

# Propriétés mécaniques des solides compactés

Florence Agnely

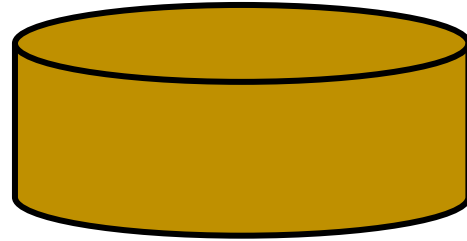
Cours M2 Pharmacotechnie et Biopharmacie

2024-2025

# Introduction : 2 approches complémentaires

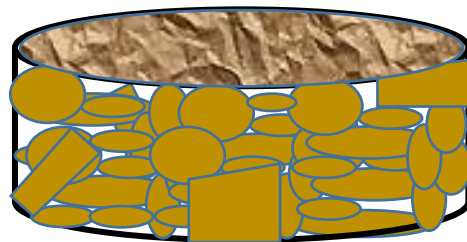
- **Propriétés mécaniques des solides homogènes :**

approximation des systèmes monolithiques, négligeant la structure interne



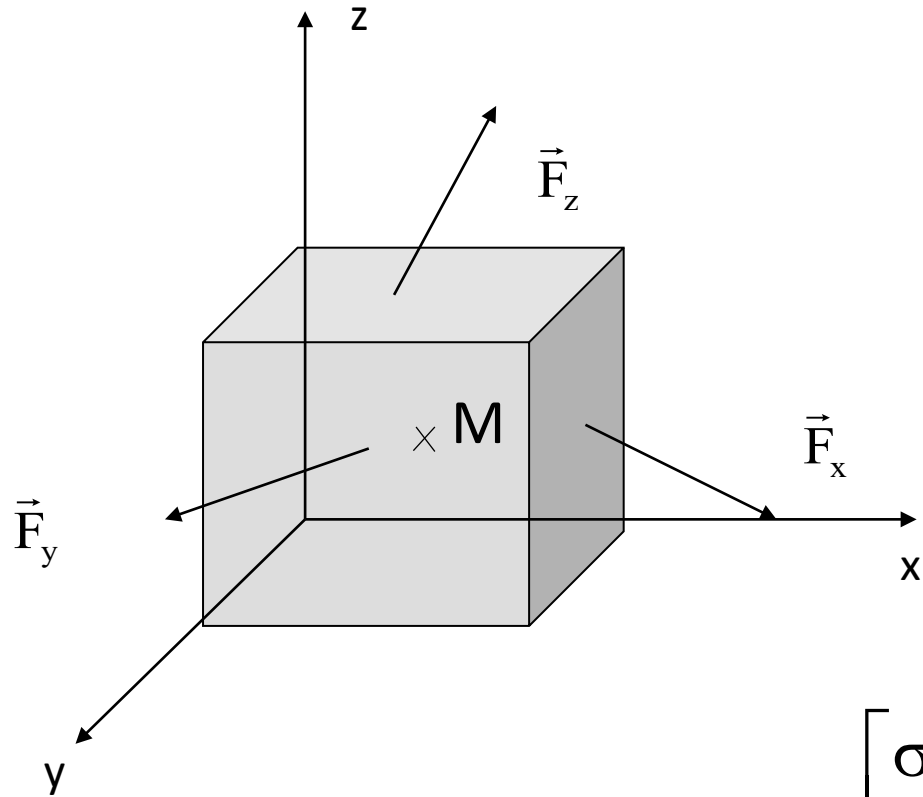
- **Propriétés des solides granulaires :**

prise en compte de la structure interne divisée du solide



# I. Notions de contraintes et de déformations

# Le tenseur des contraintes



La décomposition des forces permet d'obtenir le tenseur des contraintes :

$$(\sigma) = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

L'élément de volume est en équilibre donc :

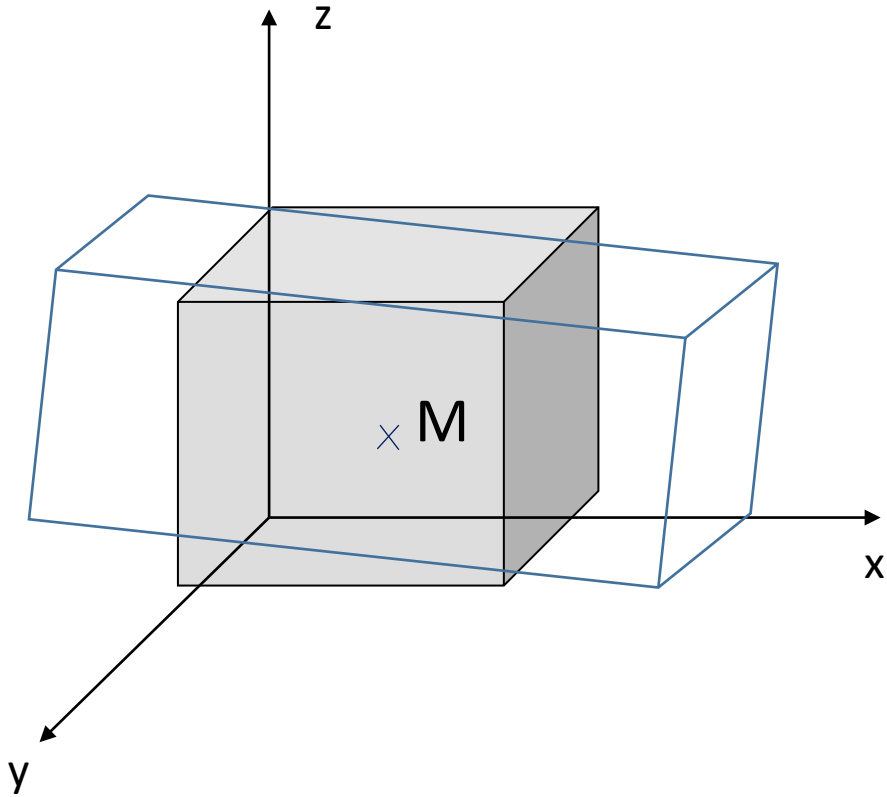
La somme des forces est nulle

La somme des moments des forces est nulle

→ Le tenseur est symétrique  $(\sigma) = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$  et donc est diagonalisable

→ Existence d'une orientation du système d'axes qui permet de représenter la distribution des contraintes uniquement par des contraintes normales  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  (contraintes principales). La plus grande des 3 est la contrainte principale majeure.

# Le tenseur des déformations



$$(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

Le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations sont reliés par un opérateur matriciel R

$$(\sigma) = R \cdot (\varepsilon)$$

# Les différents types de déformation des solides



## Déformation élastique :

Déformation réversible : le matériau retrouve sa forme initiale dès l'arrêt de la sollicitation

Analogie mécanique : ressort

Tout matériau possède un domaine de déformation élastique

Solide élastique parfait : la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée

Loi de Hooke :  $\sigma = E \varepsilon$

E est le module de Young (Young modulus). Il s'exprime en général en GPa

# Les différents types de déformation des solides

Déformation plastique :

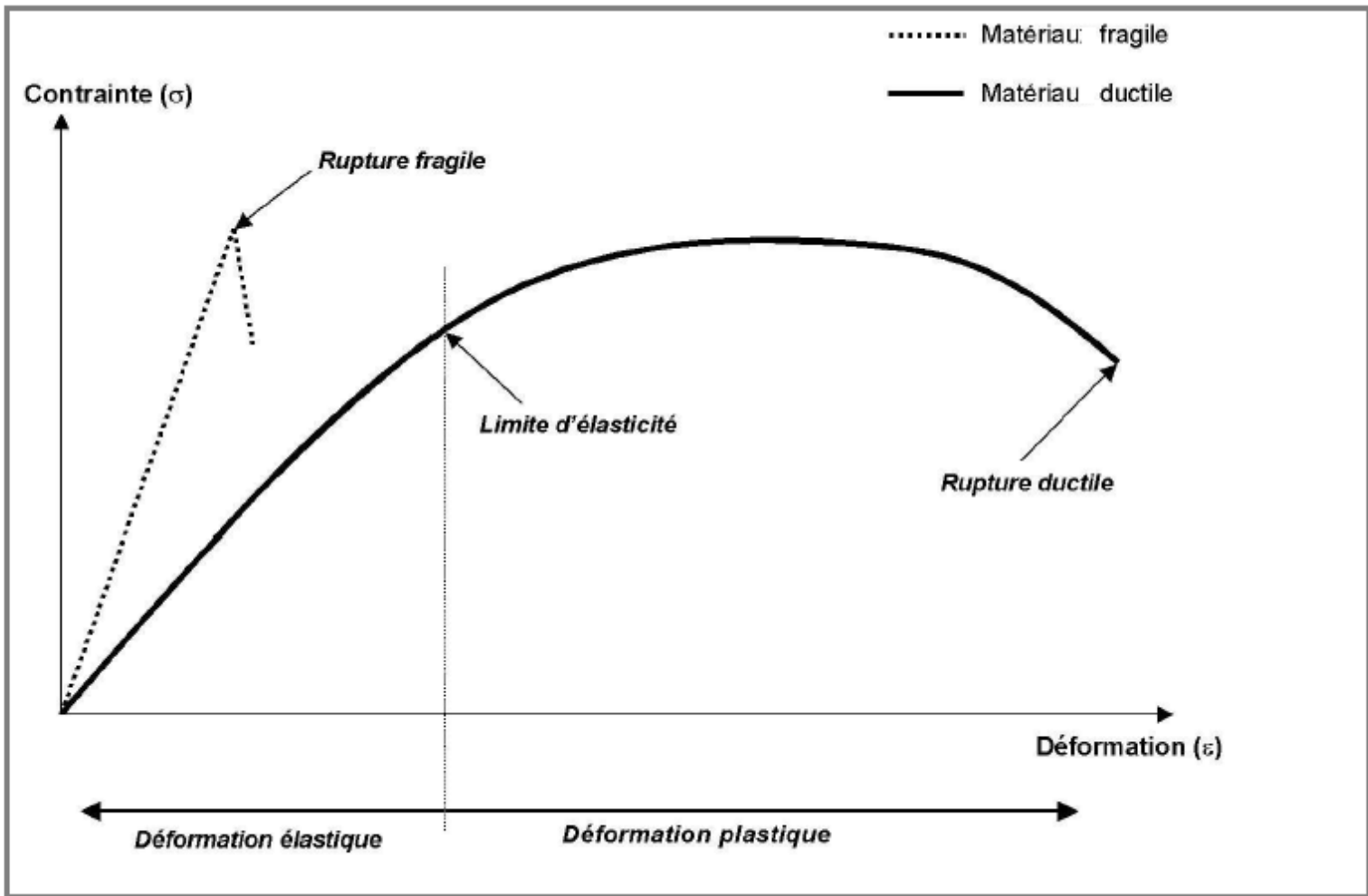


Déformation irréversible sans variation de volume : le matériau conserve sa forme à l'arrêt de la sollicitation

