

Identification par méthode inverse des propriétés mécaniques de matériaux conducteurs mixtes à structure pérovskite type $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_{(y)}\text{O}_{(3-\delta)}$

S. KALIGORA^a, J. GILLIBERT^a, E. BLOND^a, L. GUIRONNET^b, P.-M. GEFFROY^b, M.-L. BOUCHETOU^c, N. RICHEL^d

a. Laboratoire PRISME, EA 4229 Université d'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans, France – koffi-djassah-selom.kaligora@univ-orleans.fr

b. Laboratoire SPCTS, UMR CNRS 7315, Université de Limoges, CEC, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France – pierre-marie.geffroy@unilim.fr

c. CNRS CEMHTI, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France – marie-laure.bouchetou@univ-orleans.fr

d. Air Liquide, Centre de Recherche Paris-Saclay, 1 chemin de la porte des Loges, Les loges-en-Josas, BP. 126-78354 Jouy-en-Josas Cedex, France – nicolas.richel@airliquide.com

...

Résumé :

L'objectif de cette étude est de développer une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques des oxydes conducteurs mixtes. Le protocole proposé se compose d'une méthode de compression diamétrale instrumentée par une mesure optique et d'une étape de post-traitement couplant la simulation numérique de l'essai avec les techniques de corrélation d'images numériques en champ complet. L'approche développée ici consiste à réaliser l'identification paramétrique de loi de comportement, en comparant et en minimisant la différence entre les images issus d'un essai et les images de référence créées numériquement à partir des champs de déplacements numériques et d'une image expérimentale non déformée. L'optimisation des paramètres identifiés est basée sur l'algorithme de type Levenberg-Marquardt. La validation de l'algorithme a été réalisée ainsi que son utilisation pour traiter des essais (sous air) à température ambiante et à 900°C.

Abstract :

The objective of this study is to develop a method for mechanical properties characterization of mixed oxide conductors. Both a finite element simulation of the test and the diametric compression test instrumented by an optical measurement are conducted during a set up process. The approach developed below enables to identify parameters of a behavior law by optimizing the gap between the theoretical deformed image and the experimental one. The theoretical deformed image are created, applying theoretical displacements fields obtained from numerical method (Finite Elements simulation), on a reference image undeformed. The parameters update algorithm is based on a Levenberg-Marquardt method. The algorithm is validated and then used to determine material properties in air at room temperature and at 900°C.

Mots clefs : Méthodes inverses, propriétés mécaniques, I-DIC**1 Introduction (16 gras)**

La consommation mondiale d'énergie a plus que doublé entre 1973 et 2012 [1]. Cette consommation concerne essentiellement les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon). Au rythme actuel, il reste environ une cinquantaine d'années de stock géologique pour le pétrole et quatre-vingt ans pour le gaz naturel. Il devient donc important de trouver des sources d'énergies alternatives. L'oxycombustion du charbon apparaît comme une alternative intéressante car elle permet d'exploiter les ressources en charbon durant encore de longues années tout en limitant l'émission de CO₂ par rapport aux autres procédés liés au charbon. Toutefois, ce procédé nécessite un enrichissement de l'air de combustion en oxygène. Parmi les différents procédés envisageables pour la production d'oxygène, les membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène de l'air, encore appelées ITM (Ionic Transport Membrane en anglais) constituent le meilleur compromis en termes de coût de production et en flux d'oxygène.

Le choix du matériau de membrane repose sur le respect de certains critères comme : l'obtention d'un flux important d'oxygène ($5 - 10 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$) (liée aux propriétés de une conductivité mixte), une bonne stabilité structurelle et dimensionnelle sous atmosphère réductrice. De nos jours, la majorité des travaux effectués est orientée sur la détermination des propriétés physico-chimiques et les propriétés de transport de l'oxygène. Très peu de travaux portent sur l'étude des propriétés mécaniques. Or, la propriété de semi-perméation (ou conductivité mixte) est liée à la sous-stœchiométrie en oxygène de ces matériaux. Cette sous-stœchiométrie locale qui induit la déformation du réseau cristallin se traduit macroscopiquement par des déformations thermo-chimiques, lesquelles sont sources de rupture [2]. Ces membranes sont donc soumises en service à un gradient de déformation qu'il convient de caractériser [3]. De plus, pour un fonctionnement sur des durées industrielles rentables, il est important d'anticiper l'évolution des propriétés mécaniques et le comportement en fluage de ces membranes. L'objectif de ce travail est de proposer un protocole opératoire permettant la caractérisation du comportement mécanique des membranes en conditions de service, soit pour des températures supérieures à 900°C et des pressions partielles allant de 0.21 à 10^{-12} atm.

