HAL
open science

Résistance mécanique des alumines mésoporeuses, influence de la morphologie microstructurale

Marwa Moula

To cite this version:

Marwa Moula. Résistance mécanique des alumines mésoporeuses, influence de la morphologie microstructurale. Matériaux. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI011 . tel-03631189v2

HAL Id: tel-03631189

https://ifp.hal.science/tel-03631189v2

Submitted on 16 Dec 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.

N°d'ordre NNT : 2020LYSEI011

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° EDA 034
Matériaux de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue le 18/02/2020, par :
Marwa Moula

Résistance mécanique des alumines mésoporeuses, influence de la morphologie microstructurale

Devant le jury composé de :

Audrey Favache, Chargée de Recherche, IMAP, UC Louvain	Examinatrice
Guillaume Kermouche, Professeur, Ecole des Mines Saint-Etienne	Rapporteur
Anne Leriche, Professeur, Université Polytechnique des Hauts de France	Présidente
Marc Verdier, Directeur de Recherche, Grenoble INP	Rapporteur
Jérôme Chevalier, Professeur, MATEIS INSA Lyon	Co-directeur de thèse
Vincent Le Corre, Ingénieur de recherche, IFPEN	Encadrant
Sylvain Meille, Professeur, MATEIS INSA Lyon	Directeur de thèse

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	**M. Stéphane DANIELE** Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Equipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATE** http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	**M. Gérard SCORLETTI** Ecole Centrale de Lyon 36 Avenue Guy de COLLONGUE 69 134 Ecully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. ATRIUM, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	**M. Philippe NORMAND** UMR 5557 Lab. D'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. ATRIUM, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	**Mme Sylvie RICARD-BLUM** Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) – UMR 5246 CNRS – Université Lyon 1 Bâtiment Curien – 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0) 72 44 82 32 sylvie.ricard@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tel : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	**M. Hamamache KHEDDOUCI** Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiau@insa-lyon.fr	**M. Jean-Yves BUFFIERE** INSA de Lyon MATEIS – Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	**M. Jocelyn BONJOUR** INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo** http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	**M. Christian MONTES** Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

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

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table de matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE ***7***

*1. **ETAT DE L'ART*** *11*
1.1 CONTEXTE INDUSTRIEL *13*
1.1.1 Raffinage *13*
1.1.2 Procédé d'hydrotraitement *14*
1.2 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE CONVENTIONNELLE DES SUPPORTS DE CATALYSEURS *20*
1.2.1 Essai d'écrasement grain à grain (EGG) ou Side Crushing Strength Test (SCS) *20*
1.2.2 Essai d'écrasement en lit ou essai Shell (ESH) - Bulk Crushing Strength (BCS) Test *21*
1.2.3 Essai de flexion 3 points *23*
1.3 ESSAI D'INDENTATION INSTRUMENTÉE *25*
1.3.1 La courbe d'indentation et son interprétation *26*
1.3.2 Extraction des propriétés mécaniques de l'essai d'indentation et analyse de la courbe d'indentation *27*
1.3.3 Indentation sphérique *28*
1.3.4 Nano-indentation pyramidale des matériaux hétérogènes *31*
1.3.5 Mécanismes d'endommagement des céramiques en indentation *33*
1.4 IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE PAR PROBLÈME INVERSE *43*
1.4.1 Identification paramétrique par éléments finis appliquée aux essais d'indentation *43*
1.4.2 Critères de rupture *45*
1.5 BILAN DE L'ÉTAT D'ART *51*
*2. **MATÉRIAUX ET MÉTHODES*** *61*
2.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS *63*
2.2 CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE MICROSTRUCTURALE *64*
2.2.1 Observations au microscope électronique à balayage (MEB) *64*
2.2.2 Estimation de la porosité totale *66*
2.2.3 Fraction et taille des grains par traitement d'images *71*
2.2.4 Estimation de la porosité locale *73*
2.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES SUPPORTS DE CATALYSEURS *74*
2.3.1 Essai de flexion 3 points *74*
2.3.2 Essai d'indentation *75*
2.4 IDENTIFICATION PAR LA MÉTHODE D'INVERSE *81*
2.5 CONCLUSION DU CHAPITRE *82*
*3. **MECHANICAL CHARACTERIZATION OD MESO-POROUS ALUMINA BY MICRO-AND NANO-INDENTATION*** *85*
3.1 MATERIALS AND METHODS *87*
3.1.1 Background on catalyst support microstructures *87*
3.1.2 Catalyst supports samples *87*
3.1.3 Three points bending test *90*
3.1.4 Indentation tests *91*
3.2 RESULTS *94*
3.2.1 Microstructure *94*
3.2.2 Bending strength *97*
3.2.3 Spherical micro-indentation *98*
3.2.4 Berkovich micro-indentation *100*
3.2.5 Berkovich nano-indentation *101*
3.2.6 Profiles of residual indents *105*
3.3 DISCUSSION *106*
3.3.1 Global mechanical behavior of alumina supports *106*

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.2 Local mechanical behavior of grains and matrices 108
3.3.3 Relationships between global and local mechanical behaviour 110
3.4 CONCLUSION 112
4. IDENTIFICATION OF DAMAGE CRIETERIA AT TWO DIFFERENT SCALES OF MESOPOROUS ALUMINA BY MICRO AND NANO-INDENTATION 116
4.1 MATERIALS - ALUMINA SUPPORTS 118
4.1.1 Microstructure 118
4.1.2 Indentation experiments 119
4.1.3 Mechanical behaviour and assumptions 121
4.2 FINITE ELEMENTS (FE) MODELING AND PARAMETERS SENSITIVITY 123
4.2.1 Geometry and indenters 123
4.2.2 Boundary conditions 124
4.2.3 Preliminary mesh and parameters sensibility studies 125
4.3 INVERSE IDENTIFICATION 133
4.3.1 Inverse method 133
4.3.2 Identification of the damage criteria of alumina supports at a global scale 134
4.3.3 Identification of the damage criteria of grains and matrices at a local scale 139
4.3.4 Parameters identification summary 145
4.4 DISCUSSION 146
4.4.1 Choice of Drucker Prager Cap model 146
4.4.2 Inverse method 148
4.4.3 Identified materials parameters 151
4.5 CONCLUSION 154

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 159

4. ANNEXES 167

ANNEX A: HYDROSTATIC COMPRESSION TEST 168

ANNEX B: POLISHING PROTOCOL 170

ANNEX C: COMPLEMENTARY RESULTS OF 3 POINTS BENDING TESTS 171

ANNEX D: GEOMETRIES AND CONTACT AREA OF INDENTERS 174

ANNEX E: FRACTURE TOUGHNESS TESTING 175

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction Générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la caractérisation mécanique des céramiques à forte porosité. Cette catégorie de matériaux comporte de nombreuses applications industrielles. Les céramiques poreuses sont largement utilisées dans le secteur de la construction avec le plâtre et le béton cellulaire, dans des applications cliniques essentiellement pour les substituts osseux et des revêtements sur pièces métalliques, dans le domaine de la filtration des eaux, des gaz d'échappement, et aussi dans le secteur du raffinage du pétrole pour la catalyse et la séparation chimique. En usage, ces matériaux poreux nécessitent d'avoir une tenue mécanique suffisante pour résister aux différents types de sollicitations mécaniques auxquelles ils sont soumis. Le comportement mécanique à la rupture des céramiques poreuses est relativement peu connu en comparaison de celui des céramiques denses.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la caractérisation des propriétés mécaniques des céramiques à forte porosité utilisées en tant que supports de catalyseurs pour le raffinage des coupes pétrolières. Ces supports, obtenus par extrusion d'une pâte d'alumine, sont de tailles millimétriques. Des efforts de recherche sont menés sur les propriétés texturales des supports de catalyseurs dans le but d'optimiser les procédés de raffinage. Ces études visent principalement à augmenter le volume poreux et la surface spécifique des supports afin d'améliorer leurs performances catalytiques. Cependant, l'augmentation de la porosité entraîne une baisse des propriétés mécaniques et donc une plus faible résistance aux différentes sollicitations mécaniques générées pendant la préparation des catalyseurs, leur transport et leur utilisation. La rupture des supports en service engendre la formation de fragments qui perturbent le bon fonctionnement du réacteur, voire même l'arrêt de l'unité. Aujourd'hui les tests utilisés dans l'industrie pétrolière se limitent à une mesure de la résistance mécanique des supports à partir d'essais normalisés et ne donnent pas d'indication sur les mécanismes d'endommagement ni les critères de rupture des supports. Ils ne permettent pas non plus d'obtenir des critères d'endommagement aptes à être utilisés pour la simulation numérique et la modélisation du comportement du matériau.

Dans ce contexte, une première thèse de doctorat a été réalisée par Déborah Staub [1] dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon et IFP Energies nouvelles (Solaize, Lyon), dans l'objectif d'étudier les mécanismes de rupture responsables de la ruine des supports de catalyseurs. Le comportement des supports a été étudié d'une part en flexion, à l'aide d'essais de flexion trois points, et d'autre part en compression par des essais de compression uniaxiale et des essais de micro-indentation sphérique à l'échelle de l'extrudé. Cette étude a montré que les supports présentent un comportement fragile en traction avec un amorçage de rupture sur un défaut critique de l'ordre de 50 µm. En compression, une transition fragile / quasi-plastique est observée sous l'effet du

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

confinement. Un critère de rupture granulaire de Drucker-Prager a été identifié à partir des essais d'indentation et de compression. De plus, il a été noté que la triaxialité des contraintes de compression sous un indenteur favorise la quasi-plasticité qui se traduit par un mécanisme d'endommagement. Cet endommagement s'exprime en particulier à travers un phénomène de densification des macropores qui a été mise en évidence sous indentation mais non quantifiée.

Ces travaux de thèse sont conduits dans le même cadre de collaboration entre le laboratoire MATEIS et IFP Energies nouvelles dans le but d'apporter un nouvel éclairage sur le comportement mécanique des supports de catalyseurs en alumine γ afin d'orienter la formulation des matériaux vers des meilleures performances catalytiques et mécaniques. Une nouvelle génération de supports de catalyseurs est étudiée avec des propriétés microstructurales différentes. Ces supports présentent une microstructure hétérogène composée de grains dispersés dans une matrice. Cette microstructure semble jouer un rôle prépondérant sur la tenue mécanique des supports de catalyseurs. Cette étude vise à caractériser les supports en alumine à deux échelles : l'échelle globale (le support) et l'échelle locale (les entités composant la microstructure). L'objectif est de mieux comprendre les relations entre la morphologie microstructurale des supports et leurs propriétés mécaniques. Elle a également pour objectif d'identifier les mécanismes de ruine qui se produisent aux échelles globale et locale sous chargement de compression. La caractérisation mécanique dans cette étude est fondée sur des essais d'indentation instrumentée analysés grâce à la simulation numérique par éléments finis. Les expériences ont été réalisées au laboratoire MATEIS, tandis que la modélisation numérique a été menée à IFPEN. Dans ces travaux de thèse, trois formulations d'alumine γ ont été élaborées au sein de l'IFPEN. Ces trois matériaux sont représentatifs de formulations récentes à très forte porosité (de l'ordre de 0.7mL/g, soit près de 70%) développées pour l'amélioration des performances du procédé d'hydrotraitement. Un même taux de porosité est visé pour les trois formulations afin de mettre en avant l'impact des architectures microstructurales sur les propriétés mécaniques.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres, en commençant par une étude bibliographique. Celle-ci présente tout d'abord le contexte industriel dans lequel sont fabriqués et utilisés les supports de catalyseurs. Ensuite les propriétés mécaniques des supports de catalyseurs sont présentées, ainsi que les différents essais qui sont utilisés pour leur caractérisation. L'essai d'indentation instrumentée est particulièrement détaillé, en se focalisant sur la méthode de nano-indentation, que nous avons mis en œuvre pour la caractérisation multi-échelle de nos matériaux. Les supports de catalyseurs appartenant à la famille des céramiques poreuses, différents mécanismes d'endommagement des céramiques sous chargement d'indentation sont discutés. Enfin, une dernière partie est plus particulièrement dédiée à l'identification des paramètres d'un critère de rupture par

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

méthode inverse en utilisant les essais expérimentaux d'indentation et la modélisation numérique de l'essai par Éléments Finis.

Le second chapitre décrit en détails la microstructure des matériaux de l'étude, ainsi que les différents moyens et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les caractériser. Une technique d'analyse d'images sur des clichés obtenus avec un Microscope Électronique à Balayage (MEB) est détaillée dans le but de déterminer les fractions de porosité locales dans les grains et la matrice. Pour la caractérisation mécanique à l'échelle globale, des essais de flexion trois points et de micro-indentation instrumentée sont décrits. Ensuite, nous détaillons le protocole adopté pour les essais de nano-indentation pour la caractérisation mécanique des supports de catalyseurs à l'échelle locale, avec une préparation très fine des supports afin de révéler les constituants de la microstructure et déterminer a priori ou a postériori la position de la nano-indentation. La dernière partie de ce chapitre s'attache à décrire la méthode inverse adoptée pour l'identification des critères de rupture via les essais d'indentation.

La suite du manuscrit rassemble les résultats obtenus pendant cette thèse, présentés en deux parties : une partie expérimentale et une partie numérique, chacune écrite sous forme d'article scientifique rédigé en anglais.

Le troisième chapitre présente essentiellement les résultats expérimentaux obtenus aux échelles globales et locales sur les trois formulations de catalyseurs, avec une même fraction de porosité. Cette partie a pour but la compréhension des relations entre la microstructure et le comportement mécanique, en cherchant en particulier à identifier les mécanismes de ruines mis en jeu en lors des essais d'indentation.

Dans le quatrième chapitre, les comportements mécaniques aux échelles globales et locales sont modélisés par des critères de rupture. Les paramètres des critères sont identifiés par une méthode inverse fondée sur les résultats des essais d'indentation et sur une analyse numérique par éléments finis de ces essais expérimentaux.

Une conclusion clôt le manuscrit en reprenant les principaux résultats et en proposant quelques perspectives visant à consolider ou approfondir la compréhension de ces résultats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1. Etat de l'art

Dans ce chapitre nous rappellerons tout d'abord le contexte industriel dans lequel sont fabriqués et utilisés les supports de catalyseurs. Ensuite, nous présenterons le comportement mécanique des supports de catalyseurs appartenant à la classe des céramiques poreuses hétérogènes sous différents types de sollicitations. Nous décrivons par la suite la méthodologie adoptée par la littérature pour caractériser ces types de matériaux par la technique d'indentation instrumentée à multi-échelle. Nous discuterons les différents mécanismes d'endommagement généralement observés en indentation ainsi que les critères de rupture qui permettent de décrire ces mécanismes. Enfin, la dernière partie de cette étude s'intéresse à l'identification paramétrique des critères de rupture par la méthode inverse

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table de matières

1. ETAT DE L'ART 11
1.1 CONTEXTE INDUSTRIEL 13
1.1.1 Raffinage 13
1.1.2 Procédé d'hydrotraitement 14
1.1.2.1 Catalyseurs d'hydrotraitement 15
1.1.2.2 Préparation des supports de catalyseurs 16
1.1.2.3 Microstructure cible 19
1.1.2.4 Propriétés mécaniques requises 19
1.2 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE CONVENTIONNELLE DES SUPPORTS DE CATALYSEURS 20
1.2.1 Essai d'écrasement grain à grain (EGG) ou Side Crushing Strength Test (SCS) 20
1.2.2 Essai d'écrasement en lit ou essai Shell (ESH) - Bulk Crushing Strength (BCS) Test 21
1.2.3 Essai de flexion 3 points 23
1.3 ESSAI D'INDENTATION INSTRUMENTÉE 25
1.3.1 La courbe d'indentation et son interprétation 26
1.3.2 Extraction des propriétés mécaniques de l'essai d'indentation et analyse de la courbe d'indentation 27
1.3.3 Indentation sphérique 28
1.3.4 Nano-indentation pyramidale des matériaux hétérogènes 31
1.3.5 Mécanismes d'endommagement des céramiques en indentation 33
1.4 IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE PAR PROBLÈME INVERSE 43
1.4.1 Identification paramétrique par éléments finis appliquée aux essais d'indentation 43
1.4.2 Critères de rupture 45
1.5 BILAN DE L'ÉTAT D'ART 51
Références 53

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.1 Contexte industriel

1.1.1 Raffinage

Le pétrole brut est un mélange hétérogène de plusieurs molécules d'hydrocarbures qui sont classifiés en grandes familles chimiques comme les paraffines, les aromatiques, les cycloparaffines ou les hétérocycles. Mais il contient également de nombreuses impuretés rédhibitoires pour son utilisation comme le soufre, l'azote et des métaux tels que le nickel, le vanadium, le mercure ou l'arsenic. Dans ce contexte, les procédés de raffinage consistent à transformer le pétrole brut en différents produits finis (carburants, combustibles, matières premières pour la pétrochimie, etc.) adaptés à l'évolution des marchés et des normes environnementales (Figure 1.1).

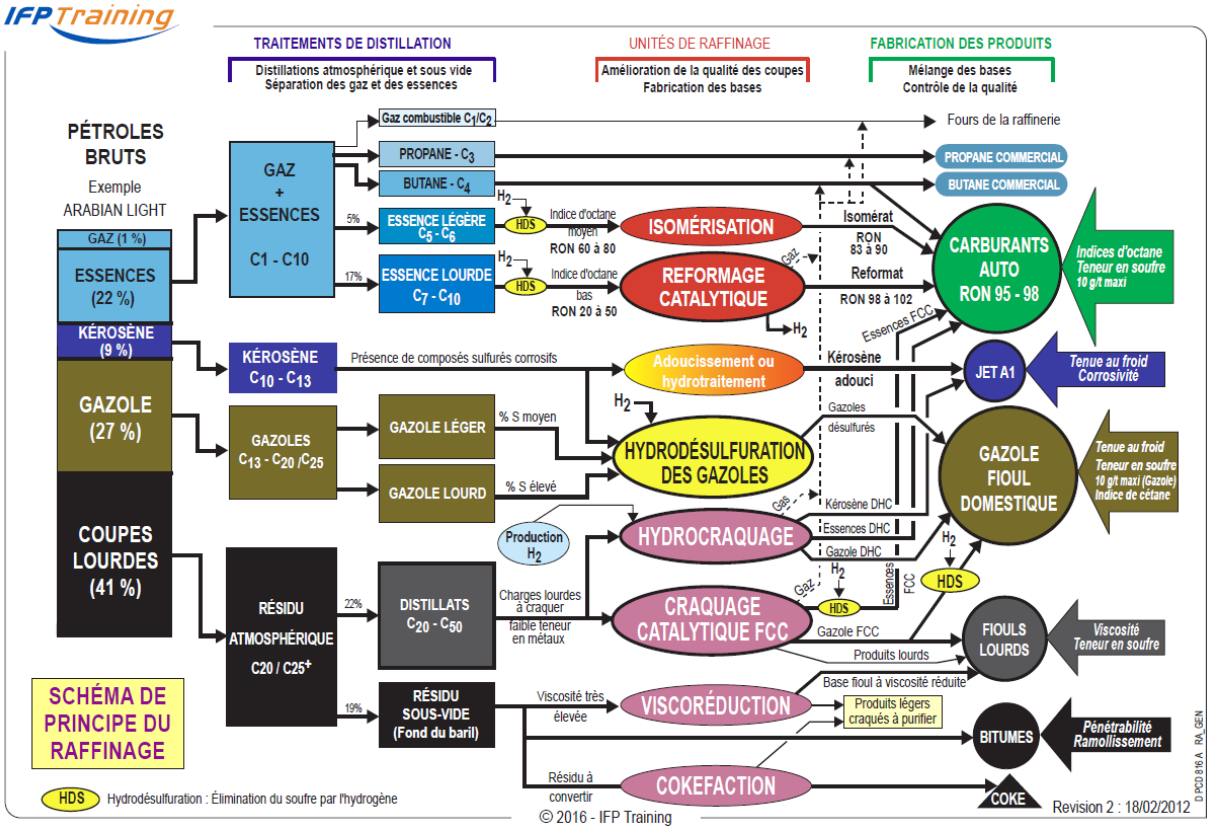


Figure 1.1: Procédés de conversion dans une raffinerie moderne (*Source : IFPEN*)

Aujourd'hui, le raffinage ne se limite plus à une simple séparation des différents hydrocarbures. Il permet également d'optimiser les produits finaux par le biais des procédés chimiques complexes.

Dans un contexte mondial marqué par une évolution profonde de la demande pétrolière d'ici à 2035 (croissance en carburants de 0,8 %/an) essentiellement des pays émergents qui sont en croissance économique et démographique d'une part, et en réponse aux objectifs généraux de réduction des GES et lutte contre les pollutions atmosphériques d'autre part,

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

les industries du raffinage et de la pétrochimie devront relever de nombreux défis. Parmi ceux-ci, la conversion et la purification des bruts lourds et des résidus.

1.1.2 Procédé d'hydrotraitement

Des traitements catalytiques sont mis en œuvre pour améliorer la qualité des résidus et les valoriser, notamment avec le procédé d'hydrotraitement. C'est une opération qui, sous pression d'hydrogène et grâce à d'un traitement catalytique, permet de purifier les fractions pétrolières. La purification consiste à réduire les teneurs en composés soufrés, azotés et oxygénés mais aussi des métaux (nickel, vanadium). Ces substances peuvent s'emprisonner dans des grosses molécules de type porphyrines (molécules à structure cyclique) constituant l'asphaltène et réduire l'action des catalyseurs. Le procédé d'hydrotraitement permet également de rendre les produits obtenus conformes aux spécifications en réduisant les impuretés générant des problèmes de pollution atmosphérique.

Généralement, dans le cas des procédés d'hydrotraitement, un système de réacteur à lit fixe est utilisé. Dans ce réacteur, le solide est mis en œuvre sous la forme d'un empilement de particules dont la taille reste inférieure à quelques millimètres. Le lit fixe est traversé par les phases fluides avec un écoulement dirigé vers le bas (**Figure 1.2**).

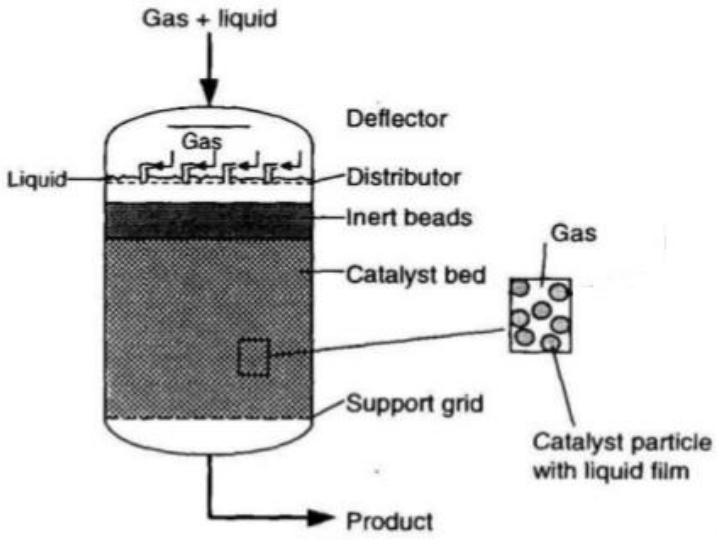


Figure 1.2: Schéma d'ensemble d'un réacteur catalytique à lit fixe où l'écoulement est descendant (https://www.slideshare.net/jeufier/oil-refinery-processes-presentation).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.1.2.1 Catalyseurs d'hydrotraitement

Un catalyseur est un composé capable d'accélérer une réaction chimique sans se retrouver dans les produits finaux. Les catalyseurs usuels d'hydrotraitement sont des catalyseurs hétérogènes composés d'une phase active dispersée dans la porosité d'un support solide. Cette phase active est constituée de sulfures de métaux de transition du groupe VIB de la classification périodique (Mo ou W). Des éléments du groupe VIIIB (Ni ou Co) sont ajoutés en faible quantité à la phase active favorisant l'activité catalytique. Généralement en hydrotraitement les supports de catalyseurs doivent fournir une grande surface spécifique pour permettre de déposer la phase active sous la forme la plus dispersée possible [2].

L'alumine, plus précisément l'alumine gamma (Al_2O_3-γ), est traditionnellement utilisée dans la préparation des supports de catalyseurs pour des raisons techniques et économiques. L'alumine gamma est caractérisée par sa surface spécifique élevée, sa porosité et sa texture permettant une bonne dispersion de la phase active et assurant la diffusion des réactifs et des produits entre le milieu réactionnel et les sites actifs (Figure 1.3)

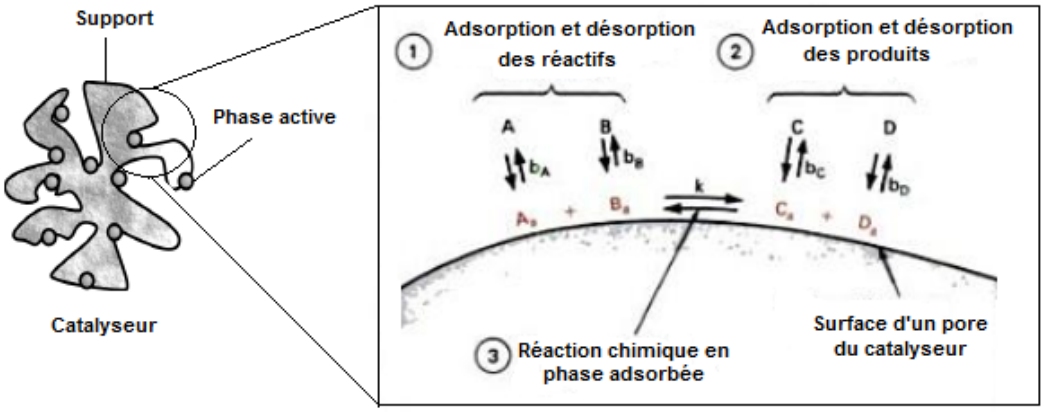


Figure 1.3: Schéma d'un catalyseur et de la réaction chimique dans les sites actifs [3]

Le volume et la taille des pores peuvent être optimisés en fonction des conditions de synthèse et de la mise en forme. Ces propriétés sont adaptées aux caractéristiques des coupes pétrolières à traiter [4].

En accord avec l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (*IUPAC*), les matériaux poreux peuvent être divisés en trois classes selon la taille de leurs pores [5] :

- Les micropores, de diamètre inférieur à 2 nm.
- Les mésopores, de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores, de diamètre supérieur à 50 nm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans le traitement des coupes légères, les supports d'alumine présentant une porosité prédominante dans le domaine des mésopores (2 à 50 nm, classification *IUPAC*) sont préférés afin d'assurer une meilleure dispersion de la phase active au sein des pores. Dans le cas des coupes lourdes, le support qui est à la fois mésoporeux (2 à 50 nm) et macroporeux (taille de pores supérieur à 50 nm) est plus adapté afin d'éviter l'obstruction des pores par des grosses molécules résultant en une perte rapide de l'activité catalytique.

Le support joue un rôle très important sur les performances du catalyseur. Le catalyseur doit être caractérisé par trois propriétés principales : l'activité (le catalyseur doit être capable d'accélérer les réactions désirées), la sélectivité (il accélère uniquement la réaction désirée) et la stabilité (le catalyseur doit avoir une durée de vie maximale).

1.1.2.2 Préparation des supports de catalyseurs

La préparation des supports en alumine suit une succession d'étapes détaillée dans la Figure 1.4. L'alumine gamma (γ-Al_2O_3) est généralement préparée par mise en forme, séchage puis, traitement thermique de la boehmite (γ-$AlOOH$).

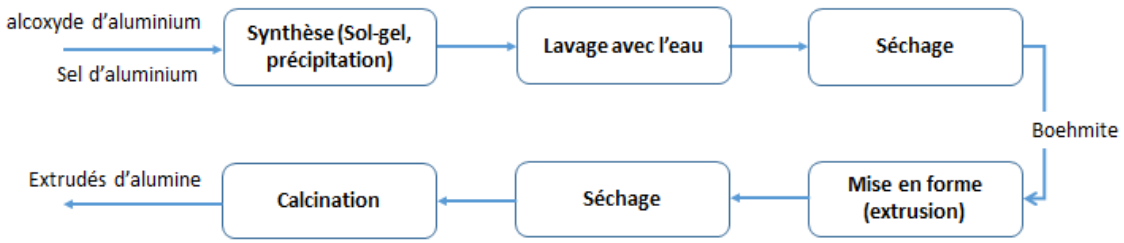


Figure 1.4: Différentes étapes de préparation des supports de catalyseurs

Synthèse de la boehmite

Pour synthétiser la boehmite (AlOOH), deux méthodes principales ont été explorées. La première dite « sol-gel » consiste en l'hydrolyse puis la condensation d'un alcoxyde d'aluminium. La formule générale d'un alcoxyde est $Al(OR)_3$ avec R un groupement alkyl contenant un nombre de carbone qui varient entre 1 et 24 [6]. La réaction bilan de cette synthèse est la suivante :

$$Al(OR)_3 + 2\,H_2O \rightarrow AlOOH + 3\,ROH \qquad \textbf{Equation 1. 1}$$

La deuxième méthode est par précipitation d'un sel métallique à l'aide d'un agent précipitant dans un milieu aqueux selon l'équation suivante :

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$Al(SO_4)_3 + 6\,NaOH \rightarrow 2AlOOH + 3\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$ **Equation 1. 2**

Les conditions de préparation notamment la température de synthèse conditionnent la morphologie, la taille et le type des cristaux obtenus. La boehmite est ensuite séchée afin d'éliminer le solvant par le biais d'une étuve ou un séchoir par atomisation pour former une poudre de boehmite.

La poudre de boehmite se présente sous forme d'agglomérats de l'ordre de quelques dizaines de microns ($\pm\,40\,\mu m$). Les agglomérats sont formés eux-mêmes par l'agencement d'agrégats nanométriques pour lesquels les plus petites unités sont les cristallites, appelées aussi unités élémentaires (Figure 1.5). Ces cristallites sont assemblées entre elles par des liaisons chimiques fortes [7].

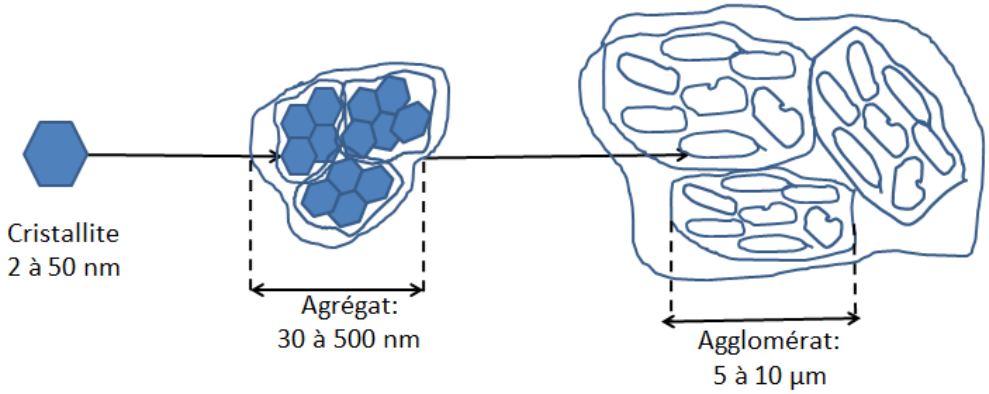


Figure 1.5: Différentes entités de la poudre de boehmite

Procédé de mise en forme par extrusion

L'**extrusion** est une technique de mise en forme par « voie plastique » dans laquelle une pâte est forcée à traverser une filière pour former un profilé continu appelé extrudé. L'extrusion est le procédé le plus utilisé pour la fabrication des supports de catalyseurs pour l'hydrotraitement.

La première étape est le **malaxage**, une étape qui consiste à disperser la poudre de la boehmite dans une phase aqueuse afin d'obtenir une pâte homogène adaptée à la mise en forme par extrusion. La dispersion ou aussi la peptisation (le procédé responsable de la formation d'une dispersion stable des particules) [8] est apportée par l'action mécanique réalisée par le cisaillement du malaxeur et par l'action chimique de l'agent peptisant ajouté. Cette action permet de briser les agglomérats pour former des agrégats nanométriques.

En effet, l'acide ajouté permet de créer des charges positives à la surface de la boehmite conduisant à l'apparition de forces électrostatiques répulsives. Cette répulsion agit comme une barrière de potentiel contre l'agglomération due aux forces de Van der Vaals (des forces électrostatiques attractives). Le degré de dispersion d'une boehmite dépend de la teneur en

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

acide introduit, une concentration en acide insuffisante engendre une dispersion partielle de la poudre en agrégats nanométriques. Cette dispersion partielle permet d'obtenir un support avec une porosité bimodale. Il s'agit de la macroporosité (>50 nm), générée par les agglomérats micrométriques non dispersés appelés par la suite « grains », et de la mésoporosité (2 à 50 nm) générées par l'agencement des agrégats nanométriques de cristallites formant ce qu'on appelle par la suite « matrice ». La diminution de la taille des agglomérats par augmentation de la teneur en acide est largement citée dans la littérature [9], [10].

Le degré de dispersion d'une boehmite dépend également des caractéristiques intrinsèques de la poudre. En effet, selon le type de la boehmite, les agglomérats peuvent être plus au moins résistants à la dispersion. Les caractéristiques de la pâte obtenue après le malaxage sont fortement dépendantes de la formulation et des conditions de malaxage [8], [11], [12]. Après le malaxage acide, une base est ajoutée afin de neutraliser la surface des particules de boehmite. Ces dernières se réorganisent et floculent, donnant la cohésion au matériau.

L'étape suivante est l'étape de l'extrusion qui permet d'obtenir des extrudés avec des géométries spécifiques au type de procédé. Dans le cas du réacteur à lit fixe, les supports de catalyseurs sont extrudés sous forme cylindrique ou multilobée avec un diamètre qui varie entre 0,7 et 5 mm et une longueur entre 3 et 6 mm.

Les dernières étapes sont deux étapes de traitement thermique des pièces. Le **séchage** permet d'évaporer le liquide utilisé lors du malaxage. Les conditions de séchage comme la température, l'humidité relative, le débit de gaz et le temps sont contrôlées afin d'éviter les défauts de types fissures dans le matériau [13]. Après le séchage, les pièces seront **calcinées** afin de transformer la boehmite en alumine γ et de consolider la tenue mécanique [13].

L'alumine (Al_2O_3), en plus de sa phase la plus stable (α-Al_2O_3), de structure corindon, compte de nombreux polymorphes ou nommées aussi des alumines de transition en raison de leur apparition avant l'alumine α pendant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium. Chacune des alumines de transition est observée dans une certaine plage de température (Figure 1.6). La boehmite est alors transformée en (γ-Al_2O_3) sous des températures modérées entre 500°C et 800°C.

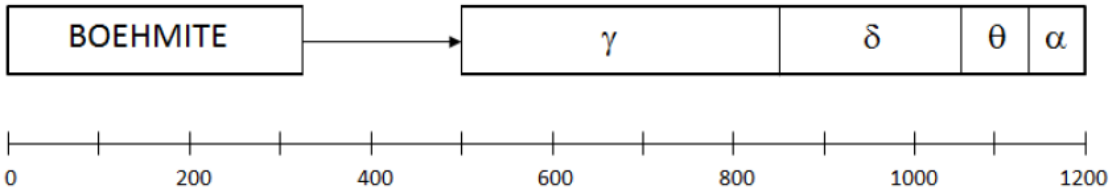


Figure 1.6: Schéma de la séquence de déhydratation de la boehmite te de l'alumine formée en fonction de la température en Celsius (Poisson et al., 1987)

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans la boehmite, les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique et les atomes d'oxygène forment un sous-réseau cubique à faces centrées. La cellule élémentaire présente des feuillets Al-O-Al dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes [7], [14]. La réaction de la transformation de la boehmite en (γ-Al_2O_3) est la suivante :

$$2[\gamma AlO(OH)] \rightarrow \gamma Al_2O_3 + 2H_2O$$ **Equation 1. 3**

1.1.2.3 Microstructure cible

L'élaboration des supports de catalyseurs en alumine est donc une succession d'étapes élémentaires de la synthèse à sa mise en forme avant sa transformation en alumine γ après calcination. Chaque étape constitue un paramètre de contrôle des propriétés texturales. La porosité est contrôlée par les empilements des agrégats ou agglomérats de cristallites composant la boehmite. Une modification dans les paramètres de synthèse et de mise en forme engendre la modification de la texture (volume poreux, diamètre poreux, surface spécifique). Traditionnellement, les supports de catalyseurs d'hydrotraitement présentent une large surface spécifique de 200-250 m²/g et un volume poreux important de l'ordre de 0,5-0,8 ml/g (50-80%) [15]. Cette porosité est nécessaire pour permettre aux réactifs d'accéder aux sites actifs et assurer la diffusion des produits.

La taille des pores doit donc être adaptée à la taille des molécules qui constituent les réactifs et les produits. C'est pour cela les propriétés texturales sont différentes en fonction des coupes pétrolières [7]. Les propriétés des supports de catalyseurs du procédé d'hydrotraitement des résidus doivent être adaptées pour pouvoir éliminer les métaux (hydrodémétallation, HDM) en premier lieu, et transformer le soufre (hydrodésulfuration, HDS) en deuxième lieu. La microstructure des supports de l'HDM doit être caractérisée par une porosité bimodale. Des larges pores (>250 nm) permettent la bonne diffusion des molécules métaux et des petites pores ($\cong$ 10 nm) pour donner une grande surface spécifique et assurer une bonne activité catalytique. Pour l'HDS, la porosité des supports est monomodale avec une taille de pore de l'ordre de 10 nm pour garantir une importante activité catalytique. Dans cette étape, la diffusion des petites molécules de souffre n'est pas limitée par la taille des pores [7], [16].

1.1.2.4 Propriétés mécaniques requises

Comme mentionné précédemment, un catalyseur efficace est un catalyseur présentant des bonnes propriétés catalytiques assurant l'obtention des produits optimaux. Mais une résistance mécanique suffisante est également primordiale. Le support doit être résistant aux sollicitations thermiques, chimiques et mécaniques. En effet, au sein du réacteur d'hydrotraitement, les catalyseurs doivent résister à différentes sollicitations mécaniques [17], [18]. Par exemple, durant le transport et au remplissage du réacteur, les catalyseurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

sont soumis à des sollicitations dues aux chocs. En service les catalyseurs subissent un chargement statique dû au poids propre du lit, aux hautes pressions et aux chargements cycliques dus à la conduite du procédé de raffinage. Ces sollicitations peuvent provoquer la dégradation des supports et la formation de particules fines. Ces particules engendrent l'obstruction de la canalisation, d'où une mauvaise distribution du fluide et donc une diminution des performances du réacteur. Il est alors nécessaire d'arrêter l'unité pour renouveler le catalyseur. Pour faire face à ces problèmes, la résistance mécanique des catalyseurs doit être évaluée pour assurer une durée de vie maximale du réacteur. Le remplacement des catalyseurs nécessite l'arrêt du réacteur et donc la baisse de la production et de l'économie de l'industrie pétrolière [19]. La durée de vie des catalyseurs dans le réacteur à lit fixe est entre 12 et 60 ans [17]. Bien que la résistance mécanique soit essentielle, les recherches sont principalement axées sur l'optimisation des propriétés catalytiques. Le comportement mécanique fait rarement l'objet de développements et recherches spécifiques. Dans le paragraphe suivant, nous détaillons les propriétés mécaniques des supports et les méthodes de caractérisation mécanique qui ont été adoptées pour caractériser ces matériaux.

1.2 Caractérisation mécanique conventionnelle des supports de catalyseurs

Nous présentons les essais mécaniques normalisés utilisés par l'industrie pétrolière pour estimer la résistance mécanique des supports de catalyseurs. La résistance mécanique doit respecter des critères génériques définis par les industriels par retour d'expérience. On décrit par la suite les deux essais les plus répandus.

1.2.1 Essai d'écrasement grain à grain (EGG) ou Side Crushing Strength Test (SCS)

L'essai le plus répandu pour caractériser la résistance mécanique en traction des supports est l'essai d'écrasement grain à grain (EGG) ou encore l'essai «brésilien» (ASTM D4179 - 11(2017)). Cet essai très utilisé en industrie a pour but la caractérisation de la résistance mécanique en traction des supports [20]. Il consiste à appliquer une compression diamétrale de l'échantillon entre deux plateaux (Figure 1.7) et mesurer l'effort maximal en traction transversal, appelé résistance à l'écrasement. Ce test est appelé aussi « essai de traction indirect » parce que la contrainte de traction est mesurée à partir d'un chargement de compression. Cette contrainte est donnée par l'Equation 1. 4 [21] en supposant que l'échantillon est parfaitement cylindrique et que le contact est un contact élastique de Hertz.

$$\sigma_{max} = \frac{2F}{\pi\, dl}$$ **Equation 1. 4**

avec F la force maximale avant la rupture, d le diamètre et l la longueur de l'échantillon.

Plusieurs études ont été réalisées sur la résistance mécanique des supports de catalyseurs de différentes formes [18], [22], [23]. Ces études ont montré une forte dispersion des

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

résultats du fait du comportement fragile en traction de ces matériaux. Aussi, il a été conclu que les essais EGG sont adaptés pour la mesure de la résistance des sphères et des échantillons cylindriques très courts (l/D < 0,6) mais pas pour des extrudés cylindriques longs du fait de leurs irrégularités géométriques. Le critère qui est usuellement admis est une résistance linéique minimale F/l de 10 N/mm (en moyenne pour un lot de supports).

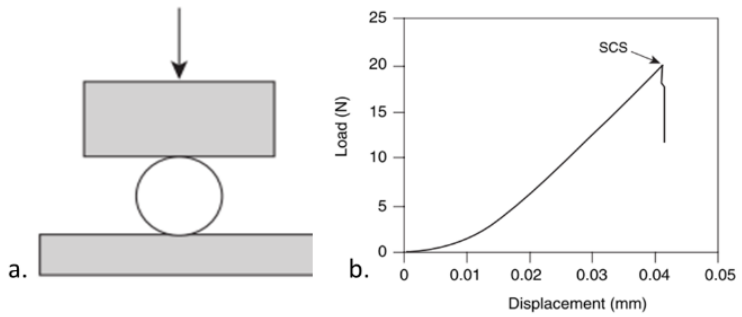


Figure 1.7: Représentation schématique d'un essai « EGG » (a) et courbe typique de force-déplacement enregistrée lors d'un essai (b). La valeur de force maximale permet d'accéder à la valeur de SCS (Side Crushing Strength) [24]

Le test EGG est très sensible aux défauts géométriques produits en général pendant l'extrusion (forme de l'extrudé, craquelure, surface non lisse…). Ces défauts peuvent influencer le mode de rupture des supports en induisant des contacts ponctuels entre les plateaux et l'échantillon. Danse ce cas, les supports se rompent à des faibles charges à une configuration de flexion et non pas d'écrasement supposée par l'essai EGG [25].

1.2.2 Essai d'écrasement en lit ou essai Shell (ESH) - Bulk Crushing Strength (BCS) Test

Un test d'écrasement en lit ou « écrasement Shell » est un essai plus représentatif des contraintes subies par un lit de solides dans un réacteur. Cet essai consiste à placer des supports de catalyseurs dans une cuve cylindrique et appliquer un chargement en compression quasi-statique à l'aide d'un piston avec une force définie (Figure 1.8). Après la décharge, le matériau est extrait pour réaliser une analyse granulométrique qui permet de déterminer la masse de particules fines formées (< 500µm). La résistance à l'écrasement en lit est définie comme la pression à laquelle les particules de taille inférieure à 500 µm atteignent 0.5% de la masse de l'échantillon [24], [26], [27]. Les résultats de l'ESH sont souvent présentés en traçant le pourcentage des fines en fonction de la pression appliquée au lit [28], [29].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

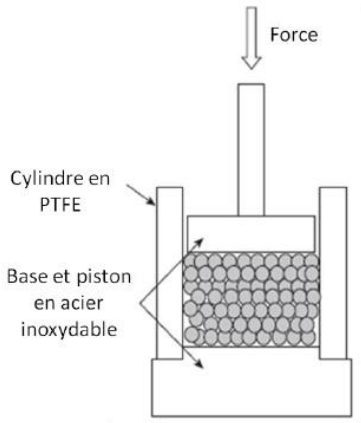


Figure 1.8: Représentation schématique de l'essai écrasement Shell [24]

L'essai ESH est plus représentatif des sollicitations réelles dans le réacteur que l'essai EGG mais il ne permet pas de déterminer les propriétés mécaniques intrinsèques des extrudés et d'identifier leurs mécanismes d'endommagement. Actuellement, l'essai EGG est le seul essai permettant de déterminer une propriété mécanique des supports de catalyseurs, leur résistance en traction.

Cependant, ces essais mécaniques actuellement utilisés en industrie ne sont pas adaptés à toutes les formes des supports de catalyseurs et la présence d'irrégularités dues au processus de séchage et de calcination induit une large dispersion des résultats et complique l'interprétation des essais.

Dans ses travaux de thèse, D.Staub 2014 [1] a réalisé des essais de compression œdométrique *ex situ* et *in situ* au tomographe sur les supports de catalyseurs. Ces essais ont permis de donner un nouvel éclairage sur les mécanismes de ruines intervenant au sein d'un empilement d'extrudés soumis à une charge de compression. Cette étude montre que les fines sont générées par la rupture des extrudés en flexion, la rupture des arêtes vives et la fragmentation de portions d'extrudés (Figure 1.9). Ces ruptures sont engendrées par le frottement au contact lors du remplissage et/ou le frottement et l'écrasement au contact au sein du même empilement soumis à des sollicitations mécaniques. Ces observations illustrent la pertinence de la caractérisation des supports avec des essais de flexion 3 points et d'indentation sphérique sur des supports individuels.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

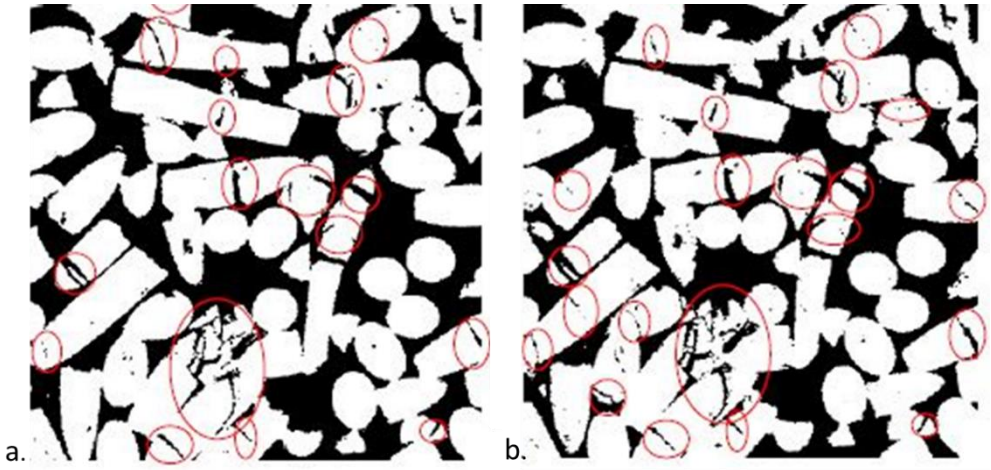


Figure 1.9: Observation, en tomographie in situ, d'un empilement d'extrudés sous une charge de a) 800 N et b) 950 N. Les fissures formées au cours du chargement sont entourées en rouge [1]

1.2.3 Essai de flexion 3 points

Il a été montré que les supports de catalyseurs présentent un comportement à rupture fragile lorsqu'ils sont sollicités en traction [22], [25], [30]. Cette fragilité a été détectée par la rupture brusque de ces matériaux soumis à un chargement critique. Ce comportement fragile se traduit par des déformations très faibles avant la rupture sans déformation plastique.

La rupture fragile des supports de catalyseurs a été étudiée en flexion trois points [25], [31], [32] (Figure 1.10).

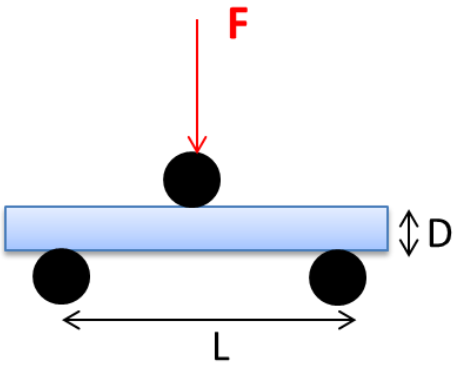


Figure 1.10: Essai de flexion 3 points sur un barreau cylindrique

Pour un barreau cylindrique, la contrainte à la ruptureσ_{max} et le module de Young E sont calculés respectivement à partir des Equation 1. 5 et Equation 1. 6:

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\sigma_{max} = \frac{8FL}{\pi\, D^3}$$ **Equation 1. 5**

$$E = \frac{4L^3}{3\,\pi\, D^4}\frac{dF}{du_e}$$ **Equation 1. 6**

avec : *F* force à la rupture, *L* longueur entre appuis inférieurs, *D* diamètre de l'échantillon et u_e la flèche de l'échantillon.

Il a été montré que ce type d'essai est plus adapté pour la mesure de la contrainte à la rupture et le module de Young que le test EGG car les irrégularités géométriques (échantillons non-rectilignes ou avec une forte rugosité de surface) ont peu d'influence sur les résultats. La rupture fragile se produit toujours sous le point d'appui central, où la contrainte est directement pilotée par l'effort et la distance entre appuis.

Une analyse plus approfondie [25] a montré que la résistance en traction des supports, mesurée en EGG, est plus faible que celle mesurée en flexion. Sous la compression diamétrale, les défauts présents au milieu de l'échantillon (notamment des fissures axiales générées lors de l'extrusion) provoquent une réduction de la charge limite de compression admissible par les supports. Cette différence est également expliquée par l'effet du volume sollicité en traction [33]. Une étude numérique des deux essais a par ailleurs montré que lors d'un essai d'écrasement, le volume effectif est environ 4 fois le volume testé en essai de flexion.

Deux types d'extrudés ont été étudiés par Staub *et al.* [25] en flexion trois points ; le premier type de matériau présente une porosité monomodale avec une taille de mésopores de l'ordre de 10 nm et volume poreux de 66 %. Le second type de matériau est composé d'une porosité bimodale avec une taille de mésopores de l'ordre de 10 nm et une taille de macropores qui peut atteindre 20 µm et un volume poreux de l'ordre de 72%. Les deux matériaux présentent un comportement fragile en traction avec amorçage de la rupture au niveau d'un défaut critique. La propagation de la rupture est différente pour les deux matériaux. Elle est intra-granulaire pour le matériau monomodal indiquant une bonne cohésion entre les grains et la matrice et inter-granulaire pour le matériau bimodal indiquant une faible interface entre les agglomérats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 1.1: Valeurs moyennes et écart type de la résistance en traction et ténacité des matériaux monomodaux et bimodaux obtenus respectivement par des essais de flexion 3 points sur des échantillons non-entaillés et entaillés [1]

Matériaux	Résistance en traction σ_{max} (MPa)	Ténacité K_{IC} (MPa$\sqrt{m}$)
Monomodaux	17,1$\pm$2,6	0,18 $\pm$ 0,03
Bimodaux	8,1$\pm$1,1	0,09$\pm$ 0,01

La résistance en traction ainsi que le facteur critique d'intensité des contraintes de ces matériaux sont présentés dans le Table 1.1. La résistance et la ténacité du matériau à porosité bimodale sont deux fois plus faibles que celles du matériau à porosité monomodale, ceci étant expliqué par une fissuration inter-agglomérats témoignant des interfaces faibles entre agglomérats. On en déduit que la porosité et la microstructure des supports de catalyseurs joue un rôle important sur la résistance mécanique de ces matériaux et sa capacité à résister à la propagation des fissures.

Comme les extrudés sont entassés en lit dans le réacteur, les essais de flexion 3 points seuls ne permettent pas de caractériser le comportement mécanique des supports. Ces derniers sont soumis à des sollicitations de compression peu étudiées par l'industrie. Pour se rapprocher de ces sollicitations subies par les supports de catalyseurs en service, des essais d'indentations ont été réalisés sur les supports afin de déterminer leur comportement mécanique sous confinement. Comme dans cette étude nous intéressons principalement au comportement mécanique des supports de catalyseurs en indentation à l'échelle locale et globale, la section suivante sera consacrée à la technique d'indentation à l'échelle globale et locale ainsi que les mécanismes d'endommagement qui en résultent.

1.3 Essai d'indentation instrumentée

L'indentation instrumentée est une technique largement utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux à différentes échelles [34]–[36]. Plusieurs géométries d'indenteurs sont utilisées pour la caractérisation des matériaux, les plus classiques sont de type sphérique, conique, ou pyramidale (Vickers et Berkovich). Les champs de contraintes sous la surface du contact varient selon la forme de l'indenteur. Ce dernier doit avoir une rigidité très importante pour limiter sa déformation pendant l'essai d'indentation. Il est dans la majorité des cas en diamant ou en saphir. Leurs constantes élastiques sont détaillées dans le Table 1.2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 1.2: Propriétés élastiques des matériaux les plus utilisés pour les indenteurs

Matériau	Module de Young [GPa]	Coefficient de Poisson
Diamant	1141	0 ,07
Saphir	440	0,30

1.3.1 La courbe d'indentation et son interprétation

La courbe d'indentation présente la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration (Figure 1.11.a). On impose un déplacement croissant (ou une charge croissante) jusqu'à un déplacement h_{max} (ou une charge P_{max}). Pendant le chargement le comportement est endommageable. Ensuite, on retire l'indenteur et la loi de comportement est considéré comme purement élastique. Il reste une empreinte résiduelle de profondeur h_r (Figure 1.11.b). La courbe de décharge présente une pente initiale $^{dP}/_{dh}$appelée également raideur de contact S.