Analogie mécanique : patin

La déformation est nulle ou élastique tant que la contrainte est inférieure à une valeur seuil  $\sigma_p$

$\sigma_p$  : contrainte seuil d'écoulement plastique



**Rupture fragile** : la rupture du matériau se produit dans la zone de déformation élastique

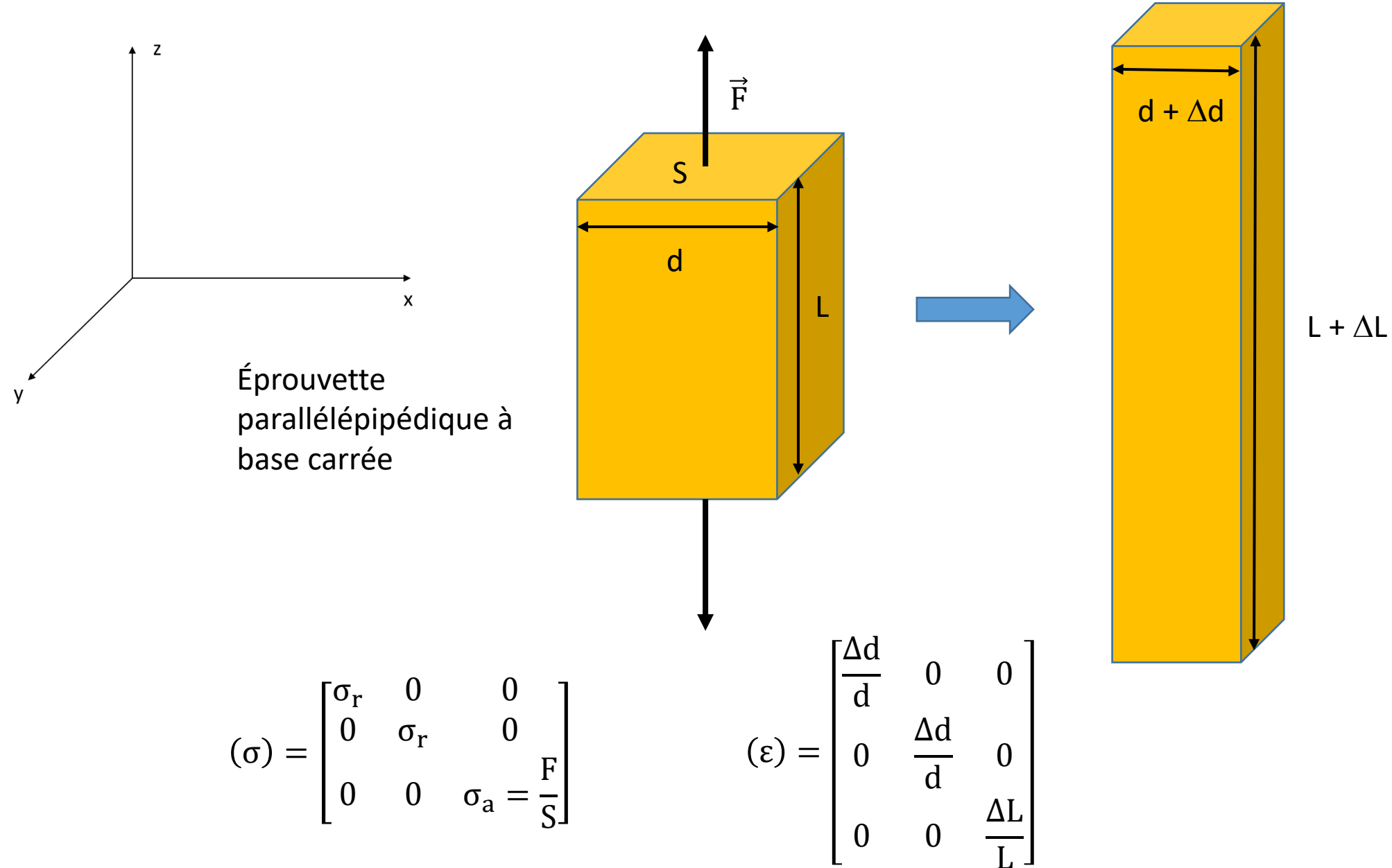
**Rupture ductile** : la rupture survient dans le domaine de déformation plastique

**Grandeurs caractéristiques :**

- Élasticité : rapport contrainte/déformation =  $E$  : module de Young
- Plasticité : contrainte seuil d'écoulement plastique :  $\sigma_p$
- Rupture : contrainte de rupture :  $\sigma_r$



# Exemple : déformation d'une éprouvette en traction



# Exemple : déformation d'une éprouvette en traction

Comportement Hookéen (déformation élastique)

$$\sigma_a = E \frac{\Delta L}{L}$$

Lien entre la déformation radiale et la déformation axiale donné par le **coefficient de Poisson  $\nu$**

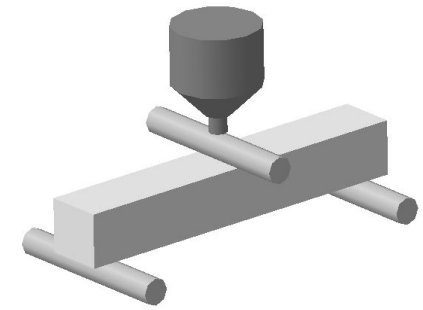
$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -\nu \varepsilon_{zz} \qquad \nu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta L/L}$$

- Solide déformable incompressible :  $\nu = 0,5$
- Matériaux pharmaceutiques :  $\nu \approx 0,3$

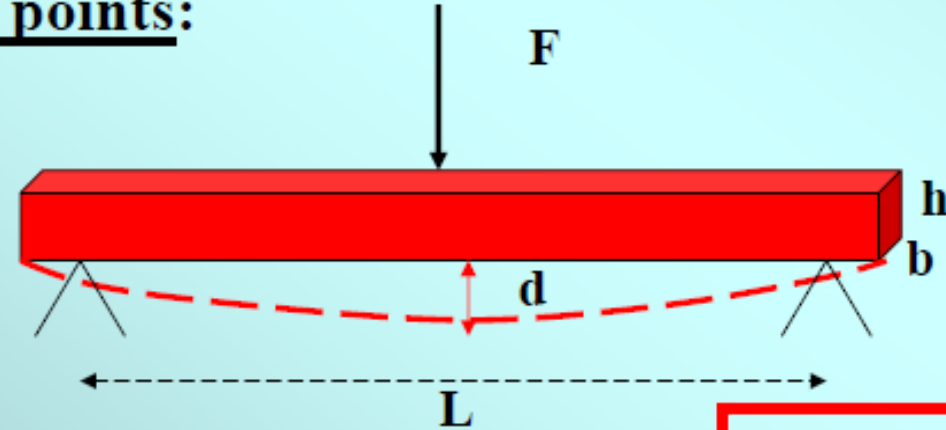
## II. Caractérisation des propriétés mécaniques



# Caractérisation de l'élasticité : Détermination du module de Young (Young Modulus)



## Test de flexion 3 points:



Détermination par mesure de la flèche  $d$ :

$$E = \frac{F L^3}{4 d b h^3}$$



Ordre de grandeur pour les solides pharmaceutiques : 1 à 10 GPa

→  $d$  est de l'ordre du micromètre

# Caractérisation des propriétés de surface : dureté

Dureté (Hardness) : capacité du matériau à résister à la pénétration d'un autre objet

Principe : on applique un indenteur avec une force donnée à la surface du matériau de façon à former une empreinte permanente dont on mesure les dimensions

- Indenteur plat (cylindrique)

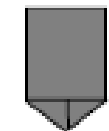
- Ou test normalisé : test de Brinell, test de Vickers



**Bille (Brinell)**

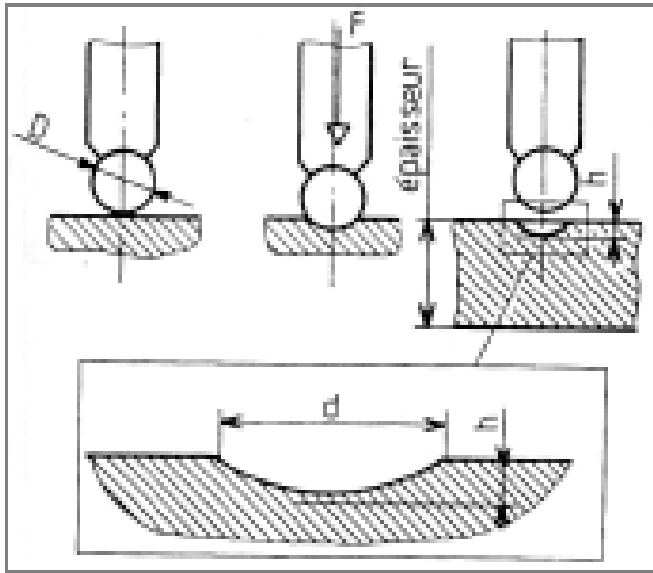


**Plat**



**Pointe (Vickers)**

# Caractérisation des propriétés de surface : dureté Brinell



Dureté Brinell

$$H_b = \frac{F}{S_{\text{indentation}}} = \frac{F}{\pi D h} = \frac{2F}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