Le protocole proposé est nécessairement lié à la géométrie finale des membranes car le procédé d'élaboration a une très forte influence sur les propriétés finales [4]. A travers une étude détaillée, Wei *et al.* [5] présente les avantages et les inconvénients des différents tests mécaniques réalisés sur des membranes fines plates de forme circulaire ayant un faible rapport épaisseur diamètre ($e \ll 0.5D$).

En raison de la géométrie des membranes d'étude, de la mise en place complexe des moyens de mesure à haute température, de la faible déformation des membranes étudiées ($10^{-5} - 10^{-6}$), de l'évolution des techniques de mesure optique et de corrélation d'images numériques dans la mécanique [6-7-8], un protocole expérimental composé d'un essai de compression diamétrale instrumenté par mesure optique et d'une étape de post-traitement couplant à la fois la technique de corrélation d'images et méthode d'analyse inverse a été développé. Ce protocole permet la caractérisation mécanique des matériaux de membrane de la température ambiante à 1000°C, et ceci sous différentes atmosphères (Air, Argon, Azote). Le premier paragraphe présente le matériau d'étude tandis que le second détaille les moyens mis en œuvre pour le post-traitement avant que le dernier ne présente les moyens pour valider l'algorithme ainsi que les premiers résultats.

2 Matériau et géométrie des échantillons

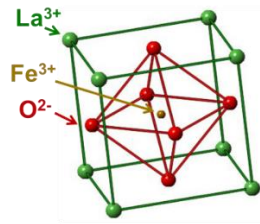


Fig 1a. Structure pérovskite idéale

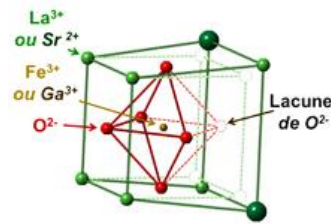


Fig 1b. Structure pérovskite substituée

Les matériaux d'étude sont des oxydes à structure pérovskite favorable pour la semi-perméabilité à l'oxygène et une stabilité chimique sous atmosphère réductrice suffisante [9], plus précisément les oxydes de ferrite de lanthane dopés au strontium et au gallium notés LSFG. Une structure pérovskite est un réseau cristallin de formule chimique ABO_3 (Fig 1a) susceptible d'être substituée sur ses sites A et B. La substitution en sites A entraîne la création de lacunes d'oxygène (Fig 1b) dont le nombre important facilite la propriété de semi-perméabilité à l'oxygène du matériau. La substitution en site B assure la stabilité du matériau. Les matériaux sont élaborés par coulage en bande grâce par l'équipe Procédés Céramiques du laboratoire SPCTS (SPCTS, UMR CNRS 7315)

Le principe du réacteur de membrane à gradient de pression partielle d'oxygène se présente comme une membrane dense qui a pour fonction de se laisser traverser par l'oxygène et de séparer deux atmosphères (Fig 2) :

- une atmosphère riche en dioxygène (exemple de l'air ($P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$))
- une atmosphère pauvre en dioxygène (exemple de l'argon ($P_{O_2} \approx 10^{-6} \text{ atm}$), de l'azote ($P_{O_2} \approx 10^{-5} \text{ atm}$) ou dioxyde de carbone en milieu industriel ($P_{O_2} \approx 10^{-14} \text{ atm}$)).

