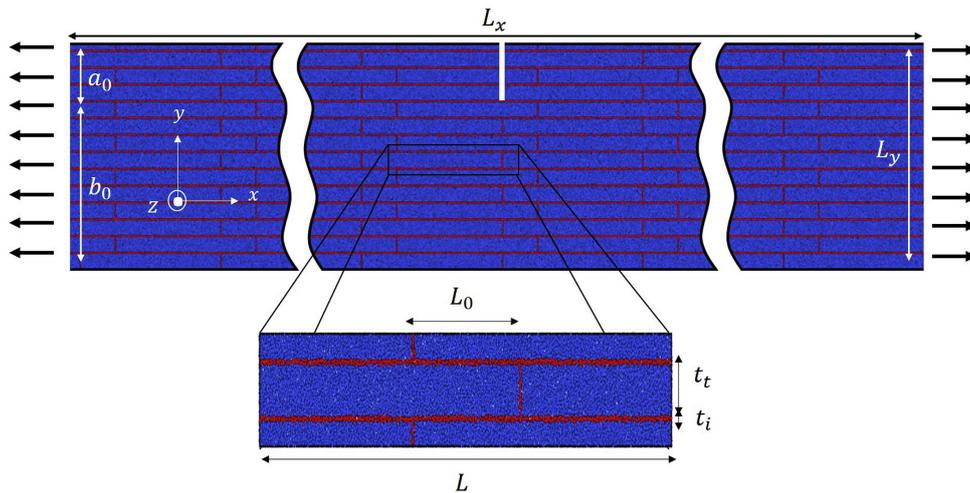


FIGURE 49 – Microstructure BM de la nacre d'alumine et configuration des simulations DEM SENT [167].

#### 4.2.2 Optimisation du compromis résistance-ténacité

Nous avons d'abord regardé pour une microstructure idéalisée du matériau l'effet d'un renforcement nominal du mortier. Deux situations caractéristiques sont représentées sur la figure 50 : (a) une faible résistance de l'interface induit une rupture progressive des interfaces autour du fond de fissure, ce qui se traduit par de la déviation et du branchement de la fissure ainsi que par de la microfissuration. La rupture est non-catastrophique. (b) une résistance importante de l'interface permet d'atteindre un niveau de force plus élevé mais la rupture est catastrophique avec propagation de la fissure au sein des plaquettes.

Ces deux modes de comportement se traduisent sur la courbe de résistance (figure 51) par :

- une ténacité à l'initiation faible mais en contrepartie un effet "R-curve" marqué pour les faibles contraintes d'interface,
- une ténacité à l'initiation importante mais une courbe de résistance plate pour une contrainte d'interface élevée.

Pour quantifier la résistance à la propagation de la fissure (*crack growth resistance*) résultant d'effets extrinsèques [6], nous avons retenu la grandeur  $\Delta K_I$ , c'est à dire la différence entre le facteur d'intensité de contrainte pris à  $a = 5 \mu\text{m}$  et à l'initiation de la fissure.

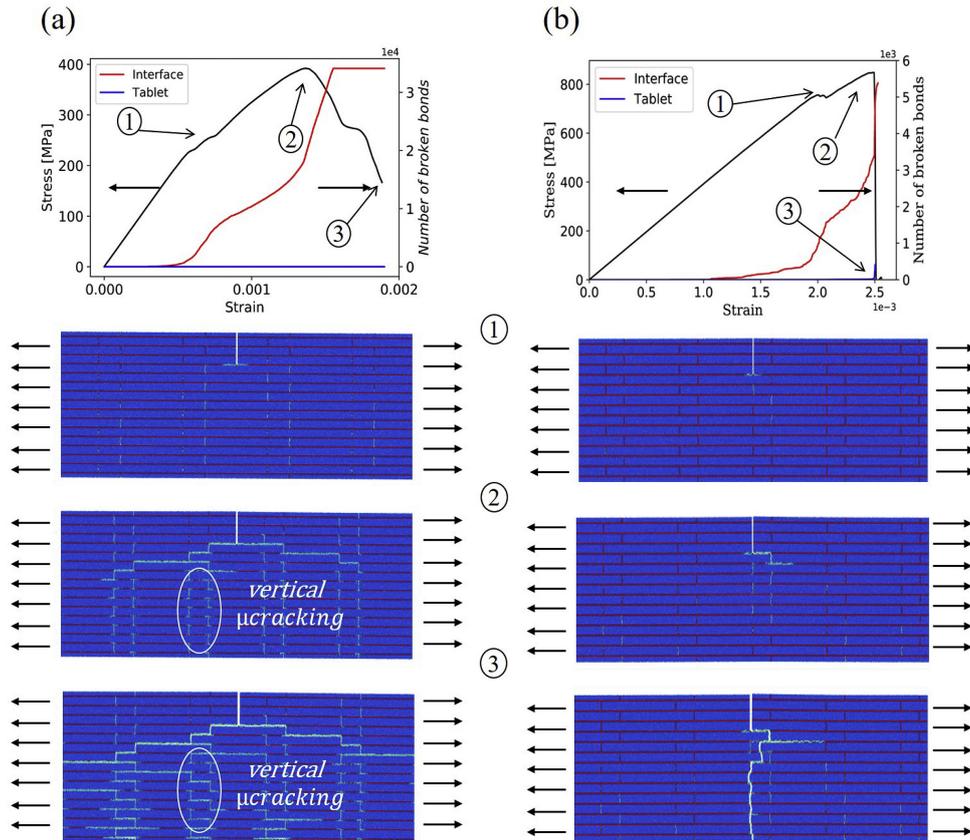


FIGURE 50 – Courbes contrainte-déformation et évolution de l’endommagement lors de la propagation d’une fissure en configuration SENT pour une contrainte à rupture du mortier de (a)  $\Sigma_i = \frac{1}{20} \Sigma_t$  et (b)  $\Sigma_i = \frac{1}{5} \Sigma_t$  [167].

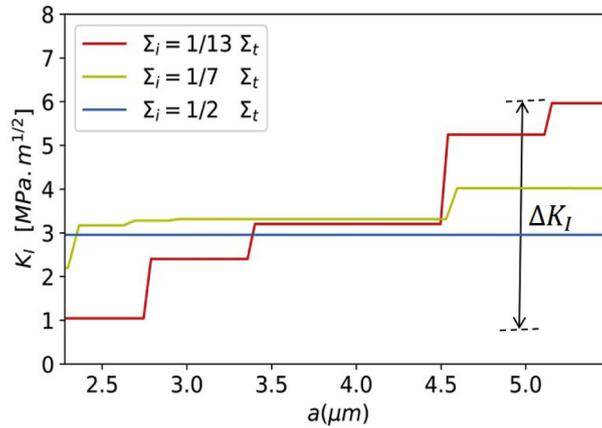


FIGURE 51 – Effet de la contrainte à rupture du mortier  $\Sigma_i$  sur la R-curve [167].

Le tracé sur la figure 52 de cette grandeur en fonction de la résistance de l’interface montre que celle-ci passe par un maximum autour de  $\frac{1}{10}$  de la valeur de celle des plaquettes. On note aussi que la ténacité à l’initiation  $K_{I0}$  suit une évolution monotone et similaire à celle de la résistance (contrainte à rupture). L’ajustement de la contrainte à rupture de l’interface permet donc de favoriser soit les propriétés de résistance initiale (contrainte à rupture et  $K_{I0}$ ) soit la résistance à la propagation de fissures ( $\Delta K_I$ ).

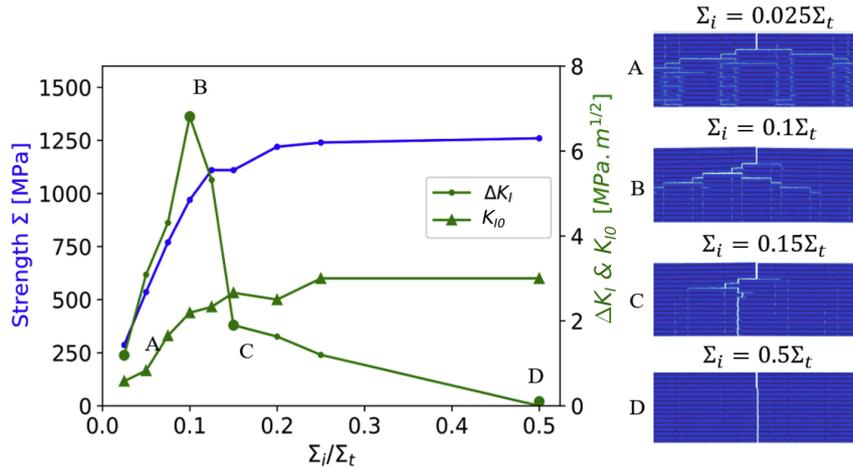


FIGURE 52 – Evolution de la contrainte à rupture  $\Sigma$ , la ténacité à l’initiation de la fissure  $K_{I0}$  et résistance à la propagation de la fissure  $\Delta K_I$  avec la contrainte à rupture du mortier  $\Sigma_i$  [167].

Une autre approche pour le renforcement de l’interface a ensuite été explorée numériquement : l’utilisation de ponts d’alumine entre les plaquettes. De nombreuses études ont montré la présence et le rôle mécanique de ponts minéraux entre les plaquettes de la nacre biologique [168, 169], ce qui a inspiré la recherche de structures similaires dans les céramiques BM synthétiques [9, 170-172]. La présence de ce type d’interactions fortes entre les plaquettes est également désirée et observée dans le matériau étudié [11, 162]. F. Bouville a montré que l’utilisation de nano-particules d’alumine, à l’origine de liens forts entre les plaquettes, était cruciale pour l’obtention de bonnes propriétés à rupture [11].

Les résultats DEM montrent qu’un renforcement des interfaces par des ponts a un effet similaire à une augmentation de la valeur nominale de la résistance de l’interface sur la contrainte à rupture du composite [167]. Par contre, la présence de ponts permet d’obtenir des valeurs de ténacité à l’initiation plusieurs fois supérieures à celle des tablettes (figure 53) alors que pour un renforcement homogène de l’interface cette dernière semble constituer la valeur maximale atteignable (voir figure 52). On notera qu’en conservant la valeur de contrainte à rupture déterminée comme optimale dans la situation sans ponts (courbes rouges sur la figure 53) les effets R-curve sont peu marqués. Si on veut conserver une valeur de  $\Delta K_I$  élevée il faut ajuster à la baisse la contrainte à rupture nominale du mortier. Un optimum de densité de ponts semble alors se dessiner autour de 6 par longueur de tablette. Cette valeur, obtenue ici dans un cas pseudo-2D, est cependant difficile à extrapoler à un cas 3D et expérimentalement le contrôle et la mesure de la densité de ponts restent un challenge. Qualitativement, les simulations avec des ponts montrent un micro-cracking plus important, notamment au niveau du mortier horizontal. C’est un facteur bénéfique pour le renforcement lors de la propagation d’une fissure et l’on peut corrélérer cette observation aux valeurs élevées de  $\Delta K_I$  calculées.

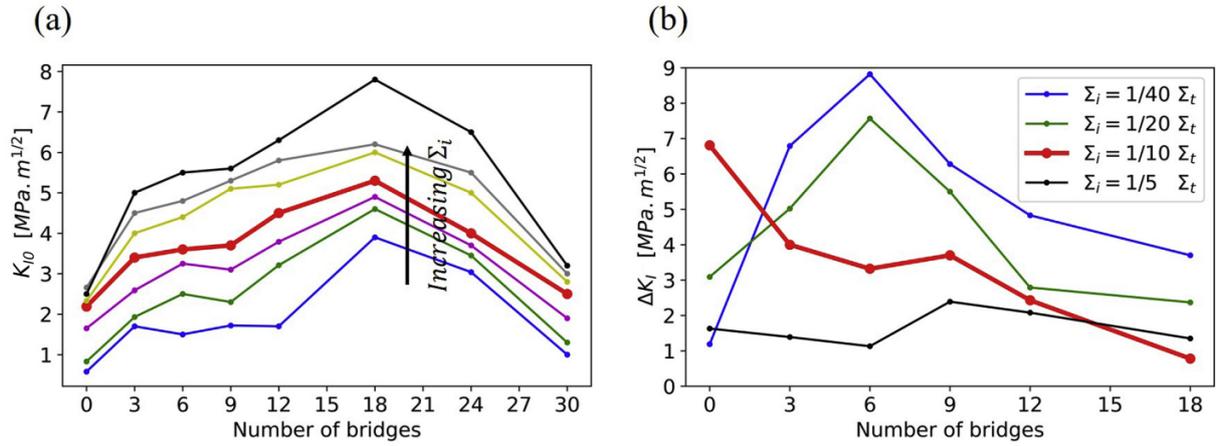


FIGURE 53 – Effet des ponts entre plaquettes sur la ténacité à l’initiation de la fissure  $K_{I0}$  et la résistance à la propagation de la fissure  $\Delta K_I$ . Pour comparaison, le modèle DEM tel qu’il a été calibré mène à  $K_{I0} = 2.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour le matériau "plaquette" pris seul (raisonnablement proche de la valeur de  $3.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  d’une alumine standard) [167].

#### 4.2.3 Influence de l’hétérogénéité de la microstructure

Le modèle développé par K. Radi a également permis de quantifier l’effet de l’hétérogénéité de la microstructure BM synthétique par rapport à une microstructure parfaite (utilisée dans la première partie de ce travail et observée dans la nacre naturelle). Pour cela des microstructures réelles obtenues à partir d’imagerie Electron BackScatter Diffraction (EBSD) ont été utilisées (figure 54).

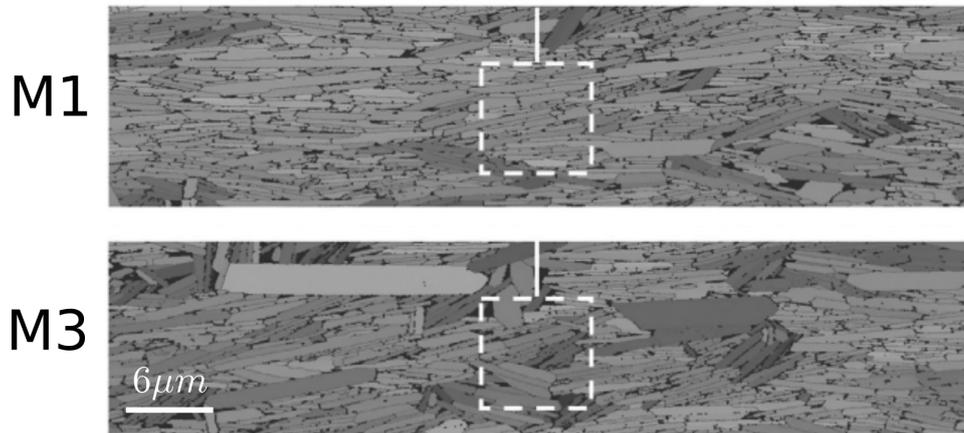


FIGURE 54 – Images EBSD (index quality map) des 2 zones étudiées d’un même échantillon de nacre d’alumine : moyennement hétérogène (M1) et fortement hétérogène (M3). Le trait plein blanc représente la position de l’entaille pour les simulations et les carrés pointillés la zone de fond d’entaille utilisée pour caractériser localement l’hétérogénéité de la microstructure (voir [173]).

Les résultats (figure 55) confirment que l’introduction d’hétérogénéité dans la microstructure dégrade les propriétés de résistance à la propagation de la fissure :  $\Delta K_I = 1.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour M0 (microstructure parfaite),  $0.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour M1 (hétérogénéité moyenne) et  $0.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour M3 (hétérogénéité forte). Cette observation est corrélée à

la présence moins prononcée de micro-fissuration et de déviation de la fissure principale sur les microstructures hétérogènes. Une épaisseur de mortier moins homogène induit par exemple plus d'hétérogénéités dans le champ de contrainte ce qui limite l'extension de la micro-fissuration. La présence de plaquettes épaisses et/ou désorientées crée des chemins plus directs pour la propagation de la fissure qui limitent la déviation de celle-ci (voir figure 55). Une autre conclusion intéressante est que l'optimum de résistance de l'interface pour maximiser  $\Delta K_I$  reste inchangé sur les microstructures réelles. L'étude de microstructures idéalisées reste donc pertinente pour identifier des configurations optimales.

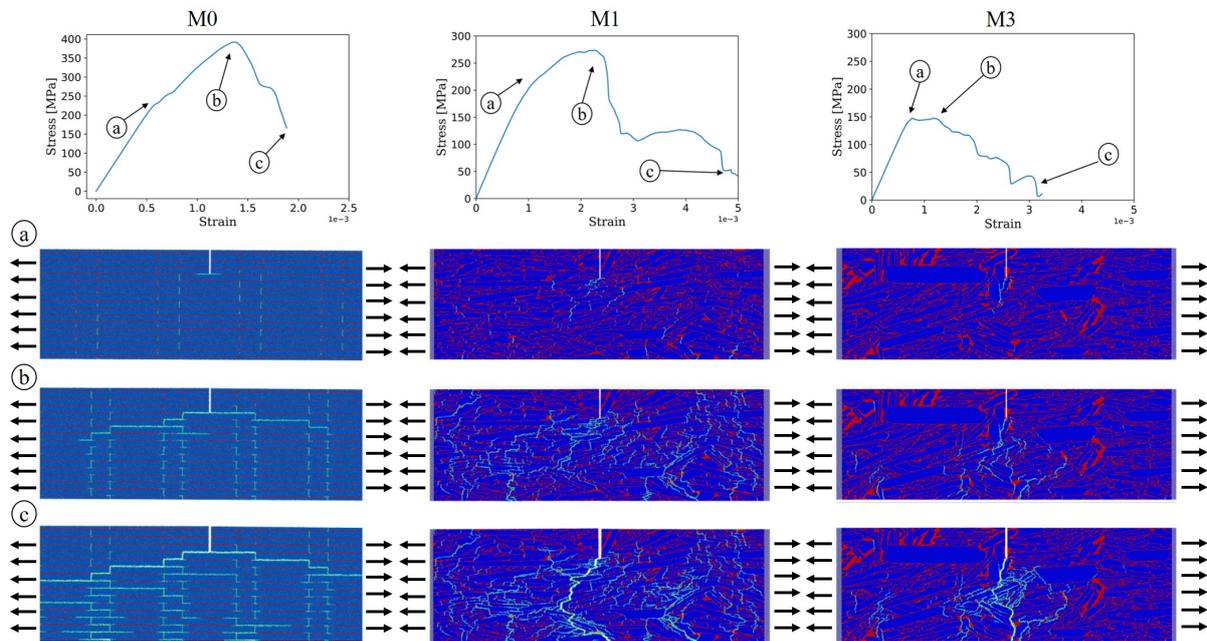


FIGURE 55 – Illustration de l'effet de l'hétérogénéité de la microstructure sur la propagation d'une fissure et l'endommagement associé. M0 : microstructure homogène. M1 : microstructure réelle présentant une hétérogénéité moyennement marquée. M3 : microstructure réelle présentant une hétérogénéité forte (forte dispersion de taille des plaquettes et d'épaisseur du mortier, désorientations marquées). La résistance du mortier utilisée est  $\Sigma_i = \frac{1}{20}\Sigma_t$ . (a) Initiation de l'endommagement, (b) Contrainte maximale (c) Rupture [173].