$H_b$  est une caractéristique intrinsèque du matériau

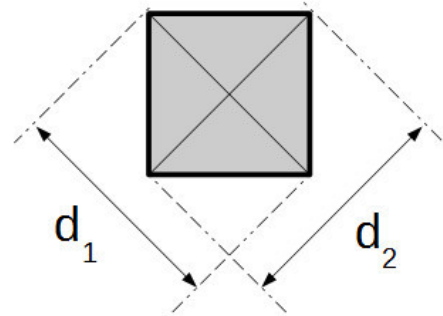
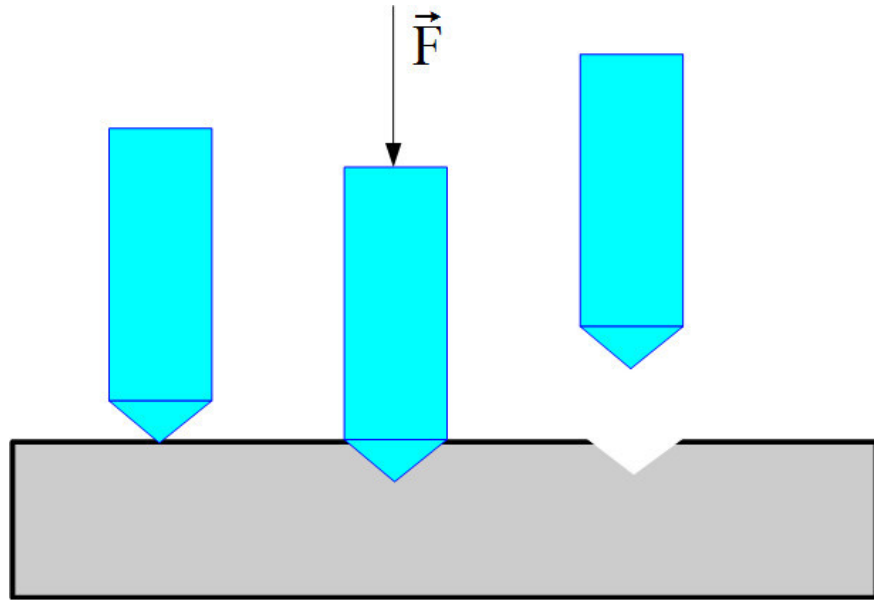
S'exprime en général en MPa

$H_b$  est une approche du seuil d'écoulement plastique du solide

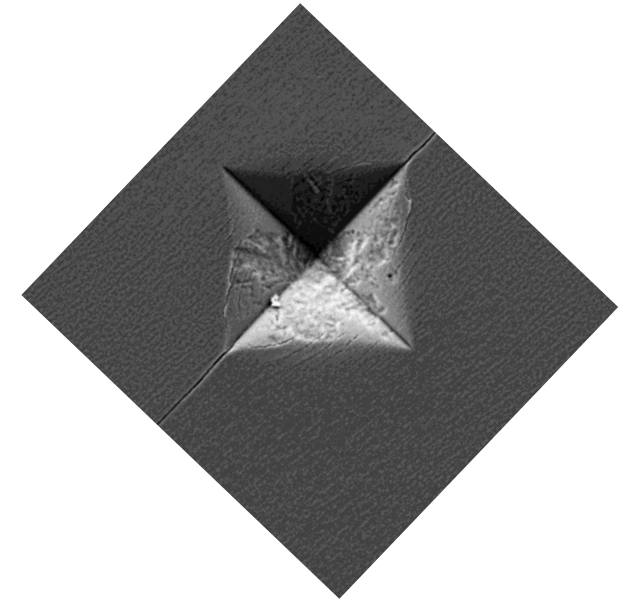
Propriétés de surface représentatives des propriétés volumiques ?

# Caractérisation des propriétés de surface : dureté Vickers

Pointe Vickers : indenteur pyramidal à base carrée de demi-angle au sommet  $68^\circ$



$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$



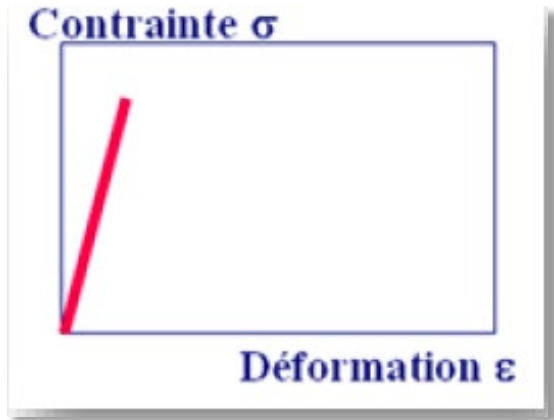
Dureté Vickers en MPa

$$H_v = \frac{2F \sin(68^\circ)}{d^2}$$

En théorie  $H_v = H_b$

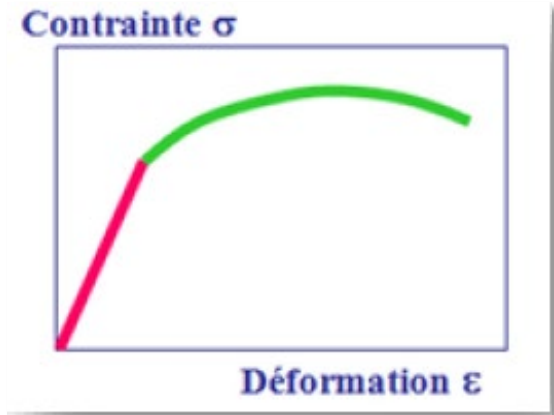
$H_v \neq H_b$  si matériau hétérogène ou anisotrope

# Caractérisation de la rupture



**Rupture fragile** : le matériau ne présente pas de domaine de déformation plastique. La rupture se produit dans le domaine élastique.

*Exemples : verre, céramiques*

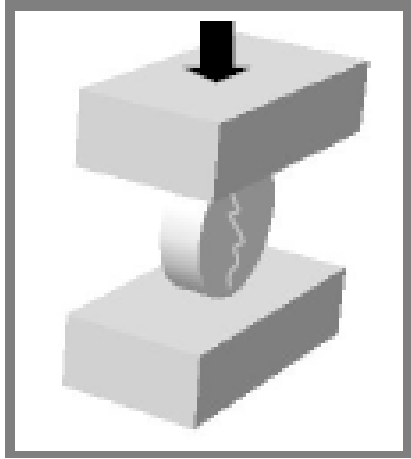


**Rupture ductile** : la rupture se produit dans le domaine des déformations plastiques (déformations irréversibles).

*Exemples : la majorité des métaux, des alliages et des poudres pharmaceutiques compactées*



# Caractérisation de la rupture : test de rupture diamétrale



Test de rupture diamétral aussi appelé test brésilien ou test de Schleuniger

Application d'une force croissante  $F$  jusqu'à une valeur entraînant la rupture,  $F_r$

La contrainte principale majeure responsable de la rupture est radiale

**! Hypothèse : rupture diamétrale en deux moitiés (diamètre  $D$ , épaisseur  $h$ )**



La force de rupture  $F_r$  n'est pas caractéristique du matériau  
(! souvent les industriels se contentent de  $F_r$  appelée dureté par abus de langage)

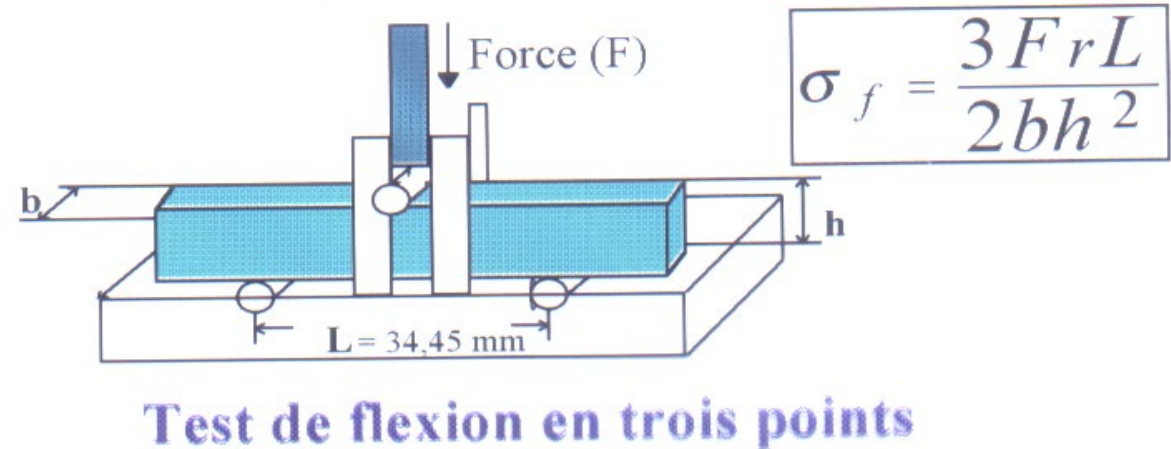
**Contrainte de rupture (tensile strength)** = caractéristique du matériau, indépendante du test pour la mesurer

$$\sigma_T = \frac{2F_r}{\pi Dh}$$



Tablet Hardness Tester

# Caractérisation de la rupture : test de rupture en flexion 3 points



En théorie la contrainte de rupture devrait être identique dans un test de rupture diamétral et dans un test de flexion 3 points

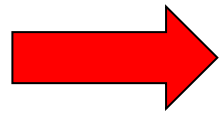
Dans la pratique ce n'est pas forcément le cas → important de préciser la nature du test et les conditions de mesure

# Caractérisation de la rupture par propagation de fissure

La rupture intervient souvent avant d'atteindre la contrainte théorique de rupture

Rôle des défauts (ou micro-défauts) dans le solide : fragilisation

Concentration des contraintes au niveau d'une fissure, une entaille, un défaut, dans une petite région au sein du matériau.