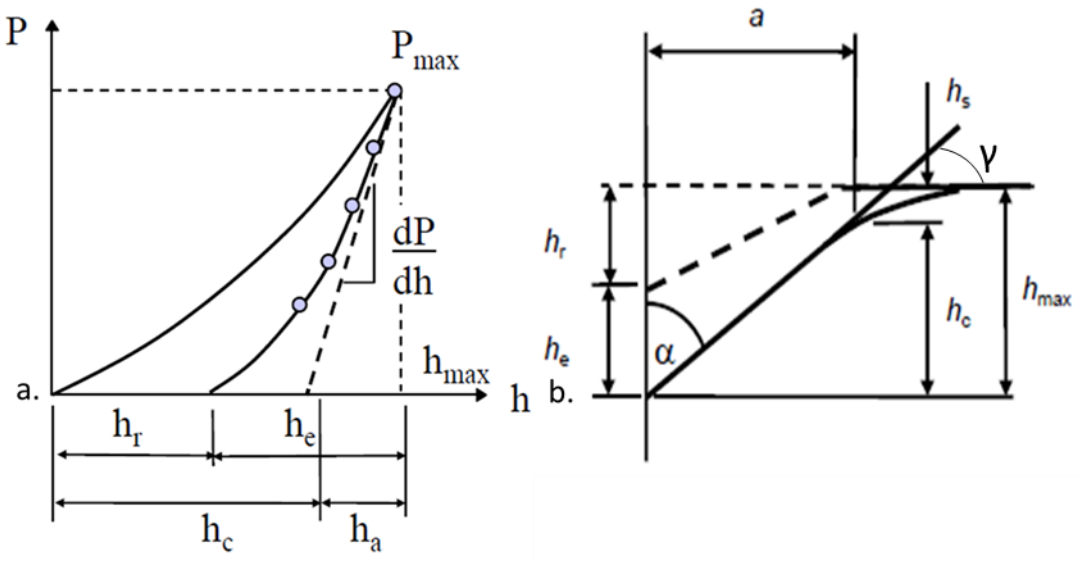


Figure 1.11 : a) Courbe type de charge-déplacement d'un essai d'indentation instrumentée, b) Représentation géométrique de l'indentation à charge maximale d'un indenteur pyramidal (P_{max} : force maximale, h_{max} : profondeur maximale h_r : profondeur résiduelle, h_c : profondeur de contact, h_e: profondeur élastique, h_a : retour élastique) [37]

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3.2 Extraction des propriétés mécaniques de l'essai d'indentation et analyse de la courbe d'indentation

Les deux propriétés mécaniques fréquemment mesurées en utilisant la technique de l'indentation instrumentée sont le module d'élasticité *E* et la dureté *H* du matériau. Ces deux mesures sont généralement extraites d'un seul cycle de charge et décharge (Figure 1.11.a). D'autres informations peuvent être également déterminées tels que la limite d'élasticité, la déformation plastique, et aussi le travail d'indentation élastique et plastique. Le module d'élasticité et la dureté pourront être calculés de manière dynamique avec la méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement). Celle-ci consiste à superposer au signal de force une petite oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée. Cette méthode permet d'obtenir ces propriétés en continu en fonction de la pénétration de l'indenteur [38].

- **Dureté**

De manière générale, la dureté d'un matériau, notée *H*, correspond au rapport entre la charge d'indentation P_{max} et une aire représentative de l'empreinte *A* après retrait de l'indenteur. Comme définie par Meyer [39] et reprise par Oliver et Pharr [40], la dureté peut être exprimée en fonction de l'aire projetée dans le plan de la surface du matériau notée A_c (Equation 1.7). L'utilisation de l'aire projetée est couramment faite en indentation instrumentée.

$$H = \frac{P}{A_c} \qquad \textbf{Equation 1.7}$$

Le calcul de l'aire projetée A_c peut être exprimée en fonction de la profondeur de contact, notée h_c (Figure 1.11.b) et des paramètres géométriques de la pointe [40], [41].

- **Module d'Young *E***

En supposant que la pression de contact est constante au début de décharge, le module d'élasticité réduit E_r peut s'écrire en fonction de la pente de décharge *S* et l'aire projetée A_c comme suit [42]:

$$E_r = \frac{S}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \qquad \textbf{Equation 1. 8}$$

En supposant une déformation œdométrique dans le matériau et dans la pointe, le module d'élasticité réduit peut s'écrire en fonction des propriétés élastiques de ces derniers :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \qquad \textbf{Equation 1.9}$$

où *E*, *E'*, *ν*, *ν'*, sont respectivement les modules de Young et les coefficients de Poisson du matériau et de la pointe.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Le calcul de ces deux propriétés nécessite la détermination de l'aire de contact A_c, qui elle-même dépend de la profondeur de contact h_c et la géométrie de l'indenteur. Pour s'affranchir de l'observation des empreintes résiduelles, des méthodes ont été développées pour déterminer la profondeur de contact directement à partir de la courbe force et déplacement. La méthode la plus employée est celle d'Oliver et Pharr qui s'appuie sur l'expression analytique de courbe de décharge en fonction de la profondeur :

$$P = C_e(h - h_r)^m \qquad \textbf{Equation 1. 10}$$

avec *P* la charge appliquée, *h* la profondeur enregistrée en continu lors de l'essai, h_r la profondeur résiduelle, C_e et m des constantes.

Comme montre la Figure 1.11, la profondeur de contact h_c est déterminée à partir de la pente initiale de la courbe de décharge :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \qquad \textbf{Equation 1. 11}$$

avec ε une constante liée à la géométrie de l'indenteur, qui vaut 0,72 pour un indenteur conique et 0,75 pour un indenteur sphérique. La constante ε permet de prendre en compte l'entrainement élastique (*sink-in*) autour de l'empreinte. Cette relation n'est pas valide si un phénomène de bourrelet (*pile-up*) est observé autour de l'indent (Figure 1.12). Les expressions nécessaires pour calculer l'aire projetée A_c de certains indenteurs sont également indiquées dans l'*annexe D*.

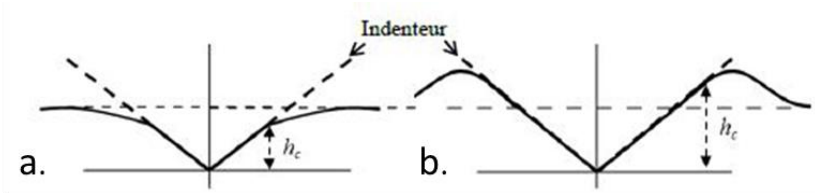


Figure 1.12: Représentation schématique des deux phénomènes a) Sink-in et b) Pile-up

1.3.3 Indentation sphérique

L'indentation sphérique présente certaines particularités par rapport aux indenteurs coniques et pyramidaux. Contrairement aux indenteurs pointus qui produisent une réponse élasto-plastique dès le début de l'indentation, les indenteurs sphériques permettent d'abord une réponse élastique, puis élasto-plastique. Il est donc possible d'observer la transition élasto-plastique qui ne peut pas être détectée par des indenteurs pointus. Le régime élastique peut être décrit par les équations de Hertz qui relient la force à la profondeur de pénétration en fonction du rayon de l'indenteur sphérique [41], [43], [44] :

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$P = \frac{3}{4} E_r \sqrt{R} h_e^{3/2}$$ **Equation 1. 12**

Avec P la force exercée par l'indenteur, E_r le module réduit, R le rayon de l'indenteur et h_e la profondeur élastique de pénétration (Equation 1. 12).

D'après Sneddon [42], la profondeur élastique h_e d'un contact d'une sphère sur une surface plane s'écrit comme suit:

$$h_e = 2\, h_c = \frac{a^2}{R}$$ **Equation 1. 13**

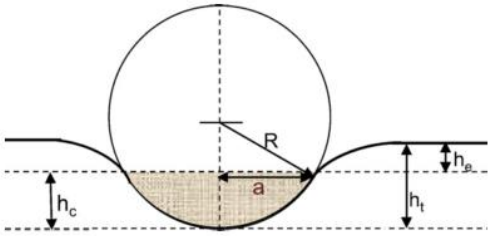


Figure 1.13 : Représentation schématique d'un essai d'indentation sphérique [45]

En combinant Equation 1. 12 et Equation 1. 13 nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{P}{\pi a^2} = \frac{4}{3\pi} E_r \left(\frac{a}{R}\right)$$ **Equation 1. 14**

La partie gauche de l'Equation 1. 14 est la pression moyenne de contact, appelée la dureté Meyer et représente une contrainte moyenne d'indentation. Le rapport a/R est analogue à une déformation d'indentation [44]. L'indentation sphérique permet donc d'obtenir des courbes de pression moyenne en fonction de la déformation d'indentation, souvent appelées courbes contraintes-déformations de contact. Ces courbes présentent une partie linéaire qui correspond au domaine élastique et une partie non linéaire qui correspond au domaine non élastique (élasto-plasticité et/ou endommagement). On peut donc également obtenir la limite d'élasticité, où la courbe s'écarte de la linéarité et du domaine de Hertz (Figure 1.14).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

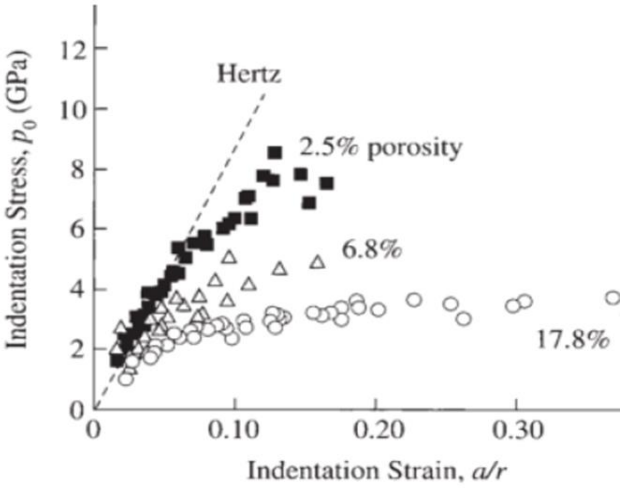


Figure 1.14 : Courbes contraintes-déformation d'indentation obtenues sur des alumines frittées en phase liquide à différents taux de porosité. La transition élastique/élasto-plastique du comportement de l'alumine avec 2.5 % de porosité est marquée par la déviation de la courbe du segment de la réponse élastique de Hertz en pointillé [35].

Dans le régime élastique, la profondeur élastique h_e peut être exprimée en fonction de la force excercée *P* et la raideur de contact *S*. D'après l'approche d'Oliver et Pharr, on calcule la pente initiale de la courbe de décharge en dérivant par rapport à h l'Equation 1. 14 comme suit :

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E_r\sqrt{R}h_e^{1/2}$$ **Equation 1. 15**

En remplaçant l'Equation 1. 14 dans l'Equation 1. 15, nous obtenons l'expression de la profondeur élastique h_e suivante :

$$h_e = \frac{3}{2}\frac{P}{S}$$ **Equation 1. 16**

Dans le régime élasto-plastique, nous pouvons appliquer la méthode d'Oliver et Pharr [40] et calculer la profondeur de contact h_c selon l'Equation 1. 17. En connaissant h_c, on peut calculer *a* selon l'Equation 1. 18**.**

$$h_c = h_{max} - \frac{3}{4}\frac{P}{S}$$ **Equation 1. 17**

$$a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2}$$ **Equation 1. 18**

De tels essais ont été réalisés par Staub *et al.* [34] sur des supports de catalyseurs en utilisant deux pointes sphériques de 600 et 2000 μm de diamètre. Ces sphères de grand diamètre permettent de tester un grand volume de l'échantillon et de s'affranchir de

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

l'hétérogénéité du matériau, en accédant ainsi au comportement mécanique moyen des supports. Les modules d'Young des supports utilisés sont de 6,7 GPa pour un support monomodal de 66,5 % de porosité totale et un diamètre de pore de l'ordre de 8,4 nm et de 2,8 GPa pour un support bimodal de 72,5 % de porosité totale et un diamètre de pore moyen variant entre 6,4 et 675 nm.

Par contre, pour des faibles profondeurs de pénétrations, les indenteurs sphériques ont une forte sensibilité à la rugosité, d'où une difficulté plus importante pour identifier le point de contact initial. Ces pointes sont donc moins adaptées à la nano-indentation pour accéder aux propriétés mécaniques locales des matériaux.

1.3.4 Nano-indentation pyramidale des matériaux hétérogènes

Au cours des dernières décennies, la nano-indentation instrumentée a fait l'objet de nombreuses études en se limitant soit aux matériaux homogènes soit aux matériaux revêtus d'une couche mince d'épaisseur connue [46]. Récemment, des techniques développées ont étendu l'application de la nano-indentation aux matériaux composites hétérogènes [47]–[54], ce qui a permis d'accéder aux propriétés mécaniques locales des matériaux pour des volumes micrométriques ou submicrométriques. La technique de la nano-indentation est particulièrement adaptée à la caractérisation des propriétés mécaniques des petits échantillons tels que les extrudés étudiés.

Une méthode fondée sur une analyse statistique a été utilisée par plusieurs chercheurs [55]–[59] pour déterminer les propriétés mécaniques locales des matériaux très hétérogènes où choisir une phase à indenter avec une répétabilité suffisante des résultats est impossible. Elle consiste à réaliser une grille de nano-indentation sur la surface du matériau à étudier et déterminer une cartographie des propriétés élastiques du matériau (Figure 1.15). Ces chercheurs estiment que si la taille de la grille et la profondeur d'indentation sont proprement choisies, chaque indentation pourrait être traitée comme un évènement statistique indépendant. Par la suite des techniques statistiques peuvent être appliquées sur les résultats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

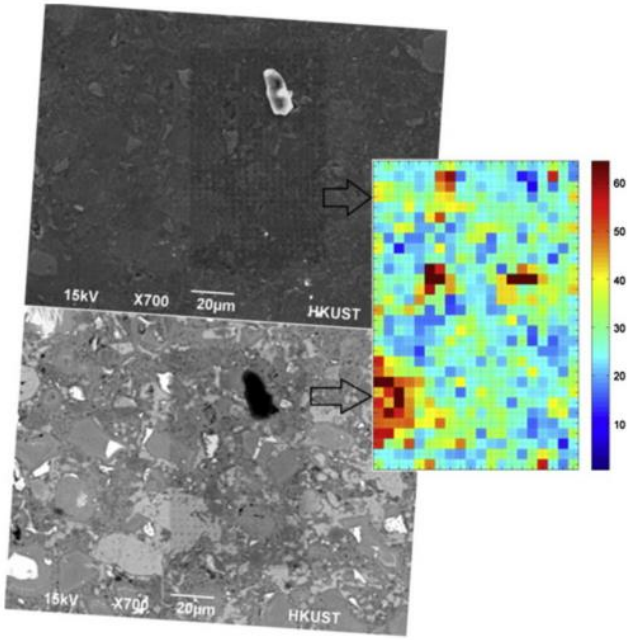


Figure 1.15: Observations MEB en électrons secondaires (image en haut) et en électrons rétrodiffusés (image en bas) de la grille des empreintes réalisées sur la pâte du ciment et la cartographie de ses propriétés élastiques [60].

Dans le cas où le matériau est constitué de deux phases différentes, une méthode classique de nano-indentation peut être employée. Cette méthode consiste à viser avec un indenteur pointu type Berkovich la zone à étudier. Cette approche a été adoptée par Donnelly *et al.* [61] pour l'étude de l'indentation des tissus osseux, et par Bala *et al.* [62] pour comprendre la relation entre les composants organiques et minéraux de l'os cortical humain et ses propriétés mécaniques.

La profondeur maximale d'indentation réalisée doit tenir compte de la microstructure de la phase à indenter. Si la phase est hétérogène, il faut appliquer la condition de la séparation d'échelle. La profondeur h_{max} doit être très supérieure à la taille de la plus petite inclusion *d* dans le volume élémentaire représentatif ($d \ll h_{max}$) et suffisamment petit devant la taille caractéristique de la phase à indenter D ($D \gg h_{max}$) [48].

Par ailleurs, la profondeur maximale de pénétration lors de l'essai doit être largement inférieure à la taille de la phase à caractériser *D* afin de négliger les effets d'interactions entre les phases [49], [63]. Pour un indenteur de type Berkovich, cela revient à respecter la condition [55] :

$$3\, h_{max} \ll D \qquad \textbf{Equation 1. 19}$$

Généralement, des faibles profondeurs d'indentation où $h_{max} < {}^{D}/_{10}$ [64] donnent accès aux propriétés mécaniques des phases individuelles. En revanche, des profondeurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

d'indentations importantes où $h_{max} > 6D$ donnent accès au comportement moyen du matériau. Pour un matériau composé de deux phases de différentes propriétés mécaniques, un seul essai d'indentation, avec une profondeur de pénétration faible devant la taille de la phase à indenter, permet de caractériser soit la phase 1 soit la phase 2. Si, de plus, plusieurs indentations, sous forme de grille, espacées par une distance l plus large que la taille de l'empreinte de la pointe sont réalisées, la probabilité de rencontrer l'une ou l'autre phase est égale à la fraction de surface occupée par les deux phases sur la surface d'indentation [65].

La rugosité fait partie des facteurs influençant les résultats d'indentation, car même après une préparation très fine de la surface, des faibles variations de la surface par rapport au plan moyen persistent. Après une étude sur la caractérisation des os, Donnelly *et al.* [61] ont montré que la profondeur maximale d'indentation doit être 3 fois supérieure à la rugosité quadratique R_q ce qui donne le critère suivant :

$$3\,R_q \ll h_{max}$$ **Equation 1. 20**

La rugosité quadratique R_q est définie comme l'écart moyen quadratique par rapport à la ligne moyenne comme écrit dans l'équation suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} z_{ij}}$$ **Equation 1. 21**

où z_{ij} est l'écart du point ij par rapport à la ligne moyenne et N^2 le nombre de pixels.

Des travaux ont été réalisés par Miller*et al.* [66] sur la pâte de ciment pour étudier l'effet de la rugosité sur les essais de nano-indentation. Cette étude montre que la rugosité quadratique doit être inférieure à un cinquième de la profondeur maximale.

1.3.5 Mécanismes d'endommagement des céramiques en indentation

Naturellement, les mécanismes d'endommagement sous indentation ont d'abord été observés sur les matériaux transparents, comme les verres de silicate [67]–[70]. L'étude de la zone sous la surface de contact de ces matériaux montre la formation de fissures macroscopiques formant une cavité hémisphérique. Au fur et à mesure de l'enfoncement, le volume de cette cavité augmente de façon radiale pour former un cône sous la surface appelée cône de Hertz (Figure 1.16).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

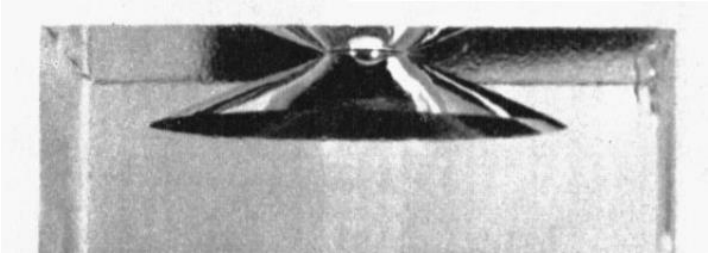


Figure 1.16: Cône de Hertz formé sous la surface de contact d'un verre suite à une indentation avec un poinçon cylindrique [71].

Dans le but d'étudier des mécanismes d'endommagements des céramiques denses et poreuses sous indentation, ou plus généralement de matériaux opaques, la technique nommée « Bonded-interface technique » [72], [73].

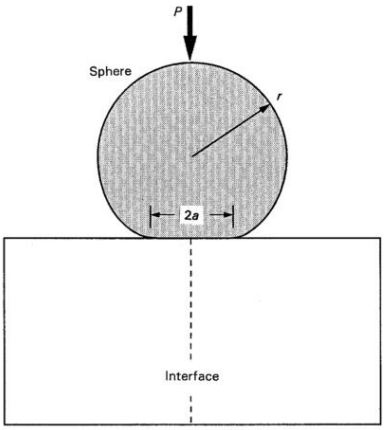


Figure 1.17 : Schéma de la technique « bonded-interface » utilisée pour les études de l'endommagement sous la surface de contact. Les deux demi blocs sont collés pour être indentés [74].

- Céramiques denses

Les mécanismes d'endommagement en indentation dépendent du type de matériau et du type, de la charge appliquée mais aussi de la forme de l'indenteur.

Dans le cas de l'indentation sphérique, les céramiques denses comme les verres, les monocristaux, les céramiques à microstructure fine présentent un comportement fragile sous la surface de contact [71], [75]–[79]. Ce comportement se manifeste par l'apparition des fissures circulaires à l'extérieur de la zone de contact élastique. Ensuite, sous des contraintes de compression et de cisaillement maximales, les fissures se propagent perpendiculairement à la direction des contraintes maximales de traction en formant le cône d'Hertz. La Figure 1.18 présente les champs de contraintes Hertzien. Les contraintes de traction σ_1 (Figure 1.18.a) se concentrent dans une zone peu profonde avec une valeur maximale au niveau du cercle de contact. Les contraintes normales principales σ_3 sont

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

toutes des contraintes de compression (Figure 1.18.b). Les contraintes de cisaillement τ_{13} sont limitées dans une zone sous la surface de contact avec des contours plus larges et une valeur maximale située au niveau de l'axe central de contact (Figure 1.18.c).

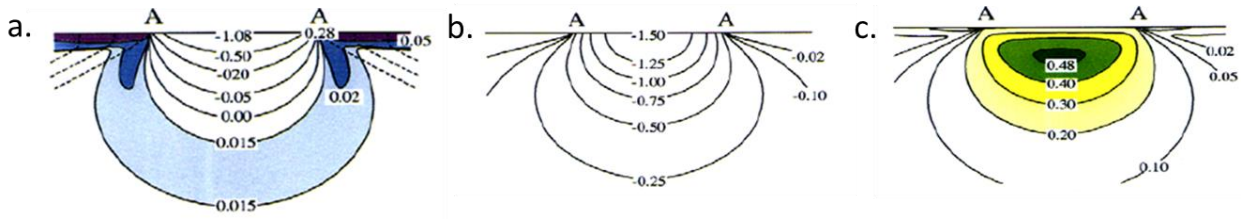


Figure 1.18: Champs de contraintes Hertzien : contraintes normales principales σ_1(a), contraintes normales principales σ_3 (b), contraintes principales de cisaillement τ_{13} = (σ_1-σ_3)/2 (c). Les courbes en pointillés sont les trajectoires des contraintes σ_3. Ces contraintes sont exprimées en unité de pression moyenne p_0, AA est le diamètre de contact et le coefficient de Poisson est égal à 0.22 [71].

En général, un essai d'indentation pointu (Vickers, Knoop ou Berkovich) réalisé sur des céramiques denses provoque l'apparition d'une zone endommagée sous la surface de contact [80]. Dans ce cas, des fissures apparaissent à la surface du matériau partant des sommets de l'empreinte et se propagent selon les diagonales (Figure 1.19). Sous la surface de contact, la fissure se développe selon une forme radiale (Figure 1.20.a), médiane (Figure 1.20.b), latérale (Figure 1.20.c) ou bien une fissure généralement appelée « Half Penny » (Figure 1.20.d). Cette dernière peut être formée par la combinaison des fissures médianes et radiales.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

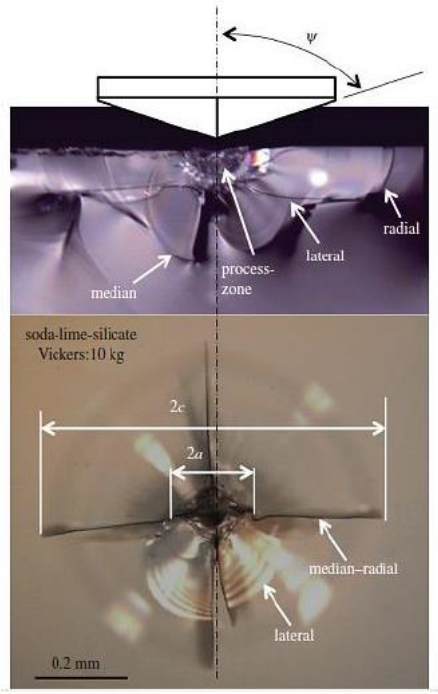


Figure 1.19 : Fissuration observée pour une empreinte Vickers réalisée sur un verre [81].

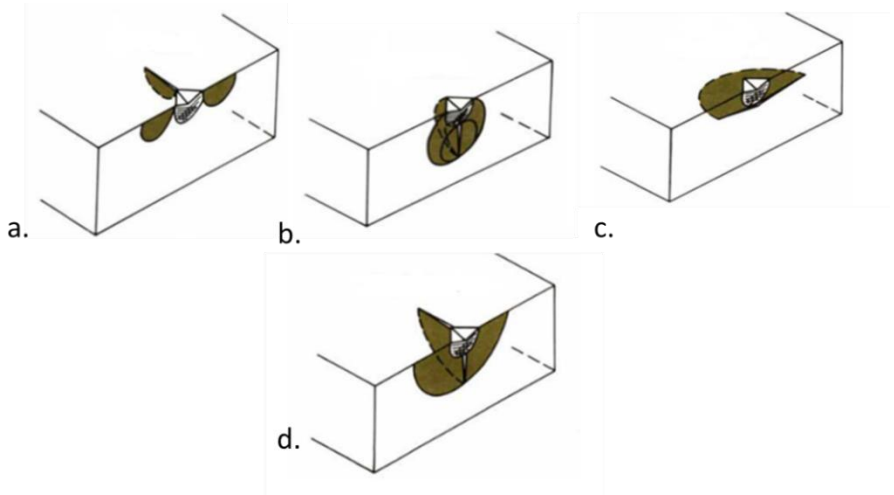


Figure 1.20 : Section isométrique des formes idéales des fissures observées sous la surface de contact en essai d'indentation avec des indenteurs pyramidaux : (a) des fissures radiales s'amorçant des extrémités de l'empreinte, (b) fissures médianes (c) des fissures latérales de formes circulaires se formant parallèlement à la surface de contact, (d) fissures «Half–Penny» [82].

Cook *et al.* [82] ont montré que les phénomènes d'amorçage et de propagation de ces fissures pendant l'essai d'indentation sont extrêmement dépendant des matériaux. Les céramiques amorphes ne présentent aucune fissure à la charge (Figure 1.22.a). Les fissures commencent à se développer et à progresser uniquement à la décharge (Figure 1.22.b). Des

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

fissures latérales s'amorcent et se propagent rapidement à la fin de la décharge (Figure 1.22.c). Cependant, l'indentation de certaines céramiques cristallines peut aussi générer des fissures radiales sous faible charge.

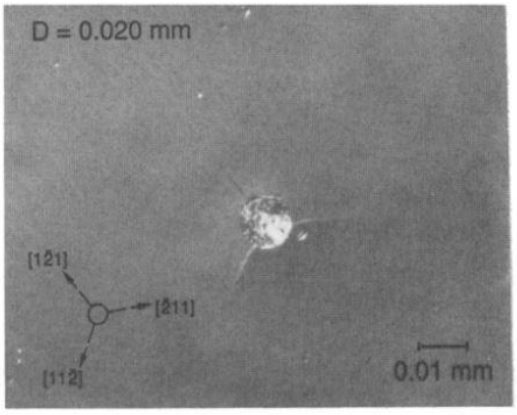


Figure 1.21: Empreinte d'une indentation sphérique réalisée sur du silicium cristallin avec une sphère de 20 µm de diamètre. Des fissures radiales sont initiées lors du chargement.

Figure 1.22 : Endommagement sur la surface de contact des verres sodo-calciques pendant un cycle d'essai d'indentation Vickers avec une force maximale P_{max} = 40 N : (a) pendant la charge (50 % de P_{max}), (b) pendant la décharge (68 % de P_{max}), (c) fin de décharge [82].

La fissuration par indentation Vickers et Berkovich, a été étudiée notamment pour évaluer la ténacité des matériaux fragiles en mesurant la longueur de fissures développées aux extrémités de l'empreinte d'indentation [82][83].

- Céramiques poreuses

Plusieurs études sur les céramiques poreuses [34], [36], [84], [85] ont montré que la porosité joue un rôle critique sur les mécanismes d'endommagement sous l'indenteur. Lorsque le taux de porosité augmente, l'endommagement sous l'indenteur passe d'un caractère fragile à un caractère quasi-plastique. Latella *et al.* [35] ont étudié en essai d'indentation l'effet de la porosité sur les mécanismes d'endommagement des alumines à différents taux de

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

porosité (2.5%, 6.8%, 17.8%). L'observation en surface et sous l'indenteur montre qu'à faible porosité (Figure 1.23.a) l'endommagement prend la forme classique du cône de Hertz avec des fissures latérales en surface et aucune empreinte résiduelle visible sous la surface. Pour un taux de porosité intermédiaire (Figure 1.23.b) on observe le cône de Hertz avec une empreinte résiduelle visible sous la surface. A fort taux de porosité (Figure 1.23.c) le cône de Hertz se transforme en une zone irrégulière avec des fissures circulaires et l'empreinte résiduelle devient plus prononcée.

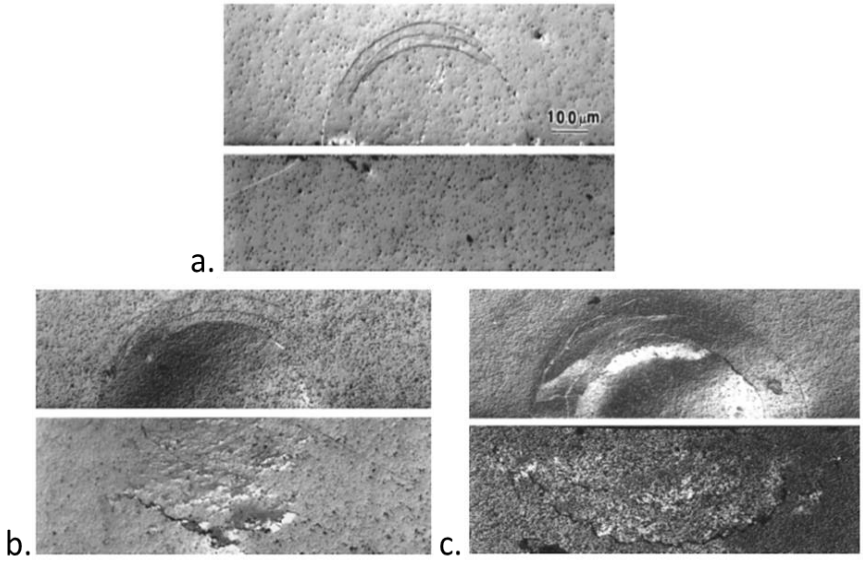


Figure 1.23: Observation microscopique de l'endommagement suite à un essai d'indentation sphérique pour des alumines à différents taux de porosité de (a) 2,5%, (b) 6,8% et (c) 17,8%. Vues de dessus (haut) et vues en coupe (bas) [35].

L'endommagement quasi-plastique sous l'indenteur sphérique est différent de celui des céramiques denses vu la microstructure particulière du matériau poreux et la possible densification durant la déformation plastique. Cet endommagement se traduit par des mécanismes de microfissuration entre les pores permettant la densification de la microstructure [35], [36], [86]. Quand la pression de contact augmente, les grains sous l'indenteur subissent des micro-ruptures causant la formation des débris. Ces derniers se compactent dans les pores et densifient le matériau (Figure 1.24). Plus la charge est importante, plus la coalescence des fissures inter-pores est importante et plus la zone densifiée sous la surface de contact est large. Par ailleurs, le phénomène de la densification peut être dû à la détérioration de la matrice solide par fissuration inter et intra-granulaire ce qui provoque l'effondrement des pores dans la zone déformée sous le contact (Figure 1.25).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

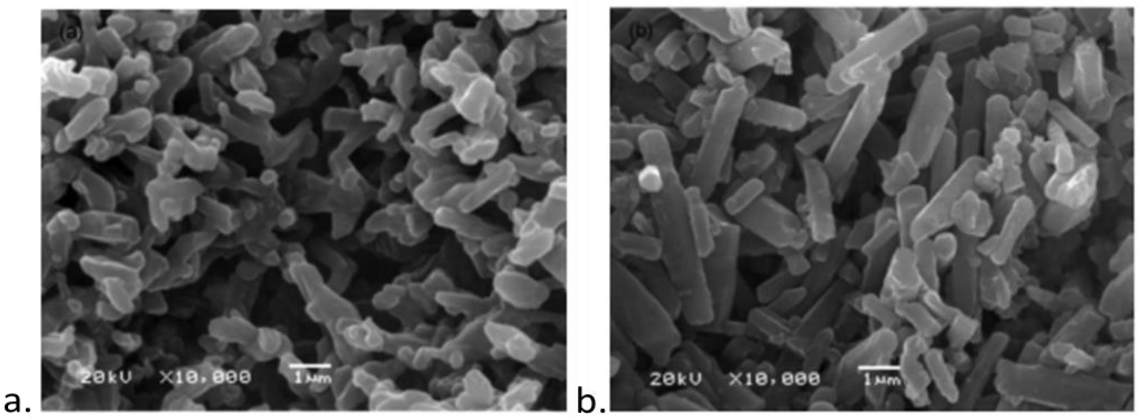


Figure 1.24: Observation au MEB à fort grossissement d'une zone non endommagée (a) et une zone endommagée suite à un essai d'indentation (b) d'un nitrure de silicium poreux (37,1 % de porosité). L'indentation est réalisée avec une sphère en carbure de tungstène de 1.67 mm de diamètre

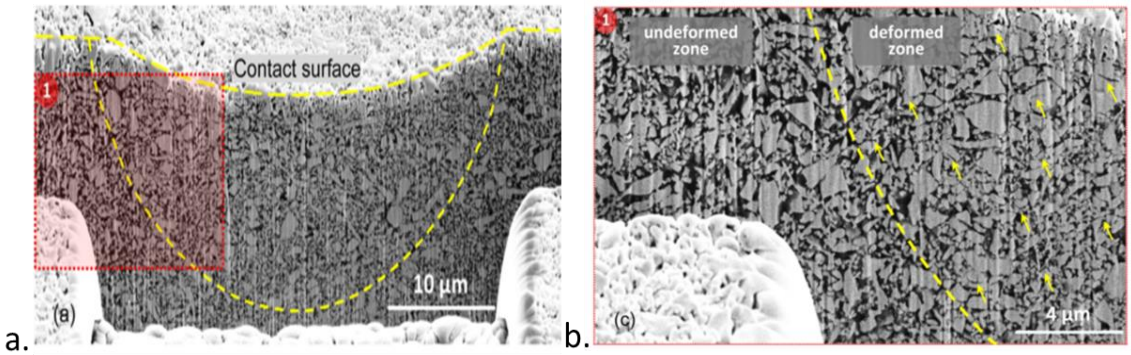


Figure 1.25 : Observation d'une coupe transversale réalisée avec FIB d'une région indentée d'une céramique LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-Y}$) avec un taux de porosité de 44.9% (a). Les courbes en pointillés sont les limites de la zone plastique densifiée. (b) Observation à fort grossissement de la zone noté « 1 » dans (a) présentant la différence entre une zone endommagée et non endommagée. Les flèches marquent l'effondrement des pores entre les grains. L'essai d'indentation est réalisé par une sphère de 25 µm de rayon [87]

Pour des matériaux encore plus poreux, la densification sous l'indentation est beaucoup plus nette. Ceci a été observé sur les mousses de silice macroporeuses avec une fraction volumique des pores variant de 0,75 à 0,85 suite à des indentations pyramidales [88]. Il a été montré que la densification sous l'indenteur est le mécanisme dominant par indentation qui se traduit par la rupture des parois cellulaires et effondrement subséquent des pores. La Figure 1.26 montre la densification d'une mousse de silice suite à une indentation Berkovich.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

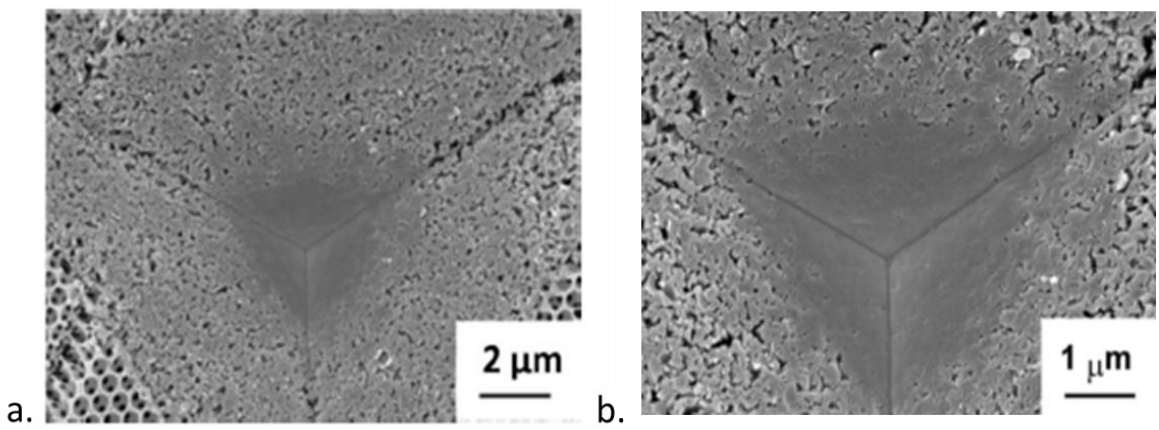


Figure 1.26: (a) Observation au MEB d'une empreinte résiduelle réalisée avec une indentation Berkovich d'une mousse de silice (76 % de porosité) jusqu'à une force maximale égale à 100 mN. (b) observation a fort grossissement de la zone centrale de l'empreinte présentant la densification du matériau [88].

Plusieurs études réalisées sur des roches poreuses ont montré que la formation d'une zone de compaction sous l'indenteur est le principal mécanisme actif lors de l'indentation. Zaman *et al.* [89] ont développé un modèle pour décrire le comportement des roches poreuses. Ces chercheurs ont montré que la réponse de ces matériaux durant un essai d'indentation comporte trois phases : une phase élastique, une phase d'effondrement des pores et une phase après effondrement. Au début de l'essai d'indentation ces matériaux se déforment élastiquement ensuite plus la charge augmente plus la structure des pores se dégrade et plus la déformation progresse avec un faible endommagement de la matière autour de l'indentation [90]. Thiercelin *et al.* [91] ont utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) pour observer le mécanisme d'endommagement des roches poreuses (calcaire avec 26% de porosité) suite à un essai d'indentation avec un indenteur pointu. Les observations montrent des bandes de cisaillement et des fissures de traction (Figure 1.27). Ces chercheurs ont montré que ces matériaux subissent une perte de cohésion due à la rupture des grains ce qui réduit la porosité sous la zone d'indentation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

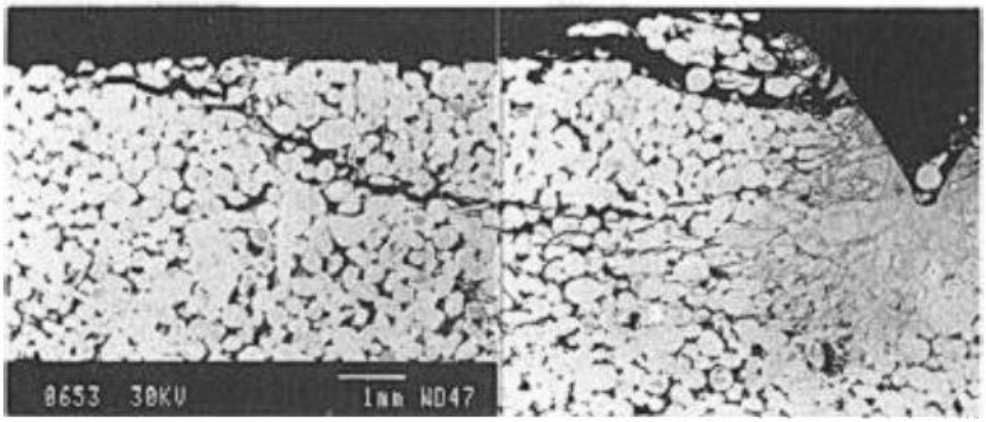


Figure 1.27: Observation MEB d'un demi indent d'un calcaire montrant une zone de densification sous l'indent [91]

Dans le cas des briques poreuses réfractaires (65% de porosité), Suárez-Rivera *et al.* [92] ont observé que l'effondrement des pores est le seul mode d'endommagement sous l'indenteur sans aucun écaillage. Pour ces matériaux, la zone endommagée s'étend de façon radiale pour former une zone de densification uniforme ou la structure poreuse du matériau a complètement disparu.

Une étude plus récente réalisée sur des composites de céramique alumine-zircone (ZTA) poreux [93] a montré qu'en indentation sphérique, ces matériaux céramiques subissent une déformation quasi-plastique sous l'indenteur accompagnée de la densification des pores. Ce phénomène a été observé grâce à l'imagerie par faisceau d'ions localisés (FIB) qui permet d'observer par MEB la section transversale de l'empreinte d'indentation (Figure 1.28).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

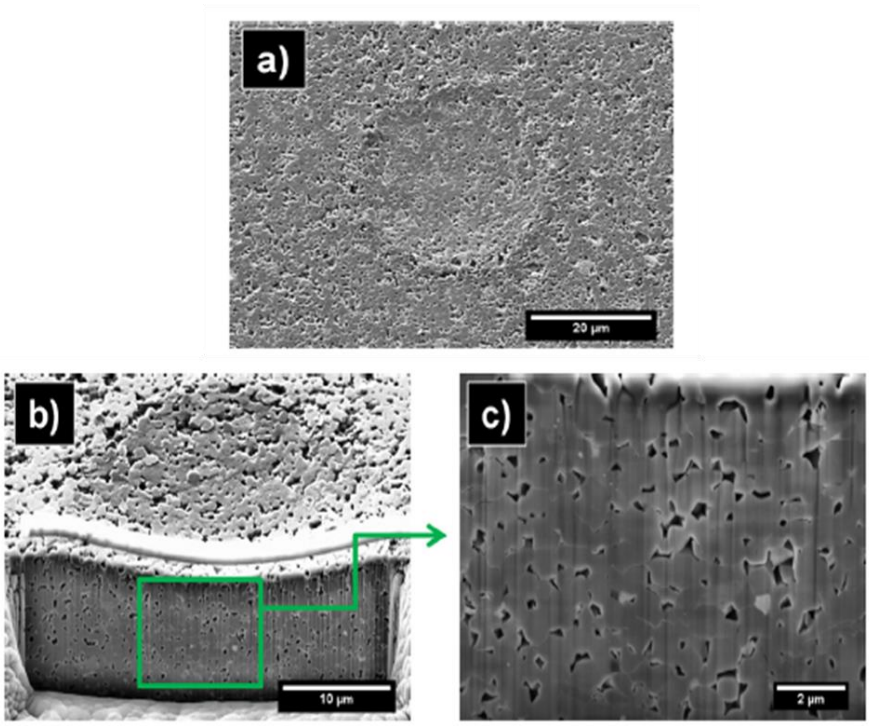


Figure 1.28: Nano-indentation sphérique d'une couche poreuse d'une biocéramique ZTA (Zirconia toughened alumina). a) Surface d'indentation observée par MEB, b) c) Une section transversale de l'empreinte réalisée par la technique du FIB montrant un comportement quasi-plastique avec une zone de densification des pores [93]

Le mécanisme de densification des pores a été également observé par Staub et al. [34] suite à l'essai d'indentation sphérique des supports de catalyseurs. L'essai a été réalisé avec une sphère de 600 µm de diamètre jusqu'à une importante profondeur maximale de 10 µm pour accentuer l'endommagement et le rendre observable. Le mécanisme de densification était à l'origine de l'effondrement de la macroporosité dans le matériau (Figure 1.29).

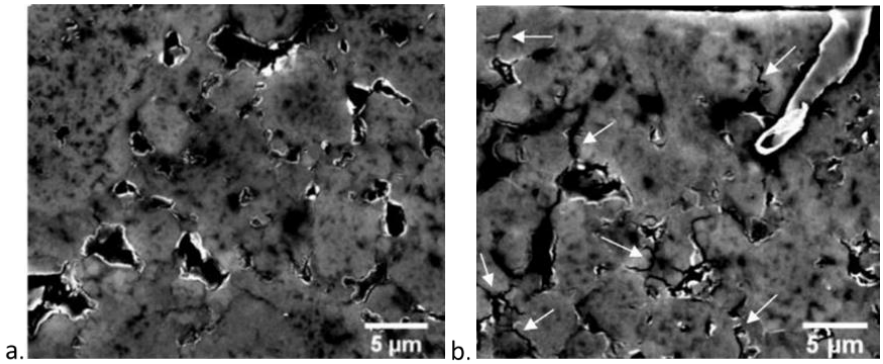


Figure 1.29: Observations MEB des sections polies de la zone sous l'indent : a) d'une zone non endommagée du support de catalyseur bimodal, b) et d'une zone sous l'indent suite à un essai d'indentation sphérique jusqu'à une profondeur maximale de l'ordre de 10 µm. Les flèches indiquent l'effondrement des pores [1]

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour les céramiques poreuses, l'essai d'indentation a été reconnu non fiable pour la mesure de la ténacité puisque l'indentation des céramiques poreuses induit de la densification sous l'indenteur et peu de fissuration. Couroyer *et al.* [15] ont montré que l'essai d'indentation Vickers appliqué sur des supports de catalyseurs sphériques en alumine γ génère des fissures complexes et de l'endommagement autour de la fissuration (Figure 1.30) ce qui ne permet pas de mesurer la ténacité du matériau.

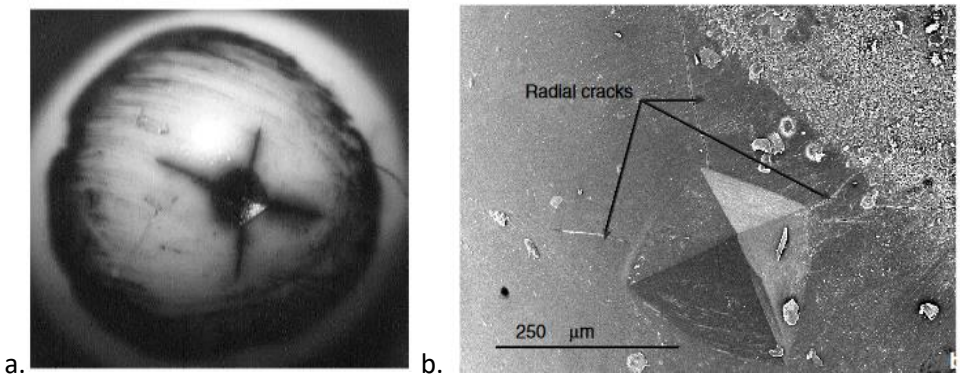


Figure 1.30: Observation optique (a) et au MEB (b) d'une empreinte Vickers sur un support sphérique de catalyseur [15].

1.4 Identification paramétrique par problème inverse

1.4.1 Identification paramétrique par éléments finis appliquée aux essais d'indentation

La technique d'indentation instrumentée permet de déterminer directement le module d'Young et la dureté du matériau à partir de la courbe force et déplacement de l'indenteur. Cependant, ces essais ne permettent pas d'identifier directement des lois élasto-plastiques ou des critères d'endommagement. Une identification paramétrique par méthode inverse via le recalage d'un modèle éléments finis est possible (méthode « FEMU » pour *Finite Element Modeling Update*). Cette démarche consiste à simuler numériquement par un code Eléments Finis (logiciel ABAQUS®) un essai d'indentation sur un matériau supposé homogène, puis à adapter les paramètres de la loi de comportement par un algorithme d'optimisation minimisant l'écart entre la simulation et les données expérimentales.

Bhattacharya *et al.* [94] sont les premiers à confronter les résultats de simulations (2D) aux essais d'indentations expérimentaux. Ils ont ouvert la voie à l'analyse inverse du modèle de la courbe d'indentation pour l'extraction de propriétés plastiques. Ensuite, les efforts se sont multipliés concernant la modélisation 2D de l'indentation [95] suivis par les simulations élasto-plastique 3D [96] (Figure 1.31).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

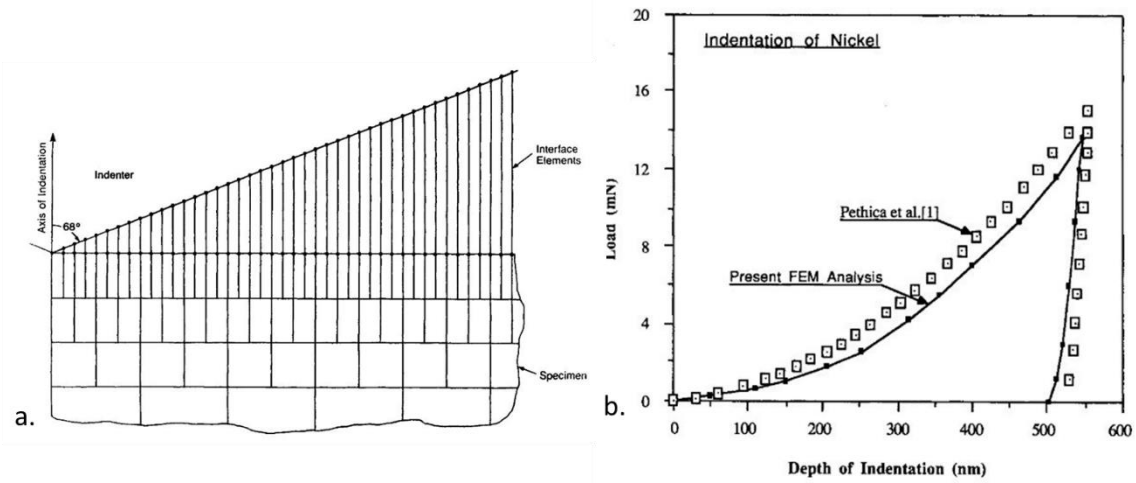


Figure 1.31: a) Modèle EF 2D d'indentation conique réalisé avec le code Abaqus. b) Courbes d'indentation expérimentale et numérique de la force en fonction de la profondeur de pénétration sur du nickel [94]

La méthode de recalage par éléments finis (EF) en indentation a été largement utilisée pour caractériser des lois de comportement plastiques des aciers [97]–[101], des films minces [102], des composites céramique-métal [103], [104], du cartilage fémoral humain [105], [106] et des céramiques poreuses [34], [36].

Cette méthode utilise la courbe d'indentation force *F* en fonction de la profondeur d'indentation *h*. Ces données sont relevées de la simulation numérique et observées à travers l'expérience. La courbe d'indentation est discrétisée en N_t instants. A chaque instant t les efforts F_t et les profondeurs h_t sont relevées. La fonction *F* à minimiser est souvent définie comme une norme des écarts entre les données observées et les résultats de simulation comme suit :

$$F = \frac{1}{N_t}\sum_{t=1}^{N_t}\left(\frac{F_t^{Simu} - F_t^{Exp}}{\max(P^{Exp})}\right)^2 + \frac{1}{N_t}\sum_{t=1}^{N_t}\left(\frac{h_t^{Simu} - h_t^{Exp}}{\max(h^{Exp})}\right)^2 \qquad \textbf{Equation 1. 22}$$

où les données expérimentales et numériques sont respectivement appelées « *Exp* » et « *Simu* ». Les pondérations par $\max(F^{Exp})$, $\max(h^{Exp})$ permettent de rendre les observations adimensionnelles et de considérer pour chaque donnée une incertitude absolue.

Par ailleurs, le problème principal de cette méthode en indentation est qu'elle ne donne pas forcément une solution unique et stable. En indentation pyramidale, une analyse dimensionnelle a montré que les propriétés mécaniques ne peuvent pas être obtenues en utilisant seulement une seule forme d'indenteur car un essai ne correspond qu'à une seule valeur de déformation représentative ε_{rep}. Cette déformation est dépendante de la géométrie ; pour un indenteur sphérique, la déformation ε_{rep} s'écrit en fonction du rayon de contact *a* le rayon de l'indenteur sphérique *R* comme suit :

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\varepsilon_{rep} = \frac{0{,}2a}{R}$$ **Equation 1. 23**

Tandis que pour un indenteur conique ou pyramidal (Vickers ou Berkovich), la déformation ε_{rep} est indépendante de la profondeur d'indentation, suite à la similarité géométique de l'indenteur, elle peut être écrit comme suit [107]:

$$\varepsilon_{rep} = 0{,}2\, tan\, \gamma$$ **Equation 1. 24**

γ est le complément de l'angle d'ouverture de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 1.11). Il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs types d'indenteurs et plusieurs courbes d'indentation pour mener correctement l'identification des paramètres [107], [108]. Il a été montré que le nombre d'indenteurs pyramidaux à utiliser doit être égal au nombre des paramètres inconnus. Contrairement à l'indentation pyramidale, l'analyse dimensionnelle a montré qu'en indentation sphérique, la solution obtenue à partir d'une seule courbe force et déplacement est théoriquement une solution unique [109]. L'indentation sphérique est assimilée à une indentation conique où l'angle au sommet varie avec la profondeur de pénétration. Par conséquent, il serait possible de déterminer à partir d'un seul essai d'indentation sphérique les paramètres élastiques et plastiques du matériau. Toutefois, pour le cas des matériaux hétérogènes, l'unicité de la solution avec un indenteur sphérique n'est pas toujours assurée car les hétérogénéités peuvent induire une large dispersion des courbes force et déplacement d'indentation.

Une autre méthode récemment suggérée pour assurer l'unicité et la stabilité de la solution est d'exploiter la topographie résiduelle de l'empreinte dans la définition du problème d'optimisation. En effet, le manque de l'unicité pourrait être causé par des matériaux qui possèdent des propriétés mécaniques différentes mais qui produisent des courbes force et déplacement d'indentation identiques [110]. La morphologie de l'empreinte pourrait apporter de l'information et permet une identification plus fiable des propriétés [103], [111]–[114] [97]. Or, une étude bibliographique [115] sur les principales utilisations de l'empreinte d'indentation a montré que plusieurs difficultés sont rencontrées avec l'exploitation de l'empreinte dans l'indentification inverse notamment l'effet de la rugosité, le choix du profil représentatif de l'empreinte.

L'utilisation de l'empreinte semble une piste intéressante pour enrichir la procédure de l'identification mais qui nécessite une étude expérimentale fine de nombreuses investigations.

1.4.2 Critères de rupture

Des lois de comportement ont été développées afin de prédire, souvent à l'aide de la modélisation numérique, la réponse des matériaux soumis à des sollicitations particulières, et de décrire les conditions de passage de la phase élastique à une phase inélastique. Ces lois

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

se présentent sous forme de fonctions mathématiques appelées critères, formulés en fonction du tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$, ou de ses invariants. Elles s'appuient sur deux notions principales : la surface de charge et l'écoulement plastique.