#### 4.2.4 Conclusion

L'ensemble des résultats présentés ici montrent l'importance du contrôle des propriétés du mortier mais également la nécessité de faire un compromis entre la ténacité initiale et la résistance à la propagation de la fissure (caractérisé par  $\Delta K_I$ ). Le choix du compromis sera fonction de l'application : même si la présence d'un renforcement extrinsèque est intéressant, car il permet dans une certaine mesure de limiter l'aspect catastrophique de la rupture, en termes de dimensionnement c'est la ténacité à l'initiation qui va prévaloir dans de nombreux cas pratiques [174].

### 4.3 Application à l'isolation à pression atmosphérique : comportement mécanique des grains d'aérogel et leur composites

Une alternative aux PIVs permettant d'obtenir également des propriétés de super isolation thermique est celle des Super Isolant à Pression Atmosphérique (SIPA). La stratégie est basée sur l'utilisation de solides nanoporeux comme des aérogels (généralement de silice ou organiques). Lorsque le libre parcours moyen d'une molécule de gaz (68 nm pour l'air à pression atmosphérique) est du même ordre de grandeur que la taille des pores, la conductivité thermique du gaz est, de manière similaire aux PIVs, réduite par effet Knudsen. L'obtention de monolithes d'aérogels étant extrêmement coûteuse (séchage supercritique) une approche envisagée est celle de la réalisation de composites liantés à base d'aérogel de silice granulaire moins coûteux à produire (séchage évaporatif à pression atmosphérique) [175, 176]. Durant sa thèse financée par le projet région AURA COMPASS, G. Hamelin s'est intéressé dans un premier à temps à la caractérisation du comportement mécanique de grains millimétriques pris individuellement. Dans ce travail, la DEM a permis, par une approche inverse, d'obtenir les propriétés intrinsèques des grains. Ensuite, les propriétés mécaniques du composite lianté ont été étudiées expérimentalement et par DEM. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'effet de l'ajout de fibres pour renforcer mécaniquement le matériau.

#### 4.3.1 Propriétés mécaniques de grains millimétriques d'aérogel de silice

Beaucoup de chercheurs ont déjà caractérisé le comportement mécanique de monolithes d'aérogel de silice en fonction de leur densité (élasticité, contraintes à rupture en compression et en traction, ténacité) [177-179]. Ces travaux constituent une base intéressante mais le séchage évaporatif utilisé pour produire les aérogels granulaires par éclatement et rupture violente du gel initial amène à suspecter des propriétés mécaniques potentiellement réduites. Du fait de leur géométrie et leur faible taille (quelques millimètres tout au plus), la caractérisation des grains d'aérogel n'est pas envisageable par des essais conventionnels. Nous avons donc mis en place des essais de compression directe sur des grains. L'essai s'apparente à un essai brésilien et génère un état de contrainte de traction au centre du grain. La rupture est visuellement observée par la propagation d'une fissure parallèle à la direction de chargement.

Les résultats sont compilés sur la figure 56, après normalisation de la force à rupture pour obtenir une mesure de la contrainte à rupture (approche classique en géomécanique [180]). On note une dispersion très importante qui est attribuée à la fois à la géométrie des grains mais aussi à une dispersion possible des propriétés individuelles des grains, à commencer par leur densité. En effet, quelques mesures individuelles (exercice délicat, réalisé à partir de tomographies X et pesées individuelles des grains) ont montré des densités allant de 0.10 à 0.23 g/cm<sup>3</sup>.

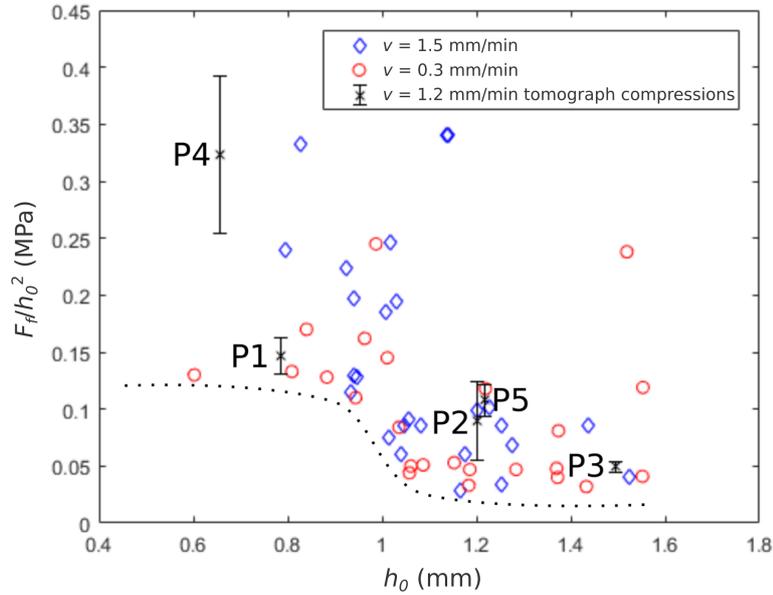


FIGURE 56 – Compression de grains d’aérogel de silice. Force à rupture normalisée en fonction de la hauteur initiale  $h_0$  [181].

Avec le double objectif de construire un modèle numérique des grains et de caractériser leur comportement intrinsèque, la compression de 5 grains a été reproduite par DEM. Pour cela les essais de compression ont été effectués dans un tomographe X de laboratoire, de manière à pouvoir scanner les grains avant et après l’essai de compression. A partir de la géométrie initiale de chaque grain, des simulations DEM ont été menées en utilisant l’approche de DEM pour les milieux continus (voir section 4.1).

Dans un premier temps, pour chacune des deux discrétisations choisies ( $R = 15\mu\text{m}$  et  $R = 25\mu\text{m}$ ), les paramètres de la loi de contact  $K_N$  puis  $\sigma_{b,Rc}$  ont été ajustés pour obtenir la rigidité et la force à rupture mesurées expérimentalement. Pour cela la géométrie du grain issue de la tomographie X a été utilisée sans représenter de manière explicite les fissures préexistantes observées et attribuées aux forces capillaires imposées au gel lors du séchage évaporatif. L’objectif ici est d’obtenir de manière simple et rapide un clone numérique du grain pour une utilisation future dans des simulations DEM de composites liantés. Dans un deuxième temps, nous avons, tout en conservant la calibration de  $K_N$  et  $\sigma_{b,Rc}$ , introduit les fissures préexistantes en supprimant les éléments discrets et les contacts concernés. Les résultats des simulations montrent que l’influence de ces fissures sur la résistance du grain est très variable et dépend de leur étendue et de leur position. L’effet va d’une diminution de 30 % de la force à rupture (grain P1, figure 58) jusqu’à un effet nul pour certains des grains étudiés [181].

On notera également que, bien que la DEM permette de modéliser correctement le comportement jusqu’à l’initiation de la rupture, le chemin de fissuration du grain n’est que rarement reproduit et est très dépendant de la discrétisation (figure 57).

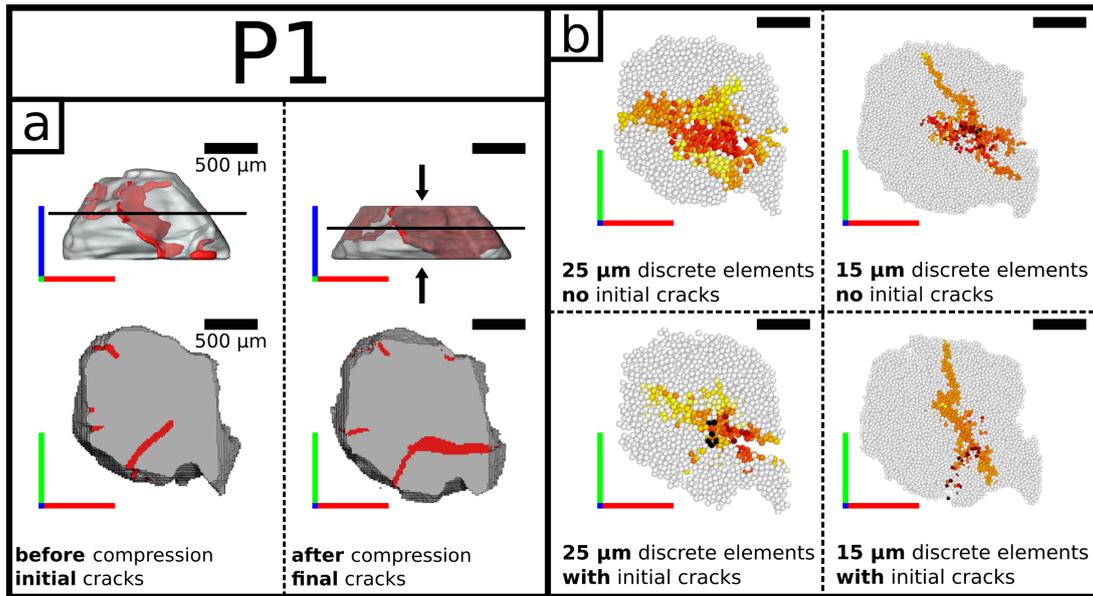


FIGURE 57 – (a) Volumes tomographiques avant et après compression du grain d'aérogel. Les fissures sont représentées en rouge. Le plan utilisé pour la vue en coupe est représenté par la ligne noire sur la vue 3D. (b) Vue en coupe au moment de la rupture lors des simulations DEM. L'endommagement (rupture de *bonds*) est représenté chronologiquement des tons foncés aux tons clairs [181].

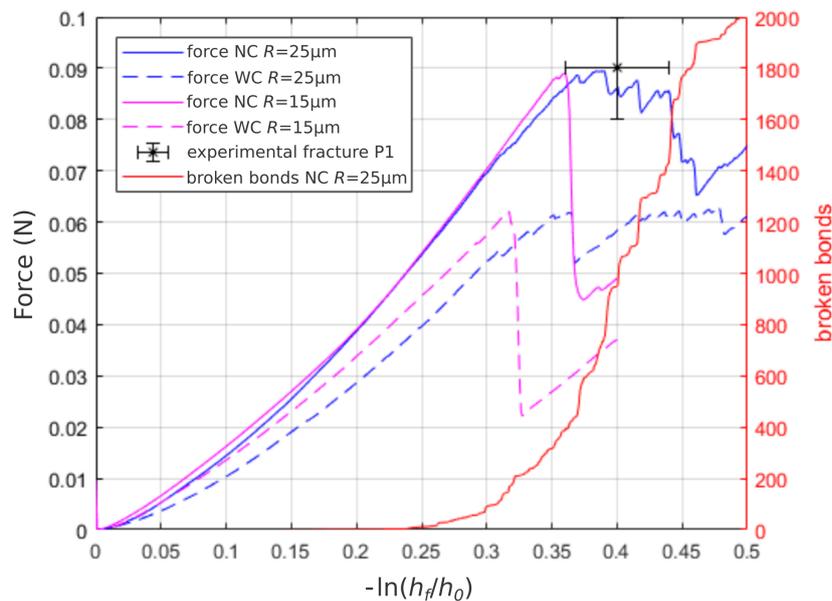


FIGURE 58 – Simulations DEM du grain P1. Courbes force - déformation vraie pour 2 discrétisations ( $R = 15\mu\text{m}$  et  $R = 25\mu\text{m}$ ) et les deux hypothèses de représentation des fissures préexistantes (WC) et de non-représentation des fissures préexistantes (NC). La calibration a été effectuée avec l'hypothèse NC [181].

Les valeurs calibrées de  $K_N$  et  $\sigma_{b,Rc}$ , rapportées sur figure 59 en fonction de la densité, confirment que l'importante variabilité de résistance observée sur la figure 56 est potentiellement due à la fois :

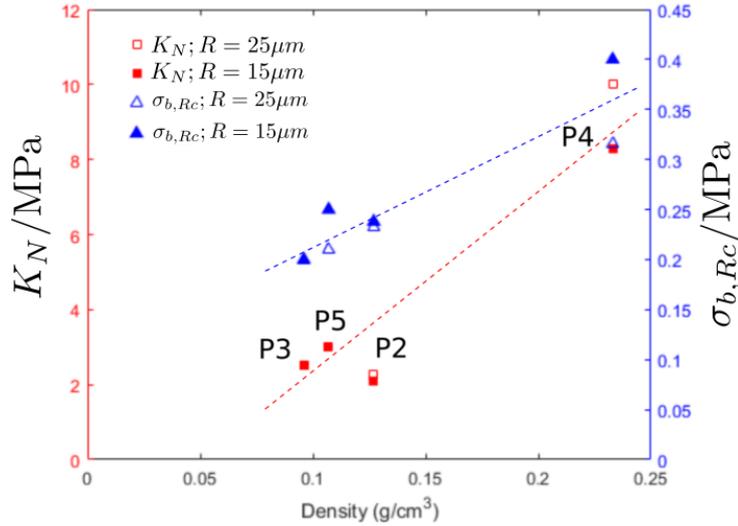


FIGURE 59 – Valeur calibrées  $K_N$  et  $\sigma_{b,Rc}$  en fonction de la densité individuelle des 4 grains étudiés [181].

- à une dispersion de densité des grains qui induit des différences de propriétés mécaniques intrinsèques,
- à l’effet des géométries variées des grains.

De fait, une fois ce dernier effet pris en compte en utilisant des propriétés intrinsèques (valeur calibrées  $K_N$  et  $\sigma_{b,Rc}$ ), on note que pour une densité donnée autour de  $0.1 \text{ g/cm}^3$  la dispersion semble faible (figure 59) et que le grain P4 avec une densité de  $0.23 \text{ g/cm}^3$  présente des propriétés mécaniques supérieures. Les valeurs de propriétés intrinsèques que l’on peut déduire de la calibration des simulations DEM pour les particules P2, P3 et P5 (voir équations 31 et 34), sont  $0.7 \pm 0.1 \text{ MPa}$  pour le module d’Young et  $100 \pm 10 \text{ kPa}$  pour la contrainte à rupture. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les mesures sur des monolithes d’aérogel [177] et même supérieures pour la contrainte à rupture (effet de volume ?).

### 4.3.2 Renforcement par l’ajout de fibres

Les grains d’aérogel de silice étudiés au paragraphe précédent sont intégrés à un composite liant. Pour cela, deux lots de grains d’aérogel avec deux distributions de taille différentes ( $1 \text{ mm} - 1.25 \text{ mm}$  et  $< 100 \mu\text{m}$ ) sont mélangés à un liant organique puis des barrettes sont moulées, selon la méthodologie établie par le brevet MATEIS/EDF [175]. Une représentation de la microstructure fortement multi-échelles est proposée sur la figure 60. A l’échelle la plus petite les grains fins ( $< 100 \mu\text{m}$ ) forment avec le liant et une mésoporosité fine le *ciment*. Le liant (non visible sur la figure 60) forme une couche de 20 à 100 nm régulièrement répartie à la surface des grains (SEM et Tomographie X ESRF, voir [182]). Ce *ciment* forme une matrice pour les gros grains d’aérogel ( $1 \text{ mm} - 1.25 \text{ mm}$ ). Des macropores ( $50$  à  $200 \mu\text{m}$ ) sont également observés.

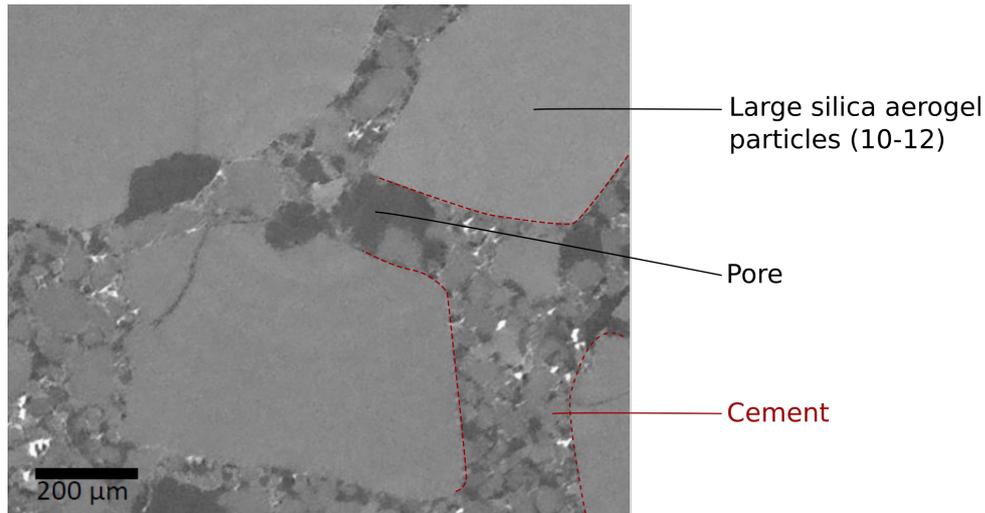


FIGURE 60 – Coupe de tomographie X d'un composite lianté d'aérogel de silice montrant les constituants principaux : le ciment, les macropores et les gros grains d'aérogel [182].

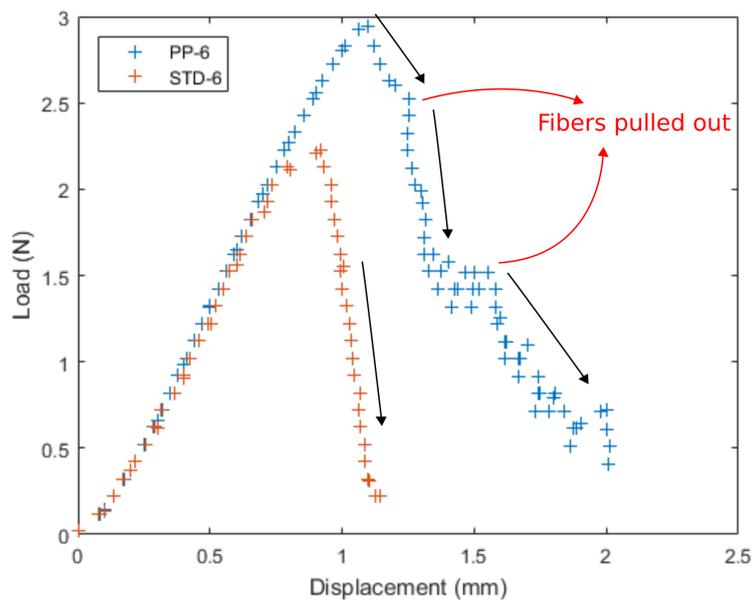


FIGURE 61 – Courbes force-déplacement lors d'un essai de flexion entaillée SENB pour un composite de référence (STD-6) et avec l'ajout de 0.1 % volumique de fibres PP (PP-6) [182].