## Mode de rupture par propagation de fissure

3 modes de propagation de fissures (entailles)

Mode I : ouverture

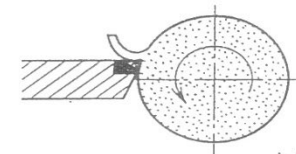
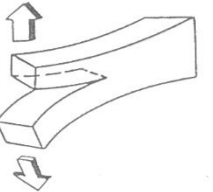
Mode II : cisaillement

Mode III : vissage

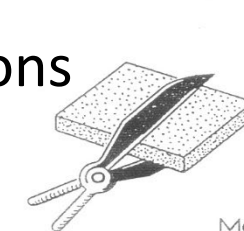
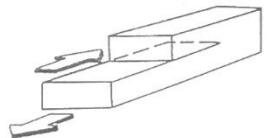
Le mode I (mode un) est le mode majeur dans la plupart des sollicitations



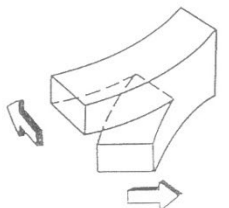
Mode I



Mode II

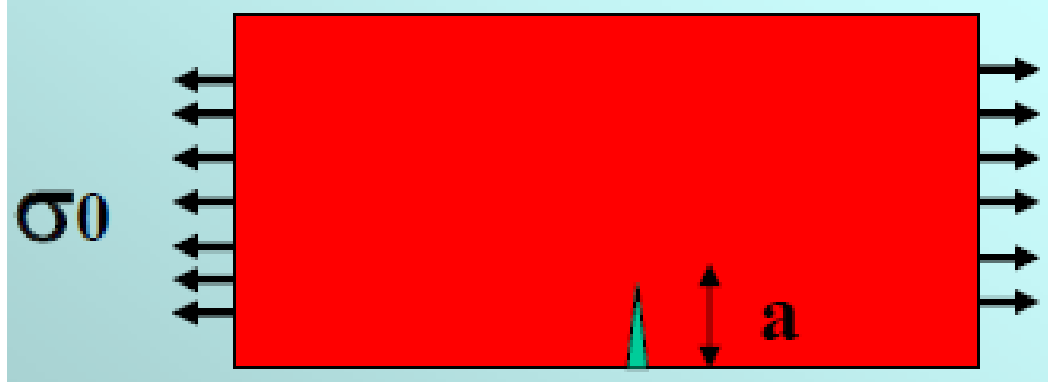


Mode III



# Caractérisation de la rupture par propagation de fissure

En propagation de mode I :

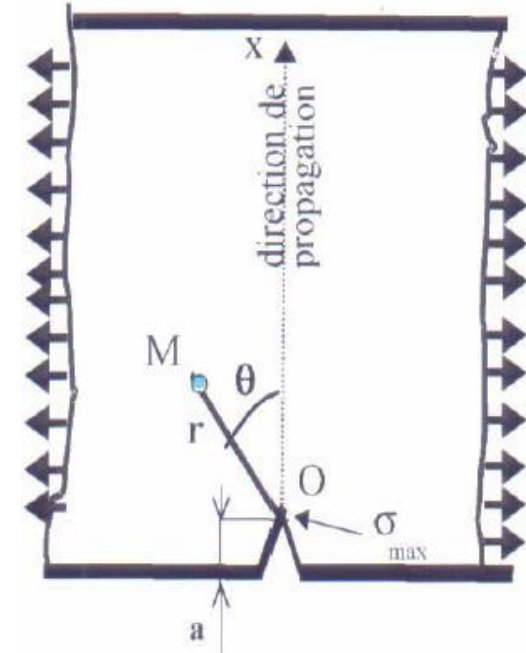


$\sigma_0$  = contrainte uniforme appliquée au solide  
 $a$  : profondeur de l'entaille

$K_I$  = facteur d'intensité de contrainte

$$K_I \sim 2\sigma_0\sqrt{a}$$

Mode I (mode un)



Contrainte au point  $M$  ( $r, \theta$ ) :

$$\sigma_M(r, \theta) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f(\theta)$$

# Caractérisation de la rupture par propagation de fissure : ténacité

Si la contrainte extérieure  $\sigma_0$    $\rightarrow$   $K_I$  

Situation critique quand les contraintes locales autour de la fissure atteignent la contrainte seuil de rupture  $\sigma_T$  du matériau :

 rupture du solide par propagation de fissure pour une contrainte appliquée critique  
 $\sigma_c < \sigma_T$

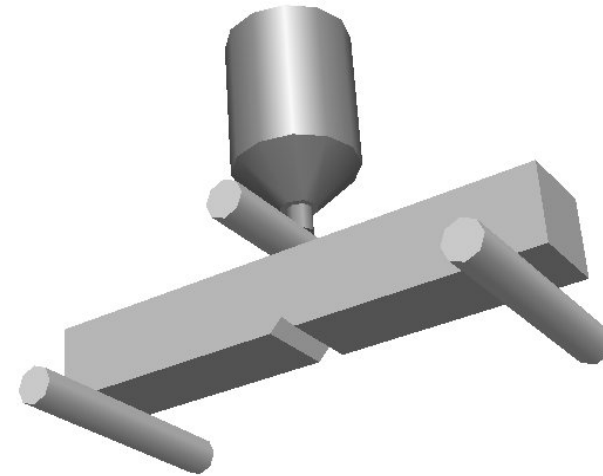
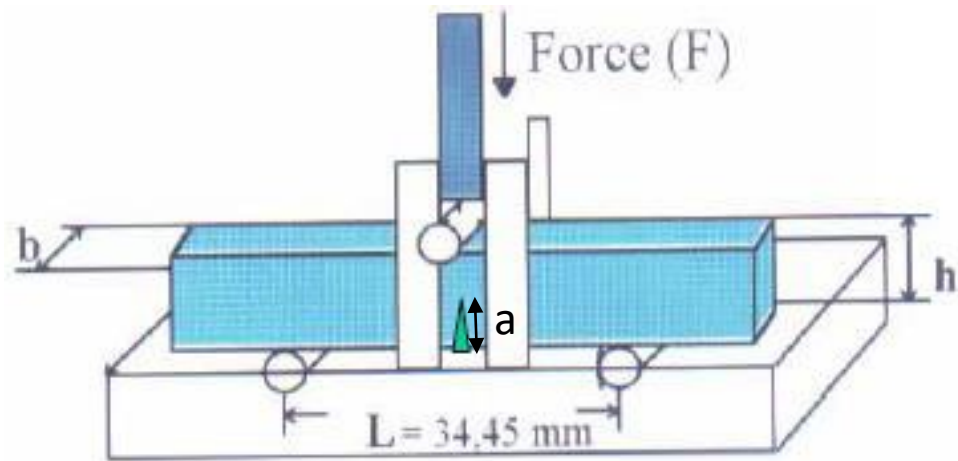
Valeur critique du facteur d'intensité de contrainte à la rupture :  
 $K_{IC}$  = facteur de ténacité du matériau.

$K_{IC}$  est une caractéristique intrinsèque du matériau. Il ne dépend pas des contraintes et des géométries.

La ténacité (fracture toughness) est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure

# Caractérisation de la rupture par propagation de fissure : Détermination du facteur de ténacité

Test de rupture en flexion 3 points sur une barrette avec un défaut programmé (entaille de profondeur a)



$$\sigma_c = \frac{3F'_r L}{2bh^2}$$

$F'_r$  : force à la rupture de la barrette entaillée

Facteur de ténacité

$$K_{IC} \sim 2\sigma_c \sqrt{a} \quad \text{en Pa.m}^{1/2}$$

# Caractérisation de la rupture : énergie de rupture

Energie de rupture  $G_{IC}$  : aire sous la courbe de la contrainte en fonction de la déformation