La surface de charge

La surface de charge, ou encore critère de plasticité, présente la limite du domaine élastique exprimée par une fonction scalaire f du tenseur de contrainte $\tilde{\sigma}$. La fonction de charge d'un matériau isotrope est une fonction symétrique des seules contraintes principales, elle obéit à l'équation suivante :

$$f(\tilde{\sigma}) = f\ (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \leq 0 \qquad \textbf{Equation 1. 25}$$

où $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ sont les contraintes principales. Si $f(\tilde{\sigma}) < 0$, l'état de contraintes est élastique et si $f(\tilde{\sigma}) = 0$, les contraintes sont situées sur la surface de charge, la frontière entre le domaine élastique et plastique. Si f évolue en fonction de l'historique du chargement, le comportement est élastoplastique avec écrouissage et si f n'évolue pas, on parle d'une plasticité parfaite.

La règle de l'écoulement plastique

En se fondant sur le principe de Hill, l'écoulement plastique donne une idée sur la direction de la déformation dans le domaine plastique [116]. Lorsque la surface de charge est atteinte $f(\tilde{\sigma}) = 0$, la déformation plastique suit une loi d'écoulement de la forme suivante :

$$d\varepsilon_p = d\lambda\ \frac{\partial g}{\partial \sigma} \qquad \textbf{Equation 1. 26}$$

Avec $d\lambda$ le multiplicateur plastique scalaire ($d\lambda < 0$), g le potentiel plastique et $\frac{\partial g}{\partial \sigma}$ donne la direction de l'écoulement plastique. Ce potentiel a souvent une forme mathématique propre au critère de plasticité [117]. Deux catégories d'écoulement doivent être distinguées. La première concerne ceux dont la fonction f est égale à g, on parle dans ce cas d'un écoulement associé où le vecteur associé aux déformations plastiques qui correspond à la direction de l'écoulement est toujours orienté suivant la normale sortante à la fonction f. Dans le cas contraire ou f est différent de g, l'écoulement est dit non associé.

Quelques critères de plasticité pour matériaux granulaires isotropes

Les matériaux granulaires sont caractérisés par une résistance ultime en compression uni-axiale plus élevée que la résistance en traction axiale. Les critères de plasticité de ces matériaux font donc intervenir la pression hydrostatique. Les critères présentés ci-dessous expriment le fait d'une contrainte hydrostatique de compression rend plus difficile la déformation plastique. Ils introduisent une dissymétrie traction-compression.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Critère de Mohr-Coulomb

Le critère de Mohr-Coulomb suppose que le cisaillement maximal que peut subir le matériau est d'autant plus important que la contrainte normale de compression est élevée [117]. Il se présente par une droite dans le plan de Mohr des états de contraintes, il est atteint si un cercle de Mohr tangente la droite. Sa surface de charge est définie par :

$$f(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 - \frac{1 + sin\,\varphi}{1 - sin\varphi}\sigma_3 - \frac{2c.\,cos\,\varphi}{1 - sin\,\varphi} \qquad \textbf{Equation 1. 27}$$

avec c la cohésion du matériau et φ angle de frottement intérieur, $\sigma_1$et σ_3 sont les contraintes principales.

Comme présenté dans la Figure 1.32 , le critère de Mohr Coulomb prend la forme d'un hexagone irrégulier dans le plan déviateur et qui a comme équation : $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = {}^{-I_1}/_{3}$. On note que I_1 est la trace du tenseur de contraintes.

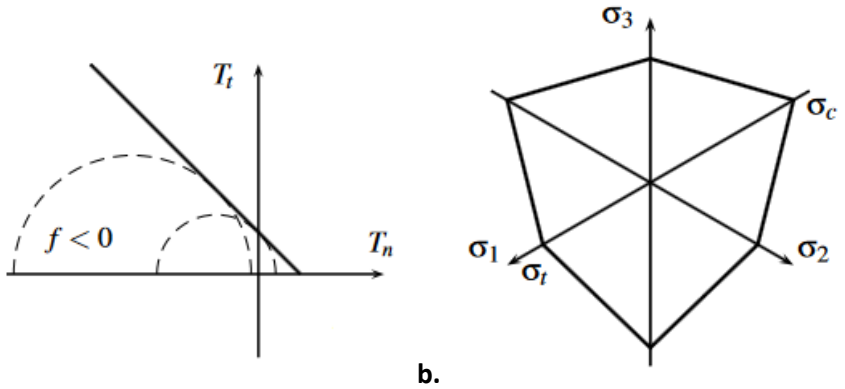


Figure 1.32 : Représentation du critère de Mohr-Coulomb, (a) dans le plan de Mohr, (b) dans le plan déviateur

Le potentiel plastique s'écrit comme suit :

$$g(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 - \frac{1 + sin\,\psi}{1 - sin\,\psi}\sigma_3 \qquad \textbf{Equation 1. 28}$$

avec ψ angle de dilatance, un angle caractérisant la variation du volume des échantillons due à la distorsion du matériau sous l'effet du cisaillement. Le potentiel plastique correspond généralement à une loi d'écoulement non associé. Dans le cas d'un écoulement non associé l'angle de dilatance et de frottement sont différents $(\psi \neq \varphi)$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Critère de Drucker-Prager

Le critère de Drucker-Prager suppose que la contrainte de Von Mises q maximale admissible est fonction de la contrainte moyenne p. La surface de charge est présentée dans la Figure 1.34.

$$f(\tilde{\sigma}) = q - p\, tan\beta - d = 0$$ **Equation 1. 29**

où d est la cohésion du matériau et β est son angle de frottement. La cohésion est exprimée en fonction de la limite d'élasticité en compression simple σ_c comme suit :

$$d = \left(1 - \frac{1}{3} tan\,\beta\right)\sigma_c$$ **Equation 1. 30**

Le critère de Drucker-Prager prend la forme d'un cercle dans le plan déviateur et par un cône de révolution dans le repère des contraintes principales (Figure 1.33).

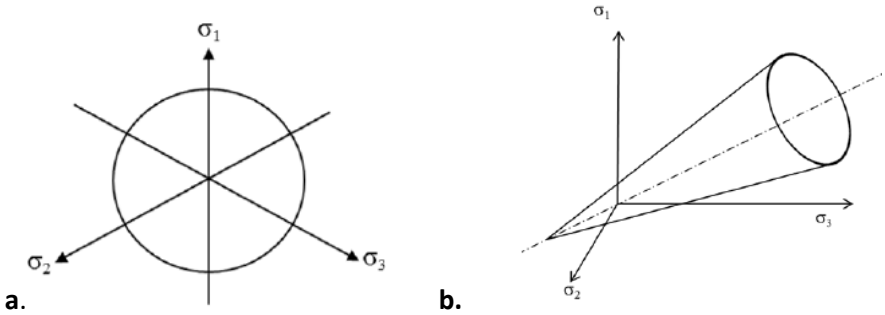


Figure 1.33: Représentation du critère de Druger-Prager dans le plan déviatorique (a) et dans l'espace des contraintes principales (b)

La loi d'écoulement est généralement non associée et le potentiel plastique est donné par :

$$g(\tilde{\sigma}) = q - p\, tan\,\psi$$ **Equation 1. 31**

avec ψ l'angle de dilatance. Comme pour le critère de Mohr-Coulomb, un paramètre de dilatance est introduit pour décrire notamment les variations de volume dans le domaine plastique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

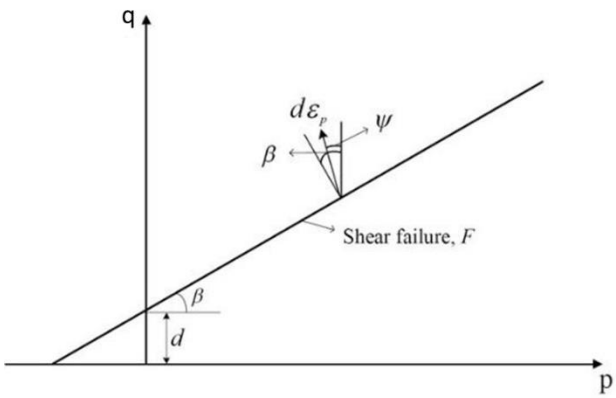


Figure 1.34: Représentation de la surface de charge du critère de Drucker-Prager dans le plan p-q

Le critère de Drucker-Prager est utilisé régulièrement pour les matériaux frictionnels en raison de sa simplicité (voir Bousshine *et al.* [118] pour les sols ; Radi *et al.* [119] pour les roches). Cependant, ce critère ne traduit pas les phénomènes de densification des pores aux fortes pressions hydrostatiques. Pour cette raison, le critère est complété par une fermeture de la surface de charge notée « Cap » (Figure 1.35). Ce modèle traduit donc les phénomènes de compaction pour les matériaux sensibles à la pression hydrostatique. La surface du « Cap » est donnée par:

$$F_c = \sqrt{[p - p_a]^2 + {R_q}^2} - R(d + p_a \, tan\, \beta\,) = 0$$ **Equation 1. 32**

avec β l'angle de frottement du matériau, *R* le rapport des rayons de l'ellipse constituant le cap et $p_a(\varepsilon_{vol}^{pl})$ un paramètre d'évolution représentant le phénomène de densification par déformation volumique et défini comme suit :

$$p_a = \frac{p_b - R_d}{1 + R\, tan\, \beta}$$ **Equation 1. 33**

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

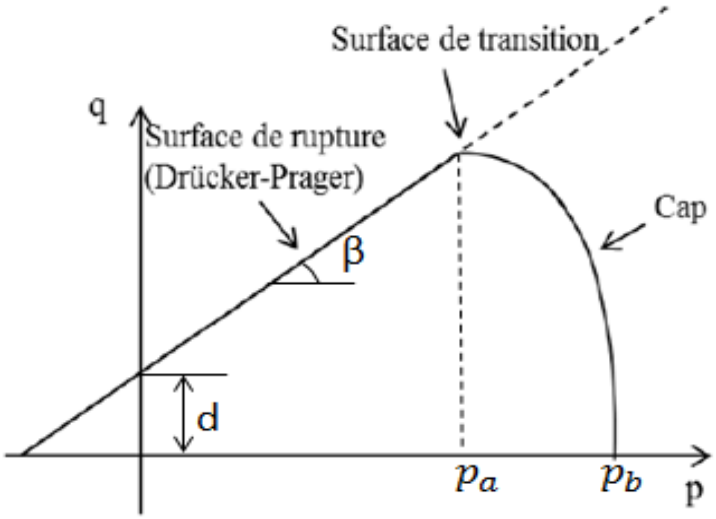


Figure 1.35: Représentation des surfaces de charges pour les modèles de Drucker-Prager avec une fermeture du modèle « Cap » dans le plan p-q

Parmi les critères multiaxiaux existants, certains incluent une dépendance vis-à-vis la porosité des matériaux. C'est le cas du modèle de Gurson [120] qui a modifié le critère de Von Mises pour décrire l'évolution des vides dans les matériaux poreux, Le critère de Gurson est souvent utilisé pour simuler la déformation plastique des métaux avec un faible taux de porosité (inférieur à 15 %) [121]. Ce modèle considère des pores fermés isolés dans une matrice dense. Cependant, Chen *et al.* [122] ont réalisé une étude sur des couches minces de polymères avec 23% de nano-pores à l'aide des essais de nano-indentation pyramidale et ont modélisé l'effet de la densification des couches minces poreux par le modèle de Gurson. Les résultats de la modélisation correspondent aux observations expérimentales. La même approche a été ensuite appliquée sur des céramiques poreuses avec une porosité variant entre 5 et 45 % [87] révélant une bonne corrélation qualitative et quantitative entre la zone de densification issue du modèle de Gurson et celle obtenue avec des observations expérimentales après l'essai d'indentation sphérique malgré que les paramètres matériaux perdent leurs significations physiques.

Pour notre étude, le comportement mécanique des céramiques poreuses peut être assimilé à celui des matériaux granulaires. Le critère de Drucker Prager a été largement utilisé pour caractériser le comportement mécanique de ce type de matériaux notamment les terres cuites [123], le calcaire et la craie [124] et le plâtre [125]. Clément *et al.* [36] ont aussi utilisée le critère Drucker Prager pour décrire le comportement élasto-plastique de deux types de plâtres à porosité différente 32% et 56 %. Ils ont montré que ce critère permet de reproduire parfaitement les courbes expérimentales issues de l'indentation Vickers du plâtre à 32% de porosité. Cependant le critère ne pouvait pas prendre en compte les instabilités

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

observées sur les courbes expérimentales du plâtre à 56 % de porosité. Ces instabilités se traduisent notamment par une densification qui modifie les propriétés mécaniques locales du matériau.

Staub et *al.* [34] ont prédit le comportement mécanique des supports de catalyseurs à porosité bimodale en prenant en compte le phénomène de densification due à l'écrasement de la macroporosité en utilisant le critère Drucker Prager Cap-model. Les paramètres de forme de la fermeture de la surface de charge ont été fixés pour simplifier le problème de l'identification. Toutefois, pour présenter le comportement des supports de catalyseurs à porosité monomodale, ils font l'hypothèse que la densification n'est pas atteinte pour les niveaux de pression induits par l'essai d'indentation sphérique et utilisent le critère de Drucker Prager pour prédire leur comportement élasto-plastique.

1.5 Bilan de l'état d'art

Il a été vu que l'augmentation de la porosité (volume et diamètre poreux, surface spécifique…) qui favorise l'imprégnation de la phase active et la diffusion des réactifs est souvent associée à une diminution des propriétés mécaniques des supports. Une trop faible résistance mécanique des supports peut provoquer rapidement leur dégradation pendant le transport et en service. Cette dégradation se traduit par la formation des fines qui peuvent modifier la circulation du fluide et donc le bon fonctionnement du réacteur. Il est donc extrêmement important que les supports de catalyseur soient suffisamment résistants pour minimiser la formation des fines et éviter la diminution de la durée de vie du catalyseur. Des essais industriels sont habituellement utilisés sur les supports pour déterminer leurs propriétés élastiques à l'aide d'un critère défini par retour d'expérience. Ces essais ne permettent pas d'évaluer les mécanismes de ruine qui peuvent intervenir sous les sollicitations complexes dans le réacteur.

Des études réalisées sur le comportement mécanique des supports de catalyseurs apportent des premiers éléments de compréhension quant au comportement fragile des supports de catalyseurs en traction. La rupture fragile, étudiée à l'aide des essais de flexion trois points, est amorcée sur des défauts de types cavités, décohésions ou fissures produites lors de la mise en forme. Au-delà du comportement en traction, un comportement quasi-plastique a été observée sur les supports de catalyseurs soumis à un confinement à l'aide des essais d'indentation sphérique [34]. Ce comportement se traduit par l'apparition d'une zone densifiée sous l'indenteur suite à l'effondrement des macropores sans conclure sur l'existence de la densification des mésopores. Ces études ont été réalisées à l'échelle du support pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau à l'échelle macroscopique. Cependant, les supports de catalyseurs présentent une microstructure très hétérogène qui influence leur résistance mécanique. La présente étude vise à caractériser les supports en alumine à l'échelle locale de la microstructure dans le but d'établir des relations entre la morphologie microstructurale des supports et leurs propriétés mécaniques. La technique

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

d'indentation sphérique s'avère très adaptée à la taille et à la forme des supports de catalyseurs et ne nécessite qu'un faible volume de matériau. On peut utiliser avantageusement l'essai d'indentation sphérique pour caractériser le comportement moyen des matériaux. Contrairement aux matériaux denses, l'indentation des matériaux poreux soulève plusieurs interrogations auxquelles nous allons essayer de répondre. A l'échelle locale, l'essai de nano-indentation a été utilisé pour déterminer avec précision les propriétés mécaniques locales des matériaux hétérogènes. La technique nécessite de nombreuses précautions afin d'assurer l'efficience de l'essai notamment la rugosité de la surface qui doit être faible par rapport à la profondeur maximale de pénétration. Nous allons donc utiliser l'essai de nano-indentation pyramidal pour pouvoir extraire les propriétés locales des entités microstructurales présentant 70 % de mésoporosité.

La modélisation par éléments finis des essais d'indentation permettra ensuite de définir une loi de comportement avec un critère dépendant de la pression hydrostatique. Le choix du critère Drucker Prager avec cap sera expliqué dans le quatrième chapitre. L'identification des paramètres par la méthode de recalage par éléments finis EF a été largement appliquée sur des essais d'indentation sphérique en raison de ses multiples atouts à commencer par la possibilité de modéliser l'essai d'indentation sphérique par un modèle 2D axisymétrique. De plus, l'identification des paramètres par indentation sphérique pourrait assurer l'unicité théorique de la solution. Toutefois, il est important de noter que des incertitudes existent sur le plan expérimental et numérique et peuvent influencer la robustesse de l'algorithme d'optimisation ce qui ne garantit pas l'unicité de la solution.

L'identification des paramètres appliquée sur l'indentation pyramidale a été également proposée dans la littérature en abordant le principal problème de cette méthode : l'unité de la solution. Pour résoudre ce problème et mener correctement l'identification des paramètres, il est possible d'utiliser soit plusieurs types d'indenteurs et donc plusieurs courbes d'indentation, soit la courbe d'indentation avec la topographie résiduelle de l'empreinte dans la définition du problème d'optimisation. Ces approches seront donc abordées dans cette étude dans le but de déterminer des lois de comportements à l'échelle globale et locale des alumines à forte porosité, très peu caractérisées par indentation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[1] D.Staub, "Étude du comportement mécanique à rupture des alumines d'hydrotraitement des résidus.," *Thèse, Insa Lyon*, p. 178, 2014.

[2] J. Shabtai, N. K. Nag, and F. E. Massoth, "Catalytic Functionalities of Supported," *J. Catal.*, vol. 104, no. 2, pp. 413–423, 1987.

[3] J. F. Le Page, *Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Technip, 1978.

[4] B. Leach, *Applied Industrial Catalysis.* Elsevier Science, 1983.

[5] R. D. Freeman, "Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry (Mills, Ian; Cvitas, Tomislav; Homann, Klaus; Kallay, Nikola; Kuchitsu, Kozo)," *J. Chem. Educ.*, vol. 66, no. 7, p. A188, Jul. 1989.

[6] B. Yoldas, "Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same," 1973.

[7] P. Euzen *et al.*, "Alumina," in *Handbook of Porous Solids*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, pp. 1591–1677.

[8] F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne, and P. Alphonse, "Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ-AlOOH) regarding its peptization ability," *Powder Technol.*, vol. 237, pp. 602–609, 2013.

[9] A. A. Lamberov, O. V. Levin, S. R. Egorova, D. A. Evstyagin, and A. G. Aptikasheva, "Effect of Peptization on Texture and Physicomechanical Properties of Aluminum Hydroxides," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 76, no. 3, pp. 351–357, 2003.

[10] V. Y. Tregubenko, I. E. Udras, V. A. Drozdov, and A. S. Belyi, "Effect of pseudoboehmite peptization by organic acids on texture characteristics of obtained aluminum oxides," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 84, no. 1, pp. 9–16, 2011.

[11] J. Nair, P. Nair, J. G. Ommen, J. R. H. Ross, A. J. Burggraaf, and F. Mizukami, "Influence of Peptization and Ethanol Washing on the Pore-Structure Evolution of Sol-Gel-Derived Alumina Catalyst Supports," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 10, pp. 2709–2712, 2005.

[12] R. Bleta, P. Alphonse, L. Pin, M. Gressier, and M. J. Menu, "An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline γ-Al 2O 3 with high porosity: From stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 367, no. 1, pp. 120–128, 2012.

[13] F. Pourcel, W. Jomaa, J. R. Puiggali, and L. Rouleau, "Criterion for crack initiation during drying: Alumina porous ceramic strength improvement," *Powder Technol.*, vol. 172, no. 2, pp. 120–127, 2007.

[14] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ-alumina surfaces," *J. Catal.*, vol. 226, no. 1, pp. 54–68, Aug. 2004.

[15] C. Couroyer, M. Ghadiri, P. Laval, N. Brunard, and F. Kolenda, "Methodology for Investigating the Mechanical Strength of Reforming Catalyst Beads," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 55, no. 1, pp. 67–85, 2000.

[16] M. N. Isaza, Z. Pachon, V. Kafarov, and D. E. Resasco, "Deactivation of Ni-Mo/Al2O3 catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 199, no. 2, pp. 263–273, 2000.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

[17] P. R. Robinson and G. E. Dolbear, "HYDROTREATING AND HYDROCRACKING: FUNDAMENTALS," 2006.

[18] D. Wu, J. Zhou, and Y. Li, "Mechanical Strength of Solid Catalysts: Recent Developments and Future Prospects," *AIChE J*, vol. 53, pp. 2618–2629, 2007.

[19] J.-F. Leu, F.-C. Wu, M.-Y. Wu, and C.-T. H. Hsiu-Fuan Huang, Shiann Horng Chen, "Acceptance Testing for Physical Properties of RDS Catalyst," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.

[20] E. M. R. Fairbairn, "A Tribute to Fernando L. L. B. Carneiro (1913 - 2001) Engineer and Scientist who invented the Brazilian Test," *Mater. Struct.*, vol. 35, no. 247, pp. 195–196, Feb. 2002.

[21] G. J. Timoshenko SP, "Theory of Elasticity," no. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1970.

[22] Y. Li, X. Li, L. Chang, D. Wu, Z. Fang, and Y. Shi, "Understandings on the scattering property of the mechanical strength data of solid catalysts A statistical analysis of iron-based high-temperature water-gas shift catalysts," 1999.

[23] Y. Li, D. Wu, and Y. S. Lin, "Mechanical strength and reliability of solid catalysts," *China Particuology*, vol. 2, no. 2, pp. 53–62, 2004.

[24] C. Couroyer, "Methodology for Investigating the Mechanical Strength of ReformingCatalyst Beads," *Oil Gas Sci. Technol. Rev. Linstitut Fr. Dupetrole*, vol. 55, no. 1, p. 67, 2000.

[25] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, J. Chevalier, and L. Rouleau, "Revisiting the Side Crushing Test Using the Three-Point Bending Test for the Strength Measurement of Catalyst Supports," *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies Nouv.*, vol. 70, no. 3, pp. 475–486, 2015.

[26] C. E. D. Ouwerkerk, "A micro-mechanical connection between the single-particle strength and the bulk strength of random packings of spherical particles," *Powder Technol.*, vol. 65, pp. 125–138, 1991.

[27] ASTM D7084-04, "ASTM D7084 - 04(2017) Standard Test Method for Determination of Bulk Crush Strength of Catalysts and Catalyst Carriers," 2017.

[28] E. R. Beaver, "Mechanical testing of catalysts," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 71, no. 1, pp. 44–45, 1975.

[29] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*. Boston, MA: Springer US, 1989.

[30] Y. Li *et al.*, "Extension of a Model for Bulk Crushing Strength of Spheres to Solid Catalysts of Different Shapes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 838–842, 2000.

[31] Y. Li *et al.*, "Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts," *Powder Technol.*, vol. 113, pp. 176–184, 2000.

[32] J. W. L. Beeckman, N. A. Fassbender, T. E. Datz, M. Cunningham, and D. L. Mazzaro, "Predicting catalyst extrudate breakage based on the modulus of rupture," *J. Vis. Exp.*, vol. 2018, no. 135, pp. 1–8, 2018.

[33] W. Weibull, "A statistical distribution function of wide applicability," *Appl. Mech.*, 1951.

[34] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, L. Rouleau, and J. Chevalier, "Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic," *Acta Mater.*, vol. 107, pp. 261–272, 2016.

[35] B. A. Latella, B. H. O 'connor, N. P. Padture, and B. R. Lawn, "Hertzian contact damage in porous alumina ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 80, no. 4, pp. 1027–31, 1997.

[36] P. Clément, S. Meille, J. Chevalier, and C. Olagnon, "Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 18, pp. 6649–6660, 2013.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

[37] Fischer-Cripps AC., "The IBIS Handbook of Nanoindentation," *PO Box 9 For. NSW 2087 Aust. Fischer-Cripps Lab. Pty Ltd*, no. 1, pp. 1–14, 2005.

[38] M. Odoni, "Proprietes Mécaniques Et Effets D ' Echelle," p. 251, 1999.

[39] I. M. Hutchings, "The contributions of David Tabor to the science of indentation hardness," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 03, pp. 581–589, 2009.

[40] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004.

[41] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elasticmodulus using load and displacement sensing indentation experiments.," 1992.

[42] I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–57, 1965.

[43] J. S. Field and M. V. Swain, "A simple predictive model for spherical indentation," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 02, pp. 297–306, 1993.

[44] D. Tabor, *The hardness of metals*. Clarendon Press, 1970.

[45] R. K. Chintapalli, E. Jimenez-Pique, F. G. Marro, H. Yan, M. Reece, and M. Anglada, "Spherical instrumented indentation of porous nanocrystalline zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 123–132, 2012.

[46] A. Perriot and E. Barthel, "Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 600–608, 2004.

[47] G. Constantinides and F. Ulm, "The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials : Results from nanoindentation and micromechanical modeling," vol. 34, pp. 67–80, 2004.

[48] G. Constantinides and F. J. Ulm, "The nanogranular nature of C-S-H," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, no. 1, pp. 64–90, 2007.

[49] G. Constantinides, K. S. Ravi Chandran, F. J. Ulm, and K. J. Van Vliet, "Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, no. 1–2, pp. 189–202, 2006.

[50] G. Constantinides, Z. I. Kalcioglu, M. McFarland, J. F. Smith, and K. J. Van Vliet, "Probing mechanical properties of fully hydrated gels and biological tissues," *J. Biomech.*, vol. 41, no. 15, pp. 3285–3289, 2008.

[51] G. Constantinides, F. Ulm, and K. Van Vliet, "On the use of nanoindentation for cementitious materials," vol. 36, no. April, pp. 191–196, 2003.

[52] F. Richter *et al.*, "Substrate influence in Young's modulus determination of thin films by indentation methods: Cubic boron nitride as an example," 2006.

[53] C. Valantin, F. Lacroix, M. P. Deffarges, J. Morcel, and N. A. Hocine, "Interfacial damage on fatigue-loaded textile-rubber composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 4, pp. 1–13, 2015.

[54] C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo, and E. Le Bourhis, "Extraction des propriétés mecaniques locales d'un élastomere par nanoindentation : developpement des protocoles et application," *Matériaux Tech.*, vol. 105, no. 1, p. 109, 2017.

[55] C. P. Bobko, "Assessing the Mechanical Microstructure of Shale by Nanoindentation : The Link Between Mineral Composition and," 2009.

[56] D. L. Nguyen, "Nouvelle méthodologie d ' identification des propriétés mécaniques locales d '

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

un matériau hétérogène par nanoindentation : application aux matériaux du génie civil Dac Loi Nguyen To cite this version :," 2018.

[57] J. A. Ortega, F. Ulm, "The effect of the nanogranular nature of shale on their poroelastic behavior," pp. 155–182, 2007.

[58] F. Ulm, Y. Abousleiman, "The nanogranular nature of shale," pp. 77–88, 2006.

[59] M. Vandamme, "The Nanogranular Origin of Concrete Creep : A Nanoindentation Investigation of Microstructure and Fundamental Properties of Calcium-Silicate-Hydrates by," 2008.

[60] C. Hu and Z. Li, "Micromechanical investigation of Portland cement paste," *Constr. Build. Mater.*, vol. 71, pp. 44–52, 2014.

[61] E. Donnelly, S. P. Baker, A. L. Boskey, and M. C. H. Van Der Meulen, "Technical Note Effects of surface roughness and maximum load on the mechanical properties of cancellous bone measured by nanoindentation," 2006.

[62] Y. Bala, B. Depalle, T.Douillard et al. "Respective roles of organic and mineral components of human cortical bone matrix in micromechanical behavior: An instrumented indentation study," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 1473–1482, 2011.

[63] P. L. Larsson, A. E. Giannakopoulos, E. Söderlund, D. J. Rowcliffe, and R. Vestergaard, "Analysis of Berkovich indentation," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 33, no. 2, pp. 221–248, 1996.

[64] K. Durst, M. Göken, and H. Vehoff, "Finite element study for nanoindentation measurements on two-phase materials," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. JANUARY 2004, pp. 85–93, 2004.

[65] G. Constantinides and F.-J. Ulm, "The nanogranular nature of C–S–H," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, pp. 64–90, 2007.

[66] M. Miller, C. Bobko, M. Vandamme, and F. J. Ulm, "Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 467–476, 2008.

[67] F. C. Roesler, "I Brittle Fractures near Equilibrium," 1956.

[68] F. C. Roesler, "Brittle Fractures near Equilibrium," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 69, no. 10, pp. 981–992, Oct. 1956.

[69] F. C. Roesler, "Indentation Hardness of Glass as an Energy Scaling Law," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 69, no. 1, pp. 55–60, Jan. 1956.

[70] J. P. A. Tillett, "Fracture of Glass by Spherical Indenters," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 69, no. 1, pp. 47–54, Jan. 1956.

[71] B. R. Lawn, "Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 1998, pp. 1977–1994, 1998.

[72] J. T. Hagan and M. V Swain, "The origin of median and lateral cracks around plastic indents in brittle materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 15, pp. 2091–2102, Oct. 1978.

[73] M. V Swain and J. T. Hagan, "Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 15, pp. 2201–2214, Oct. 1976.

[74] F. Guiberteau, N. P. Padture, and B. R. Lawn, "Effect of Grain Size on Hertzian Contact Damage in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 7, pp. 1825–1831, Jul. 1994.

[75] Frank F Lawn B, "On the theory of Hertzian fracture," *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 299, no. 1458, 1967.

[76] F. B. Langitan and B. R. Lawn, "Hertzian Fracture Experiments on Abraded Glass Surfaces as Definitive Evidence for an Energy Balance Explanation of Auerbach's Law," *J. Appl. Phys.*, vol.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

40, no. 10, pp. 4009–4017, Sep. 1969.

[77] A. G. Mikosza and B. R. Lawn, "Section-and-Etch Study of Hertzian Fracture Mechanics," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 13, pp. 5540–5545, Dec. 1971.

[78] T. R. Wilshaw, "The Hertzian fracture test," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 10, p. 316, Oct. 1971.

[79] B. Lawn and R. Wilshaw, "Indentation fracture: principles and applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1049–1081, 1975.

[80] Z. H. Xie, P. R. Munroe, R. J. Moon, and M. Hoffman, "Characterization of surface contact-induced fracture in ceramics using a focused ion beam miller," *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 651–656, 2003.

[81] T. Rouxel, "Driving Force for Indentation in Glass: Composition, Pressure and Temperature Dependence," *Philos. Trans. R. Soc. A*, vol. 373, no. 2038, p. 20140140, 2015.

[82] R. F. Cook and G. M. Pharr, "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 4, pp. 787–817, 1990.

[83] G. R. Antis *et al.*, "A Critical Evaluation of Indenation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. September, pp. 533–538, 1981.

[84] S. Meille, M. Lombardi, J. Chevalier, and L. Montanaro, "Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 15, pp. 3959–3967, 2012.

[85] Y. Rhee and H. Kim, "Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: a simple predictive index," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, pp. 36–38, 2001.

[86] J. She, J.-F. Yang, Y. Beppu, and T. Ohji, "Hertzian contact damage in a highly porous silicon nitride ceramic," 2003.

[87] Z. Chen, X. Wang, A. Atkinson, and N. Brandon, "Spherical indentation of porous ceramics: Elasticity and hardness," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 6, pp. 1435–1445, 2016.

[88] Y. Toivola, A. Stein, and R. F. Cook, "Depth-sensing indentation response of ordered silica foam," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 260–271, 2004.

[89] M. Zaman, J. C. Roegiers, A. Abdulraheem, and M. Azeemuddin, "Pore collapse in weakly cemented and porous rocks," *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*, vol. 116, no. 2, pp. 97–103, 1994.

[90] B. Ladanyi, "Expansion of cavities in brittle media," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 301–328, 1967.

[91] M. Thiercelin and J. Cook, "Failure mechanisms induced by indentation of porous rocks," *29th U.S. Symp. Rock Mech. USRMS 1988*, pp. 135–142, 1998.

[92] F. R. Suárez-Rivera, N. G. W. Cook, G. A. Cooper, and Z. Zheng, "Indentation by pore collapse in porous rocks," *31st U.S. Symp. Rock Mech. USRMS 1990*, no. January 1990, pp. 671–678, 1990.

[93] Q. Flamant *et al.*, "Selective etching of injection molded zirconia-toughened alumina: Towards osseointegrated and antibacterial ceramic implants," *Acta Biomater.*, vol. 46, pp. 308–322, 2016.

[94] A. K. Bhattacharya and W. D. Nix, "Finite element simulation of indentation experiments," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 24, no. 9, pp. 881–891, 1988.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

[95] T. A. Laursen and J. C. Simo, "A study of the mechanics of microindentation using finite elements," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 618–626, 1992.

[96] B. Storåkers and P. L. Larsson, "On Brinell and Boussinesq indentation of creeping solids," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 42, no. 2, pp. 307–332, 1994.

[97] G. Bolzon, G. Maier, and M. Panico, "Material model calibration by indentation, imprint mapping and inverse analysis," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 2957–2975, 2004.

[98] G. Bolzon, V. Buljak, G. Maier, and B. Miller, "Assessment of elastic-plastic material parameters comparatively by three procedures based on indentation test and inverse analysis," *Inverse Probl. Sci. Eng.*, vol. 19, no. 6, pp. 815–837, 2011.

[99] F. Collin, Y. J. Cui, C. Schroeder, and R. Charlier, "Mechanical behaviour of Lixhe chalk partly saturated by oil and water: Experiment and modelling," *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.*, vol. 26, no. 9, pp. 897–924, 2002.

[100] J. Collin *et al.*, "Identification des paramètres de lois de comportement élastoplastique par indentation continue sphérique," no. 1882, pp. 27–31, 2007.

[101] C. Moussa, O. Bartier, G. Mauvoisin, P. Pilvin, and G. Delattre, "Characterization of homogenous and plastically graded materials with spherical indentation and inverse analysis," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 20–27, 2012.

[102] M. J. Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, and P. Delobelle, "Microstructural and elasto-plastic material parameters identification by inverse finite elements method of Ti(1 - x)AlxN (0 < x < 1) sputtered thin films from Berkovich nano-indentation experiments," *Thin Solid Films*, vol. 569, no. C, pp. 81–92, 2014.

[103] M. Bocciarelli, G. Bolzon, and G. Maier, "A constitutive model of metal-ceramic functionally graded material behavior: Formulation and parameter identification," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 16–26, 2008.

[104] G. Bolzon, M. Bocciarelli, and E. J. Chiarullo, "Mechanical characterization of materials by micro-indentation and AFM scanning," in *Applied Scanning Probe Methods XII*, Springer, 2009, pp. 85–120.

[105] F. Richard, M. Villars, and S. Thibaud, "Viscoelastic modeling and quantitative experimental characterization of normal and osteoarthritic human articular cartilage using indentation," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 24, pp. 41–52, 2013.

[106] M. Villars, P. Clement, S. Mith, L. Carpentier, P. Garbuio, and F. Richard, "Micro-indentation et couplage essais-calculs pour l'identification par méthode inverse du comportement mécanique non linéaire du cartilage fémoral humain," *Mater. Tech.*, vol. 99, no. 2, pp. 253–259, 2011.

[107] K. L. Johnson, "Contact Mechanics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 37, no. 22. pp. 1–17, 1985.

[108] K. K. Tho, S. Swaddiwudhipong, Z. S. Liu, K. Zeng, and J. Hua, "Uniqueness of reverse analysis from conical indentation tests," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 8, pp. 2498–2502, 2004.

[109] J. Alkorta, J. M. Martínez-Esnaola, and J. Gil Sevillano, "Absence of one-to-one correspondence between elastoplastic properties and sharp-indentation load-penetration data," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 2, pp. 432–437, 2005.

[110] Y. T. Cheng and C. M. Cheng, "Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 44, no. 4–5, pp. 91–149, 2004.

[111] X. Chen, N. Ogasawara, M. Zhao, and N. Chiba, "On the uniqueness of measuring elastoplastic properties from indentation: The indistinguishable mystical materials," *J. Mech. Phys. Solids*,

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

vol. 55, no. 8, pp. 1618–1660, 2007.

[112] M. Bocciarelli, G. Bolzon, and G. Maier, "Parameter identification in anisotropic elastoplasticity by indentation and imprint mapping," *Mech. Mater.*, vol. 37, no. 8, pp. 855–868, 2005.

[113] E. Renner, "Vers l'identification d'une loi de plasticité monocristalline par analyse topographique d'empreintes de nanoindentation Berkovich," 2014.

[114] C. K. S. Moy, M. Bocciarelli, S. P. Ringer, and G. Ranzi, "Identification of the material properties of Al 2024 alloy by means of inverse analysis and indentation tests," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, no. 1, pp. 119–130, 2011.

[115] J. Marteau, M. Bigerelle, S. Bouvier, and A. Iost, "Reflection on the measurement and use of the topography of the indentation imprint," *Scanning*, vol. 36, no. 1, pp. 115–126, 2014.

[116] R. Hill, *The mathematical theory of plasticity*. Clarendon Press, 1998.

[117] C. S. (Chandrakant S.) . Desai and H. J. Siriwardane, *Constitutive laws for engineering materials, with emphasis on geologic materials*. Prentice-Hall, 1984.

[118] L. Bousshine, A. Chaaba, and G. De Saxcé, "Softening in stress-strain curve for Drucker-Prager non-associated plasticity," *Int. J. Plast.*, vol. 17, no. 1, pp. 21–46, 2001.

[119] E. Radi, D. Bigoni, and B. Loret, "Steady crack growth in elastic-plastic fluid-saturated porous media," *Int. J. Plast.*, vol. 18, no. 3, pp. 345–358, 2002.

[120] A. L. Gurson, "Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth: Part 1—Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media," 1977.

[121] F. Fritzen, S. Forest, T. Böhlke, D. Kondo, and T. Kanit, "Computational homogenization of elasto-plastic porous metals," *Int. J. Plast.*, vol. 29, no. 1, pp. 102–119, 2012.

[122] X. Chen, Y. Xiang, and J. Vlassak, "Novel technique for measuring the mechanical properties of porous materials by nanoindentation," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 03, pp. 715–724, 2011.

[123] F. J. Ulm, M. Vandamme, C. Bobko, J. Alberto Ortega, K. Tai, and C. Ortiz, "Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2677–2692, 2007.

[124] S. Homand and J. F. R. Shao, "Mechanical behaviour of a porous chalk and effect of saturating fluid," *Mech. Cohesive-Frictional Mater.*, vol. 55, no. March, pp. 583–606, 2000.

[125] J. Sanahuja, L. Dormieux, S. Meille, C. Hellmich, and A. Fritsch, "Micromechanical Explanation of Elasticity and Strength of Gypsum: From Elongated Anisotropic Crystals to Isotropic Porous Polycrystals," *J. Eng. Mech.*, vol. 136, no. 2, pp. 239–253, 2010.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

2. Matériaux et méthodes

Ce chapitre est scindé en deux parties. La première présente les matériaux de l'étude et les méthodes de caractérisation permettant d'évaluer notamment la porosité du matériau, la fraction volumique des entités microstructurales, ainsi que la porosité locale dans ces entités. La deuxième partie s'attache à définir le protocole adopté pour les essais d'indentations à deux échelles différentes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table de matières

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES 61
2.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS 63
2.2 CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE MICROSTRUCTURALE 64
2.2.1 Observations au microscope électronique à balayage (MEB) 64
2.2.2 Estimation de la porosité totale 66
Porosimétrie mercure 66
2.2.3 Fraction et taille des grains par traitement d'images 71
2.2.4 Estimation de la porosité locale 73
2.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES SUPPORTS DE CATALYSEURS 74
2.3.1 Essai de flexion 3 points 74
2.3.2 Essai d'indentation 75
2.3.2.1 Nanoindenteur 75
2.3.2.2 Choix de l'indenteur 75
2.3.2.3 Calibration 76
2.3.2.4 Mesure de dureté et module d'élasticité 77
2.3.2.5 Essais de micro-indentation 77
2.3.2.6 Essais de nano-indentation 79
2.4 IDENTIFICATION PAR LA MÉTHODE D'INVERSE 81
2.5 CONCLUSION DU CHAPITRE 82
Références 83

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1 Matériaux étudiés

Dans ce travail, nous étudions les supports de catalyseurs utilisés dans les opérations de raffinage d'hydrotraitement des coupes lourdes. La préparation des supports en alumine est une succession de plusieurs étapes unitaires. Les supports de catalyseurs étudiés sont fabriqués par IFPEN (Solaize, France) à partir de la synthèse de la boehmite (oxyhydroxyde d'aluminium *AlOOH*) par précipitation de sels d'aluminium. La boehmite précipitée est ensuite filtrée, lavée puis séchée par atomisation. L'étape suivante consiste à disperser la boehmite, c'est-à-dire à la désagréger par mélange avec de l'acide dans un malaxeur. Sous l'effet de l'acide et la sollicitation mécanique, les agrégats de la boehmite sont plus ou moins désagrégées en particules élémentaires. Par la suite, une solution basique est ajoutée afin de neutraliser la surface des particules. Dans ce cas le pH augmente et les particules floculent en donnant de la cohésion au matériau. L'étape suivante est l'extrusion, où la pâte obtenue est transformée en objet millimétrique par extrusion à travers une filière à trous cylindriques de 1.6 mm de diamètre. Les extrudés obtenus sont séchés sous une température qui ne dépasse pas 150°C. Une étape de calcination succède le séchage, elle permet de transformer la boehmite en alumine gamma et fixer les propriétés texturales et mécaniques. Cette alumine est stable entre 500° et 800°C.

Les supports de catalyseurs étudiés sont donc des extrudés cylindriques de diamètre compris entre 1,2 et 1,4 mm et une longueur variable entre 2 et 6 mm (Figure 2.1). Nous étudions trois formulations d'alumine γ préparées à partir de trois formulations de poudre de boehmite sous des conditions de synthèse et de mise en forme différentes.

Figure 2.1: Lot d'extrudés cylindriques en alumine γ fabriqués par IFPEN

Les trois matériaux se distinguent par une capacité variable de la dispersion des agrégats de la boehmite sous l'effet de la solution acide. Les trois matériaux seront donc désignés par « MD » pour le matériau moyennement dispersible, « HD » pour le matériau hautement dispersible et « THD » pour le matériau très hautement dispersible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2 Caractérisation de la morphologie microstructurale

2.2.1 Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Dans le but de réaliser des observations MEB, les surfaces des échantillons sont préparées de deux manières différentes :

- *Polissage mécanique*

Les échantillons sont imprégnés de résine puis polis mécaniquement. L'imprégnation se fait sous une pression de 68 bars et une température de 45°C pendant 48 heures pour que la résine puisse accéder à toute la porosité. La surface de l'échantillon est ensuite métallisée avec une fine couche de carbone d'une épaisseur de l'ordre 3 nm. Les échantillons sont observés en électrons rétrodiffusés, ainsi la porosité imprégnée apparait en sombre par contraste chimique.

- *Polissage ionique*

Pour observer les surfaces des échantillons à plus haute résolution, les échantillons ont été préparés par du polissage ionique, une technique de préparation fine de la surface sans imprégnation préalable. Les observations sont réalisées avec le mode électrons rétrodiffusés à basse tension (4 kV). Pour le polissage ionique, un polisseur ionique de type Ilion+TM (Gatan, Allemagne) est utilisé. L'échantillon à polir est préalablement collé sur un masque en titane avec de la laque d'argent, sa surface dépasse de 80 µm le bord du masque (Figure 2.2.a). Le polissage est réalisé avec une tension de 6 kV pendant 6 heures. Le rôle du masque est de protéger le reste de l'échantillon des faisceaux ioniques. Le bombardement de l'échantillon par deux faisceaux d'ions Ar^+ provoque l'arrachement de la matière de la surface (Figure 2.2.b).

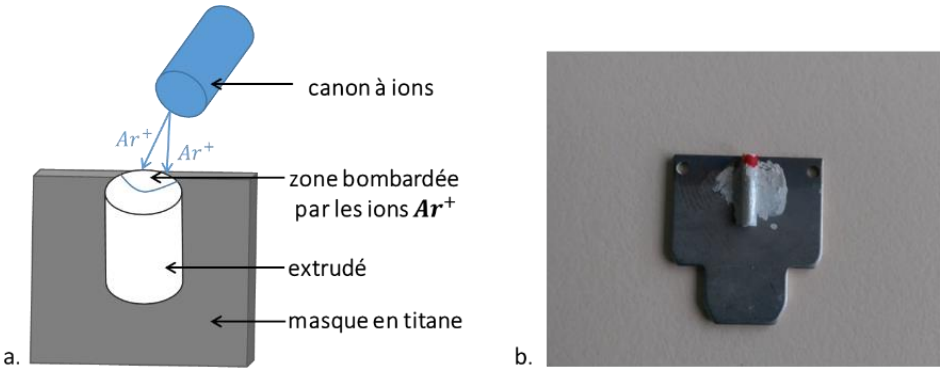


Figure 2.2: a) Représentation schématique du polissage ionique avec des faisceaux d'ions, b) Echantillon collé au masque

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

La microstructure des trois types d'extrudés est donc analysée au MEB après polissage mécanique et après polissage ionique pour les observations à haute résolution présentées dans la Figure 2.3.

Les extrudés « MD » présentent une matrice d'alumine avec des grains de différentes tailles répartis aléatoirement (Figure 2.3.a). La différence de contraste entre ces grains est expliquée par une différence de densité. L'observation de ces grains à haute résolution sur une section préparée par polissage ionique montre qu'ils sont constitués d'agglomérats composés d'un agencement d'agrégats (Figure 2.3.b), ces agrégats étant constitués eux-mêmes par des particules primaires d'une forme allongée (cristallites). Les extrudés « HD » présentent une matrice d'alumine (Figure 2.3.c) avec de très nombreux grains avec un contraste homogène. Les interfaces entre grains et matrice apparaissent plus clairs que la matrice. Les grains sont issus de l'agglomération des petits agrégats constitués des particules élémentaires (Figure 2.3.d). Les extrudés « THD » présentent une matrice avec quelques grains apparaissant plus clairs que la matrice (Figure 2.3.e). Ces grains sont globalement sphériques. Les images MEB d'une section polie avec du polissage ionique, montrent une microstructure fine et homogène (Figure 2.3.f) qui est la conséquence de la forte dispersibilité de la boehmite utilisée pour cette formulation. L'origine des grains clairs, donc plus denses, n'est pas connue.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

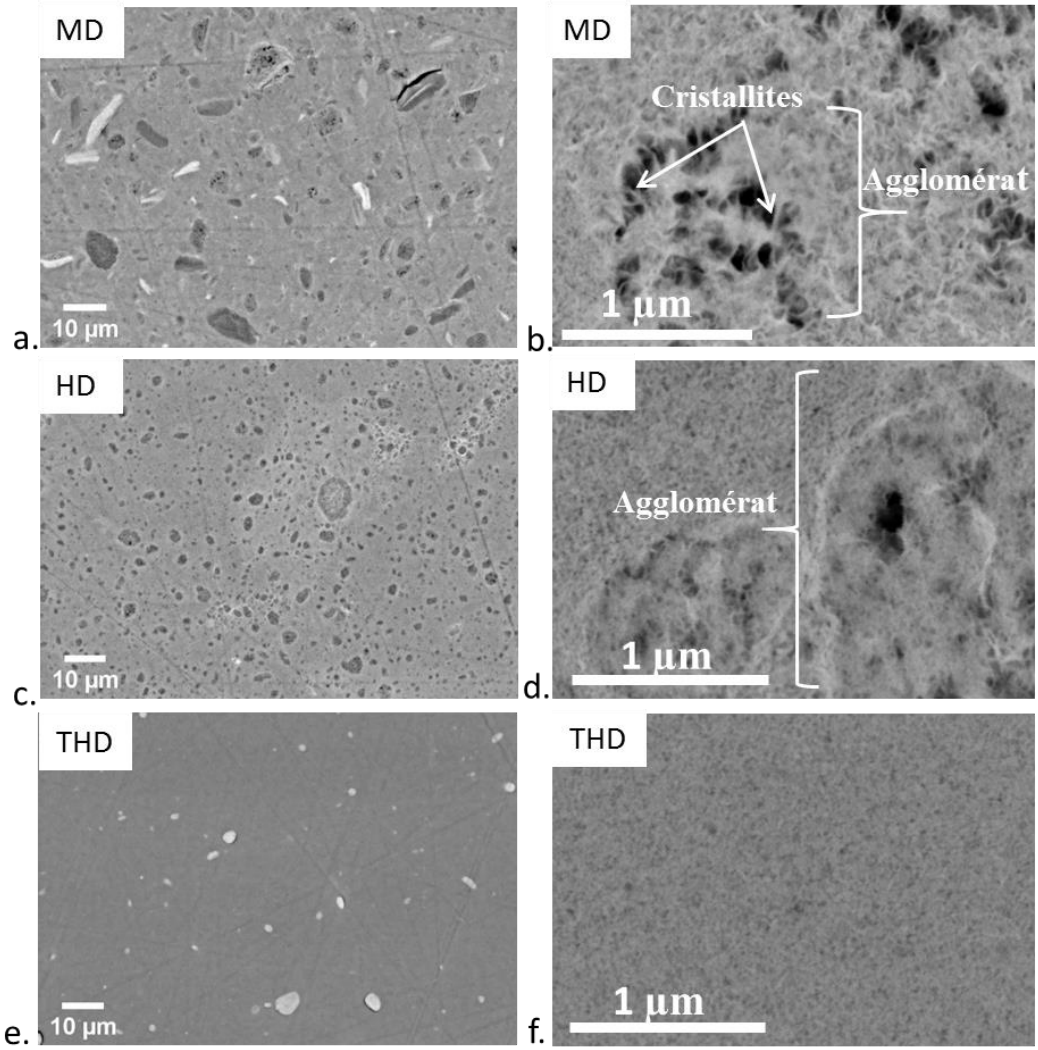


Figure 2.3: Observation MEB de la section polie par polissage mécanique d'un extrudé MD (a), d'un extrudé HD (c) et un extrudé THD (e). Les images (b), (d) et (f) sont respectivement des observations à haute résolution de la section polie par polissage ionique des extrudés MD, HD et THD. Les observations sont réalisées en mode électrons rétrodiffusés.

2.2.2 Estimation de la porosité totale

La caractérisation microstructurale permet de quantifier les paramètres texturaux des supports, notamment leur taux de porosité, la distribution de taille des pores, la surface spécifique et la densité. Deux techniques de caractérisation ont été appliquées sur les trois types d'extrudés et sont décrites dans le paragraphe suivant.

Porosimétrie mercure

La méthode de porosimétrie au mercure consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante jusqu'à 400 MPa (Figure 2.4.a). Le mercure est un fluide non mouillant, il ne pénètre pas spontanément dans la porosité, ce qui permet de contrôler l'injection au moyen de la pression. Plus la pression augmente, plus le mercure

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

occupe des régions confinées et des pores fins. Cette méthode permet d'évaluer le volume méso-poreux et macroporeux et d'estimer la distribution de taille des méso-pores et des macro-pores ainsi que la densité de grain.