L'objectif du travail décrit ici est d'étudier l'effet de l'ajout de fibres dans cette formulation, à des fins de renforcement mécanique. Des fibres de Polypropylène (PP) de longueur 3 à 7 mm et de formes et tailles de section variées de quelques  $\mu\text{m}$  à  $500 \mu\text{m}$  ont été utilisées. Les fibres ont été introduites alignées dans la longueur des barreaux moulés de manière à :

- maximiser le renforcement lors d'un chargement en traction longitudinale ou flexion du barreau,
- minimiser l'effet sur la conduction thermique pour un flux thermique perpendiculaire à la direction longitudinale du barreau et des fibres.

L'effet de l'ajout de 0.1 % volumique de fibres est observable sur des essais de flexion entaillée de type SENB (figure 61). La présence de fibres permet tout d'abord au matériau d'avoir une ténacité à l'initiation de la rupture supérieure ( $4.3 \pm 0.2 \text{ kPa}\sqrt{\text{m}}$  contre  $2.6 \pm 0.2 \text{ kPa}\sqrt{\text{m}}$ ) puis, en pontant la fissure, d'éviter une rupture catastrophique. La rupture est plus progressive, avec une dissipation d'énergie liée à l'extraction des fibres.

Dans le but de mieux appréhender l'effet des fibres et d'avoir un outil d'aide au design du matériau (notamment dans le cadre de la recherche d'un compromis mécanique/thermique), un modèle DEM du composite a été construit. Malgré le caractère nanoporeux des grains d'aérogel et le caractère composite du *ciment*, la représentation de chacun de ces composants de la microstructure sera faite de manière moyennée/homogénéisée par utilisation de la DEM pour les milieux continus (voir section 4.1), pour maintenir des temps de calculs raisonnables.

La génération des microstructures est basée sur la compaction<sup>8</sup> dans une boîte simulation de l'ensemble des composants suivants :

- des grains d'aérogels formés d'éléments discrets ( $R = 25\mu\text{m}$ ), similaires à ceux de la partie précédente (formes issues de tomographie X),
- des éléments discrets individuels ( $R = 25\mu\text{m}$ ) destinés à former la phase *ciment*,
- des formes représentatives de la macroporosité qui seront retirées,
- des fibres représentées par des éléments discrets ( $R = 5\mu\text{m}$ ) organisés en colliers de perles. Celles-ci sont réparties de manière homogène et orientées dans une direction préférentielle. La rigidité des *bonds* est ajustée sur les propriétés du PP.

Lors de cette phase de compaction (voir [182] pour une description détaillée), à l'exception des fibres, les objets constitués de plusieurs éléments discrets sont considérés comme rigides (objets appelés *clumps* voir par exemple [183, 184]) pour limiter le temps de calcul. Une compacité cible de 0.65 ayant été atteinte, les objets représentant la macroporosité sont retirés, les grains d'aérogel sont redéfinis comme des objets déformables avec des contacts de type *bonds* (calibrés précédemment, voir section 4.3.1) et des *bonds* sont également créés entre éléments discrets de ciment. La calibration de la loi de contact au sein de la phase ciment a été faite à partir d'essais mécaniques (indentation, SENB) sur des échantillons de *ciment*. En ce qui concerne les fibres, celles-ci sont considérées comme incassables, en accord avec les observations expérimentales. Pour les interactions fibre-ciment et fibre-aérogel, les paramètres  $\mu$  (coefficient de frottement) et  $w$  (énergie d'adhésion) de la loi de contact de type Hertz-Mindlin avec adhésion DMT (voir équations 24, 25 et 26) ont été ajustés à partir du travail d'extraction moyen d'une fibre déduit des essais SENB avec l'hypothèse d'un diamètre moyen de  $10 \mu\text{m}$ . Pour cela une simulation DEM d'extraction d'une fibre a été mise en place [182].

---

8. De manière à maintenir l'orientation et l'alignement réaliste des fibres, une compaction non-isotrope a été utilisée, voir [182].

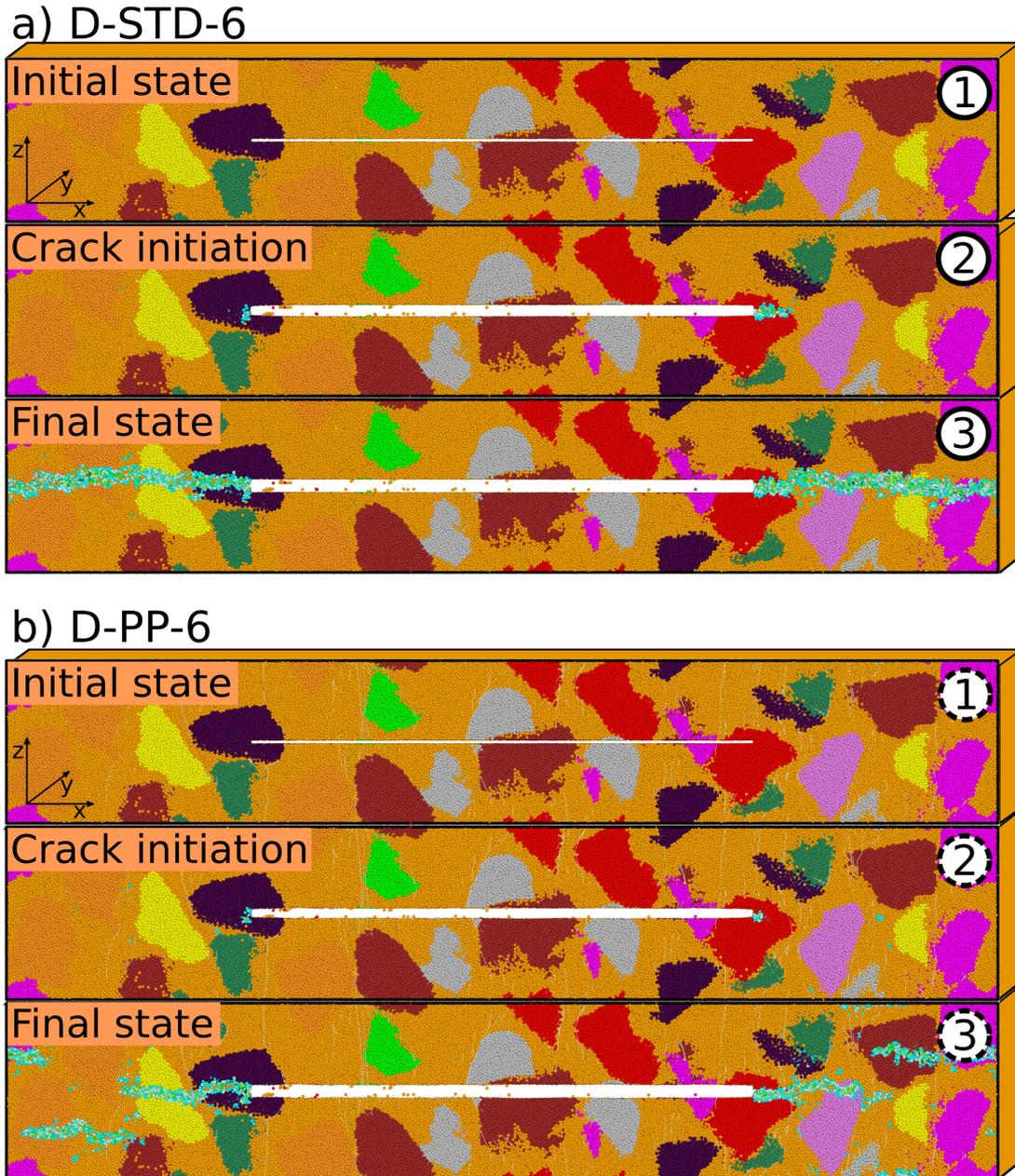


FIGURE 62 – Simulations DEM de ténacité pour la microstructure de référence (D-STD-6) et une microstructure contenant 0.1 % en volume de fibres PP (D-PP-6). L'endommagement (rupture de *bonds*) est représenté en cyan [182].

Les résultats de simulations de ténacité (propagation d'une fissure/entaille préexistante) obtenus avec et sans fibres sont rapportés sur les figures 62 et 63. On notera qu'une configuration de type Center Crack Tension (CCT) est utilisée avec une section carré (2.5mmx2.5mm) et des conditions aux limites périodiques dans les 3 directions. L'équation de Griffith ( $K_{Ic} = \sigma_c Y \sqrt{\pi a}$ ) permet d'obtenir la ténacité  $K_{Ic}$  à partir de  $\sigma_c$  la contrainte maximale. Le facteur correctif  $Y$  est donné par G.S. Wang [96] pour un arrangement doublement périodique de fissures correspondant à la configuration simulée.

On notera, en accord avec les observations expérimentales (notamment des observa-

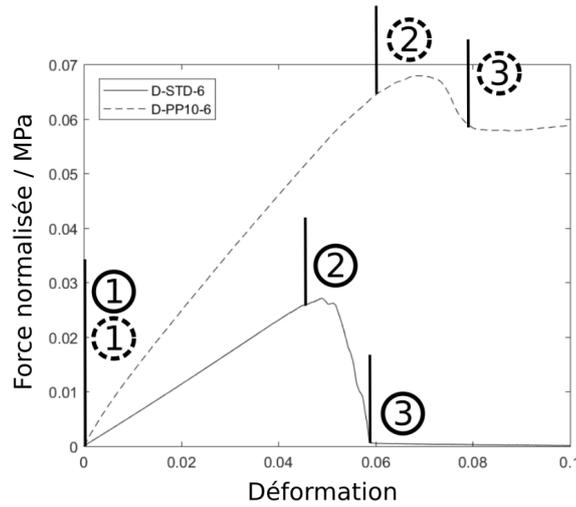


FIGURE 63 – Courbes force - déplacement pour des simulations DEM de ténacité pour la microstructure de référence (D-STD-6) et une microstructure contenant 0.1 % en volume de fibres PP (D-PP-6). ① Etat initial ② Initiation de la propagation de la fissure ③ Etat final [182].

TABLE 1 – Ténacité  $K_{Ic}$  obtenue expérimentalement (exp.) et par simulation (num.) pour des composites liantés fibrés et non-fibrés.

Désignation	% vol fibres PP	$K_{Ic}$ (kPam <sup>1/2</sup> )
Non-fibré exp.	-	2.6±0.3
Non-fibré num.	-	2.8±0.1
Fibré exp.	0.1	4.3±0.2
Fibré num.	0.05	4.9±0.2
Fibré num.	0.1	6.9±0.3
Fibré num.	0.15	9.0±0.3

tions en tomographie X in-situ de la propagation d’une fissure [182]), que du fait de leur très faible résistance mécanique les grains d’aérogels ne dévient pas la fissure. Cependant, alors que la propagation se fait de manière plane et rectiligne dans la microstructure non-fibrée, celle-ci est plus tortueuse pour la microstructure fibrée, ce qui témoigne du renforcement par les fibres. Sur la figure 63 une force résiduelle importante liée au pontage de la fissure par les fibres est notée en fin de simulation. Les résultats de simulations avec plusieurs fractions volumiques de fibres ont été compilés dans le tableau 1. On remarquera la très bonne correspondance entre valeur expérimentale et numérique (grains d’aérogels et *ciment* calibrés de manière individuelle) pour le cas non-fibré. Les simulations prédisent des effets de renforcement plus importants que ce qui a été observé expérimentalement. Cela est en cohérence avec l’observation de fibres mal dispersées formant des paquets/liasses dans le matériau et qui ont par conséquent un effet de renforcement réduit (surface d’interaction avec le *ciment* plus faible que pour des fibres correctement dispersées). Le renforcement qui est obtenu en DEM pour une dispersion parfaite des fibres doit donc être pris comme une limite supérieure de ce que l’on pourrait atteindre

expérimentalement avec une meilleure maîtrise de la dispersion. Malgré l'effet très positif de l'ajout de fibres sur le comportement mécanique à rupture, l'ajout d'un composant avec une conductivité thermique élevée n'est pas sans conséquence sur les performances thermiques. Des mesures thermiques réalisées en partenariat avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) ont montré qu'avec l'ajout de 0.1 % de fibres de PP en volume, la conductivité thermique du composite (dans la direction transverse aux fibres) passait de  $13.4 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $14.8 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . L'avenir dira si ces performances permettront à ce type de matériau de trouver un marché. D'un point de vue plus fondamental, ce travail a montré, comme pour les nacres d'alumine la pertinence de la DEM pour la simulation des propriétés à rupture d'un matériau multi-phases et multi-échelles.

## 5 Synthèse et perspectives

### 5.1 Synthèse

Les travaux présentés dans ce manuscrit couvrent une large part du spectre de la physique et mécanique des matériaux céramiques. Nous avons, à travers ceux-ci, exploré les différentes étapes de la vie d'une céramique : son élaboration par frittage, son usage et sa ruine. Un point commun à plusieurs études présentées ici et fil directeur de ce manuscrit a été le développement et l'utilisation d'outils numériques aux échelles de la microstructure et de l'architecture pour simuler l'élaboration, les propriétés fonctionnelles et le comportement mécanique des céramiques.

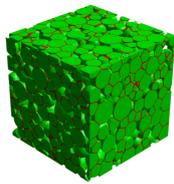
Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux, de par notamment les possibilités croissantes d'agencer la matière à dessein à plusieurs échelles, une approche purement expérimentale ne permet plus d'explorer efficacement le champ des possibles. Cela est valable en particulier pour les propriétés fonctionnelles et mécaniques des céramiques architecturées. La modélisation devient donc un outil important pour le design de ces matériaux. Dans le cadre des travaux présentés ici, la modélisation a permis de proposer des approches et des outils pour optimiser le design :

- des céramiques poreuses partiellement frittées, en proposant un modèle DEM original, des lois d'échelles et des stratégies utilisant une hiérarchie dans la taille des pores (section 3.1, projet OPTIMA-SOFC) ;
- des électrodes poreuses pour SOFC, grâce notamment à des simulations basées-images (section 3.2.1, projet OPTIMA-SOFC) ;
- des céramiques BM bioinspirées, en proposant une approche DEM de modélisation et en explorant les effets d'un renforcement du mortier soit nominal soit par l'intermédiaire de ponts (section 4.2, thèse de K. Radi) ;
- des composites SIPAs à base d'aérogel de silice granulaire, en analysant l'effet de l'ajout de fibres (section 4.3, thèse de G. Hamelin).

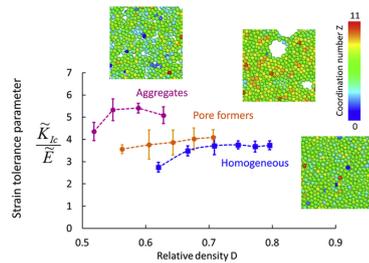
La durée d'une thèse/projet a souvent permis de dégager grâce aux simulations des configurations intéressantes, mais malheureusement l'implémentation expérimentale n'a pas souvent été réalisée car elle nécessiterait à elle seule un projet à part entière. Une exception notable est le travail de thèse de G. Hamelin qui a su mener de front un travail numérique et la réalisation d'un matériau optimisé.

## DEM particulaire

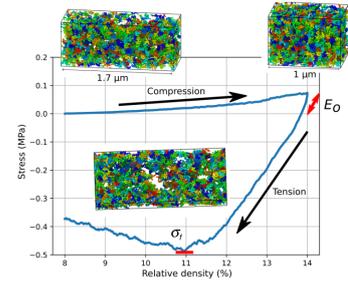
*Représentation explicite des particules*



Frittage



Microstructures partiellement frittées

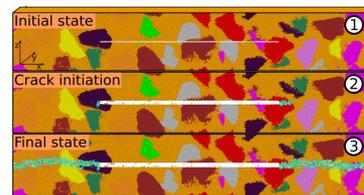


Silices nanostructurées

## DEM pour les milieux continus



Nacres d'alumine



Composites d'aérogel de silice

FIGURE 64 – Les deux approches possibles de la DEM et exemples issus de ce manuscrit

La modélisation peut également permettre, en sus d'une capacité prédictive, de mieux appréhender les phénomènes physiques en jeu. Cela nécessite cependant la construction de modèles sur une base physique solide et la plus complète possible. Dans ce contexte et pour une céramique avec un caractère granulaire, le choix de la modélisation DEM avec une représentation explicite des grains/particules a permis :

- de mieux appréhender le frittage et notamment les effets liés à l'anisotropie (section 2.2, projet OPTIMA-SOFC) et le grossissement de grains (section 2.3, thèse de B. Paredes-Goyes) ;
- une compréhension fine des relations microstructure-propriétés mécaniques dans les céramiques partiellement frittées (section 3.1, projet OPTIMA-SOFC) ;
- d'expliquer l'origine des différences de comportement mécanique des silices pyrogénée et précipitée (section 3.3, thèse de E. Guesnet).

Une autre approche de DEM complémentaire a été proposée pour modéliser un matériau (localement) continu (section 4). Ce type d'approche discrète appliquée aux milieux continus, de plus en plus courante, permet, par rapport à une approche de type EF, de gérer de manière très simple et réaliste la rupture et l'endommagement. Elle a été utilisée dans le cadre de la modélisation de la rupture de deux types de matériaux composites quasi-fragiles, les nacres d'alumine (section 4.2, thèse de K. Radi) et les composites SIPAs à base d'aérogel de silice granulaire (section 4.3.2, thèse de G. Hamelin). Grâce à cette

approche, les mécanismes physiques à l'origine du renforcement de ces matériaux ont pu être analysés finement.