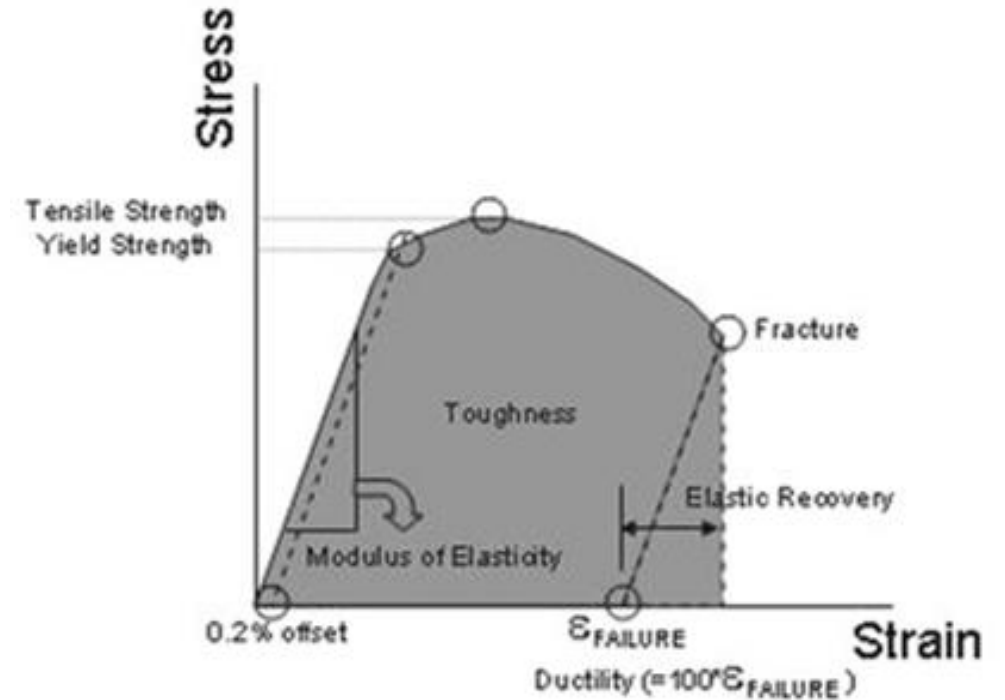
- $G_{IC}$  élevé : matériau ductile
- $G_{IC}$  faible : matériau fragile

Matériau fragile :  $G_{IC}$  est faible comparé à un matériau ductile même si la contrainte à la rupture est élevée

$G_{IC}$  élevée  $\rightarrow$  le matériau peut encaisser un événement pour lequel la contrainte est élevée

(*par ex : choc ou propagation de fissure*)

Pourrait être un indicateur de la tendance au clivage des comprimés



$$G_{IC} = (1 - \nu^2) \cdot \frac{K_{IC}^2}{E}$$

$K_{IC}$  : facteur de ténacité

$E$  : module de Young

$\nu$  : coefficient de Poisson

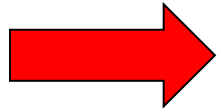
(0,3 pour les solides pharmaceutiques)

### III. Prise en compte du caractère granulaire

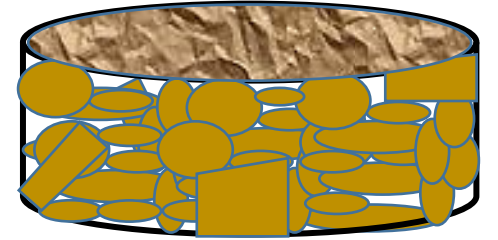


# Propriétés mécaniques des solides granulaires

Prise en compte de la structure interne divisée du solide :

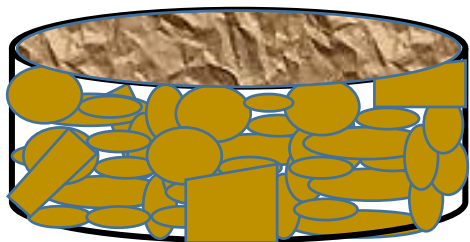


Influence de la porosité du solide réel  
(espaces interparticulaires)

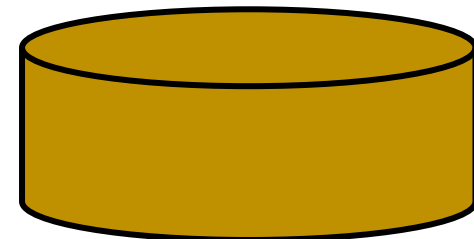


Dans un système poreux, les prop. méca sont réduites, les forces de cohésion étant limitées aux seules zones de contact.

Les propriétés mécaniques du solide homogène pourront être considérées comme la limite à porosité nulle des propriétés de solides réels avec porosité résiduelle



$$\varepsilon \rightarrow 0$$



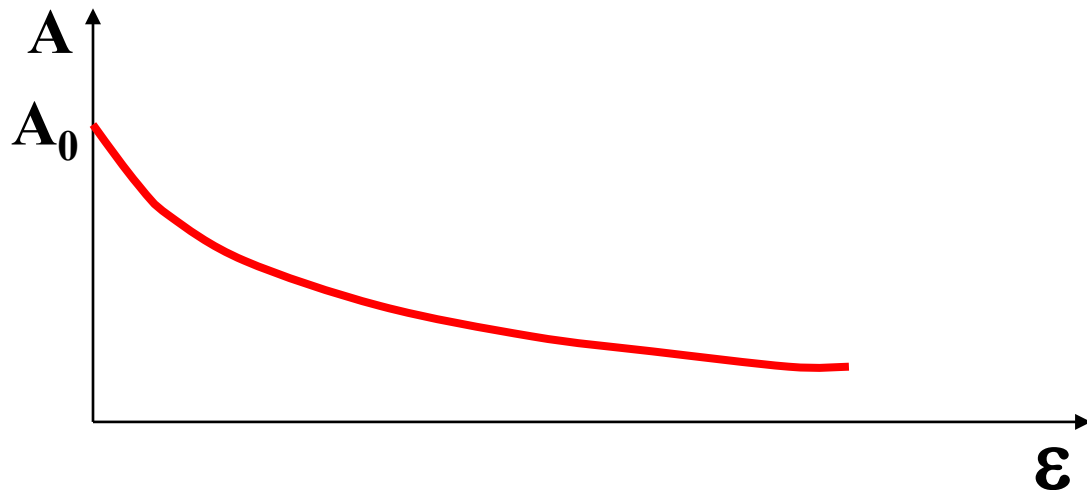
# Modèle de Ryshkewitch

$$A = A_0 e^{-b \varepsilon}$$

$A$  : propriété mécanique ( $\sigma_T$ ,  $K_{IC}$ ,  $P$ , ...)  
 $\varepsilon$  : facteur de porosité  
 $A_0$ ,  $b$  : constantes du modèle

**Modèle empirique**, traduisant la décroissance exponentielle observée des prop. méca. avec la porosité du solide

Très utilisé pour évaluer  $A_0$  propriété intrinsèque du matériau

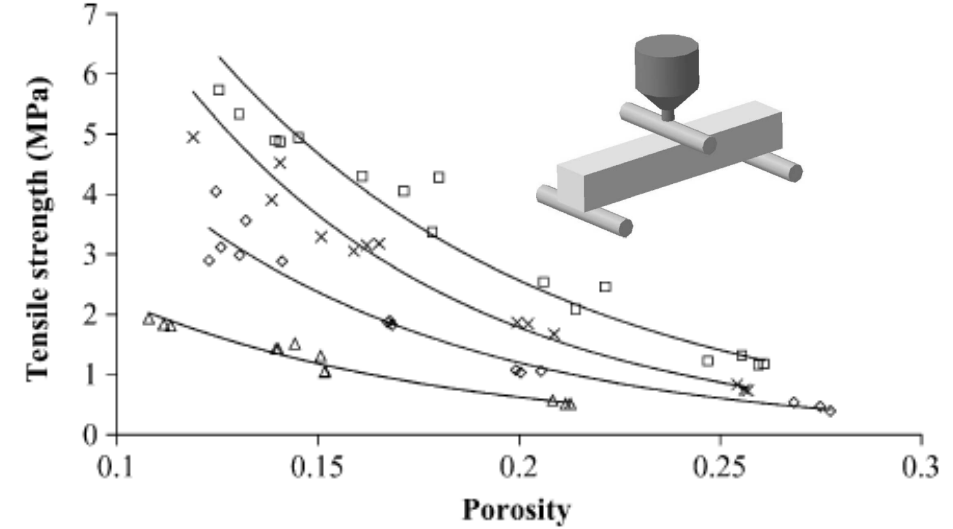
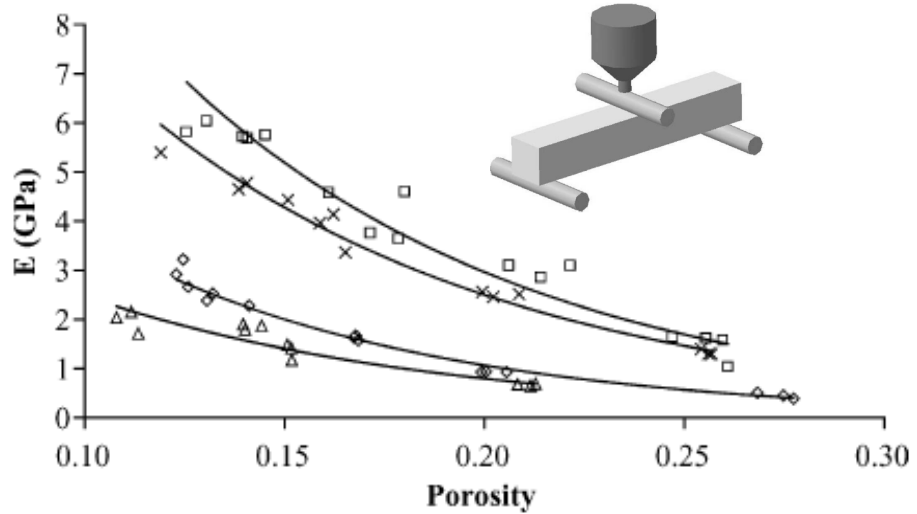