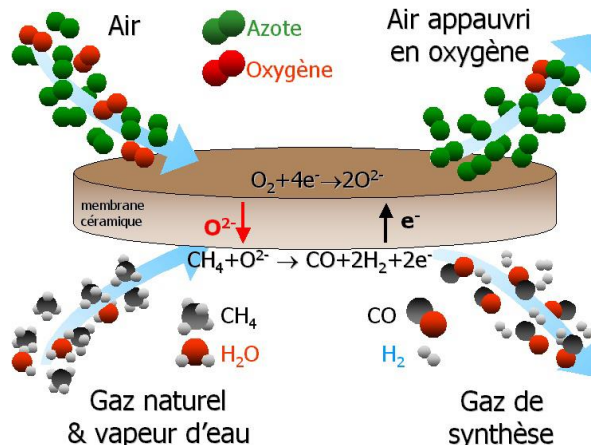


Fig 2. Schéma de principe du réacteur catalytique membranaire

La géométrie finale des membranes (imposée par le principe d'élaboration) est un disque de 25 mm de diamètre et d'épaisseur 1 mm environ (Fig 3a.). Au vu du principe d'élaboration, il est difficile de faire des échantillons de forme parallélépipède rectangle pour réaliser des essais de flexion 3 ou 4 points. Les tests « bille sur anneau », « anneau sur anneau » et « bille sur trois billes » applicables pour les échantillons de forme de disque donnent quant à eux de grandes dispersions sur les résultats [10-11-12]. Par conséquent un nouvel essai est ici proposé : la compression diamétrale sur disque fin (Fig 3b.) proche de l'essai dit « Brésilien » à la différence du ratio épaisseur/diamètre, qui est de 2 dans la norme.

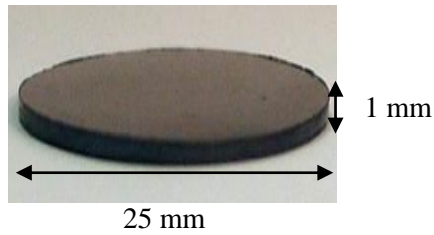


Fig 3a. Géométrie de l'échantillon

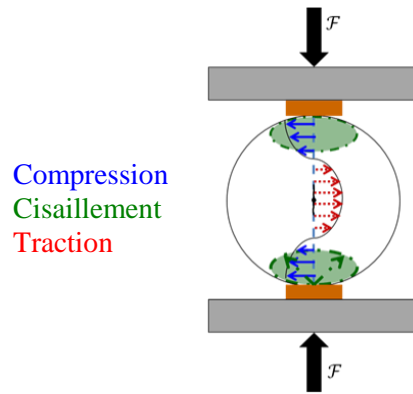


Fig 3b. Essai de compression diamétrale

3 Présentation du protocole expérimental

L'objectif de cette partie est de présenter le protocole expérimental qui se compose d'un dispositif expérimental, d'une procédure d'acquisition et d'une procédure de post-traitement.

3.1 Dispositif expérimental

Les essais de compression diamétrale sont réalisés sur une machine de traction compression, Instron 4507, avec une cellule de charge de 10 kN. Dans les premiers travaux [13], les propriétés élastiques ont été caractérisées sous air à température ambiante et à 900°C. Pour pouvoir réaliser des essais sous atmosphères (Air, Azote, Argon) et faire varier la stœchiométrie des échantillons en jouant sur les atmosphères de travail, un four à étanchéité renforcée, balayé par un débit contrôlé de gaz est utilisé. Les mesures cinématiques sont réalisées à l'aide d'une caméra CCD de 29 Megapixels avec un objectif de 200 mm. Le montage est illustré à la Fig 4.