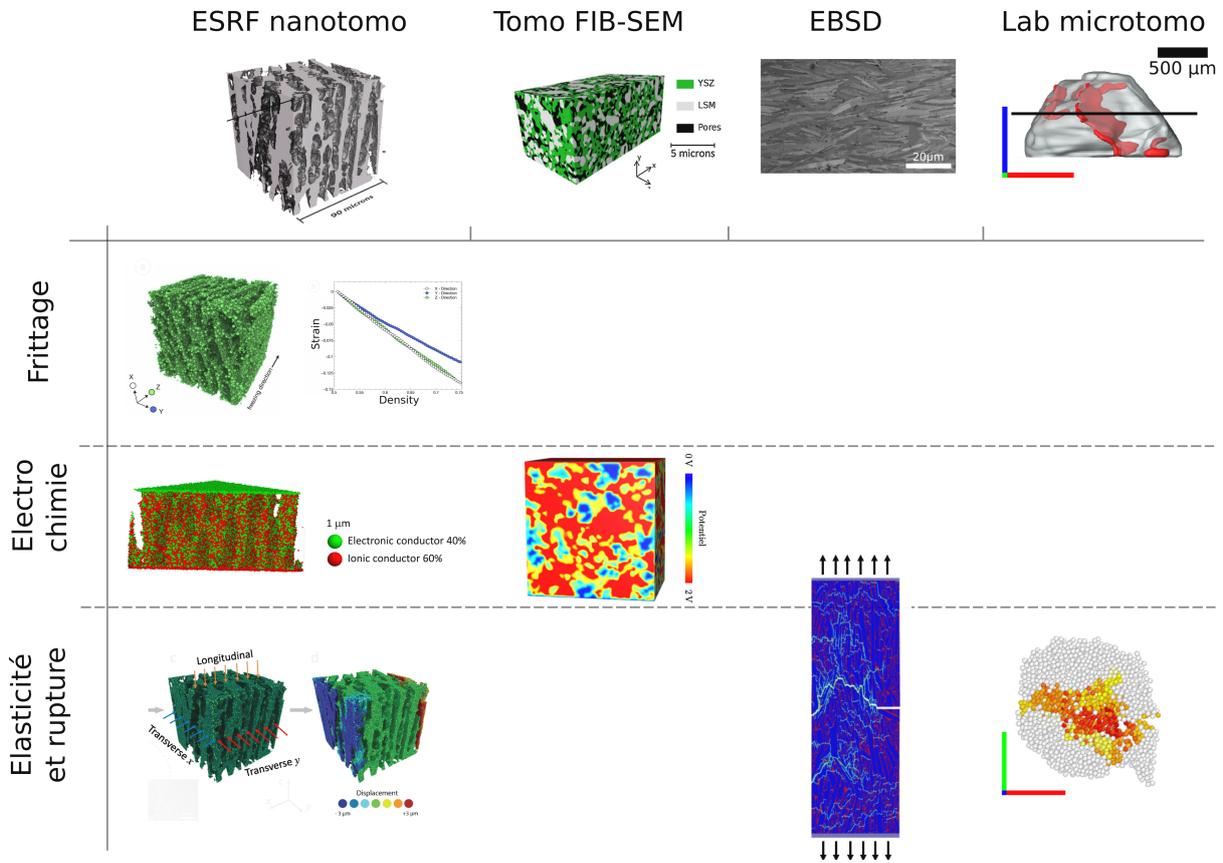


FIGURE 65 – Simulations basées-images : différentes combinaisons de technique d'imagerie et de physique simulée abordées dans ce manuscrit.

On notera aussi qu'une part importante de ce travail a été consacrée au dialogue entre expérience et numérique. On a déjà montré que l'expérimentateur peut tirer parti de la modélisation pour affiner sa compréhension de la physique et optimiser le design d'un matériau architecturé. Des approches couplées expérience/simulation ont également été mises en œuvre pour (voir figure 65) :

- créer des simulations extrêmement réalistes basées sur des images de l'architecture du matériau (images 3D dans le cadre du projet OPTIMA-SOFC, sections 2.2 et 3.2.1 ; et images EBSD pour les nacres d'alumine, section 4.2) ;
- accéder par une approche inverse aux propriétés élastiques et à rupture de grains d'aérogel millimétriques (section 4.3.1).

## 5.2 Perspectives

Les perspectives seront abordées à nouveau de manière chronologique en partant du frittage pour aller vers l'endommagement et la rupture des céramiques.

### 5.2.1 Modélisation discrète du frittage

#### 5.2.1.1 Confrontation expérimentale à l'échelle particulaire ; vers un modèle plus réaliste

Dans le modèle DEM du frittage, les lois de contact sont basées sur des résultats de calculs en différences finies à l'échelle d'un seul contact entre deux particules [60, 67]. Or, lors du frittage d'un empilement réaliste, la coordination est typiquement autour de  $Z = 8$  et l'on est loin de la situation simplifiée de deux particules avec un contact unique. Comme nous l'avons montré pour l'élasticité (voir section 3.1.1), le comportement d'un contact est influencé par ses voisins, d'autant plus que les contacts sont grands et nombreux. De plus, dans le modèle de frittage les rotations des particules sont bloquées, or plusieurs études expérimentales [185, 186] et en modélisation [187] ont montré l'existence de rotations des particules lors du frittage (dues à l'ajustement de la désorientation du joint de grain pour diminuer son énergie). La confrontation du modèle DEM avec l'expérience sur des données macroscopiques moyennes est bonne, ce qui tend à prouver que ces approximations sont valides. Cependant, il se pose la question de savoir si au niveau local l'évolution de la microstructure est réaliste, par exemple autour d'un défaut préexistant. Pour cela, une comparaison directe et à l'échelle particulaire est nécessaire. Une tentative a été menée sur une poudre métallique par L. Olmos [50]. Un des problèmes rencontrés est celui de la génération de l'empilement DEM initial à partir des données tomographiques. En effet, même si la poudre apparaît visuellement sphérique, elle ne l'est pas strictement et l'identification des particules de poudres à des sphères parfaites, et à partir de là la construction d'un empilement DEM, ne permet pas de reproduire correctement les contacts initiaux. Une confrontation modèle/expérience, par le biais d'un clonage numérique d'une expérience de frittage d'une céramique paraît cependant désormais accessible, à minima au premier stade du frittage, grâce :

- au développement de la nanotomographie in-situ en température (voir figure 66 issue du travail de thèse en cours de A. Venkatesh, encadré par P. Lhuissier et D. Bouvard) ;
- à l'utilisation de la Level Set (LS)-DEM [188-191] pour pallier à la sphéricité imparfaite des poudres (figure 67).

Une telle confrontation apportera des éléments sur la validité de la prédiction de l'évolution locale de l'arrangement, et sera une étape importante pour enrichir, si besoin, le modèle. En ce qui concerne le développement de la LS-DEM, qui consiste à représenter des particules de formes quelconques par des fonctions Level Set interpolées sur des grilles

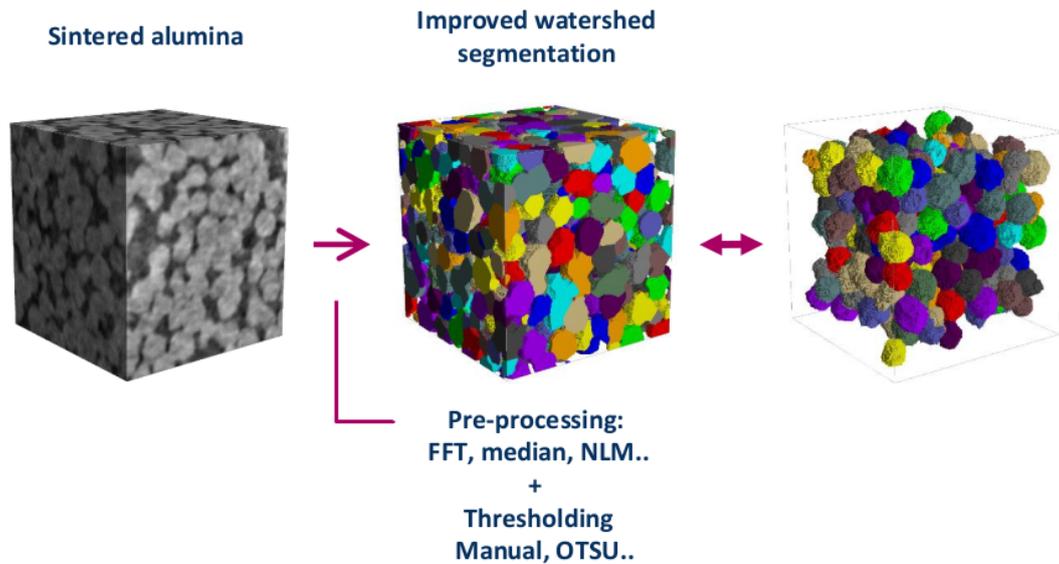


FIGURE 66 – Image 3D seuillée et segmentée d’une alumine partiellement frittée obtenue en nanoholotomographie à l’ESRF. Taille des particules 1.5  $\mu\text{m}$ . L’image présentée est post-mortem mais une expérience de nanoholotomographie in-situ en température est en cours d’analyse. Figure issue du travail de thèse de A. Venkatesh, avec son aimable autorisation.

régulières, un travail de développement dans le code dp3D a été démarré dans le cadre de la thèse de B. Paredes-Goyes. Dans un premier temps les objets LS sont considérés comme invariants, avec des lois de contacts identiques aux cas d’éléments discrets sphériques, grâce au calcul d’une courbure et indentation au contact. Pour la recherche des contacts, une approche par une méthode d’optimisation (voir figure 67 et [190, 192]), que nous pensons plus efficace et précise, sera préférée à l’approche utilisée par Kawamoto et al. [188, 193] qui nécessite une discrétisation de la surface des particules. A plus long terme, on pourrait envisager d’implémenter des lois d’évolution des objets LS, en s’inspirant des modèles LS existants de simulation du grossissement de grains dans les solides denses [194]. Une première étape pourrait être simplement une évolution homothétique basée sur le modèle DEM de grossissement de grains développé dans la section 2.3.

### 5.2.1.2 Applications possibles du modèle discret du frittage

Le récent modèle de frittage incluant le grossissement de grains développé dans le cadre de la thèse de B. Paredes-Goyes (voir section 2.3 et [68]) permettra d’étendre le champ des applications potentielles de la modélisation par DEM du frittage, notamment dans le domaine du frittage des nano-poudres céramiques où les aspects de grossissement de grains sont essentiels. En particulier, la modélisation pourrait permettre de mieux comprendre et prédire l’évolution des microstructures dans le cadre d’approches de frittage non-conventionnelles destinées à limiter le grossissement de grains comme par exemple le frittage en deux étapes (Two Step Sintering [195, 196], voir figure 68) ou le frittage rapide (FAST [197], micro-ondes [198] ou flash [199] par exemple). Les approches de

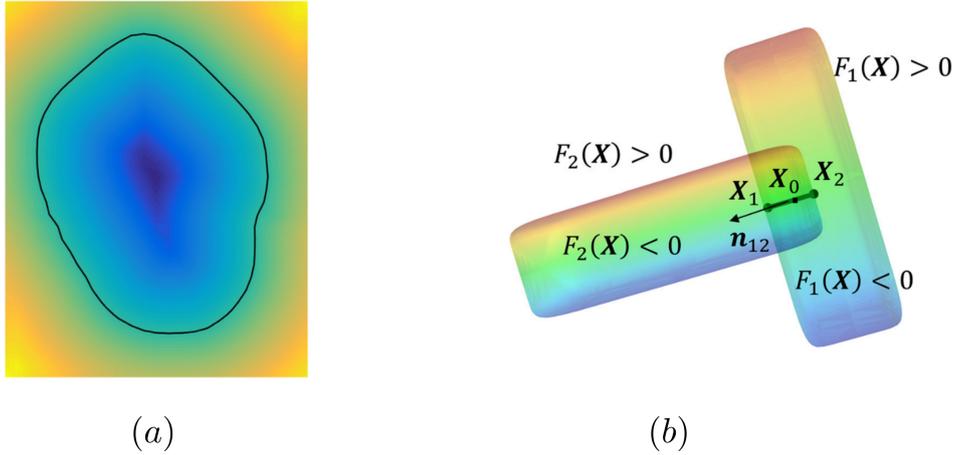


FIGURE 67 – (a) Représentation d’une particule non sphérique par une fonction distance signée, négative à l’intérieur (couleurs froides) et positive à l’extérieur (couleurs chaudes). On parle de fonction Level Set ou surfaces de niveau. La surface de la particule (matérialisé en noir) est donnée par la surface de niveau 0. Illustration tirée de [193]. (b) Recherche de contact entre deux particules représentées par les LS  $F_1(\mathbf{X})$  et  $F_2(\mathbf{X})$  par la méthode d’optimisation. Le point de contact  $\mathbf{X}_1$  est obtenu en résolvant le problème d’optimisation suivant : minimiser  $F_2(\mathbf{X})$  soumis à la contrainte  $F_1(\mathbf{X}) = 0$ . La même stratégie permet de trouver  $\mathbf{X}_2$  puis d’obtenir l’indentation et la normale au contact à partir de ces 2 points. Illustration tirée de [192].

frittage rapide peuvent générer des gradients de températures à l’échelle des pièces frittées avec pour conséquence des hétérogénéités de microstructure. Même si des développements récents dans le code dp3D autorisent désormais de coupler un calcul thermique au frittage [32], l’échelle typique d’une pièce (quelques cm) est inaccessible pour une simulation à l’échelle des particules de poudre céramique [200]. Ce constat pourrait motiver, dans un cadre plus applicatif, le développement d’une approche multi-échelles grâce au couplage de la DEM avec une approche EF phénoménologique [201, 202].

## 5.2.2 Céramiques poreuses fonctionnelles

### 5.2.2.1 Lois d’échelle des céramiques poreuses : validation / confrontation expérimentale ?

La section 3.1 présente plusieurs résultats théoriques issus de simulations qui n’ont été que partiellement confrontés à des résultats expérimentaux. Il serait très intéressant de regarder plus en détail à la fois la validité expérimentale des lois d’échelle, et la pertinence et faisabilité des stratégies d’optimisation de l’architecture poreuse suggérées par ces simulations. L’exploration expérimentale des lois d’échelle ne nécessite pas forcément de travailler avec les céramiques de types oxydes, qui présentent des microstructures très fines dont la caractérisation 3D demande la mise en œuvre de techniques d’imagerie avancées (tomographie X ESRF ou FIB-SEM). En effet, des billes de verres partiellement frittées constituent un matériau fragile modèle, intéressant de par sa mise en œuvre aisée et l’échelle de sa microstructure (autour de 0.1 mm) accessible avec un tomographe de

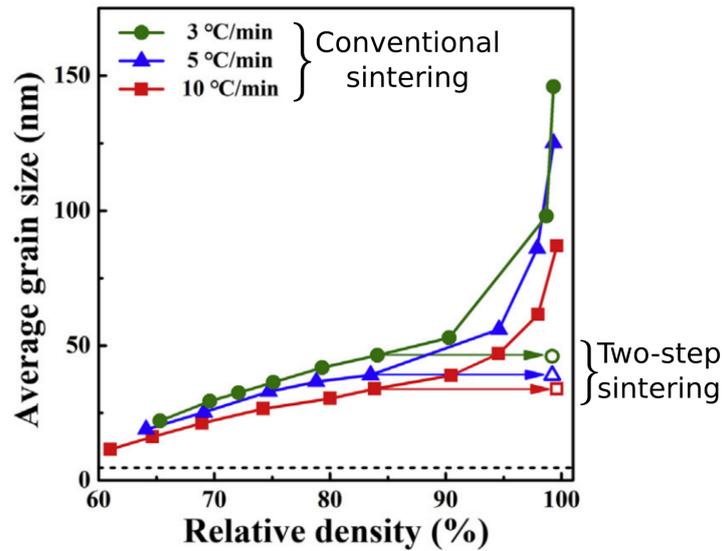


FIGURE 68 – Comparaison des trajectoires de frittage conventionnel et en deux étapes pour une alumine nano. Tiré de [196].

laboratoire. Des travaux préliminaires ont été réalisés sur ce matériau au cours du stage de S. Pascual-Cedeno (2015), pour tenter de valider expérimentalement les lois d'échelle, à partir d'essais mécaniques et d'analyse d'images 3D de tomographie X. Cependant, la précision obtenue sur les valeurs des paramètres microstructuraux ( $Z$  et la taille moyenne des contacts) a seulement permis de confirmer la tendance, pour une densité identique, à de meilleures propriétés mécaniques pour les microstructures obtenues à partir de densités à vert plus faibles [203]. Les progrès réalisés ces dernières années sur l'analyse d'image, notamment dans le cadre de la thèse de A. Venkatesh (figure 66), pourrait permettre d'obtenir une meilleure précision. L'application des stratégies proposées pour améliorer la tolérance à la déformation, en particulier l'utilisation d'agglomérats pré-frittés, pourra également être directement tentée sur des céramiques techniques comme l'alumine.

### 5.2.2.2 Modélisation électrochimique

Les travaux de thèse de O. Celikbilek ont permis de démarrer un travail de modélisation électrochimique EF qui est poursuivi actuellement dans la thèse de S. Panisset (2021-2024) en collaboration avec M. Burriel du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP). L'objectif de la modélisation est de guider le design d'électrodes architecturées obtenues par Metal Organic Chemical Vapor Deposition pour des micropiles SOFC. Nous sommes à nouveau, comme pour la thèse d'O. Celikbilek, confrontés à un cas typique d'un matériau architecturé où la proximité des échelles entre le matériau et le système ne permettent pas d'appliquer des approches d'homogénéisation (figure 69a et b). L'extension en transitoire du modèle d'O. Celikbilek permettra de simuler des spectres d'impédance électrochimique (figure 69d). La modélisation du transport dans la phase gaz permettra

de simuler les pertes de concentration (figure 69c).

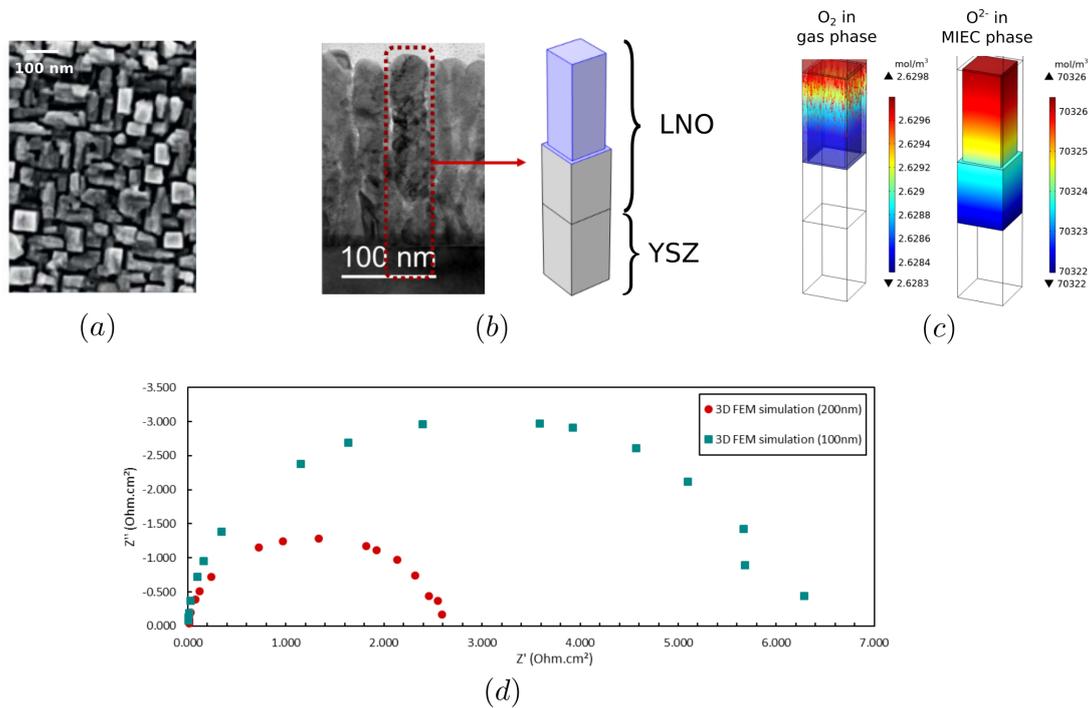


FIGURE 69 – (a) Vue de dessus d’une électrode de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (LNO) architecturée obtenue par Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) (image SEM). (b) Vue en coupe de l’électrode (image TEM) et géométrie utilisée pour le modèle EF. (c) Résultats EF : concentrations  $\text{O}_2$  dans la phase gaz et ions  $\text{O}^{2-}$  dans la phase MIEC. (d) Spectres d’impédance simulés montrant l’effet de l’épaisseur du film. Micrographies adaptées de [204] et résultats non-publiés de S. Panisset.