Pour le module de Young : modèle de Spriggs

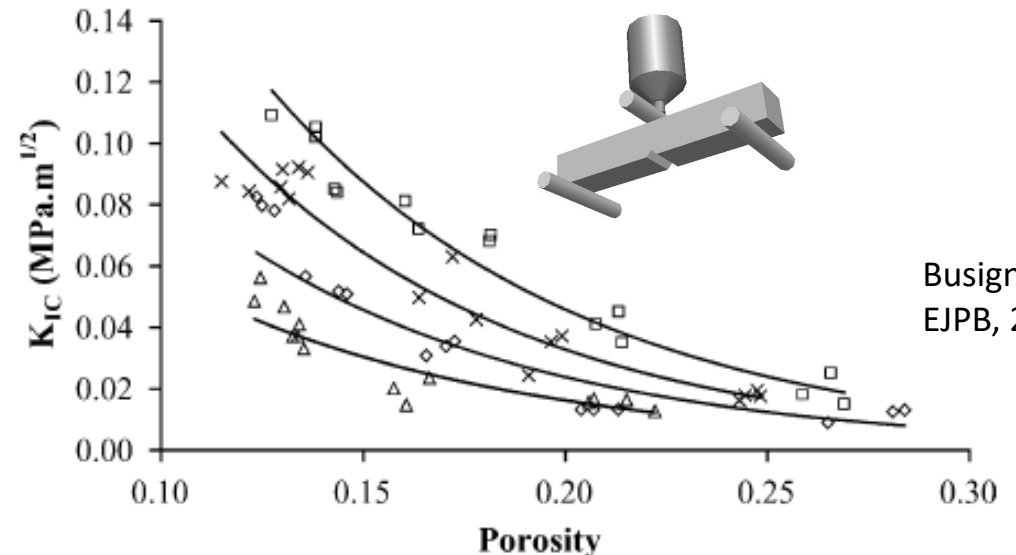
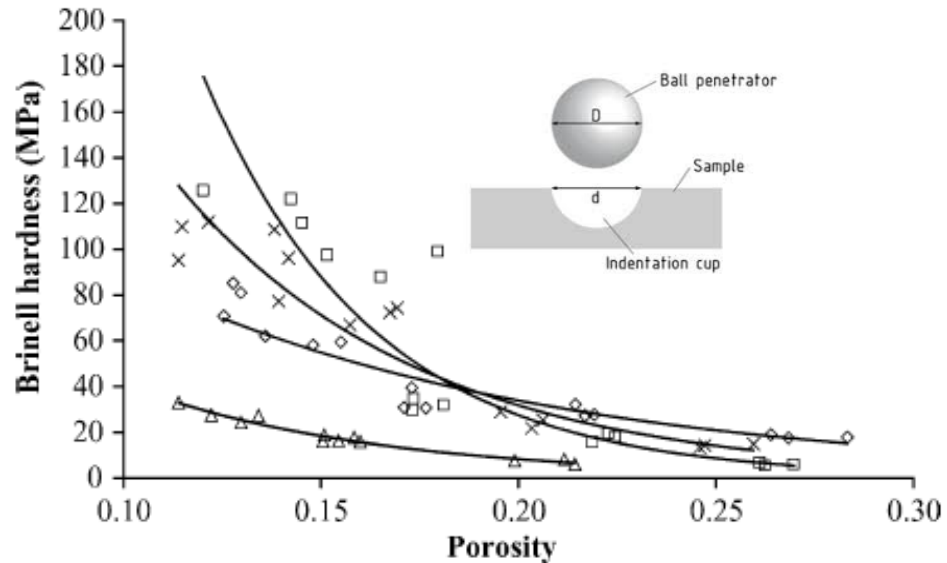
$$E = E_0 e^{-b \varepsilon}$$

# Modèle de Ryshkewitch $A = A_0 e^{-b \varepsilon}$

Différentes formes cristallines du lactose : lactose monohydrate  $\alpha$  L $\alpha$ M, lactose anhydre  $\alpha$  L $\alpha$ A, lactose anhydre  $\beta$  L $\beta$ M, lactose partiellement amorphe FF)



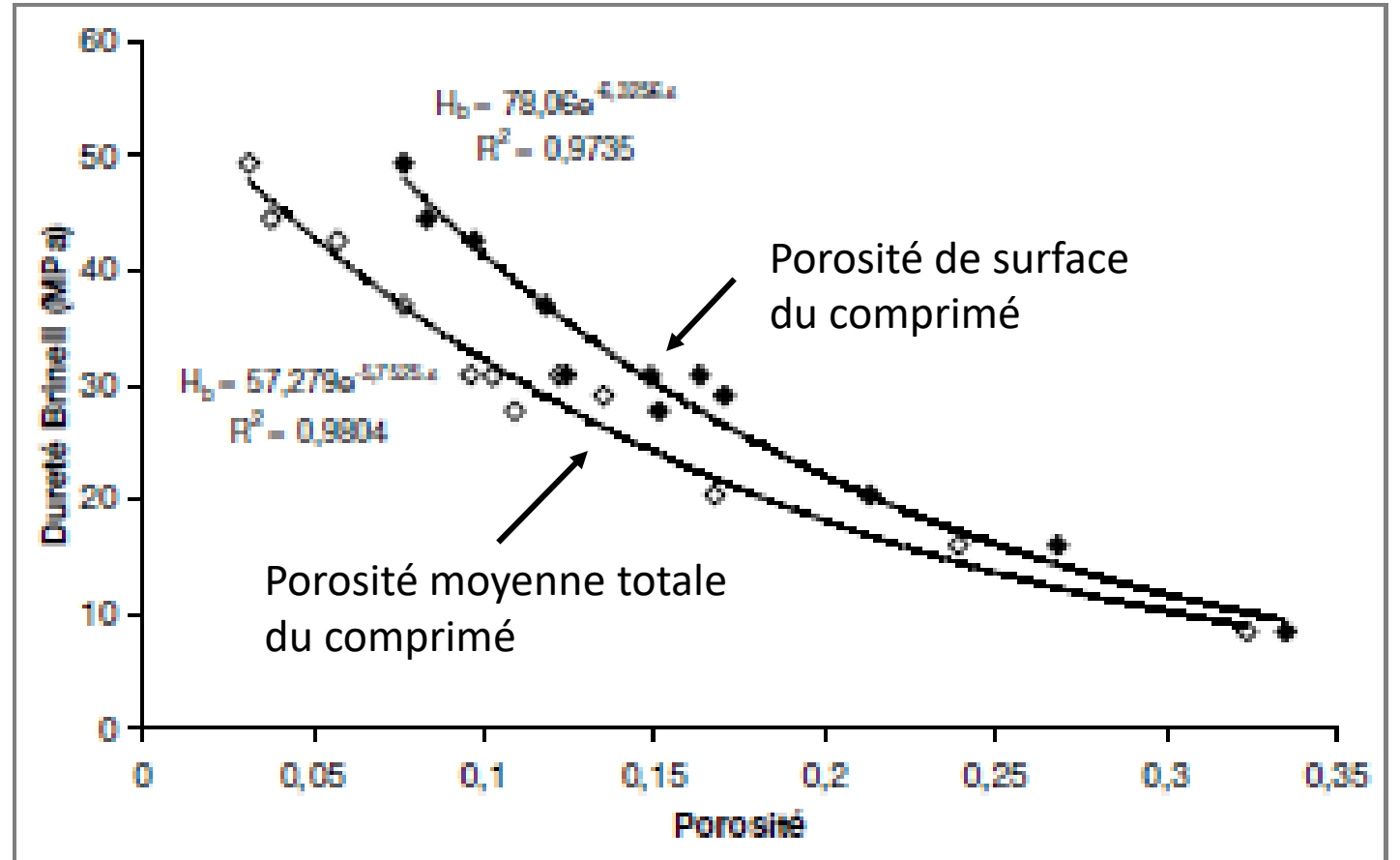
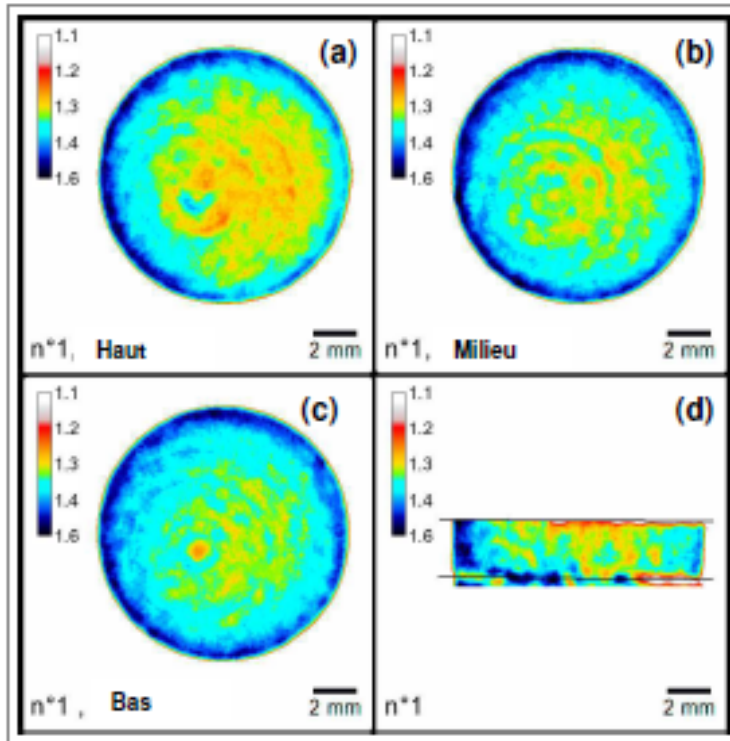
( $\Delta$ ) L $\alpha$ M, ( $\square$ ) L $\alpha$ A, ( $\times$ ) L $\beta$ M, ( $\diamond$ ) FF.



Busignies et al.,  
EJPB, 2004

# Exemple : comprimés de Vivapur 12<sup>®</sup> (cellulose microcristalline)

Cartographie de la variation de masse volumique au sein d'un comprimé cylindrique

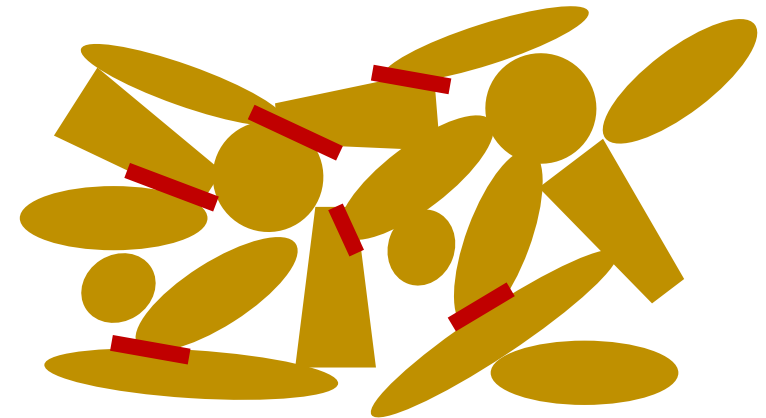


# Modèle de Leuenberger

Modèle semi-empirique, reposant sur un développement théorique à partir d'une représentation très simplifiée

## Hypothèses du modèle :

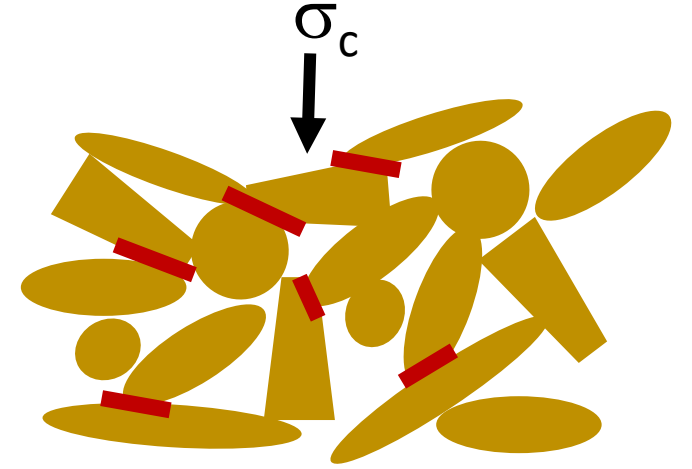
- Un solide granulaire comporte des contacts cohésifs (« liants » — ), et des contacts non cohésifs (« non liants »)
- La mise en forme du solide transforme des contacts non liants en contacts liants
- Cette transformation est assimilée à une réaction d'ordre 1.



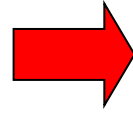
# Modèle de Leuenberger : démonstration

$N^+$  contacts liants

$N^-$  contacts non liants



Application d'une contrainte de compression  $\sigma_c$

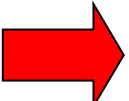


Réduction de la porosité  $\varepsilon$ ,  
augmentation de la densité  $\rho_r$

Variation relative des contacts non liants proportionnelle à la contrainte appliquée et à l'augmentation de densité relative :

$$\frac{dN^-}{N^-} = -\gamma \sigma_c d(\rho_r)$$

On suppose:  $N^+ + N^- = \text{cste} = N_0$   
(hypothèse de non fragmentation)


$$N^+ = N_0(1 - e^{-\gamma \sigma_c \rho_r})$$

$$A = A_{\max}(1 - e^{-\gamma \sigma_c \rho_r})$$

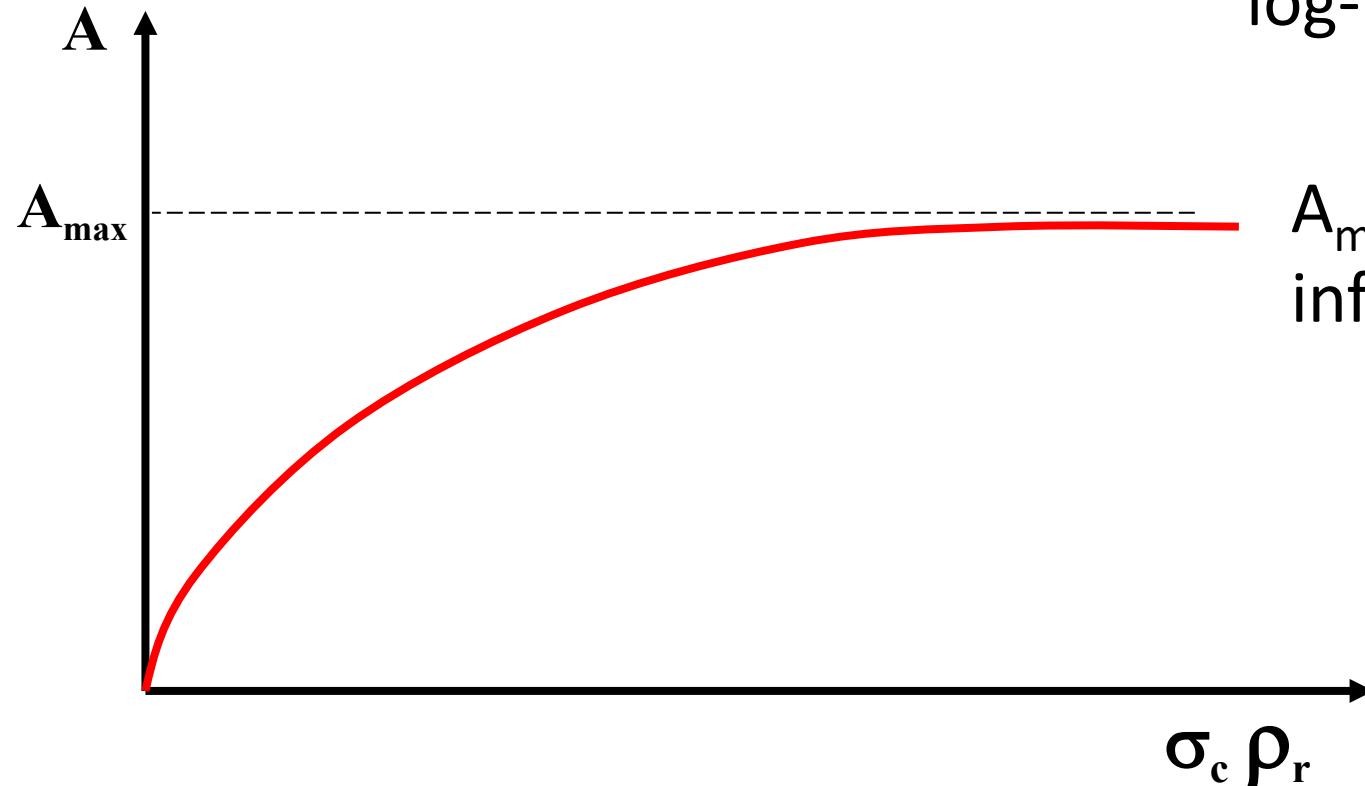
A : prop. méca proportionnelle à  $N^+$

# Modèle de Leuenberger

$$A = A_{\max}(1 - e^{-\gamma\sigma_c\rho_r})$$

$\gamma$  = constante : susceptibilité mécanique de la grandeur A à la pression.

Déterminée par la pente en représentation log-log

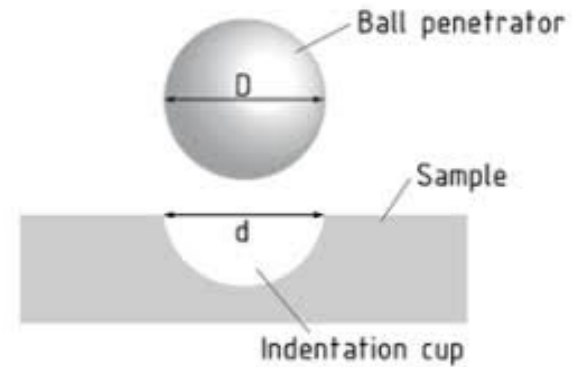


$A_{\max}$  = valeur asymptotique à pression infinie ou porosité nulle

# Modèle de Leuenberger : application à la dureté en indentation

$H_{max}$ (MPa)	$\gamma$ (MPa <sup>-1</sup> )	Capacité de liaison
Faible ( $1 - 10^2$ )	Faible ( $10^{-3}$ )	Très faible
Elevé ( $10^2 - 10^3$ )	Faible ( $10^{-3}$ )	Modérée
Faible ( $1 - 10^2$ )	Elevé ( $10^{-2}$ )	Bonne
Elevé ( $10^2 - 10^3$ )	Elevé ( $10^{-2}$ )	Très bonne

Tableau A. 3. Valeurs de  $H_{max}$ , de  $\gamma$  et capacité de liaison  
(Leuenberger, 1982<sup>[104]</sup>; Jetzer et al., 1983<sup>[81]</sup>)



	Déformation plastique	Fragmentation
$H_{max}$ (MPa)	$0 - 10^2$	$10^2 - 10^3$
$\gamma$ (MPa <sup>-1</sup> )	$10^{-2}$	$10^{-3}$

Tableau A. 4. Relation entre la nature de la déformation et les valeurs de  $H_{max}$  et  $\gamma$   
(Leuenberger, 1982<sup>[104]</sup>; Jetzer et al., 1983<sup>[81]</sup>)

$$H = H_{max}(1 - e^{-\gamma\sigma_c\rho_r})$$



# Modèle de Leuenberger : application à la contrainte de rupture

## Exemple : étude de comprimés oraux dispersibles

Tensile strength was calculated according to Eq. (4).