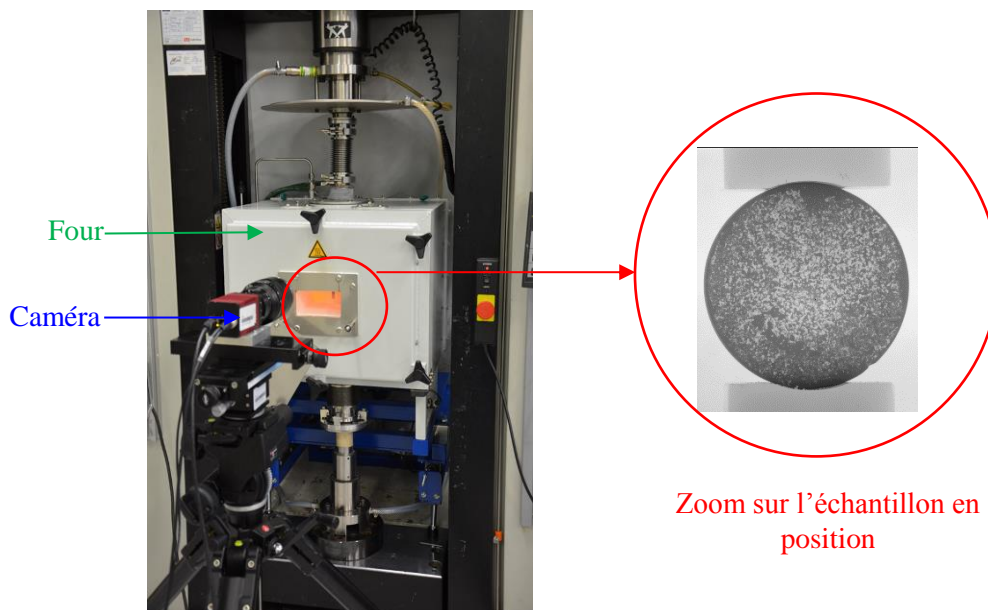


Fig 4. Dispositif expérimental

Un dispositif de mesure de la pression partielle d'oxygène à l'intérieur du four, non présentée sur la Fig 4, est aussi développé pour contrôler la P_{O_2} de travail (information utile pour le post-traitement). Pendant l'essai, une série d'images est prise au cours du temps. Ces images seront utilisées comme données d'entrée pour l'étape de post-traitement en vue de l'identification des propriétés mécaniques du matériau.

3.2 Procédure de post-traitement des essais

Les matériaux céramiques subissent des déformations maximales faibles ($10^{-5} - 10^{-6}$). L'application des méthodes de corrélation d'images classique pour identifier les paramètres de loi de comportement devient donc impossible comme souligné par G. Besnard *et al.* [14]. Pour contourner ce problème, l'approche développée dans ce travail diffère un peu de celles généralement trouvées dans la littérature à savoir :

- Approche par la méthode de l'écart à l'équilibre et de l'écart à la réciprocité [15],
- Approche par recalage éléments finis [16-17],
- Approche par la méthode des champs virtuels [18],
- Approche basée sur l'erreur en relation de comportement [19].

Dans cette étude, l'approche du point de vue général, est proche de celle de l'approche par recalage éléments finis. La différence est qu'ici, la corrélation se fera directement entre les images expérimentales et des images numériques créées à partir du champ de déplacements obtenus numériquement sur la base des hypothèses raisonnables. L'algorithme de la méthode d'identification est illustré à la Fig 5.

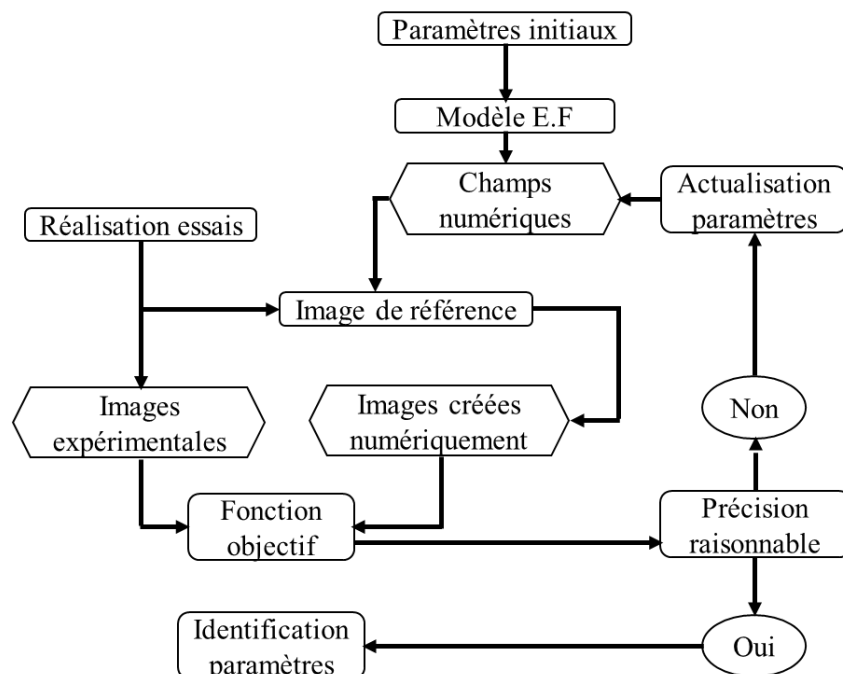


Fig 5. Schéma de la méthode d'identification

Les grandes étapes de l'algorithme sont :

- La simulation numérique de l'essai sur la base d'hypothèses telles que les conditions de contact entre l'échantillon et cales, la cinématique du mouvement de corps rigides.