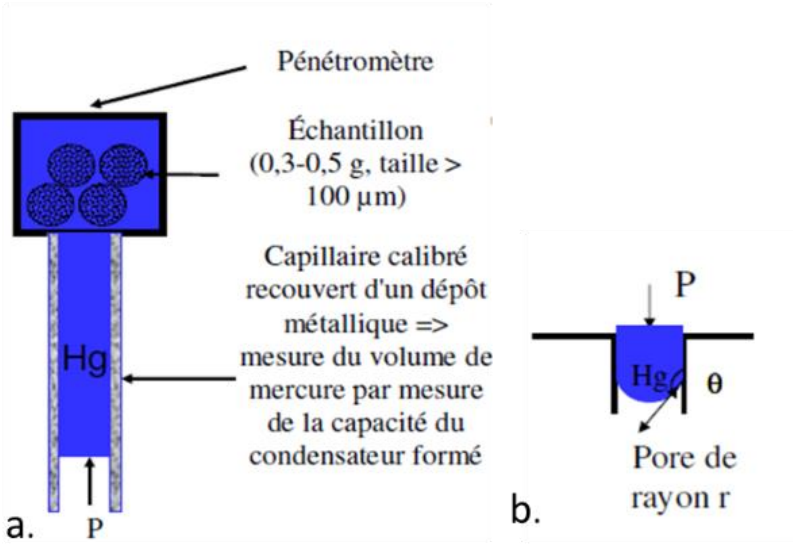


Figure 2.4: Appareillage de la porosimétrie mercure, b) Représentation schématique de l'angle de mouillage du mercure

L'équation de Washburn [1] permet de calculer le diamètre des pores *D* à partir de la pression appliquée *P* en supposant des pores cylindriques.

$$D = -\frac{4\,\Upsilon \cos\theta}{P} \qquad \textbf{Equation 2. 1}$$

Υ est la tension superficielle du mercure dans le vide (0,485 N/m), θ l'angle de mouillage généralement égal à 140° pour l'alumine (Figure 2.4.b). La porosimétrie au mercure permet de balayer un domaine d'inter-connectivité poreuse comprise entre 3,6 nm et 140 µm. A partir de cette méthode, on peut déduire un diamètre médian représentatif des mésopores qui correspond à 50% du volume de mercure injecté. La distribution de taille des pores est présentée dans la Figure 2.5. Le volume poreux, le taux de porosité et le diamètre médian pour les trois matériaux sont reportés dans le Table 2.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

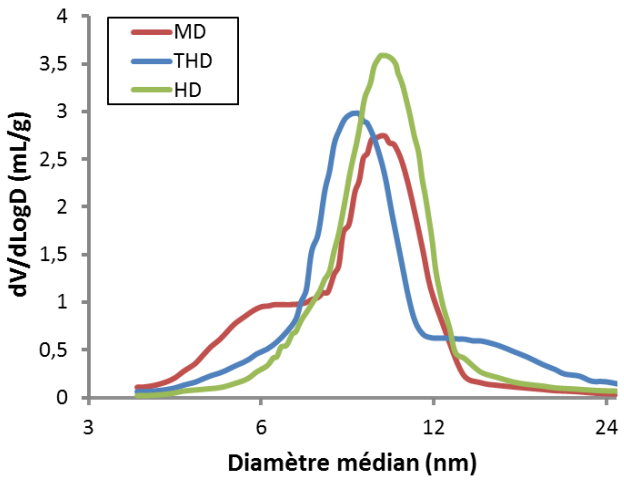


Figure 2.5: Distribution de la taille des pores déterminée par la méthode de porosimétrie mercure pour les trois matériaux

Physisorption azote

La physisorption d'azote est une technique complémentaire à la porosimétrie au mercure car elle permet de caractériser la mésoporosité de taille comprise entre 2 et 50 nm et aussi la microporosité $(< 2\,nm)$. Le principe de la physisorption est de mesurer la quantité d'azote adsorbée à la surface du solide à caractériser sous une température constante (Figure 2.6). La quantité d'azote adsorbée repose simplement sur la mesure de la pression de l'azote. La formation d'une couche mono-moléculaire sur la surface est utilisée pour déterminer la surface spécifique selon le modèle BET [2] tandis que la condensation capillaire peut être utilisée pour estimer le volume des pores et la distribution de la taille des pores en se basant sur la méthode BJH [3] L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié, elle doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classifié les isothermes selon leurs formes et la présence de boucles d'hystérésis, ce qui renseigne sur les paramètres caractéristiques de la surface étudié (taille et forme de pores…) [4].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

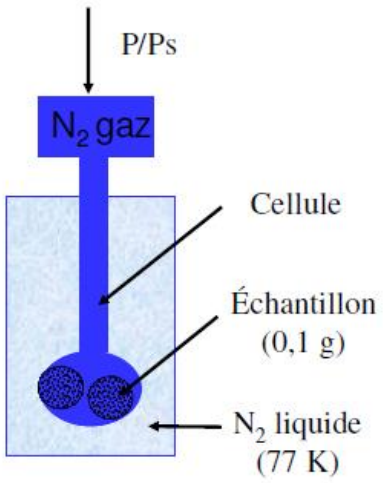


Figure 2.6: Appareillage de la technique de physisorption N_2

La distribution de la taille des mésopores est obtenue à partir des isothermes de désorption (Figure 2.6) par la méthode BJH. Le volume poreux V_p est calculé à partir du volume d'adsorbat V_a en (ml/g) qui correspond à une pression relative $(P/P_0)_{max}$ comme indiqué dans l'Equation 2. 2:

$$V_p = \frac{V_a\, M}{V_M\, \rho_L} \qquad \textbf{Equation 2. 2}$$

Où ρ_L est la masse volumique de l'azote liquide, *M* est la masse molaire de l'azote et V_M est le volume molaire de l'azote gazeux (*M*=28,0314 g/mol, ρ_L=0,8081 g/cm^3 et V_M=22414 cm^3/mol). La porosité du matériau peut être alors estimée comme suit :

$$P_{N2} = \frac{V_p}{V_p + {}^{1}/_{\rho_{struct}}} \qquad \textbf{Equation 2. 3}$$

avec ρ_{struct} la densité structurale du matériau mesurée par pycnométrie Helium (*He*). Selon le classement de l'IUPAC, les isothermes obtenues présentées la Figure 2.7 sont de type « IV » avec une boucle d'hystérésis de type *B*. La distribution du diamètre moyen équivalent des pores est présentée dans la Figure 2.7. La surface spécifique déterminée par la méthode BET, S_{BET}, le volume mésoporeux et le taux de porosité P_{N2}sont reportés dans le Table 2.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

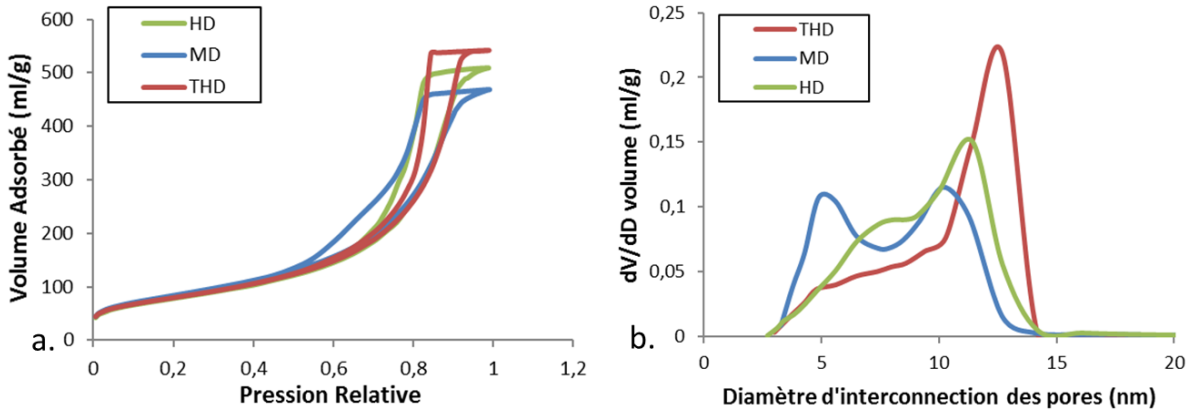


Figure 2.7: a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les trois matériaux « MD », « HD » et « THD ». b) Distribution de la taille des mésopores pour les trois matériaux déterminés par la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption

On peut également estimer un taux de porosité global à partir du rapport des densités comme suit :

$$P_\rho = 1 - \frac{\rho_{grain}}{\rho_{struct}} \qquad \textbf{Equation 2. 4}$$

avec ρ_{grain} la densité apparente du matériau poreux et ρ_{struct} la densité structurale de l'alumine.

La densité apparente peut être déterminée par la porosimétrie mercure en mesurant le volume de mercure déplacé à base pression V_{HgBP} étant donné que le mercure, non-mouillant, ne pénètre pas dans les pores à basse pression. Les densités structurales, de grain, et le taux de porosité sont reportés dans le Table 2.1. On remarque d'après les résultats du Table 2.1 que les trois matériaux présentent des taux de porosité très proches autour de 70% ±2%. Cependant, on note une différence en comparant les taux de porosité pour les trois méthodes. En effet la porosimétrie mercure et la physisorption azote balaient des domaines de taille de porosité différents : la taille de pores est comprise en 3 et 15 nm. Pour la suite de l'étude, on retiendra la porosité totale obtenue à partir du rapport des densités apparentes et structurales étant donné qu'elle prend en compte tous les pores du matériau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 2.1: Propriétés texturales des trois matériaux déterminés par trois méthodes : la porosimétrie mercure, la physisorption azote et le rapport entre les densités

Matériaux	MD	HD	THD
		Porosimétrie mercure	
Diamètre median(nm)	9,5	8,4	8,9
Volume poreux (ml/g)	0,66	0,70	0,715
Taux de porosité P_{Hg}	67,9%	69,5%	69,8%
		Physisorption azote	
S_{BET} (m^2/g)	302±15	283±14	286±14
Volume poreux (cm^3/g)	0,72	0,78	0,84
Taux de porosité P_{N2}	69,8%	71,6%	73,1%
		Rapport des densités	
ρ_{grain}	0,99	0,94	0,96
ρ_{struct}	3,20	3,22	3,24
Taux de porosité P_{ρ}	69,0±0,2%	70,8±0,1%	70,4±0,3%

2.2.3 Fraction et taille des grains par traitement d'images

La fraction volumique et la distribution de la taille des grains pour les trois matériaux sont estimées par analyse d'images en utilisant le logiciel de traitement d'images Fiji [5]. Le traitement d'images est réalisé sur plusieurs images obtenues par observation MEB des sections imprégnées à la résine et polies mécaniquement. Les observations sont réalisées sur électrons rétrodiffusés pour mettre en évidence un contraste chimique. Les pores qui sont imprégnées par la résine apparaissent en noir. La Figure 2.8 illustre les différentes étapes de traitement des images qui permettent d'extraire la distribution des grains dans le matériau THD.

a) Image initiale avec amélioration du contraste.

b) Application du filtre « médian » dans le but de réduire le bruit et les rainures du polissage mécanique.

c) Image binaire obtenue après segmentation par un seuillage entropique de type « Maxentropy ». La méthode consiste à déterminer les seuils qui maximisent l'entropie *E* résultant du découpage de l'histogramme *H* en plusieurs classes [6]. L'entropie totale est exprimée comme suit :

$$E = -\sum_{j} p_j . log_2(p_j)$$ **Equation 2. 5**

avec p_j la probabilité à postériori du niveau de gris j, estimée par :

$$p_j = \frac{H(j)}{Taille\ de\ l'image}$$ **Equation 2. 6**

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

d) Analyse automatique des particules qui permet de détecter les grains, déterminer la taille des grains et la fraction surfacique des grains. En supposant que les grains sont sphériques, nous déterminons la distribution de la taille des grains pour les trois matériaux.

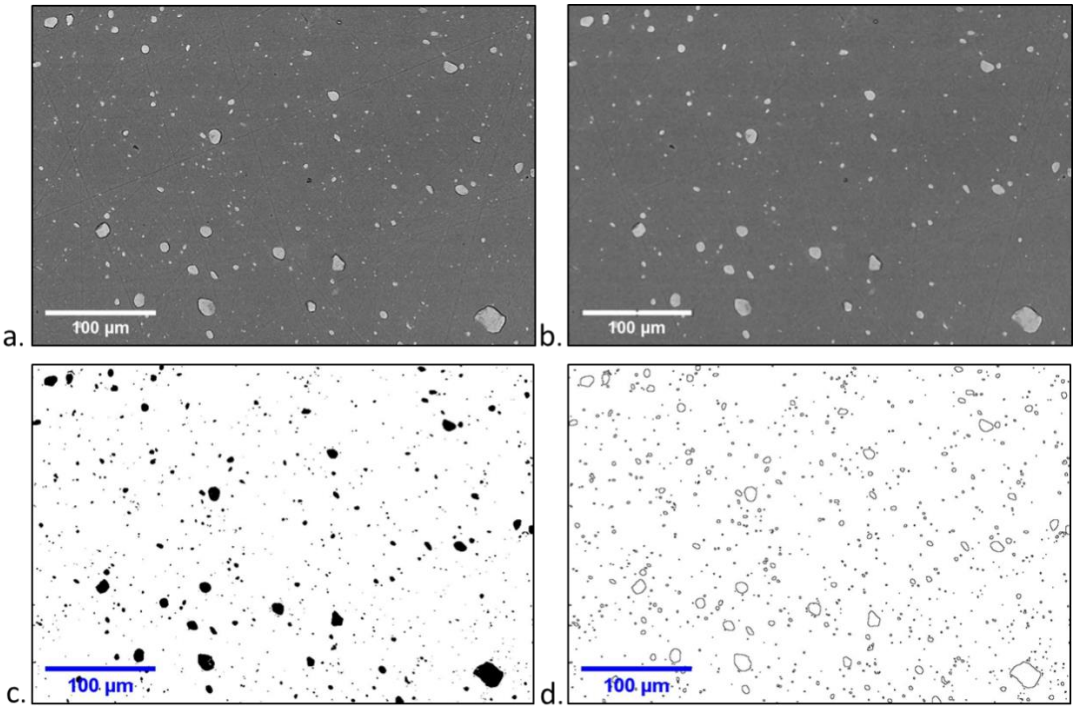


Figure 2.8: Les opérations de traitement des images. Les opérations sont automatisées via un script Macro dans Fiji. a) Image initiale, b) image filtrée, c) image binarisée et d) détection des grains

Les mêmes opérations sont appliquées sur les matériaux HD. Cependant, pour le matériau MD qui contient deux types de grains, l'analyse de la distribution des grains se déroule sur deux étapes. La détection des grains sombres en premier lieu (Figure 2.9.b) et puis les grains clairs en second lieu (Figure 2.9.c). Pour les grains sombres, les mêmes opérations mentionnées ci-dessus sont appliquées. Pour la détection des grains clairs, le contraste est augmenté afin de mettre en relief ces grains clairs, puis un filtre de type flou gaussien est appliqué qui permet de réduire le bruit. La segmentation par un seuillage de type « Maxentropy » permet ainsi de binariser l'image et séparer les grains denses.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

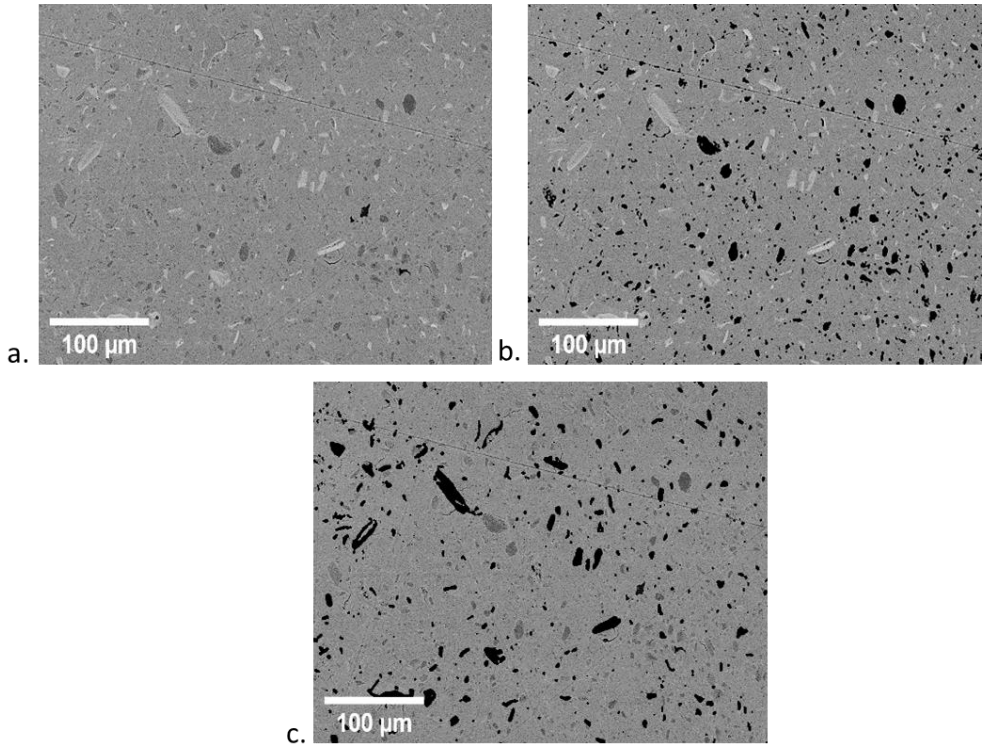


Figure 2.9: a) Image initiale d'une section polie mécaniquement d'un extrude MD, b) c) superposition sur l'image initiale des grains sombres et clairs après binarisation

2.2.4 Estimation de la porosité locale

Les observations MEB réalisées sur des surfaces imprégnées à la résine et polis mécaniquement sont également utilisées pour la détermination du taux de porosité dans les grains et la matrice. Les observations sont réalisées avec le mode électrons rétrodiffusés. Ces derniers résultent de l'impact d'un faisceau d'électrons dit primaires avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Des électrons peuvent sortir de la cible et sont renvoyés vers le détecteur ; on dit qu'ils sont rétrodiffusés. La fraction d'électrons rétrodiffusés est sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes légers. Pour cette raison, les zones formés d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaitront plus brillantes que d'autres sur les images [7] ; c'est le contraste de phase. Le taux des électrons rétrodiffusés est exprimé par le coefficient de rétrodiffusion noté η, est le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés et le nombre d'électrons incidents. Plusieurs expressions analytiques ont été proposées reliant le coefficient de rétrodiffusion et le nombre atomique moyen *Z*. Reimer *et al.* [8] ont proposé l'expression analytique suivante reliant *Z* et η *:*

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86\ 10^{-4}Z^2 + 8.3\ 10^{-7}Z^3$$ **Equation 2. 7**

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

En se basant sur cette expression, une relation entre les valeurs de niveau de gris et la porosité locale dans chaque pixel a été démontrée dans la suite. La porosité locale dans les grains et la matrice est ensuite déterminée.

2.3 Caractérisation mécanique des supports de catalyseurs

2.3.1 Essai de flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points sont réalisés au laboratoire MATEIS à l'aide de la machine Bose ElectoForce® 3200 (Prairie Valley, Etats-Unis) équipée d'une cellule de force de 20 N (Figure 2.10).

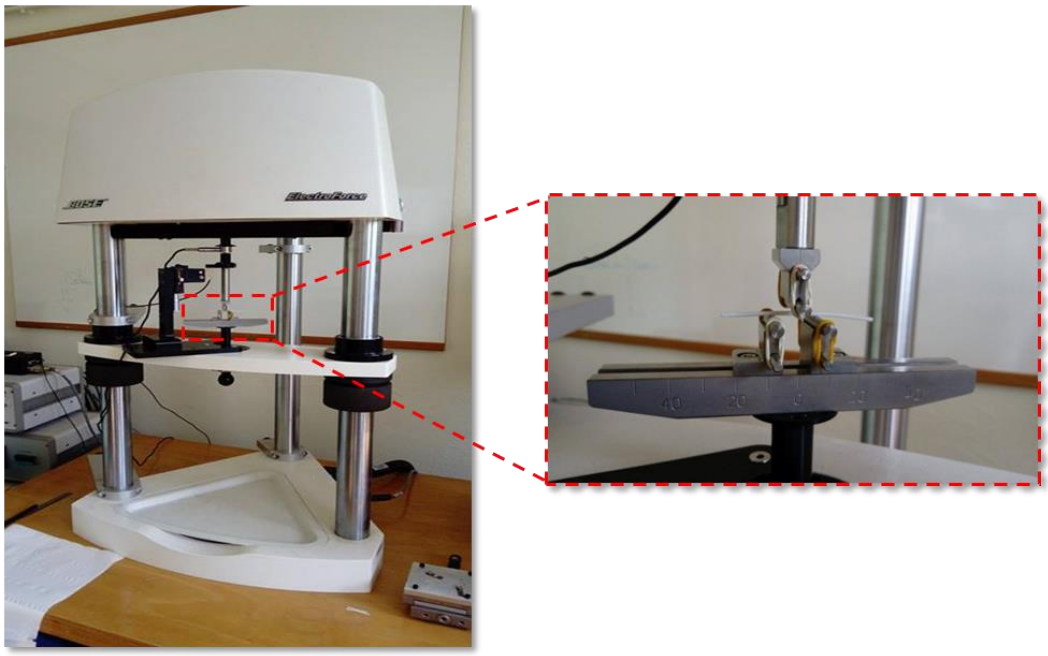


Figure 2.10: Montage de l'essai de flexion 3 points réalisé sur un extrudé cylindrique

L'essai de flexion 3 points est réalisé sur 32 extrudés de chaque matériau. Des extrudés présentant le minimum d'irrégularités géométriques sont sélectionnés pour cet essai. On rappelle que le diamètre des échantillons est compris entre 1,38 et 1,42 mm. La distance entre les appuis externes, notée *L*, est de 15 mm pour les échantillons MD et THD, et de 10 mm pour les échantillons HD (ce lot ne présente pas suffisamment d'extrudés de grande longueur pour maintenir une distance entre appuis de 15 mm). Les échantillons sont chargés à une vitesse de 0,01 mm/s jusqu'à la rupture.

La contrainte à la rupture σ_r et le module de Young *E* sont calculés respectivement à partir des Equation 2. 8 et Equation 2. 9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\sigma_r = \frac{8F_r L}{\pi\, D^3}$$ **Equation 2. 8**

$$E = \frac{4L^3}{3\,\pi\, D^4}\frac{dF}{du_e}$$ **Equation 2. 9**

avec F_r la force à la rupture, L longueur entre appuis inférieurs, D diamètre de l'échantillon et u_e la flèche élastique de l'échantillon.

2.3.2 Essai d'indentation

2.3.2.1 Nanoindenteur

Les essais d'indentation ont été réalisés au laboratoire MATEIS à l'aide d'un nanoindenteur de type G200 d'Agilent Technologies (Chandler, Etats-Unis). Le logiciel utilisé pour traiter les données est le logiciel NanoSuite (Figure 2.11). Les essais d'indentation sont réalisés en mode CSM (Continuous Stiffness Measurement) qui permet de mesurer en continu la raideur de contact lors du chargement et de déterminer l'évolution du module d'Young et de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation.

Figure 2.11 Nanoindenteur G200 d'Agilent Technologies

2.3.2.2 Choix de l'indenteur

Comme déjà mentionné dans le premier chapitre, les essais d'indentation sont utilisés pour la caractérisation mécanique à deux échelles : micro-indentation pour la caractérisation du comportement global, nano-indentation pour la caractérisation du comportement local de la matrice et des grains. Pour cela, deux géométries d'indenteur ont été choisies :

- Une sphère en saphire de 600 µm de diamètre caractérisée par un module de Young de 345 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3. La sphère permet de solliciter un grand volume du matériau, elle est donc moins sensible aux hétérogénéités du matériau. Elle

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

permet de déterminer le comportement moyen du matériau. Contrairement aux indenteurs pyramidaux, l'indenteur sphérique produit d'abord une réponse élastique au début du chargement ce qui nous permet d'observer la transition élasto-plastique. Cette pointe présente un avantage du point de vue de simulation car elle permet d'utiliser sans approximation un modèle axisymétrique, ce qui est ne pas le cas avec des indenteurs pyramidaux.

- Un indenteur pyramidal de type Berkovich en diamant caractérisé par un module de Young de 1141 GPa et un coefficient de Poisson de 0,07. La pointe pyramidale permet d'explorer une grande gamme de pression durant l'indentation. Dans un premier temps, la pointe Berkovich a été utilisée pour déterminer le comportement des supports à l'échelle macroscopique. Dans un second temps, elle a été utilisée pour déterminer le comportement mécanique des entités morphologiques de la microstructure (grains et matrice). La pointe pyramidale est moins sensible à la rugosité de surface, elle permet avec des faibles profondeurs de pénétration de viser dans une seule entité et accéder à leurs propriétés mécaniques.

2.3.2.3 Calibration

Les nano-indenteurs permettent une mesure précise de la force, du déplacement et de la raideur de contact. Cependant, certaines incertitudes sont à prendre en compte. Pour obtenir le module d'Young du matériau testé en indentation, il est nécessaire de calibrer la raideur de la machine et la fonction d'aire de l'indenteur.

Une méthode de calibration basée sur un contrôle du déplacement a été réalisée avec le logiciel *Nanosuite* sur la silice fondue comme un échantillon étalon. En supposant que la fonction d'aire *A* de la pointe est idéale à grand déplacement, *A* peut s'écrire comme suit :

$$A = C_0 {h_c}^2 \qquad \textbf{Equation 2. 10}$$

avec C_0 une constance donnée par le fabricant de la pointe. Dans ce cas, *Nanosuite* calcule le module réduit E_r de la silice à fort déplacement selon l'équation suivante :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}} \qquad \textbf{Equation 2. 11}$$

Par la suite, le module réduit E_r est utilisé pour calculer *A* à toutes les profondeurs (une gamme de profondeur est choisie). Les coefficients de la fonction d'aire sont ensuite ajustés aux valeurs calculées (Equation 2. 12). Le nombre de coefficient est fixé à 4. La raideur machine correspondant à la pointe est calibrée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$A = C_0\, h_c^2 + C_1\, h_c + C_2\, h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/3} + C_4 h_c^{1/4}$$ **Equation 2. 12**

2.3.2.4 Mesure de dureté et module d'élasticité

La dureté d'un matériau, noté *H*, correspond au rapport entre la charge d'indentation Pet l'aire projetée dans le plan de la surface du matériau notée A_c comme suit :

$$H = \frac{P}{A_c}$$ **Equation 2. 13**

En supposant que la pression de contact est constante au début de décharge, le module d'élasticité réduit E_r peut s'écrire en fonction de la pente de décharge *S* et l'aire projetée A_c comme suit :

$$E_r = \frac{S}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{A_c}}$$ **Equation 1. 34**

Le module d'élasticité réduit peut s'écrire en fonction des propriétés élastiques :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'}$$ **Equation 1. 35**

où E, E', ν, ν', sont respectivement les modules de Young et les coefficients de Poisson du matériau et de l'indent.

Par le biais de la méthode CSM, les valeurs du module de Young sont enregistrées durant l'essai en fonction de la profondeur de pénétration. Le module de Young d'Oliver et Pharr est calculé à partir de l'approximation de la courbe de décharge par une loi de puissance [9] définie comme suit :

$$P = C_e(h - h_r)^{\,m}$$ **Equation 2. 14**

avec h_r le déplacement résiduel après déchargement complet, *m* et C_e des constantes.

2.3.2.5 Essais de micro-indentation

Préparation des échantillons

Les essais d'indentation nécessitent une préparation très fine de la surface de l'échantillon. Deux méthodes de polissage ont été testées sur les trois types d'échantillons.

Première méthode

Les trois types d'échantillons sont enrobés de la même manière dans une résine très visqueuse pour ne pas imprégner les pores (Figure 2.12.a). Ensuite ils sont polis de manière automatisée à l'aide d'une polisseuse mécanique. Pour l'étape de finition, ils sont polis à

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

l'aide d'un polissage vibratoire avec une suspension de silice colloïdale. Les étapes du polissage sont présentées dans l'*annexe B*.

Deuxième méthode

Les échantillons sont polis manuellement à l'aide d'un étau de maintien des draps de polissage de microscopie à particules diamantés de 9, 6, 3 puis 1 µm de taille de grain (Figure 2.12.b et Figure 2.12.c).

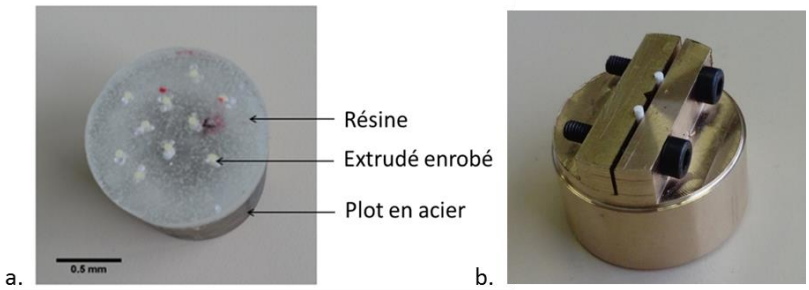


Figure 2.12: a) Extrudés enrobés et polis. b) Etau de maintien des extrudés

Les deux méthodes aboutissent à un état de surface polie similaire. L'état des surfaces est caractérisé par une rugosité mesurée à l'aide d'une méthode de profilométrie disponible sous nanoindenteur. La méthode consiste à balayer une distance sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un indenteur de type Berkovich en appliquant une force très faible de l'ordre de 20 mN à vitesse de 30 µm/s. La distance totale balayée pour notre étude est égale à 400 µm. Le paramètre de rugosité calculé est R_a, la moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. Le Table 2.2 reporte les valeurs du paramètre R_a pour les trois types d'extrudés. Les effets de rugosité sont donc négligeables pour une profondeur de pénétration maximale à 5 µm.

Table 2.2: Valeurs de la rugosité arithmétique obtenue après polissage mécanique mesurée par la méthode de profilométrie du nanoindenteur

Matériaux	MD	HD	THD
R_a (nm)	800	700	500

Déroulement de l'essai et détermination du point de contact

Pour les trois échantillons, la méthode d'indentation adoptée consiste à appliquer un chargement à taux de déformation constant de 0,05 s^{-1}jusqu'à une force maximale de l'ordre de 1200 mN. Un maintien automatique de la force durant 10 s autour de 600 mN est réalisé pour permettre le passage au mode des fortes charges. Un autre maintien de force

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

de 10 s est effectué à la charge maximale. Ce maintien à la charge maximale permet de mesurer l'évolution de la pénétration *h* lors de ce maintien et estimer la vitesse de dérivée thermique au cours de l'essai, qui est ensuite corrigée sur le signal de déplacement. La taille de la surface polie de l'échantillon permet de réaliser 6 indentations en laissant une distance de 150 µm entre les indents.

L'analyse de la courbe de force et déplacement consiste tout d'abord à déterminer le point de contact effectif afin de s'affranchir des effets de la rugosité de la surface. Pour déterminer ce point, F. Richter *et al.* [10] ont réalisé une approximation de la première partie de la courbe force et déplacement correspondant à quelques nanomètres par une loi de puissance. Ensuite avec une extrapolation, ils déterminent l'origine du déplacement. Staub *et al.* [11] a utilisé la courbe contrainte et déformation issue de l'indentation sphérique en se basant sur la théorie de Hertz. Cette méthode consiste à décaler le point de contact jusqu'à ce que la partie linéaire de la courbe contrainte et déformation passe par l'origine. En outre, dans le cas de l'indentation Berkovich, la courbe de la raideur de contact *S* peut être utilisée pour déterminer le point initial de contact. En effet, le point correspondant à un changement immédiat et significatif est choisi comme le point initial de contact [12]. Nous définissons alors le point de contact comme indiqué sur la Figure 2.13.

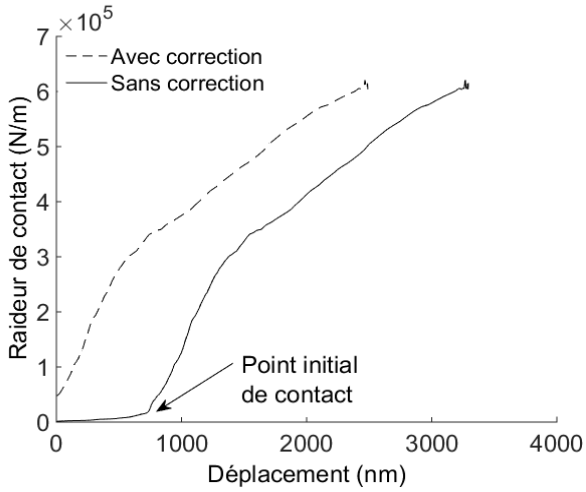


Figure 2.13 : Courbe de la raideur de contact après micro-indentation Berkovich

2.3.2.6 Essais de nano-indentation

Préparation des échantillons

Les essais d'indentation sont réalisés sur des extrudés préparés avec un polissage ionique (Figure 2.2). C'est une préparation très fine de la surface qui nous permet de révéler les entités composant la microstructure et déterminer a priori ou a posteriori la position de l'indentation. Le polissage est réalisé avec une tension de 6 kV pendant 6 heures.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Déroulement de l'essai et détermination du point de contact

La méthode de nano-indentation adoptée consiste à appliquer un chargement à taux de déformation constant de 0,05 s^{-1} jusqu'à une profondeur de pénétration maximale égale à 400 nm. Ce choix de profondeur de pénétration maximale pour la nano-indentation des trois types des matériaux est basé sur la taille caractéristique de la zone à tester [13]. Cette dernière est 10 fois plus grande que la profondeur maximale appliquée. Avant l'essai, des cartographies de la microstructure sont réalisées par des observations MEB des sections polies afin de déterminer la position des entités à tester. Ensuite, à l'aide du microscope optique du nanoindenteur, nous retrouvons le positionnement des grains ou de la matrice à tester. Enfin, chaque indent est examiné par observation MEB.

La méthode de la détermination du point de contact effectif est la même utilisée sur les courbes issues des essais de micro-indentation. Le module d'Young déterminé par la méthode CSM n'est pris en compte qu'à partir de 200 nm.

Les empreintes de nano-indentation ont été analysées par deux techniques la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé présentées ci-dessous.

Microscope à force atomique (AFM)

Le profil diamétral des empreintes résiduelles de chaque matériau après nano-indentation pyramidale est mesuré par un microscope à force atomique (*Figure 2.14*), dimension 3100, piloté par une électronique *Nanoscope V* et de type *Brucker* (Etats-Unis, Californie).

Cette technique consiste à obtenir la topographie de la surface de l'échantillon en la scannant localement avec une pointe très fine de type NCH (Non-contact - High resolution) positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce dernier vibre à une fréquence de résonnance de l'ordre de 265 kHz. L'interaction de la pointe avec la surface crée des forces provoquant les déplacements de la pointe. Ces déplacements entrainent des déviations du levier qui seront enregistrées et traitées pour définir la topographie de la surface. Les profils des empreintes résiduelles sont examinés pour étudier le mécanisme d'endommagement autour de l'indent.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

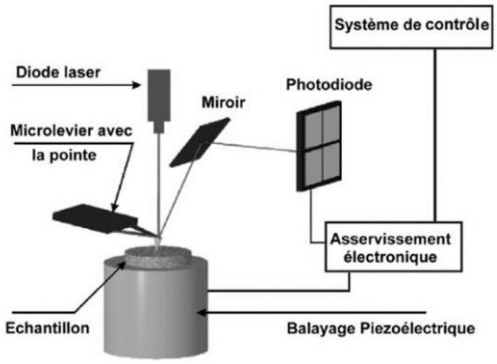


Figure 2.14: Schéma de fonctionnement d'un AFM (Benatmane, 2002)

Microscope électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM)

Le FIB projette un faisceau d'ions focalisé (*Ga+*) sur un échantillon pour effectuer du micro-usinage en pulvérisant les atomes de la surface. Comme l'appareil est doté aussi d'un microscope électronique, la visualisation des structures ou des coupes est possible en cours de réalisation. Les détecteurs permettent de faire l'imagerie des surfaces exposées grâce aux ions et aux électrons secondaires émis. Des sections transversales des empreintes après nano-indentation ont été réalisées par le FIB/SEM (*NVision 40 of Zeiss*) dans l'objectif d'observer le mécanisme de ruine sous la surface d'indentation. L'échantillon a été tout d'abord préparée finement par du polissage ionique ensuite des essais de nano-indentation ont été réalisés avec la méthode présentée ci-dessus. Après la nano-indentation, une couche fine de carbone est déposée sur la surface de l'échantillon pour éviter le chargement électro-statique de l'échantillon dans le microscope. Un dépôt d'une couche de Tungstène est réalisé au niveau de l'empreinte à usiner dans le but de lisser la section à découper. Le micro-usinage est ensuite réalisé au niveau de l'empreinte en enlevant la matière jusqu'au centre de l'indent.

2.4 Identification par la méthode d'inverse

Comme il a été montré, l'indentation instrumentée permet de déterminer directement le module d'Young et la dureté du matériau à partir de la courbe de force et déplacement de l'indenteur. Cependant, ces essais ne permettent pas d'identifier directement des lois élasto-plastiques ou des critères d'endommagement. Une identification paramétrique par méthode inverse via le recalage d'un modèle éléments finis est possible (méthode « *FEMU » pour Finite Element Modeling Update*). Cette démarche consiste à simuler numériquement par un code Eléments Finis (logiciel ABAQUS®) un essai d'indentation sur un matériau supposé homogène, puis à adapter les paramètres de la loi de comportement macroscopique par un algorithme d'optimisation minimisant l'écart entre la simulation et les données expérimentales. Le problème d'optimisation est résolu par le logiciel ATOUT (Advanced Tools for Optimization and Uncertainty Treatment »). C'est une plateforme

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

développée par le département de Mathématiques Appliquées à IFPEN et dédiée pour l'optimisation et l'analyse de l'incertitude d'une large gamme de problèmes d'optimisation. La procédure d'optimisation est détaillée dans le chapitre 4.

2.5 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes techniques qui ont permis de caractériser la morphologie microstructurale des matériaux étudiés et les comportements mécaniques associés à ces microstructures. Ces propriétés sont étudiées à deux échelles : à l'échelle global du support et à l'échelle locale de la microstructure. D'une part, les propriétés texturales du matériau comme le taux de porosité, la taille des pores sont déterminés par des techniques de porosimétrie. D'autre part, les porosités locales et les fractions des grains sont déterminées par analyse d'images MEB. Des essais de micro-et nano-indentation sont mis en place pour déterminer les modules d'Young et les duretés. Un protocole de préparation de surface par polissage ionique est utilisé pour obtenir un état de surface fin pour la nano-indentation. Les résultats des essais d'indentation sont ensuite exploités dans une approche numérique pour identifier les paramètres optimaux des critères élasto-plastiques à l'échelle globale et locale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[1] E. W. Washburn, “The dynamics of capillary flow,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, Mar. 1921.

[2] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

[3] Barrett, Joyner, and Halenda, “BJH analysis,” *Vol. Area Distrib. Porous Subst.*, vol. 73, no. 1948, pp. 373–380, 1951.

[4] J. (Jean) Rouquerol *et al.*, “Recommandations for the chracterization of porous solids,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 4–5, pp. 1739–1758, 1994.

[5] J. Schindelin *et al.*, “Fiji: an open-source platform for biological-image analysis.,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–82, 2012.

[6] T. Pun, “A new method for grey-level picture thresholding using the entropy of the histogram,” *Signal Processing*, vol. 2, no. 3, pp. 223–237, 1980.

[7] G. D. Archard, “Back scattering of electrons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 8, pp. 1505–1509, 1961.

[8] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission electron microscopy*. 2008.

[9] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004.

[10] F. Richter *et al.*, “Substrate influence in Young’s modulus determination of thin films by indentation methods: Cubic boron nitride as an example,” 2006.

[11] D.Staub, “Étude du comportement mécanique à rupture des alumines d’hydrotraitement des résidus.,” thèse, INSA Lyon, 2014.

[12] Surya R.Kalidindi and P. Siddhartha, “Determination of the effective zero-point and the extraction of spherical nanoindentation stress–strain curve,” 2008.

[13] H. Bückle, “L’Essai de microdureté et ses applications,” 1960.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Mechanical characterization of meso-porous alumina by micro- and nano-indentation

L'objectif de cette étude est de caractériser le comportement mécanique des supports de catalyseurs à deux échelles différentes, l'échelle globale (support) et l'échelle locale (la microstructure du support) afin de comprendre les relations entre les paramètres microstructuraux et les propriétés mécaniques. Trois formulations d'alumine méso-poreuses ayant des porosités semblables et des microstructures différentes sont étudiées. Une caractérisation microstructurale est tout d'abord réalisé en utilisant des techniques de caractérisation expérimentales (physisorptionazote, porosimétrie mercure, ect.) et des techniques d'imagerie. Ensuite des essais de micro-indentation sphérique et Berkovich sont réalisés pour étudier le comportement mécanique moyen des supports. La résistance à la rupture en traction est déterminée via des essais de flexion 3 points. A l'échelle microscopique, le comportement mécanique local des entités constituant la microstructure est déterminé via des essais de nano-indentation Berkovich. Les mécanismes de ruines mis en jeu en compression confinée sous la micro et nano-indentation sont étudiés.

Ce chapitre est rédigé en anglais sous forme d'article scientifique. L'introduction de cet article a été enlevé pour alléger la lecture.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table de matières

3. MECHANICAL CHARACTERIZATION OD MESO-POROUS ALUMINA BY MICRO-AND NANO-INDENTATION 85
3.1 MATERIALS AND METHODS 87
3.1.1 Background on catalyst support microstructures 87
3.1.2 Catalyst supports samples 87
3.1.2.1 Observation of samples microstructure 88
3.1.2.2 Textural analysis 88
3.1.2.2.1 Total porosity 88
3.1.2.2.2 Grain size distribution 88
3.1.2.2.3 Volume fraction of local porosities 89
3.1.3 Three points bending test 90
3.1.4 Indentation tests 91
3.1.4.1 Background on instrumented indentation methods 91
3.1.4.2 Experimental information 93
3.1.4.2.1 Spherical micro-indentation 93
3.1.4.2.2 Berkovich micro-indentation 93
3.1.4.2.3 Berkovich nano-indentation 93
3.1.4.2.4 Profiles of residual indents 94
3.2 RESULTS 94
3.2.1 Microstructure 94
3.2.1.1 SEM observation 94
3.2.1.2 Estimation of porous volume fraction of grains and matrices 97
3.2.2 Bending strength 97
3.2.3 Spherical micro-indentation 98
3.2.4 Berkovich micro-indentation 100
3.2.5 Berkovich nano-indentation 101
3.2.6 Profiles of residual indents 105
3.3 DISCUSSION 106
3.3.1 Global mechanical behavior of alumina supports 106
3.3.1.1 Quasi-plastic behavior of alumina supports 106
3.3.1.2 Micro-indentation using spherical and Berkovich indenters 107
3.3.1.3 Impact of microstructural characteristics on mechanical properties of alumina supports 107
3.3.2 Local mechanical behavior of grains and matrices 108
3.3.2.1 Impact of porosity and microstructure characteristics 108
3.3.2.2 Impact of agglomerates dispersibility on porous network 109
3.3.3 Relationships between global and local mechanical behaviour 110
3.4 CONCLUSION 112
Références 113

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1 Materials and methods

3.1.1 Background on catalyst support microstructures

Meso-porous alumina catalyst supports are usually synthesized through thermal treatments of boehmite. In a typical synthesis process, boehmite powder is first dispersed in solvent. The suspension is mixed and the support pellets are extruded. The extrudates are then calcined under air to obtain porous transition alumina. The microstructure of alumina support is composed of grains dispersed in matrix. The matrix is obtained by the dispersion of the boehmite powder under acid solution and mechanical action performed by kneading. This action breaks the agglomerates to form nanoscale aggregates. As reported in [1], [2], the matrix is constituted by aggregates obtained from the stacking of elementary nanocrystals of alumina. A first scale of porosity called “intra-aggregate porosity” is find between alumina nanocrystals as shown in Figure 3.1. Aggregates are held together to form agglomerates of a few tens of microns also referred as grains. Hence, a second scale of porosity exists in between aggregates called “inter-aggregate porosity”.

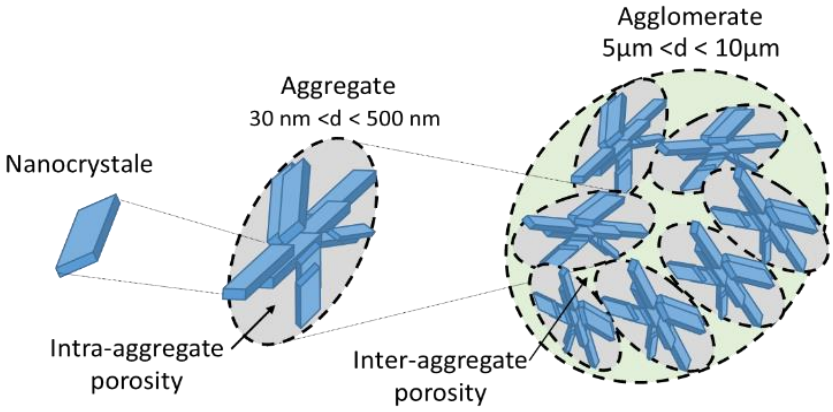


Figure 3.1: Schematic representation of the microstructure components of alumina support. Agglomerates with inter-aggregate porosity are grains with macro-mesoporosity

3.1.2 Catalyst supports samples

Three γ-alumina supports, provided by IFPEN (Solaize, France), were studied in this work. Samples were obtained by shaping of boehmite from precipitation of aluminum salts in an aqueous solution. The boehmite precipitate was filtered, washed and dried by atomization. A boehmite paste was obtained by kneading the powder with an acid solution, followed by a basic solution for the neutralization. The paste was then extruded through a die with a unique cylindrical hole. Subsequently, extrudates were dried and calcined. Their diameter ranged from 1.2 to 1.4 mm and their final length from 2 to 6 mm. Three material formulations were studied, with different capacities of dispersion of the boehmite aggregates. Moderate, high, and very high dispersion of the boehmite provided different microstructures of the final alumina, respectively noted MD, HD and THD. The final γ-

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

alumina supports had a purity > 99% by weight. Alumina supports were selected to have very similar total porosity fraction in order to investigate the influence of microstructure features on mechanical properties.

3.1.2.1 Observation of samples microstructure

Observations of the microstructure of samples were carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a Supra 40 SEM (Zeiss, Germany). Surfaces were first impregnated with epoxy resin and then carefully mechanically polished with diamond papers down to 1 µm. For high-resolution observations, the surface of samples was prepared by electro-polishing using an Ilion II polisher from Gatan with a voltage of 6 kV for 6 hours.

3.1.2.2 Textural analysis

3.1.2.2.1 Total porosity

Textural properties were estimated from nitrogen adsorption and mercury porosimetry. The data obtained from these methods are usually analyzed by assuming that the porous material contains inter-connected cylindrical pores. Nitrogen isotherm is used to estimate the surface area S_{BET}[3] produced by pores which diameter is ranged between 2 and 50 nm. The pore size distribution is estimated from the BJH method [4].

Mercury intrusion porosimetry is a complementary technique to nitrogen absorption, it can achieve macroporosity (< 50 nm) and mesoporosity (between 3.6 and 50 nm). This technique provides the total pore volume V_p and the pore size distribution. The median pore interconnection size is defined as the size corresponding to 50% of the mercury volume intruded. In addition, the apparent grain density ρ_b was measured at very low intrusion pressure of mercury (0.2 MPa). At this pressure, mercury surrounds the sample without entering in the porosity and the volume of the sample can be estimated.

Helium pycnometry provided the structural density ρ_s. The porosity *P* of the alumina supports was calculated using the structural density ρ_s and the grain density ρ_b as the following expression:

$$P = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}$$ **Equation 3. 1**

3.1.2.2.2 Grain size distribution

The mean grains diameter of each material was estimated by image processing using Fiji software [5] using several SEM images. These latter were obtained from the observation of polished sections after (methyl metacrylate) resin impregnation using Back-Scattered Electron (BSE) imaging mode. The image processing consisted first in applying a thresholding

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

on images. The threshold gray level is adjusted in order to maximize the entropy of the image which means the information measure between the objet and background composing the image. An automatic analyze of particles was then applied to segmented images in order to determine the surface fraction of grains and the diameter of each of them.

3.1.2.2.3 Volume fraction of local porosities

Local porosities in the matrix and in the grains were estimated via image processing on SEM images of each material. SEM images used to determine the grain size distribution were also used to estimate local porous volume fraction by a quantitative image analysis, based on contrast ratios. In the BSE mode, it is generally held that brighter areas have a higher mean atomic number [6]. Indeed, numerous experimental studies show that the backscattered coefficient η, which is conventionally defined as the ratio of the number of electrons that backscatter out of the sample surface to the total number of the incident electrons, is highly sensitive to the mean atomic number Z. Reimer *et al*. [6] proposed the following analytic expression to link η and Z:

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86\ 10^{-4}Z^2 + 8.3\ 10^{-7}Z^3 \qquad \textbf{Equation 3. 2}$$

Summing rules were proposed in the literature for calculating mean atomic number Z of a chemical compound specimen. Büchner's rule, presented in Equation 3. 3 , was used in this work, as it is better adaptable for backscattered electron signal [7][8].

$$\bar{Z}^2 = \sum_{i=1}^{N} a_i {Z_i}^2 \qquad \textbf{Equation 3. 4}$$

which a_i and $Z_i$are respectively the atomic concentration and atomic number of the element *I*. The calculated mean atomic number of resin Z_r and alumina Z_a are respectively 4.6 and 10.3, which indicates higher backscattered coefficient η for alumina. Therefore, the darker grey value is referred to pure resin which represents the porosity and the brighter grey value is referred to pure alumina. The variation of the backscattered coefficient η with the mean atomic number between pure resin and pure alumina can be considered as linear.

If the contrast of the image is such that the local grey value is equal to zero for the pure resin (for instance in a macropore or in a crack), a linear relation between the local grey value and the local atomic number at each pixel *x* in the image can then be written in the form:

$$Z(x) = \frac{Z_m - Z_r}{g_m}\ g(x) +\ Z_r \qquad \textbf{Equation 3. 5}$$

where Z_m and $g_m$are respectively the mean atomic number and the mean grey value in the image.

Moreover, the mean atomic number of each pixel can be written as a function of the atomic concentration a_r of the resin as follows:

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$Z^2(x) = Z_r{}^2 a_r(x) + Z_a{}^2 \left(1 - a_r(x)\right)$$ **Equation 3. 6**

The atomic concentration can be expressed as a function of the porosity rate P as follows:

$$P(x) = \frac{\alpha a_r(x)}{1 + (\alpha - 1) a_r(x)}$$ **Equation 3. 7**

with $= \frac{\rho_a \mathcal{M}_r}{\rho_r \mathcal{M}_a}$, $\mathcal{M}_a$ the alumina molar mass, ρ_a the alumina density, $\mathcal{M}_r$ the resin mass molar and ρ_r the resin density.

Combining Equation 3. 8 and Equation 3. 9, a new expression of the porosity fraction P of each pixel can be obtained:

$$P(x) = \frac{\alpha \frac{(Z^2(x) - Z_a{}^2)}{(Z_r{}^2 - Z_a{}^2)}}{1 + (\alpha - 1) \frac{(Z^2(x) - Z_a{}^2)}{(Z_r{}^2 - Z_a{}^2)}}$$ **Equation 3. 10**

The final relation between the porosity and the grey values is not linear. The mean atomic number of the image Z_m is iteratively calibrated such that the mean porosity rate corresponds to the porosimetry estimation (Equation 3. 11). Then, thanks to masks of segmented images, the mean porosity of grains and matrices are computed.

3.1.3 Three points bending test

The bending strength is measured with a Bose Electro-Force® test instrument (Prairie Valley, USA) equipped with a 20 N load cell. 32 extrudates of each material were tested. The span between the two lower supporting rolls was set to 15 mm. The samples chosen were longer than 15 mm (Figure 3.2). More details of this test are presented in section 4 (Annex C).

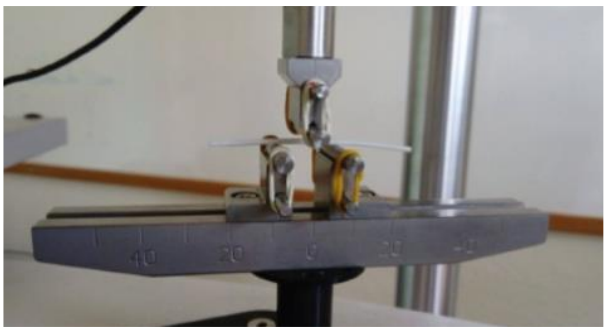


Figure 3.2: Three-point bending test performed on cylindrical support

The maximum tensile stress in the middle of the sample can be calculated from the following equation [27]:

$$\sigma_r = \frac{8 F_r L}{\pi d^3}$$ **Equation 3. 12**

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

where F_r is the tensile strength, *L* is the span between the lower load points and *d* is the diameter of the sample. In addition, Young's modulus can be calculated from [9]:

$$E_{3PB} = \frac{4L^3}{3\pi d^4}\frac{dF}{du}$$ **Equation 3. 13**

with u the deflection of the sample.

3.1.4 Indentation tests

3.1.4.1 Background on instrumented indentation methods

The load–displacement curves were analyzed considering elasto-plastic loading and purely elastic unloading [10]. The unloading curve was fitted by a power law to determine its initial slope:

$$P = K(h - h_r)^m$$ **Equation 3. 14**

where *K* and *m* are constants, *h* is the penetration depth and h_r is the residual indentation depth. The initial unloading slope *dP/dh* can be expressed as a function of the reduced modulus [11] as following:

$$S = (\frac{dP}{dh})_{P_{max}} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}}E_r\sqrt{A(h_c)}$$ **Equation 3. 15**

where h_r is the contact depth, β is a constant depending of indenter geometry (1 for sphere and 1.012 for Vickers), *A* is the projected contact area and E_r is the reduced Young's modulus. The contact depth h_c was calculated from the following expression:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon\frac{P_{max}}{S}$$ **Equation 3. 16**

where ε= 0.75 for a Vickers tip and 0.72 for a sphere.

The reduced modulus E_r was determined from the relation:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'}$$ **Equation 3. 17**

where E, ν and E', ν' refer to the Young's modulus and Poisson's ratio of the sample and of the indenter respectively.

Indentation hardness was calculated using the following equation:

$$H = \frac{P}{A_c}$$ **Equation 3. 18**

where A_c is the projected contact area calculated form the contact depth h_c as following:

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$A_c = \pi a^2 = 2\pi Rh_c - \pi {h_c}^2 \text{ for spherical indenter}$$ **Equation 3. 19**

$$A_c = 24.5\, {h_c}^2 \text{ for Berkovich indenter}$$ **Equation 3. 20**

Spherical indentation

The contact interaction between the spherical indenter and the sample causes first an elastic deformation in the bulk material, then a non-linear deformation regime. The spherical indentation analysis is mainly based on the Hertz contact theory [12]. In the elastic regime, the applied load (*P*) and the penetration depth *h* are related by the following expression [11][13]:

$$P = \frac{3}{4} E_r R^{1/2} h^{3/2}$$ **Equation 3. 21**

where *R* is the indenter radius and E_r is thereduced modulus.

In contrast to sharp tip indentation, spherical indentation testing can be used to study the elastic-plastic transition in a material since the contact stresses increase with the penetration depth. The indentation stress-strain behavior can be analyzed by plotting the mean pressure $P_m = {P}/{\pi a^2}$ as a function of the indentation strain ${a}/{R}$. This relation is represented by the following expression [14]:

$$\frac{P}{\pi a^2} = \frac{4}{3\pi} E_r \frac{a}{R}$$ **Equation 3. 22**

where *a* is the radius of contact, *R* is the sphere radius, E_r is the reduced modulus.

In the elastic regime, the elastic penetration h_e is calculated from the elastic unloading stiffness *S* defined as the slope ${dP}/{dh}$ of the unloading curve at the maximum load:

$$h_e = \frac{3}{2}\frac{P}{S}$$ **Equation 3. 23**

While in the elasto-plastic regime, the contact depth h_c is calculated from the following expression [15] :

$$h_c = h_{tot} - \frac{3}{2}\frac{P}{S}$$ **Equation 3. 24**

So, once h_c is known, the contact radius *a* can be deduced as:

$$a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2}$$ **Equation 3. 25**

By applying the Sneddon equation, the reduced modulus is defined as [10], [16]:

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A_C}} = \frac{S}{2\,a}$$ **Equation 3. 26**

This method will be referred hereafter as Oliver & Pharr (O&P) method.

3.1.4.2 Experimental information

All indentation experiments were performed with a G200 nanoindenter (Agilent Technologies, Chandler, USA) equipped with a Continuous Stiffness Measurement (CSM) module. Both Berkovich and spherical indenters were used.

3.1.4.2.1 Spherical micro-indentation

Spherical indentation test was carried out at macro scale to characterize the average mechanical behavior of the three alumina supports. A sapphire spherical indenter tip was used with a nominal radius of 354 µm. The samples were first embedded in a resin to be maintained in a stable and upright position. Resin used for embedding is a very viscous resin (KM-U methyl methacrylate based resin, Presi) to avoid impregnation of pores. Embedded samples are then mechanically polished using diamond suspension down to 1 µm. Surface roughness $R_a$measured for the three materials is estimated to 800, 700 and 500 nm for MD, HD et THD alumina supports respectively.