### 5.2.3 Un outil pour étudier le comportement thermomécanique des matériaux fragiles et quasi-fragiles

#### 5.2.3.1 DEM pour les milieux continus : vers une modélisation plus riche de la rupture

L’utilisation de la DEM pour modéliser la rupture et l’endommagement de matériaux céramiques fragiles et quasi-fragiles est relativement récente et en pleine expansion (voir figure 70 et par exemple [23, 25, 205, 206]).

Alors que l’approche historique, issue du domaine de la mécanique des roches et des bétons [14, 21], est phénoménologique avec de nombreux paramètres à calibrer par la reproduction numérique d’essais mécaniques, les auteurs cherchant à appliquer ce type d’approche aux céramiques ont souvent tenté d’établir des lois pour la calibration des lois de contact à partir de données matériaux (module d’Young, coefficient de Poisson, contrainte à rupture, ténacité) [25, 157, 205, 207].

La question du choix du critère local de rupture est essentielle pour reproduire correctement l’endommagement et la rupture dans le cas de chargements complexes (triaxiaux

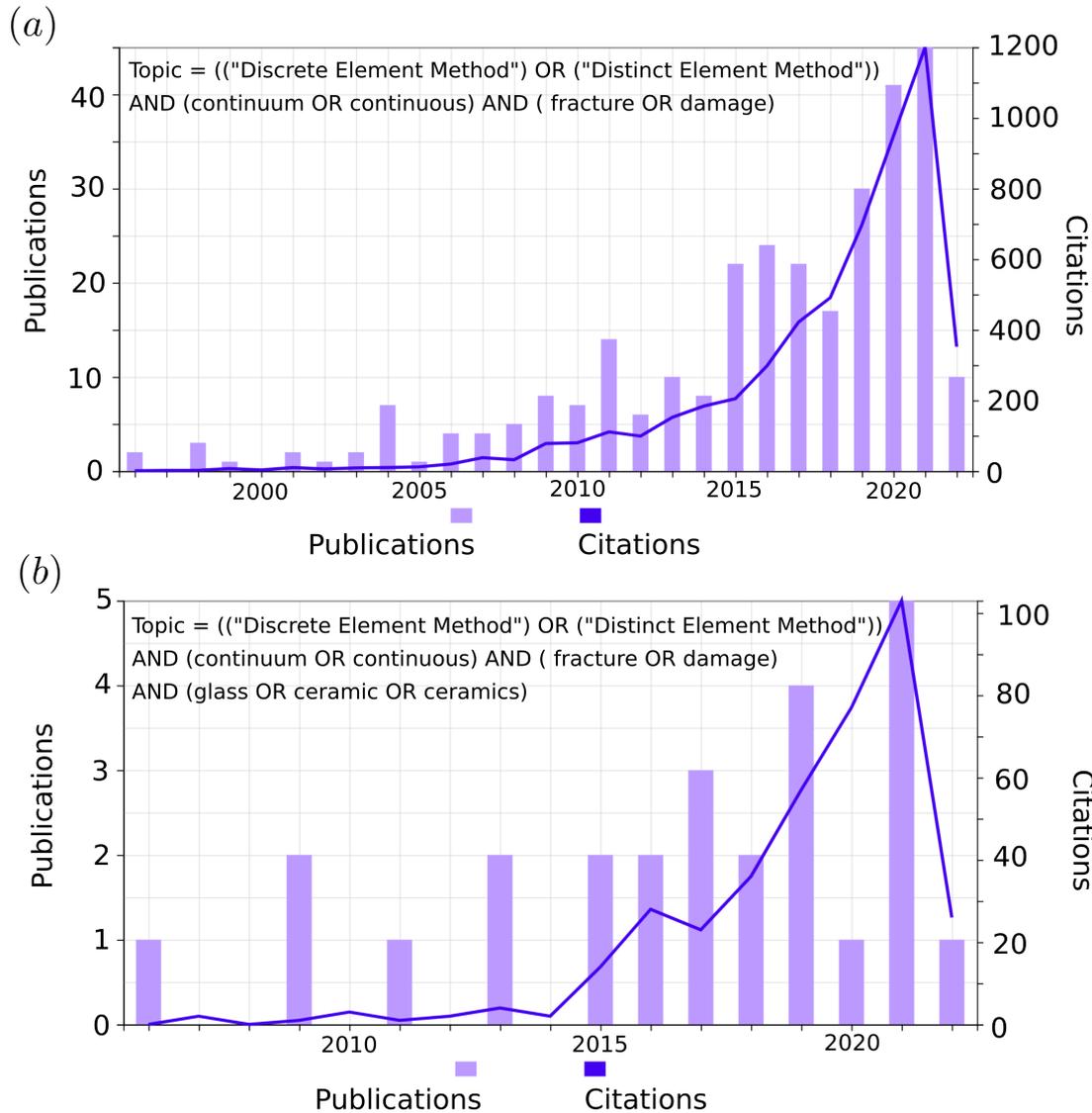


FIGURE 70 – Publications et citations pour les requêtes suivantes dans la base de données Web Of Science (effectuées le 12/05/2022) (a) Topic = ("Discrete Element Method") OR ("Distinct Element Method") AND (continuum OR continuous) AND (fracture OR damage) (b) Topic = ("Discrete Element Method") OR ("Distinct Element Method") AND (continuum OR continuous) AND (fracture OR damage) AND (glass OR ceramic OR ceramics)

par exemple). Cela a été mis très clairement en évidence par D. André [161]. Actuellement, trois critères de rupture sont principalement utilisés : valeurs de contraintes critiques normale et tangentielle [23], critère de Rankine (section 4.1 et [160]) et contrainte hydrostatique critique [161]. Ces critères de rupture sont relativement simplistes et ne peuvent pas rendre compte de comportement de type dissymétrie traction/compression par exemple. Il pourrait être intéressant à la fois d'implémenter de nouveaux critères tensoriels issus de la mécanique de milieux continus (Mohr-Coulomb ou Drucker-Prager par exemple) et de mener une étude comparative des différents critères sur un chargement relativement complexe comme un essai brésilien (compression diamétrale d'un cylindre). L'essai étant relativement répandu dans le domaine des matériaux fragiles et quasi-fragile

il pourra être pertinent de confronter les simulations, au moins qualitativement en termes de progression de l'endommagement, à des données expérimentales de la littérature. Cela permettra d'enrichir le type de comportements simulables par DEM et de guider le choix du critère le plus approprié en fonction du matériau et des objectifs de la simulation.

Un autre point faible rarement mentionné mais pourtant important de ce type de simulation est celui de la dépendance de la réponse mécanique à la rupture avec la taille des éléments discrets ( $K_{Ic} \propto \sqrt{R}$  [21]). Cette dépendance à la taille des éléments discrets contraint la valeur de cette taille pour reproduire correctement à la fois la contrainte à rupture lors d'un chargement homogène et la ténacité  $K_{Ic}$ . En effet, avec les lois de contact décrites en section 4.1, lorsque les propriétés élastiques et la contrainte à rupture (contrainte critique de Rankine) ont été fixées, la ténacité est dictée par la taille des éléments discrets choisie. Cette taille peut être vue comme une longueur interne analogue à celle utilisée dans les modèles d'endommagement à gradient [208]. Il pourrait cependant être intéressant de pouvoir ajuster de manière indépendante les propriétés du matériau et la taille des éléments discrets. Il existe une solution a priori relativement simple et à ma connaissance peu exploitée : l'utilisation d'une loi de contact linéaire-parfaitement plastique. Dans ce cas, comme l'a montré F.A. Tavaréz en 2D, la ténacité est alors gouvernée par l'énergie  $G_f$  dissipé à la rupture du *bond* (voir figure 71a).

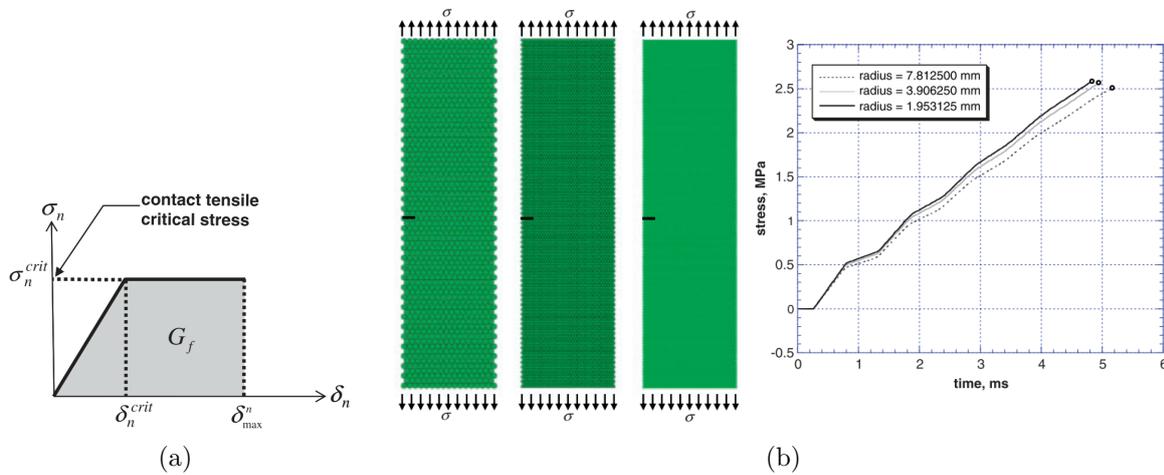


FIGURE 71 – (a) Loi de contact linéaire-parfaitement plastique utilisée par F.A. Tavaréz (b) Invariance de la réponse lors d'un essai SENT pour différentes tailles d'éléments discrets, obtenue avec un empilement 2D hexagonal et une loi de contact linéaire-parfaitement plastique, calibrée à partir de données matériau d'élasticité, de contrainte à rupture et de ténacité. Figures tirées de [207].

Un travail sur ces deux points permettra d'étendre l'application de l'approche DEM pour les milieux continus qui présente, comme déjà évoqué, un réalisme et une simplicité qui la rend intéressante, par rapport aux approches EF, pour simuler l'endommagement et la rupture.

### 5.2.3.2 Applications potentielles

Des travaux récents et en cours au SIMaP/GPM2 sur les céramiques réfractaires<sup>9</sup> m'amènent à penser que le comportement thermomécanique complexe de ces matériaux, dont l'origine est fortement liée à un endommagement par micro-fissuration, pourrait s'avérer un champ d'application tout à fait pertinent pour la DEM. Le matériau est typiquement constitué de particules millimétriques (qualifiées d'agrégats) associées à une matrice de particules plus fines. Le matériau final est obtenu après mélange des poudres et additifs, mise en forme par moulage ou compaction, et traitement thermique [210]. L'utilisation d'agrégats millimétriques limite voire élimine quasi complètement le retrait dû au frittage de la matrice fine et laisse typiquement 5 à 20% de porosité ouverte. Plusieurs types de céramiques sont souvent associées (alumine, mullite, zircone, silice, graphite, ...).

Lors de la phase de refroidissement qui suit le frittage, les écarts de retrait thermique entre les différents constituants sont à l'origine de l'apparition de microfissures (figure 72a) qui impactent le comportement mécanique [211, 212]. Cela est en particulier mis en évidence lors de mesures en température du module d'Young dynamique (mesure de fréquence de résonance ou de vitesse de propagation ultra sonore, voir figure 72b) et est à l'origine d'un comportement mécanique non-linéaire [213, 214] et dissymétrique en traction/compression [215].

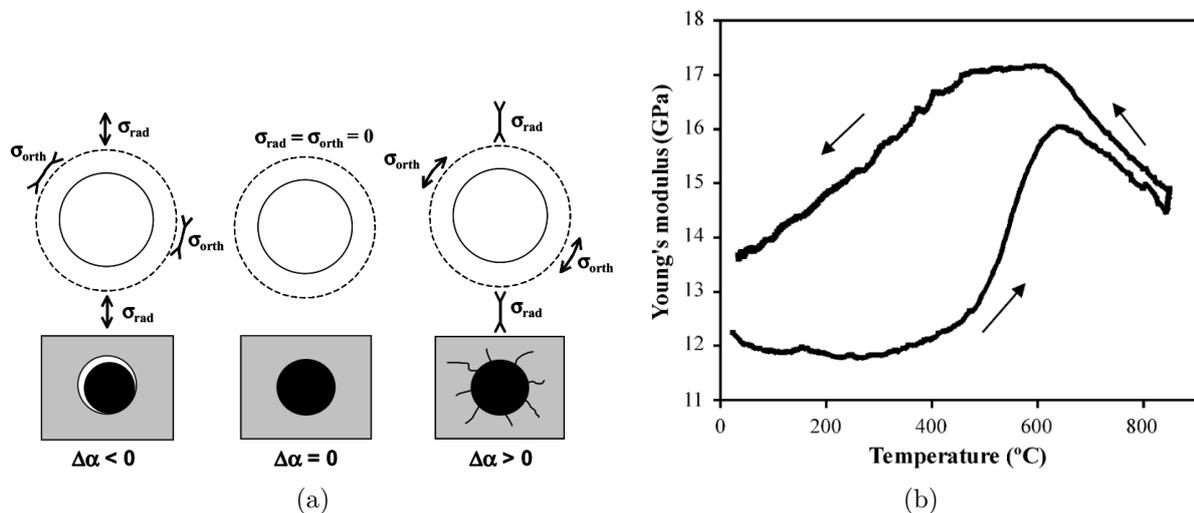


FIGURE 72 – (a) Représentation schématique des mécanismes de microfissuration ayant pour origine un écart de coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) entre inclusion et matrice (b) Evolution du module d'Young dynamique d'une céramique réfractaire alumine/carbone au cours d'un cycle thermique. L'augmentation du module d'Young lors de la chauffe est attribuée à la fermeture des microfissures et la diminution lors du refroidissement à leur ouverture. Figures tirées de [211].

9. Thèse CIFRE de J. Bonaldo avec la société Vesuvius (encadrée par C. Martin) [209] et thèse CIFRE en cours de A. Bigeard avec la société Saint-Gobain (co-encadrée avec D. Bouvard)

Pour la modélisation par DEM de ce type de matériaux, on pourra s'appuyer sur des simulations thermomécaniques (en développement dans le code dp3D [32]), à la fois pour générer, par la simulation d'un refroidissement, des microstructures microfissurées réalistes et étudier leur comportement lors d'un choc ou cyclage thermique. Nous avons montré dans le cadre de la thèse de G. Hamelin que la simulation d'un matériau poreux composé de grains de formes irrégulières dans une matrice était accessible. Cependant, avant de s'intéresser à des matériaux industriels, il sera intéressant de modéliser des matériaux modèles tels que ceux étudiés par N. Tessier-Doyen [211] pour évaluer la pertinence et les limites de l'approche. Un travail récent de D. André [216] sur ce sujet confirme l'intérêt de la DEM pour cette problématique.

En sus de cette application spécifique, l'approche DEM pour les milieux continus est pertinente dans de nombreux autres domaines des céramiques. L'étude des mécanismes de renforcement intrinsèque dans les céramiques de type BM pourra bien-sûr être poursuivie et l'approche également étendue à d'autres céramiques présentant ce type de renforcement comme les CMC. L'étude, en lien avec la microstructure, de l'endommagement et la délamination de films minces céramiques lors d'un cyclage thermique, notamment dans les domaines des SOFC [217] ou des Thermal Barrier Coatings (TBC) [218], apparaît également comme un champ d'application très pertinent pour la DEM qui a encore peu été utilisée dans ce cadre. Sur des aspects plus fondamentaux, la formation de réseaux de fissures lors d'un choc thermique d'une céramique dense monolithique, du séchage de colloïdes ou encore lors de la lithiation-délithiation dans les batteries solides Li-ion pourraient également être étudiées par DEM [219-222].

## Remerciements

Je remercie en premier lieu les chercheur.euse.s et enseignant.e.s-chercheur.euse.s du laboratoire SIMaP et de l'équipe GPM2 qui m'ont fait confiance en m'accueillant en 2009 comme post-doctorant puis comme enseignant-chercheur, en particulier ceux avec j'ai collaboré et collabore scientifiquement : Marc Verdier, Rémy Dendievel, Christophe Martin, Didier Bouvard, Pierre Lhuissier, Luc Salvo et Jean-Michel Missiaen.

J'aimerais aussi remercier les collègues enseignant.e.s de Phelma avec qui je n'entretiens pas de lien direct en recherche mais qui m'ont également fait confiance et avec qui j'ai beaucoup échangé et appris, en particulier Jean-Marc Dedulle et Muriel Véron.

Je remercie également les équipes techniques et administratives du SIMaP et du CMTC, en particulier Claire Thomasson, Elisatbeth Lussi, Khadija Rassouli, Charles Josserond, Franck Pelloux, Xavier Bataillon, Cyril Rajon et Frederic Charlot.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire est le fruit de plusieurs projets collaboratifs avec les personnes suivantes que je souhaite remercier ici : Raj Bordia (University of Washington à l'époque du projet OPTIMA-SOFC, désormais à Clemson University) ; Julie Villanova (ESRF) ; Elisabeth Djurado, Laurent Dessemond et Elisabeth Siebert (LEPMI) ; Monica Burriel (LMGP) ; Jérôme Laurencin (CEA) ; Sylvain Deville (iLM) ; Fabrice Rossignol, Manuella Cerbelaud et Arnaud Videcoq (IRCER) ; Bernard Yrieix (EDF) et également mes anciens collègues du laboratoire MATEIS : Sylvain Meille, Geneviève Foray, Guilhem Baeza, Julien Morthomas, Patrice Chantrenne et Michel Perez.

Je remercie également Luis Olmos pour des échanges plus informels ainsi que les stagiaires, doctorants et post-doc avec qui j'ai pu échanger ou travailler depuis 2009, notamment Denis Roussel, Aaron Lichtner, Zilin Yan, Sebastian Pascual-Cedeno, Xavier Antonio, Oguz Ozdemir, Rishi Kumar, Sarshad Rommel, William Gonçalves, Bruno Salque, Belinda Bénane, Hassan Saad, Julia Bonaldo et Aatreya Venkatesh.