Les données brutes après essais sont les images expérimentales (lot d'images n°1). A partir de ces données, pour remonter aux propriétés mécaniques, il faut procéder par analyse inverse. Pour poser le problème (voir le point 3), un modèle éléments finis bidimensionnelles (en contraintes planes) de l'essai a été construit avec le logiciel Abaqus/standard avec des paramètres matériaux initiaux connus p_0 . Il faut noter que différents types de lois de comportements peuvent être implémentés. Ceci est lié au comportement observé du matériau. Pour le modèle développé, des éléments bilinéaires à quatre nœuds avec une intégration réduite (CPS4R) ont été utilisés. Le modèle compte 1840 nœuds de maillage. De ce modèle sont extraits les coordonnées et les déplacements aux nœuds de maillage. Ces derniers vont être utilisés pour former des matrices de champs de déplacements U_x et U_y suivant respectivement les directions x et y (Fig 6a & 6b)

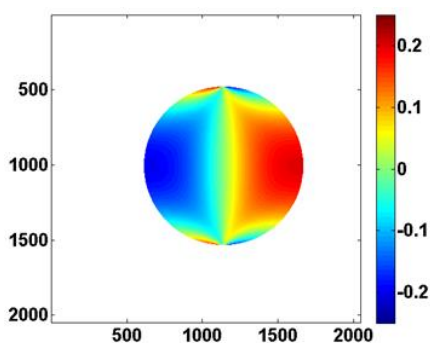


Fig 6a. Champs de déplacements U_x

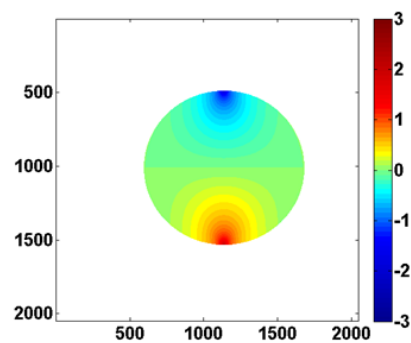


Fig 6b. Champs de déplacements U_y

- La création de série d'images numériques de référence en exploitant une image expérimentale non déformée et les matrices de champs de déplacements.

Pour créer les séries d'images numériques de référence (lot d'images n°2), les champs U_x et U_y sont interpolés avec l'image numérique de l'échantillon n'ayant pas subi de déformation.

- Etape de corrélation et identification des paramètres de loi de comportement

L'étape de corrélation correspondant à la comparaison entre les images des deux lots d'images (lot d'images n°1 contenant une série d'images numériques expérimentales à l'état déformé et lot d'images n°2 contenant les images numériques de référence). Le résidu de corrélation, définit sous forme de différence normée en termes de niveaux de gris, est donné par l'Equation 1.

$$r_i(p) = \frac{\sum \sum (im_exp_i - im_num(p)_i)}{\sum \sum (Mask)} \quad (1)$$

Où :

r est le vecteur résidu de corrélation,

im_exp_i les images expérimentales,

im_num_i les images de référence créées numériquement.

Les paramètres recherchés sont obtenus après optimisation, dans le sens de moindres carrés, de la fonction objectif f définie par l'Equation 2 :

$$f(p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [r_i(p)]^2 \quad 2)$$

Où :

p est le vecteur de paramètres inconnus,
 n le nombre total d'images

Les bons paramètres de la loi de comportement sont obtenus une fois la différence entre images expérimentales et images numériques de référence est inférieure à la valeur définissant le critère d'arrêt.

4 Résultats

4.1 Identification sur LSFG à température ambiante & 900°C

La routine a été d'abord validée, pour le cas de comportement élastique linéaire (étude non présentée dans ce travail), sur des images « virtuelles » créées à partir du logiciel Matlab. Elle a servi par après pour l'identification dans le cas de vraies images d'essais (*section 4.1*) avant d'être de nouveau validée sur l'identification de paramètres dans le cas de comportement non linéaire.

4.1 Identification sur LSFG à température ambiante & 900°C

Après développement de la routine d'identification, elle a été utilisée pour post-traiter une série d'images des essais de compression diamétrale réalisés à température ambiante et à 900°C. Le type de chargement est un chargement cyclique incrémental. A la fin des essais, la contrainte à rupture, le module d'Young ainsi que le coefficient de Poisson ont été identifiés. Les valeurs identifiées sont consignées en Fig 7a. et Fig 7b. Ces résultats sont re-situées par rapport aux données de la littérature sur les mêmes matériaux.

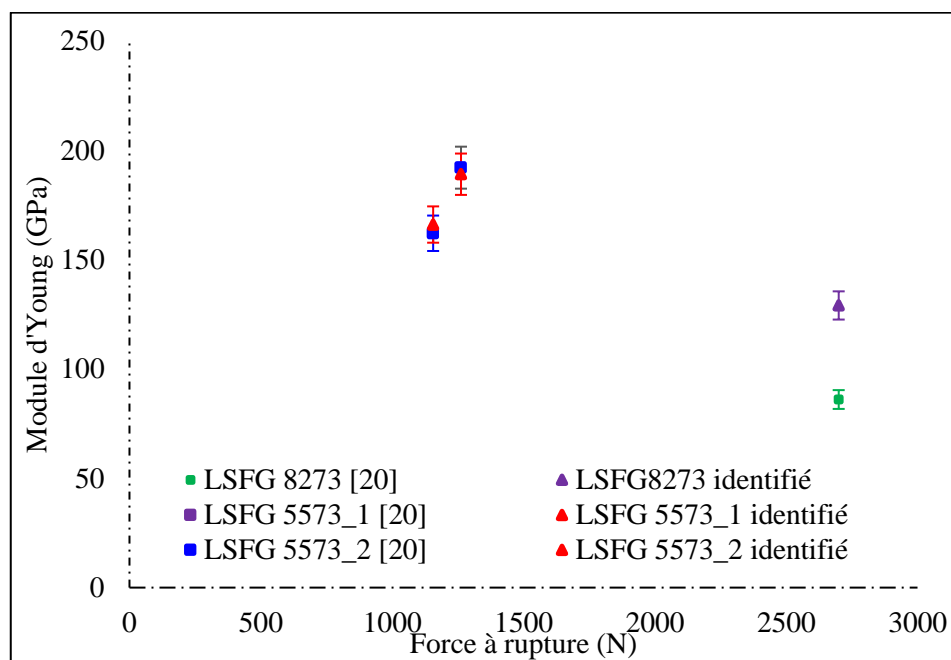


Fig 7a. Module d'Young identifié à température ambiante

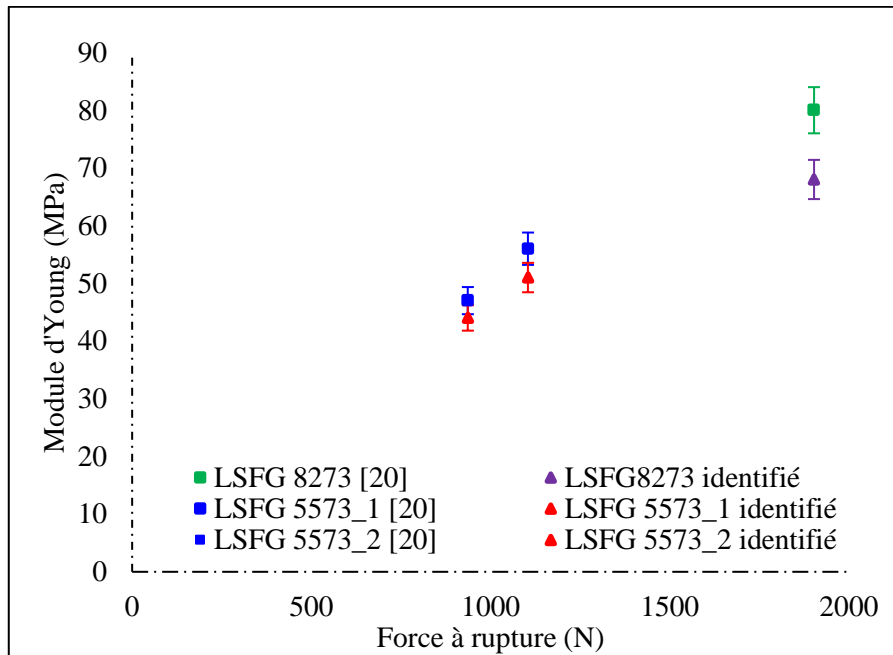


Fig 7b. Module d'Young identifié à 900°C

A travers ces figures, il est à remarquer un écart entre les résultats d'identification obtenus à 900°C par la routine développée, et ceux obtenus dans les précédents travaux [20]. Cet écart peut être expliqué par l'amélioration apportée à la procédure d'identification.

3.2 Validation sur les images théoriques

Pour valider l'algorithme de post-traitement dans le cas d'étude de comportement non linéaire, des images reproduisant un essai « virtuel » sont créées à partir du logiciel Matlab. Pour créer ces images, une simulation éléments finis d'un essai de fluage (en stade secondaire) a été réalisée. La loi de comportement utilisée est une loi puissance (Loi de Norton) représentée par l'Equation (3).

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \quad (2)$$

Les paramètres utilisés dans la simulation pour créer les images de l'essai « virtuel » sont présentés *en italique* dans le tableau (1). Ces images sont alors utilisées à la place des images expérimentales dans la procédure d'identification. Les paramètres obtenus après identification sont présentés *en gras italique* dans le tableau (1). L'évolution des paramètres élastiques et de fluage (normée) en fonction du nombre d'itérations est illustrée à la Fig 8.

Tableau 1 : Identification des paramètres élastiques et des paramètres de la loi puissance

	Propriétés de fluage		Propriétés élastiques	
	A	n	E (GPa)	ν
<i>Paramètres utilisés</i>	<i>15,55.10⁻¹²</i>	<i>1</i>	<i>91 234,5</i>	<i>0,26</i>
<i>Identifiés</i>	<i>14,66.10⁻¹²</i>	<i>0,91</i>	<i>94 492,5</i>	<i>0,22</i>
Erreur relative (%)	5,47	8,65	3,57	11,64

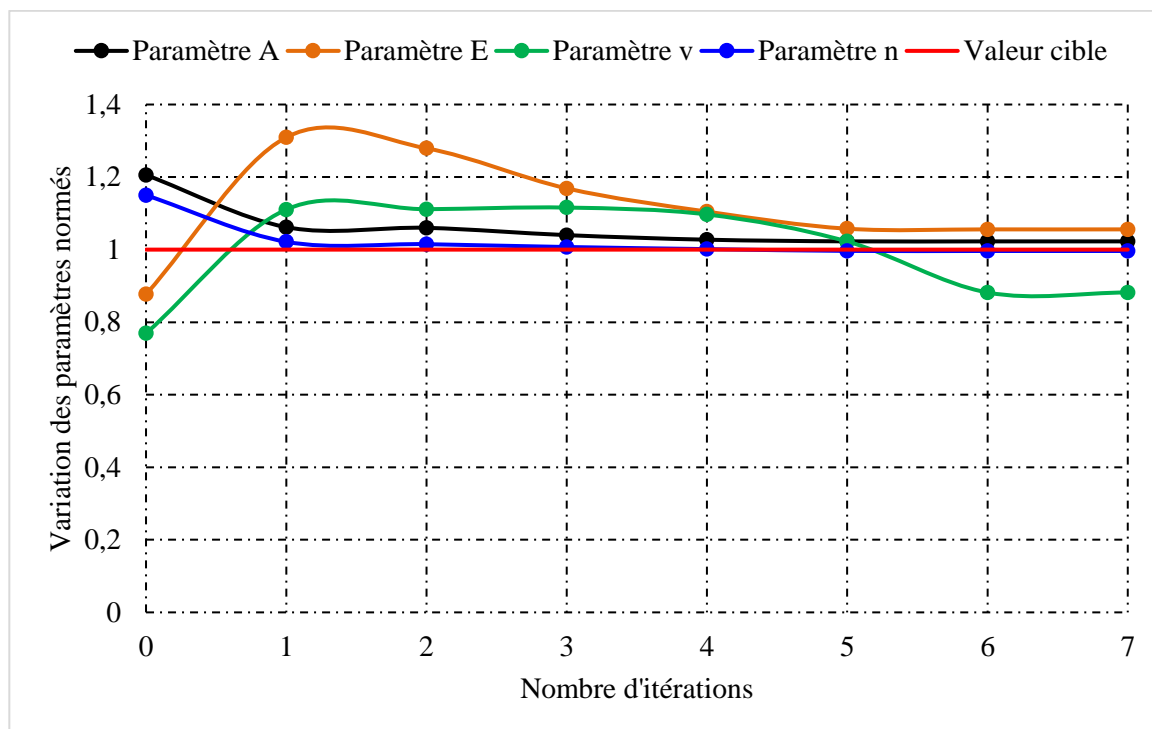


Fig 8. Evolution des paramètres identifiés normalisés en fonction du nombre d'itérations

On atteint la précision autorisée ($\zeta = 10^{-6}$) sur les paramètres après 7 itérations même si l'identification sur le coefficient de poisson reste toutefois délicate (erreur relative de 11.64 %).