Indentation tests were performed to a maximum load of 1200 mN leading to a maximum penetration of 5 µm. The strain rate was chosen to be 0.05 s^{-1}. The load was maintained at its maximal value during 10 s before unloading. Four indentations were realized on each sample. The distance between indents was equal to 400 µm. The interaction between indents was neglected since the mean contact radius was around 90 µm.

3.1.4.2.2 Berkovich micro-indentation

Pyramidal indentation tests were performed to investigate the average mechanical properties of catalyst supports using a sharp diamond Berkovich indenter. The maximum load is fixed to 1200 mN, leading to a maximal penetration of 15 µm. The strain rate was equal to 0.05 s^{-1}. More than five indentations were performed for each material.

3.1.4.2.3 Berkovich nano-indentation

Nano-indentation tests with a Berkovich tip were performed with low applied loads to investigate the mechanical properties of the grains and matrices of the three alumina supports. The choice of the Berkovich indenter is related to its insensitivity to roughness. The samples were prepared by an electro polishing Ilion (Gatan, Europe) with a tension of 6 kV during 6 hours as for the SEM observations. The polished area is representing approximately one third of the extrudate cross-section. This technique allows to have a fine preparation of surface, revealing the microstructure of the alumina support. Before each series of nano-indentation tests, the polished surface was observed with SEM in order to

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

determine the locations of the grains (and therefore of the matrix) to be tested. The characteristic size of grains tested with nano-indentation is larger than 5 µm as smaller grains requires an ultra-low load nano-indentation (< 1 mN), not adapted to the equipment. Therefore, the matrix tested in nano-indentation is composed of the homogenous part of the microstructure and small grains, lower lower than 5 µm in equivalent diameter.

Based on the rule of Buckle [17], the maximum penetration depth was chosen referring to the characteristic size of the grains to test. It was fixed to 400 nm for all the nano-indentation tests.

The maximum indentation depth was at least 4 times more than the surface roughness R_a of samples (< 100 nm) after electro-polishing. Nano-indentation tests were performed under a constant deformation rate of 0.05 s^{-1}. Positioning the indents was done with the optical microscope unit of the nanoindenter. After testing, each indentation locus was examined individually by SEM to check that indents are positioned correctly in targeted grains or in the matrix.

3.1.4.2.4 Profiles of residual indents

Profiles of residual indents after Berkovich nano-indentation were measured by an atomic force microscope (AFM) Bruker Dimension 3100 (California, United States) and a FIB/SEM (NVision 40 of Zeiss) cross-section of an indentation was realized in order to identify the deformation mechanism of the material under compression and to detect potential damage and densification.

3.2 Results

3.2.1 Microstructure

3.2.1.1 SEM observation

Figure 3.3 reveals the microstructure of the three materials, in the form of randomly distributed grains in a continuous matrix. As surfaces are resin-impregnated, the porosity appears in black in the SEM images and the difference of contrast is linked to the difference in density. The microstructure of the sample MD is composed of grains with different size are dispersed in matrix. Two types of grains are detected in the microstructure (Figure 3.3.a and .b). Grains which appear darker contain two scales of porosity: intra- and inter-aggregate porosity as presented in Figure 3.1. These grains referred hereafter as “macro-and meso-porous grains”. Brighter and denser grains hereafter referred as “meso-porous grains” which contain only the intra-aggregate of porosity. The HD sample is characterized by small grains distributed in the matrix (Figure 3.3.c and d). In some area, these grains are agglomerated to constitute larger “macro-and meso-porous grains”. These grains appear as more homogenous contrast than in “macro-and meso-porous grains” of the MD sample. The

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

THD sample appears less heterogeneous (Figure 3.3.e and f) as compared with samples MD and HD, with grains appearing brighter i.e., denser, than the matrix. A decohesion is observed between these grains and the matrix.

As presented in Figure 3.4, alumina supports have different grains size distributions. The mean diameter (corresponding to the highest probability in Figure 3.4) is estimated to 1.2 µm for “meso-porous” grains of the MD sample and circular grains of the THD sample. The mean diameter of large “macro-and meso-porous” grains of the sample HD and the sample MD is around 2.5 µm.

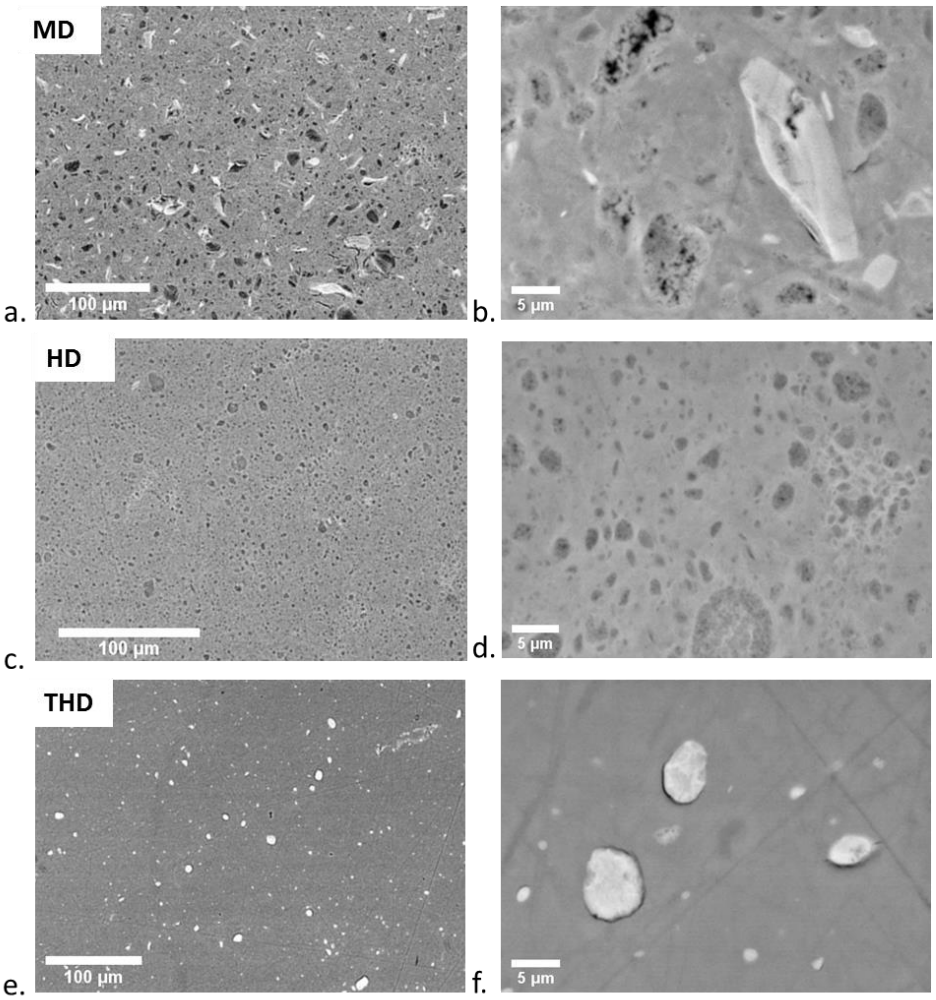


Figure 3.3: ***SEM observation (Backscattered Electron Imaging mode), at two magnifications, of polished section after resin impregnation of three materials, (a, b) MD, (c, d) HD and (e, f) THD.***

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

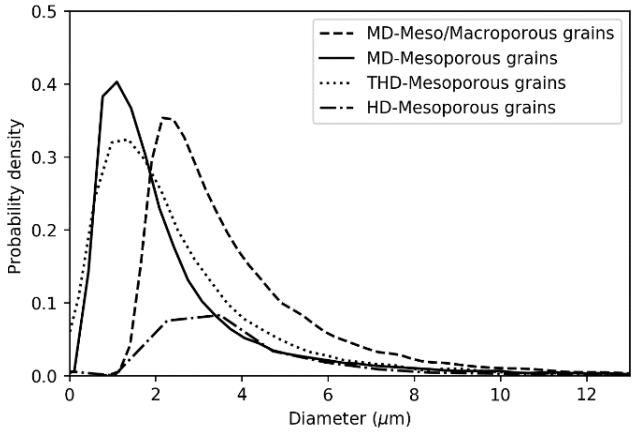


Figure 3.4: ***Distributions of grain size in the three alumina supports using the probability density***

Table 3.1 summarises different microstructural properties of the three catalyst supports. The specific surface area S_{BET} varies slightly between 302 and 283 m^2g^{-1}. The total pore volume fraction *P*, the pore diameter, *d*, and the structural density ρ_s are similar for all three supports. The pore size distributions is reported in Figure 3.5. The three alumina supports have a bimodal pore size distribution. Their interconnection pore size distribution varies significantly between 5 and 15 nm.

Table 3.1: Alumina supports textural properties

Alumina support	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	d (nm)	ρ_s(g.cm^{-1})	P (%)
MD	302 ±15	9.5	3.20	69.0 ±0.2
HD	283 ±14	8.4	3.22	70.8 ±0.1
THD	286 ±14	8.9	3.24	70.4 ±0.3

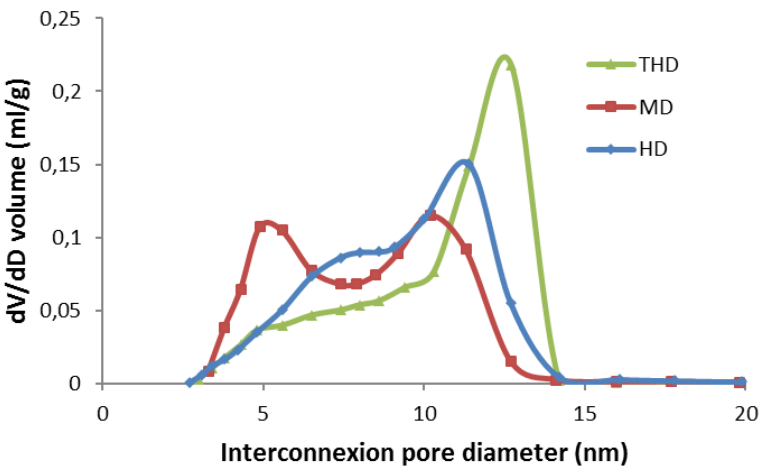


Figure 3.5: Pore size distribution estimated by the BJH method

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.1.2 Estimation of porous volume fraction of grains and matrices

30 images were realized by SEM using the same observation conditions (working distance, tension, contrast, brightness, etc.) on the three alumina supports. Applying the method based in images processing detailed in the section 3.1.2.2.3, mean values and standard deviations of the volume fractions of grains and matrices were estimated and are given in Table 3.2. The surface area fraction of grains and matrices is supposed equivalent to their volume fraction (hypothesis of an isotropic microstructure supported by Figure 3.3). For the three alumina supports, the volume fraction of grains is less than 10%. Values for the alumina support HD are more scattered than for MD and THD samples. Very few micro-cracks are detected on SEM images.

Local porosities in grains and matrices are estimated in Table 3.3. The three alumina supports have similar porosity fraction however its components exhibit different porous volume fraction. Macro-and meso-porous grains are more porous than meso-porous grains and matrix.

Table 3.2: Volume fraction of matrices and grains for the three alumina supports

Volume fraction (%)	Matrix	Macro-meso-porous grains	Meso-porous grains	Cracks
MD	89.7 ±1. 2	7.05 ±1.1	2.95 ±0.1	0.3
HD	96.2 ±4.2	3.56 ±4.0	/	0.2
THD	96.9 ±0.8	/	2.41 ±0.9	1.4

Table 3.3: Porous volume fraction of grains and matrices for the three alumina supports

Porous Volume fraction %	Matrix	Macro-meso-porous grains	Meso-porous grains
MD	73.9 ±0.1	79.0 ±0.7	62.2 ±0.1
HD	71.7 ±0.3	79.3 ±0.8	/
THD	77.1 ±0.4	/	/

3.2.2 Bending strength

During the test, catalyst supports were snapped into two parts at the center load point. The maximum tensile stress at fracture and Young's modulus, presented in Table 3.4, were calculated using Equation 2. 15 and Equation 2. 16. The maximum tensile stress and Young's modulus are lower for THD support than for MD and HD supports. The properties of HD support are more scattered than those of MD and THD supports.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 3.4: Maximum tensile stress at fracture and Young's modulus measured with three bending tests on the three catalyst supports

Alumina support	σ_r(MPa)	E_{3PB}(GPa)
MD	12.8 $\pm$1.6	5.7 $\pm$0.6
HD	11.1 $\pm$2.4	4.8 $\pm$1.4
THD	7.5 $\pm$1.7	3.1 $\pm$0.4

3.2.3 Spherical micro-indentation

Figure 3.6 presents typical load-displacement curves during spherical micro-indentation for the three materials. Furthermore, Figure 3.6 illustrates the differences noted between the three alumina. The maximum penetration depth h_{max} in each material was respectively 6.5 µm, 7 µm and 10 µm for MD, HD and THD supports. The residual penetration depth was around 3.6 µm for MD and HD and 5 µm for THD. Two small plateaus were observed in Figure 3.6.a at 600 mN (corresponding to the switch from low to high load mode of the nanoindenter) and at the maximum load of 1200 mN (dwell of 10 s) indicating of the existence of a time dependent viscous deformation in the materials.

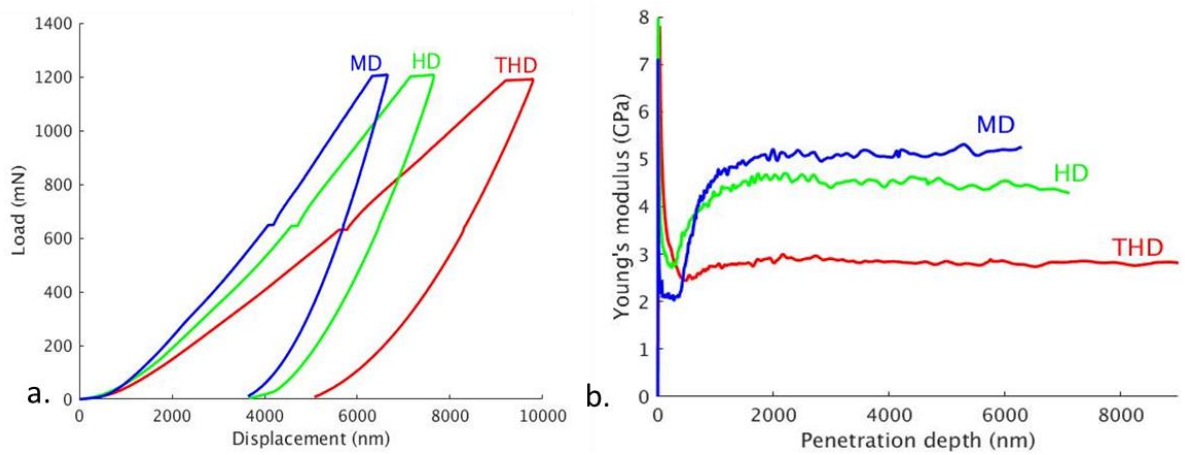


Figure 3.6: a) Typical Load-displacement and b) Young's modulus-penetration depth curves of the three alumina supports. The load was maintained at 600 mN during 10 s to allow the change from the "low load" to the "high load" method

The evolution of apparent Young's modulus as a function of the penetration depth for the three-alumina supports is plotted in Figure 3.6.*b*. For the indentation depth of less than 1.5 µm, curves indicate a progressive setting of the contact between the tip and the material related to the roughness of the surface. Young's modulus stabilized depths deeper than

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.5 µm, until the end of the test. CSM mean values were thus calculated for penetration depths between 3 and 6 µm. Mean values and standard deviation of Young's modulus are given in Table 3.5, as determined by CSM, O&P and 3 points bending tests respectively. CSM modulus are close to those evaluated by Oliver & Pharr (O&P) method and lower than 3 points bending modulus. A slight dispersion of results for each material was noted, probably due to some spatial heterogeneity of the alumina supports.

The maximum tensile stress at fracture measured in bending is higher for MD supports than HD and THD supports. It is equal to 12.8 MPa for MD supports, 11.1 for HD supports and 7.5 for THD supports. The three materials showed a linear elastic behavior up to fracture.

Table 3.5: Mean values of Young's moduli obtained by spherical micro-indentation tests (either CSM or Oliver & Pharr and three-Point-Bending). They are noted respectively $\mathbf{E_{CSM}^{Sph}}$, $\mathbf{E_{O\&P}^{Sph}}$, $\mathbf{E_{3PB}}$

Alumina support	E_{CSM}^{Sph} (GPa)	$E_{O\&P}^{Sph}$ (GPa)	E_{3PB}(GPa)
MD	5.0 $\pm$0.4	5.0 $\pm$0.4	5.7 $\pm$0.6
HD	4.7 $\pm$1.3	4.2 $\pm$1.2	4.8 $\pm$1.4
THD	2.6$\pm$0.3	2.7$\pm$0.2	3.1 $\pm$0.4

Figure 3.7 shows the indentation stress-strain curves for the three alumina supports obtained during spherical indentation. As described in section 3.1.4.1, P_m is the indentation stress and $a/_R$ is the indentation strain. The stress-strain curves present three domains. For *a/R* less than 0.02, curve is non-linear due to the stabilization of the initial contact between the indenter and the surface. This stabilization is detected by the progressive setting the curve of the apparent Young's modulus for depths less than 1.5 µm corresponding to a/R less than 0.02 (Figure 3.6.*b*). The next domain is linear and corresponds to the elastic contact described by Hertz contact theory. The last domain is non-linear and defines the transition between the elastic and elasto-plastic contact. Thus, it is possible to determine the mean contact pressure $P_m$at transition corresponding to the beginning of the damage. The indentation stress at the end of the elastic regime is estimated to 78 MPa, 40 MPa, and 32 MPa for MD, HD, and THD respectively.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

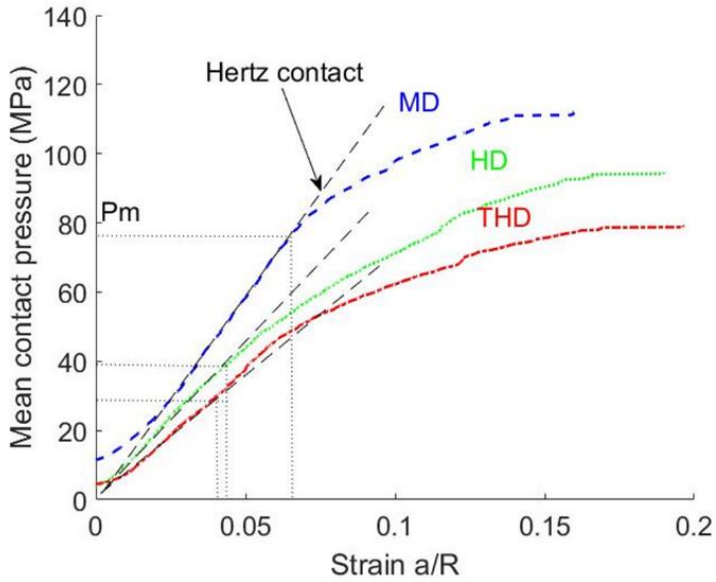


Figure 3.7: Typical indentation stress-strain obtained during spherical micro-indentation of the three alumina supports.

3.2.4 Berkovich micro-indentation

Figure 3.8.*b* presents Young's modulus and hardness versus penetration depth during spherical and Berkovich micro-indentation with a maximal load of 1200 mN. Both indentation types exhibit a progressive setting of the contact between the tip and the sample at the beginning of test because of the surface roughness. Then, Young's modulus becomes constant for depths deeper than 2 µm. Mean value of Young's modulus is calculated for the three alumina supports for depths between 2 µm and 16 µm. It is equal to 7.8 GPa for MD, 6.8 GPa for HD and 3.3 for THD (*Table 5*). Mean values of hardness and Young's modulus of Berkovich micro-indentation are higher than mean values obtained from micro-spherical indentation (Table 3.6).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

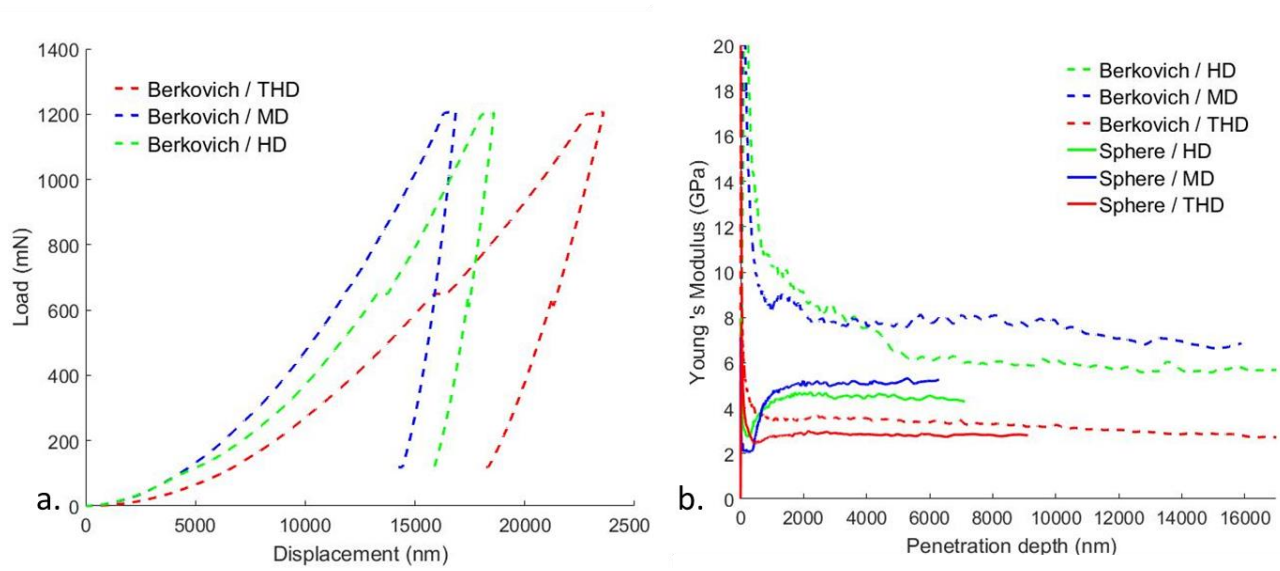


Figure 3.8: Young's modulus-penetration depth curves measured of the three-alumina supports by spherical and Berkovich indenter. MD (blue), HD (green) and THD (red)

Table 3.6: Mean value and standard deviation of dynamic Young's moduli and hardness measured from series of spherical and sharp micro-indentation performed on the three-alumina support

Alumina support	E_{sph}(GPa)	E_{Berko}(GPa)	H_{Berko}(MPa)	P_m(MPa)
MD	5.0 ±0.36	7.8 ±0.30	280 ±30	78±5
HD	4.2 ±1.2	6.8 ±0.90	230 ±30	40 ±10
THD	2.7±0.16	3.3 ±0.48	150±10	32±6

3.2.5 Berkovich nano-indentation

As presented in section 3.2.1 , the alumina support MD is characterized by two types of grains: "macro-meso-porous grains" and "meso-porous grains". Series of nano-indentation tests were performed on the two types of grains and on the matrix on 4 different samples with a 400 nm maximum depth. The typical side length of the residual imprints was 2 µm. Each nano-indentation locus was examined by SEM. Figure 3.9 shows a BSE image of the residual imprint into grains. For the support HD, matrix and agglomerated grains were tested. Eventually, only the matrix of the support THD was tested because of the decohesion between matrix and grains.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

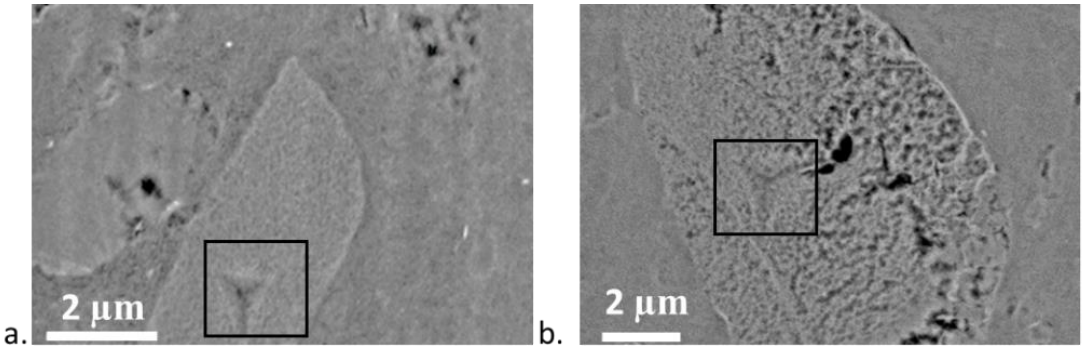


Figure 3.9: SEM observation with Backscatter electron (BSE) image of post-indented MD sample a) meso-porous grain, b) macro- and meso-porous grains

Figure 3.10 shows load-displacement curves obtained from 400 nm deep indents into the different constituent of each alumina support. The figure illustrates a different response of grains and matrix but also the experimental scatter within grains and matrix. For the material MD, the maximal load reached by the nano-indentation in “meso-porous grains” are two times higher than in “macro-meso-porous grains” and about three times higher than the matrix. Similarly, for the material HD, maximum load obtained by nano-indentation into agglomerated grains is higher than into matrix. The matrix of the material THD exhibit the lowest maximum load of all tests.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

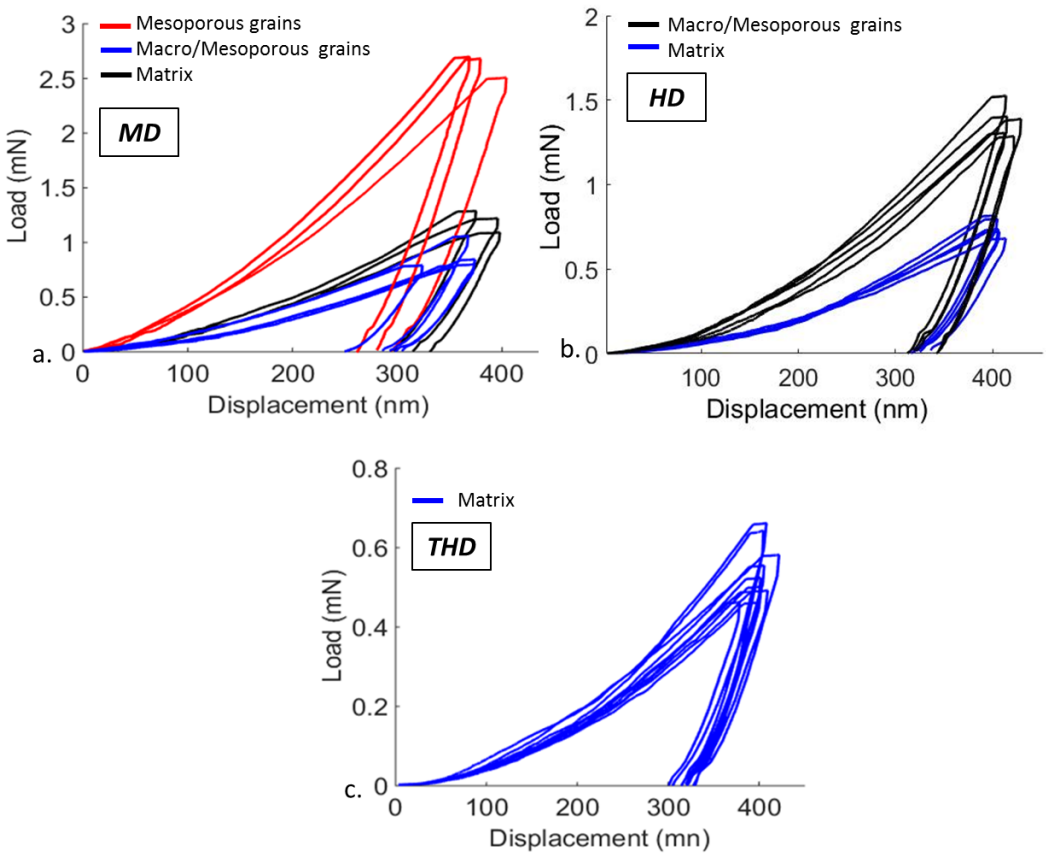


Figure 3.10: Load-displacement curves recorded during nano-indentation of constituents of each material: a) matrix (blue), macro-and meso-porous grains (black) and meso-porous grains (red) of the material MD, b) matrix (blue), grains (black) of the material HD, c) matrix of the material THD

Figure 3.11 presents the CSM Young's modulus versus penetration depth for constituents of the three alumina supports. For depth penetrations lower than 100 nm, curves show progressive setting of the contact, which indicates low surface roughness after ion polishing. Young's modulus starts to stabilize above 100 nm and remains stable until the end of the test. It can be noted that the Young's modulus obtained for meso-porous grains for the material MD is not completely stabilized at the end of the test. Mean values of the Young's modulus are calculated between 200 nm and 350 nm for all tests. Table 3.7 shows the subsequently extracted mechanical properties for all entities. The elastic modulus and hardness were found to be higher in grains as compared with matrix. For the alumina support MD, the elastic modulus of meso-porous grains is estimated to 18.9 GPa, two times higher than the elastic modulus of matrix.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

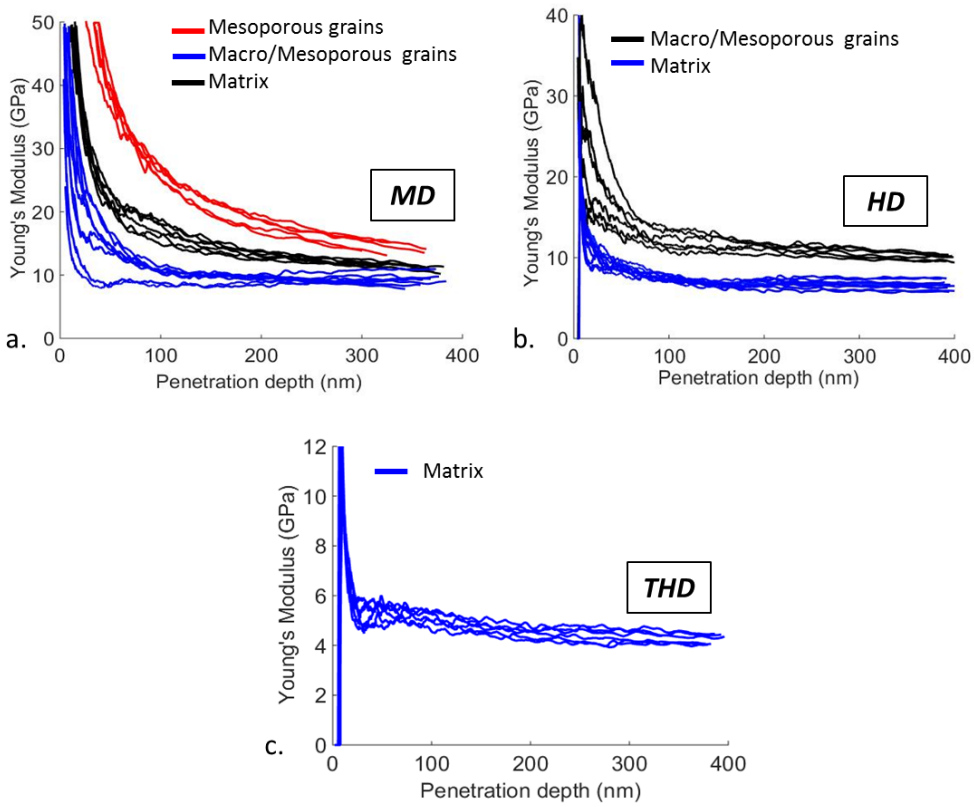


Figure 3.11: Indentation Young's modulus versus penetration depth recorded during nano-indentation of constituents of each material: a) matrix (blue), macro-and meso-porous grains (black) and meso-porous grains (red) of the material MD, b) matrix (blue), grains (black) of the material HD, c) matrix of the material THD

Table 3.7: Measured Young's modulus and hardness of grains and matrices (average ± standard deviation)

	E_{csm}(GPa)	H(MPa)
Meso-porous grains/MD	18.9 ±1.51	1300 ±220
Macro-meso-porous grains/MD	12.2 ±1.22	620 ±190
Grains/HD	11.2 ±0.78	510 ±60
Matrix/MD	9.5 ±1.32	410 ±80
Matrix/HD	7.1 ±1.06	330 ±70
Matrix/THD	4.8 ±0.86	220 ±50

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.6 Profiles of residual indents

Figure 3.12 shows the profile of indent mark after nano-indentation of matrix without any pile up. The observation of the surface and cross-section of nano-indentation demonstrated the absence of surface cracks at the corners of the indent. SEM observation of the cross section of residual indentation imprint in the matrix clearly highlights the existence of a densification zone below the residual imprint. Around the densified zone, mesopores appearing as dark inclusions with a spheroid shape are homogenously distributed in the matrix. In the densified zone, no more mesopores are visible. The depth of the densified volume is approximately equal to 500 nm (Figure 3.13.c).

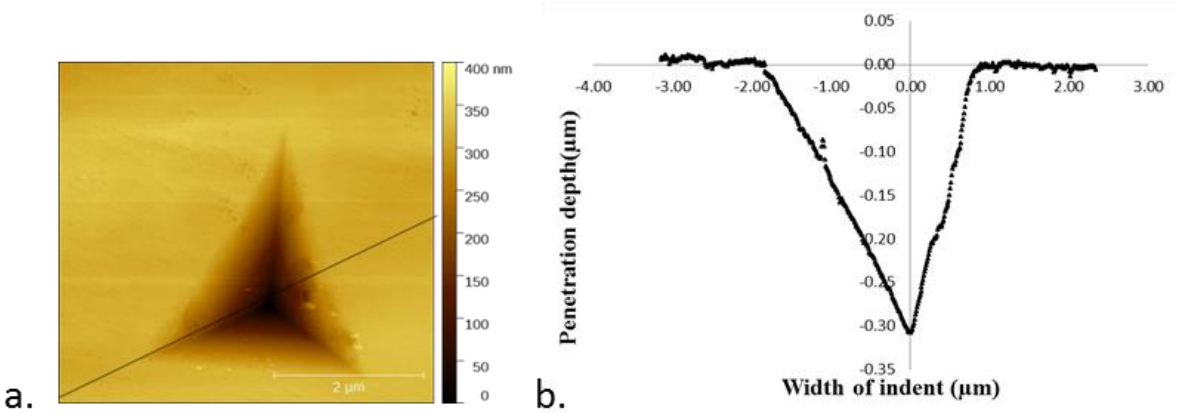


Figure 3.12:a) Example of AFM observation of 400 nm depth indentation on matrix of alumina support MD, b) Cross section profile at the position indicated by the line in (a)

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

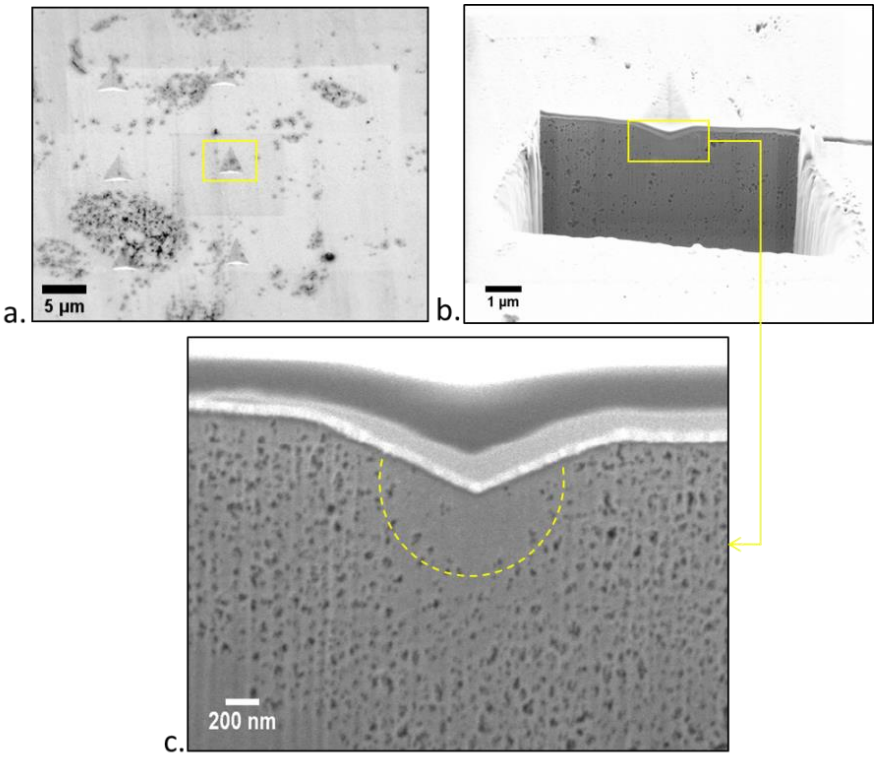


Figure 3.13: Surface of nano-indentations marks in matrix observed by SEM; b), c) FIB cross-section of nano-indentation marks in matrix (framed by a square) putting in evidence the densification

3.3 Discussion

3.3.1 Global mechanical behavior of alumina supports

3.3.1.1 Quasi-plastic behavior of alumina supports

As noted in the introduction, only a few studies in the literature have dealt with the micro-indentation of highly porous inorganic solids [12], [18], [19]. A quasi-plastic behavior has been observed under indentation on highly porous ceramics such as sintered hydroxyapatite [34], microporous plaster [19], foamed plaster [20] and porous alumina [18]. It is characterized by the development of a densified zone under the residual imprint without macro-crack propagation. Similar behavior is detected on the materials of our interest using indentation tests. The quasi plasticity is reflected in the stress-strain curve obtained during spherical micro-indentation (Figure 3.7). The curve shows a transition from linear to non-linear stress strain relationship which indicates the initiation of damaging beneath the indent.

The profile of the residual imprint (Figure 3.12and Figure 3.13) indicates the existence of residual plastic strain and disappearance of pores beneath the indent. Analysis of the damaged zone beneath the indent on macro-porous ceramics used as γ-alumina [18], plaster [18], brittle foam [20] and fuel cell electrode [21], clearly indicate the densification of the

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

microstructure induced by the collapse of largest pores. It is very likely that the same phenomena could be present in the studied material caused by microcracking mechanisms or micro-sliding of crystals and inducing subsequent pore collapse. For this work, the average size of pores is much more smaller than those studied in the literature (Figure 3.13.*c*).

3.3.1.2 Micro-indentation using spherical and Berkovich indenters

Micro-indentation of alumina supports using Berkovich and spherical tips with the same maximum load (1200 mN) gives different results. Young's modulus measured from Berkovich micro-indentation is higher than Young's modulus measured from spherical micro-indentation. It has been seen that the residual penetration after Berkovich micro-indentation is two times higher than residual penetration obtained after spherical micro-indentation [22], this being related to the indenter tip shape. In sharp micro-indentation, a stress singularity exists from the beginning of the test, leading to plastic deformation, which results in partial closure of pores and densification. However, beneath the spherical indenter, stress concentration is smoother with an initial elastic stage followed by an elastic–plastic transition (Figure 3.7), the pore structure will be less damaged during the initial contact loads. It seems that the damage zone has an influence on the Young's modulus, the spherical elastic modulus being lower than modulus measured by sharp indentation [23], [24]. It has been demonstrated via numerical simulation that spherical tests are much less sensitive to damage than the Berkovich test [22]. Young's modulus measured with spherical micro-indentation are more representative of the mechanical behavior of porous alumina supports.

3.3.1.3 Impact of microstructural characteristics on mechanical properties of alumina supports

The three alumina supports have similar total porosity fraction and the measurement of their specific surfaces and their pore size distribution indicates only slight differences (Table 3.1). Results of micro-indentation and three point bending tests show that Young's modulus obtained on the support MD is twice higher than the support THD and slightly higher than the support HD (Table 3.5). The same tendency is observed of the maximum tensile stress at fracture and the experimental pressure corresponding to damage initiation (Figure 3.7). Elastic properties and mechanical strength may be highly influenced by the microstructural morphology. Actually, each of them is composed of grains dispersed randomly in the matrix. It can be noted that the alumina support THD which has the lowest fraction of grains (2.5 %, Table 3.2, Figure 3.5), exhibits the least mechanical properties. The alumina support THD is characterized by a higher dispersion, that means the majority of boehmite agglomerates were dissociated to form matrix, explaining the low volume fraction of grains. On the

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

contrary, the support MD heterogeneity results from a low dispersibility of boehmite agglomerates. The mechanical properties of alumina supports are thus highly affected by the degree of agglomerates dispersion during the fabrication.

The scatter of results is much more important for the alumina support HD in bending testing as well as in micro-indentation testing (*see* Table 3.4*,* Table 3.5) than the supports MD and THD, which could be explained by the presence of more heterogeneities and large defects. Large defects were noted during SEM observation of longitudinal cross-sections of alumina supports. As it can be seen in Figure 3.14.*a*, these defects can be surface defects, axial cracks or local density variations in the matrix running along the extrudate length. These kinds of defects were not observed on the microstructure of support MD. This observation could explain the intermediate mechanical strength of the support HD (*see* Table 3.4) despite the heterogeneous microstructure.

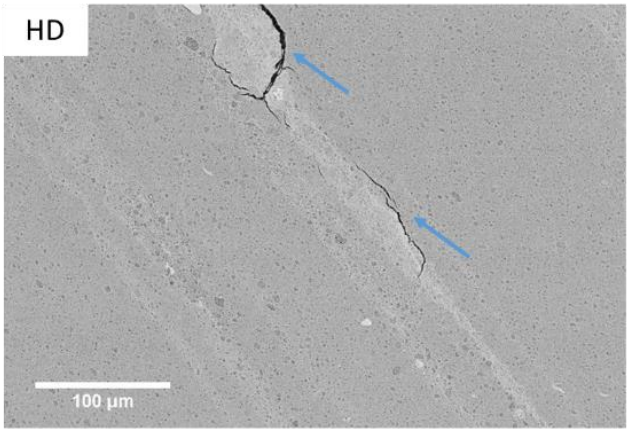


Figure 3.14: SEM observation of vertical cuts of alumina support "HD". The direction of extrusion corresponds to the direction of white lines (densified zones running along the extrudate length). Arrows indicate defects.

3.3.2 Local mechanical behavior of grains and matrices

3.3.2.1 Impact of porosity and microstructure characteristics

Thanks to the estimation of the local porosity of grains and matrices (section 3.2.1.2) and to the results of nano-indentation (section 3.2.5), local porosities were drawn against Young's Modulus and hardness of grains and matrices.

Figure 3.15 shows that grains are stiffer and harder than matrix. We emphasize, however, these nano-indentation tests are conducted in a single material phase, the surrounding and underlying materials may influence the measurement to some degree, explaining the scatter values of *E* and *H* of grains and matrices.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

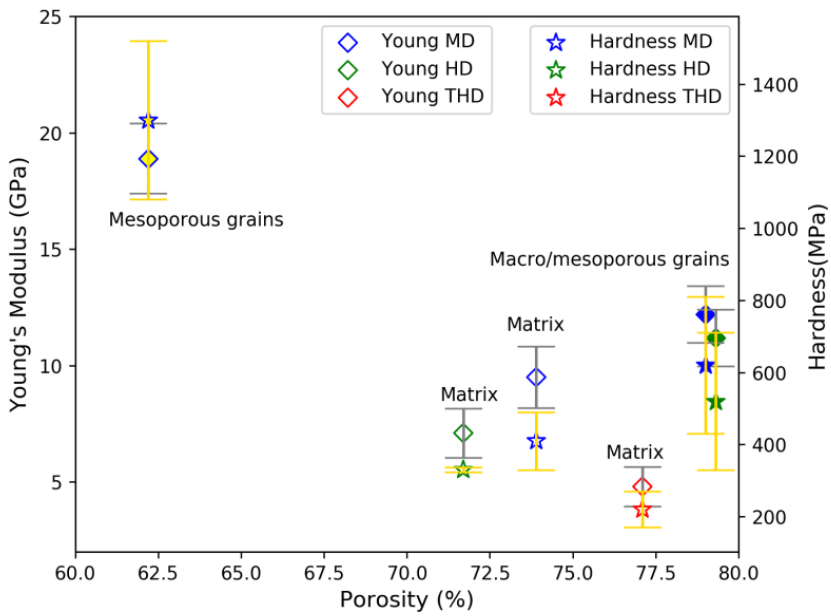


Figure 3.15: Relationship between Young's modulus and hardness values of grains and matrix of the three alumina supports versus their volume fraction of porosity.

For the alumina support MD, meso-porous grains with the lower porosity fraction (estimated to 62.2%, *see* Table 3.2), are stiffer than macro-meso-porous grains and matrix. Logically, the increase of the volume fraction porosity leads to the decrease of mechanical properties [22] which could explain the highest mechanical properties of the meso-porous grains. In spite of a larger porosity, macro-and meso-porous grains exhibit a higher mechanical strength than the matrices. A beneficial organization of the porous network and a higher cohesion of alumina nanocrystals may explain this higher strength, as discussed hereafter.

3.3.2.2 Impact of agglomerates dispersibility on porous network

Macro-and meso-porous grains tested in nano-indentation are agglomerates, presented in Figure 3.1. These grains are resistant to chemical dispersion and so to the physical and mechanical action necessary to break down aggregates. Inside these agglomerates, aggregates are strongly bounded due to electrostatic and physical forces (Van de Waals forces, hydrogen bonding). The strong cohesion between aggregates could explain the high mechanical properties of grains as compared to matrix, as noted for all three materials. Due to their relatively high mechanical properties, the presence of macro and meso-porous grains in the microstructure could enhance the mechanical properties of the alumina support. However, according to the Table 3.2, catalyst supports are composed of a high volume fraction of matrix (higher than 85 %) which indicates that the mechanical properties of catalyst supports are strongly affected by the mechanical properties of matrix. The mechanical effect of the matrix on the strength of alumina support have been identified by

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

comparing normalized hardness $H_{Berko}/H_{Berko}(THD)$ measured by Berkovich micro-indentation to normalized hardness $H_{Berko}/H_{Berko}(THD\ matrix)$ measured by Berkovich nano-indentation of matrices (Table 3.8). It has been noted that normalized hardness obtained by micro-and nano-indentation are similar which indicates that the mechanical behavior of alumina supports is controlled by the mechanical properties of matrix.

Table 3.8: Normalized Berkovich hardness measured by micro-indentation and nano-indentation

Alumina support	Micro-indentation Normalized H_{Berko}	Nano-indentation Normalized H_{Berko}(matrix)
MD	1.87	1.86
HD	1.53	1.50
THD	1	1

Furthermore, it has been shown that matrices of the three alumina supports which have almost similar porous volume fraction, exhibit different mechanical properties as presented in Figure 3.15. In fact, matrices of the three materials do not have a similar microstructural morphology (size and shape of nanocrystal for instance) since matrices were synthesized with different conditions (type and quantity of acid for the dispersion step) [22]. SEM observations in Figure 3.3 indicates that matrices of the three alumina supports tested by nano-indentation have different microstructure. The matrix of the support MD is the most heterogeneous composed of different small grains which could enhance the mechanical behavior of the matrix. Recent studies were conducted to study the morphology and the size of elementary nanocrystals using transmission electron microscopy (TEM) [22], [25].

3.3.3 Relationships between global and local mechanical behaviour

The mean values of Young's modulus and hardness obtained by nano-indentation of grains and matrices (Table 3.7) were calculated. Compared to elastic properties measured with Berkovich micro-indentation (Table 3.6), the mean values of local elastic properties are slightly higher. In fact, with deep indentation tests, a highly volume of alumina is tested and so the results are more susceptible to macro defects such as cracks, less dense areas, decohesion between grains and matrix which could affect the Young's modulus of the alumina supports.

Moreover, results of shallow indentations could be affected by the phenomena referred as "Indentation Size Effect" (ISE). During the indentation test, the maximum applied load, or

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

the maximal penetration depth, can influence the hardness: hardness decreases while increasing applied indentation load. This phenomena is usually observed in metals [26] but also in ceramics [27]. For alumina catalyst supports, the evolution of Berkovich hardness with maximum penetration depth (for different applied loads) is shown in Figure 3.16. The hardness was found independent on loads at around 3 µm of maximal penetration depth (ISE boundary). Several explanations for the indentation size effect have been proposed. An approach based on the energy balance consideration was proposed firstly by Fröhlich et *al.* [28] and developed by Quin et *al.* [29]. In this approach, the work of indentation is converted in energy consumed in local damage and plastic mechanisms, as well as in fracture propagation. ISE originates in the fact that at low loads, local irreversible deformation (plasticity, microcracking) is the controlling process while at higher loads, cracking is favored and can affect the measured hardness. As a consequence, the hardness value varies with indent's depth, as shown in Figure 3.16. Absolute values of hardness measured in micro and nano- indentation tests are therefore not directly comparable. The relative values for the different materials can however be compared (see here above).

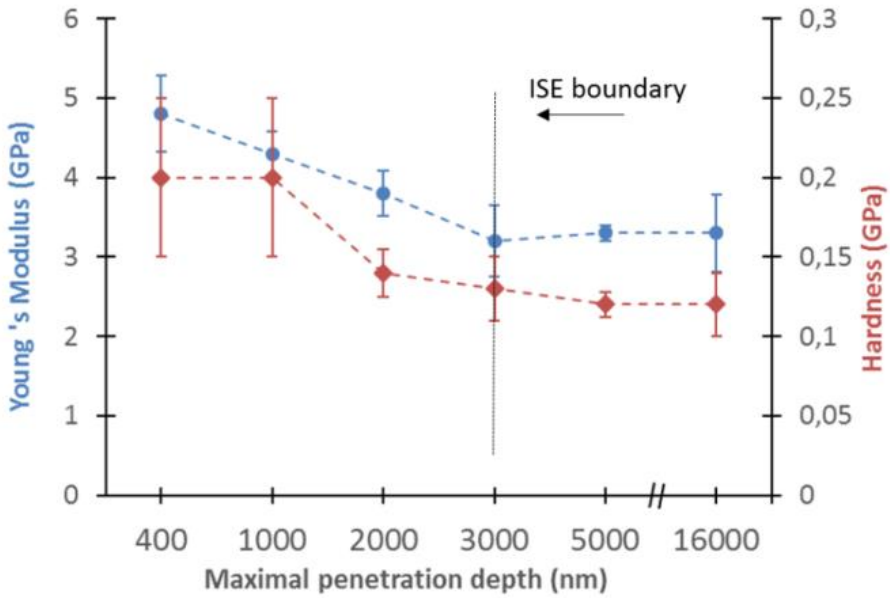


Figure 3.16: The hardness of the alumina support "THD" as a function of the maximal indentation penetration depth showing ISE boundary where the hardness become independent on loads

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3.4 Conclusion

Three alumina supports of similar porous volume fraction (70%) and mean interconnection pore size (9 nm) are studied. The three materials are composed by grains dispersed in a matrix, each being made of γ-alumina at different porosity fractions. The alumina supports are distinguished by different degrees of agglomerates dispersion, which means different volume fraction of grains. When the dispersion is more important, the volume fraction of grains is lower in the final material. Several conclusions can be drawn from this study:

(1) Alumina supports exhibit quasi-plastic damage under triaxial compression commonly observed in highly porous ceramics using micro-indentation tests. Similar behavior is noted at local scale by nano-indentation tests. The quasi plasticity of porous alumina supports is reflected by the absence of cracks around the residual indent indicating a damage caused by collapse of pores and densification of the material.

(2) Nano-indentation tests as shallow as 400 nm have provided mechanical properties of grains and matrix constituting the microstructure of alumina supports. The mean values of local properties are higher than values measured with Berkovich micro-indentation. It has been shown that the local values could be affected by ISE phenomena.

(3) Local porosities fractions in matrix and grains were estimated via image processing on SEM images of polished surface of alumina supports. Thanks to this, it has been shown that macro-and meso-porous grains, even if more porous than matrix, are stiffer and harder. This discrepancy is explained by the strong physical and chemical cohesion between alumina aggregates inside grains. The mechanical properties of alumina supports are strongly affected by the microstructure, which is influenced by the dispersion of the material during the fabrication. It has been shown that the mechanical behavior of alumina supports is mainly controlled by the mechanical properties of their matrix. In this study, TEM could be useful to estimate the morphology of aggregates and nanocrystals composing matrices. However, a delicate FIB milling need to be performed on the alumina support in order to obtain an ultrathin specimen of the matrix with a thick less than 100 nm required for TEM observation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[1] D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chanéac, and J.-P. Jolivet, “Accurate Determination of Oxide Nanoparticle Size and Shape Based on X-Ray Powder,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 23, pp. 8524–8533, 2008.

[2] L. Roiban, L. Sorbier, C. Pichon, C. Pham-Huu, M. Drillon, and O. Ersen, “3D-TEM investigation of the nanostructure of a δ-Al 2O 3 catalyst support decorated with Pd nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 3, pp. 946–954, 2012.

[3] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

[4] P. B. Elliott, G. J. Leslie, and P. P. Halenda, “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.

[5] J. Schindelin *et al.*, “Fiji: an open-source platform for biological-image analysis.,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–82, 2012.

[6] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission electron microscopy*. 2008.

[7] R. Herrmann and L. Reimer, “Backscattering coefficient of multicomponent specimens,” *Scanning*, vol. 6, no. 2, pp. 20–29, 1984.

[8] D. Berger and H. Niedrig, “Complete angular distribution of electrons backscattered from tilted multicomponent specimens,” *Scanning*, vol. 21, no. 3, pp. 187–190, 1999.

[9] J. Lemaitre and J. L. Chaboche, “Mécanique des matériaux solides, DUNOD, Paris,” *Etude du Fluage Réfractaires Electrofondus du Système Alumine-Zircone-Silice*, 1988.

[10] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elasticmodulus using load and displacement sensing indentation experiments.,” 1992.

[11] M. F. Doerner and W. D. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments,” vol. 1, no. 4, 1986.

[12] B. R. Lawn, “Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 1998, pp. 1977–1994, 1998.

[13] J. S. Field and M. V. Swain, “A simple predictive model for spherical indentation,” *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 02, pp. 297–306, 1993.

[14] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–57, 1965.

[15] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004.