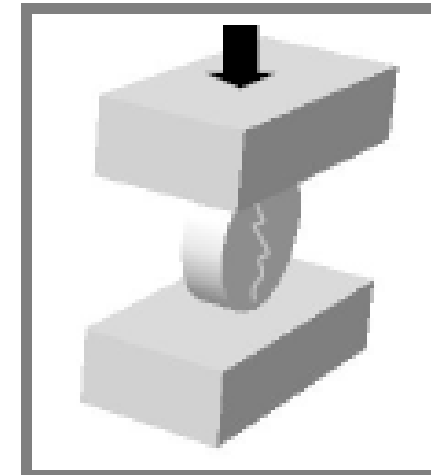
$$\sigma_t = \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot d \cdot h} \quad , (4)$$

where  $\sigma_t$  is the tensile strength (MPa),  $F$  is the crushing force (N),  $d$  is the diameter (mm) of the round tablets, and  $h$  the height of the round tablet (mm). Powder compactibility was investigated by plotting tensile strength as a function of compressive pressures (Leuenberger and Rohera, 1986).

Deformation of the material under stress and bonding properties of the material were obtained through compactibility and compression susceptibility parameters from Leuenberger equation (Leuenberger and Rohera, 1986).

$$\sigma_t = \sigma_{tmax} \cdot (1 - e^{(-\gamma \cdot \sigma \cdot \rho)}) \quad , (5)$$

where  $\sigma_t$  is the tensile strength,  $\sigma_{tmax}$  is the tensile strength when compressive pressure ( $\sigma$ )  $\rightarrow \infty$  and relative density ( $\rho$ )  $\rightarrow 1$ ,  $\gamma$  is the compression susceptibility ( $\text{MPa}^{-1}$ ), and  $\sigma$  is the applied compressive pressure.



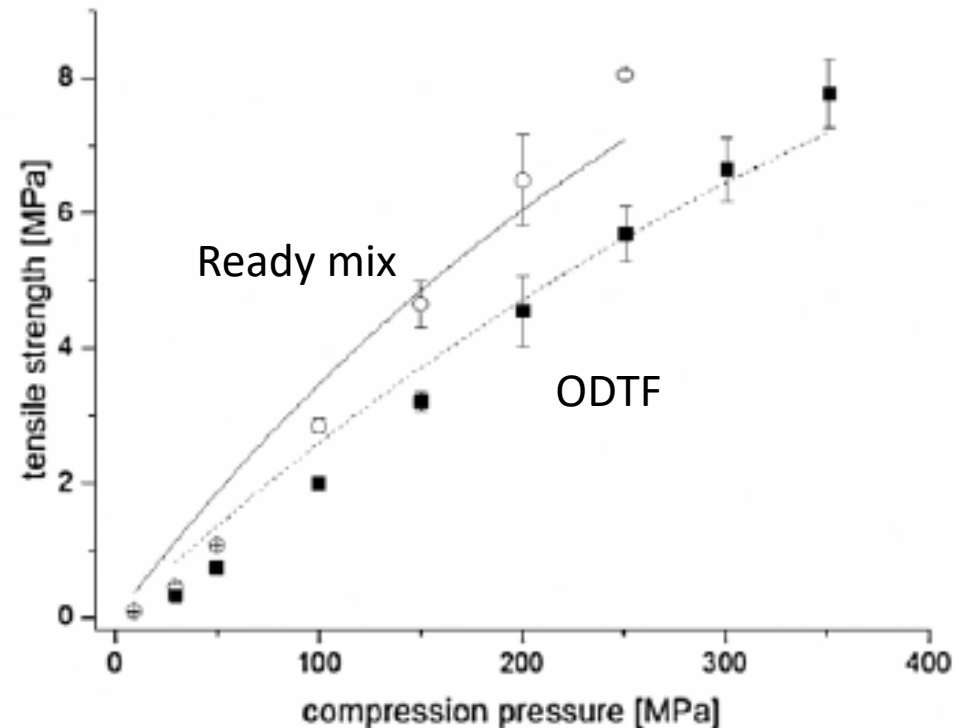
**ODTF** : comprimés orodispersibles

**Ready mix** : granules (compactage par rouleaux)  
carbonate de calcium, phosphate de calcium et Ac-DI-Sol  
(constituant majoritaire de ODTF)

# Modèle de Leuenberger : application à la contrainte de rupture

## Exemple : étude de comprimés oraux dispersibles

Données et ajustements avec l'équation de Leuenberger



Parameters	ReadyMix	ODTF
Leuenberger analysis		
$\sigma_{max}$ (MPa) $\pm$ SD	$14.01 \pm 0.63$	$13.49 \pm 0.31$
$\gamma$ ( $10^{-3}\text{MPa}^{-1}$ )	$2.83 \pm 0.1$	$2.09 \pm 0.11$
$R^2$	0.999	0.999

<sup>a</sup> SD denotes standard deviation.

The results for  $\sigma_{max}$  (13.49–14.01 MPa) are suggesting plastic behavior, and the value for  $\gamma$  ( $2.09\text{--}2.83 \times 10^{-3}\text{MPa}^{-1}$ ) is indicating brittle behavior according to the suggestion in literature (Leuenberger and Rohera, 1986). Compared to the values from literature for  $\sigma_{max}$  of pure FCC (*i.e.* 8.55–13.92 MPa (Stirnemann et al., 2014)) and  $\sigma_{max}$  of cellulose (*i.e.* 12.40 MPa (Stirnemann et al., 2014)) our values show higher mechanical resistance (Stirnemann et al., 2014). The value for  $R^2$  in Table 2 is referred to the fitting of the average curve shown in Fig. 5.

# Modèles de percolation

Le système est décrit par un paramètre lié à la structure:  $p$

Phénomène de percolation : changement significatif  
(quantitativement ou/et qualitativement) des propriétés du système  
à partir d'une valeur critique  $p^*$ : seuil de percolation

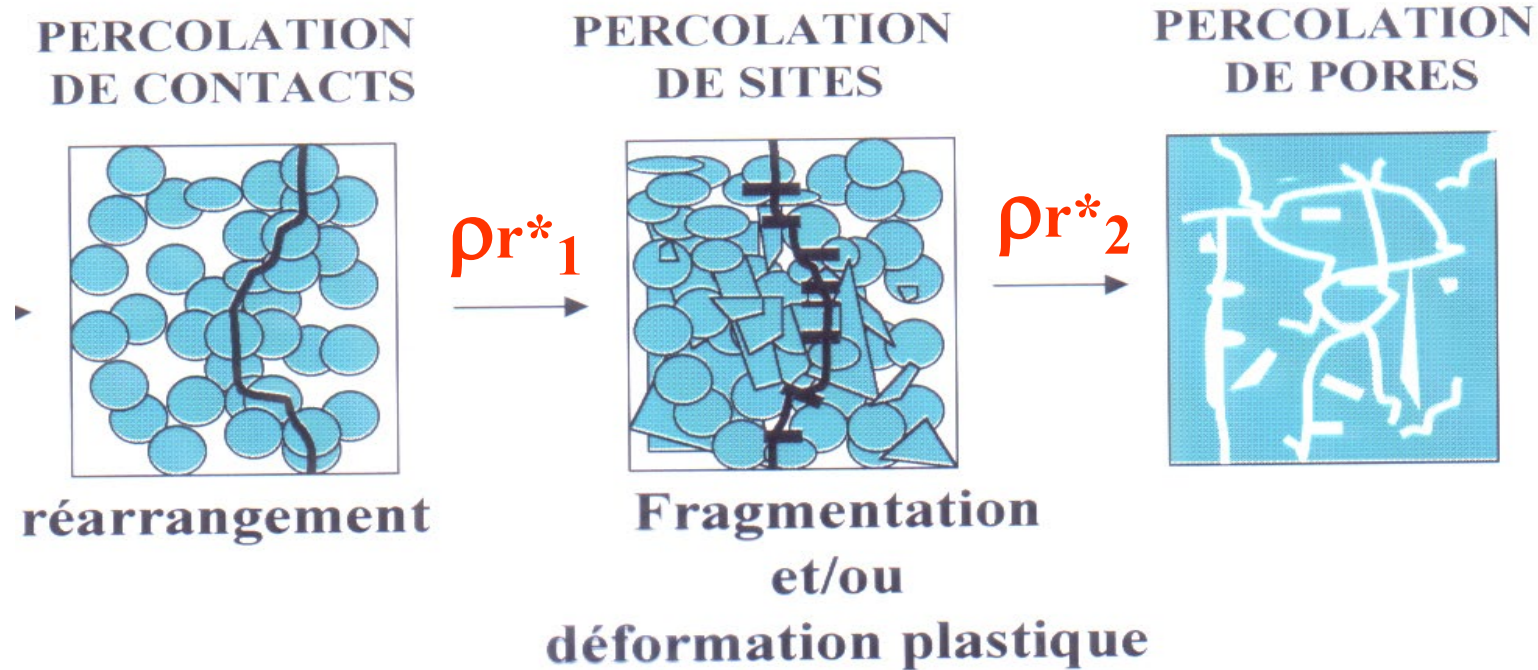
$$X = S (p - p^*)^q$$

$X$  : propriété étudiée autour du seuil de percolation

$S$  : facteur d'échelle

$q$  : exposant critique

# Modèles de percolation appliqués aux propriétés mécaniques



Choix d'une variable d'état pertinente : densité relative  $\rho_r$

# Modèles de percolation appliqués aux propriétés mécaniques

$$X = S (p - p^*)^q$$

Premiers modèles des propriétés mécaniques :  $q = 1$

$$A = S (\rho_r - \rho_r^*)$$

Si  $\rho_r \rightarrow 1$        $A \rightarrow A_0$  : prop. méca à porosité nulle             $S = \frac{A_0}{(1 - \rho_r^*)}$

$$A = \frac{A_0}{(1 - \rho_r^*)} (\rho_r - \rho_r^*)$$

Modèle à deux paramètres permettant de déterminer :

- le seuil de percolation
- la prop. méca à porosité nulle

# Modèles de percolation appliqués aux propriétés mécaniques

Exemple :  
Dureté Brinell  
de l'Avicel