Je remercie aussi Olivier Guillon, Jérôme Fortin et Laurent Orgéas qui ont accepté de rapporter le présent mémoire ainsi qu'Helen Reveron, Raphael Estevez et Fabrice Rossignol (à nouveau) qui ont accepté de faire parti de mon jury.

Je terminerais en remerciant les principaux.ales acteur.rice.s de cette recherche, les doctorant.e.s que j'ai encadré.e.s et que j'encadre actuellement (oserais-je dire mes doctorant.e.s?) : Ozden Celikbilek, Etienne Guesnet, Kaoutar Radi, Nur Istiqomah 'Tika' Khamidy, Guillaume Hamelin, Brayan Paredes-Goyes, Silvère Panisset et Amélie Bigeard.

## Glossaire

- $A_i$  Aire d'échange du volume lors du grossissement de grains. 25
- $D$  Densité relative. 37, 63, 64
- $D_0$  Densité relative à vert. 31
- $D_b$  Coefficient de diffusion au joint de grain. 21
- $D_s$  Coefficient de diffusion surfacique. 21
- $D_{0b}$  Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius gouvernant  $D_b$ . 21
- $D_{eff}$  Coefficient de diffusion effectif d'ions Oxygène. 54
- $E$  Module d'Young. 29, 63
- $G$  Taux de restitution d'énergie élastique. 33
- $J_i$  Flux échangé lors du grossissement de grains (en atomes/(m<sup>2</sup>s)). 24
- $K_N$  Rigidité normale normalisée (*bond*). 63, 74–76
- $K_T$  Rigidité tangentielle normalisée (*bond*). 63
- $K_{I0}$  Facteur d'intensité de contrainte à l'initiation de la fissure. 69–71
- $K_{Ic}$  Ténacité. 35, 37, 63, 79, 80, 91
- $K_I$  Facteur d'intensité de contrainte. 67
- $K_{ec}$  Conductivité de polarisation de la réaction. 48
- $K_{eff}$  Conductivité effective. 48, 49
- $L_{TPB}$  Longueur de TPB. 51
- $M_N$  Moment résistant en torsion, autour de l'axe normal au contact. 29
- $M_T$  Moment résistant en flexion, autour de l'axe tangent au contact. 29, 33, 65
- $M_{gb}$  Mobilité des joints de grain. 25
- $N_H$  Force normale (Hertz-Mindlin). 58
- $N_b$  Force normale (*bond*). 29, 30
- $N_k$  Force normale d'interaction. 30
- $N_s$  Force normale (frittage). 20
- $Q_b$  Energie d'activation. 21
- $R$  Rayon de la particule. 21, 29, 36, 60
- $R^*$  Rayon équivalent. 21, 63
- $R_g$  Rayon de gyration. 60
- $R_{cr}$  Résistance de la couche résistive. 51
- $R_{el}$  Résistance électronique. 48

$R_{gp}$  Constante des gaz parfaits. 21  
 $R_{io}$  Résistance ionique. 48  
 $S$  Terme source. 54  
 $S_{cr}$  Aire de la couche résistive. 51  
 $T$  Température. 21  
 $T_H$  Force tangentielle (Hertz-Mindlin). 58  
 $T_b$  Force tangente (*bond*). 29  
 $T_s$  Force tangente (frittage). 21  
 $Y$  Facteur correctif de l'équation de Griffith. 35, 79  
 $Z$  Nombre de coordination. 15, 37, 38, 63, 64  
 $\bar{G}$  Taille de grain moyenne. 25–27  
 $\bar{G}_0$  Taille de grain moyenne initiale. 27  
 $\Delta_b$  Paramètre de diffusion au joint de grain. 21  
 $\Omega$  Volume atomique. 21  
 $\Sigma$  Contrainte à rupture du composite Brique et Mortier. 70  
 $\Sigma_i$  Contrainte à rupture de l'interphase/mortier. 67, 69, 70  
 $\Sigma_t$  Contrainte à rupture des plaquettes/briques d'Alumine (*tablets*). 67, 69  
 $\alpha$  Paramètre de la loi de frittage. 21  
 $\beta$  Paramètre de la loi de frittage. 21  
 $j_o$  Flux d'ions Oxygène. 54  
 $\delta_b$  Epaisseur du joint de grain. 21, 24  
 $\delta_s$  Epaisseur de la couche de diffusion surfacique. 21, 25  
 $\eta$  Viscosité tangentielle. 21, 31  
 $\frac{du}{dt}$  Composante tangentielle de la vitesse relative au contact. 21  
 $\gamma$  Ratio de la rigidité tangentielle sur la rigidité normale. 64  
 $\gamma_s$  Energie de surface. 21, 58, 60, 61  
 $\kappa$  Rayon d'interaction normalisé. 64, 66  
 $\lambda$  Conductivité thermique. 56  
 $\mu$  Coefficient de frottement. 33, 58, 60, 78  
 $\nu$  Coefficient de Poisson. 29, 63  
 $\psi$  Angle dièdre. 24  
 $\psi_e$  Angle dièdre d'équilibre. 21, 23, 24

$\sigma_c$  contrainte à rupture d'une éprouvette pré-fissuré.  $c =$  "critique". 35, 79  
 $\sigma_f$  contrainte à rupture.  $c =$  "fracture". 35, 63  
 $\sigma_{b,N}$  Contrainte normale locale. 65  
 $\sigma_{b,Rc}$  Contrainte locale critique de Rankine. 65, 74–76  
 $\sigma_{b,R}$  Contrainte locale de Rankine. 65  
 $\sigma_{b,T}$  Contrainte tangente locale. 65  
 $\sigma_{cN}$  contrainte à rupture normale d'un *bond*. 33  
 $\sigma_{cr}$  Conductivité de la couche résistive. 51  
 $\theta_N$  Rotation accumulée autour de l'axe normal au contact. 29  
 $\theta_T$  Rotation accumulée autour de l'axe tangent au contact. 29  
 $\theta_k$  Angle d'interaction. 30  
 $\tilde{\nu}$  Coefficient de Poisson effectif. 31, 32  
 $\tilde{E}$  Module d'Young effectif normalisé. 31, 32, 37, 38  
 $\widetilde{K}_{Ic}$  Ténacité normalisée. 38, 39  
 $a$  Taille de défaut/fissure. 35  
 $a_b$  Rayon du contact (*bond*). 29, 36  
 $a_e$  Rayon du cou de frittage à l'équilibre. 21, 23, 24  
 $a_s$  Rayon du cou de frittage. 20, 21, 24, 25, 48  
 $a_s^*$  Rayon du cou de frittage à l'initiation de la migration du joint de grain. 25  
 $c_o$  Concentration d'ions Oxygène. 54  
 $dA$  Extension de la fissure. 33  
 $dU$  Variation d'énergie élastique. 33  
 $d_f$  Dimension fractale. 58, 60  
 $h$  Indentation. 20, 29, 36  
 $h_0$  Indentation initiale (*bond*). 29  
 $h_{cr}$  Epaisseur de la couche résistive. 51  
 $k_B$  Constante de Boltzmann. 21  
 $r_l$  Rayon de la grosse particule dans le modèle DEM de grossissement de grain. 24  
 $r_s$  Rayon de la petite particule dans le modèle DEM de grossissement de grain. 24  
 $u_N$  Déplacement normal. 29, 30  
 $u_N^k$  Déplacement d'interaction. 30  
 $u_T$  Déplacement tangentiel. 29  
 $w$  Energie d'adhésion. 58, 78

## Acronymes

**ALS** Adler-Lane-Steele. 52

**ASR** Area Specific Resistance. 53–55

**BM** Briques et Mortier. 66–68, 70, 71, 82, 93

**CCT** Center Crack Tension. 34, 35, 79

**CGO** Cerium Gadolinium Oxide. 52, 53, 55

**CMC** Composites à Matrices Céramiques. 13, 93

**CSTB** Centre Scientifique et Technique du Bâtiment. 81

**DEM** Discrete Element Method. 2, 12–15, 17, 20, 22, 23, 25, 27–29, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 46–49, 51, 52, 56, 58, 61, 63–68, 73–76, 78–83, 85–87, 89, 91, 93

**DMT** Derjaguin-Muller-Toporov. 58, 78

**EBS** Electron BackScatter Diffraction. 71, 84

**EF** Eléments Finis. 11, 13, 17, 28–32, 35, 52, 54, 55, 83, 87–89, 91

**ESD** Electro Spray Deposition. 2, 28, 52

**ESRF** European Synchrotron Radiation Facility. 16, 18, 42, 46, 47, 76, 87

**FAST** Field-Assisted Sintering Technology. 66, 86

**FFT** Fast Fourier Transform. 17, 50–52

**FIB** Focus Ion Beam. 2, 16, 17, 42–44, 46, 51–54, 87

**FS** Fumed Silica. 56, 57, 60, 61

**KMC** Kinetic Monte Carlo. 12, 27

**LMGP** Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique. 88

**LNO**  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . 89

**LS** Level Set. 85–87

**LSCF** Lanthanum Strontium Cobaltite Ferrite. 2, 52, 53

**LSFC** Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques. 66

**LSM** Lanthanum Strontium Manganite. 2, 21, 22, 42–46, 48, 50–52

**MIEC** Mixed Ionic Electronic Conductor. 40, 41, 52, 55, 89

**MOCVD** Metal Organic Chemical Vapor Deposition. 88, 89

**ORR** Oxygen Reduction Reaction. 40

**PIV** Panneaux d'Isolation sous Vide. 13, 28, 56, 57, 73

**PP** Polypropylène. 77–81

**PS** Precipitated Silica. 56, 57, 60, 61

**SAXS** Small Angle X-Ray Scattering. 60, 61

**SEM** Scanning Electron Microscope. 2, 16, 17, 42–47, 51–54, 66, 76, 87, 89

**SENB** Single Edge-Notch Beam. 77, 78

**SENT** Single Edge-Notch Tension. 67, 68, 91

**SIPA** Super Isolant à Pression Atmosphérique. 73, 82, 83

**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell. 12, 28, 38, 40–42, 52, 82, 88, 93

**SPS** Spark Plasma Sintering. 66

**TBC** Thermal Barrier Coatings. 93

**TEM** Transmission Electron Microscopy. 57, 60, 89

**TPB** Triple Phase Boundaries. 40, 41, 43, 44, 47–51

**TS** Truncated Spheres. 36, 37

**TT** Tangent Torus. 36–38, 48

**YSZ** Yttria-Stabilized Zirconia. 2, 21, 22, 42–46, 48, 50–52

## Références

1. BRECHET, Y. & EMBURY, J. Architected materials : Expanding materials space. *Scripta Materialia* **68**, 1-3 (2013).
2. ASHBY, M. Designing architected materials. *Scripta Materialia* **68**, 4-7 (2013).
3. BORDIA, R. K., KANG, S.-J. L. & OLEVSKY, E. A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *Journal of the American Ceramic Society* **38**, 42-49 (2017).
4. GERMAN, R. M. *Sintering : From empirical observations to scientific principles* 536 p. (Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2014).
5. KANG, S.-J. L. *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure* 265 p. (Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005).
6. RITCHIE, R. O. The conflicts between strength and toughness. *Nature Materials* **10**, 817-822 (2011).
7. MUNCH, E., LAUNEY, M. E., ALSEM, D. H., SAIZ, E., TOMSIA, A. P. & RITCHIE, R. O. Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials. *Science* **322**, 1516-1520 (2008).
8. LAUNEY, M. E., MUNCH, E., ALSEM, D. H., SAIZ, E., TOMSIA, A. P. & RITCHIE, R. O. A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites. *Journal of the Royal Society, Interface* **7**, 741-53 (2010).
9. NAGLIERI, V., GLUDOVATZ, B., TOMSIA, A. P. & RITCHIE, R. O. Developing strength and toughness in bio-inspired silicon carbide hybrid materials containing a compliant phase. *Acta Materialia* **98**, 141-151 (2015).
10. *Ceramic matrix composite - Wikipedia* [https://en.wikipedia.org/wiki/Ceramic\\_matrix\\_composite](https://en.wikipedia.org/wiki/Ceramic_matrix_composite) (2020).
11. BOUVILLE, F., MAIRE, E., MEILLE, S., VAN DE MOORTÈLE, B., STEVENSON, A. J. & DEVILLE, S. Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents. *Nature materials* **13**, 508-14 (2014).
12. LE FERRAND, H., BOUVILLE, F., NIEBEL, T. P. & STUDART, A. R. Magnetically assisted slip casting of bioinspired heterogeneous composites. *Nature Materials* **14**, 1172-1179 (2015).
13. PELISSARI, P. I., BOUVILLE, F., PANDOLFELLI, V. C., CARNELLI, D., GIULIANI, F., LUZ, A. P., SAIZ, E. & STUDART, A. R. Nacre-like ceramic refractories for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 2186-2193 (2018).
14. CUNDALL, P. A. & STRACK, O. D. L. A discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique* **29**, 47-65 (1979).

15. LIAN, J & SHIMA, S. Powder assembly simulation by particle dynamics method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* **37**, 763-775 (1994).
16. MARTIN, C. L., BOUVARD, D. & DELETTE, G. Discrete Element Simulations of the Compaction of Aggregated Ceramic Powders. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 3379-3387 (2006).
17. MARTIN, C. L., BOUVARD, D & SHIMA, S. Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **51**, 667-693 (2003).
18. SHIMA, S., KOTERA, H. & UJIE, Y. A Study of Constitutive Behaviour of Powder Assembly by Particulate Modeling. *Materials science research international* **1**, 163-168 (1995).
19. PARHAMI, F. & MCMEEKING, R. A network model for initial stage sintering. *Mechanics of Materials* **27**, 111-124 (1998).
20. MARTIN, C. L., SCHNEIDER, L. C. R., OLMOS, L & BOUVARD, D. Discrete element modeling of metallic powder sintering. *Scripta Materialia* **55**, 425-428 (2006).
21. POTYONDY, D. & CUNDALL, P. A bonded-particle model for rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **41**, 1329-1364 (2004).
22. SPETTL, A., DOSTA, M., ANTONYUK, S., HEINRICH, S. & SCHMIDT, V. Statistical investigation of agglomerate breakage based on combined stochastic microstructure modeling and DEM simulations. *Advanced Powder Technology* **26**, 1021-1030 (2015).
23. JIANG, S., LI, X., TAN, Y., LIU, H., XU, Z. & CHEN, R. Discrete element simulation of SiC ceramic with pre-existing random flaws under uniaxial compression. *Ceramics International* **43**, 13717-13728 (2017).
24. LIU, Q., LU, Z., ZHU, M., YUAN, Z., YANG, Z., HU, Z. & LI, J. Simulation of the tensile properties of silica aerogels : the effects of cluster structure and primary particle size. *Soft matter* **10**, 6266-77 (2014).
25. ANDRÉ, D., IORDANOFF, I., CHARLES, J.-I. & NÉAUPORT, J. Discrete element method to simulate continuous material by using the cohesive beam model. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **213-216**, 113-125 (2012).
26. LECLERC, W. Discrete Element Method to simulate the elastic behavior of 3D heterogeneous continuous media. *International Journal of Solids and Structures* **121**, 86-102 (2017).
27. AGNOLIN, I. & ROUX, J.-N. Internal states of model isotropic granular packings. I. Assembling process, geometry, and contact networks. *Physical Review E* **76**, 061302 (2007).

28. RADJAI, F. & DUBOIS, F. *Discrete-element modeling of granular materials* 425 p. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00691805> (Wiley-Iste, 2011).
29. CHRISTOFFERSEN, J, MEHRABADI, M. M. & NEMAT-NASSER, S. A Micromechanical Description of Granular Material Behavior. *Journal of Applied Mechanics* **48**, 339-344 (1981).
30. POSCHEL, T & SCHWAGER, T. *Computational Granular Dynamics* 322 p. ISBN : 978-3-540-27720-0 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005).
31. MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles. *Physical Review E* **77**, 31307 (2008).
32. MARTIN, C. *Short manual for dp3D* 91 p. [https://figshare.com/articles/book/dp3D\\_manual\\_pdf/12865676](https://figshare.com/articles/book/dp3D_manual_pdf/12865676) (2020).
33. GUESNET, É. *Modélisation du comportement mécanique et thermique des silices nano-architecturées* thèse de doct. (Communauté Université Grenoble Alpes, 2018), 238. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01982891>.
34. KLOSS, C., GONIVA, C., HAGER, A., AMBERGER, S. & PIRKER, S. Models , algorithms and validation for opensource DEM and CFD-DEM. *Progress in computational fluid dynamics* **12**, 140-152 (2012).
35. COCCO, A. P., NELSON, G. J., HARRIS, W. M., NAKAJO, A., MYLES, T. D., KISS, A. M., LOMBARDO, J. J. & CHIU, W. K. S. Three-dimensional microstructural imaging methods for energy materials. *Physical chemistry chemical physics*, 16377-407.
36. SALVO, L, CLOETENS, P, MAIRE, E, ZABLER, S, BLANDIN, J. J., LUDWIG, W, BOLLER, E, BELLET, D & JOSSEROND, C. X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* **200**, 273-286 (2003).
37. STOCK, S. R. Recent advances in X-ray microtomography applied to materials. *International Materials Reviews* **53**, 129-181 (2008).
38. MAIRE, E, BUFFIÈRE, J. Y., SALVO, L, BLANDIN, J. J., LUDWIG, W & LÉTANG, J. M. On the Application of X-ray Microtomography in the field of Materials Science. *Advanced Engineering Materials* **3**, 539-546 (2001).
39. STOCKMAR, M., HUBERT, M., DIEROLF, M., ENDERS, B., CLARE, R., ALLNER, S., FEHRINGER, A., ZANETTE, I., VILLANOVA, J., CLOETENS, P., PFEIFFER, F. & THIBAUT, P. X-ray nanotomography using near-field ptychography Marco. *Optics Express* **23**, 12720-12731 (2015).

40. VILLANOVA, J., DAUDIN, R., LHUISSIER, P., JAUFFRÈS, D., LOU, S., MARTIN, C. L., LABOURÉ, S., TUCOULOU, R., MARTÍNEZ-CRIADO, G. & SALVO, L. Fast in situ 3D nanoimaging : a new tool for dynamic characterization in materials science. *Materials Today* **20**, 354-359. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702117301025> (2017).
41. HUBERT, M., PACUREANU, A., GUILLOUD, C., YANG, Y., SILVA, J. C., LAURENCIN, J., LEFEBVRE-JOUD, F. & CLOETENS, P. Efficient correction of wavefront inhomogeneities in X-ray holographic nanotomography by random sample displacement. *Applied Physics Letters* **112**, 203704 (2018).
42. ECHLIN, M. P., MOTTURA, A., TORBET, C. J. & POLLOCK, T. M. A new TriBeam system for three-dimensional multimodal materials analysis. *Review of scientific instruments* **83**, 023701 (2012).
43. TAILLON, J. A., PELLEGRINELLI, C., HUANG, Y. L., WACHSMAN, E. D. & SALAMANCA-RIBA, L. G. Improving microstructural quantification in FIB/SEM nanotomography. *Ultramicroscopy* **184**, 24-38 (2018).
44. MAIRE, E & WITHERS, P. J. Quantitative X-ray tomography. *International Materials Reviews* **59**, 1-43 (2014).
45. WIEGMANN, A & ZEMITIS, A. EJ-HEAT : A Fast Explicit Jump Harmonic Averaging Solver for the Effective Heat Conductivity of Composite Materials. *Berichte des Fraunhofer ITWM* **94** (2006).
46. MICHEL, J. C., MOULINEC, H & SUQUET, P. A computational scheme for linear and non-linear composites with arbitrary phase contrast. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* **160**, 139-160 (2001).
47. PETIT, C., MEILLE, S. & MAIRE, E. Cellular solids studied by x-ray tomography and finite element modeling – a review. *Journal of Materials Research* **28**, 2191-2201 (2013).
48. LYNCH, M. E., DING, D., HARRIS, W. M. H., LOMBARDO, J. J., NELSON, G. J., CHIU, W. K. S. & LIU, M. Flexible multiphysics simulation of porous electrodes : Conformal to 3D reconstructed microstructures. *Nano Energy* **2**, 1-11 (2013).
49. LAME, O, BELLET, D, MICHIEL, M. D. & BOUVARD, D. Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography. *Acta Materialia* **52**, 977-984 (2004).
50. OLMOS, L., MARTIN, C. L., BOUVARD, D., BELLET, D. & DI MICHIEL, M. Investigation of the Sintering of Heterogeneous Powder Systems by Synchrotron Microtomography and Discrete Element Simulation. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1492-1499 (2009).

51. BERNARD, D., GENDRON, D., HEINTZ, J.-M., BORDÈRE, S. & ETOURNEAU, J. First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography. *Acta Materialia* **53**, 121-128 (2005).
52. BERNARD, D., GUILLON, O., COMBARET, N. & PLOUGONVEN, E. Constrained sintering of glass films : Microstructure evolution assessed through synchrotron computed microtomography. *Acta Materialia* **59**, 6228-6238 (2011).
53. FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J. Phys.* **9**, 385-391 (1945).
54. COBLE, R. L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. *Journal of the American Ceramic Society* **41**, 55-62 (1958).
55. MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. The effect of a substrate on the sintering of constrained films. *Acta Materialia* **57**, 549-558 (2009).
56. MARTIN, C. L., CAMACHO-MONTES, H., OLMOS, L., BOUVARD, D. & BORDIA, R. K. Evolution of defects during sintering : Discrete element simulations. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1435-1441 (2009).
57. LICHTNER, A., ROUSSEL, D., RÖHRENS, D., JAUFFRES, D., VILLANOVA, J., MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. Anisotropic sintering behavior of freeze-cast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations. *Acta Materialia* **155**, 343-349. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.06.001> (2018).
58. DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics : A Review of Current Achievements and Issues. *Advanced Engineering Materials* **10**, 155-169 (2008).
59. LICHTNER, A. Z., JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. Processing of hierarchical and anisotropic porosity LSM-YSZ composites. *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 2745-2753. <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12478> (2013).
60. BOUVARD, D & McMEEKING, R. M. Deformation of Interparticle Necks by Diffusion-Controlled Creep. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 666-672 (1996).
61. LICHTNER, A. Z. *Anisotropic and Hierarchical Porosity in Multifunctional Ceramics* thèse de doct. (University of Washington, 2015), 225. <https://digital.lib.washington.edu/researchworks/handle/1773/33196?show=full>.
62. BESLER, R., ROSSETTI DA SILVA, M., do ROSARIO, J. J., DOSTA, M., HEINRICH, S. & JANSSEN, R. Sintering Simulation of Periodic Macro Porous Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 3496-3502 (2015).
63. NOSEWICZ, S, ROJEK, J, PIETRZAK, K & CHMIELEWSKI, M. Viscoelastic discrete element model of powder sintering. *Powder Technology* **246**, 157-168 (2013).

64. MARTIN, S., GUESSASMA, M., LÉCHELLE, J., FORTIN, J., SALEH, K. & ADENOT, F. Simulation of sintering using a Non Smooth Discrete Element Method. Application to the study of rearrangement. *Computational Materials Science* **84**, 31-39 (2014).
65. WONISCH, A, GUILLON, O, KRAFT, T, MOSELER, M, RIEDEL, H & RÖDEL, J. Stress-induced anisotropy of sintering alumina : Discrete element modelling and experiments. *Acta Materialia* **55**, 5187-5199 (2007).
66. HILLERT, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica* **13**, 227-238 (1965).
67. PAN, J., COCKS, A., LE, H., KUCHERENKO, S. & YEOMANS, J. A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion. *Acta Materialia* **43**, 4671-4690 (1995).
68. PAREDES-GOYES, B., JAUFFRES, D., MISSIAEN, J.-M. & MARTIN, C. L. Grain growth in sintering : A discrete element model on large packings. *Acta Materialia* **218**, 117182. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117182> (2021).
69. LANGE, F. & KELLETT, B. J. Thermodynamics of Densification : II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification. *Journal of the American Ceramic Society* **41** (1989).
70. HUMPHREYS, F. A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures—I. The basic model. *Acta Materialia* **45**, 4231-4240 (1997).
71. BERNARD-GRANGER, G., MONCHALIN, N. & GUIZARD, C. Sintering of ceramic powders : Determination of the densification and grain growth mechanisms from the "grain size/relative density" trajectory. *Scripta Materialia* **57**, 137-140 (2007).
72. KUMAR, V, FANG, Z. Z. & FIFE, P. C. Phase field simulations of grain growth during sintering of two unequal-sized particles. *Materials Science and Engineering A* **528**, 254-259 (2010).
73. DILLON, S. J. & HARMER, M. P. Intrinsic grain boundary mobility in alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 3885-3887 (2006).
74. NETTLESHIP, I., MCAFEE, R. J. & SLAUGHTER, W. S. Evolution of the grain size distribution during the sintering of alumina at 1350°C. *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 1954-1960 (2002).
75. BERRY, K. A. & HARMER, M. P. Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* **69**, 143-149 (1986).

76. ZHAO, J & HARMER, M. P. Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO. *Journal of the American Ceramic Society* **70**, 860-866. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04906.x> (1987).
77. GERMAN, R. M. Coarsening in Sintering : Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **8436** (2010).
78. MCMEEKING, R. M., JEFFERSON, G & HARRITOS, G. K. in *Recent developments in computer modeling of powder metallurgy processes* (éd. ZAVALIANGLOS A ;LAPTEV, A) 50-62 (IOS Press, Amsterdam, 2001).
79. JEFFERSON, G., HARITOS, G. K. & MCMEEKING, R. M. The elastic response of a cohesive aggregate—a discrete element model with coupled particle interaction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **50**, 2539-2575 (2002).
80. LIU, X., MARTIN, C. L., DELETTE, G. & BOUVARD, D. Elasticity and strength of partially sintered ceramics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **58**, 829-842 (2010).
81. JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L., LICHTNER, A. & BORDIA, R. K. Simulation of the elastic properties of porous ceramics with realistic microstructure. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **20**, 045009. <http://stacks.iop.org/0965-0393/20/i=4/a=045009> (2012).
82. JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L., LICHTNER, A. & BORDIA, R. K. Simulation of the toughness of partially sintered ceramics with realistic microstructures. *Acta Materialia* **60**, 4685-4694. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412003345> (2012).
83. ROJEK, J., ZUBELEWICZ, A., MADAN, N. & NOSEWICZ, S. The discrete element method with deformable particles. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* **114**, 828-860 (2018).
84. OSTROWSKI, T., ZIEGLER, A., BORDIA, R. K. & RÖDEL, J. Evolution of Young's Modulus, Strength, and Microstructure during Liquid-Phase Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 1852-1860 (1998).
85. OSTROWSKI, T. & RODEL, J. Evolution of Mechanical Properties of Porous Alumina during Free Sintering and Hot Pressing. *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 3080-3086 (1999).
86. ROBERTS, A. P. & GARBOCZI, E. J. Elastic Properties of Model Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 3041-3048 (2000).

87. GREEN, D. J., NADER, C & BREZNY, R. The elastic behavior of partially-sintered alumina. *Ceramic Transactions* **7**, 345-356 (1990).
88. DANZER, R., LUBE, T., SUPANCIC, P. & DAMANI, R. Fracture of Ceramics. *Advanced Engineering Materials* **10**, 275-298 (2008).
89. LEGUILLON, D. Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch. *European Journal of Mechanics - A/Solids* **21**, 61-72 (2002).
90. LAM, D, LANGE, F. F. & EVANS, A. G. Mechanical Properties of Partially Dense Alumina Produced from Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 2113-2117 (1994).
91. CLOBES, J. K. & GREEN, D. J. Validation of single-edge V-notch diametral compression fracture toughness test for porous alumina. *Journal of Materials Science* **37**, 2427-2434 (2002).
92. FLINN, B. D., BORDIA, R. K., ZIMMERMANN, A. & RÖDEL, J. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering. *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 2561-2568 (2000).
93. ATKINSON, A., BASTID, P. & LIU, Q. Mechanical Properties of Magnesia-Spinel Composites. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 2489-2496 (2007).
94. JAUFFRÈS, D., LIU, X. & MARTIN, C. L. Tensile strength and toughness of partially sintered ceramics using discrete element simulations. *Engineering Fracture Mechanics* **103**, 132-140. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013794412004018> (2013).
95. ANDERSON, T. L. *Fracture Mechanics. Fundamentals and Applications. 3rd Edition.* (CRC Press, 2005).
96. WANG, G. S. The interaction of doubly periodic cracks. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* **42**, 249-294 (2004).
97. LIU, X., MARTIN, C. L., BOUVARD, D., DI IORIO, S., LAURENCIN, J. & DELETTE, G. Strength of Highly Porous Ceramic Electrodes. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 3500-3508 (2011).
98. LU, C., DANZER, R. & FISCHER, F. D. Scaling of fracture strength in ZnO : Effects of pore/grain-size interaction and porosity. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 3643-3651 (2004).
99. ZIMMERMANN, A. & RODEL, J. Generalized Orowan – Petch Plot for Brittle Fracture. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 2527-2532 (1998).
100. ZIMMERMANN, A., HOFFMAN, M., FLINN, B. D., BORDIA, R. K., CHUANG, T.-j. & JR, E. R. F. Fracture of Alumina with Controlled Pores. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 2449-2457 (1998).

101. CARNIGLIA, S. C. Reexamination of Experimental Strength-vs-Grain-Size Data for Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **55**, 243-249 (1972).
102. OROWAN, E. Reports on Progress in Physics Related content. *Rep. Prog. Phys.* **12**, 185 (1949).
103. RICE, R. W. Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22°C. *Journal of Materials Science* **31**, 1969-1983 (1996).
104. ARTZ, E. The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders. *Acta Metallurgica* **30**, 1883-1890 (1982).
105. LUO, W. & PAN, J. Effects of Surface Diffusion and Heating Rate on First-Stage Sintering That Densifies by Grain-Boundary Diffusion. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 3483-3489 (2015).
106. HWANG, K., GERMAN, R. & LENEL, F. Analysis of initial stage sintering through computer simulation. *Powder Metallurgy International* **23**, 86-91 (1991).
107. JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. Design of strain tolerant porous microstructures – A case for controlled imperfection. *Acta Materialia* **148**, 193-201. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645417310510> (2018).
108. HARDY, D. & GREEN, D. J. Mechanical properties of a partially sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society* **15**, 769-775 (1995).
109. ASHBY, M. F. *Materials selection in mechanical design. 3rd edition.* (Elsevier, 2005).
110. KIM, Y. W., JIN, Y. J., EOM, J. H., SONG, I. H. & KIM, H. D. Engineering porosity in silicon carbide ceramics. *Journal of Materials Science* **45**, 2808-2815 (2010).
111. DEVILLE, S., SAIZ, E. & TOMSIA, A. P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* **27**, 5480-5489 (2006).
112. SARIKAYA, A., PETROVSKY, V. & DOGAN, F. Effect of the anode microstructure on the enhanced performance of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 11370-11377 (2012).
113. DENG, Z.-Y., SHE, J., INAGAKI, Y., YANG, J.-F., OHJI, T. & TANAKA, Y. Reinforcement by crack-tip blunting in porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 2055-2059 (2004).
114. SALVINI, V. R., PANDOLFELLI, V. C. & SPINELLI, D. in *Recent Advances in Porous Ceramics* (InTech, 2018). <http://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-porous-ceramics/mechanical-properties-of-porous-ceramics>.

115. SIMWONIS, D, THÜLEN, H, DIAS, F. J., NAOUMIDIS, A & STÖVER, D. Properties of Ni / YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix process. *Journal of Materials Processing Technology* **92-93**, 107-111 (1999).
116. SCHNEIDER, L. C. R., MARTIN, C. L., BULTEL, Y, BOUVARD, D & SIEBERT, E. Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes. *Electrochimica Acta* **52**, 314-324 (2006).
117. VILLANOVA, J., CLOETENS, P., SUHONEN, H., LAURENCIN, J., USSEGLIO-VIRETTA, F., LAY, E., DELETTE, G., BLEUET, P., JAUFFRÈS, D., ROUSSEL, D., LICHTNER, A. Z. & MARTIN, C. L. Multi-scale 3D imaging of absorbing porous materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science* **49**, 5626-5634. <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8275-3> (2014).
118. LICHTNER, A., JAUFFRÈS, D., ROUSSEL, D., CHARLOT, F., MARTIN, C. & BORDIA, R. Dispersion, connectivity and tortuosity of hierarchical porosity composite SOFC cathodes prepared by freeze-casting. *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 585-595. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221914005226> (2015).
119. ROUSSEL, D., LICHTNER, A., JAUFFRÈS, D., VILLANOVA, J., BORDIA, R. K. & MARTIN, C. L. Strength of hierarchically porous ceramics : Discrete simulations on X-ray nanotomography images. *Scripta Materialia* **113**, 250-253. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646215300555> (2016).
120. ROUSSEL, D., LICHTNER, A., JAUFFRÈS, D., BORDIA, R. K. & MARTIN, C. L. Effective transport properties of 3D multi-component microstructures with interface resistance. *Computational Materials Science* **96**, 277-283. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025614006521> (2015).
121. JAUFFRES, D., ROUSSEL, D., VILLANOVA, J., LICHTNER, A., MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. *Discrete Electrochemical Modeling of Porous SOFC Electrodes Based on X-ray nanotomography images in CERMODEL* (Trento, Italy, 2013).
122. LICHTNER, A., ROUSSEL, D., JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L. & BORDIA, R. K. Effect of Macropore Anisotropy on the Mechanical Response of Hierarchically Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 979-987. <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.14004> (2016).
123. SEUBA, J., DEVILLE, S., GUIZARD, C. & STEVENSON, A. J. The effect of wall thickness distribution on mechanical reliability and strength in unidirectional porous ceramics. *Science and Technology of Advanced Materials* **17**, 128-135 (2016).

124. WANG, Y., LIU, Q., ZHANG, B., ZHANG, H., JIN, Y., ZHONG, Z., YE, F. & WANG, W. Structure/processing relationships and mechanical properties of freeze-cast B4C scaffolds with unidirectional channels. *Journal of Materials Science* **56**, 13989-14000 (2021).
125. BREZNY, R & GREEN, D. J. The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials. *Acta Metallurgica et Materialia* **38**, 2517-2526 (1990).
126. LASALLE, A., GUIZARD, C., MAIRE, E., ADRIEN, J. & DEVILLE, S. Particle redistribution and structural defect development during ice templating. *Acta Materialia* **60**, 4594-4603 (2012).
127. ARGENTO, C. & BOUVARD, D. Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **39**, 1343-1350 (1996).
128. GAWEL, D. A. W., PHAROAH, J. G. & BEALE, S. B. Development of a SOFC Performance Model to Analyze the Powder to Power Performance of Electrode Microstructures. *ECS Transactions* **68**, 1979-1987 (2015).
129. ROUSSEL, D. *Sort contact ImageJ plugin* [https://imagejdocu.tudor.lu/doku.php?id=plugin:3d:sort\\_contact:start](https://imagejdocu.tudor.lu/doku.php?id=plugin:3d:sort_contact:start) (2021).
130. ROUSSEL, D. *Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxide solide* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2015), 203. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01206854>.
131. MARINHA, D., DESSEMOND, L., CRONIN, J. S., WILSON, J. R., BARNETT, S. a. & DJURADO, E. Microstructural 3D Reconstruction and Performance Evaluation of LSCF Cathodes Obtained by Electrostatic Spray Deposition. *Chemistry of Materials* **23**, 5340-5348 (2011).
132. ADLER, S. B., LANE, J. A. & STEELE, B. C. H. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 3554-3564 (1996).
133. RÜGER, B., WEBER, A. & IVERS-TIFFÉE, E. *3D-Microstructure Modeling and Performance Evaluation for Solid Oxide Fuel Cell ( MIEC ) Cathodes* in *Proceedings of the COMSOL Users Conference 2007* (Grenoble, 2007).
134. HAFFELIN, A., JOOS, J., ENDER, M., WEBER, A. & IVERS-TIFFEE, E. Time-Dependent 3D Impedance Model of Mixed-Conducting Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, F867-F876 (2013).
135. CARRARO, T., JOOS, J., RÜGER, B., WEBER, A. & IVERS-TIFFÉE, E. 3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes : I. Performance quantification. *Electrochimica Acta* **77**, 315-323 (2012).

136. ÇELIKBILEK, O., JAUFFRÈS, D., SIEBERT, E., DESSEMOND, L., BURRIEL, M., MARTIN, C. L. & DJURADO, E. Rational Design of Hierarchically Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **333**, 72-82. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775316313556> (2016).
137. ÇELIKBILEK, O., SIEBERT, E., JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L. & DJURADO, E. Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of LSCF/GDC composite films as efficient cathode for SOFC. *Electrochimica Acta* **246**, 1248-1258. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617313087> (2017).
138. LEE, O. J., LEE, K. H., JIN YIM, T., YOUNG KIM, S. & YOO, K. P. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids* **298**, 287-292 (2002).
139. FRICKE, J. Ä., HEINEMANN, U & EBERT, H. P. Vacuum insulation panels — From research to market. *Vacuum* **82**, 680-690 (2008).
140. YRIEIX, B., MOREL, B. & PONS, E. VIP service life assessment : Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energy and Buildings* **85**, 617-630 (2014).
141. BENANE, B., MEILLE, S., FORAY, G., YRIEIX, B. & OLAGNON, C. Instrumented Indentation of Super-Insulating Silica Compacts. *Materials* **12**, 830 (2019).
142. GUESNET, E, BÉNANE, B, JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L., BAEZA, G. P., FORAY, G, MEILLE, S, OLAGNON, C & YRIEIX, B. Why fumed and precipitated silica have different mechanical behavior : Contribution of discrete element simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids* **524**, 119646. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119646> (2019).
143. ROIBAN, L., FORAY, G., RONG, Q., PERRET, A., IHIWAKRIM, D., MASENELLI-VARLOT, K., MAIRE, E. & YRIEIX, B. Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials. *RSC Adv.* **6**, 10625-10632 (2016).
144. SIMMLER, H., BRUNNER, S., HEINEMANN, U., MUKHOPADHYAYA, P., QUÉNARD, D., SALLÉE, H., NOLLER, K., KUCUKPINAR-NIARCHOS, E, STRAMM, C., TENPIERIK, M. J., CAUBERG, H., ERB, M., SCHWAB, H., QUÉNARD, D., KÜCÜKPINAR-NIARCHOS, E. & STRAMM, C. *HiPTI - High Performance Thermal Insulation IEA/ECBCS Annex 39. Study on VIP-components and Panels for Service Life Prediction of VIP in Building Applications* rapp. tech. (2005). [http://www.iea-ebc.org/Data/publications/EBC\\_Annex\\_39\\_Report\\_Subtask-A.pdf](http://www.iea-ebc.org/Data/publications/EBC_Annex_39_Report_Subtask-A.pdf).

145. BENANE, B., BAEZA, G. P., CHAL, B., ROIBAN, L., MEILLE, S., OLAGNON, C., YRIEIX, B. & FORAY, G. Multiscale structure of super insulation nano-fumed silicas studied by SAXS , tomography and porosimetry. *Acta Materialia* **168**, 401-410 (2019).
146. BAEZA, G. P., GENIX, A. C., DEGRANDCOURT, C., PETITJEAN, L., GUMMEL, J., COUTY, M. & OBERDISSE, J. Multiscale filler structure in simplified industrial nanocomposite silica/SBR systems studied by SAXS and TEM. *Macromolecules* **46**, 317-329 (2013).
147. GUESNET, E., DENDIEVEL, R., JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. & YRIEIX, B. A growth model for the generation of particle aggregates with tunable fractal dimension. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **513**, 63-73. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378437118309336> (2019).
148. MINDLIN, R. D. & DERESIEWICZ, H. Elastic Spheres in Contact Under Varying Oblique Forces. *Journal of Applied Mechanics* **20**, 327-344 (1953).
149. DERJAGUIN, B. V., MULLER, V. M. & TOPOROV, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **53**, 314-326 (1975).
150. WAN, K.-T., SMITHT, D. T. & LAWN, B. R. Fracture and Contact Adhesion Energies of Mica-Mica, Silica-Silica, and Mica-Silica Interfaces in dry and moist atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society* **3**, 667-676 (1992).
151. BENANE, B. *Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV)* thèse de doct. (INSA de Lyon, 2018). <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI007/these.pdf>.
152. ZHURAVLEV, L. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **173**, 1-38 (2000).
153. HAIR, M. L. & HERTL, W. Adsorption on hydroxylated silica surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **73**, 4269-4276 (1969).
154. CHAL, B., YRIEIX, B., ROIBAN, L., MASENELLI-VARLOT, K., CHENAL, J.-M. & FORAY, G. Nanostructured silica used in super-insulation materials (SIM), hygro-thermal ageing followed by sorption characterizations. *Energy and Buildings* **183**, 626-638 (2019).
155. LUO, J., WANG, J., BITZEK, E., HUANG, J. Y., ZHENG, H., TONG, L., YANG, Q., LI, J. & MAO, S. X. Size-Dependent Brittle-to-Ductile Transition in Silica Glass Nanofibers. *Nano Letters* **16**, 105-113 (2016).

156. LACROIX, R., KERMOUCHE, G., TEISSEIRE, J. & BARTHEL, E. Plastic deformation and residual stresses in amorphous silica pillars under uniaxial loading. *Acta Materialia* **60**, 5555-5566 (2012).
157. KUMAR, R., ROMMEL, S., JAUFFRÈS, D., LHUISSIER, P. & MARTIN, C. L. Effect of packing characteristics on the discrete element simulation of elasticity and buckling. *International Journal of Mechanical Sciences* **110**, 14-21. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020740316000680> (2016).
158. LIAO, C.-l., CHANG, T.-p. & YOUNG, D.-h. Stress-strain relationship for granular materials based on the hypothesis of best fit. *International Journal of Solids and Structures* **34**, 4087-4100 (1997).
159. CHANG, C. S. & GAO, J. Kinematic and static hypotheses for constitutive modelling of granulates considering particle rotation. *Acta Mechanica* **115**, 213-229 (1996).
160. RADI, K., JAUFFRÈS, D., DEVILLE, S. & MARTIN, C. L. Elasticity and fracture of brick and mortar materials using discrete element simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **126**, 101-116. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.02.009> (2019).
161. ANDRÉ, D., JEBABI, M., IORDANOFF, I., CHARLES, J.-l. & NÉAUPORT, J. Using the discrete element method to simulate brittle fracture in the indentation of a silica glass with a blunt indenter. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **265**, 136-147 (2013).
162. SAAD, H., RADI, K., DOUILLARD, T., JAUFFRÈS, D., MARTIN, C. L., MEILLE, S. & DEVILLE, S. A simple approach to bulk bioinspired tough ceramics. *Materialia* **12**, 100807. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589152920302234> (2020).
163. FEILDEN, E., GIOVANNINI, T., NI, N., FERRARO, C., SAIZ, E., VANDEPERRE, L. & GIULIANI, F. Micromechanical strength of individual Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelets. *Scripta Materialia* **131**, 55-58 (2017).
164. PRO, J. W., LIM, R. K., PETZOLD, L. R., UTZ, M. & BEGLEY, M. R. The impact of stochastic microstructures on the macroscopic fracture properties of brick and mortar composites. *Extreme Mechanics Letters* **5**, 1-9 (2015).
165. ABID, N., PRO, J. W. & BARTHELAT, F. Fracture mechanics of nacre-like materials using discrete-element models : Effects of microstructure, interfaces and randomness. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **124**, 350-365 (2019).
166. CHANDLER, M. Q. & CHENG, J.-R. C. Discrete element modeling of microstructure of nacre. *Computational Particle Mechanics*, 1-11 (2017).

167. RADI, K., JAUFFRES, D., DEVILLE, S. & MARTIN, C. L. Strength and toughness trade-off optimization of nacre-like ceramic composites. *Composites Part B* **183**, 107699. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107699> (2020).
168. SONG, F., SOH, A. K. & BAI, Y. L. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. *Biomaterials* **24**, 3623-3631 (2003).
169. SHAO, Y., ZHAO, H. P. & FENG, X. Q. Optimal characteristic nanosizes of mineral bridges in mollusk nacre. *RSC Advances* **4**, 32451-32456 (2014).
170. GROSSMAN, M., BOUVILLE, F., ERNI, F., MASANIA, K., LIBANORI, R. & STUDART, A. R. Mineral Nano-Interconnectivity Stiffens and Toughens Nacre-like Composite Materials. *Advanced Materials*, 1-7 (2017).
171. GU, G. X., LIBONATI, F., WETTERMARK, S. D. & BUEHLER, M. J. Printing nature : Unraveling the role of nacre's mineral bridges. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **76**, 135-144. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616117301959><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616117301959> (2017).
172. GROSSMAN, M., BOUVILLE, F., MASANIA, K. & STUDART, A. R. Quantifying the role of mineral bridges on the fracture resistance of nacre-like composites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115**, 12698-12703 (2018).
173. RADI, K., SAAD, H., JAUFFRES, D., MEILLE, S., DOUILLARD, T., DEVILLE, S. & MARTIN, C. L. Effect of microstructure heterogeneity on the damage resistance of nacre-like alumina : Insights from image-based discrete simulations. *Scripta Materialia* **191**, 210-214. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646220306333> (2021).
174. DEVILLE, S. *Matériaux de structures naturels et bioinspirés : le cas de la nacre. Présentation au colloque Mécamat, Aussois, France.* 2019.
175. YRIEIX, B., MOREL, B., FORAY, G. & BOGNER, A. *Matériau super-isolant à pression atmosphérique à base d'aérogel* Brevet WO2012168617A1, 2012.
176. FORAY, G., CHAL, B., PERRET, A., ROIBAN, L., MASENELLI-VARLOT, K. & MAIRE, E. in *Translucent silica aerogel : properties, preparation and applications* (éd. BURATTI, C.) 306 (Nova Science publishers., 2019). ISBN : 978-1-53615-329-3.
177. WONG, J. C. H., KAYMAK, H., BRUNNER, S. & KOEBEL, M. M. Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and Mesoporous Materials* **183**, 23-29 (2014).
178. KUCHEYEV, S. O., HAMZA, A. V., SATCHER JR, J. H. & WORSLEY, M. A. Depth-sensing indentation of low-density brittle nanoporous solids. *Acta Materialia* **57**, 3472-3480 (2009).

179. KOCON, L & PHALIPPOU, J. Aérogels . Aspect matériau. *Techniques de l'ingénieur* (2005).
180. MCDOWELL, G. R. & BOLTON, M. D. On the micromechanics of crushable aggregates. *Géotechnique* **48**, 667-679 (1998).
181. HAMELIN, G, JAUFFRÉS, D., MARTIN, C., MEILLE, S & FORAY, G. Mechanical properties of milimetric silica aerogel particles produced through evaporative drying : A coupled experimental and discrete element approach. *Journal of Non-Crystalline Solids* **560**, 120727. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309321000867> (2021).
182. HAMELIN, G. *Mechanics of super-insulating silica aerogel composites : a coupled experimental and numerical approach* Thèse de doctorat (Université Grenoble Alpes, 2021), 153. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-03601126v1>.
183. SALQUE, B. *Caractérisation mécanique de la respiration des hydrures pour une conception optimisée des réservoirs de stockage de l ' hydrogène par voie solide* thèse de doct. (Communauté Université Grenoble Alpes, 2018), 223. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01688042>.
184. STAHL, M. & KONIETZKY, H. Discrete element simulation of ballast and gravel under special consideration of grain-shape, grain-size and relative density. *Granular Matter* **13**, 417-428 (2011).
185. GRUPP, R, NÖTHE, M, KIEBACK, B & BANHART, J. Cooperative material transport during the early stage of sintering. *Nature communications* **2**, 298 (2011).
186. McDONALD, S. A., HOLZNER, C., LAURIDSEN, E. M., REISCHIG, P., MERKLE, A. P. & WITHERS, P. J. Microstructural evolution during sintering of copper particles studied by laboratory diffraction contrast tomography (LabDCT). *Scientific Reports* **7**, 5251 (2017).
187. BISWAS, S., SCHWEN, D., WANG, H., OKUNIEWSKI, M. & TOMAR, V. Phase field modeling of sintering : Role of grain orientation and anisotropic properties. *Computational Materials Science* **148**, 307-319 (2018).
188. KAWAMOTO, R., ANDÒ, E., VIGGIANI, G. & ANDRADE, J. E. All you need is shape : Predicting shear banding in sand with LS-DEM. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **111**, 375-392 (2018).
189. DURIEZ, J. & GALUSINSKI, C. A Level Set-Discrete Element Method in YADE for numerical, micro-scale, geomechanics with refined grain shapes. *Computers & Geosciences* **157**, 104936 (2021).

190. DAVIS, A., WEST, B., FRISCH, N., O'CONNOR, D. & PARNO, M. ParticLS : Object-oriented software for discrete element methods and peridynamics. *Computational Particle Mechanics* (2021).
191. VLAHINIC, I., KAWAMOTO, R., ANDO, E., JOSE, G. V. & VLAHINIC, I. From computed tomography to mechanics of granular materials via level set bridge. *Acta Geotechnica*, 85-95 (2017).
192. PODLOZHNYUK, A., PIRKER, S. & KLOSS, C. Efficient implementation of superquadric particles in Discrete Element Method within an open-source framework. *Computational Particle Mechanics* **4**, 101-118 (2017).
193. KAWAMOTO, R., ANDÒ, E., VIGGIANI, G. & ANDRADE, J. E. Level set discrete element method for three-dimensional computations with triaxial case study. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **91**, 1-13 (2016).
194. BERNACKI, M., LOGÉ, R. & COUPEZ, T. Level set framework for the finite-element modelling of recrystallization and grain growth in polycrystalline materials. *Scripta Materialia* **64**, 525-528 (2011).
195. DONG, Y., YANG, H., ZHANG, L., LI, X., DING, D., WANG, X., LI, J., LI, J. & CHEN, I. Ultra-Uniform Nanocrystalline Materials via Two-Step Sintering. *Advanced Functional Materials* **31**, 2007750 (2021).
196. YANG, H., LI, L., LI, Y., SHEN, B., KANG, Y., ZHAO, L., LI, J., DONG, Y. & LI, J. Unveiling exceptional sinterability of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. *Journal of Materiomics* **7**, 837-844 (2021).
197. GUILLON, O., GONZALEZ-JULIAN, J., DARGATZ, B., KESSEL, T., SCHIERNING, G., RÄTHEL, J. & HERRMANN, M. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering : Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials* **16**, 830-849 (2014).
198. RYBAKOV, K. I., OLEVSKY, E. A. & KRIKUN, E. V. Microwave Sintering : Fundamentals and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society* **96** (éd. GREEN, D. J.) 1003-1020 (2013).
199. JI, W., ZHANG, J., WANG, W., FU, Z. & TODD, R. The microstructural origin of rapid densification in 3YSZ during ultra-fast firing with or without an electric field. *Journal of the European Ceramic Society* **40**, 5829-5836 (2020).
200. HORSTH DE PAIVA TEIXEIRA, M., SKORYCH, V., JANSSEN, R., GOMEZ GONZALEZ, S. Y., DE NONI, A., RODRIGUES NETO, J. B., HOTZA, D. & DOSTA, M. High heating rate sintering and microstructural evolution assessment using the discrete element method. *Open Ceramics*, 100182 (2021).

201. KIM, H. G., GILLIA, O. & BOUVARD, D. A phenomenological constitutive model for the sintering of alumina powder. *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 1675-1685 (2003).
202. BOUVARD, D, CHARMOND, S & CARRY, C. Finite element modeling of microwave sintering. *Advances in Sintering Science and Technology, Ceram. Trans* **209**, 173-180 (2010).
203. JAUFFRÈS, D., PASCUAL CEDEÑO, S, LHUISSIER, P. & MARTIN, C. L. *Microstructure-mechanical property relationships in porous ceramics : modeling versus experiment in EuroMat Conference 2015* (Warsaw, Poland, 2015).
204. STANGL, A., RIAZ, A., RAPENNE, L., CAICEDO, J. M., DE DIOS SIRVENT, J., BAIUTTI, F., JIMÉNEZ, C., TARANCÓN, A., MERMOUX, M. & BURRIEL, M. Tailored nano-columnar La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> cathodes for improved electrode performance. *Journal of Materials Chemistry A* **10**, 2528-2540 (2022).
205. JAROLIN, K. & DOSTA, M. Linearization-based methods for the calibration of bonded-particle models. *Computational Particle Mechanics* **8**, 511-523 (2021).
206. LECLERC, W., AMMAR, A., MOUKADIRI, D., DRIDI, T. & GUESSASMA, M. Halo approach to model cracks initiation and propagation in 3D Discrete Element Method simulation of homogeneous and heterogeneous materials. *Composite Structures* **259**, 113222 (2021).
207. TAVAREZ, F. A. & PLESHA, M. E. Discrete element method for modelling solid and particulate materials. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* **70**, 379-404 (2007).
208. SICSIC, P., MARIGO, J.-J. & MAURINI, C. Initiation of a periodic array of cracks in the thermal shock problem : A gradient damage modeling. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1-29 (2013).
209. BONALDO DE CARVALHO, J. C. G. *Modeling the link between microstructure , thermomechanical treatment and mechanical performance of refractory products* thèse de doct. (Université Grenoble Alpes, 2022). <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-03651306/>.
210. POIRIER, J. Céramiques réfractaires. *Techniques de l'ingénieur* **33** (2014).
211. TESSIER-DOYEN, N., GLANDUS, J. C. & HUGER, M. Untypical Young's modulus evolution of model refractories at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 289-295 (2006).

212. HUGER, M., OTA, T., TESSIER-DOYEN, N., MICHAUD, P. & CHOTARD, T. Microstructural effects associated to CTE mismatch for enhancing the thermal shock resistance of refractories. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* **18**, 222002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/18/22/222002> (2011).
213. PANDEY, A., SHYAM, A., WATKINS, T. R., LARA-CURZIO, E., STAFFORD, R. J. & HEMKER, K. J. The uniaxial tensile response of porous and microcracked ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 899-906 (2014).
214. BRUNO, G. & KACHANOV, M. Microstructure–Property Connections for Porous Ceramics : The Possibilities Offered by Micromechanics. *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 3829-3852 (2016).
215. LEPLAY, P., LAFFORGUE, O. & HILD, F. Analysis of Asymmetrical Creep of a Ceramic at 1350°C by Digital Image Correlation. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2240-2247 (2015).
216. ANDRÉ, D., LEVRAUT, B., TESSIER-DOYEN, N. & HUGER, M. A discrete element thermo-mechanical modelling of diffuse damage induced by thermal expansion mismatch of two-phase materials. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* (2017).
217. LIU, L., KIM, G.-Y. & CHANDRA, A. Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions. *Journal of Power Sources* **195**, 2310-2318 (2010).
218. LECLERC, W, FERGUEN, N & LAMINI, E.-S. Discrete element method to simulate interface delamination and fracture of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **30**, 045012 (2022).
219. BOURDIN, B., MARIGO, J.-j., MAURINI, C. & SICSIC, P. Morphogenesis and Propagation of Complex Cracks Induced by Thermal Shocks. *Physical Review Letters* **112**, 014301 (2014).
220. LEGUILLON, D. A simple model of thermal crack pattern formation using the coupled criterion. *Comptes Rendus Mecanique* **341**, 538-546 (2013).
221. BAHR, H.-A., WEISS, H.-J., BAHR, U., HOFMANN, M., FISCHER, G., LAMPENSCHERF, S. & BALKE, H. Scaling behavior of thermal shock crack patterns and tunneling cracks driven by cooling or drying. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **58**, 1411-1421 (2010).
222. LI, J., DOZIER, A. K., LI, Y., YANG, F. & CHENG, Y.-T. Crack Pattern Formation in Thin Film Lithium-Ion Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, A689 (2011).