[16] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. K. Shorshorov, and A. P. Ternovskii, “Mechanical properties of materials studied from kinetic diagrams of load versus depth of impression during microimpression,” *Strength Mater.*, vol. 8, no. 9, pp. 1084–1089, 1976.

[17] H. Bückle, “L’Essai de microdureté et ses applications,” 1960.

[18] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, L. Rouleau, and J. Chevalier, “Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic,” *Acta Mater.*, vol. 107, pp. 261–272, 2016.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

[19] P. Clément, S. Meille, J. Chevalier, and C. Olagnon, “Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 18, pp. 6649–6660, 2013.

[20] A. Bouterf, S. Roux, F. Hild, J. Adrien, E. Maire, and S. Meille, “Digital volume correlation applied to X-ray tomography images from spherical indentation tests on lightweight gypsum,” *Strain*, vol. 50, no. 5, pp. 444–453, 2014.

[21] Z. Chen, X. Wang, A. Atkinson, and N. Brandon, “Spherical indentation of porous ceramics: Elasticity and hardness,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 6, pp. 1435–1445, 2016.

[22] J. J. Schwiedrzik and P. K. Zysset, “The influence of yield surface shape and damage in the depth-dependent response of bone tissue to nanoindentation using spherical and Berkovich indenters,” *Comput. Methods Biomech. Biomed. Engin.*, vol. 18, no. 5, pp. 492–505, 2015.

[23] S. Pathak and S. R. Kalidindi, “Spherical nanoindentation stress-strain curves,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 91, pp. 1–36, 2015.

[24] B. Benane, S. Meille, G. Foray, B. Yrieix, and C. Olagnon, “Instrumented indentation of super-insulating silica compacts,” *Materials (Basel).*, vol. 12, no. 5, 2019.

[25] H. Wang, M. Modelling, and T. Properties, “Morphological Modelling and Transport Propreties of Mesoporous Alumina,” *Thèse, Mines ParisTech*, 2017.

[26] D. R. C. Q. Ma, “Size dependent hardness of silver single crystals Size dependent hardness of silver single crystals,” *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 4, pp. 853–863, 2015.

[27] S. J. Bull, T. F. Page, and E. H. Yoffe, “An explanation of the indentation size effect in ceramics,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 59, no. 6, pp. 281–288, 1989.

[28] F. Fröhlich, P. Grau, and W. Grellmann, “Performance and analysis of recording microhardness tests,” *Phys. Status Solidi*, vol. 42, no. 1, pp. 79–89, 1977.

[29] J. B. Quinn and G. D. Quinn, “Indentation brittleness of ceramics: A fresh approach,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 16, pp. 4331–4346, 1997.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Identification of damage crieteria at two different scales of mesoporous alumina by micro and nano-indentation

Dans le chapitre précédent, un comportement endommageable des supports de catalyseurs a été observé via des essais de micro et nano-indentation. Nous cherchons dans ce chapitre à identifier les paramètres d'un critère élasto-plastique permettant de prédire ce comportement et reproduire le mécanisme d'endommagement observé expérimentalement. La modélisation par éléments finis de l'essai d'indentation instrumentée qui, combinée à un algorithme d'optimisation, permet d'appliquer le principe de la méthode inverse. Toutefois, pour le cas des matériaux hétérogènes, l'unicité de la solution n'est pas toujours assurée car les hétérogénéités pourraient induire une large dispersion des courbes force et déplacement d'indentation. Pour remédier à ce problème, un certain nombre de paramètres du critère sont supposés préalablement connus grâce aux essais expérimentaux d'une part, et des différentes sorties des essais d'indentation seront exploitées ensemble d'autre part. Cette méthode inverse sera appliquée à l'échelle macroscopique (support) et l'échelle microscopique (microstructure du support).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table de matières

4. IDENTIFICATION OF DAMAGE CRIETERIA AT TWO DIFFERENT SCALES OF MESOPOROUS ALUMINA BY MICRO AND NANO-INDENTATION 116
4.1 MATERIALS - ALUMINA SUPPORTS 118
4.1.1 Microstructure 118
4.1.2 Indentation experiments 119
4.1.3 Mechanical behaviour and assumptions 121
4.2 FINITE ELEMENTS (FE) MODELING AND PARAMETERS SENSITIVITIES 123
4.2.1 Geometry and indenters 123
4.2.2 Boundary conditions 124
4.2.3 Preliminary mesh and parameters sensibility studies 125
4.2.3.1 Comparison of FE simulations of 3D Berkovich and 2D axisymmetric conical indenters 125
4.2.3.2 Mesh dependency 127
4.2.3.3 Materials parameters sensitivity 129
4.3 INVERSE IDENTIFICATION 133
4.3.1 Inverse method 133
4.3.2 Identification of the damage criteria of alumina supports at a global scale 134
4.3.3 Identification of the damage criteria of grains and matrices at a local scale 139
4.3.3.1 Identification of the damage criteria of grains and matrix of the MD support 140
4.3.3.2 Identification of the damage criterion of the matrix of the THD support 144
4.3.4 Parameters identification summary 145
4.4 DISCUSSION 146
4.4.1 Choice of Drucker Prager Cap model 146
4.4.2 Inverse method 148
4.4.2.1 Global scale: inverse identification via dual Berkovich and spherical micro indentation 149
4.4.2.2 Local scale: investigation of the residual imprint profile and densification zone induced by nano-indentation 149
4.4.2.2.1 AFM imprint profiles 149
4.4.2.2.2 Comparison between experimental and numerical densification zone induced by nano-inentatio 150
4.4.3 Identified materials parameters 151
4.4.3.1 Material cohesion *d* 152
4.4.3.2 Bulk plastic modulus kpl 153
4.5 CONCLUSION 154
Références 156

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

4.1 Materials - Alumina supports

4.1.1 Microstructure

Two formulations of γ-alumina supports obtained by shaping of boehmite are studied. The formulations are distinguished by different capacities of dispersion of boehmite aggregates. They are noted MD and THD respectively, referring to moderate and very high dispersibility of boehmite respectively. Alumina supports MD and THD have very similar global porosity fraction (70%) but different microstructures. As presented in Figure 4.1 (and already discussed in the previous chapter), the MD support is characterized by the presence of two types of grains dispersed in a matrix. Referring to the apparent size of their pores, the first type of grains is noted *macro-and mesoporous grains* and the second type *mesoporousgrains*. Size distribution of these grains spreads from less than 1 µm up to 15 µm. Only the largest grains are adapted for nano-indentation testing as grains smaller than 5 µm requires an ultra-low nano-indentation depth, not adapted to our equipement. We consider that grain smaller than 5 µm are part of the matrix. Local porous volume fractions of grains and matrix were estimated using SEM image processing (section 3.2.1.2). Macro- and mesoporous grains show the highest porosity fraction, estimated to 79 %, whereas mesoporous grains and matrix have respectively 62% and 74 % of porous volume fraction. THD support is almost homogenous, only a low fraction of mesoporous grains is observed (2.4%). A decohesion was noted between these grains and the matrix. The main textural properties of alumina supports are presented in Table 4.1.

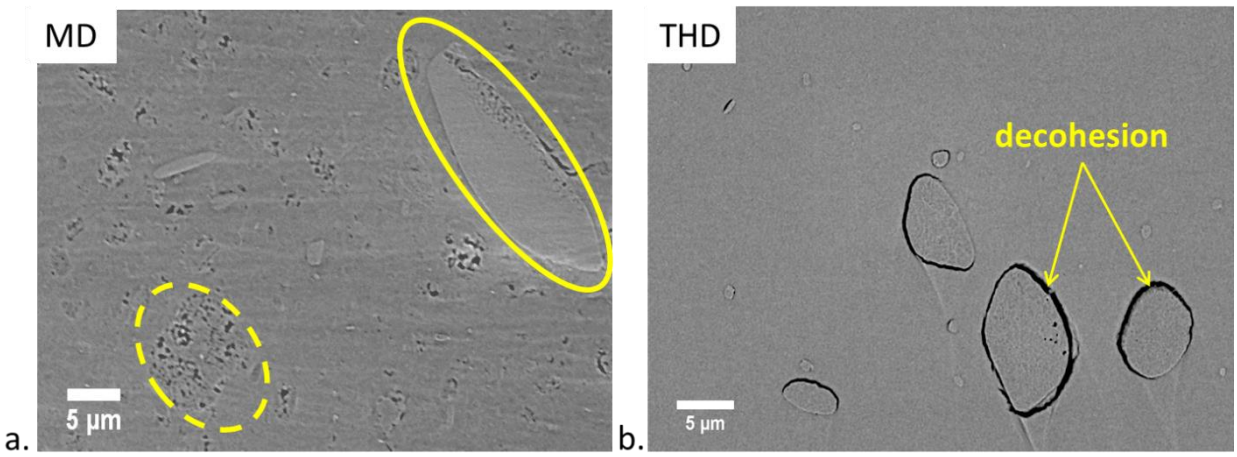


Figure 4.1: SEM observation (Backscattered Electron Imaging mode), of electro-polished sections of the materials of the study, a) MD support is composed of macro-and mesoporous grains (encircled by dashed line) and of mesoporous grains (framed by continue line) dispersed in the matrix. b) THD support, with a highlight on the decohesion between grains and matrix.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 4.1: Characteristics of catalyst supports MD and THD. V_f, P_g and P_m are respectively the volume fraction of grains, the volume fraction of local porosities in grains, and in matrix

Alumina support	P(%)	Pore size (nm)	V_f macro-mesoporous grains	V_f mesoporous grains	P_g macro-mesoporous grains	P_g mesoporous grains	P_m matrix
MD	69.9 ±0.2	9.5	7.05 ±1.1	2.95 ±0.1	79.0 ±0.7	62.2 ±0.1	73.9 ±0.1
THD	70.4 ±0.3	8.9	/	2.41 ±0.9	/	/	77.1 ±0.2

4.1.2 Indentation experiments

In the previous chapter, micro-indentation tests with Berkovich and spherical tips were performed on MD and THD supports to characterize their average mechanical behavior, i.e., averaging the contribution of solid and porous phases. At a local scale, nano-indentation tests were performed on the grains and the matrix of MD support and on the matrix of the support (section 3.2.5). Beyond the direct assessment of local hardness and elastic modulus values, micro-and nano-indentation tests aims at identifying global and local mechanical criteria of the two alumina supports. For this purpose, an inverse identification approach was used, consisting in identifying the materials properties that minimize the difference between experimental data and numerical data produced by Finite Element (EF) analysis.

The experimental data used in inverse identification was the indentation curve (load versus displacement). The selected experimental indentation curve was chosen to be representative of the average behavior of the material under indentation (Young's modulus and hardness values associated to the test close to the average values measured on all tests). As explained in section 3.2.3, experimental indentation load-displacement curve shows a plateau at the maximum load (increase of displacement during the 10 s dwell) indicating a time dependent behavior. As we do not intend to take this effect into account, the viscous displacement of the plateau was subtracted from the unloading curve (Figure 4.2). The experimental curve was interpolated according to the $N_t$time points of the numerical curve as presented in Figure 4.2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

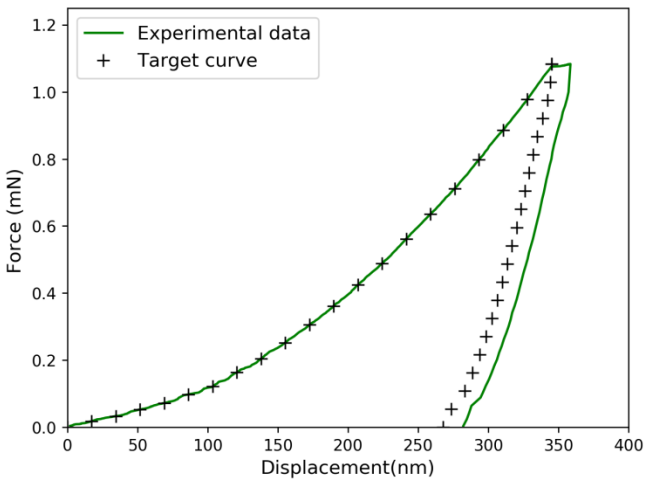


Figure 4.2: Experimental indentation curve used as target curve for inverse analysis, with a suppression of the plateau observed at the maximum force before unloading

The experimental maximal penetration depth was used in FE model to generate the numerical indentation curve. The elastic modulus used in the model was directly determined from the experimental indentation curve using the conventional analysis of Oliver et Pharr [1]. The Poisson's ratio v was set to 0.22, value obtained by Sanahuja et al [2] for highly porous materials.

Residual imprints profiles after nano-indentation were measured using Atomic Force Microscopy (AFM). The experimental profile was compared to the simulated imprint as presented hereafter. In addition, a FIB/SEM (NVision 40 of Zeiss) cross-section of a representative nano-indentation imprint (Figure 3.13) was milled in order to estimate the material densification.

Furthermore, hydrostatic compression tests were performed on the alumina supports in order to determine the pressure corresponding to the initiation of irreversible compaction of samples. The test consists in using the high pressure chamber of a mercury porosimeter and to perform isostatic compression on a single extrudate. A mercury porosimeter (T054 Autopore IV (Micromeritics) was used. The extrudate was sealed in a plastic membrane under vacuum. During the test, the volume variation of the sample is recorded as a function of the applied pressure up to 200 MPa [3]. The hydrostatic pressure at the onset of the damage pb_0 were measured for the two alumina supports MD and THD (Table 4.2). A plastic bulk modulus can be defined as the linear part of the curve, corresponding to the damage of the material. This parameter was however not estimated due to the inaccurate values of the volume variation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 4.2: Hydrostatic pressures at the onset of the damage pb_0 measured for the two alumina supports MD and THD. 12 tests were performed for each type of support

Support	pb_0 (MPa)
MD	68.5± 3.7
THD	55.2± 6.2

4.1.3 Mechanical behaviour and assumptions

The studied catalyst supports exhibit quasi-plastic damage under triaxial compression with densification of the material. A Drucker Prager cap model [4]–[6][7] with a yield criterion sensitive to the hydrostatic pressure was used to model the damageable behaviour in the non-elastic domain. The elastic behavior of the material was defined by Young's modulus *E* and Poisson's ratio ν.

The Drucker Prager cap model is assumed to be isotropic and its yield surface includes two segments in the p-q stress plane with *p* Mises equivalent shear stress, and *q* equivalent hydrostatic pressure (Figure 4.3):

- a Drucker Prager linear shear failure line F_s, perfectly plastic, and representing the pressure sensitive shear limit of the granular material, with an nonassociated plastic flow. Plastic flow, perpendicular to the segment, produces inelastic volume increase (dilation).
- a cap F_c, representing the pressure limit of the porous network, and providing an inelastic hardening mechanism to represent the plastic pore densification (*see* Figure 4.3).

A transition region is introduced between these segments to smooth the yield surface in order to facilitate the numerical implementation.

The Drucker Prager shear failure surface is written as:

$$F_s = q - p\ tan\beta - d = 0 \qquad \textbf{Equation 4. 1}$$

where β is the friction angle, $p = -\frac{1}{3}trace(\sigma)$ is the hydrostatic pressure, and $q = \sqrt{\frac{3}{2}(S:S)}$ is the Von Mises equivalent stress in which *S* is the deviatoric stress defined as following:

$$S = \sigma + pI \qquad \textbf{Equation 4. 2}$$

where σ is the stress tensor and I is the identity matrix.

d is the cohesion, defined as following:

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$d = \left(1 - \frac{1}{3}\, tan\beta\right)\sigma_c$$ **Equation 4. 3**

where σ_c is the yield stress in uniaxial compression.

The cap yield surface is written as:

$$F_c = \sqrt{[p - p_a]^2 + \left(\frac{R}{1 + \alpha - \alpha/\cos\beta}\right)^2} - R(d + p_a\, tan\,\beta\,) = 0$$ **Equation 4. 4**

where *R* controls the shape of the cap, α is used to define a smooth transition between the shear failure surface and the cap (with a typical value in the range 0.01-0.05), p_a is an evolution parameter that represents the volumetric plastic strain driven hardening /softening. p_b is hydrostatic pressure at plastic initiation. p_a is related to the hydrostatic compression yield stress p_b as following:

$$p_a = \frac{p_b - R.d}{1 + R.tan\beta}$$ **Equation 4. 5**

Physically, the mechanism of densification occurs when plasticity is activated on the cap, i.e. with hydrostatic pressures exceeding p_a. In this study, the parameter p_a was set to a low value (5 MPa) as compared with p_b. As a consequence, the cap is dominating in positive pressure states (*see* Figure 4.3) and the densification is triggered with plasticity under low values of hydrostatic pressure. This assumption expresses the idea that for such high porosity rates, the sign of the plastic volumetric deformation of the material during plastic flow might be driven by the sign of the mean pressure. Under compressive mean stress, porous network plastic deformation tends to densify.

The cap surface hardens or softens as a function of the volumetric plastic strain: volumetric plastic dilatation (when yielding on the shear failure surface) causes softening, while volumetric plastic compaction (when yielding on the cap) causes hardening.

The plasticity is supposed to be perfect on the Drucker Prager segment failure while hardening is considered for the cap. The hardening law is a user-defined function relating the hydrostatic compression yield stress p_b and the volumetric plastic strain ε_v^p. In this work, a linear volumetric hardening was supposed:

$$p_b = p_{b0} + k_{pl}\varepsilon_v^p$$ **Equation 4. 6**

where k_{pl} is the plastic bulk modulus.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

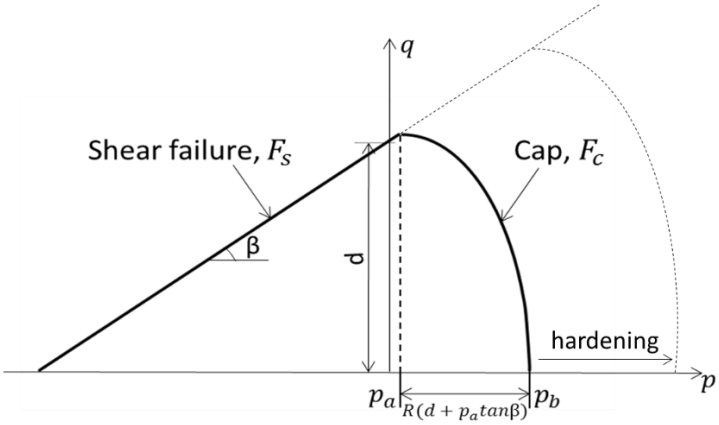


Figure 4.3: Drucker Prager Yield surface in the p-q plane. The pressures are conventionally set to positive values for compressive solicitations

4.2 Finite elements (FE) modeling and parameters sensitivity

4.2.1 Geometry and indenters

TFE analysis of the indentation tests was carried out using the finite element package ABAQUS®. Most of the simulations were performed in 2D with axisymmetric models. 2D 8-nodes quadratic elements (*CAX8)* were used for the analysis. The porous alumina is considered as a continuum isotropic solid with mechanical properties averaging the contributions of solid and porous phases. Modelling of the experimental indentation tests (with two different tip geometries, Berkovich and sphere) was made considering the tips as rigid bodies, driven by a reference point. The spherical indenter radius was set to 354 µm, as estimated by direct measurement using an optical interferometer [8]. An equivalent sharp conical indenter with a 70.3° semi-opening angle was used to model the Berkovich indenter in 2D, which gives the same projected area to depth-ratio as the pyramidal Berkovich indenter [9], [10]. A 3D model of Berkovich indentation was also developed for the sake of comparison with the 2D-axisymmetric model.

For the micro-indentation model, the entire extrudate was represented as a 2-D rectangle half-space with total height equal to 2 mm, which is approximately 1000 times larger than the maximal indentation depth. The width was set to the real radius of the extrudate, 0.7 mm. Under the contact zone, the mesh was refined with an element size equal to 1.25 µm. The same mesh was used to simulate spherical and Berkovich micro-indentation tests (Figure 4.5).

For the nano-indentation test, a finite volume of the specimen was represented as a 2D square half-space with a width and a height equal to 4 µm, which is 10 times larger than the maximum nano-indentation depth (h_{max}= 400 nm). The choice of the model dimensions also refers to the characteristic size of grains and matrices tested by nano-indentation, which ranged from 5 to 10 µm. A sensitivity study has confirmed that larger model dimensions lead

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

to similar results as for 4 µm side length (Figure 4.4). The contact zone mesh was refined with an element size of 50 nm (Figure 4.5). The number of elements and refined element sizes are presented in the Table 4.3.

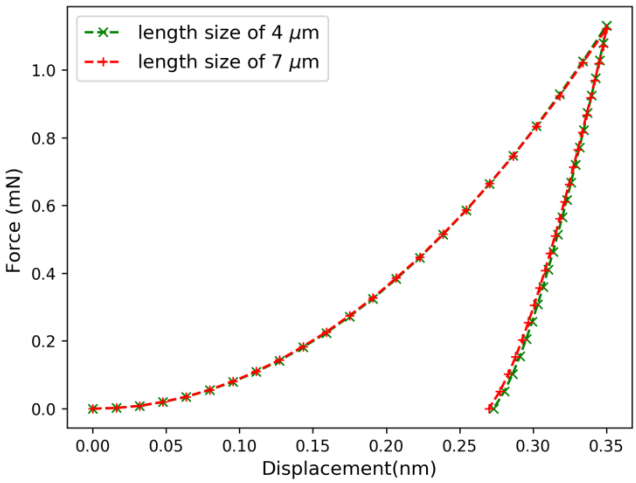


Figure 4.4 Load versus displacement curves of 2 different lateral dimensions of nano-indentation model

Table 4.3: Size of nano-and micro-indentation models

Mesh Model	Numbers of elements	Refined element size
Berkovich nano-identation	1001	50 nm
Spherical micro-identation	3400	1250 nm
Berkovich micro-identation	3400	1250 nm

4.2.2 Boundary conditions

All nodes at the bottom of the specimen were constrained to block displacement in the *x* and *y* directions. Axisymmetric conditions were chosen as represented by the vertical dashed line on the left hand of the Figure 4.5. The normal contact between the indenter (Sphere or Berkovich) and the specimen surface was imposed through a penalty stiffness formulation. The indenter surface was defined as the “master” surface and the specimen surface as “slave” surface. As reported in other FEM studies in literature [11]–[14] friction has negligible impact on the results. The contact between indenter and the sample was therefore assumed to be frictionless. The experimental displacement was applied to the indenter via the reference point.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

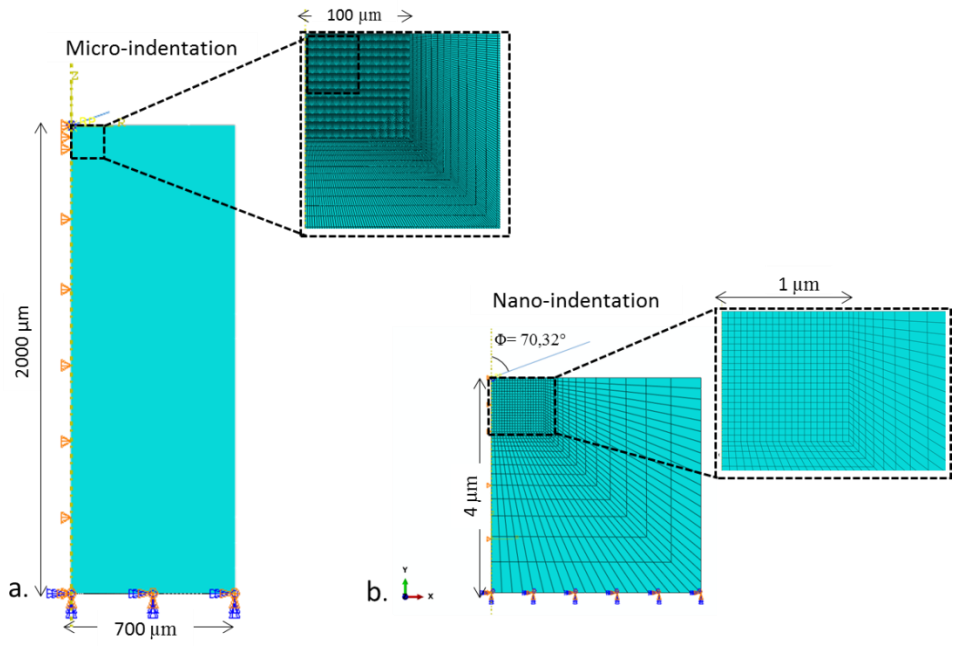


Figure 4.5: FE meshes: 2D-axisymetric model employed for the simulation of a) Berkovich micro-indentation and b) Berkovich nano-indentation tests. The size of refined zone for nano-and micro-indentation model are respectively 1 µm and 100 µm

4.2.3 Preliminary mesh and parameters sensibility studies

To ensure the effectiveness of the inverse identification approach, sensitivity studies are compulsory. First, a comparison of the indentation responses obtained using 2D axisymmetric conical tip and 3D Berkovich tip is performed in order to demonstrate the accuracy of the assumption of using 2D axisymmetric conical indenter for the Drucker Prager cap plasticity model. This assumption allows a reduction of the complexity of the analysis as well as of the calculation time. Then, the study of mesh density of the EF model is required in order to adjust an optimal mesh density, which gives the best compromise between resolution and computation time. In the other hand, the study of the material parameters sensitivity is of great importance as it can indicate the influence of each of them on the indentation response, the relevance of the parameters estimation and their identification range. Parameters could be precisely identified if their influence on the model is studied.

4.2.3.1 Comparison of FE simulations between 3D Berkovich and 2D axisymmetric conical indenters

A three-dimensional FE model of Berkovich nano-indentation is created (Figure 4.6) with a Berkovich triangular-base pyramid having a six-fold symmetry. From symmetry consideration, only one sixth of the system (the sample and the Berkovich indenter) is defined.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Berkovich indenter with an ideal shape, a sharp tip and a face angle of 65.27° with respect to the vertical direction is used in the simulation. The indenter is considered to be perfectly rigid (R3D4, 4-node, bilinear quadrilateral). The load is applied along the axis of the indenter via a reference point, so the load symmetry is the same as the geometric one. The specimen is modelled with 7316 8-node reduced integration elements (C3D8R element type [15]). The mesh is refined in the contact zone with an element size of 100 nm (Figure 4.6). Similar contact is applied with respect to axisymmetric model. The elastic-plastic behavior is defined by the Drucker Prager cap model using parameters listed in Table 4.4, where E and p_{b0} are the experimental values of the MD matrix and ν is the value obtained by Sanahuja et al [2]. The preliminary parameters are the first set of identified parameters of the MD matrix.

In Figure 4.7, the numerical load versus displacement curves with the 3D model and with the axisymmetric 2D model are compared. The curves are approximatively similar indicating that the conical indenter could be used to simulate Berkovich nano-indentation.

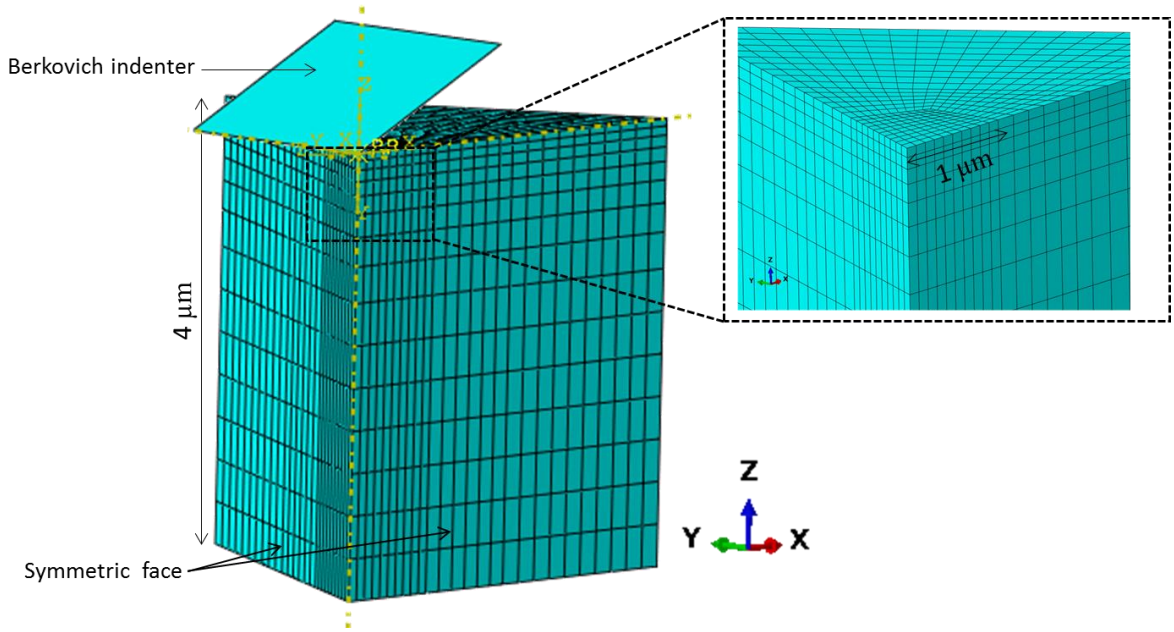


Figure 4.6: 3D-model of Berkovich nano-indentation. Only one sixth of the system is modelled.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 4.4: Parameters used for the mesh sensitivity study

	E(GPa)	ν	p_{b0}(MPa)	β(°)	d(MPa)	k_{pl}(MPa)
Fixed parameters	9.35	0.22	68	/	/	/
Preliminary parameters	/	/	/	35	620	300

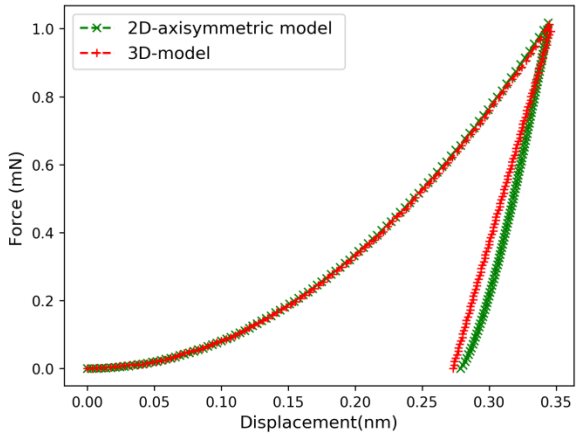


Figure 4.7: Comparison between load versus displacement curves obtained using 2D-axisymmetric conical tip and 3D Berkovich tip

4.2.3.2 Mesh dependency

The impact of the mesh refinement in the indentation zone was realized for the two models nano-and micro-indentation using materials parameters of matrix of the MD support (Table 4.4). For nano-indentation, the imposed vertical displacement (i.e., the penetration depth of the indenter) is equal to 350 nm. Three mesh sizes were tested: coarse, fine and very fine, with characteristic length size of 1.4, 40 and 50 nm respectively (*see* Figure 4.9). Simulated indentation curves are shown in Figure 4.8. The loading curves for the coarser mesh show some irregularities related to the poor representation of the contact surface and thus of the contact stiffness evolution (Figure 4.8). These irregularities were reduced by refining the mesh zone under the contact zone as presented in Figure 4.9. Slight differences were observed in the distribution of the pressure for the three mesh densities. Since the indentation curve was shown not to depend on the number of mesh elements investigated and the influence of the discretization on pressure map is negligible, the fine mesh with 1000 elements was used in the model. A similar sensitivity study was conducted in micro-indentation model to select an optimal mesh density. For micro-indentation, the optimal mesh size was found equal to 1250 nm (Table 4.3).

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

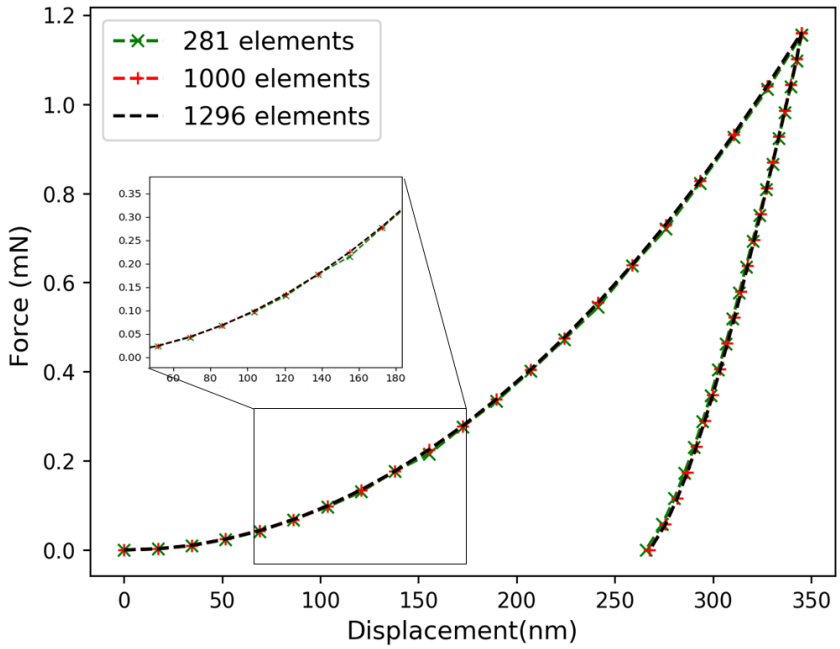


Figure 4.8: Simulated nano-indentation load versus depth curves at three different mesh densities for the matrix of the MD support

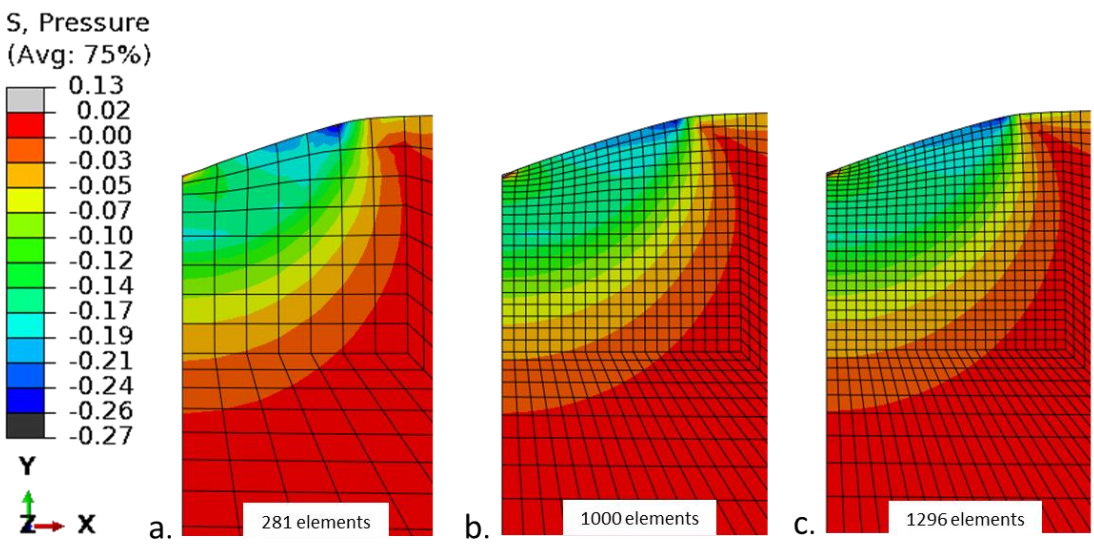


Figure 4.9: Distribution of equivalent pressure stress for the three different meshes. The characteristic mesh sizes under the indent of (a), (b) and (c) are respectively 1.4 µm, 50 nm, 40 nm. the maximum penetration depth is 350 nm. FEM maps correspond to the residual penetration depth (265 nm)

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.3.3 Materials parameters sensitivity

A parametric study was carried out for each parameters of the Drucker Prager cap criterion using the Berkovich nano-indentation model presented in Figure 4.5.b. The elastic parameters *E* and *v* were set to values presented in the Table 4.4. A maximum displacement of 350 nm was applied to the indenter via the reference point. Then the force is ramped to zero to simulate the unloading, resulting in the indenter withdrawal. The effect of plastic properties of the material was examined by changing one parameter, typically +/-30% with respect to its reference value, the others parameters being set to their reference values in order to observe their influence on the load-displacement curve (Figure 4.10) and on the residual imprint profile (Figure 4.11).

An increase of the friction angle β has no effect on the load versus displacement curve neither the residual imprint curve (see Figure 4.11.c, Figure 4.12.c). Staub *et al.* [8] also studied the sensitivity of friction angle β of Drucker Prager cap criterion on the indentation curve and it was also shown that β has a very small influence in the global response of the material to indentation test.

Figure 4.11.d shows that the increase of the hydrostatic yield compression stress p_{b0} induces a notable increase of maximal load reached during indentation. p_{b0} variation affects slightly the residual imprint curve. Since the hydrostatic pressure at onset of damage was measured by hydrostatic tests which give a good reproducibility, p_{b0} is hereafter set to its experimental value (Table 4.2).

The influence of *R*, representing the curvature of the cap part of the yield surface, was also examined. The parameter *R* is related to the cohesion *d* through the Equation 4. 5. The variation of *R* and so of *d* induces a noticeable influence in the load versus displacement curve as well as the residual imprint curve. An increase of *R* corresponds to a decrease of the cohesion *d* inducing a decrease of the global stiffness under indentation and so the decrease of the maximum load of indentation (Figure 4.12).

The plastic bulk modulus k_{pl} has a slight influence on the load versus displacement curve and the residual imprint curve (Figure 4.10.b, Figure 4.11.b). As presented in section 4.1.3, the parameter k_{pl} defines the hardening and so influences the size of the densification zone. Figure 4.13 shows FEM calculations of the volumetric plastic strain for 3 different values of k_{pl} indicating a difference of densified zones. An increase of k_{pl} induced a larger densification zone, but with smaller volumetric plastic strain, i.e. lower densification of the material.

After the parameters sensitivity study, optimization with only three variables β, k_{pl} and *R* (*d* deduced from *R* and β) is carried out on micro-and nano-indentation models to determine a precise behavior laws at global and local scale. The friction angle β is

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

identified for only one time and set to the identified value since its low influence on the indentation surface.

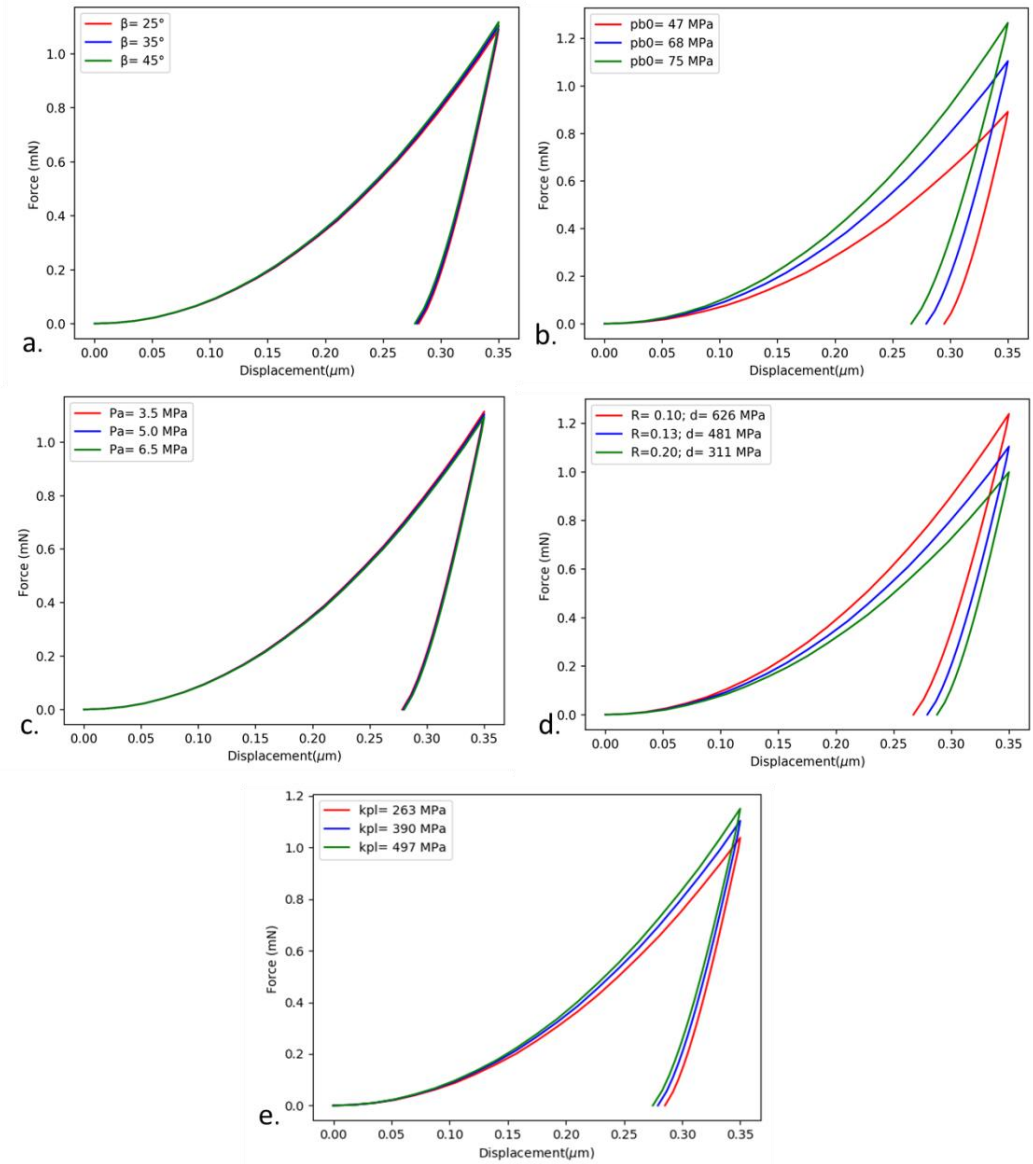


Figure 4.10: Parameters study on load and displacement curve: effect of a) evolution parameter p_a, b) plastic bulk modulus k_{pl}, c) friction angle β, d) hydrostatic pressure at the onset of the damage p_{b0}, e) cohesion *d (and R)*

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

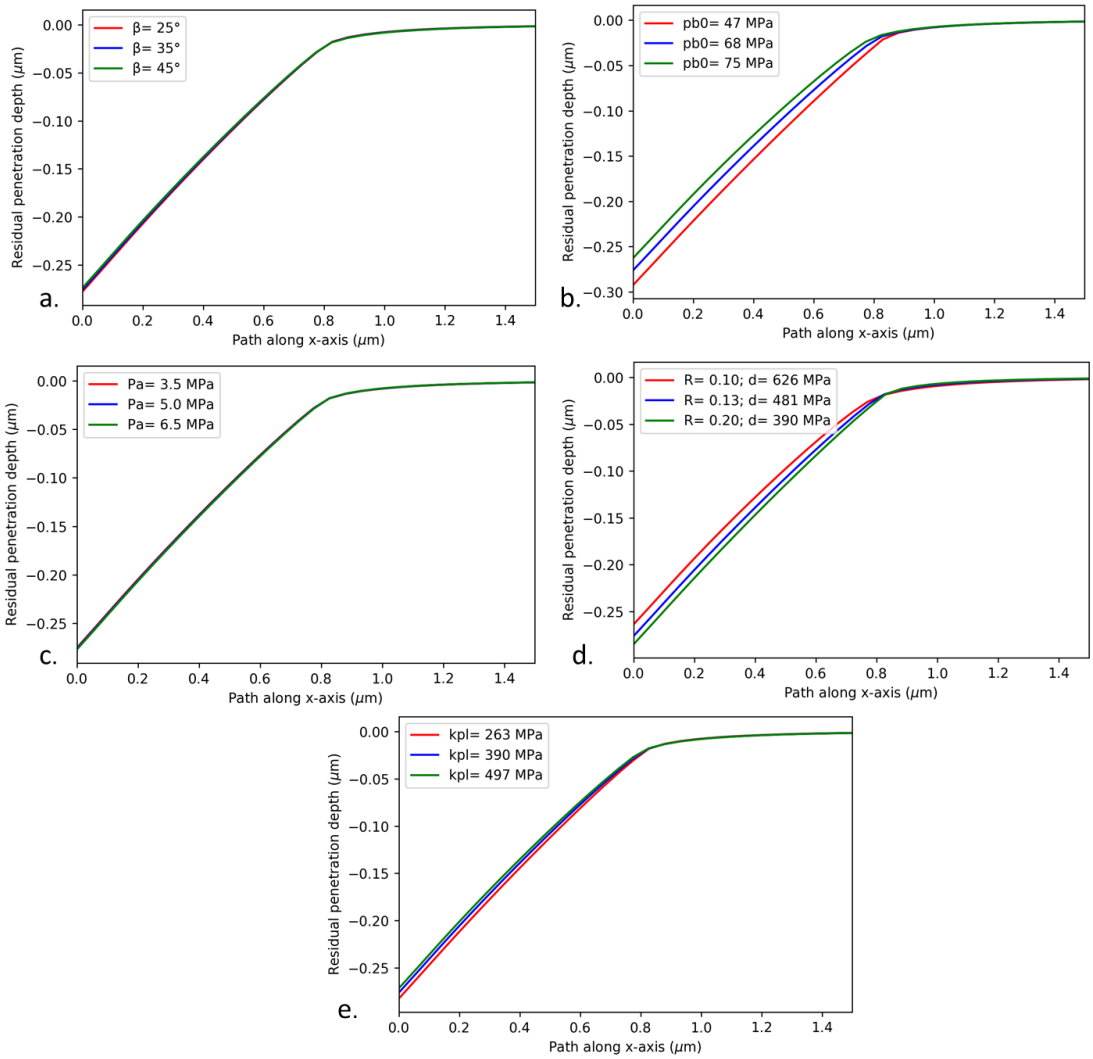


Figure 4.11: Parameters study on residual imprint curve: effect of a) evolution parameter p_a, b) plastic bulk modulus k_{pl}, c) friction angle β, d) hydrostatic pressure at the onset of the damage p_{b0} and e) the cohesion *d* (and *R*). Origin is considered at the centre of the residual imprint

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

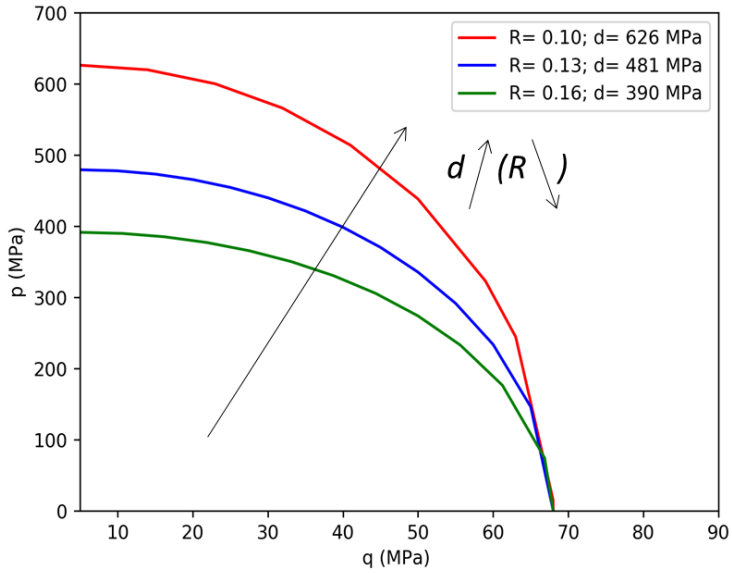


Figure 4.12: the evolution of the cap yield surface as a function of the cohesion d (and R) with p_a= 5 MPa, β = 35°, p_{b0}= 68 MPa and k_{pl}= 390 MPa

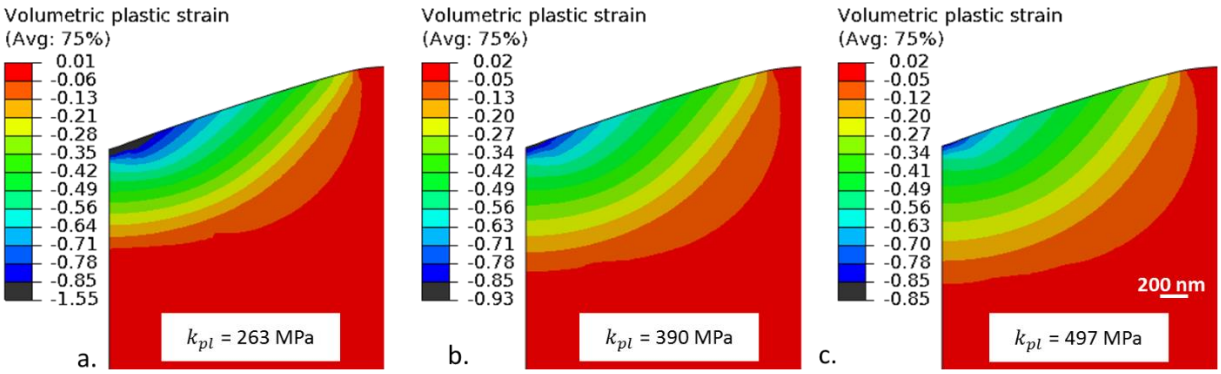


Figure 4.13: FEM calculations of the volumetric plastic strain for 3 different values of k_{pl}. A possible presence of singularities is observed at the edges of the first element under the indenter with no effect. FEM maps correspond to the residual penetration depth

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3 Inverse identification

4.3.1 Inverse method

An inverse method using FE simulation of indentation test is adopted in this work to identify parameters of the elasto-plastic mechanical behaviour of alumina supports, both at a global (extrudate) and at a local scale (grains and matrix). The inverse analysis problem is formulated as the minimization of the objective function which is an Euclidian norm quantifying the overall discrepancy between the experimental and numerical load and displacement indentation data. The indentation data discretized by a sequence of N_t time steps. At each time *t*, the indentation force and the corresponding depth are measured. The objective function is expressed as follow:

$$\boldsymbol{f(p) = \frac{1}{N_t}\sum_{t=1}^{N_t}\left(\frac{F_t^{Simu}(p) - F_t^{Exp}}{max(F^{Exp})}\right)^2 + \frac{1}{N_t}\sum_{t=1}^{N_t}\left(\frac{h_t^{Simu}(p) - h_t^{Exp}}{max(h^{Exp})}\right)^2} \qquad \textbf{Equation 4. 7}$$

where *p* is the vector of unknown parameters, F_t^{Simu} et F_t^{Exp} are respectively the computed and the experimental indentation force, and h_t^{Simu} et h_t^{Exp} are respectively the computed and the experimental indentation displacement.Parameters of the plastic criterion Drucker Prager cap criterion were identified via an inverse identification method as presented in Figure 4.14 using *"ATOUT",* an optimization software developed at IFPEN.

The optimization procedure consists in two steps. In a first step, a meta-model is built to evaluate the objective function in the range of variation of the parameters. The aim of this step is to quickly approximate the position of the global minimum of the objective function and thus to save computer processing time. The procedure starts by generating random sets of parameter values that homogeneously explore the space of parameters using the method of Latin Hypercube Sampling (LHS) [16]. The responses of the FE model are used to calculate the objective function and then build the surface response via the a Kriging interpolation method [17]. The stop criterion is reached when the decrease of the objective function between two successive iterations is less then10^{-4}.

The second step of the identification is the direct optimization process. Sequential Quadratic Approximation (SQA) is used as an optimization algorithm [18]. SQA is a local Derivative Free Optimization based on Powell's method [19], NEWUOA, extended to nonlinear constrained problems.

This method builds a local quadratic model of the objective function from a limited number of evaluations (2n+1). The quadratic model is updated at each iteration thanks to an evaluation of the objective function at an updated new set point within a trust region. The new point is either the point which realizes the minimum of the quadratic approximated model of the objective function or a new point that should improve the model quality,

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

chosen accordingly to a criterion based on Lagrange interpolation method. The size of the trust region is important for the efficiency of each step. A detailed description of the algorithm can be found in the thesis of Hoël Langouët (2012, IFPEN)[18].

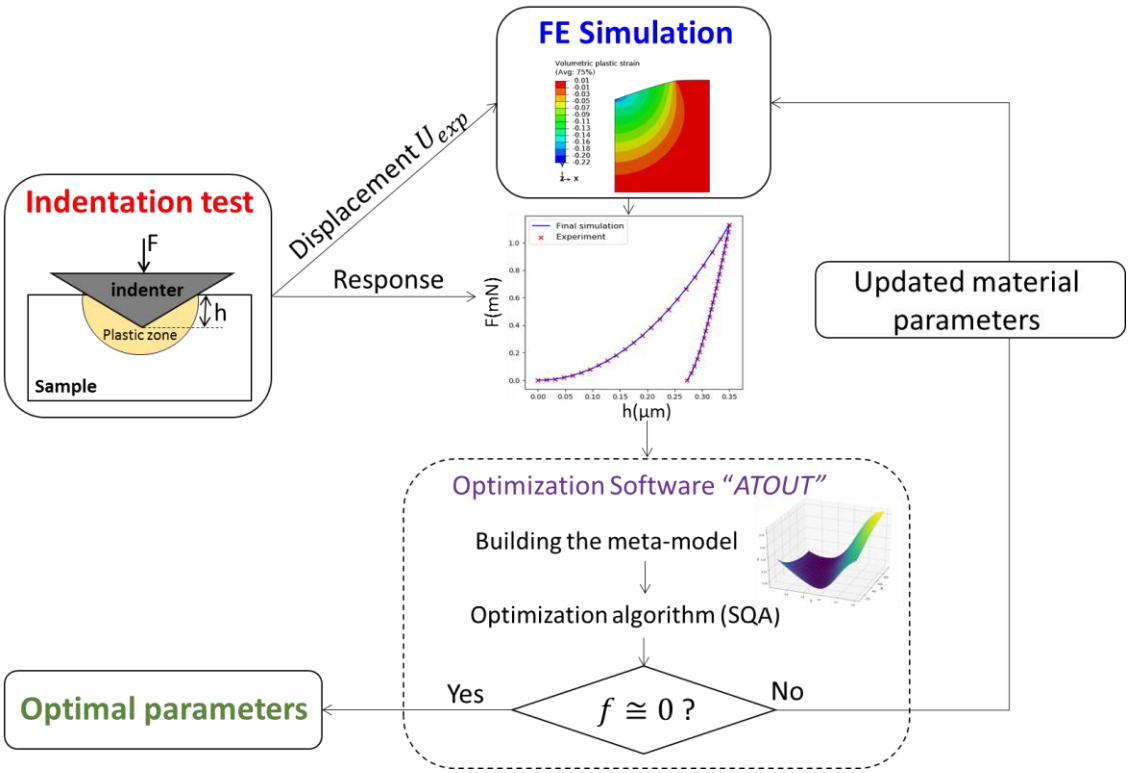


Figure 4.14: Flow chart of the inverse analysis approach

4.3.2 Identification of the damage criteria of alumina supports at a global scale

As presented in the previous section, micro-indentation tests were used to identify materials parameters of the Drucker Prager cap criterion for MD support and THD supports, averaging the contributions of grains and matrix. The experimental elastic parameters and hydrostatic pressure at the onset of the damage used for the inverse identification were determined experimentally and are presented in Table 4.5.