4 Conclusion et perspectives

Cette étude porte sur l'identification des propriétés mécaniques des céramiques de type pérovskite sous-stœchiométrique. Un protocole expérimental ainsi que l'outil de post-traitement ont été développés. La fonction objectif est définie sur l'écart entre les images expérimentales et les images de référence créées numériquement. La validation de la routine de post-traitement a été réalisée par l'intermédiaire du post-traitement d'un essai « virtuel ». Les résultats obtenus permettent de conclure que l'algorithme permet d'identifier les propriétés matériaux avec une marge d'erreur inférieure à 10%, exception du coefficient de poisson (11.64%) globalement.

Le post-traitement des essais (sous air) à 900°C a donné des résultats en accord avec la littérature, ce qui permet d'envisager sereinement l'exploitation des essais sous atmosphères contrôlées qui seront effectuées en vue de déterminer les propriétés élastiques et de fluage des oxydes conducteurs mixtes à l'origine de ce travail.

Références

- [1] BP Statistical Review of World Energy, Juin 2014
- [2] S. Pei, M.S. Kleefisch, T.P. Kobylinski, J. Faber, C.A. Udovich, V. Zhang-McCoy, et al., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal Lett* 30 (1995) 201 – 212.
- [3] O.Valentin, Modélisation thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes: application à la production de H₂/CO, Thèse, Université d'Orléans, 2010.

- [4] P.M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, Oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation performances of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ membranes (Ln = La, Pr and Nd), *J. of Memb. Sci.* 451 (2014) 234 – 242.
- [5] J. Wei, G. Pecanac, J. Malzbender, Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies, *Ceram, Int.* 40 (2014) 15371 – 15380.
- [6] F. Hild, S. Roux, Digital image correlation : from displacement measurement to identification of elastic properties, a review, *strain* 42 (2006) 69 – 80.
- [7] P. Leplay, J. Rethoré, S. Meille, M-C. Baietto, Identification of asymmetric constitutive laws at high temperature based on digital image correlation, *J, Eur, Ceram, Soc.* 32 (2012) 3949 – 3958.
- [8] M. Grediac, F. Hild, *Full-Field Measurements and Identification in Solid Mechanics*, 1st ed, Wiley, 2013.
- [9] G. Etchegoyen, Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, Thèse, Université de Limoges, 2005.
- [10] D.J. Godfrey, S. John, Disc flexure tests for evaluation of ceramic strength, *Proceedings 2nd Intern. Conf. of Ceram. Mat. and Comp. for Engine*, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, Lübeck-Travemünde, (1986) 657 – 665.
- [11] A.A. Porporati, T. Miyatake, K. Schilcher, W. Zhu, G. Pezzotti, Ball-on-ring test in ceramic materials revisited by means of fluorescence piezospectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2031–2036.
- [12] T. Fett, G. Rizzi, E. Ernst, R. Müller, R. Oberacker, A 3-balls-on-3-balls strength test for ceramic disks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1–12.
- [13] C. Gazeau, J. Gillibert, E. Blond, P-M. Geffroy, N. Richet, Experimental set up for the mechanical characterization of plane ITM membrane at high temperature, *J, Eur, Ceram, Soc.* 35 (2015) 3853 – 3861.
- [14] G. Besnard, F. Fild, S. Roux, Finite element displacement fields analysis from digital images : application to portevin-le châtelier bands, *Exp, Lech*, 46 (2006) 789 – 803.
- [15] J. Rethore, S. Roux, F. Hild, Optimal and noise-robust extraction of fracture Mechanics parameters from kinematic measurements, *Eng, Fra, Mech*, 18 (2011) 285 – 306.
- [16] D. S. Schnur, an inverse method for determining elastic material properties and a material interface, *Int, J, for Num Meth in Eng*, 33 (1992) 2039 – 2057.
- [17] I. Vasilakos, J. Gu, H. Sol, Identification of the non-elastic material parameters by inverse modelling : A stress based approximation, DOI:10.1051/epjconf/20100645001.
- [18] M. Grediac, E. Toussaint, F. Pierron, Special virtual fields for the direct determination of material parameters with the virtual fields method, 1- principe and definition, *Int, J, Sol and Struct*, 39 (2002) 2691 – 2705.
- [19] A. Constantinescu, On the identification of elastic moduli from displacement-force boundary measurements, *Inv, Prob in Eng*, 4, (1995) 293 – 313.
- [20] C. Gazeau, Développement d'outils numérique pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion, Thèse, Université d'Orléans, 2014.