Table 4.5 Fixed materials parameters of MD and THD supports for Berkovich and spherical micro-indentation curves used in the identification analysis

Alumina supports	E_{sph}(GPa)	E_{Berko}(GPa)	pb_0(MPa)
MD	4.0	7.0	68
THD	2.0	3.0	55

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Parameters identifications were first conducted for spherical and Berkovich micro-indentation tests independently, on MD and on THD supports.

Figure 4.15 compares the simulated responses and the experimental curves of the MD support and THD. A very good correlation is obtained for both supports all along the loading/unloading curve. A slight difference is noted at the end of the unloading of the spherical indentation models. Some viscous effects could occur experimentally in materials inducing residual stress relaxation at the absence of loading and deformation recovery. These effects are not taken into account in the numerical model.

The identified parameters for both supports MD and THD using Berkovich and spherical indentation are presented in the Table 4.6. For Berkovich micro-indentation k_{pl} is found higher than spherical micro-indentation. Furthermore, FEM volumetric plastic strain was calculated for the two types of indenters for the MD support (Figure 4.16) using identified parameters. Volumetric plastic strain maps indicating the densification zone bellow indentation, show different densification shape for the Berkovich and spherical indenters. For Berkovich micro-indentation, the damage zone is larger with a stronger compaction gradient under the indent.

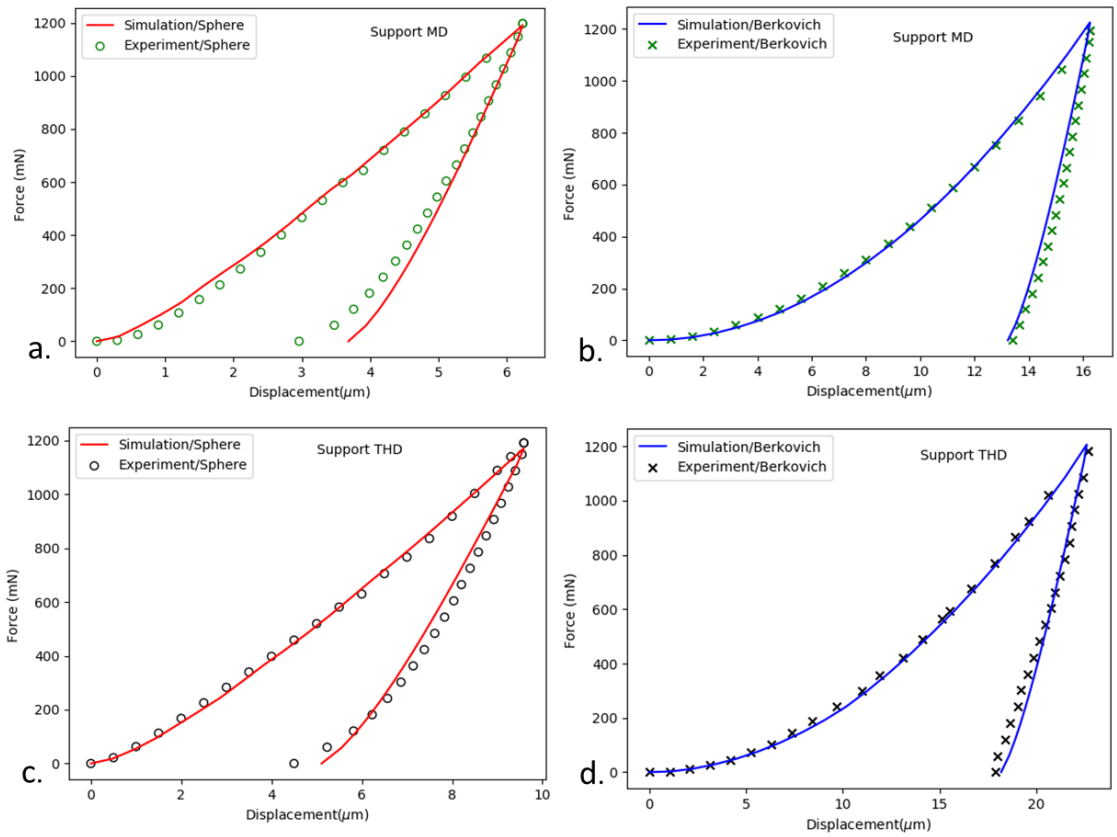


Figure 4.15: Comparison between the experiment and the simulated load-displacement curve corresponding to identified parameters for a), b) spherical and Berkovich micro-indentation on the MD support and c), d) spherical and Berkovich micro-indentation on the THD support

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 4.6 Drucker Prager cap model parameters identified from spherical, Berkovich, and both spherical and Berkovich micro-indentation tests applied on the MD and THD supports. (*) The angle of friction was fixed to 27° for the MD support and 33° for the THD support in the case of identification with both spherical and Berkovich indentation

	MD			THD		
	Sphere	Berkovich	Sphere & Berkovich	Sphere	Berkovich	Sphere & Berkovich
β(°)	27	27	27*	33	29	33*
d(MPa)	82.5	102.4	106	49	39.1	41
k_{pl}(MPa)	600	1164	865	210	1549	1300

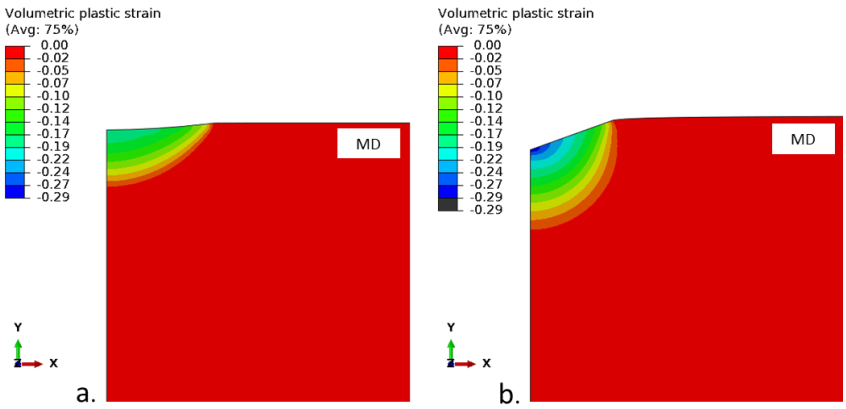


Figure 4.16 : FEM calculation of the volumetric plastic strain after a) spherical and b) Berkovich micro-indentation for the MD support. The same maximum load is applied for the two models (1200 mN) with the same dimension.

Referring to previous studies, parameters identification using spherical indentation provides theoretically a unique solution as the characteristic strain increases with the applied load [20][21]. However, given the heterogeneity of the studied materials and the scatter of results, the non-unicity of the solution to the inverse problem using only spherical indenter is potential [22]. The non-unicity using only Berkovich micro-indentation is likely as well because of the Berkovich geometry, which creates self-similar stress field.

To tackle this problem, parameters identification using indentation results of different types of pyramidal indenters (Vickers, Berkovich) [23][24] or both pyramidal and spherical indenters is recommended to find unique material properties [25][26]. Therefore, parameters identification using both Berkovich and spherical micro-indentation data could

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

be a better solution to extract unique mechanical properties of catalyst supports. For each type of support, inverse identifications were performed using both data of Berkovich and spherical micro-indentation with similar weight. The experimental elastic parameters and hydrostatic pressure at the onset of the damage used for Berkovich and spherical micro-indentation are presented in Table 4.5. Since the angle of friction has a very low effect on the indentation response, identified angle of friction using spherical micro-indentation was set hereafter to 27° for the MD support and 33° for the THD support.

Figure 4.17 compares the experimental and simulated curves obtained by parameters identification using both Berkovich and spherical micro-indentation. A good correlation was observed between experience and simulation for MD and THD supports. The numerical curves appear smoother than the experimental data, the latter being affected by the surface roughness and by heterogeneities in the microstructure. The identified parameters are given in Table 4.6.

Meta-models of the objective function obtained using only one type of indenter were compared to the one obtained with both spherical and Berkovich indenters. Figure 4.18 shows that considering the two types of observables in the definition of the objective function is a way to reduce the number of solutions. The minimum obtained by both Berkovich and spherical indentation is found between the two minimums obtained in identifications for single indenters as presented in Figure 4.18 .

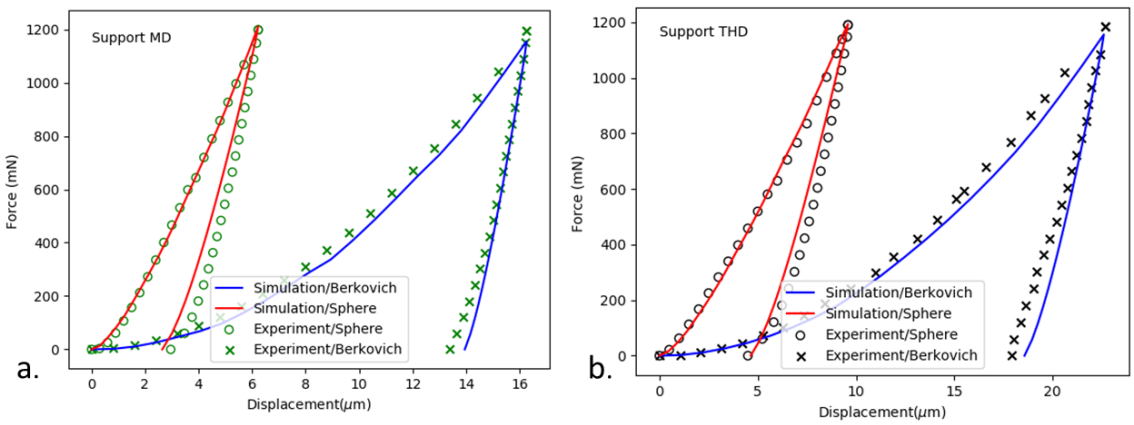


Figure 4.17: Comparison between the experimental and the simulated data corresponding to identified parameters using both Berkovich and spherical micro-indentation curves of a) MD and b) THD supports

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

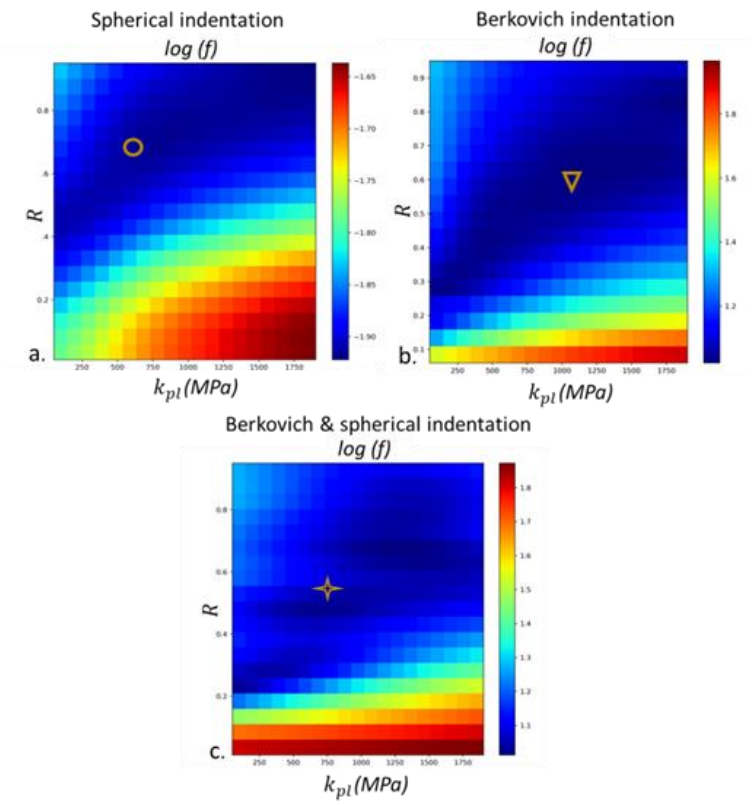


Figure 4.18: Meta-model of objective function of the MD support obtained using a) only spherical indentation, b) only Berkovich indentation and c) both Berkovich and spherical indentation. Symbols indicate minima of the objective function corresponding to identified parameters.

FEM volumetric plastic strain was calculated for the two types of indenters for the supports MD and THD as presented in Figure 4.19. The zone characterized by negative values of volumetric plastic strain forms the densified zone below the indent. For the same applied load, the densification caused by the Berkovich indenter is stronger and wider than the one caused by the spherical indenter.

The maximum volumetric plastic strain after Berkovich micro-indentation of the THD support is estimated to 0.11, which is about three times lower than the one of the MD support. A stronger zone of compaction is observed for the THD support accompanied by a lower decrease of the porosity compared with the MD support. This difference is clearly highlighted by Figure 4.20. The volumetric plastic strain ε_v^p is used to determine the final porous volume fraction P using the initial porous volume fraction P_0 of the material as following:

$$P = 1 - (1 - P_0)e^{\varepsilon_v^p}$$ **Equation 4. 8**

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

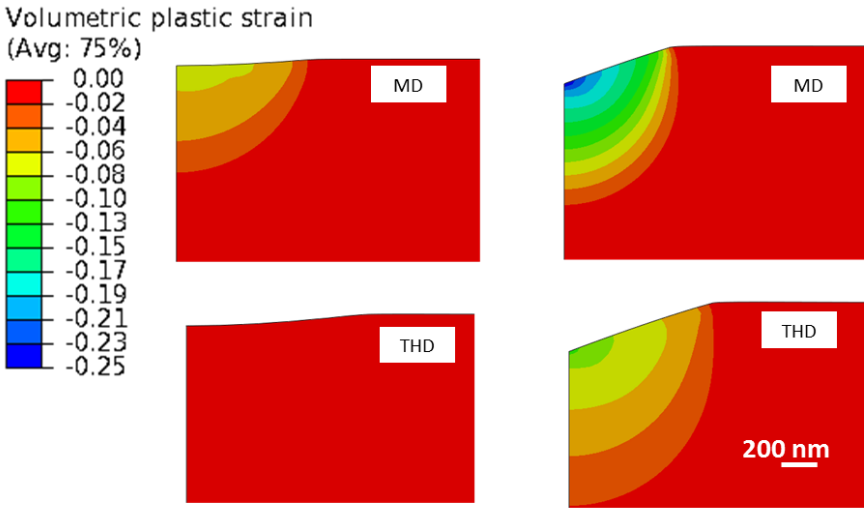


Figure 4.19: FEM calculation of the volumetric plastic strain after a) spherical and b) Berkovich micro-indentation for the supports MD and THD. Micro-indentation model was simulated by identified parameters using both Berkovich and sphere tests.

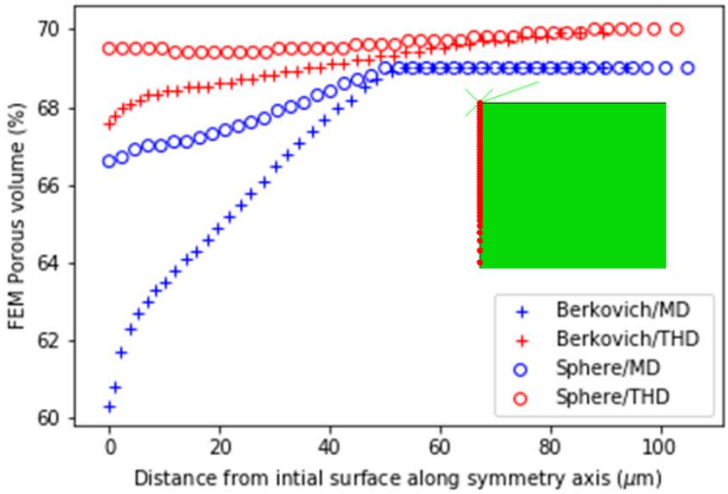


Figure 4.20 : FEM calculation of the porous volume fraction after a) spherical and b) Berkovich micro-indentation for the supports MD and THD along the axisymmetry axis of the indent. The initial porous volume of the MD support and THD was estimated to 69.9% and 70.4% respectively. The insert represents the location of the data points along the central axis of the indent (red points).

4.3.3 Identification of the damage criteria of grains and matrices at a local scale

As mentioned in section 4.3.1, parameters identifications were performed on grains and matrix of the MD support and on the matrix of the THD support via Berkovich nano-indentation. On contrary to the global scale, only Berkovich nano-indentation were available at local scale. Fixed experimental parameters for grains and matrices are listed in Table 4.7.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

The hydrostatic pressure at onset of densification p_{b0} was assumed to be similar to experimental values measured at large scale.

Table 4.7 Fixed materials parameters of the two supports

Alumina supports	E(GPa)	p_{b0}(MPa)
Matrix-MD	9.35	68
Macro-and mesoporous grains	10	68
Mesoporous grains	16	68
Matrix-THD	3.5	55

4.3.3.1 Identification of the damage criteria of grains and matrix of the MD support

Parameters identifications were performed on the matrix of the MD support with several starting values generated by random sets of parameters using the LHS method (section 4.3.1). As expected, the existence of local minima induce the identification of several sets of parameters for the matrix and grains. These sets of parameters give a good correlation between experimental and simulated load-displacement curves (Figure 4.21). In any case, small discrepancies remain during the loading step between experimental and simulated load-displacement curve, especially for the macro-and mesoporous grains (see Figure 4.21.b).

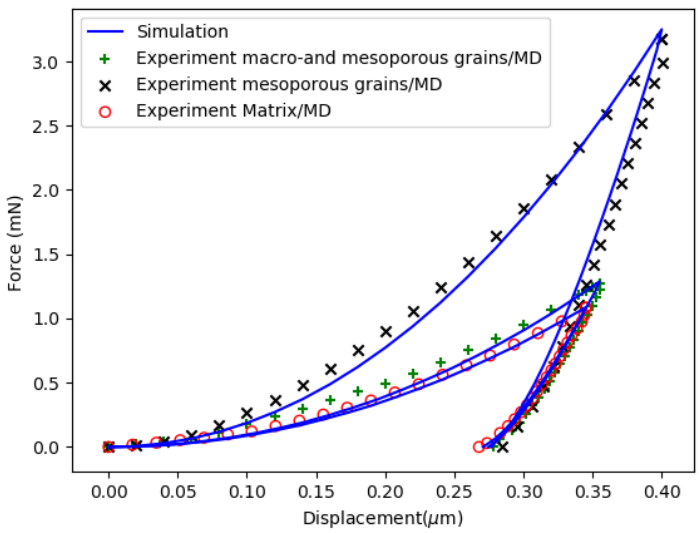


Figure 4.21: Comparison between the experiment and the simulated load-displacement curve corresponding to grains and matrix of the MD support.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

In the case of the matrix, several sets of parameters can be identified for a same value of the objective function, as illustrated in Table 4.8 with two different sets. The large difference in the identified parameters indicates the non-uniqueness of the solution. In fact, the objective function is non-linear and non-convex as presented in Figure 4.22; therefore, its minimization must be handled with some special care to avoid local minima.

Table 4.8: Parameters identifications carried out on the matrix of the MD support

Matrix/MD	Set 1	Set 2
d (MPa)	284	387
k_{pl}(MPa)	1720	900

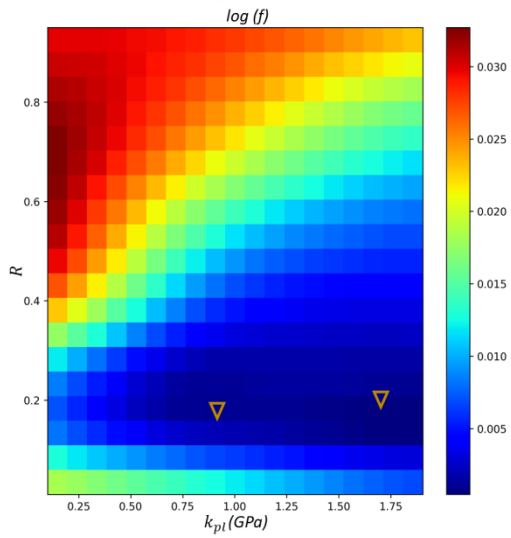


Figure 4.22: Meta-model of objective function of the matrix of the MD support. Symbols indicate minima of the objective function corresponding to the two sets.

Figure 4.23 shows the porous volume fraction below the residual imprint as simulated using the two sets of identified parameters presented in Table 4.8. The two sets of parameters generated different porosity maps. A semi-ellipsoidal densification region is observed for each simulation. However, the size of the zone and level of densification are different. For the first set, the affected volume is larger with lower densification level (Figure 4.23.b), while for the second set, the volume is smaller but the densification gradient is higher with high level of densification near the indentation surface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

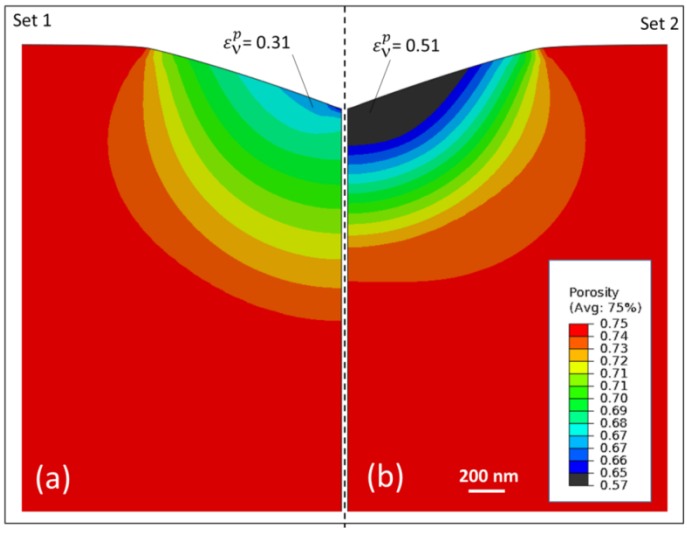


Figure 4.23: Porosity map after indentation obtained from FEM calculation of the volumetric plastic strain corresponding to two different sets of identified parameters. a) Set 1: d = 284 MPa, k_{pl}= 1720 MPa, b) set 2: d = 387 MPa, k_{pl}= 900 MPa

Densification zones underneath nano-indentation generated by FE simulations were compared to FIB/SEM cross section of the MD matrix through an indent (Figure 4.24). As mentioned in section 3.2.6, FIB/SEM cross section indicates the presence of mesopores appearing in dark grey with an apparent size around 20 nm. The volume fraction of these large mesopores was estimated to 16 % in a near zone (unaffected by the indentation) using image analysis. The densification zone appears clearly under the indentation surface with absence of large mesopores. The volume fraction of the larger mesopores (size between 20 and 50 nm) is approximately similar to the one estimated by mercury porosimetry technique, around 20%.

The experimental densification zone seems be in good agreement with the FE porosity distribution simulated by the second set of identified parameters as presented in Figure 4.24. The FE porosity in the region immediately below the indenter is similar to the experimental observation. The Drucker Prager cap model gives a coherent representation of the densification behavior in the material at local scale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

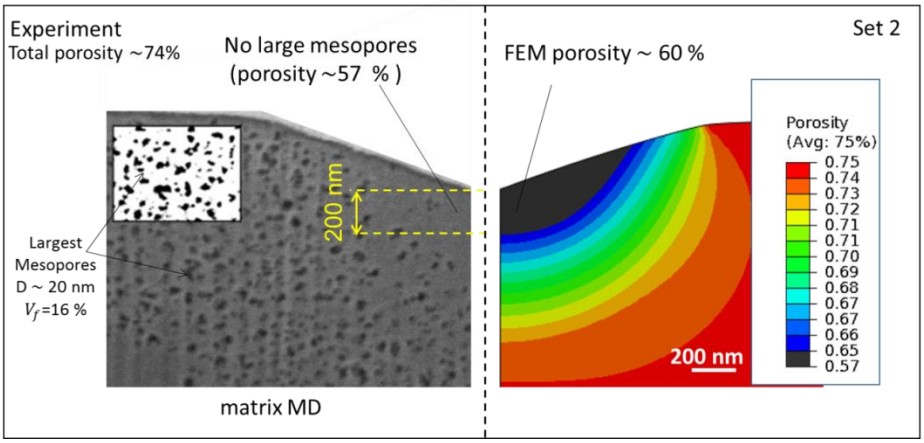


Figure 4.24: FIB-milled cross-section view of the residual imprint of the matrix of the MD support. The densification depth was estimated to 275 nm for a porous volume fraction lower than 65 %. Volume fraction V_f and diameter of the largest mesopores (in dark gray) are 16 % and 20 nm respectively.

Parameters identifications were also performed on **macro-and mesoporous grains** as well as **mesoporous grains** of MD supports. Table 4.9 shows the set of parameters identified from the load-displacement curve. Among the several sets of identified parameters, the optimal one was chosen to ensure the good match between the experimental and numerical densification map (Figure 4.25). However, it was not possible to estimate the porosity beneath the indent since the largest mesopores appears as not homogenously distributed in the cross-sections. It seems that the most porous grains (Figure 4.25.a) exhibit a larger gradient of compaction with smaller values of densification than mesoporous grains (Figure 4.25.b).

Table 4.9: Parameters identifications carried out on grains of the MD support

MD	*Mesoporous grains*	*Macro-and mesoporous grains*
d(MPa)	2097	482
k_{pl}(MPa)	980	836

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

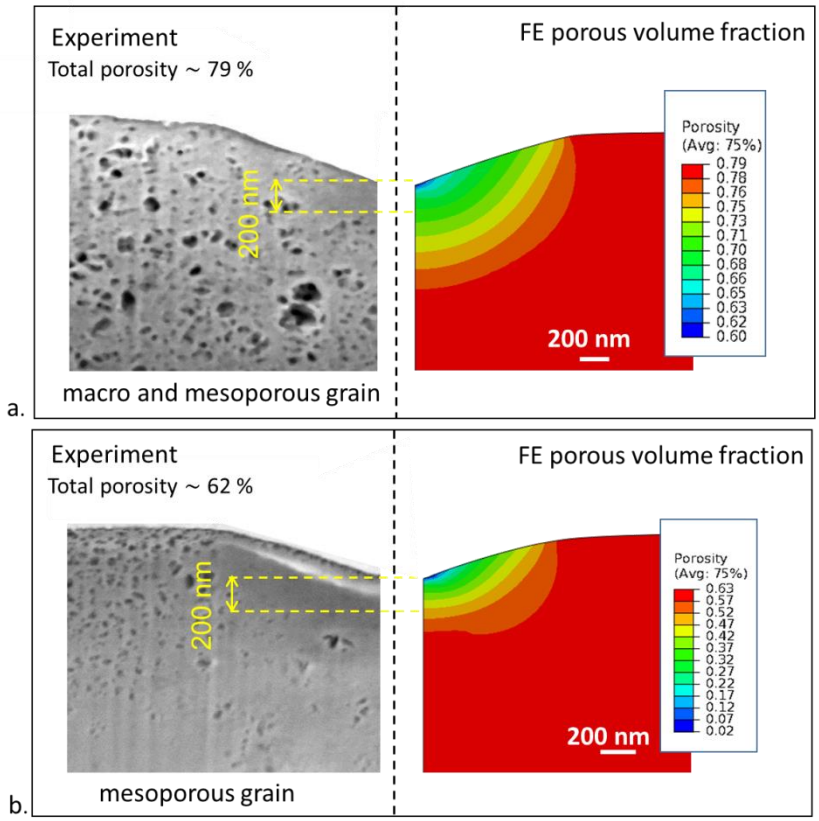


Figure 4.25 : Comparison between experimental (FIB SEM) and numerical densification zones induced by nano-indentation of a) mesoporous grains and b) macro-and mesoporous grains.

4.3.3.2 Identification of the damage criterion of the matrix of the THD support

For the THD support, only the matrix was tested in nano-indentation because of the decohesion between matrix and grains and the low volume fraction of grains in the materials (2.4 %) (supposed to have a limited influence of the overall behavior) (Figure 4.1). Identified parameters are presented in Table 4.10. Figure 4.26 shows the good match between simulated and experimental indentation curves for the matrix. A densification of the matrix of the THD support is confirmed by FIB/SEM cross section observations below residual imprints (Figure 4.27). The limits of densified zone are difficult to localize. However, using image processing, the volume fraction of the mesopores was estimated to 14 % in a zone unaffected by the indentation, while beneath the indentation, the mesoporous volume fraction was around 10 %. Therefore, around 4 % of mesopores were densified due to compaction of the matrix.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 4.10: Parameters identifications carried out on the THD matrix

Parameters	THD Matrix
d(MPa)	91.6
k_{pl}(MPa)	1110

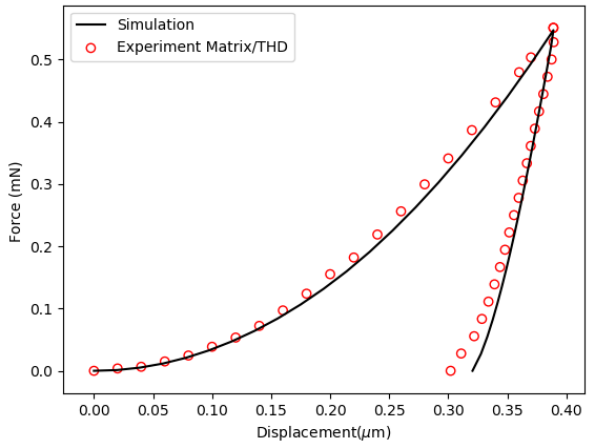


Figure 4.26: Comparison of experiment with the simulated load-displacement indentation curve obtained with identified parameters of the THD matrix

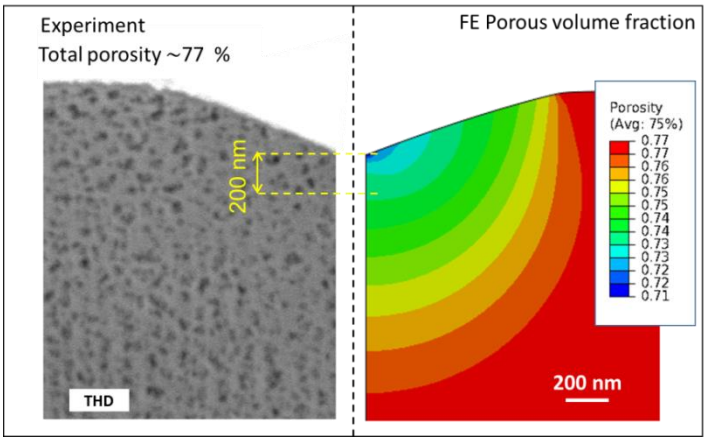


Figure 4.27: Comparison of FIB/SEM cross-section with numerical densification zones induced by nano-indentation of THD matrix.

4.3.4 Parameters identification summary

Table 4.11 summarizes the identified parameters of Drucker Prager cap model for the MD and THD supports at global scale via load - displacement indentation curves and at local scale using laod - displacement and the densification maps as shown in FIB/SEM. It has been shown that the cohesion *d* related to the shear strength, is higher for the MD support than for the THD support. For both supports, the cohesion *d* identified via nano-indentation is at

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

least three times higher than the one identified by micro-indentation. However, the identified bulk plastic modulus k_{pl} describing the evolution of the cap varies slightly for global and local scale for both MD and THD supports.

Table 4.11: Summary of elasto-plastic parameters from the indentation tests of the supports MD and THD and its grains and matrix.

	MD support				THD support	
	Global scale	*Matrix*	*Macro and mesoporous grains*	*Mesoporous grains*	Global scale	*Matrix*
$\boldsymbol{H_{Berko}}$(MPa)	280	*410*	*620*	*1300*	150	*220*
$\boldsymbol{E_{Berko}}$(GPa)	7.0	*9.3*	*10*	*16*	3.0	*4.0*
$\boldsymbol{E_{Sph}}$(GPa)	4.0	/	/	/	2.0	/
$\boldsymbol{p_{b0}}$(MPa)	68	*68*	*68*	*68*	55	*55*
$\boldsymbol{\beta}$ (°)	27	*27*	*27*	*27*	33	*33*
$\boldsymbol{d}$(MPa)	106	*391*	*482*	*2097*	41.3	*91.6*
$\boldsymbol{k_{pl}}$(MPa)	865	*900*	*836*	*980*	1300	*1110*

4.4 Discussion

4.4.1 Choice of Drucker Prager cap model

Catalyst supports present a typical brittle behavior when subjected to tensile stress, like dense ceramics. This brittleness indicates the absence of plastic deformation before fracture. In contrast, under high confinement, these materials exhibit a damageable mechanical behavior with densification of the material, as clearly observed via FIB cross-sections of residual indents. This mechanical behavior is commonly observed in porous materials such as sandstone [27], highly porous plaster [13] and foamed plaster [28] with densification of macropores. Such damageable behaviour can be modelled by a plastic yield criterion sensitive to the hydrostatic pressure. In a pioneering work, Gurson [29] proposed a micromechanical strength model with an explicit dependence on the porosity of the material. The solid phase of the material obeys then Von Mises yield criterion. When the fraction of voids tends to zero, the yield criterion tends to von Mises yield criterion. The model was widely used to describe the mechanical behavior of porous metals [30], as well as ceramic-metal composites [31] with low level of porosity (15%). However, Chen *et al.* [14] used Gurson model to study mechanical behavior of porous ceramics with 45% of porosity. In this Gurson model, the porosity evolves with the hydrostatic stress, if the stress is compressive, the porous volume fraction decreases. The yield condition takes the following form:

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\left(\frac{q}{\sigma_y^d}\right)^2 + 2f cosh\left(-\frac{3p}{2\sigma_y^d}\right) - 1 - f^2 = 0 \qquad \textbf{Equation 4. 9}$$

Where *f* is the porosity, σ_y^d is the Grurson yield stress of the dense material, *q* is the effective von Mises macroscopic stress and *p* is the macroscopic hydrostatic stress. The Gurson model provided a good representation of the collapse of the porous structure beneath spherical indentation but the Gurson yield stress σ_y^d is considered as only a fitting parameter. This parameter lose their physical meaning and it does not equate to the yield stress of the dense material as in the strict use of the Gurson model. Therefore, this model could not well predict the mechanical behavior of catalysts supports.

The most common used criterion is the Drucker Prager model (DP) capable of modelling the mechanical behaviour of porous rocks [32], porous mineral materials [33], [34], and cellular materials [35]. This model has been previously used by Clément et *al.* and Staub et *al.*to describe the mechanical behaviour of highly porous ceramics under indentation [8], [13]. They showed that DP model, represented by a yield criteria sensitive to the hydrostatic pressure, is adapted to porous ceramics as it is capable of modelling the residual plastic strain beneath the indentation. In these studies, no cap model was considered for high hydrostatic stresses as the level of hydrostatic stress was limited and the damage mechanism was unknown.

Basing on the literature survey, the Drucker Prager Cap criterion, was chosen to describe the quasi-plastic behaviour of catalyst supports and predict the densification of the material under confinement observed experimentally by the technique FIB/SEM. To the best of our knowledge, this criterion had ever been used to predict the mechanical behaviour of such high mesoporous ceramics (70%). The yield surface of the criterion was assumed to present a dominating cap surface in the positive pressure states for compressive solicitations in order to model the densification under low values of hydrostatic pressures. Therefore, the yield surface is mainly described by the cohesion of the material *d*, the friction angle β, the hydrostatic pressure at onset of damage p_{b0} and the plastic bulk modulus k_{pl} describing the evolution of the densification. The pressure p_b was set to experimental value and the other parameters were identified via inverse method. The agreement between the numerical prediction and the experimental indentation curves (Figure 4.17, Figure 4.21, Figure 4.26) indicates clearly that the Drucker Prager cap model provides a good description for the plastic deformation of porous catalyst supports in indentation. The model is less suitable to describe the plastic deformation under tension loading. For a more complete damage criterion, it is necessary to define new experimental tests capable of providing additional data on the tensile yielding.

Ducker-Prager criterion without cap was used to simulate the spherical micro-indentation of the studied materials in order to validate numerically the existence of densification beneath indentation surface. The parameters used for the simulation were identified using the

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

inverse method via load and displacement of spherical micro-indentation. It has been shown that the equivalent pressure stress beneath the indentation surface of the support MD (Figure 4.28) reached a maximum value of 178 MPa. This value is higher than the hydrostatic pressure at the onset of the damage p_{b0} (68 MPa) measured experimentally. Therefore, this result highlights the interest of using a Drucker Prager cap-model criterion to take into account the densification of catalyst supports at local and global scale.

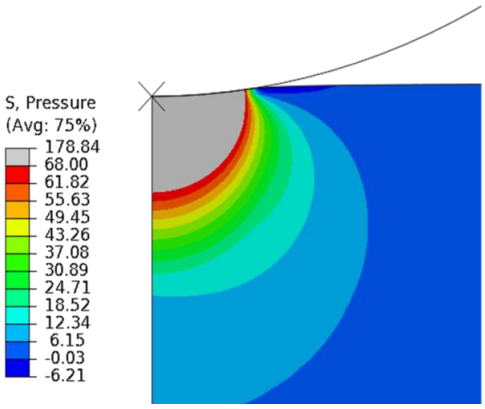


Figure 4.28: hydrostatic pressure beneath spherical micro-indentation of the support MD recorded at maximal penetration depth. Pressure is given in MPa. The grey area corresponding to values higher than the experimental hydrostatic pressure at the onset of the damage p_{b0} = 68 MPa

4.4.2 Inverse method

The inverse method was conducted to identify the elasto-plastic mechanical behaviour of catalyst supports and its microstructural constituents (grains and matrices) via indentation tests. This approach arises frequently the problem of the uniqueness of the solution. Given the heterogeneity in the microstructure of the materials tested and the scatter in the experimental results (rather common when testing ceramic materials), the non-unicity of the solution to the final inverse problem potentially exists when using only the load - displacement curve of indentation. To limit this problem, a maximum of *a priori* information needs to be extracted from the experimental tests in order to achieve a reduced number of unknown parameters and improve the parameter identification validity. In the present study, elastic parameters were set to experimental values; Young's modulus was evaluated by Oliver & Pharr method from the experimental indentation curve, and the Poisson's ratio ν was set to 0.22, value obtained by Sanahuja *et al.* for highly porous minerals [2]. Moreover, the hydrostatic pressure at the onset of the damage p_{b0} was set to the experimental value measured by hydrostatic experimental tests. This pressure is a principle parameter of the yield surface of the cap giving the densification threshold pressure.

On the other hand, complementary information could be added to the load and displacement curve in the objective function. It has been shown recently that identification parameters could be based on both indentation test and imprint mapping [36]–[38] which can enhance the effectiveness of the calibration process. Moreover, knowing the non-unicity

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

of the solution obtained indentation results, numerical and experimental densified regions beneath indentation contact surface were investigated by researchers [14], [28], [39] to identify unique parameters of damage mechanisms. Chen et al. [14] analyzed the porosity distribution in the experimental and numerical densified region. Both qualitative and quantitative calculations of the porosity gradient were studied to validate identified materials parameters.

4.4.2.1 Global scale: inverse identification via dual Berkovich and spherical micro indentation

At global scale, neither the imprint profile nor the densification map beneath indentation were available. Parameters identification were conducted using both Berkovich and spherical micro-indentation data. Dual identification seems be a better solution to extract unique mechanical properties as two types of indentation responses are exploited. In fact, simulation analysis using the two indenters show a different shape of damage beneath micro-indentation surface (Figure 4.19). In agreement with literature [40] and experimental results, Berkovich indenter causes a wider densification region than spherical indenter inducing by a higher decrease of porous volume fraction (Figure 4.20). Therefore, the bulk plastic modulus, which describes the evolution of densification, could be well-identified using dual Berkovich and spherical micro-indentation (Table 4.6). However, it is necessary to mention that significant densification under the Berkovich indenter may causes an overestimation of the elastic modulus [41], [42]. Spherical micro-indentation are more adaptable to measure reliable Young's modulus of porous alumina supports.

4.4.2.2 Local scale: investigation of the residual imprint profile and densification zone induced by nano-indentation

4.4.2.2.1 AFM imprint profiles

The measure of the experimental residual imprint was conducted on both MD and THD supports using AFM technique. Residual imprints indicate the absence of pile up which highlights the existence of an important densification beneath the indentation. No pile up is present in the numerical imprint which is in a good agreement with the experimental imprint profiles (Figure 4.11). However, the experimental angles were slight higher than those of the Berkovich geometry as presented in Figure 4.29.a. Using the AFM images, the equivalent conical angle was determined from the projected area versus the penetration depth. The equivalent residual imprint, presented in Figure 4.29.b, had an equivalent angle more open than Berkovich equivalent conical indenter. The mean value of the difference was estimated to 4° for supports MD and THD. However, the sensibility study conducted on the residual imprint profiles shows that the angle of the profile is insensitive to the variation of the parameters. The difference of measured angles could be explained by external phenomena (viscosity, motion of samples) causing a slight change of the microstructure (micro-cracking,

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

collapse of pores, etc.). It is very likely that the mechanical behavior of catalyst supports is slightly affected by viscous phenomena. This phenomena is possibly generated by the presence of water adsorbed on the surface of the support characterized by a high specific surface area (>200 m²/g). For the sake of simplicity, viscous effects were not taken into account in the numerical model. Therefore, the imprint profile was not used in the identification method in this work.

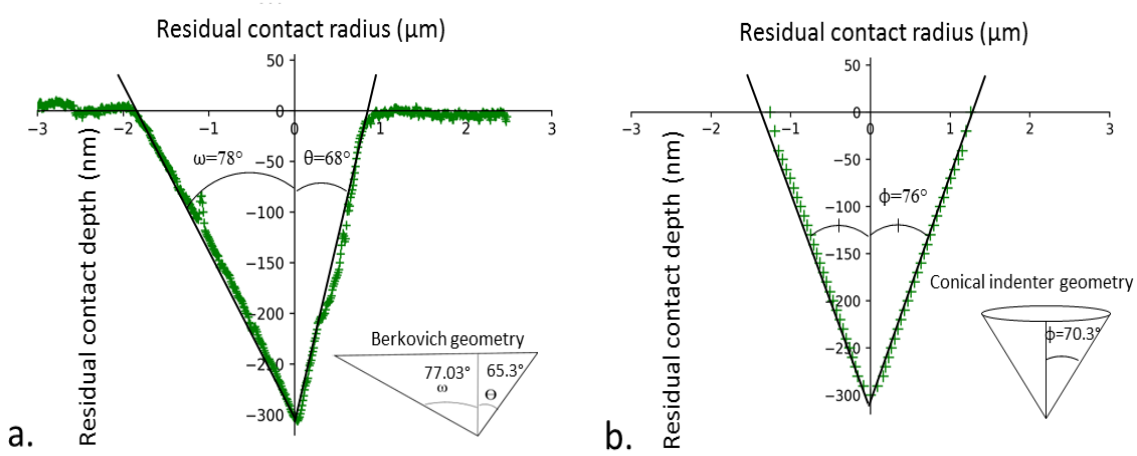


Figure 4.29: a) Cross section profile of residual imprint after nano-inentation test on the matrix of the support MD. b) The profile of equivalent conical imprint measured from projected area of the Berkovich imprint in (a). Straight lines serve as a guide to accentuate the profile.

4.4.2.2.2 Comparison between experimental and numerical densification zone induced by nano-indentation

Knowing the non-unicity of the solution obtained with the load and displacement curve of the conical indentation, the optimal identified parameters were chosen referring to FEM volumetric plastic strain. FEM densified regions simulated by the different set of identified parameters were compared to FIB-SEM cross section of the indented region. The optimal identified parameters d and k_{pl} were chosen to be in a good agreement with the experimental observation of the densified zone. However, due to the heterogeneity of the material microstructure and the small size of pores, it is not possible to quantify the exact size of the densification zone and estimate the porosity map beneath indentation surface, in particular smaller mesoporous (< 10 nm) which are not noticeable in SEM observation. For the matrices MD and THD, due to image processing, only the volume fraction of the largest mesopores collapsed after nano-indentation was estimated and compared to numerical calculations. The larger pores seem be compacted first as observed in macroporous plaster [28].

The numerical porous volume fraction beneath indentation seems be in good agreement with experimental observations and calculations. Since grains are more heterogeneous than

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

matrices, only qualitative comparison of the densification zones was conducted (Figure 4.25). The volumetric plastic strain seems be a compulsory information besides the curve load and displacement curve to identify parameters via indentation. The size and the value of the densified region could be added in the objective function of the identification method in order to make the optimization problem more robust and ensure the uniqueness of the solution. *In situ* nano-indentation tests combined with Transmission Electronic Microscopy (TEM)[43] could be investigated in this case to observe the densification processes as they occur within the sample interior, quantify the densified region and extract local porosity.

4.4.3 Identified materials parameters

Figure 4.30 shows identified yield surfaces at global (support) and local (matrix) scales of both MD and THD supports as well as loading paths of several nodes on the asymmetry axis beneath the residual indent. Due to the self-similarity of the Berkovich indenter, the totality of nodes follow the same loading path when submitting to compressive stress. Close to the indentation surface, the plasticity is quickly activated and the cap surface hardens caused by the densification. The evolution of the densification is defined by the plastic bulk modulus. The loading path seems be following two routes; plastic deformation with no volumetric variation until achieving the allowed maximum stresses (cohesion) and then by increasing confinement, the plastic deformation occurs with predominant volumetric variation until stabilization. The cohesion *d* and the plastic bulk modulus k_{pl} represent a critical role on the plastic behaviour of the catalyst supports validating the good choice of the parameters to identify.

The identified yield surfaces at local and global scales are distinguished by a large difference in cohesion *d* as shown in Figure 4.30. The difference of the cohesion *d* underlined the difference of the mechanical properties of supports determined by micro-and nano-indentation tests; Young's modulus and hardness (Table 3.6, Table 3.7). It has been shown that the mean values of local elastic properties are higher than the global ones, this being related to an indentation size effect. Therefore, the size effect observed experimentally is mainly reflected through the cohesion *d*.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

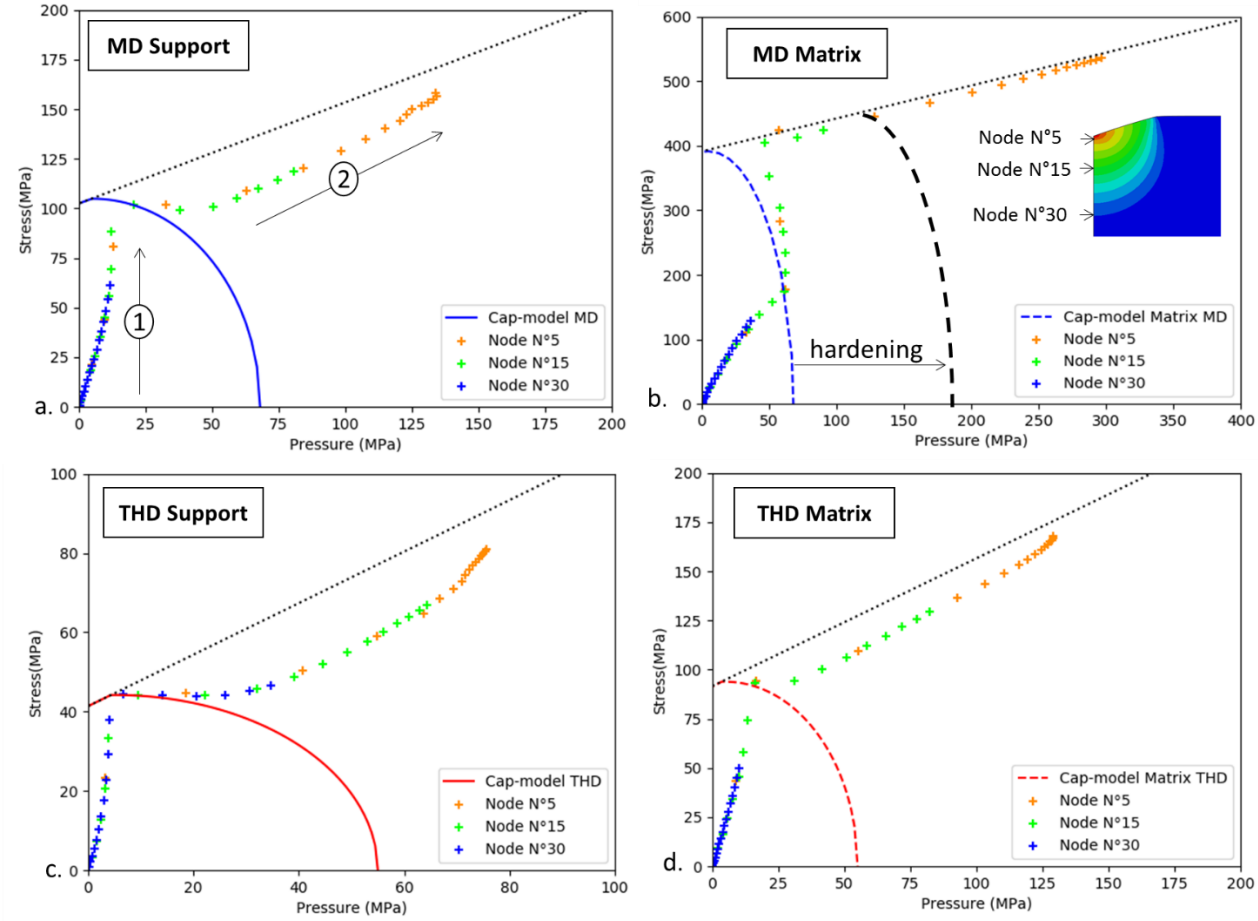


Figure 4.30: Drucker Prager cap-model yield surfaces identified from micro-and nano-indentation data applied on a) the MD support and b) its matrix and c) the THD support and d) its matrix. The different points are the loading path of 3 different nodes located on the axes of symmetry. An example of the hardening evolution is presented in (b). Loading paths are following two routes as presented in (a)

4.4.3.1 Material cohesion *d*

The studied materials exhibit high cohesion with a high porous volume fraction (70 %), which indicates the existence of high number of contact between alumina nanocrystals while maintaining a strong volume fraction of porosity. It has been shown, that the cohesion of catalyst supports with similar microstructure than the MD support is much lower (30 MPa) than the one of the MD support [8]. This value was identified using a Drucker Prager criterion without considering the “cap” in the yield surface as no densification phenomenon could be observed. It is very likely that the cohesion which corresponds to the shear stress that can be supported by the material under zero stress, is dependant to the mechanism of densification. As a result, Drucker Prager criterion without cap could underestimate the cohesion of the material.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 4.31.b shows the relationship between the cohesion identified at local scale and hardness for the different microstructural components of MD and THD supports. Cohesion appears as correlated with hardness and Young's modulus as measured in nano-indentation tests. It is very likely that the hardness of the material as well as its Young's modulus are correlated to their cohesion. In addition, it has been show in the literature that an increase of the cohesion is seen with a decrease of the porous volume fraction [39], [40]. However, the cohesion of macro and mesoporous grains, presenting the highest porous volume fraction (Table 4.1), is higher than the one of the matrix (Figure 4.31.a). These grains were not dispersed under the acid solution during the shaping, which highlights the strong effect of the microstructure on the mechanical properties of catalyst supports. Nanoscale microstructural characterization conducted with TEM would be useful in order to estimate the morphology of aggregates inside these grains [46].

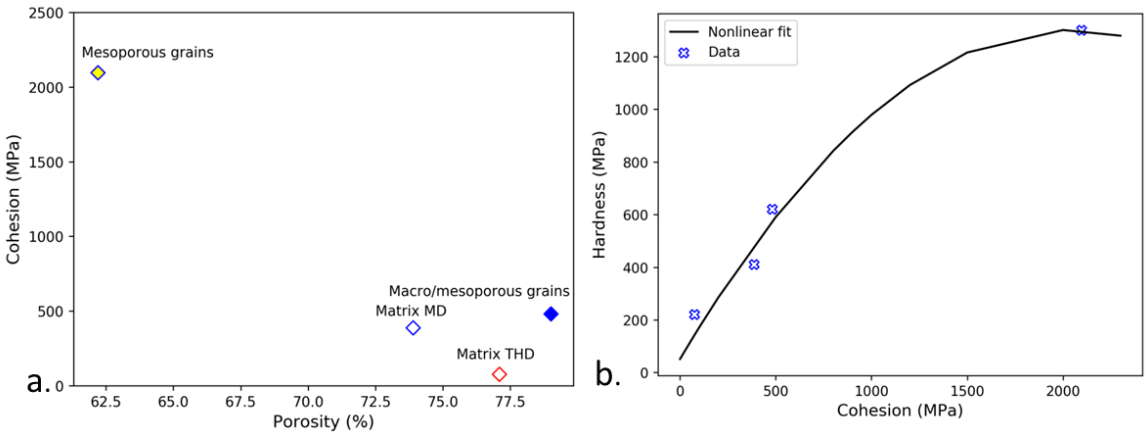


Figure 4.31: a) Relationship between hardness and cohesion values of grains and matrix of alumina supports versus their volume fraction of porosity. b) Hardness as a function of cohesion

4.4.3.2 Bulk plastic modulus k_{pl}

The hardening of the cap model is defined through the bulk plastic modulus k_{pl} which relates linearly the hydrostatic pressure and the plastic volumetric variation. For each material, the identified parameter k_{pl} varies slightly between local and global scale (see Table 4.11). Contrary to the cohesion d, k_{pl} seems be less affected by the indentation size effect. Numerical analysis (Figure 4.10) indicate the important influence of the parameter k_{pl} in the gradient of the porosity map beneath indentation surface. Consequently, it is critical to use the densification map as an input for the inverse method to properly identify this parameter.

As mentioned previously, the densification threshold pressure p_{b0} was successfully extracted from hydrostatic pressure versus the volume variation curve recorded during a hydrostatic compression test. p_{b0} represents the change of the curve slope indicating the initiation of

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

the damage of the material (Figure 4.32). The plastic bulk modulus k_{pl} is the slope of the curve. Although, due to the dispersion of the results after damage it was not possible to estimate a reliable value of the plastic bulk modulus k_{pl} from hydrostatic tests.

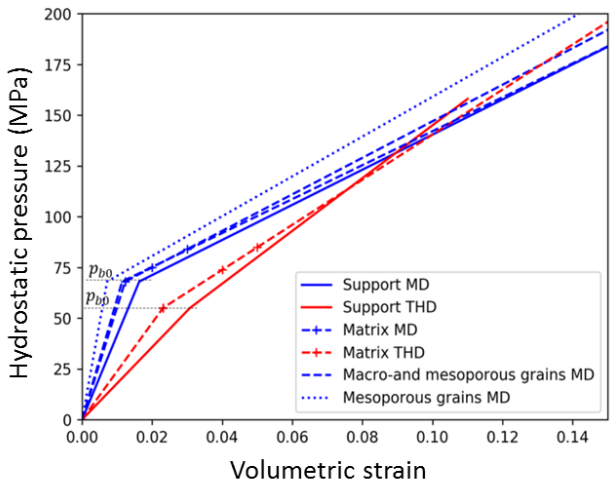


Figure 4.32: Hardening variation of the support MD and THD as well as its grains and matrices

4.5 Conclusion

A numerical approach coupled with experimental tests was here proposed to characterize the mechanical behaviour of catalyst supports at two different scales: a global scale (support) and a local scale (grains and matrix). Catalyst supports and their constituents were tested thanks to micro-and nano-indentation tests. These highly mesoporous γ-aluminas show a damageable behavior under indentation with the development of densified zone by macro and mesopore collapse. These can be represented by a Drucker Prager cap criterion which take into account the densification at two scales.

To take into account the risk of the non-unicity of the solution, two inverse identification methods were applied at global and local scales. At global scale, inverse identification using load and displacement curves of both spherical and Berkovich indentation in the objective function gives a good correspondence between experimental and numerical results and remains a better tool to reduce the number of the solution. At local scale, only load and displacement curve obtained by Berkovich nano-indentation were used in the objective function. The non-uniqueness was handled by comparing the numerical densification map simulated by identified parameters and the one obtained experimentally by the FIB/SEM technique. Spherical nano-indentation with very small raidus (< 5 µm) could be used to assess the mechanical behaviour of grains and matrices, however special care need to be conducted on the preparation of the surface as spherical indenter is very sensitive to roughness.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Thanks to these inverse methods, the cohesion of the material and the plastic bulk modulus, which defines the evolution of densification, were identified at two scales. The cohesion of the material seems be highly affected by the microstructure and shows clearly the size effect determined experimentally. The bulk plastic modulus is rather constant between global and local scales. The porosity map is a critical data to identify the bulk plastic modulus. A difference of the cohesion values is noted between the MD and THD supports and between grains and matrices. Further studies of the microstructure at nanoscale could be coupled with numerical modelling in order to explain this difference.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[1] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elasticmodulus using load and displacement sensing indentation experiments.,” 1992.

[2] J. Sanahuja, L. Dormieux, S. Meille, C. Hellmich, and A. Fritsch, “Micromechanical Explanation of Elasticity and Strength of Gypsum: From Elongated Anisotropic Crystals to Isotropic Porous Polycrystals,” *J. Eng. Mech.*, vol. 136, no. 2, pp. 239–253, 2010.

[3] D.Staub, “Étude du comportement mécanique à rupture des alumines d’hydrotraitement des résidus.,” *Thèse, Insa Lyon*, p. 178, 2014.

[4] F. L. DiMaggio and I. S. Sandler, “Material model for granular soils,” *J. Eng. Mech.*, 1971.

[5] L. H. Han, J. A. Elliott, A. C. Bentham, A. Mills, G. E. Amidon, and B. C. Hancock, “A modified Drucker-Prager Cap model for die compaction simulation of pharmaceutical powders,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 45, no. 10, pp. 3088–3106, 2008.

[6] I. S. Sandler, “Review of the development of cap models for geomaterials,” *Shock Vib.*, vol. 12, no. 1, pp. 67–71, 2005.

[7] T. Wong, C. David, and W. Zhu, “The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstones: Mechanical deformation,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 102, no. B2, pp. 3009–3025, 1997.

[8] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, L. Rouleau, and J. Chevalier, “Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic,” *Acta Mater.*, vol. 107, pp. 261–272, 2016.

[9] M. Lichinchi, C. Lenardi, J. Haupt, and R. Vitali, “Simulation of Berkovich nanoindentation experiments on thin films using finite element method,” *Thin Solid Films*, vol. 333, no. 1–2, pp. 278–286, 1998.

[10] M. Dao, N. Chollacoop, K. J. Van Vliet, T. A. Venkatesh, and S. Suresh, “Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 19, pp. 3899–3918, 2001.

[11] J. L. Bucaille, S. Stauss, E. Felder, and J. Michler, “Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 6, pp. 1663–1678, 2003.

[12] A. Bolshakov and G. M. Pharr, “Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques,” *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 1049–1058, 1998.

[13] P. Clément, S. Meille, J. Chevalier, and C. Olagnon, “Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 18, pp. 6649–6660, 2013.

[14] Z. Chen, X. Wang, A. Atkinson, and N. Brandon, “Spherical indentation of porous ceramics: Elasticity and hardness,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 6, pp. 1435–1445, 2016.

[15] “Abaqus CAE 6.11 User’s Manual,” Providence, RI, USA 2., 2011.

[16] M. D. McKay, R. J. Beckman, and W. J. Conover, “A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code,” *Technometrics*, vol. 42, no. 1, pp. 55–61, 2000.

[17] G. Matheron, “La théorie des variables régionalisées et ses applications. Fascicule 5,” *Les Cah. du Cent. Morphol. Mathématique Fontainebleau. Paris École Natl. Supérieure des Mines*, 1970.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

[18] Hoël Langouët, “Optimisation sans dérivées sous contraintes: deux applications industrielles en ingénieurie de réservoir et en calaibration des moteurs,” 2012.

[19] M. J. D. Powell, “The NEWUOA software for unconstrained optimization without derivatives,” pp. 255–297, 2006.

[20] Y. T. Cheng and C. M. Cheng, “Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 44, no. 4–5, pp. 91–149, 2004.

[21] C. Moussa, O. Bartier, G. Mauvoisin, P. Pilvin, and G. Delattre, “Characterization of homogenous and plastically graded materials with spherical indentation and inverse analysis,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 20–27, 2012.

[22] C. Moussa, X. Hernot, O. Bartier, G. Delattre, and G. Mauvoisin, “Identification of the hardening law of materials with spherical indentation using the average representative strain for several penetration depths,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 606, pp. 409–416, 2014.

[23] K. K. Tho, S. Swaddiwudhipong, Z. S. Liu, K. Zeng, and J. Hua, “Uniqueness of reverse analysis from conical indentation tests,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 8, pp. 2498–2502, 2004.

[24] J. Alkorta, J. M. Martínez-Esnaola, and J. Gil Sevillano, “Absence of one-to-one correspondence between elastoplastic properties and sharp-indentation load-penetration data,” *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 2, pp. 432–437, 2005.

[25] X. Chen, N. Ogasawara, M. Zhao, and N. Chiba, “On the uniqueness of measuring elastoplastic properties from indentation: The indistinguishable mystical materials,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, no. 8, pp. 1618–1660, 2007.

[26] L. Meng *et al.*, “On the uniqueness of the elastoplastic properties identified from the indentation test on materials following the Vocé hardening law To cite this version : HAL Id : hal-01922520,” 2018.

[27] T. F. Wong and P. Baud, “Mechanical compaction of porous sandstone,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 54, no. 6, pp. 715–727, 1999.

[28] A. Bouterf, S. Roux, F. Hild, J. Adrien, E. Maire, and S. Meille, “Digital volume correlation applied to X-ray tomography images from spherical indentation tests on lightweight gypsum,” *Strain*, vol. 50, no. 5, pp. 444–453, 2014.

[29] A. L. Gurson, “Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth: Part 1—Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media,” 1977.

[30] F. Fritzen, S. Forest, D. Kondo, and T. Böhlke, “Computational homogenization of porous materials of Green type,” *Comput. Mech.*, vol. 52, no. 1, pp. 121–134, 2013.

[31] D. M. Elzey and H. N. G. Wadley, “Modeling the densification of metal matrix composite monotape,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, no. 8, pp. 2297–2316, 1993.

[32] S. Homand and J. F. Shao, “Mechanical behaviour of a porous chalk and effect of saturating fluid,” *Mech. Cohesive-Frictional Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 583–606, 2000.

[33] S. Cariou, F.-J. Ulm, and L. Dormieux, “Hardness–packing density scaling relations for cohesive-frictional porous materials,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 56, no. 3, pp. 924–952, Mar. 2008.

[34] F. J. Ulm, M. Vandamme, C. Bobko, J. Alberto Ortega, K. Tai, and C. Ortiz, “Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2677–2692, 2007.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

[35] L. J. Gibson, M. F. Ashby, J. Zhang, and T. C. Triantafillou, “Failure surfaces for cellular materials under multiaxial loads-I.Modelling,” *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 31, no. 9, pp. 635–663, 1989.

[36] M. Bocciarelli, G. Bolzon, and G. Maier, “A constitutive model of metal-ceramic functionally graded material behavior: Formulation and parameter identification,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 16–26, 2008.

[37] G. Bolzon, G. Maier, and M. Panico, “Material model calibration by indentation, imprint mapping and inverse analysis,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 2957–2975, 2004.

[38] M. Bocciarelli, G. Bolzon, and G. Maier, “Parameter identification in anisotropic elastoplasticity by indentation and imprint mapping,” *Mech. Mater.*, vol. 37, no. 8, pp. 855–868, 2005.

[39] A. Perriot *et al.*, “Raman microspectroscopic characterization of amorphous silica plastic behavior,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 596–601, 2006.

[40] J. J. Schwiedrzik and P. K. Zysset, “The influence of yield surface shape and damage in the depth-dependent response of bone tissue to nanoindentation using spherical and Berkovich indenters,” *Comput. Methods Biomech. Biomed. Engin.*, vol. 18, no. 5, pp. 492–505, 2015.

[41] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, and M. V. Swain, “Mechanical deformation of single-crystal ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 6, pp. 956–958, 2002.

[42] D. Jauffrès, C. Yacou, M. Verdier, R. Dendievel, and A. Ayral, “Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and Finite Element modeling,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 120–129, 2011.

[43] E. Calvié *et al.*, “A global investigation into in situ nanoindentation experiments on zirconia: From the sample geometry optimization to the stress nanolocalization using convergent beam electron diffraction,” *J. Microsc.*, vol. 249, no. 2, pp. 99–110, 2013.

[44] S. Meille and E. J. Garboczi, “Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, no. 5, pp. 371–390, 2001.

[45] C. P.Bobko, B. Gathier, J. A. Ortega, F.-J. Ulm, L. Borges, and Y. Abousleiman, “The nanogranular origin of friction and cohesion in shale - A strength homogenization approach to interpretation of nanoindentation results,” *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.*, vol. 32, no. March 2007, pp. 189–213, 2008.

[46] H. Wang, “Morphological Modelling and Transport Propreties of Mesoporous Alumina,” *Thèse, Mines ParisTech*, 2017.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale et perspectives

Cette étude portait sur la caractérisation mécanique de supports de catalyseurs utilisés en industrie pétrolière pour l'hydrotraitement des résidus lourds. Les supports de catalyseurs doivent résister aux différentes sollicitations au cours de leur fabrication, de leur transport, du remplissage du réacteur et de leur utilisation en unité de raffinage durant plusieurs années. Il convient d'éviter la formation de fragments pouvant nuire au rendement de l'unité. L'objectif de ce travail était de réaliser une caractérisation mécanique poussée des supports afin de mieux pouvoir appréhender les relations entre leur morphologie microstructurale et leurs propriétés mécaniques. Dans cette étude, les supports utilisés sont des extrudés cylindriques constitués d'alumine de transition γ. Trois matériaux ont été étudiés et se distinguaient par une capacité variable de dispersion des agrégats de boehmite sous l'effet de la solution acide. Ces matériaux ont été désignés par MD pour le matériau moyennement dispersible, HD pour le matériau hautement dispersible et THD pour le matériau très hautement dispersible. Un même taux de porosité (70%) était visé pour les trois matériaux afin de comparer les propriétés mécaniques de différentes architectures microstructurales à porosité totale identique.

Nous avons d'abord étudié la microstructure des trois matériaux par des observations MEB à haute résolution de sections préparées avec du polissage ionique, une technique de préparation fine de la surface qui permet de révéler la microstructure sans imprégnation à la résine. Ces observations MEB ont montré l'existence des grains de différentes morphologies méso et macroporeuses répartis dans une matrice poreuse. Ces grains représentent des agglomérats qui n'ont pas été dispersées sous l'effet de l'acide. Ces agglomérats se composent d'un assemblage d'agrégats d'une centaine de nanomètres constitués de particules élémentaires. La porosité locale dans les grains et la matrice a été estimée par analyse d'image en se fondant sur des images MEB en mode électrons rétrodiffusés sur des surfaces polies préalablement imprégnées à la résine.

Le comportement fragile en traction des alumines a été étudié à l'aide des essais de flexion trois points. Les trois matériaux présentent un comportement fragile en traction avec une rupture brutale ; la résistance en flexion trois points du matériau THD est plus faible que celle des matériaux MD et HD, avec des contraintes moyennes à rupture respectives de 7,5, 12,8 et 11,1 MPa. La rupture fragile du matériau THD semble s'amorcer à partir de décohésions notées au niveau des interfaces entre les grains et la matrice.

Le comportement en compression des supports a été étudié à l'aide des essais de micro-indentation sphérique et pyramidale. Un comportement quasi-ductile est observé. Il se traduit par la formation d'empreintes résiduelles, sans fissures en surface, et sans création de bourrelets autour de l'indent. Les valeurs des modules de Young obtenues par

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

indentation sphérique sont cohérentes avec celles trouvées en flexion trois points : on mesure respectivement 5,0; 4,7 et 2,6 GPa pour les matériaux MD, HD et THD. Par ailleurs, les mesures de pression moyenne sous l'indenteur sphérique à l'amorçage de l'endommagement montrent également des différences de résistance importantes avec respectivement 78, 40, et 32 MPa pour le MD, HD et THD. Il apparait donc clairement que la morphologie microstructurale à iso-porosité influence fortement les propriétés élastiques et la résistance à rupture. Ces essais mettent en évidence une résistance moindre pour le support THD issu d'une formulation très fortement dispersible. Les résultats d'essai de micro-indentation Berkovich montrent également des résultats contrastés avec des valeurs de dureté respectivement estimées à 280, 230, et 150 MPa pour le MD, HD et THD. Comme d'autres auteurs, nous retrouvons des modules de Young plus élevés que ceux trouvés avec la pointe sphérique. Cette différence s'explique par le fait que la pointe pyramidale Berkovich génère des contraintes plus importantes sous l'indent que celles impliquées par les pointes sphériques. Ces contraintes provoquent localement une densification du matériau due à l'effondrement des pores. Cet endommagement pourrait influencer les mesures des modules de Young.

Dans un deuxième temps, les différentes entités microstructurales des trois matériaux ont été testées par des essais de nano-indentation pyramidale avec une pointe Berkovich. La pointe Berkovich est préférée à une pointe sphérique car elle est moins sensible à la rugosité de surface et permet avec sa géométrie pointue d'accéder aux propriétés mécaniques locales des grains et matrice des supports. Les résultats de nano-indentation montrent une pertinence du polissage ionique qui a permis non seulement de révéler les entités de la microstructure à indenter mais aussi d'avoir des surfaces planes avec une faible rugosité de l'ordre de 100 nm. Par ailleurs, les résultats des essais montrent une différence de propriétés mécaniques de grains et matrice au sein de l'extrudé. Pour le matériau MD, les grains présentent un module de Young et une dureté plus élevés que la matrice, y compris pour les grains macro et mésopreux pourtant plus poreux que la matrice. On mesure respectivement une dureté de 1300, 620 et 410 MPa pour les grains mésoporeux, les grains macro-mésoporeux et la matrice. Pour le matériau HD, le module de Young et la dureté des gros grains formés par agglomération de petits grains, sont également plus élevés que dans la matrice. Ces grains sont des agglomérats qui n'ont pas été dispersés pendant la mise en forme par les effets combinés de l'acide et du malaxage. Ces grains présentent donc une forte cohésion entre les agrégats qui pourrait être à l'origine de sa meilleure résistance mécanique. Enfin, pour le matériau THD où seule la matrice est testée, le module de Young et la dureté sont les plus faibles parmi l'ensemble des résultats, respectivement estimés à 4,8 GPa et 220 MPa. Là encore il semble exister un lien entre le niveau de dispersibilité et la tenue mécanique.

Les propriétés mécaniques mesurées à l'échelle locale sont plus importantes que celles mesurées à l'échelle globale. Cette différence pourrait être expliquée par le fait qu'avec de

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

fortes profondeurs d'indentation, un grand volume du matériau est sollicité et les résultats seront affectés par les défauts présents dans le matériau. D'autre part, il a été vu que la dureté diminue avec l'augmentation de la profondeur de pénétration de l'indentation. Ce phénomène connu de l'effet de taille d'indentation (*indentation size effect*) pourrait être dû à des microfissurations qui apparaissent à forte charge.

Dans le Chapitre 4, des lois de comportement à l'échelle globale (le support) et à l'échelle locale (grains et matrices) ont été identifiées en adoptant une démarche inverse combinant les résultats des essais d'indentation, une modélisation par la méthode des éléments finis et une approche d'optimisation. Cette approche permet d'estimer des paramètres matériau complémentaires à ceux déterminés directement par indentation.

Les supports de catalyseurs présentent un comportement de type ductile endommageable qui se traduit par un phénomène de densification sous compression confinée. Ce comportement a été constaté à l'échelle locale grâce à des observations à haute résolution par la technique FIB/SEM de la zone sous la surface d'indentation. Ces observations indiquent clairement une densification des larges mésopores dont la taille caractéristique est de l'ordre de 20 nm. Pour la modélisation EF, nous avons choisi le critère de Drucker Prager avec une fermeture de la surface de charge « cap » qui permet de décrire le comportement quasi plastique en prenant en compte la densification.

La surface de charge du critère est principalement définie par 4 paramètres : la cohésion du matériau d représentant la résistance au cisaillement, l'angle de frottement interne β représentant la dépendance de la résistance au cisaillement à la pression, la pression p_a à partir de laquelle la rupture est associée à une densification par déformation volumique et la limite en compression hydrostatique p_b. La densification se produit lorsque la plasticité est activée pour des pressions hydrostatiques dépassant la valeur de p_a. L'évolution du cap est définie par une fonction linéaire reliant la pression limite en compression hydrostatique et la déformation plastique volumique. Cette relation est caractérisée par le coefficient de compressibilité k_{pl}. Nous émettons l'hypothèse que ces matériaux à fort taux de porosité (70 %) présentent une déformation plastique volumique de même signe que la contrainte moyenne. La valeur de p_a est donc faible (fixée à 5 MPa) par rapport à celle de la limite hydrostatique de pression p_b afin de pouvoir traduire le phénomène de densification pour des faibles pressions hydrostatiques. La pression limite en compression hydrostatique p_{b0} à laquelle apparaît la densification est fixée à la valeur trouvée expérimentalement par des essais de compression hydrostatique. En revanche, les pressions limites en compression hydrostatiques sont inconnues à l'échelle locale. Pour un souci de simplification du problème inverse, nous supposons que les pressions limites en compression hydrostatique à l'échelle locale sont les mêmes qu'à l'échelle globale. Cette hypothèse permet de réduire le nombre de paramètres à identifier et donc d'améliorer la robustesse de la méthode, au prix

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

d'une approche moins complète. Les paramètres identifiés sont donc la cohésion du matériau, l'angle de frottement et le coefficient de compressibilité plastique.

Comme mentionné dans la littérature, l'identification inverse des lois de comportement de matériaux via l'essai d'indentation peut mener à un problème de non-unicité de la solution. Cet écueil est dû d'une part à une trop faible sensibilité de l'allure de la courbe d'indentation au comportement du matériau, et d'autre part aux incertitudes sur les données. Les sources d'incertitudes sont principalement l'hétérogénéité de la microstructure et les imperfections des données brutes expérimentales. Deux méthodes ont été employées dans cette étude afin de remédier à ce problème. A l'échelle globale, les courbes force-déplacement de micro-indentation sphérique et Berkovich ont été exploitées ensemble dans la définition de la fonction « objectif ». L'angle de frottement a été identifié par la micro-indentation sphérique et puis fixé à la valeur trouvée dans la suite de l'étude. Ce choix a été guidé par la faible influence de ce paramètre constaté sur les courbes force-déplacement lors de l'étude de sensibilité. A l'échelle locale, les identifications de paramètres des grains et de la matrice réalisées via nano-indentation Berkovich convergent sur plusieurs minima locaux conduisant à une même réponse d'indentation en terme de courbe force-déplacement. Parmi ces solutions, les paramètres optimaux ont alors été choisis grâce à la comparaison des zones de densification numériques et expérimentales par FIB-SEM. Cette méthodologie a permis d'identifier des paramètres élasto-plastiques qui prédisent à la fois la courbe force et déplacement et la zone de densification sous l'indent. Le critère Drucker Prager cap reproduit avec succès les comportements mécaniques aux échelles locales et globales.

Les surfaces de charge identifiées à deux échelles sont naturellement cohérentes avec les résultats expérimentaux. En particulier, les effets de taille d'indentation (ISE) se traduisent dans les propriétés élasto-plastiques plus faibles à l'échelle globales des supports que dans grains et la matrice. Cette différence est apparue principalement sur les valeurs de la cohésion qui sont respectivement 106 MPa et 41 MPa pour les supports MD et THD à l'échelle globale et 391 MPa et 92 MPa pour les matrices MD et THD à l'échelle locale. De la même manière, on retrouve que les grains méso et macroporeux ayant un taux de porosité plus élevé que la matrice, présentent une meilleure cohésion.

Par ailleurs, cette approche numérique indique le rôle important que joue le coefficient de compressibilité plastique. Peu affecté par l'effet d'échelle, ce paramètre permet de reproduire le champ de densification. Ce champ constitue une information essentielle pour une identification fiable du coefficient de compressibilité plastique.

Ce travail ouvre plusieurs **perspectives** afin d'améliorer les méthodes de caractérisation expérimentales et numériques. Des pistes pour une caractérisation plus poussée des supports de catalyseurs afin de déterminer les mécanismes d'endommagement à l'échelle micrométrique peuvent également être proposées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

- La méthode de nano-indentation par microscopie à force atomique **(AFM)** permet de faire de l'imagerie, mais également de la nano-indentation. Cette technique, utilisée par exemple par Milovanovic *et al*. [1] pour la caractérisation de l'os, pourrait permettre d'obtenir des propriétés mécaniques à une échelle nanométrique des différentes entités microstructurales des supports ; la matrice seule, les grains seuls et les interfaces. Etant donnée la différence des propriétés mécaniques locales et globales, il est possible que les interfaces affectent le comportement mécanique moyen des supports. Avec la nano-indentation AFM, des images à haute résolution de l'empreinte de chaque nano-indentation sont d'obtenues simultanément.

- L'utilisation combinée des indentations sphériques et Berkovich à l'échelle globale a permis de fiabiliser l'identification inverse en renforçant l'unicité de la solution. Il serait donc intéressant de compléter les essais locaux sur grains et matrices par des indentations sphériques avec une sphère de petit rayon (< 5 µm). Combinés aux mesures d'empreintes AFM, ces résultats constitueraient une base d'identification solide.

- Il serait intéressant d'utiliser les systèmes de microscope électronique à balayage ionique focalisé par faisceau d'ions plasma (PFIB/SEM) pour usiner les empreintes issues de la micro-indentation et cartographier ainsi la densification sous le centre de l'indent. La technique PFIB-SEM est plus adaptée pour usiner les grandes empreintes car elle permet des taux d'élimination de matière plus rapides que la technique FIB/SEM.

- En ce qui concerne la densification, il a été vu que la quantification du champ de porosité sous l'indent est essentielle pour l'identification des paramètres optimaux du critère élasto-plastique. Ce constat rejoint les conclusions de Kassir-Bodon [1] et al. et Kermouche et al. [2] qui ont utilisé les cartographies de densification des verres silicatés obtenues par spectroscopie Raman pour l'identification des paramètres matériaux. Il serait donc intéressant d'améliorer la précision de la mesure de la densification obtenue par la technique FIB-SEM, en ajoutant une étape d'imprégnation à la résine après l'essai d'indentation. Il serait possible d'observer les surfaces imprégnées au MEB en mode électrons rétrodiffusés et d'appliquer la méthode d'estimation de la porosité locale dans chaque pixel décrite au chapitre 3. Des précautions sont nécessaires pour noter la position exacte de l'empreinte à observer avant l'imprégnation à la résine. Il serait également intéressant d'appliquer cette méthode à l'échelle globale avec le système PFIB-SEM. Les mesures de champs de porosité pourraient par la suite être utilisées comme cible pour l'identification paramétrique.

- Afin d'évaluer expérimentalement l'effet de la densification sur le comportement du matériau, il serait possible de réaliser des essais de nano-indentation AFM après micro-indentation sur une surface polie par FIB perpendiculaire à la surface testée et mesurer les propriétés mécaniques du matériau après endommagement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

- L'optimisation des propriétés mécaniques des supports de catalyseurs en conservant leur forte porosité peut être réalisée à l'échelle locale en contrôlant l'hétérogénéité de la microstructure. Une dispersion modérée permet d'obtenir un support avec une microstructure hétérogène composée de grains de différentes morphologies poreuses dispersés dans la matrice. Cette hétérogénéité semble être à l'origine de l'amélioration de la résistance mécanique des supports. Dans le cas du support MD, issu d'une dispersion modérée, la matrice hétérogène composée des différents grains méso et macroporeux (Figure 3.3) présente des propriétés mécaniques plus élevées que les matrices des supports HD et THD issus d'une haute dispersion. Les grains semblent améliorer la résistance mécanique du support. En plus de ses meilleures propriétés mécaniques, ces grains présentent une texture poreuse a priori avantageuse pour la catalyse (méso et macroporosité combinées). Il convient donc de formuler des supports avec des grains méso macroporeux dans la matrice. La distribution de taille, de forme et la proportion des grains peuvent être modifiées. Une microstructure optimale pourrait être recherchée à l'aide d'un modèle d'homogénéisation du comportement.

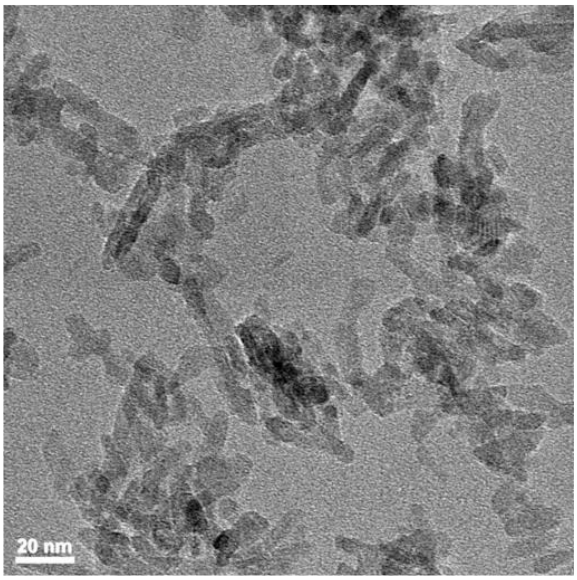
- La tenue mécanique des supports pourrait être améliorée par la réduction des décohésions (principalement observés dans la microstructure du support THD) entre les grains et la matrice. Ces décohésions présentent des défauts critiques dans le matériau et provoquent l'amorçage de la rupture. Il serait donc intéressant de réduire ces défauts en contrôlant les étapes de fabrication principalement les conditions de séchage comme la température et l'humidité relative afin d'éviter les défauts de types fissures ou décohésions [3]. Comme proposé par Gaspar [4], ces interfaces faibles pourraient être renforcés par des liants qui permettent de renforcer les interactions entre les grains et la matrice et changer le mode de la rupture.

- Les agrégats composant la matrice pourraient être caractérisés mécaniquement par des essais de nano-compression in situ dans le MET. Cette technique qui a déjà été utilisée avec succès sur des nanoparticules céramiques de quelques dizaines de nanomètres [5], pourrait être utilisée pour observer les mécanismes d'endommagement qui se produisent à cette échelle.

- L'influence de la morphologie microstructurale mésoporeuse sur les propriétés mécaniques globales des supports peut être étudiée par simulation numérique d'une géométrie 2D ou 3D. Cette géométrie peut être reconstruite soit à partir des images réelles obtenues par des observations MET (*figure ci-dessous*) après segmentation soit à partir d'un modèle morphologique mathématique ajusté sur une série d'images réelles. Ces modèles morphologiques aléatoires consistent à générer des microstructures réalistes en utilisant des approches probabilistes. La géométrie reconstruite sera importée dans le code de simulation numérique en attribuant aux phases mésoporeuses les propriétés mécaniques

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

correspondantes. Alternativement, les propriétés élastiques de la maille d'alumine γ peuvent être utilisées. Les propriétés d'interface entre cristaux doivent en revanche être clarifiées.



Observation TEM d'une poudre d'alumine mésoporeuse*[6]*

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[1] P. Milovanovic *et al.*, “Age-related deterioration in trabecular bone mechanical properties at material level: Nanoindentation study of the femoral neck in women by using AFM,” *Exp. Gerontol.*, vol. 47, no. 2, pp. 154–159, 2012.

[2] G. Kermouche, É. Barthel, L. Tang, and D. Vandembroucq, “Computational modeling of the densification of silicate glasses under contact loadings at the micron scale | Modélisation élastoplastique de la densification des verres de silice sous des sollicitations de contact à l’échelle micrométrique,” *Mec. Ind.*, vol. 9, no. 2, pp. 145–151, 2008.

[3] F. Pourcel, W. Jomaa, J. R. Puiggali, and L. Rouleau, “Criterion for crack initiation during drying: Alumina porous ceramic strength improvement,” *Powder Technol.*, vol. 172, no. 2, pp. 120–127, 2007.

[4] S. Cassiano Gaspar, “Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d ’ alumine et à microstructure multi-échelles : effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux,” *Thèse, Insa Lyon*, 2013.

[5] I. Issa, “In situ TEM nanocompression and mechanical analysis of ceramic nanoparticles In situ TEM Nanocompression & Mechanical Analysis of Ceramic Nanoparticles,” 2016.

[6] H. Wang, “Morphological Modelling and Transport Propreties of Mesoporous Alumina,” *Thèse, Mines ParisTech*, 2017.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

4. ANNEXES

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Annex A: Hydrostatic compression test

Principle of the test

Hydrostatic compression tests were performed by Lina Jolivet as part of an internship at IFPEN. The present annex details this test. Hydrostatic loading was performed in hyperbaric chamber of a mercury porosimeter (AutoPore IV 9500, Micrometrics, Norcross, USA) on supports having known dimensions (Figure A. 1). Samples were sealed in waterproof plastic membrane under vacuum and then put it inside a cell as presented in Figure A. 1. During the test, the volumetric variation of the sample was recorded as a function of the applied pressure in order to determine the pressure corresponding to the initiation of samples damage. Blank analysis must be carried out on empty membranes in order to estimate the volumetric variation of the film and possible stiffness of the instrument. At the end of test, the volumetric variation of the sample is calculated by measuring the new dimensions of the extrudate.

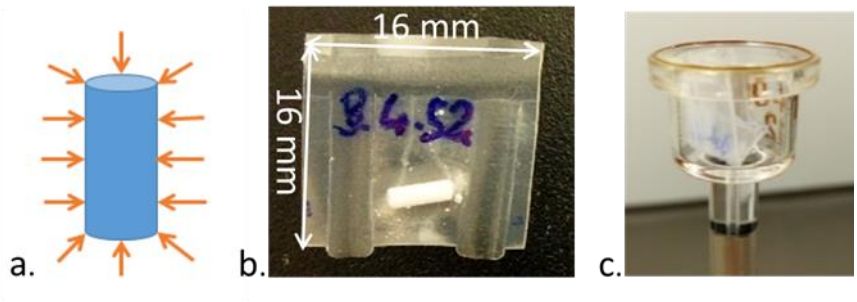


Figure A. 1: a) Schematic representation of the hydrostatic compression test (homogenous compression applied in all the directions. a) Example of extrudate within the waterproof membrane. c) cell recommended for the hydrostatic compression test with 1.6 cm of diameter

Experimental information and results

Special precautions must be taken in order to obtain exploitable curve and identify the pressure at the onset of the damage. There precautions may include the size of the plastic membrane which need to have a smaller size than the one of the cell and sufficient thickness to resist to high pressures. The optimal thickness of the membrane varied from 100 to 150 µm and its length was about 16 mm. The maximal applied pressure in the chamber is set to 200 MPa. The duration of the pressure build-up is dependent on the sample and varies from 1 to 2 hours.

Figure A. 2 shows a typical evolution of the hydrostatic applied pressure versus the volumetric variation during the test. As schematically described, the change of the slope

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

indicates the intitation of damage of the material. The hydrostatic tests give a good repeatability and reproducibility values of the pressure corresponding to the initiation of samples damage p_{b0}, however, due to the dispersion of the results after damage it was not possible to estimate a reliable value of the plastic bulk modulus k_{pl} from tests. Only the pressure corresponding to the onset damage is used in the numerical study.

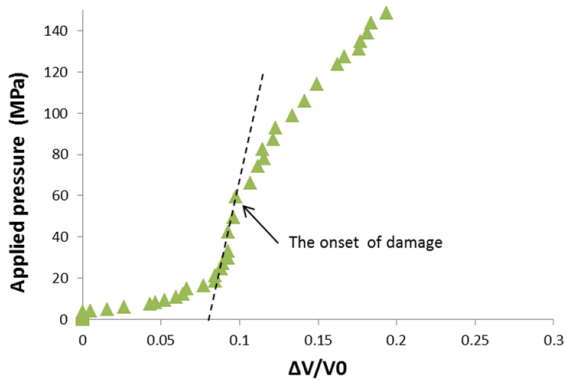


Figure A. 2: Hydrostatic pressure versus the volume variation recorded during a hydrostatic compression test.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Annex B: Polishing protocol

Mechanical polishing

The samples are mechanically polished following steps described in the table below. After each step, the sample is cleaned with ethanol using an ultrasonic cleaner.

Step	Patricles size of suspension	Type of suspension	Force	Rotation speed	Duration
1	6 µm	Diamond	25 N	150 tr/min	7 min
2	3 µm	Diamond	25 N	150 tr/min	5 min
3	1 µm	Diamond	25 N	150 tr/min	3 min
4	0.03 µm	Colloidal silica	Ø	Ø	15 h

Table B. 1: Mechanical polishing steps

Manual polishing

The samples are manually polished using a holder and polishing discs with diamond particles of 9, 6, 3 and 1 µm grain size as presented in Figure B. 1. The polishing is performed during 1 minute with each disc.

a.

b.

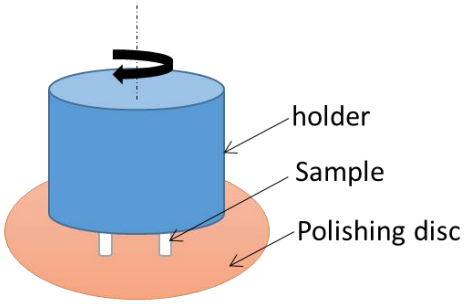


Figure B. 1: a) Holder used for manual polishing. b) Schematic representation of manual polishing

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Annex C: Complementary results of 3 points bending tests

The 3 points bending tests (3PB) were performed on the three alumina supports MD, HD and THD as presented in section 2.3.1. The samples are loaded at a rate of 0.01 mm/s. The load versus displacement curve for each support is recorded and presented in Figure C. 1. Extrudes exhibit an elastic/brittle behavior with sudden fracture. A large scatter of results is noted for the three type of extudates, which is very likely induced by the irregular geometry of the extudates and defects distribution present within their microstructure. The maximum tensile stress and Young's modulus are lower for THD support than for MD and HD supports. The properties of HD support are more scattered than those of MD and THD supports.

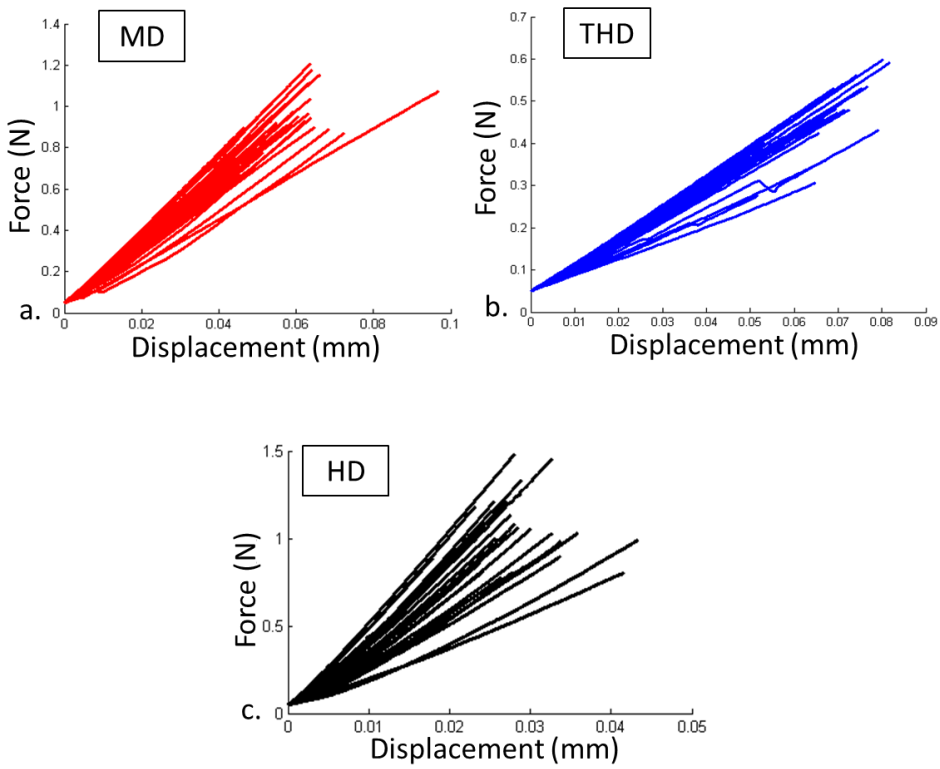


Figure C. 1: Load versus Displacement recorded during 3PB tests performed on a)MD, b)THD and c) HD

A Weibull statistics is performed to analyse the distribution of the extrudates strength. This statistical approach is used to characterize the statistical variation in the fracture strength of solid catalysts [1]–[7]

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Weibull statistics is based on the weakest link theory, which states that the most critical flow in the material determines its strength. Using Weibull's distribution, the probability of failure *P* at a stress σ can be written as [6]:

$$P(\sigma) = 1 - exp\left[-\frac{V_{eff}}{V_0}\left(\frac{\sigma_{max}}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

where V_0 is the reference volume, σ_0 is the characteristic strength, *m* is the Weibul modulus which measures the scatter of strength data, and V_{eff} is the volume of the sample weightened by the ratio of the local tensile stressσto the maximum tensile stress σ_{max} at the power *m*. The Weilbull distribution of tensile stress is therefore adjusted to experimental data using the weighted linear regression method described by [6]. The obtained Weibull parameters are presented in the Table C. 1.

Figure C. 2 shows a comparison between Weibull distribution and experimental data for the three type of extrudates. The tensile strength σ_{max} of the THD support is lower than the one of the support MD and HD. The Weibull modulus *m* is lower for the THD support indicating a higher scatter of the bending strength for this material. A fractography study of the support MD and THD was conducted (Figure C. 3) to understand the difference of tensile average strength and dispersion, knowing that the two supports have similar porosity. Fractography in the failure analysis reveals the difference of microstructure between the two supports. The MD support has an irregular fracture surface with marked roughness. However, the THD support shows a smooth surface with cracks that seem to initiate from the decohesion between grains and matrix. It is very likely that the brittle fracture of the THD support is initiated at the weak interfaces between grains and the matrix explaining the lower value of the maximal tensile stress of the THD support comparing with the MD support. These decohesions within the microstructure are considered as defects and could explain the highest scatter of the bending data for the THD support. SEM micrographs indicates an intergranular fracture of the MD support.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Table C. 1: Maximum tensile at fracture and Weibull parameters obtained after statistical analysis of the 3PB test. *The stress* σ_v corresponding to the quantity $\sigma_0 \left(\frac{V_{eff}}{V_0}\right)^{1/m}$

Sample	Mean value σ_{max}(MPa)	m	σ_v(MPa)	R^2
MD	12.8±1.6	8.79	13.6	0.98
HD	11.1±1.6	4.59	13.1	0.97
THD	7.5±1.6	4.57	8.2	0.98

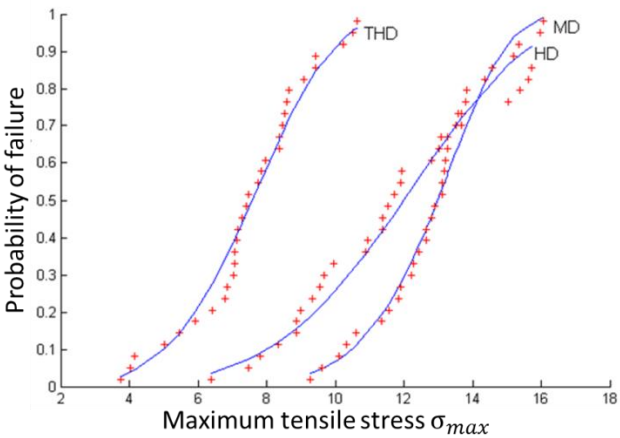


Figure C. 2: Fitting the Weibull model to the experimental data of the bending test for the extrudates MD, HD and THD. Solid lines corresponding to the Weibull model

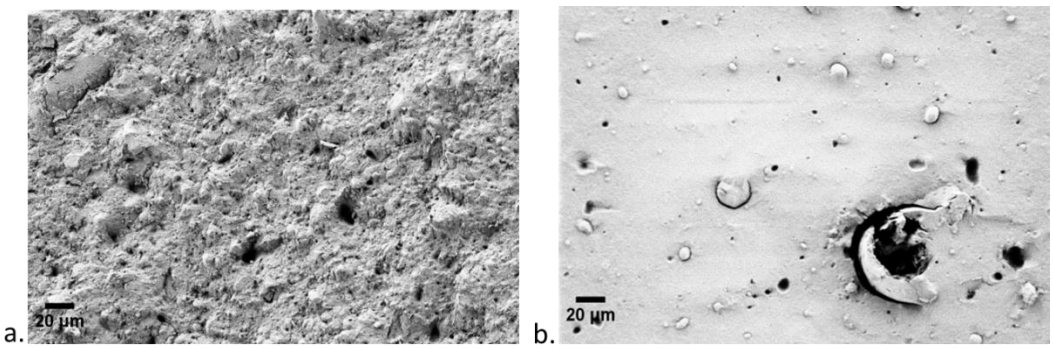
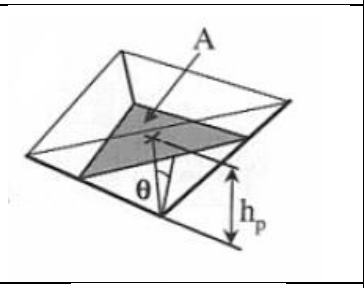
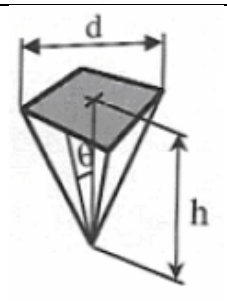
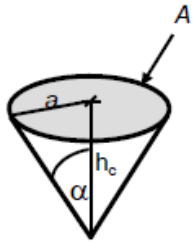
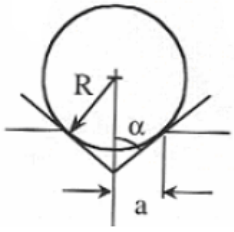


Figure C. 3: SEM micrographs of fracture surfaces of the supports a) MD and b) TH

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Annex D: Geometries and contact area of indenters

Indenter	Geometrical parameters	Projected contact area
Berkovich		Θ = 65,27° A= $3\sqrt{3}tan^2\Theta h_c^2$ A= 24,49 h_c^2
Vickers		Θ = 68° A= $4tan^2\Theta h_c^2$ A= 24,504h_c^2
Cône		α= 70,3° A= $4tan^2\alpha h_c^2$ A=24,50h_c^2
Sphère		A=π ($2Rh_c^2$-h_c^2) (A= 2 πRh_c : Basic assumption for low displacements)

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Annex E: Fracture toughness testing

Fracture toughness describes a material resistance to crack initiation and propagation. For ceramics materials, this property is generally quantified by the fracture toughness K_{1C}, which is the critical stress intensity factor in the fracture mode I. The stress intensity factor K_1 for a rod-shape specimen can be expressed as follow [8]:

$$K_1 = F(\frac{a}{D})\,\sigma\sqrt{\pi a}$$

where *F* is the geometrical factor depending on the crack to diameter ratio on the loading configuration, *a* is the crack depth, *D* is the sample diameter and *σ*is the macroscopic stress. K_{IC} is obtained for *σ*= σ_R, where σ_R is the tensile strength of the sample.

To improve the measure accuracy of the fracture toughness, notches must be sharp, ideally as sharp as a crack. Staub *et al.* [9] estimated the fracture toughness of cylindrical catalyst supports by performing 3 points bending test on extrudates manually notched with a sharp blade. This method produced notches with a tip radius around 10 µm. A new method for notching ceramics was recently developed using a picosecond laser for fracture toughness testing of alumina samples [10]–[13]. This method was applied on the support MD at the department of applied physics (University of Salamanca, Spain). The alumina supports were notched as presented in (Figure E. 1) using a Satsuma Laser with an average power equal to 10 W (Table E. 1). Three points bending tests were then applied on notched MD supports using the same method applied on unnotched supports (section 2.3.1). The fracture toughness K_{1C} was estimated to 0.25 MPa$\sqrt{m}$. K_{IC} was calculated using the above equation. The geometrical factor was determined from the work of [8].

The SEM micrographs of fracture (Figure E. 2) showed that laser notching produced precise notches in post failure measurement, however, the microstructure at the crack seems be changed due to the concentration of the laser energy. The fracture toughness K_{1C} is found higher than the one measured by Staub *et al.* [9].

Table E. 1: Satsuma Laser parameters

Wavelenght	Average power	Energy/Impulsion	Pulse duration	Pulse frequency
1030 nm	10 W	10 µJ	< 400 fs	2 MHz

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

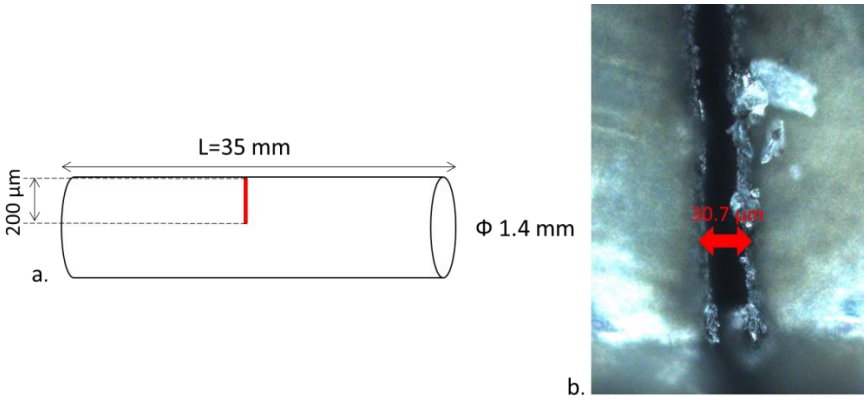


Figure E. 1:a) Schematic represenatation of notched specimen. b) Upper view of notched catalyst support

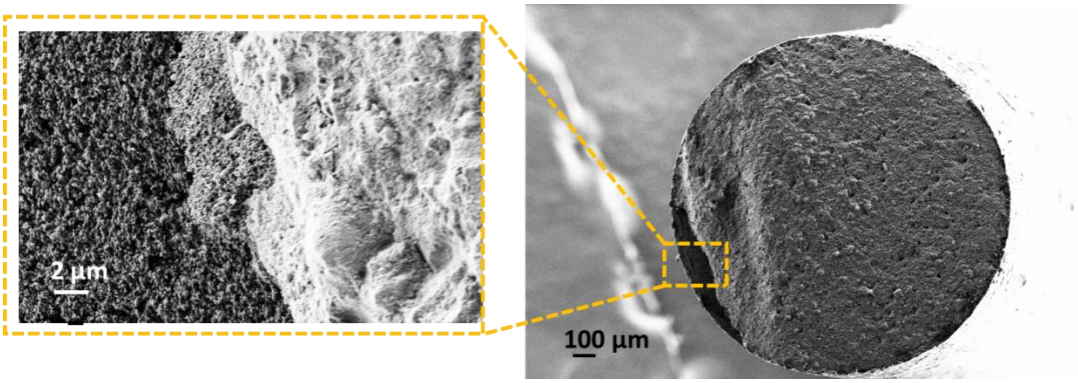


Figure E. 2: SEM micrographs of fracture surfaces of the notched MD support after 3 points bending test

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

1] C. Subero-Couroyer, M. Ghadiri, N. Brunard, and F. Kolenda, “Weibull Analysis of Quasi-Static Crushing Strength of Catalyst Particles,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 81, no. 8, pp. 953–962, 2003.

[2] Y. Li, X. Li, L. Chang, D. Wu, Z. Fang, and Y. Shi, “Understandings on the scattering property of the mechanical strength data of solid catalysts A statistical analysis of iron-based high-temperature water-gas shift catalysts,” 1999.

[3] Y. Li, R. Wang, J. Zhang, and L. Chang, “The possibility of increasing the mechanical strength of Fe-based commercial WGS catalysts Factors analysis in the calcination process,” *Catal. Today*, vol. 30, no. 1–3, pp. 49–57, Jun. 1996.

[4] Y. Li *et al.*, “Extension of a Model for Bulk Crushing Strength of Spheres to Solid Catalysts of Different Shapes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 838–842, 2000.

[5] Y. Li, D. Wu, and Y. S. Lin, “Mechanical strength and reliability of solid catalysts,” *China Particuology*, vol. 2, no. 2, pp. 53–62, 2004.

[6] D. Wu *et al.*, “Effects of the number of testing specimens and the estimation methods on the Weibull parameters of solid catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 24, pp. 7035–7044, 2001.

[7] D. Wu, J. Zhou, and Y. Li, “Methods for estimating Weibull parameters for brittle materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 17, pp. 5630–5638, 2006.

[8] C. S. Shin and C. Q. Cai, “Experimental and finite element analyses on stress intensity factors of an elliptical surface crack in a circular shaft under tension and bending,” *Int. J. Fract.*, vol. 129, no. 3, pp. 239–264, Oct. 2004.

[9] D.Staub, “Étude du comportement mécanique à rupture des alumines d’hydrotraitement des résidus.,” 2014.

[10] K. Tanaka, Y. Akiniwa, H. Kimachi, and Y. Kita, “R-curve behavior in fracture of notched porous ceramics,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 70, no. 9, pp. 1101–1113, 2003.

[11] H. D. Carlton, J. W. Elmer, D. C. Freeman, R. D. Schaeffer, O. Derkach, and G. F. Gallegos, “Laser notching ceramics for reliable fracture toughness testing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 1, pp. 227–234, 2016.

[12] W. Zhao, C. Peng, M. Lv, M. Bai, and P. Rao, “Effect of notch depth on fracture toughness of Y-TZP and determination of its actual value,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 869–872, 2014.

[13] M. Turon-Vinas and M. Anglada, “Assessment in Si3N4 of a new method for determining the fracture toughness from a surface notch micro-machined by ultra-short pulsed laser ablation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1737–1741, 2015.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : MOULADATE de SOUTENANCE : 18/02/2020

Prénoms : Marwa

TITRE : Résistance mécanique des alumines mésoporeuses, influence de la morphologie microstructurale

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2020LYSEI011

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Génie des matériaux : microstructure, comportement mécanique

RESUME :

La présente étude porte sur la caractérisation mécanique de supports de catalyseurs utilisés en industrie pétrolière pour l'hydrotraitement des résidus de raffinage. Ces supports sont des extrudés cylindriques, de 1,4 mm de diamètre, constitués d'alumine de transition γ. En service, les supports doivent résister à différentes sollicitations mécaniques afin d'éviter la formation de fragments pouvant nuire au rendement de l'unité de raffinage. L'objectif de ce travail est d'étudier les relations entre les paramètres microstructuraux du matériau et ses propriétés mécaniques. Trois matériaux fabriqués à IFPEN présentant un même taux de porosité (70 %) mais différentes microstructures sont étudiées. Le comportement mécanique global en compression des extrudés a été étudié par des essais de micro-indentation sphérique et pyramidale. Ces essais montrent clairement que la morphologie microstructurale à iso-porosité influence fortement les propriétés élastiques et la résistance des extrudés. Une déformation inélastique est observée, se traduisant par des empreintes résiduelles. En revanche, aucune fissure n'est détectée autour de l'indent. Le comportement mécanique à l'échelle locale des entités microstructurales (grains, matrice) a également été étudié par des essais de nano-indentation Berkovich. Les grains présentent des propriétés mécaniques plus élevées que la matrice, y compris les grains plus poreux que la matrice. Une densification est observée sous l'indent à l'échelle locale grâce à la technique FIB/SEM. Un critère plastique de type Drucker-Prager-cap a été identifié numériquement à chaque échelle et pour chaque microstructure. L'influence de la microstructure et les effets d'échelle se traduisent dans les valeurs de cohésion et de compressibilité inélastique.

MOTS-CLÉS : céramique poreuse, support de catalyseurs, comportement mécanique, microstructure, essai d'indentation, densification, éléments finis, méthode inverse.

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS

Directeur de thèse: Sylvain MEILLE

Présidente de jury : Anne Leriche

Composition du jury : Guillaume KERMOUCHE, Marc VERDIER, Audrey FAVACHE, Anne LERICHE, Vincent LE CORRE, Jérôme CHEVALIER, Sylvain MEILLE

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI011/these.pdf
© [M. Moula], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés