



**HAL**  
open science

# Étude du comportement mécanique à rupture des alumines de forte porosité: Application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des résidus

Déborah Staub

► **To cite this version:**

Déborah Staub. Étude du comportement mécanique à rupture des alumines de forte porosité: Application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des résidus. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT: 2014ISAL0089 . tel-01175804

**HAL Id: tel-01175804**

**<https://theses.hal.science/tel-01175804>**

Submitted on 13 Jul 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## MÉMOIRE DE THÈSE

*présenté devant*

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON**

*pour obtenir*

**LE GRADE DE DOCTEUR**

École doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Comportement mécanique des matériaux – Génie des Matériaux

*par*

**Déborah STAUB**

---

### ÉTUDE DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE À RUPTURE DES ALUMINES DE FORTE POROSITÉ : APPLICATION AUX SUPPORTS DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT DES RÉSIDUS

---

Soutenue le 29 septembre 2014

Mr. Guillaume KERMOUCHE, <i>Professeur, École des mines de Saint-Etienne</i>	Rapporteur
Mr. Arnaud TRICOTEAUX, <i>Professeur, Université de Valenciennes</i>	Rapporteur
Mr. Vincent MAGNET, <i>Maître de Conférences, Université de Strasbourg</i>	Examineur
Mr. Vincent LE CORRE, <i>Ingénieur de Recherche, IFPEN</i>	Examineur
Mr. Loïc ROULEAU, <i>Ingénieur de Recherche, IFPEN</i>	Examineur
Mr. Tanguy ROUXEL, <i>Professeur, Université de Rennes</i>	Président
Mr. Jérôme CHEVALIER, <i>Professeur, INSA Lyon</i>	Directeur de thèse
Mr. Sylvain MEILLE, <i>Maître de conférences, INSA Lyon</i>	Co-directeur de thèse
Mr. Maxime MONTILLET, <i>Ingénieur, AXENS</i>	Invité



**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015**

<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON	<b>M. Jean Marc LANCELIN</b> Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a> Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES	<b>Mme Gudrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a> Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE <a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b> INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a> Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> etage <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie CALABRETTO</b> LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a> Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a> Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	<b>Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a>

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





À mon grand-père



' Hope is the thing with feathers  
That perches in the soul,  
And sings the tune without the words,  
And never stops at all.'

– Emily Dickinson



---

# Remerciements

---

Il est souvent dit que la thèse est une expérience très enrichissante car elle apporte au doctorant confiance en soi, ouverture d'esprit, curiosité, prise d'initiative... Pour ma part, la thèse m'a apporté beaucoup plus et m'a complètement transformée. La personne que je suis devenue, je la dois à toutes les personnes avec qui j'ai échangé au cours de ces 3 ans, tant sur le plan professionnel et technique que sur le plan personnel et humain. Un grand nombre de personnes est concerné et je vais tâcher de n'oublier personne.

Tout d'abord je souhaite remercier les membres de mon jury de thèse pour s'être intéressés à cette étude et avoir permis des discussions très constructives lors de la soutenance. En particulier, je remercie Messieurs Guillaume Kermouche, Professeur de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, et Arnaud Tricoteaux, Professeur de l'Université de Valenciennes, pour avoir accepté de rapporter mon travail et fourni des rapports très instructifs. Merci également à Monsieur Tanguy Rouxel, Professeur de l'Université de Rennes, pour avoir présidé le jury. Merci à Monsieur Vincent Magnenet, Maître de conférences à l'Université de Strasbourg, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen. Mon seul regret est de ne pas avoir pu trinquer avec vous lors du pot. Enfin merci à Monsieur Maxime Montillet, Ingénieur chez Axens et membre invité du jury, pour avoir fait le lien entre mes travaux et les problématiques industrielles sur les supports de catalyseurs.

Je souhaite ensuite remercier mes encadrants avec qui nous avons formé une très bonne équipe (je trouve !) pendant trois ans et grâce à qui mon environnement de travail a toujours été très agréable, chaleureux, ce qui m'a motivé à me donner à fond dans ces travaux de longue haleine.

Un grand merci à Vincent, mon encadrant IFP principal, voir encadrant principal tout court car tu es celui qui m'a le plus suivi. Chaque fois que je venais à l'IFP (au moins une fois par semaine !), tu passais des après-midi dans mon bureau à m'expliquer les EF, les lois de comportement, à discuter des dizaines d'hypothèses ou de pistes possibles pour mes travaux. Certes les discussions étaient souvent tournées boulot, mais dans la manière de discuter il y avait plus que ça. Tu as toujours été très disponible, très pédagogue, et tu m'as toujours rassurée et fais sentir que mon travail n'était pas inutile. Et en même temps, tu n'hésitais pas à critiquer (toujours de manière positive) mes méthodes de travail, ce qui me poussait à donner le meilleur de moi-même. Tu as été comme un grand frère pour moi et tu m'as beaucoup guidé.

Egalement un grand merci à Sylvain, mon encadrant principal MATEIS. Tu as énormément de savoir à partager et tu es extrêmement calé dans pleins de domaines, et pourtant tu m'as toujours traitée en tant qu'égale. Ce côté humain et cette humilité sont une énorme qualité chez toi, et ça a toujours été un bonheur de travailler avec toi. Merci pour tous ces fous rire, ces discussions sur le green-chaud, pour toutes ces piques qu'on s'envoyait (je cherchais bien en général !)... Pour moi, plus qu'un encadrant, tu as été un ami.

## Remerciements

---

Merci à Jérôme pour t'être battu pour être mon directeur de thèse et m'avoir repêchée au dernier moment pour que je signe pour cette thèse. Même si tu as suivi la thèse de loin, tu m'as épaté à chaque réunion d'avancement durant lesquelles tu apportais toujours des remarques très pertinentes qui permettaient de nous guider dans les bonnes directions.

Merci à Loïc, encadrant R64, d'avoir fait le lien avec les personnes de R64 et leur avoir montré que mes travaux pouvaient être utiles, chose qui n'était pas forcément aisée au départ. Merci d'avoir fait l'effort d'essayer de comprendre mes présentations à chaque réunion d'avancement, même quand c'était très tourné lois de comportement et du coup un peu loin de ton domaine. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi.

Merci à Laurent, directeur du département R42. Tu n'étais pas vraiment un encadrant mais tu es venu à quelques réunions d'avancement, qui portaient souvent dans tous les sens tellement tes idées fusaient. Ta bonne humeur rendait toujours ces discussions très agréables et enrichissantes, ce que j'ai énormément apprécié.

Je souhaite à présent remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler et de collaborer, et sans qui ma thèse n'aurait pas pu se dérouler et aller si loin.

Tout d'abord un grand merci à Laurie et Camille M. qui ont réalisé mes échantillons. Il en découle mes remerciements pour les autres personnes de la direction R6 qui ont été impliqués de près ou de loin dans mes travaux de thèse : Stéphane Morin, Bertrand Guichard, Mathieu Digne, Delphine Bazer-bachi.

Un grand merci à Jérôme Adrien pour toutes les mesures réalisées au tomographe.

Un grand merci à Armel pour les mesures AFM, mais surtout pour toutes ces discussions déjantées sur la viscosité de l'eau et autre... Il en découle mes remerciements pour David qui a pris la relève pour les mesures AFM et qui m'a si gentiment proposé son aide. Un grand merci également à Nico M. pour la formation sur l'Hirox, mais aussi pour les longueurs et les courses partagées. Merci aussi à Vincent D. pour l'aide sur les mesures Hirox.

Merci à Sylvain Dancette pour la formation au nanoindenteur, et merci à Nath pour ton aide précieuse sur les mesures d'indentation. J'en profite pour remercier Jérôme Cavolet du LAMCOS pour les mesures d'interférométrie laborieuses sur mes pointes sphériques.

Un grand merci également à l'atelier mécanique de MATEIS, en particulier à Ilias que j'ai beaucoup embêté pour réaliser toutes sortes de montages. Merci aussi à Fred et Kader.

Merci à l'équipe des microscopistes IFPEN pour les superbes images de microstructure : Florent, Véronique, Gaël, Hedwige, Anne-Sophie, Anne-Lise. Merci également aux microscopistes de MATEIS : Annie pour les essais in situ à l'ESEM, et Thierry pour le MEB et les images FIB (certes un peu drapées).

Merci à l'équipe IFPEN de porosimétrie au mercure pour avoir réalisé des mesures peu communes de compression sur mes échantillons : Mickaël, Fred, Nico G., Denis. Un grand merci également à Anouk qui a réalisé les essais préliminaires à l'INSA.

Merci à José pour le collage très méticuleux des jauges de déformation. Merci à Christian pour le collage un peu moins méticuleux des jauges, mais aussi pour toutes ces chamailleries chaque

## Remerciements

---

fois qu'on se croisait au labo et qu'on se rappelait notre temps en SGM. Merci à Momo pour avoir cherché avec moi toutes les solutions possibles et inimaginables pour protéger mes échantillons d'une membrane étanche. Merci à Florian et Vincent G. pour l'utilisation de la thermo-soudeuse.

Enfin, je remercie Christophe Balme pour tous les dépannages informatiques, ainsi que les secrétaires qui ont toujours été là pour s'occuper des soucis logistiques et répandre la bonne humeur au labo : Antonia, Liliane et Sandrine G. (MATEIS), Jacqueline et Françoise (IFPEN).

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui je n'ai pas eu le plaisir de travailler mais que j'ai souvent croisées à IFPEN et à l'INSA, et qui ont beaucoup contribué à l'environnement chaleureux dans lequel j'ai eu la chance d'évoluer pendant ces trois ans.

Merci aux permanents de MATEIS : Solène, Helen, Cyril L., Sandrine C., Laurent G., Yves, Sandrine M., Béa, Renaud, Pascal, Jean-Marc P., Jean-Marc C., Catherine, Erika.

Merci aux personnes de la direction R4 d'IFPEN : Mickaël (merci pour les muffins après les entraînements de natation), Norbert (merci pour la glacière et surtout la soirée guitare), Jean-Pierre (merci pour l'aide au pot), Philippe L., Arnaud, Geoffrey, Timothée, Martin, Jean-Marc, Didier, Yann, Fabien, Fabrice, Alice, Anthony, Philippe P., Cyril C., Manu L., Kader.

Merci à tous les stagiaires, doctorants et post-doc de MATEIS : Zélie (ma co-bureau préférée), Katia (ma 2<sup>ème</sup> co-bureau), Anne (ma 3<sup>ème</sup> co-bureau), Hajer (ma 4<sup>ème</sup> co-bureau), Nath (désolée pour l'odeur à Séville), Simon (désolée pour les Piliiiiip intempestifs), Laura M., Santi (merci pour les litres de cocktails et les tapas à Séville), Jichao, Clarisse, Tiana, Nico C., Elie, Thomas L., Anouk (merci pour tes gâteaux multicolores), Laura P. (et doudou du coup), Malgo, Abel, Marta, Carlos, Taïz, Alban P., Florent F., Bijin, Mihai, Clémence, Malo (merci pour les cours de snow et les soirées films). Un grand merci tout particulier à Dédé, mon personal shopper pendant ces 3 ans, grâce à qui j'ai ressemblé à quelque chose lors de ma soutenance. Merci pour toutes ces discussions délirantes sans tabous et ces questions qui me rendaient généralement perplexe (j'aurai peut-être fini par répondre la chèvre, qui sait !). Promis, pour la suite je retiendrai : jamais plus de trois couleurs et toujours une ceinture, toujours.

Merci à tous les stagiaires, doctorants et post-doc d'IFPEN : Manu (mon co-bureau asocial préféré), Vincent Gex, Caro, Alex, Lilia, Gabi, Thibault, Emma, Rim, Agnès, Régis, Camille M., Yoldes, Ferdaous, Pierre, Marius, Sofia, Maité, Floups, Mathias, Clément E., Clément F., Leonel, Max, Matthieu O., Bruno, Amir, Daniel, Nadia, Matthieu L., Svetan, Tarek. Je remercie particulièrement Jérem pour ces 2 années riches en émotions partagées, avec ces voyages éprouvants mais inoubliables.

Avant de remercier toutes les personnes de la section rando et de la section guitare, je souhaite remercier de tout mon cœur Sophie, qui fait partie des deux sections ! Comme tu le dis souvent, quelle belle rencontre ! Mais les mots ne sont pas assez forts. En plus de tous ces moments musicaux et ces randos extraordinaires qu'on a partagé, le plus important pour moi est que tu m'as accordé une grande confiance et je vais tâcher de ne pas la décevoir quoi qu'il arrive. Une grande amitié est née...



## Remerciements

---

Je souhaite remercier la section rando avec qui j'ai découvert des paysages magnifiques, réalisé mes premiers 3000m d'altitude, et qui m'ont supporté malgré le fait que j'ai été très pénible, voire insupportable. Merci à Dom et Sophie pour toute l'organisation, les cacahuètes, les bouteilles de rouge, sans oublier les éternelles variantes. Merci à Denis pour les courses effrénées, que je n'ai malheureusement jamais gagné ! Merci à Fred et Gégé (promis, je garderai mon débardeur bleu pour que tu puisses me reconnaître de loin), François et Hélène, Véronique L., Seb (je vais essayer de me souvenir de tous les noms de fleurs que tu m'as enseigné) et Sophie, Thierry H. (heureusement que tu étais là pour porter l'apéro), Jean-Louis (essaie de ne pas te perdre pour les prochaines randos), Vincent et Emmanuelle B., Mickaël et Aurore, Fabien et Laurie, Gerhard, Emmanuelle G. et Amal, Delphine M., Isabelle. Et comme "après l'effort le réconfort" : un petit génépi et c'est reparti !

Je souhaite remercier la section guitare pour toutes ces rencontres musicales, ces soirées et ces stages guitare inoubliables. Tout d'abord, merci du fond du cœur à Dom, alias Venka, notre prof de guitare : merci pour tous ces précieux conseils, ces premiers concerts en public, mais surtout merci pour avoir cru en mon potentiel et m'avoir donné confiance en moi. Un grand merci à ceux qui ont accepté de m'accompagner dans l'aventure du pot de thèse en musique : Sophie D., Denis (merci pour les batailles de chantilly), Thierry P. (comme qui dirait chez nous, "bonne pelouse !"), Robin, Pauline, Fred P., Laetitia, Bruno, Rim. I'll always be at your side ! Merci aussi à Pat, Hervé, Franck, Yoldes, Emma, Sylvain (un second papa adoptif), Philippe G. (maintenant une star), Bénédicte, Nadine, Ludivine, Sophie R., Seb et Sonia.

Je souhaite également remercier les personnes que j'ai rencontrées ponctuellement lors des autres activités CE : Matthieu R. (ski de rando, spéléo), Guillaume G. et Sylvie M. (voile), Jérôme O. (alpinisme), Antoine F. (soirée CE).

Le proverbe dit « On choisit ses amis, pas sa famille ». Et bien ces trois ans de thèse m'ont permis de faire les deux et d'adopter une famille parmi mes amis.

Alban, alias Papa, qui m'a adoptée alors que je n'avais que 5 ans lors d'une sortie rando dans le Queyras. Tu m'as fait découvrir la bonne musique, tu m'as traînée à des concerts de folie où on avait bizarrement toujours beaucoup de place autour de nous, tu m'as invitée à des supers soirées avec de beaux argentins et des vraies tartiflettes avec ½ reblochon/pers, sans oublier toutes les randos et les moments musicaux partagés. Tu as vraiment été un pilier pour moi et je ne te remercierai jamais assez.

Camille G., alias Maman, que j'ai adoptée de force en m'incrutant à ton jour de l'an. Avec toi j'ai découvert que les rires pouvaient être des tornades que je me faisais un plaisir de déclencher, j'ai partagé de superbes voyages, j'ai passé des vendredis soirs... mouvementés, et je me suis faite avoir comme une bleue aux poissons d'avril. Plus que ça, tu as toujours été là pour moi, dans les moments heureux comme dans les moments difficiles. Tu es peut-être un peu bourrine et grande gueule mais tu as le cœur sur la main. Je te remercie pour être celle que tu es, surtout ne changes pas.

Robin, alias Frangin : même si je te déteste parce que tu as essayé de me piquer mon papa et que tu joues trop bien à la guitare (en particulier Stairway to Heaven), j'ai adoré trouver un partenaire de guitare et pouvoir nous transformer l'espace de quelques chansons en Angus et Julia. Je suis fière de pouvoir te léguer la relève à l'IFP, relève que tu vas assurer comme un chef !



## Remerciements

---

Papa, durant ces trois années de thèse nous avons tous deux grandi et fait beaucoup de chemin, tout comme notre relation. Tu n'as peut-être pas toujours été là mais tu as été présent pendant ces trois ans, tu es là aujourd'hui, et c'est le plus important pour moi. Tu as été là dans les moments heureux, toujours prêt à déguster une bonne bière avec moi, mais aussi dans les moments durs. Tu as été le seul à pouvoir me consoler l'année dernière et à trouver les mots justes. Tu vois, tu as joué ton rôle avec brio et je n'aurai pas pu demander mieux : je te remercie du fond du cœur. Je souhaite aussi remercier Valérie, qui a toujours été là pour essayer de nous rapprocher. Merci pour toute l'aide que tu nous as apporté, mais aussi pour tous ces moments de complicité, ces missions surprises (stressantes mais ça valait le coup !) et la découverte de toutes les bonnes choses belges dont les chicons ;). Coraline et Mélissandre : je vous remercie du fond de mon être de m'accepter aujourd'hui malgré le fait que je n'ai pas beaucoup été là avant ; merci de me permettre de jouer enfin mon rôle de grande sœur, vous n'imaginez pas comme c'est important pour moi.

Je voulais conclure ces remerciements par la personne à qui je dois presque tout et pour qui je ressens une reconnaissance inestimable : mon grand-père. C'est à toi que je dois toute cette réussite, et c'est pour te rendre fier que je me suis donnée à fond. Pour cette raison, je te dédie ces travaux de thèse. Tu n'étais peut-être pas là en personne pour assister à ma soutenance de thèse, mais saches que tu étais présent à 100% dans mon cœur lorsque le jury m'a annoncé que j'étais docteur. Ça y est tu vois, je suis prête à prendre la relève.

---

# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 CONTEXTE INDUSTRIEL .....</b>	<b>4</b>
1.1.1 PROCÉDÉ D'HYDROTRAITEMENT.....	4
1.1.2 CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT.....	5
<b>1.2 COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 COMPORTEMENT FRAGILE DES CÉRAMIQUES EN TRACTION.....	12
1.2.2 TRANSITION FRAGILE / QUASI-PLASTIQUE DU COMPORTEMENT DES CÉRAMIQUES À MICROSTRUCTURE HÉTÉROGÈNE EN COMPRESSION.....	17
<b>1.3 RELATIONS ENTRE MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES CÉRAMIQUES POREUSES .....</b>	<b>32</b>
1.3.1 INFLUENCE DE LA POROSITÉ.....	32
1.3.2 MODÉLISATION DE LA MICROSTRUCTURE POREUSE .....	36
<b>1.4 BILAN DE L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>38</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>40</b>
<b>CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES .....</b>	<b>47</b>
<b>2.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS .....</b>	<b>48</b>
<b>2.2 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE À L'ÉCHELLE DE L'EXTRUDÉ.....</b>	<b>52</b>
2.2.1 ESSAI D'ÉCRASEMENT GRAIN À GRAIN (EGG).....	52
2.2.2 ESSAI DE FLEXION TROIS POINTS.....	53
2.2.3 ESSAI DE COMPRESSION UNIAXIALE .....	55
2.2.4 ESSAI DE COMPRESSION HYDROSTATIQUE.....	56
2.2.5 OUTILS NUMÉRIQUES.....	57
<b>2.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE À L'ÉCHELLE DU VER (SANS MACRO-DÉFAUTS) .....</b>	<b>63</b>
2.3.1 INDENTATION INSTRUMENTÉE SPHÉRIQUE.....	63
2.3.2 IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE INVERSE.....	69
<b>2.4 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE D'UN EMPILEMENT D'EXTRUDÉS .....</b>	<b>73</b>
2.4.1 ESSAI DE COMPRESSION CEDOMÉTRIQUE (ESSAI SHELL).....	73

2.4.2	ESSAI DE COMPRESSION CÉDOMÉTRIQUE IN SITU AU TOMOGRAPHE À RAYONS X.....	74
<b>2.5</b>	<b>AUTRES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION .....</b>	<b>77</b>
2.5.1	MICRO-TOMOGRAPHIE À RAYONS X .....	77
2.5.2	POLISSAGE IONIQUE .....	77
2.5.3	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) .....	77
2.5.4	MICROSCOPE NUMÉRIQUE.....	78
2.5.5	MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE (ATOMIC FORCE MICROSCOPY, AFM) .....	78
	<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>80</b>
<b><u>CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT FRAGILE EN TRACTION DES SUPPORTS DE CATALYSEURS. 83</u></b>		
<b>3.1</b>	<b>DÉFAUTS STRUCTURAUX.....</b>	<b>84</b>
<b>3.2</b>	<b>COMPORTEMENT À RUPTURE EN TRACTION.....</b>	<b>85</b>
3.2.1	CARACTÉRISATION PAR L'ESSAI DE FLEXION TROIS POINTS .....	85
3.2.2	CARACTÉRISATION PAR L'ESSAI D'ÉCRASEMENT GRAIN À GRAIN (EGG).....	88
3.2.3	COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS EN FLEXION TROIS POINTS ET EN EGG .....	91
<b>3.3</b>	<b>FACTEUR CRITIQUE D'INTENSITÉ DES CONTRAINTES.....</b>	<b>95</b>
<b>3.4</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>97</b>
	<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>98</b>
<b><u>CHAPITRE 4 : TRANSITION FRAGILE / QUASI-PLASTIQUE DU COMPORTEMENT EN COMPRESSION DES SUPPORTS DE CATALYSEURS..... 99</u></b>		
<b>4.1</b>	<b>COMPORTEMENT À RUPTURE DES SUPPORTS EN COMPRESSION SIMPLE .....</b>	<b>100</b>
<b>4.2</b>	<b>COMPORTEMENT QUASI-PLASTIQUE DES SUPPORTS EN COMPRESSION HYDROSTATIQUE.....</b>	<b>105</b>
4.2.1	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....	105
4.2.2	CARACTÉRISATION DE L'ENDOMMAGEMENT .....	106
<b>4.3</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>108</b>
	<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>110</b>
<b><u>CHAPITRE 5 : CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT D'UN VER PAR MICRO-INDENTATION .....</u></b>		
<b>5.1</b>	<b>INDENTATION INSTRUMENTÉE SPHÉRIQUE.....</b>	<b>112</b>
5.1.1	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX D'INDENTATION.....	112
5.1.2	MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT .....	120

<b>5.2 IDENTIFICATION DU CRITÈRE DE RUPTURE SOUS CONFINEMENT .....</b>	<b>126</b>
5.2.1 CHOIX DES COURBES EXPÉRIMENTALES.....	126
5.2.2 CHOIX DE LA LOI ET DES PARAMÈTRES À IDENTIFIER .....	127
5.2.3 RÉSULTATS DES IDENTIFICATIONS .....	130
<b>5.3 CONCLUSION .....</b>	<b>141</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>143</b>
<b><u>CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT D'UN EMPILEMENT.....</u></b>	<b><u>145</u></b>
<b>6.1 ESSAI DE COMPRESSION ŒDOMÉTRIQUE (ÉCRASEMENT SHELL) .....</b>	<b>146</b>
<b>6.2 ESSAI DE COMPRESSION ŒDOMÉTRIQUE IN SITU EN TOMOGRAPHIE À RAYONS X .....</b>	<b>148</b>
6.2.1 PROPRIÉTÉS DE L'EMPILEMENT .....	148
6.2.2 MÉCANISMES DE RUINES .....	150
<b>6.3 CONCLUSION .....</b>	<b>155</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>156</b>
<b><u>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</u></b>	<b><u>157</u></b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>162</b>
<b><u>ANNEXE I : MESURE DE L'ÉVOLUTION DU RAYON MOYEN DES POINTES SPHÉRIQUES.....</u></b>	<b><u>165</u></b>
<b><u>ANNEXE II : CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT À RUPTURE DE SUPPORTS EXTRUDÉS SOUS VIDE.....</u></b>	<b><u>169</u></b>
<b><u>ANNEXE III : INFLUENCE DE LA RUGOSITÉ DE SURFACE DES EXTRUDÉS MONOMODAUX SUR LA CONTRAINTE À RUPTURE EN FLEXION TROIS POINTS .....</u></b>	<b><u>173</u></b>
<b><u>ANNEXE IV : ETUDE NUMÉRIQUE DE L'ESSAI D'INDENTATION - INFLUENCE DES CONTRAINTES RÉSIDUELLES SUR LA VARIATION VOLUMIQUE.....</u></b>	<b><u>177</u></b>

---



---

# Introduction générale

---

L'utilisation des céramiques poreuses touche actuellement de nombreux domaines industriels pour des applications multifonctionnelles. Leur intérêt grandissant provient de leur gamme de propriétés physiques très étendue. Nous pouvons citer le secteur des matériaux de construction, qui fait appel à la légèreté et aux capacités d'isolation thermique et d'adsorption acoustique de matériaux tels que les bétons cellulaires, les plaques de plâtre ou la silice amorphe nanoporeuse pour les super isolants sous vide. De même, le domaine des biomatériaux est un domaine actuellement en plein essor dans notre société. La régénération osseuse est à présent possible grâce au développement de substituts osseux à base de céramiques poreuses. Les céramiques poreuses sont également utilisées pour leur capacité de transfert dans les SOFC (Solid Oxide Fuel Cells ou piles à combustible) pour la production d'énergie. Enfin, de par leur capacité de filtration, les céramiques poreuses présentent un grand intérêt pour des applications telles que les filtres à particules, le traitement des eaux, la filtration d'aluminium liquide ou encore la catalyse. De telles applications requièrent généralement des taux de porosité élevés, mais également des propriétés mécaniques suffisantes pour assurer la tenue de ces matériaux en service. Dans le cas de l'étude qui nous concerne, les céramiques sont utilisées en tant que supports de catalyseurs pour le raffinage des coupes pétrolières. Le support, sur lequel est dispersée une phase active, doit alors offrir une surface d'échange importante entre les réactifs et permettre d'assurer la diffusion des réactifs et des produits pour un rendement maximal des réactions chimiques.

Aujourd'hui, les coupes pétrolières lourdes (résidus) représentent en moyenne 40% du pétrole brut. Ces proportions tendent à augmenter car la raréfaction des ressources pétrolières pousse à l'exploitation de pétroles de plus en plus lourds et non conventionnels (tels que les sables bitumineux). Cette tendance ne cesse d'accroître l'importance du procédé d'hydrotraitement, visant à réduire les teneurs en impuretés (soufre et métaux lourds) des résidus pétroliers, en vue d'obtenir des produits commercialisables. Faces à de fortes pressions économiques et à une réglementation toujours plus exigeante, les raffineurs sont sans cesse poussés à moderniser leurs installations et à optimiser les procédés. Cette optimisation passe en particulier par l'allongement de la durée de vie des catalyseurs dans les réacteurs. Actuellement, les deux causes principales de remplacement des catalyseurs sont la perte trop importante de leurs performances catalytiques, et l'accumulation de fragments et de fines dans le réacteur, suite à la rupture mécanique des supports, qui gênent le bon fonctionnement de l'unité. La tenue mécanique des supports de catalyseurs est donc un paramètre clé pour assurer la performance et la fiabilité d'un réacteur industriel.

Dans l'optique de l'amélioration des performances catalytiques, des efforts de recherche importants sont menés sur les propriétés texturales des supports de catalyseurs d'hydrotraitement, généralement composés d'alumine de transition (alumine  $\gamma$ ) et présentant un taux de porosité de près de 70%. La tendance générale est d'augmenter le volume poreux et la surface spécifique de ces supports, au détriment de leurs propriétés mécaniques qui sont le plus souvent subies. Le manque actuel de connaissances sur le comportement mécanique des supports à base de céramique à forte porosité est une barrière à l'allongement de la durée de vie des catalyseurs en réacteur. Une meilleure compréhension du comportement mécanique des supports est donc nécessaire pour améliorer leur tenue mécanique.



Dans un tel contexte, la présente étude porte sur le comportement mécanique de deux types de supports de catalyseurs développés par IFPEN et utilisés industriellement en hydrotraitement des résidus. Les niveaux de sollicitation en service étant très peu connus, cette étude s'attache à décrire de manière précise et exhaustive le comportement mécanique de ces supports sous une large gamme de sollicitations, et à identifier les différents mécanismes de ruine possibles. L'objectif final est de mieux comprendre les relations entre les paramètres microstructuraux et les propriétés mécaniques afin d'identifier des leviers d'amélioration de la tenue mécanique des supports. Le manuscrit est structuré en six chapitres.

Dans un premier temps, le contexte industriel dans lequel sont fabriqués et utilisés les supports de catalyseurs d'hydrotraitement est rappelé. Une revue bibliographique est proposée sur le comportement mécanique de matériaux appartenant à la classe des céramiques hétérogènes, dont les céramiques poreuses, sous tous types de sollicitations. Plus particulièrement, cette étude s'intéresse au comportement fragile en traction de ces matériaux, ainsi qu'à la transition fragile / quasi-plastique généralement observée en compression selon les niveaux de confinement appliqués. Les critères de rupture généralement utilisés pour décrire le comportement mécanique de tels matériaux, et prenant en compte cette sensibilité à la pression hydrostatique, y sont décrits. Enfin, les relations établies entre les propriétés mécaniques des céramiques poreuses et leur microstructure sont passées en revue.

La méthodologie de caractérisation adoptée dans cette étude est détaillée dans le second chapitre. Elle est inspirée des techniques de caractérisation généralement utilisées sur les céramiques hétérogènes, à l'échelle globale des échantillons et à une échelle plus locale. Elle est adaptée à la géométrie particulière des supports de catalyseurs. Ce chapitre décrit également une méthode d'analyse plus approfondie des essais utilisés industriellement sur les supports de catalyseurs, seuls et dans un empilement, dans le but d'améliorer leur interprétation. Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants.

Le troisième chapitre présente d'abord une analyse complète du comportement fragile des supports en traction. En plus de la mesure de leur résistance en traction, cette étude cherche à identifier les défauts critiques contrôlant cette résistance selon le type d'essai réalisé sur les supports.

Le quatrième chapitre présente l'étude de l'évolution du comportement mécanique des supports de catalyseurs en compression, selon le niveau de confinement appliqué, dans le but de déterminer l'existence d'une transition fragile / quasi-plastique. L'étude est réalisée à l'aide d'un essai de compression uniaxiale et d'un essai de compression hydrostatique.

Dans le cinquième chapitre, les différents types de comportement et phénomènes physiques observés dans les chapitres précédents, sont représentés sous la forme d'une surface de charge unique, via l'identification d'un critère de rupture. Cette identification est réalisée à l'aide d'essais d'indentation sphérique couplés à une analyse numérique.

Enfin, dans un souci de se rapprocher des sollicitations subies par les supports de catalyseurs dans un réacteur en service, le dernier chapitre présente la caractérisation sous compression œdométrique d'un empilement de supports. Ce chapitre vise à donner une idée des mécanismes de ruine prépondérants au sein d'un empilement et à illustrer l'importance de certaines propriétés mécaniques des supports de catalyseurs déterminées dans les caractérisations précédentes.

---

# CHAPITRE 1 : Étude bibliographique

---

<b>1.1 CONTEXTE INDUSTRIEL .....</b>	<b>4</b>
1.1.1 PROCÉDÉ D'HYDROTRAITEMENT.....	4
1.1.2 CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT.....	5
<b>1.2 COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 COMPORTEMENT FRAGILE DES CÉRAMIQUES EN TRACTION .....	12
1.2.2 TRANSITION FRAGILE / QUASI-PLASTIQUE DU COMPORTEMENT DES CÉRAMIQUES À MICROSTRUCTURE HÉTÉROGÈNE EN COMPRESSION .....	17
<b>1.3 RELATIONS ENTRE MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES CÉRAMIQUES POREUSES .....</b>	<b>32</b>
1.3.1 INFLUENCE DE LA POROSITÉ.....	32
1.3.2 MODÉLISATION DE LA MICROSTRUCTURE POREUSE .....	36
<b>1.4 BILAN DE L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>38</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>40</b>

## 1.1 Contexte industriel

### 1.1.1 Procédé d'hydrotraitement

Lors du procédé de raffinage, le pétrole brut est converti en produits à plus haute valeur ajoutée tels que le GPL (gaz de pétrole liquéfié), l'essence, le kérosène et le diesel. Dans un premier temps, le pétrole brut est séparé en différentes coupes pétrolières par distillation atmosphérique. Ces coupes résiduelles sont ensuite traitées et purifiées suivant différents procédés catalytiques afin de respecter les spécifications légales et environnementales concernant les différents produits. Comme le montre la Figure 1.1, la quasi-totalité des coupes résiduelles doivent passer par une étape d'hydrotraitement.

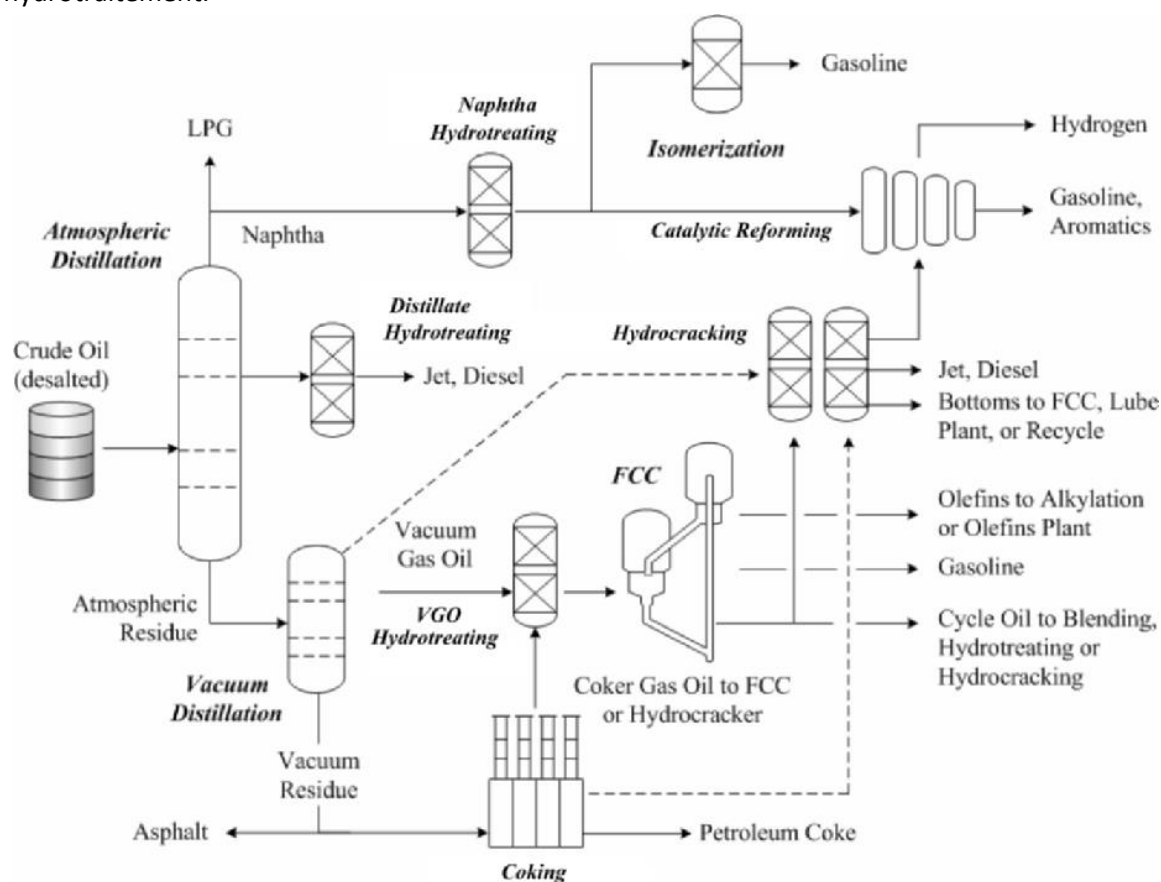
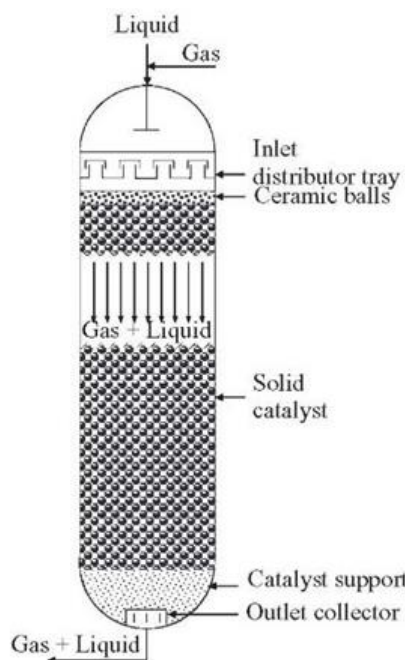


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une raffinerie de pétrole, (Robinson et Dolbear, 2006).

Au moyen d'un traitement catalytique et sous pression d'hydrogène, le procédé d'hydrotraitement permet d'éliminer les impuretés (soufre, azote, oxygène et métaux) présentes dans les coupes pétrolières. Il permet également d'hydrogéner les composés insaturés tels que les oléfines et les noyaux aromatiques. La sévérité croissante des spécifications environnementales ne cesse d'accroître l'importance du procédé d'hydrotraitement. Elles se concentrent en particulier sur la réduction des teneurs en oxyde de soufre et d'azote, ces molécules étant source de pollution. De plus, le soufre abaisse la performance des convertisseurs catalytiques des véhicules, ce qui augmente les émissions de NOx et d'hydrocarbures (Coulier, 2001 ; Hsu et al., 2006).

Aujourd'hui, les unités d'hydrotraitement de résidus les plus utilisées sont constituées d'un système de réacteur à lit fixe avec écoulement vers le bas. Comme schématisé sur la Figure 1.2, plusieurs lits catalytiques sont disposés en série dans le même réacteur du fait du caractère exothermique des réactions. Afin de maintenir la température dans un domaine acceptable pour le catalyseur, un refroidissement du mélange réactionnel est réalisé entre les lits par injection d'hydrogène à température proche de l'ambiante. Les différentes réactions pouvant intervenir lors du procédé d'hydrotraitement sont les suivantes : l'hydrocraquage, l'hydrogénation, l'hydrodésulfurisation, l'hydrodémétallation, l'hydrodézotation et le craquage thermique (Trambouze, 1999).



**Figure 1.2 : Schéma d'ensemble d'un réacteur catalytique à lit fixe et écoulement descendant (<http://what-when-how.com/petroleum-refining/description-of-reactors-petroleum-refining/>).**

Les réacteurs industriels typiques sont caractérisés par une hauteur oscillant autour de 15 m selon l'application, pour un diamètre de l'ordre de 5 m. Ils contiennent quelques centaines de tonnes de catalyseurs.

### 1.1.2 Catalyseurs d'hydrotraitement

Les catalyseurs hétérogènes sont généralement constitués d'une phase active dispersée dans la porosité d'un support solide. Le choix de la phase active dépend du type de réactions intervenant lors du procédé. Le support doit permettre une bonne dispersion de la phase active et doit assurer la diffusion des réactifs et des produits entre le milieu réactionnel et les sites actifs. Il confère également une certaine résistance mécanique au catalyseur lors du chargement dans le réacteur puis durant son utilisation. Dans le cas des catalyseurs d'hydrotraitement, la phase active est composée de sulfures métalliques dont les couples possibles selon l'application sont CoMo, NiMo, CoW, NiW. Les supports sont généralement constitués d'alumine  $\gamma$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) qui présente un coût attractif et des propriétés texturales et mécaniques adaptées (surface spécifique élevée, résistance mécanique suffisante et réseau poreux bien défini).

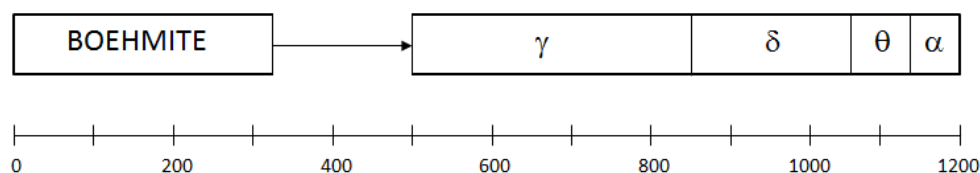
Les propriétés fondamentales d'un catalyseur sont définies en termes d'activité (pour une conversion maximale des réactifs), de sélectivité (pour l'obtention de rendements optimisés en produit désiré) et de stabilité (pour une durée de vie maximale). D'un point de vue industriel, les catalyseurs sont également rendus intéressants de par leurs propriétés techniques, telles que la processabilité, la résistance thermique, la résistance mécanique et le coût.

Le cycle de vie des catalyseurs joue un rôle majeur sur l'économie des unités de raffinerie à lit fixe. En effet, l'arrêt des unités est nécessaire pour effectuer le remplacement des catalyseurs désactivés, induisant une baisse de production. Les propriétés des catalyseurs doivent donc être optimisées afin d'assurer un cycle de vie le plus long possible. Actuellement, les catalyseurs peuvent rester entre 12 et 60 mois au sein d'un réacteur avant de devoir être remplacés (Robinson et Dolbear, 2006).

### 1.1.2.1 Procédé de fabrication des supports de catalyseurs par extrusion

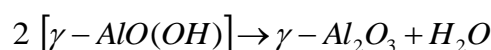
#### Obtention de l'alumine $\gamma$

Différentes formes d'alumine ( $Al_2O_3$ ) peuvent être obtenues par calcination sous air de la boehmite ( $AlOOH$ ). La Figure 1.3 présente les différentes formes d'alumine obtenues en fonction de la température de calcination. Les alumines  $\gamma$ ,  $\delta$ , et  $\theta$  font partie de la classe des alumines de transition. L'alumine  $\alpha$ , aussi appelée corindon, est la forme la plus stable thermodynamiquement. Les propriétés de l'alumine dépendent donc des conditions de calcination et des paramètres intrinsèques de la boehmite, tels que : le degré de cristallinité, la taille des cristallites et le taux d'impuretés.



**Figure 1.3 : Schéma de la séquence de déshydratation de la boehmite et de l'alumine formée en fonction de la température (adapté de Poisson et al., 1987).**

Le réseau cristallin de la boehmite est formé par les aluminiums en coordination octaédrique et les oxygènes formant un sous-réseau cubique faces centrées. La cellule élémentaire est constituée de feuillets Al – O – Al dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes (Euzen *et al.*, 2002 ; Digne *et al.*, 2004). La transformation de la boehmite en alumine  $\gamma$  se fait selon la réaction :



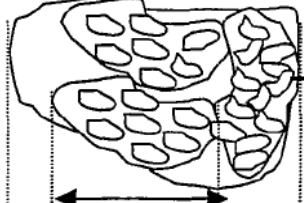
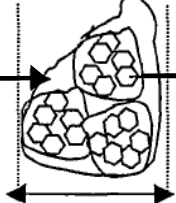
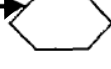
au cours de laquelle il y a élimination d'eau. Cette transformation se fait sans modification de la morphologie du cristal d'origine et le système cubique faces centrées des oxygènes est maintenu.

*Procédé d'extrusion*

La morphologie et la taille des catalyseurs dépendent de l'application et du type de réacteur utilisé. Dans le cas d'un système à lit fixe, les supports de catalyseurs utilisés sont extrudés sous forme cylindrique ou multilobée avec un diamètre compris entre 0,7 et 5 mm et une longueur variable (généralement de 3 à 6 mm) (Furimsky et al., 2010). Le procédé d'extrusion est une technique de mise en forme par "voie plastique" qui consiste à forcer une pâte à travers une filière pour qu'elle en sorte sous la forme d'un profilé continu appelé extrudé. Ce procédé met en jeu quatre étapes principales : le malaxage, l'extrusion, le séchage et la calcination.

La boehmite se présente sous forme d'agglomérats, eux-mêmes formés par l'agencement d'agrégats maintenus ensemble par des forces électrostatiques ou physiques (forces de van der Waals et liaisons hydrogènes). Ces agrégats sont constitués d'amas de particules primaires appelées cristallites, et qui sont liées par des liaisons chimiques. Ces particules primaires correspondent au plus haut niveau de dispersion. Le Tableau 1.1 regroupe les propriétés des différentes entités présentées.

L'étape de malaxage permet d'assurer la peptisation de la boehmite sous l'effet couplé d'une action chimique et d'une action mécanique. Lors de cette étape, la poudre de boehmite est mélangée sous fort taux de cisaillement avec de l'eau et un agent peptisant (généralement de l'acide nitrique ou acétique) pour disperser partiellement les agglomérats en agrégats, et stabiliser ces agrégats sous l'action de forces électrostatiques attractives (forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes) et répulsives (chargement de la surface de la boehmite par les protons de l'acide). Le niveau de peptisation dépend de la nature et de la quantité d'acide, de la dispersibilité intrinsèque de la poudre (reliée à la quantité d'agrégats qu'il est possible de disperser pour une quantité d'acide donnée), ainsi que du temps de mélange. Un agent neutralisant est ensuite ajouté au mélange afin d'ajuster le rapport des forces attractives et répulsives, et moduler le comportement rhéologique de la pâte pour permettre son écoulement à travers la filière. Les étapes de peptisation et de neutralisation permettent également de contrôler l'organisation des agrégats et des agglomérats. Les extrudés sont ensuite séchés pour évaporer l'eau, puis calcinés à haute température pour former l'alumine  $\gamma$  par déshydratation de la boehmite.

	<b>Agglomérats</b>	<b>Agrégats</b>	<b>Particules primaires</b>
<b>Définition</b>	Cohésion d'agrégats par des forces physiques ou électrostatiques	Assemblage de particules primaires	Plus petite subdivision identifiable dans un système de particules
<b>Taille et structure</b>	 <p>agglomérats :  <math>5\mu\text{m} &lt; \phi &lt; 10\mu\text{m}</math>                      poudre : <math>\phi = 40\mu\text{m}</math></p>	 <p>agrégats primaires :  <math>30\text{nm} &lt; \phi &lt; 500\text{nm}</math></p>	 <p>cristallites :  <math>2\text{nm} &lt; \phi &lt; 50\text{nm}</math></p>

**Tableau 1.1 : Caractéristiques des différentes entités de la boehmite (Euzen et al., 2002).**

Les conditions sous lesquelles est réalisé le procédé de fabrication des extrudés ont donc une grande influence sur leurs propriétés mécaniques et texturales finales. Les paramètres, tels que les propriétés de la boehmite (cristallinité, texture, dispersibilité), les conditions chimiques (type et quantité d'acide) et mécaniques (couple de malaxage, pression d'extrusion), et les conditions thermiques (profils thermiques de séchage et de calcination), doivent être optimisés pour obtenir des extrudés à hautes performances (Euzen et al., 2002).

### 1.1.2.2 Rôle de la microstructure des supports de catalyseurs d'hydrotraitement

#### *Propriétés texturales*

Comme il a été vu au paragraphe précédent, le support doit permettre une bonne dispersion de la phase active pour assurer une bonne activité catalytique. Ceci est rendu possible par la présence de pores de taille réduite, qui permettent d'obtenir une surface spécifique élevée, et au sein desquels ont lieu les réactions chimiques. Le support doit également permettre aux réactifs d'accéder aux sites actifs et assurer la diffusion des produits. La taille des pores doit donc être adaptée à celle des molécules constituant les réactifs et les produits. De manière générale, des pores plus larges permettent une meilleure diffusion de la matière. Cependant, une augmentation de la taille des pores induit une diminution de la surface spécifique du support, ce qui engendre une dispersion plus faible de la phase active et donc une activité catalytique plus faible. Les propriétés texturales du support doivent donc être modulées en fonction des coupes pétrolières à traiter (Euzen, 2002).

Dans le cas du procédé d'hydrotraitement des résidus, ceux-ci passent d'abord par une étape d'hydrodémétallation (HDM) pour éliminer leur contenu en métaux (Ni, V), puis une étape d'hydrodésulfurisation (HDS) pour réduire leur teneur en soufre.

Lors de l'HDM, les molécules contenant les métaux (de taille relativement élevée) réagissent avec les sites actifs et produisent des sulfures métalliques qui se déposent à la surface des catalyseurs. Une taille de pores trop faible ne permet pas une bonne diffusion de ces molécules. Dans ce cas, les métaux se déposent à l'entrée des pores, obstruant l'accès à l'intégralité du réseau poreux et résultant en une perte d'activité catalytique rapide. À l'inverse, des pores plus gros induisent un taux de diffusion élevé et permettent un dépôt uniforme des métaux au sein du réseau poreux (Marafi et al., 2007). Dans cette optique, la microstructure optimale des supports de catalyseurs d'HDM actuels est caractérisée par une porosité bimodale avec :

- des petits pores (de l'ordre de 10 nm) pour offrir une grande surface spécifique et assurer une activité catalytique initiale élevée ;
- des pores plus larges (supérieurs à 250 nm) pour assurer une bonne diffusion, ainsi qu'une utilisation uniforme des catalyseurs.

Pour l'HDS, la diffusion des petites molécules de soufre n'est pas limitée par la taille des pores. Les supports de catalyseurs d'HDS actuels sont donc caractérisés par une taille de pore unique de l'ordre de 10 nm pour une activité catalytique maximale (Yang et al., 1996 ; Isaza et al., 2000 ; Euzen, 2002).

### *Propriétés mécaniques*

Dans les unités d'hydrotraitement à lit fixe, les catalyseurs doivent conduire les réactions désirées, mais aussi présenter une résistance mécanique suffisante pour résister aux contraintes imposées lors de leur utilisation. Les sollicitations mécaniques sont de trois types (Robinson et Dolbear, 2006) :

- des chocs durant le transport et le remplissage du réacteur ;
- des charges statiques dues au poids propre du lit et aux hautes pressions en réacteur ;
- des charges cycliques dues au procédé (cycles thermiques et cycles de pression).

Les niveaux de sollicitations en service sont très peu connus. En revanche, l'expérience montre que la rupture des supports de catalyseurs, sous l'effet de ces sollicitations mécaniques, résulte en la formation de fragments et de fines. L'accumulation des fragments et des fines dans le réacteur peut alors gêner le bon fonctionnement de l'unité industrielle. En effet, différents problèmes peuvent être engendrés : une mauvaise distribution de l'écoulement des fluides ; une très forte diminution de pression au sein du réacteur ; des variations dans les flux de chaleur ; un encrassement aval ; et dans certains cas, des problèmes environnementaux causés par la libération de fines dans l'atmosphère. Dans de nombreux cas industriels, une dégradation mécanique des supports, avant même leur perte d'activité, est la cause du remplacement des catalyseurs et donc de l'arrêt de production.

La résistance mécanique des supports de catalyseurs est donc un paramètre clé pour assurer performance et fiabilité d'un réacteur industriel. Des efforts de recherche importants sont menés sur les propriétés texturales et catalytiques. En particulier, l'optimisation des performances catalytiques tend à augmenter le volume poreux total et la surface spécifique des supports pour augmenter le taux de diffusion des réactifs et des produits et assurer une meilleure dispersion de la phase active. Cette augmentation du taux de porosité se fait au détriment des propriétés mécaniques des catalyseurs qui sont en général subies et font rarement l'objet d'une optimisation. Les travaux traitant spécifiquement de la résistance mécanique des supports de catalyseurs sont décrits au paragraphe suivant.

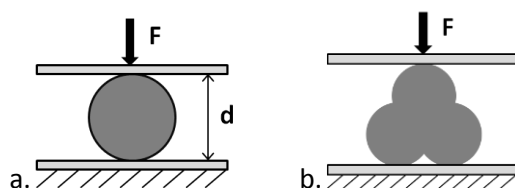
#### **1.1.2.3 Caractérisation mécanique usuelle des supports de catalyseurs**

La complexité des sollicitations réelles exercées sur les catalyseurs en condition de service amène les industriels à définir des critères de résistance mécanique génériques pour l'ensemble des applications. Ces critères sont essentiellement évalués par retour d'expérience.

##### *Essai d'écrasement grain à grain (EGG) – Side crushing strength test (SCS)*

Actuellement, le test mécanique le plus utilisé en industrie pour caractériser la résistance mécanique des supports de catalyseurs est le test d'écrasement grain à grain. Ce test est aussi connu sous le nom d' "essai brésilien" et est utilisé pour caractériser la résistance mécanique en traction de matériaux tels que les roches ou les bétons (Wright, 1955 ; Jaeger et Hoskins, 1966 ; Chen, 1998 ; Claesson, 2002 ; Proveti, 2006). Comme présenté sur la Figure 1.4, il s'agit d'une compression diamétrale de l'échantillon (sphérique, cylindrique, voire trilobé) entre deux plateaux.



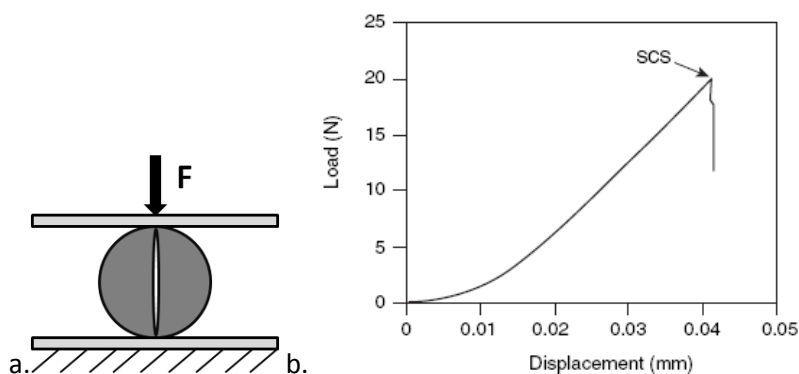


**Figure 1.4 : Ecrasement d'une particule sphérique ou d'un extrudé cylindrique (a) et d'un extrudé trilobé (b).**

L'effort maximal est appelé résistance à l'écrasement. Le test EGG a été accepté comme méthode standard pour caractériser la résistance mécanique des supports de catalyseurs. Il présente l'avantage d'une mise en œuvre facile et, en considérant une rupture en traction, d'une mesure rapide de la résistance à l'écrasement d'un échantillon (ASTM D4179; ASTM D6175; National Standard of China GB-3635-83; National Standard of China GB-10505.1-89). Dans le cas d'échantillons cylindriques, il s'agit d'une mesure indirecte de la résistance en traction. La contrainte de traction maximale se situe dans le plan passant par les lignes de contact entre les plateaux de chargement et l'échantillon, et est donnée par (Frocht, 1947; Hondros, 1959 ; Timoshenko et Goodier, 1970) :

$$\sigma_{max} = \frac{2F}{\pi dl} \quad \text{Eq. 1.1}$$

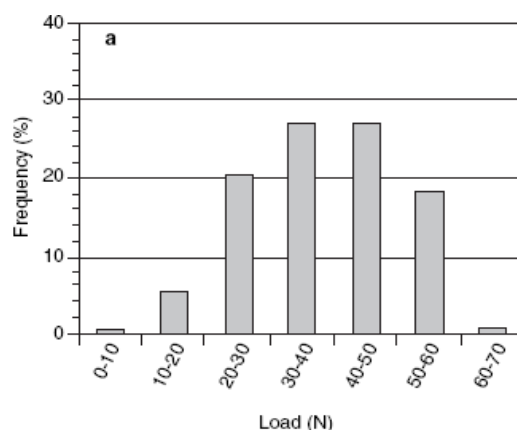
avec  $F$  la force maximale avant rupture,  $d$  le diamètre et  $l$  la longueur de l'échantillon. Lors de l'essai, la rupture est repérée par une brusque chute de charge due à la propagation d'une fissure le long du diamètre reliant les points de charge (Figure 1.5).



**Figure 1.5 : Représentation schématique d'un essai EGG (a) et courbe typique de charge/déplacement obtenue lors d'un test EGG sur des billes de catalyseurs (Brunard et al., 2000) (b).**

La tenue mécanique d'un lot de supports de catalyseurs est caractérisée par la valeur moyenne de résistance à l'écrasement, idéalement sur une centaine d'échantillons. Compte-tenu de leur retour d'expérience, les industriels définissent un critère générique de résistance mécanique. Le critère de résistance usuellement admis est une résistance linéique minimale  $F/l$  de 10 N/mm (en moyenne pour un lot de supports).

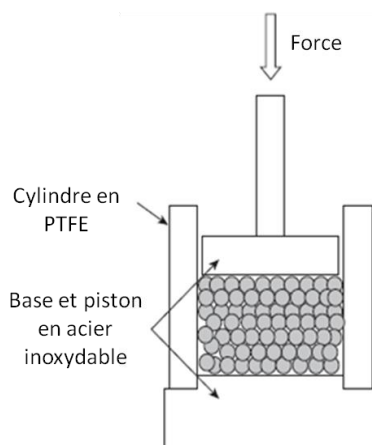
Les oxydes composant les supports tels que l'alumine  $\gamma$ , présentent un comportement à rupture fragile lors de ce type d'essais (Richardson, 1989 ; Li et al., 1999 ; Li et al., 2000; Brunard et al., 2000; Wu et al., 2007). Il en découle une large dispersion des résultats, comme présenté sur la Figure 1.6. Leur interprétation à l'aide d'une valeur moyenne est donc limitée et se révèle insuffisante pour comparer les propriétés mécaniques de différents matériaux. Des pistes d'amélioration et des alternatives à cet essai sont présentées au paragraphe suivant.



**Figure 1.6 : Distribution de la résistance à l'écrasement (EGG) obtenue pour des supports de catalyseurs sous forme de billes de 1.7 à 2.0 mm de diamètre (Brunard et al., 2000).**

#### *Essai d'écrasement en lit ou essai Shell (ESH)*

Les catalyseurs d'hydrotraitement étant entassés en lit dans un réacteur (paragraphe 1.1.1), il est important de connaître leur comportement mécanique en lit. Celui-ci est étudié à l'aide d'un test d'écrasement en lit, dit "écrasement Shell" (ESH). Lors de ce test, un lit de supports de catalyseurs est placé dans une cuve cylindrique et chargé en compression quasi-statique à l'aide d'un piston à des niveaux de charge définis (Figure 1.7). Une décharge est effectuée pour chaque niveau de charge, et le pourcentage de fines générées est déterminé par tamisage. Ce test est reconnu comme étant plus représentatif que le test d'écrasement grain à grain car il permet une meilleure reproduction de l'état de contraintes mécaniques des catalyseurs en lit. Par ailleurs, il est applicable à des supports de catalyseurs de toute forme (Dart, 1974, 1975 ; Fulton, 1986 ; Richardson, 1989). Il fait l'objet d'une norme (ASTM D7084-04).



**Figure 1.7 : Représentation de l'essai d'écrasement Shell (Brunard et al., 2000).**

Dans la littérature, les résultats de l'ESH sont souvent présentés en traçant le pourcentage de fines ou de particules cassées en fonction de la pression appliquée au lit (Beaver, 1974, 1975 ; Richardson, 1989). La résistance à l'écrasement en lit est définie comme la pression à laquelle 0,5% ou 1,0% en poids de fines ou de particules cassées sont produites (Ouwkerk, 1991 ; ASTM D7084-04). Pour cet essai, une résistance minimale à l'écrasement de 1 MPa pour 0,5% en poids de fines est couramment admise.

Malgré la représentativité de ce test, il reste difficile de relier les résultats obtenus aux propriétés mécaniques intrinsèques d'une particule seule, et d'évaluer l'importance des différents mécanismes de rupture. Une interprétation plus poussée est possible grâce à la modélisation numérique. L'essai d'écrasement d'un lit de particules sphériques a par exemple été modélisé par éléments discrets par Brunard et al. (2000). Dans cette étude, la résistance moyenne à l'écrasement d'une particule seule est utilisée comme critère pour simuler le processus de fragmentation des particules dans le lit. Cette méthode permet de déterminer le mécanisme de rupture prédominant lors de ce type d'essai (entre endommagement et fragmentation des particules). Elle permet également de mieux connaître la localisation des particules cassées et la distribution des forces de contact dans le lit.

Aujourd'hui, les propriétés mécaniques des supports de catalyseurs sont principalement évaluées à l'aide d'un critère générique défini par retour d'expérience pour l'essai EGG. Cependant, selon la géométrie des supports de catalyseurs et compte-tenu de la dispersion des résultats, l'essai EGG n'est pas toujours adapté et ne permet qu'une interprétation limitée des résultats. De plus, cet essai permet uniquement de mesurer la résistance en traction des supports de catalyseurs. Cependant, sous l'effet des multiples points de contact avec leurs voisins, il est peu probable que les supports de catalyseurs au sein d'un réacteur soient uniquement soumis à des sollicitations en traction. L'essai d'écrasement Shell est plus représentatif des sollicitations réelles dans un réacteur mais il ne permet pas actuellement de remonter aux propriétés mécaniques intrinsèques des extrudés et aux mécanismes de rupture mis en jeu.

Les supports de catalyseurs sont des céramiques poreuses, matériaux qui présentent souvent une microstructure très hétérogène. La partie suivante présente le comportement en traction des matériaux céramiques en général, ainsi que les essais adaptés pour mesurer leurs propriétés mécaniques. Elle présente également le comportement en compression des céramiques à microstructure hétérogène, caractérisées par une transition fragile / quasi-plastique du comportement en présence d'un confinement. La dernière partie décrit les relations établies entre les propriétés mécaniques des céramiques poreuses et leur microstructure.

## **1.2 Comportement mécanique des matériaux céramiques**

### **1.2.1 Comportement fragile des céramiques en traction**

Les matériaux céramiques sont généralement caractérisés par un comportement fragile lorsqu'ils sont sollicités en traction. La notion de "fragilité" traduit l'absence de déformation plastique avant rupture lors d'un chargement, ainsi qu'une faible résistance à l'impact. Elle rend difficile la mesure directe des propriétés en traction d'un matériau à l'aide d'un essai de traction uniaxiale. C'est pourquoi l'essai de flexion trois ou quatre points est généralement utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques en traction des matériaux fragiles. De plus, ce type de comportement est caractérisé par une large dispersion des résultats et peut être appréhendé par une approche énergétique.

### 1.2.1.1 Approche énergétique

Sous contraintes de traction, la rupture fragile s'amorce au niveau d'un défaut critique existant au sein du matériau. Une concentration de contraintes apparaît aux bords de ce défaut et mène à la propagation brusque d'une fissure. L'équation de Griffith relie la contrainte à rupture  $\sigma_f$  à la demi-longueur de fissure  $c$  selon :

$$\sigma_f = \left( \frac{2\gamma E}{\pi c} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 1.2}$$

avec  $E$  le module d'Young et  $\gamma$  l'énergie de surface, c'est-à-dire l'énergie requise pour créer la nouvelle surface de fissure. Il est clairement établi que la résistance à rupture de matériaux fragiles dépend fortement de la nature des défauts dans les matériaux (Griffith, 1921). Pour différentes populations de défauts, le seul critère de résistance mécanique ne suffit donc pas pour comparer les propriétés de différents types de matériaux. L'introduction d'un critère de ténacité peut permettre de compléter l'analyse des propriétés (voir paragraphe 1.2.1.2). Nous reviendrons sur la question de la nature des défauts au chapitre 3. En particulier, la notion de défaut doit ici être mise en perspective de la très forte porosité.

Ces défauts proviennent généralement des différentes étapes du procédé de fabrication utilisé (Brunard et al., 2000 ; Li et al., 2000 ; Subero-Couroyer et al., 2003). Les variations de taille, de forme et d'orientation des défauts induisent une large distribution des valeurs de résistance mécanique des supports, et ce pour des échantillons nominalemt identiques, prélevés d'un même lot de supports, et testés dans les mêmes conditions. Il convient d'adopter une approche statistique pour analyser les résultats (voir paragraphe 1.2.1.3).

### 1.2.1.2 Facteur critique d'intensité des contraintes

La ténacité représente la capacité d'un matériau à résister à la propagation brutale d'une fissure. Dans le cas de matériaux céramiques, elle est généralement quantifiée par le facteur critique d'intensité des contraintes  $K_{IC}$ . Le facteur d'intensité des contraintes  $K$  décrit l'amplitude des contraintes et des déformations près d'une fissure. Il est donc représentatif de la sévérité du chargement en pointe de fissure. En mécanique élastique linéaire de la rupture, en mode I (le plus dangereux), dans le repère polaire ayant pour origine le fond de fissure et orienté selon le plan de fissure, le tenseur des contraintes en un point situé aux coordonnées  $(r, \theta)$  s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad \text{Eq. 1.3}$$

où  $f_{ij}$  est une fonction trigonométrique de l'angle polaire  $\theta$ . Le facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  peut s'exprimer en fonction de la profondeur de fissure  $a$  et de la contrainte macroscopique  $\sigma_\infty$  tel que :

$$K_I = Y \sigma_\infty \sqrt{a} \quad \text{Eq. 1.4}$$

avec  $Y$  un facteur géométrique dépendant de la géométrie de l'échantillon testé (fonction de  $a$ ). L'évolution de la contrainte normale  $\sigma_{yy}$  est représentée sur la Figure 1.8. La rupture est favorable à une distance  $r_c$  du front de fissure, où la valeur de  $\sigma_{yy}$  est maximale et vaut  $\hat{\sigma}$ . Le facteur critique d'intensité des contraintes  $K_{IC}$  est obtenu pour  $\sigma_\infty = \sigma_R$ , avec  $\sigma_R$  la contrainte à rupture de l'échantillon. Typiquement,  $K_{IC}$  varie entre 0,5 et 15 MPaVm pour les céramiques et est 50 à 100 fois plus élevé pour les métaux (Rouxel, 2007).

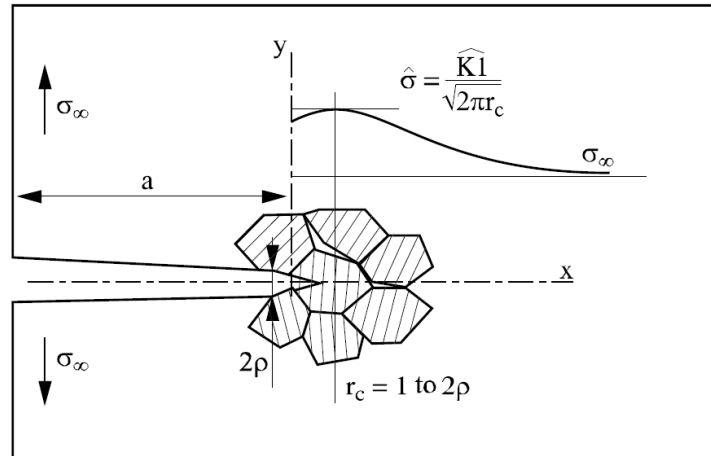


Figure 1.8 : Evolution de la contrainte normale  $\sigma_{yy}$  au voisinage de la fissure (Rouxel, 2007).

En déformations planes, le facteur d'intensité des contraintes est lié au taux de restitution d'énergie  $G$  introduit par Griffith (1921) pour une avancée unitaire de fissure par la relation :

$$G = \frac{1 - \nu^2}{E} K_I^2 \quad \text{Eq. 1.5}$$

avec  $E$  le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau. La valeur critique du facteur d'intensité des contraintes  $K_{Ic}$ , obtenue pour  $G = G_{Ic}$ , définit la ténacité.

### 1.2.1.3 Approche statistique : loi de Weibull

Plusieurs études ont été réalisées afin de comparer l'applicabilité des lois statistiques normale, log-normale et de Weibull à la caractérisation de la résistance des supports de catalyseurs et autres matériaux fragiles (Wu et al., 2006 ; Lu et al., 2002 ; Gorjan et Ambrožič, 2012). Pour de petits lots de l'ordre d'une trentaine d'échantillons, il a été conclu que la distribution de Weibull était la plus universelle pour caractériser la résistance des matériaux, bien qu'elle ne soit pas toujours la plus appropriée. Une étude réalisée par Gorjan et Ambrožič (2012) sur un plus grand nombre d'échantillons (5100) a confirmé que la distribution de Weibull était bien la plus adaptée pour caractériser la résistance des céramiques. De plus, la statistique de Weibull est très facile à utiliser et a été appliquée avec succès pour caractériser la résistance mécanique des supports de catalyseurs (Subero-Couroyer et al., 2003 ; Li et al., 1996, 1999, 2000, 2004 ; Wu et al., 2001, 2007). C'est pourquoi elle a été retenue pour la suite de l'étude.

La loi de Weibull est fondée sur la théorie du maillon le plus faible : l'échantillon entier casse si l'élément de volume le plus faible rompt. En d'autres termes, le défaut le plus critique contrôle la résistance de l'échantillon. D'après la statistique de Weibull, la probabilité de rupture  $P$  d'un échantillon pour une contrainte  $\sigma$  donnée peut s'exprimer par (ASTM C1239 ; Weibull, 1951 ; Lu et al., 2004) :

$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[ - \frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. 1.6}$$

avec  $V$  le volume de l'échantillon,  $V_0$  un volume élémentaire,  $\sigma_0$  la résistance caractéristique du volume élémentaire,  $\sigma_s$  la contrainte seuil en dessous de laquelle aucune rupture ne peut avoir lieu, et  $m$  le module de Weibull. Ce dernier est une mesure de la dispersion des valeurs de résistance : plus  $m$  est faible et plus la dispersion des données est grande.

Pour un souci de simplicité, mais aussi pour plus de sécurité,  $\sigma_s$  est prise égale à 0 dans la plupart des applications, réduisant Eq. 1.6 en une fonction à deux paramètres :

$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[ -\frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. 1.7}$$

De plus, il a été montré que la distribution à deux paramètres semblait mieux caractériser le comportement des matériaux céramiques que celle à trois paramètres (Lu et al., 2002). Pour un état de contrainte hétérogène, l'Eq. 1.7 peut s'écrire (Lemaitre et al., 2008) :

$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[ -\frac{V_{eff}}{V_0} \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. 1.8}$$

avec  $\sigma_{max}$  la contrainte de traction maximale dans l'échantillon et  $V_{eff}$  un volume effectif donné par :

$$V_{eff} = \int_V \left( \frac{\langle \sigma \rangle}{\sigma_{max}} \right)^m dV \quad \text{Eq. 1.9}$$

$\langle \sigma \rangle$  est la contrainte principale maximale sur l'élément de volume  $dV$ . Elle est positive en traction et nulle en compression.  $V_{eff}$  est donc un volume pondéré du ratio des contraintes de traction sur la contrainte maximale, élevé à la puissance  $m$ . Cette loi introduit une notion d'effet de taille : pour un même niveau de contrainte, plus le volume sollicité est grand, plus la probabilité de rupture est forte. De la même manière, si deux échantillons de tailles différentes, notés 1 et 2, ont la même probabilité de rupture, l'Eq. 1.8 indique que :

$$V_{eff,1} \sigma_{max,1}^m = V_{eff,2} \sigma_{max,2}^m \quad \text{Eq. 1.10}$$

L'échantillon le plus grand a donc une résistance plus faible (Lawn, 1993 ; Wachtman, 1996 ; Bazant, 1998 ; Lu et al., 2004).

Les résultats de l'essai EGG ont été analysés à l'aide de la loi de Weibull pour différentes formes de supports de catalyseurs industriels dont les propriétés physiques sont décrites dans le Tableau 1.2 (Li et al., 2000). La Figure 1.9 et le Tableau 1.3 présentent les résultats obtenus. L'ajustement du modèle de Weibull et le coefficient de corrélation  $R^2$  suggèrent que l'essai EGG est adapté pour la mesure de la résistance des sphères et des tablettes (échantillons cylindriques très courts) mais pas des extrudés (cylindriques ou trilobés) du fait de leurs irrégularités géométriques. En effet, la présence de courbures et de déformations, générées lors du procédé de fabrication par extrusion, ne permet pas la reproductibilité des états de contraintes. Ceci induit une large dispersion des valeurs, ainsi que l'apparition de différents modes de rupture. L'interprétation des résultats devient alors beaucoup plus complexe.

Le test de flexion trois points est présenté dans le paragraphe suivant comme méthode alternative pour mesurer la résistance de supports extrudés. Par ailleurs, des essais complémentaires sont proposés pour obtenir des propriétés mécaniques supplémentaires, telles que le module d'Young et le facteur critique d'intensité des contraintes.

Echantillons	Forme	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Densité moyenne (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sphères	4,5 – 6,5	/	1,38
Catalyseurs HTWGS	Tablettes	8,2 – 8,7	4,3 – 5,6	1,92
Catalyseurs de synthèse T304-1	Extrudés cylindriques	3,8 – 4,2	5 – 25	/
Catalyseurs d'hydrogénation CR-3	Extrudés trilobés	3,0	4 – 20	/

**Tableau 1.2 : Propriétés physiques des différents catalyseurs industriels étudiés par Li et al. (2000).**

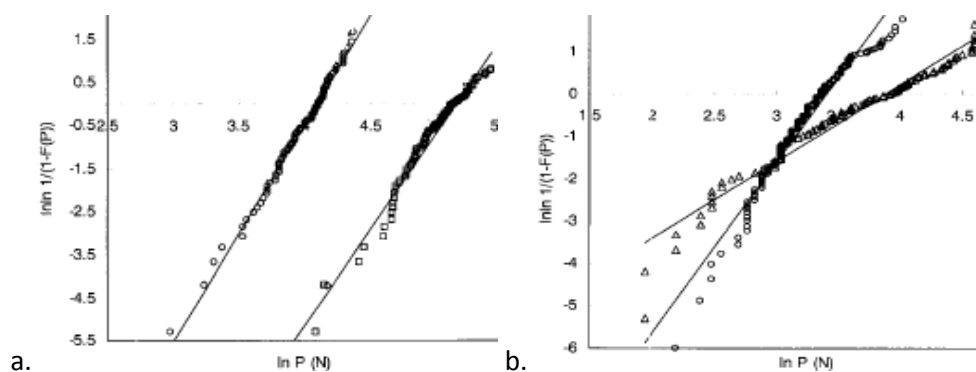


Figure 1.9 : Statistique de Weibull appliquée aux supports de catalyseurs sphériques (a. o) et comprimés cylindriques (a. □), ainsi qu’aux extrudés cylindriques (b. o) et trilobés (b. ▲), testés en écrasement (Li et al., 2000).

Echantillons	Force à rupture (N)		m	R <sup>2</sup>
	Moyenne	Ecart-type		
Sphères	44,2	12	4,3	0,98
Tablettes	161,8	49,8	4,5	0,97
Extrudés cylindriques	27,3	8,5	4,0	0,96
Extrudés trilobés	43,2	26,5	1,8	0,96

Tableau 1.3 : Résultats des tests d’écrasement réalisés sur différents catalyseurs industriels sur les particules sphériques, les tablettes et les extrudés cylindriques et trilobés (Li et al., 2000).

#### 1.2.1.4 Caractérisation mécanique par flexion trois points

##### Mesure de la résistance en traction

L’essai de flexion trois points est largement utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques de matériaux fragiles. Pour un barreau cylindrique, la contrainte maximale de traction est située au point opposé à celui où est appliquée la charge centrale et peut être calculée à partir de l’Eq. 1.11 (Figure 1.10):

$$\sigma_{max} = \frac{8FL}{\pi d^3} \quad \text{Eq. 1.11}$$

avec  $F$  la charge à la rupture,  $\sigma_{max}$  la contrainte de traction maximale,  $L$  la longueur entre appuis inférieurs, et  $d$  le diamètre du barreau. En particulier, Li et al. (2000) ont mesuré la résistance d’extrudés en flexion trois points. Ils ont montré que ce test est potentiellement plus adapté que l’essai EGG pour mesurer la résistance mécanique de supports extrudés cylindriques ou trilobés. Lors de ce test, la distorsion géométrique des extrudés a une influence limitée sur les résultats car une rupture fragile est toujours favorisée sous le point d’appui central.

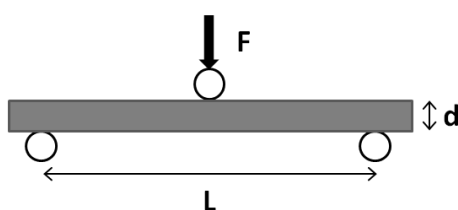
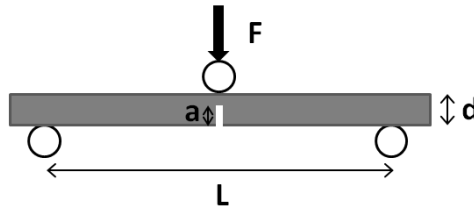


Figure 1.10 : Essai de flexion trois points sur un barreau cylindrique de diamètre  $d$ .

### Mesure du facteur critique d'intensité des contraintes

Le facteur critique d'intensité des contraintes  $K_{IC}$  d'un matériau peut être déterminé à partir d'un essai de flexion trois points réalisé sur une éprouvette préalablement entaillée. La profondeur de fissure est connue et est notée  $a$  (Figure 1.11).



**Figure 1.11: Essai de flexion trois points sur un barreau cylindrique de diamètre  $d$ , préalablement entaillé jusqu'à une profondeur  $a$ .**

Différentes méthodes existent pour déterminer le facteur d'intensité des contraintes  $K_I$ , puis en déduire  $K_{IC}$ . Des solutions analytiques sont disponibles dans le cas d'éprouvettes parallélépipédiques (Lemaitre et al. 2008, Bui H.D. 1978). Des méthodes numériques plus approfondies ont aussi été développées (Raju et Newman, 1986; Carpinteri, 1992). Dans le cas du barreau cylindrique, Shin et Cai (2004) ont utilisé la méthode des Éléments Finis pour évaluer le facteur d'intensité des contraintes le long du front de fissure pour une large gamme de formes de fissure (front droit et front elliptique), et pour des chargements de traction et de flexion pure.

## 1.2.2 Transition fragile / quasi-plastique du comportement des céramiques à microstructure hétérogène en compression

Tout comme en traction, certaines céramiques à microstructure hétérogène présentent un comportement fragile lors d'un essai de compression uniaxiale. Cependant, l'ajout d'un confinement aux sollicitations de compression peut induire une transition fragile / quasi-plastique de leur comportement. La quasi-plasticité traduit en fait un endommagement de la microstructure par des mécanismes de fissuration locale et/ou de densification, en opposition aux mécanismes classiques de plasticité. Deux types d'essais permettent d'observer cette transition et d'expliquer les mécanismes d'endommagement : l'indentation instrumentée sphérique et les essais triaxiaux. Ces derniers sont généralement utilisés pour caractériser les matériaux granulaires (sols, roches et bétons).

### 1.2.2.1 Transition fragile / quasi-plastique en indentation instrumentée sphérique

L'indentation instrumentée est une technique puissante permettant de mesurer avec une grande précision les propriétés mécaniques d'un matériau, de l'échelle submicronique à l'échelle macroscopique (Oliver et Pharr, 1992). Cette méthode est fondée sur l'analyse de la courbe force-déplacement enregistrée lors de la pénétration d'un indenteur à la surface d'un matériau sous l'effet d'une force appliquée.

La réponse du matériau au chargement dépend de la géométrie d'indenteur utilisée. Les indenteurs peuvent être pointus (Vickers, Berkovich, conique), plats ou sphériques. Contrairement aux indenteurs pointus qui induisent une réponse élasto-plastique dès le début de l'indentation, les indenteurs sphériques présentent l'avantage d'un contact élastique durant la phase initiale du chargement. Ils peuvent donc être utilisés pour observer le comportement élastique ainsi que la



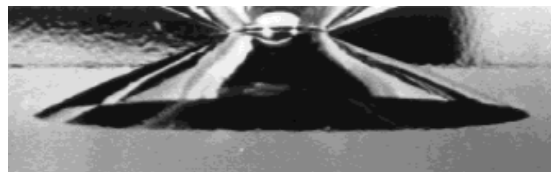
transition élasto-plastique du matériau. De plus, l'indentation sphérique permet de tester un plus grand volume de matériau en début de contact, réduisant ainsi la sensibilité de la réponse aux hétérogénéités dans le matériau. C'est pourquoi l'indentation sphérique est couramment utilisée pour étudier la plasticité et les mécanismes d'endommagement de matériaux céramiques fragiles denses et poreux (plus hétérogènes).

*Mécanismes d'endommagement des céramiques hétérogènes sous indentation*

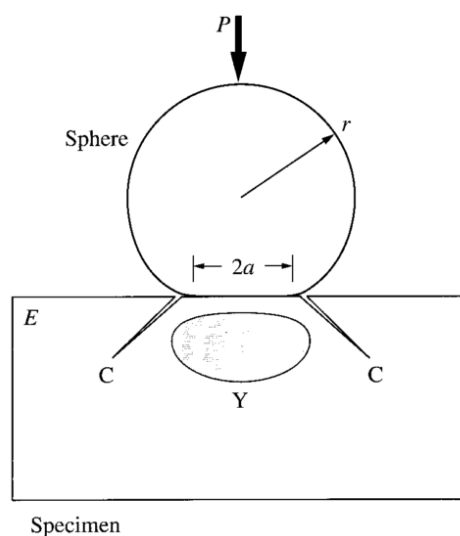
Deux comportements principaux ont été identifiés dans les céramiques soumises au contact de Hertz (Guiberteau et al., 1993, 1994 ; Cai et al., 1994 ; Lawn et al., 1994 ; Padure et Lawn, 1995 ; Xu et al., 1995 ; Fisher-Cripps et Lawn, 1996 ; Lee et al., 1997) :

- un comportement fragile apparaissant dans les matériaux relativement durs et homogènes tels que les verres, les monocristaux et les céramiques à microstructure fine ;
- un comportement quasi-plastique apparaissant dans les céramiques denses et poreuses à microstructure hétérogène.

Le mode fragile se traduit par l'apparition de fissures coniques appelées cône de Hertz. La Figure 1.12 montre un cône de Hertz formé dans un verre. La fracture de Hertz débute par l'apparition de fissures circulaires en surface autour du cercle de contact, où les contraintes de traction sont maximales (Figure 1.13 et Figure 1.14.a). Puis, à partir d'une charge critique, ces fissures se propagent sous la surface dans la direction perpendiculaire aux contraintes de traction maximales sous la forme d'un cône tronqué (Figure 1.13 et Figure 1.14.b) (Lawn, 1998).

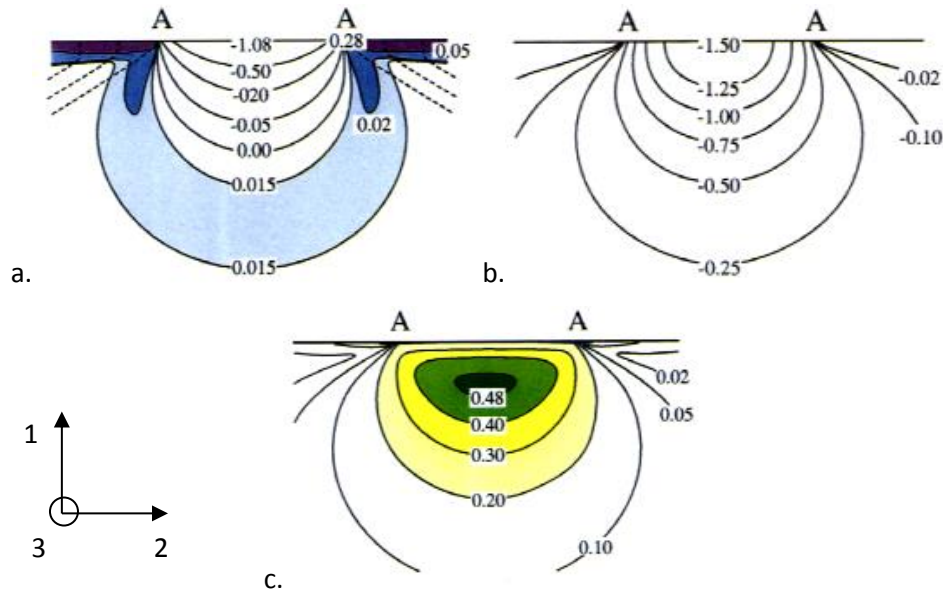


**Figure 1.12 : Cône de Hertz formé dans un verre sodocalcique suite à une indentation avec un poinçon cylindrique de 50 mm de diamètre jusqu'à une force maximale de 40 kN (Lawn, 1998).**



**Figure 1.13 : Représentation schématique des modes d'endommagement en compétition dans une céramique en contact avec un indenteur sphérique : le mode fragile avec une fissure conique (C) ; le mode quasi-plastique avec une zone plastique sous le contact (Y), (Lawn, 1998).**

Le mode quasi-plastique consiste en la formation d'une zone plastique sous la surface de contact, où les contraintes de cisaillement et de compression sont maximales (Figure 1.13, Figure 1.14.b et Figure 1.14.c). Macroscopiquement, cette zone plastique ressemble à celle apparaissant dans les métaux (Tabor, 1951). Microscopiquement, l'endommagement consiste en un réseau de fissures fermées de mode II, caractérisées par un glissement interne frottant au niveau des interfaces faibles de la microstructure. Elles sont appelées « failles de cisaillement ». À plus fortes charges, des microfissures secondaires s'initient aux extrémités des failles confinées (Lawn et al., 1994).

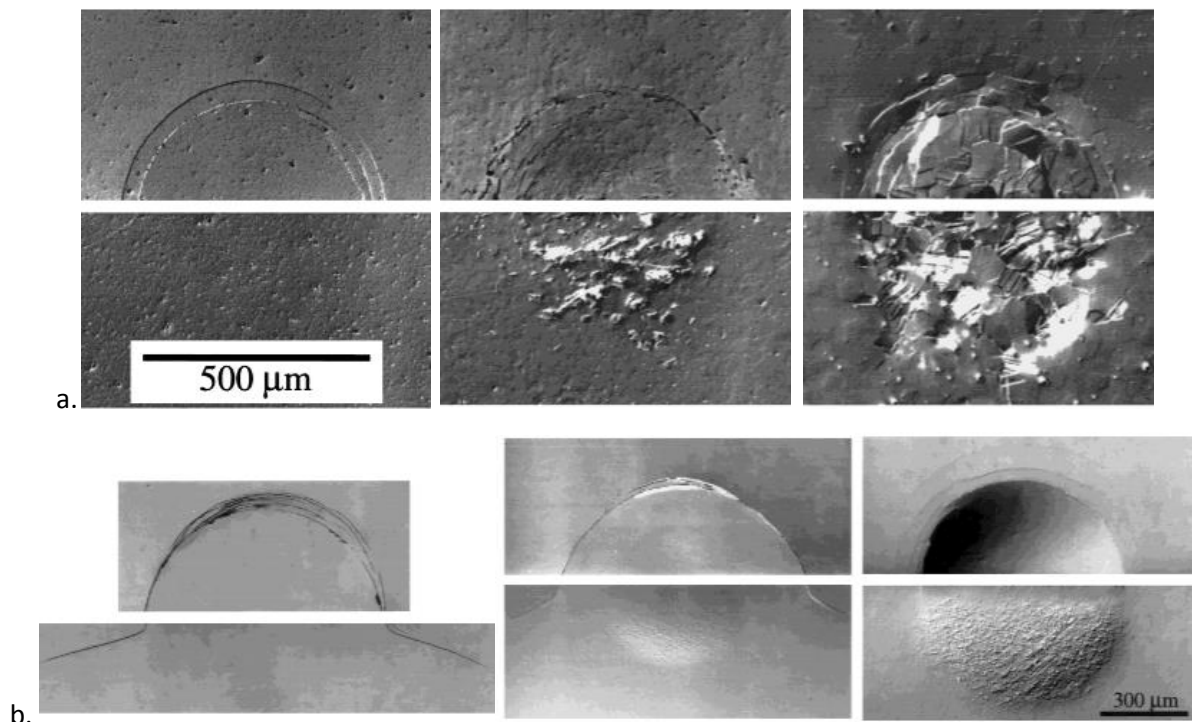


**Figure 1.14 : Champ de contraintes Hertzien : contraintes normales principales  $\sigma_1$  (a), contraintes normales principales  $\sigma_3$  (b), contraintes principales de cisaillement  $\tau_{13} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2$  (c). Les courbes en pointillés sur (a) sont les trajectoires iso-contours des contraintes  $\sigma_3$ . Les contraintes sont exprimées en unités de pression de contact moyenne  $p_m$  et ont été calculées pour un coefficient de Poisson de 0,22. AA est le diamètre de contact  $2a$  (Lawn, 1998).**

### Rôle de la microstructure

#### Cas des céramiques hétérogènes denses

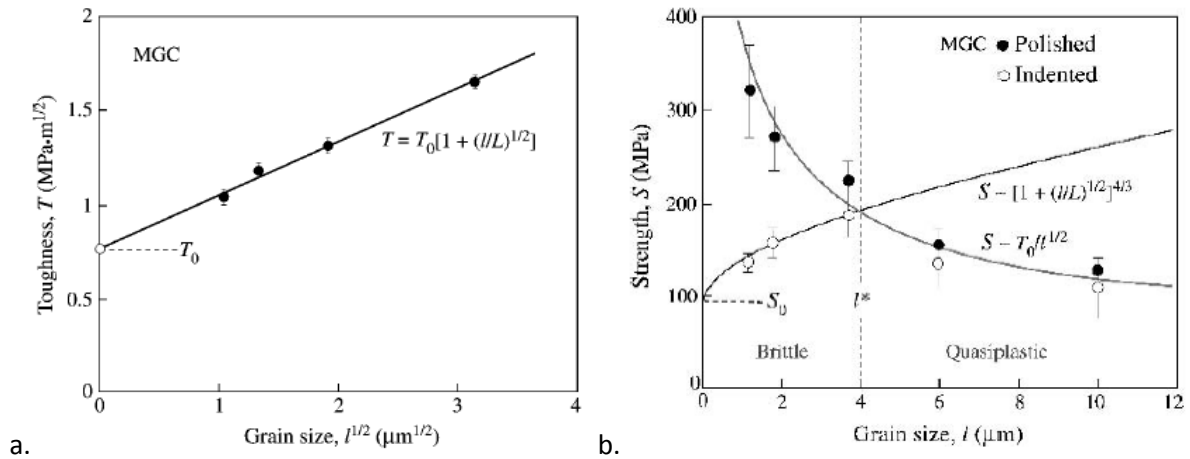
La microstructure joue un rôle critique dans la compétition entre rupture fragile et déformation plastique. La Figure 1.15 présente l'évolution de l'endommagement apparu sous les mêmes conditions d'indentation dans une alumine dense et dans du nitrure de silicium, en fonction de la taille de grain (Guiberteau et al., 1994 ; Lee et al., 1997). La technique utilisée pour pouvoir observer la surface sous le contact est appelée « Bonded-interface technique ». Elle consiste à pré-sectionner les échantillons en deux demi-blocs, qui sont maintenus ensemble mécaniquement pendant l'indentation, puis à indenter symétriquement les surfaces polies en contact. On observe une transition fragile / ductile progressive de l'endommagement avec l'augmentation de la taille de grain. L'endommagement passe d'un cône de Hertz bien défini à une zone diffuse sous la surface, constituée de microfissures fermées de cisaillement. Les fissures circulaires en surface se forment dans tous les cas, mais leur croissance est de plus en plus bloquée dans les microstructures plus grossières, avec une profondeur maximale sous la surface de l'ordre de la taille d'un grain. Les zones quasi-plastiques restent très confinées sous le contact.



**Figure 1.15 : Endommagement de Hertz dans une alumine pure dense (a) et dans un nitrure de silicium (b), après indentation avec une sphère en carbure de tungstène de 3,18 mm et 1,98 mm de rayon respectivement. La force maximale est de 2000 N pour l'alumine et 4000 N pour le nitrure de silicium. De gauche à droite, la taille de grain de l'alumine est de 3, 15 et 48 μm (a). Pour le nitrure de silicium, la microstructure est fine sur l'image de gauche, intermédiaire sur l'image centrale, et grossière sur l'image de droite (b). Les demi-surfaces (haut) et les vues en profondeur (bas) ont été observées au microscope optique en interférences de Nomarski (Guiberteau et al., 1994 ; Lee et al., 1997).**

En terme de ténacité, l'augmentation de la taille de grain favorise un glissement frottant entre les interfaces faibles (joints de grain, interfaces particule/matrice) et introduit des microfissures plus grandes au niveau de ces interfaces (Lawn, 2003). Ceci permet de rendre le matériau plus résistant à la croissance de fissures uniques bien définies, c'est-à-dire d'augmenter sa ténacité (Figure 1.16.a). En termes de résistance, le comportement du matériau n'est pas le même selon l'échelle étudiée. Macroscopiquement, la résistance des céramiques diminue généralement avec l'augmentation de la taille de grain, selon la loi Hall-Petch (Petch, 1968). Microscopiquement, la résistance atteint une valeur maximale pour une taille de grain intermédiaire  $l^*$ , marquant la transition fragile/ductile (Figure 1.16.b).

Le domaine quasi-plastique ( $l > l^*$  sur la Figure 1.16.b) est à privilégier pour les céramiques de structure, pour lesquelles une très haute ténacité est requise pour supporter les macro-fissures. Ce domaine est caractérisé par le rôle important des processus dissipatifs qui permettent une certaine tolérance à l'endommagement. Cependant, dans ce domaine les céramiques sont également plus sensibles à l'endommagement en fatigue par coalescence des microfissures et à la perte de résistance en fond de fissure. En revanche, le domaine fragile ( $l < l^*$  sur la Figure 1.16.b) est plus pertinent pour les céramiques techniques (polycristaux à microstructure fine et nanocomposites), dont le but est de réduire au maximum la quantité de gros défauts (prévention de fissures) pour maintenir des niveaux de résistance élevés. Elles sont caractérisées par des résistances atteignables élevées mais une faible tolérance à l'endommagement (Lawn, 2003 ; Ritchie, 2011).

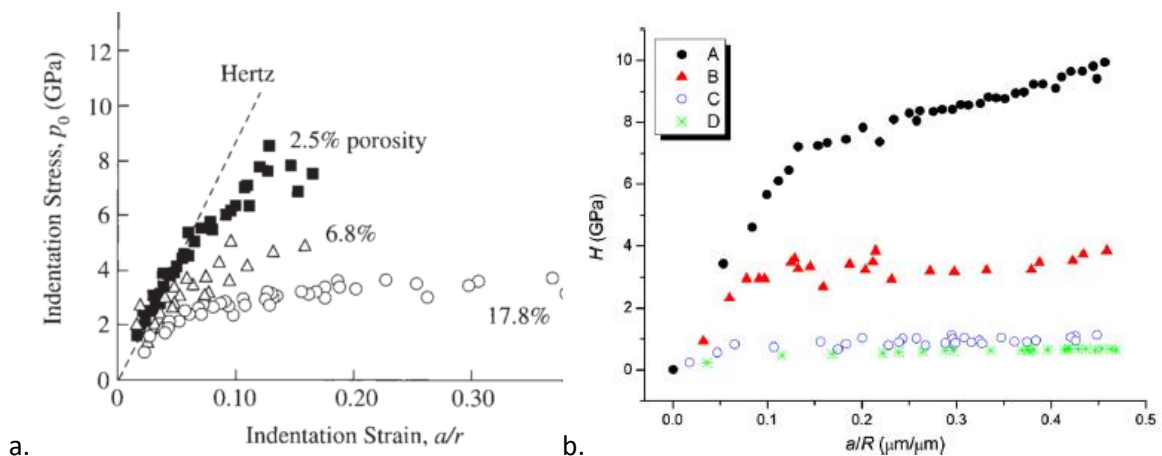


**Figure 1.16: Evolution de la ténacité (a) et de la résistance (b) de vitro-céramiques micacées en fonction de la taille de grain. En (a), la ténacité est mesurée en flexion 4 points sur barreaux entaillés,  $T_0$  est la ténacité du verre de base contenu dans les vitro-céramiques. En (b), la résistance est obtenue en flexion 4 points sur des échantillons polis et des échantillons polis puis pré-endommagés par indentation sphérique, (Pettersson et al., 1998 ; Quinn et al., 2003).**

### Cas des céramiques poreuses

L'endommagement quasi-plastique au contact avec un indenteur sphérique a été étudié dans le cas de céramiques poreuses. En particulier, des taux de porosité pouvant atteindre 60% sont étudiés dans les travaux de Latella et al., 1997 ; She et al., 2003 ; He et al., 2008 ; Clement et al., 2013. De manière analogue à l'influence de la taille de grain pour les céramiques denses, l'augmentation du taux de porosité induit une transition d'un caractère essentiellement fragile à un caractère quasi-plastique de l'endommagement.

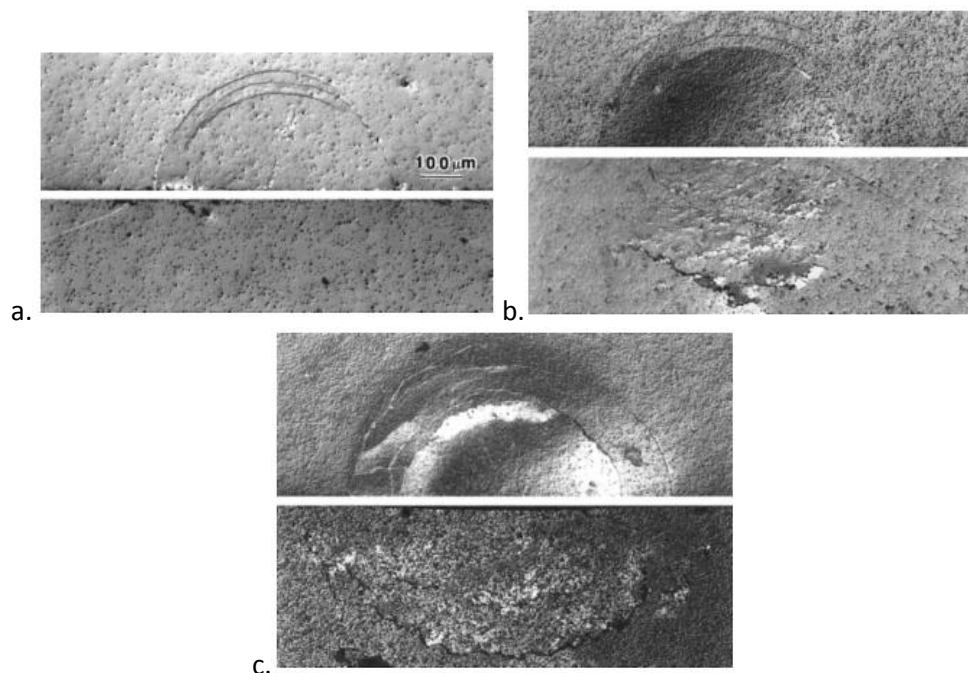
Comme présenté sur les courbes contrainte-déformation d'indentation de la Figure 1.17, cette transition se traduit par l'apparition d'une non-linéarité à la pression moyenne de contact  $p_0$ . L'augmentation du volume poreux induit une diminution de la pression  $p_0$ , à partir de laquelle la non-linéarité des courbes devient plus prononcée.



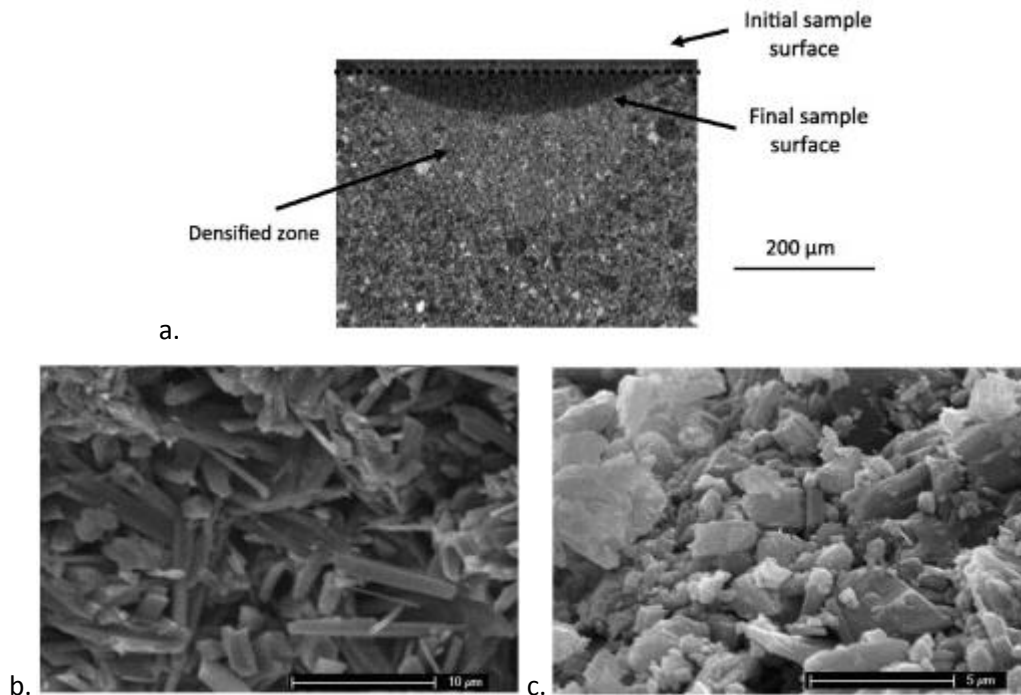
**Figure 1.17 : Courbes contrainte-déformation d'indentation obtenues pour : des alumines frittées en phase liquide avec un taux de porosité de 2,5 %, 6,8 % et 17,8 % (a) ; des hydroxyapatites avec un taux de porosité de 1,6 %, 15,8 %, 33,8 %, 53,5 % (b) avec différents taux de porosité. La droite en pointillés en (a) représente la réponse élastique de Hertz pour l'alumine de 2,5 % de porosité (Latella et al., 1997 ; He et al., 2008).**

Cette transition est aussi apparente sur les observations de l'endommagement (Figure 1.18). Le diamètre des empreintes et le degré d'endommagement sous la surface deviennent plus prononcés, indiquant un degré de quasi-plasticité croissant avec le taux de porosité. Dans le matériau à faible porosité, l'endommagement prend la forme classique du cône de Hertz, avec une fissure circulaire en surface et aucune empreinte résiduelle visible (Figure 1.18.a). Dans le matériau avec un taux de porosité intermédiaire, une empreinte résiduelle et un endommagement sous la surface accompagnent le cône de Hertz (Figure 1.18.b). Dans le matériau à plus haute porosité (Figure 1.18.c), l'empreinte résiduelle est beaucoup plus prononcée et le cône de Hertz est réduit à des fissures circulaires en surface. Le contrôle de la porosité lors du procédé de fabrication des céramiques poreuses peut donc permettre de contrôler leur niveau de tolérance à l'endommagement et leur capacité à absorber l'énergie lors d'impacts (Latella et al., 1997).

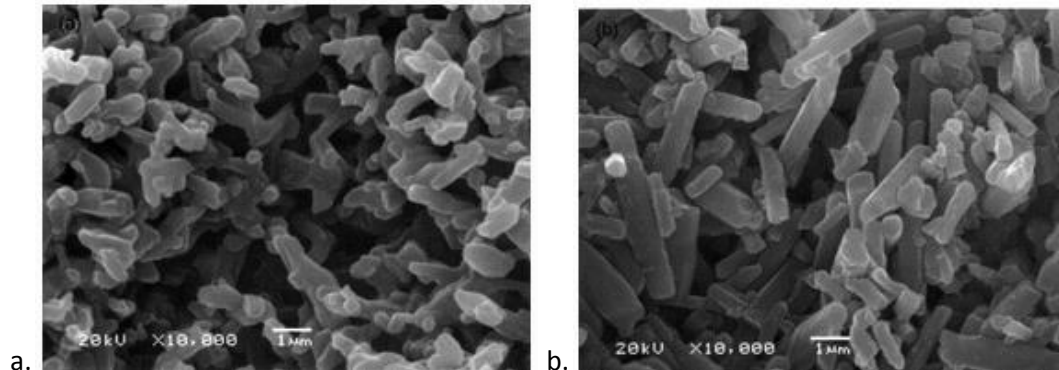
A la différence des céramiques denses où l'endommagement peut être modélisé par des failles de cisaillement apparaissant aux interfaces glissant avec frottement, l'endommagement dans les céramiques poreuses est caractérisé par l'apparition d'un phénomène de densification de la microstructure sous le contact (Latella et al., 1997 ; She et al., 2003 ; He et al., 2008 ; Clément et al., 2013). La zone densifiée prend une forme hémisphérique et sa taille croît avec l'augmentation de la charge (Figure 1.19.a). L'endommagement peut se traduire par l'effondrement des pores suite à la détérioration de la matrice solide (fissuration intra-granulaire ou rupture des ponts de frittage selon le type de matériau) ou par coalescence des fissures inter-pore (Figure 1.19.b, 1.19.c, et Figure 1.20). Ce phénomène de densification a également été observée lors de l'indentation sphérique de roches poreuses (Suárez-Rivera et al., 1990 ; Leite et Ferland, 2001).



**Figure 1.18 : Observations au microscope optique de l'endommagement de Hertz dans des alumines frittées en phase liquide avec 2,5 % (a), 6,8 % (b) et 17,8 % (c) de porosité, après indentation avec une sphère en carbure de tungstène de 3,18 mm de rayon jusqu'à une charge de 1500 N. Demi-surfaces (haut) et vues de côté (bas) observées en interférences Nomarski (Latella et al., 1997).**



**Figure 1.19 : Etude du phénomène de densification apparu dans un plâtre à 32 % en volume de porosité après indentation avec une sphère en carbure de tungstène de 1,5 mm de rayon jusqu'à 20 N : observation en tomographie à rayons X de la zone sous le contact avec la zone densifiée plus claire (a) ; observations au MEB des cristaux de gypse dans la zone non endommagée (b) et dans la zone densifiée (c), (Clément et al., 2013).**



**Figure 1.20 : Observation au MEB d'une région non endommagée (a) et d'une région endommagée sous le contact (b) d'un nitrure de silicium poreux indenté avec une sphère en carbure de tungstène de 1,67 mm de rayon jusqu'à 2000 N (She et al., 2003).**

### 1.2.2.2 Transition fragile / quasi-plastique en compression confinée (essai triaxial)

La transition fragile / quasi-plastique du comportement des matériaux granulaires a été largement étudiée en compression confinée à l'aide d'essais triaxiaux. Par rapport à un essai de compression simple, l'essai triaxial permet en plus d'appliquer un taux de triaxialité à l'éprouvette. La triaxialité des contraintes correspond au rapport entre la contrainte isostatique et la contrainte équivalente de Von Mises.



Pour plus de simplicité de l'équipement et plus de facilité de mise en œuvre de l'essai, le test triaxial est généralement réalisé sur des éprouvettes cylindriques. Celles-ci sont recouvertes d'une membrane étanche et le tout est introduit à l'intérieur d'une cellule, dans laquelle les échantillons peuvent être soumis à la pression d'un fluide. La contrainte axiale est ensuite augmentée, de manière à caractériser la contrainte de compression maximale. Les autres contraintes restent égales à la pression de la cellule, comme indiqué sur la Figure 1.21 (Vermeer et De Borst, 1984).

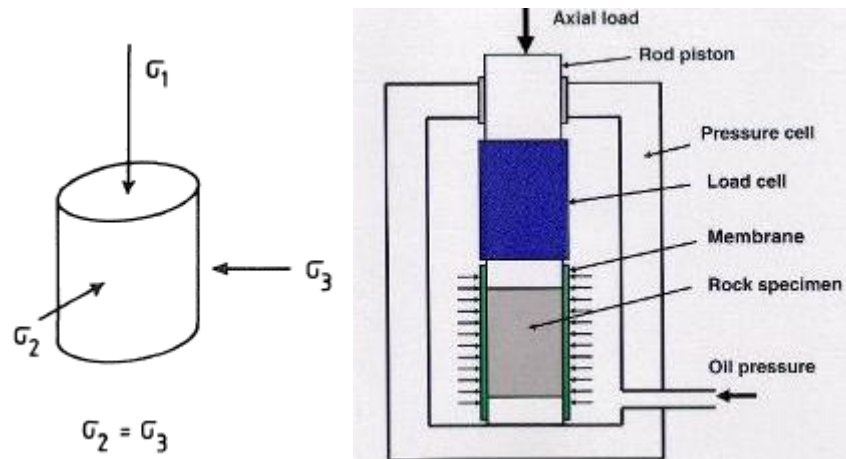


Figure 1.21 : Eprouvette cylindrique soumise aux contraintes d'un essai triaxial.  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  sont les contraintes principales avec  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$  et  $\sigma_2 = \sigma_3$ , (Vermeer et De Borst, 1984).

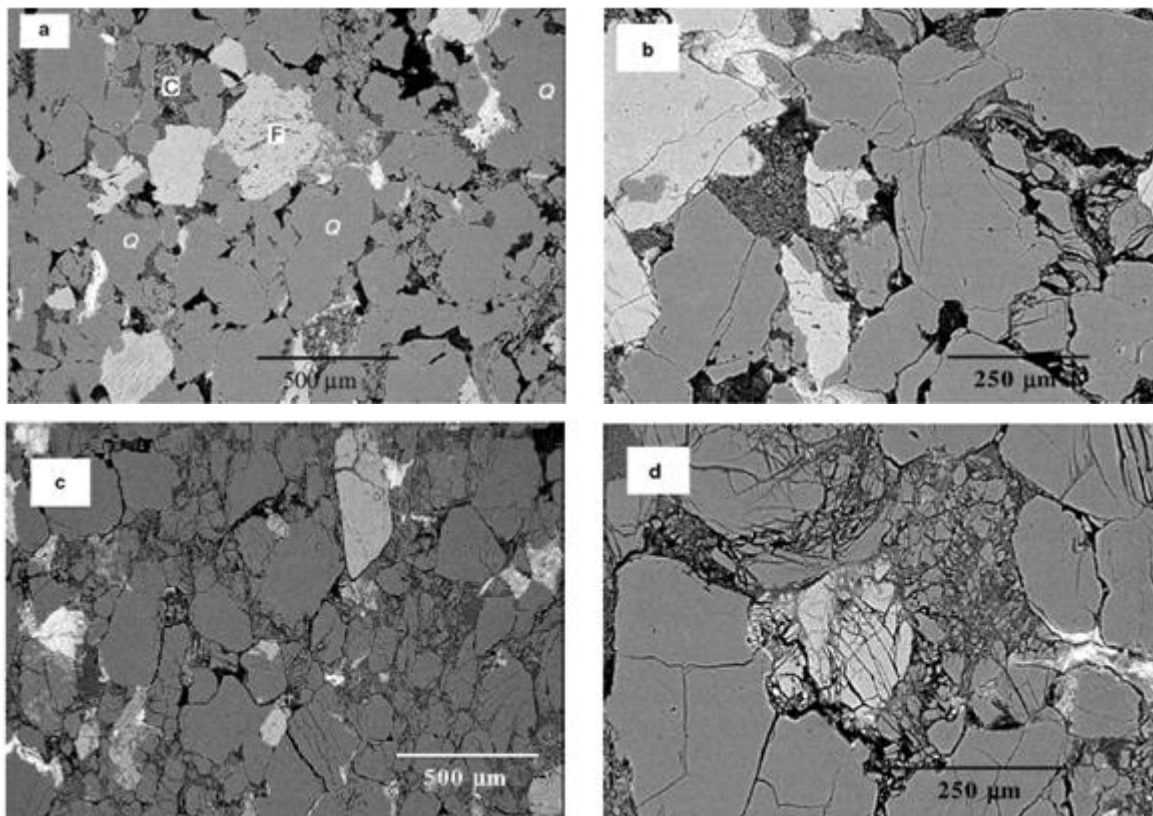


Figure 1.22 : Observations MEB d'échantillons de grès de Darley Dale intact (a), ayant juste atteint la surface de charge (b) et fortement endommagé à faible (c) et fort grandissement (d). Sur (d) un développement important d'écrasement de grain et d'effondrement de pore est observé. La direction de  $\sigma_1$  est verticale dans ces micrographies (Wu et al., 1999).

Comme pour les céramiques hétérogènes en indentation sphérique, certains matériaux granulaires présentent une transition fragile / ductile lors d'un essai triaxial. Cette transition est contrôlée par le taux de confinement appliqué aux échantillons. Des études réalisées sur les grès poreux (Wong et al., 1992, 1997 ; Baud et al., 1999 ; Wu et al., 2000) ont montré que les matériaux passent d'une rupture fragile par fissuration localisée à faible confinement, à un comportement ductile endommageable par microfissuration délocalisée avec l'apparition d'un phénomène de compaction. Les mécanismes responsables de cet endommagement ont été observés par Menéndez et al. (1996) et Wu et al. (1999). Il s'agit d'un mécanisme de microfissuration délocalisée accompagnée de glissements frottant et d'effondrement des pores (causant la densification du matériau). Sur la Figure 1.22, on peut observer les phénomènes d'endommagement dans un grès, caractérisés majoritairement par des fissurations intra-granulaires, accompagnées d'une réduction de porosité. Ce comportement est aussi observé sur les bétons (Burlion et al., 2001; Dupray, 2008 ; Forquin et al., 2008).

### 1.2.2.3 Critères de plasticité

Les critères de plasticité des matériaux granulaires font souvent intervenir la pression hydrostatique. Ceux-ci expriment le fait qu'une contrainte hydrostatique de compression rend plus difficile la déformation plastique, introduisant une dissymétrie du comportement en traction et en compression. Les deux critères les plus utilisés sont le critère de Mohr-Coulomb et le critère de Drücker-Prager. Pour des matériaux granulaires, ces modèles sont souvent utilisés comme critère de rupture, dans le sens où le matériau peut présenter un écoulement infini après avoir atteint la surface de charge. C'est en fait une plasticité parfaite.

#### *Rappels de mécanique des solides*

Dans l'espace des contraintes, le domaine élastique (caractérisé par la loi de Hooke) est séparé du domaine plastique par la surface de charge définie par une fonction scalaire  $f$  du tenseur des contraintes  $\tilde{\sigma}$ . Si  $f(\tilde{\sigma}) < 0$ , l'état de contraintes est élastique ;  $f(\tilde{\sigma}) = 0$  définit le critère de plasticité. Dans le cas d'un matériau isotrope,  $f$  est une fonction symétrique des seules contraintes principales, ce qui revient à une fonction des invariants du tenseur des contraintes. Leur définition provient du polynôme caractéristique :

$$I_1 = tr(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad \text{Eq. 1.12}$$

$$I_2 = \frac{1}{2} tr(\tilde{\sigma}^2) = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3 \quad \text{Eq. 1.13}$$

$$I_3 = det(\tilde{\sigma}) = \sigma_1\sigma_2\sigma_3 \quad \text{Eq. 1.14}$$

avec  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  les contraintes principales telles que  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ . Le tenseur des contraintes peut être décomposé en une partie sphérique, correspondant à une pression hydrostatique  $p$ , et une partie déviatorique à pression moyenne nulle selon :

$$\tilde{\sigma} = \tilde{s} - p\tilde{I} \quad \text{Eq. 1.15}$$

$$\text{avec } p = -I_1/3 \quad \text{Eq. 1.16}$$

De même, on peut définir les invariants du déviateur des contraintes  $\tilde{s}$  tels que :

$$J_1 = tr(\tilde{s}) = 0 \quad \text{Eq. 1.17}$$

$$J_2 = \frac{1}{2} tr(\tilde{s}^2) = \frac{1}{6} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2] \quad \text{Eq. 1.18}$$



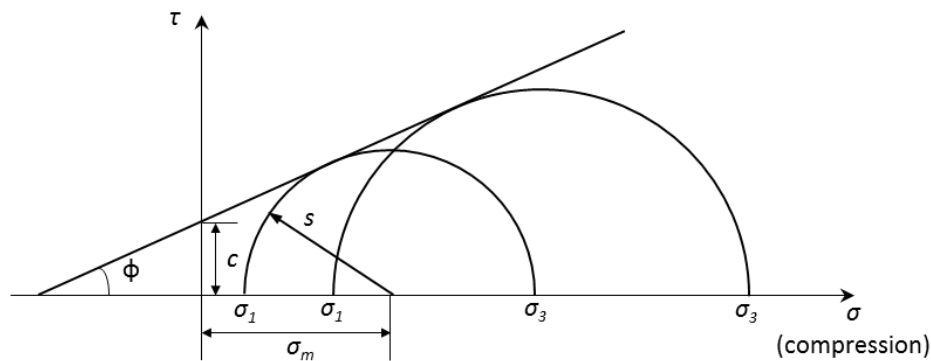
$$J_3 = \det(\tilde{s}) \quad \text{Eq. 1.19}$$

On définit également la contrainte déviatorique ou contrainte équivalente de Von Mises  $q$  selon :

$$q = \sqrt{3J_2} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{tr}(\tilde{s}^2)} = \sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]} \quad \text{Eq. 1.20}$$

#### Critère de Mohr-Coulomb

Le critère de Mohr-Coulomb suppose que la plasticité survient lorsque la contrainte de cisaillement dans un plan d'orientation donné atteint une valeur critique qui dépend linéairement de la contrainte normale au même plan. En d'autres termes, ceci traduit le fait que le cisaillement maximal que peut subir un matériau est d'autant plus grand que la contrainte normale de compression est élevée. Une notion de frottement est introduite ici (Cailletaud et Tijani, 2011).



**Figure 1.23 : Surface de charge du critère de Mohr-Coulomb. Ici, pour un soucis de représentation, l'axe des abscisses est positif pour les contraintes de compression. En réalité on a bien  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ .**

Le critère de Mohr-Coulomb se représente par une droite dans le plan de Mohr des états de contraintes, caractérisée par une cohésion et un angle de frottement. Le critère est atteint si un cercle de Mohr tangente la droite (Figure 1.23). Il est défini par la règle de frottement linéaire :

$$\tau = c - \sigma \tan \Phi \quad \text{Eq. 1.21}$$

avec  $\sigma$  négatif en compression ( $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ ). À partir des cercles de Mohr, on obtient :

$$\tau = s \cos \Phi \quad \text{Eq. 1.22}$$

$$\sigma = \sigma_m + s \sin \Phi \quad \text{Eq. 1.23}$$

Où  $s = (\sigma_1 - \sigma_3)/2$  est le cisaillement maximal,  $\sigma_m = (\sigma_1 + \sigma_3)/2$  est la contrainte moyenne,  $\sigma_1$  et  $\sigma_3$  sont les contraintes principales maximales et minimales respectivement. En substituant  $\tau$  et  $\sigma$  dans l'Eq. 1.21 et en multipliant par  $\cos \Phi$ , on peut exprimer la surface de charge selon :

$$f(\tilde{\sigma}) = s + \sigma_m \sin \Phi - c \cos \Phi = 0 \quad \text{Eq. 1.24}$$

La constante  $c$  est la cohésion du matériau. Elle correspond à la contrainte de cisaillement qui peut être supportée par le matériau sous contrainte moyenne nulle. L'angle  $\phi$  désigne le frottement interne du matériau. Le matériau est dit pulvérulent si sa cohésion est nulle. Si  $\phi$  est nul, on retrouve le critère de Tresca et le matériau est purement cohérent.

Comme présenté sur la Figure 1.24, le critère de Mohr-Coulomb prend la forme d'un hexagone irrégulier dans le plan déviateur (plan de normale (1,1,1) dans l'espace des contraintes principales).

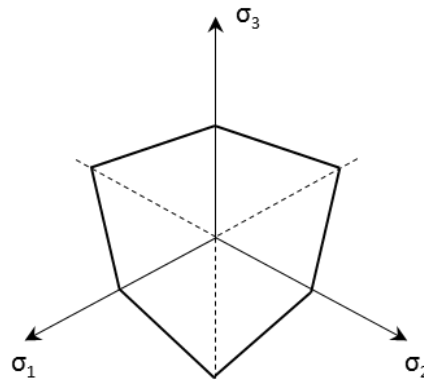


Figure 1.24 : Représentation du critère de Mohr-Coulomb dans le plan déviatorique.

Une fois la surface de charge atteinte, la déformation plastique suit une loi d'écoulement de la forme :

$$d\tilde{\epsilon}^p = d\lambda \frac{\partial g}{\partial \tilde{\sigma}} \quad \text{Eq. 1.25}$$

où  $d\lambda$  est un multiplicateur plastique scalaire (tel que  $d\lambda \geq 0$ ) et  $g(\tilde{\sigma})$  est le potentiel plastique.  $\frac{\partial g}{\partial \tilde{\sigma}}$  donne la direction de l'écoulement plastique en fonction du tenseur des contraintes.

Le potentiel plastique du critère de Mohr-Coulomb correspond généralement à une loi d'écoulement non associée ( $\psi \neq \phi$ ) et est décrit par :

$$g(\tilde{\sigma}) = \sigma_1 - \frac{1 + \sin \psi}{1 - \sin \psi} \sigma_3 \quad \text{Eq. 1.26}$$

avec  $\psi$  l'angle de dilatance. Celui-ci caractérise la variation de volume plastique associée à la distorsion du matériau sous l'effet d'un cisaillement. Pour les matériaux granulaires par exemple, la déformation plastique se traduit par un phénomène de microfissuration pour les bétons et les roches, et de glissement entre particules pour les sols. Le glissement le long des microfissures ou entre les particules est plus ou moins frottant, ce qui induit une augmentation du volume par dilatation lors du chargement (Figure 1.25).

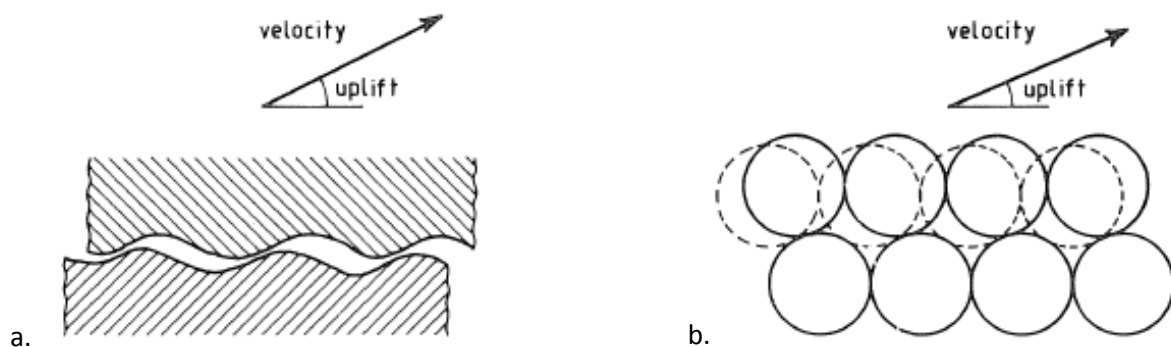
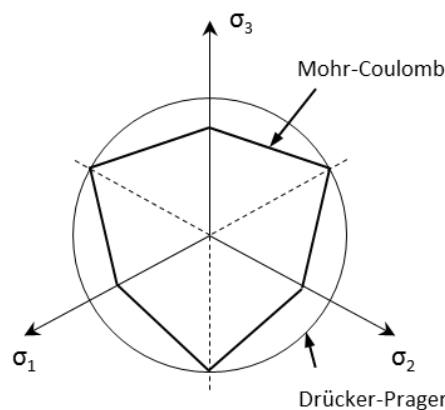


Figure 1.25 : Glissement au niveau des microfissures pour un matériau granulaire cohésif (a) et glissement entre un groupe de particules pour un matériau granulaire non cohésif (b) ; les deux cas présentent un phénomène de dilatation caractérisé par l'angle de soulèvement (Vermeer et De Borst, 1984).

Les sables denses sont typiquement caractérisés par un angle de dilatance  $\psi$  de l'ordre de  $15^\circ$  contre seulement quelques degrés pour les sables meubles. Les argiles consolidées montrent normalement une dilatance nulle. L'angle de dilatance des roches et des bétons varie entre  $12^\circ$  et  $20^\circ$  sous faible confinement et tend à devenir nul sous fort confinement. Selon le type de matériau granulaire, l'angle de dilatance peut donc prendre une valeur comprise entre  $0^\circ$  et  $20^\circ$ . Il est généralement beaucoup plus faible que l'angle de frottement interne  $\Phi$  défini dans le paragraphe précédent. En effet, celui-ci varie généralement entre  $15^\circ$  et  $45^\circ$  pour les sols, et entre  $30^\circ$  et  $35^\circ$  pour les bétons. Un critère de plasticité non-associée, soit  $\psi \neq \Phi$ , est donc plus judicieux pour caractériser les matériaux granulaires cohésifs et non cohésifs (Vermeer et De Borst, 1984 ; Geotechdata.info, 2013).

#### Critère de Drucker-Prager

Le critère de Drucker-Prager (Drucker et Prager, 1952) est une extension du critère de Mises, exprimé comme une combinaison linéaire du premier invariant du tenseur des contraintes et du deuxième invariant du deviateur (Lemaitre et al., 2008). Dans le plan deviateur, c'est un cercle dont le diamètre dépend de l'« altitude » sur la trissectrice des axes  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  des contraintes principales (Figure 1.26).



**Figure 1.26 : Comparaison des surfaces de charge des critères de Mohr-Coulomb et Drucker-Prager dans le plan déviatorique.**

Sa surface de charge, représentée sur la Figure 1.27.a, est définie dans le plan méridional  $p$ - $q$  par la fonction :

$$f(\tilde{\sigma}) = q - p \tan \beta - d = 0 \quad \text{Eq. 1.27}$$

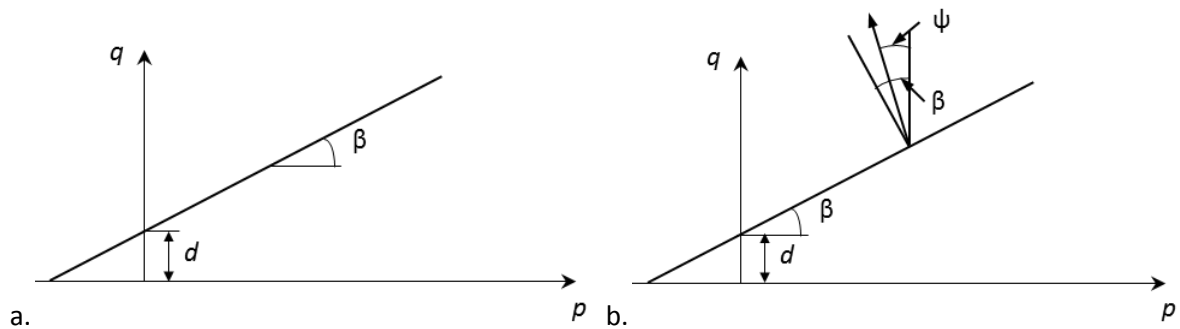
où  $d$  est la cohésion du matériau et  $\beta$  son angle de frottement. La cohésion peut être exprimée en fonction de la limite d'élasticité en compression simple  $\sigma_c$  telle que :

$$d = \left(1 - \frac{1}{3} \tan \beta\right) \sigma_c \quad \text{Eq. 1.28}$$

Le potentiel d'écoulement peut s'écrire :

$$g(\tilde{\sigma}) = q - p \tan \psi \quad \text{Eq. 1.29}$$

avec  $\psi$  l'angle de dilatance. La règle d'écoulement est représentée sur la Figure 1.27.b.



**Figure 1.27 : Représentation de la surface de charge du critère de Drücker-Prager (a) et de la règle d'écoulement (b) dans le plan p-q.**

La surface de Drücker-Prager est une approximation de la surface de Mohr-Coulomb (Figure 1.26). Cependant, l'approximation est mauvaise pour des angles de frottement  $\Phi$  supérieurs à  $30^\circ$ , angles caractérisant les sables et les bétons (Vermeer et De Borst, 1984 ; Schweiger, 1994). Le critère de Drücker-Prager est donc généralement utilisé pour modéliser le comportement de matériaux granulaires à faible angle de frottement tels que le calcaire et la craie (Homand et Shao, 2000), la pâte de ciment et les terres cuites (Ulm et al., 2007 ; Cariou et al., 2008), et le plâtre (Sanahuja et al., 2010 ; Clément et al., 2013). Malgré les erreurs pouvant être introduites par le critère de Drücker-Prager pour les grands angles de frottement, il a tout de même été utilisé à plusieurs reprises pour modéliser le comportement du béton (Johansson et al., 2002 ; Hu et al., 2005).

#### Cap-model

Les deux critères précédents prévoient que le matériau devient infiniment résistant en compression hydrostatique pure. Ce comportement n'est généralement pas vérifié sur les matériaux réels qui sont sensibles à la pression hydrostatique. Afin de traduire les phénomènes de compaction énoncés au paragraphe 1.2.2.2, il est possible de compléter la surface de charge en conservant la forme initiale du critère et en lui associant une fermeture, notée "cap", pour les fortes pressions hydrostatiques. En particulier, le Cap-model (DiMaggio et Sandler, 1971) ferme la surface de charge du critère de Drücker-Prager par une ellipse dans le plan p-q pour les fortes pressions. La surface de charge est représentée sur la Figure 1.28. La surface du cap est donnée par :

$$F_c = \sqrt{[p - p_a]^2 + \left[\frac{Rq}{1 + \alpha - \alpha/\cos\beta}\right]^2} - R(d + p_a \tan\beta) = 0 \quad \text{Eq. 1.30}$$

avec :

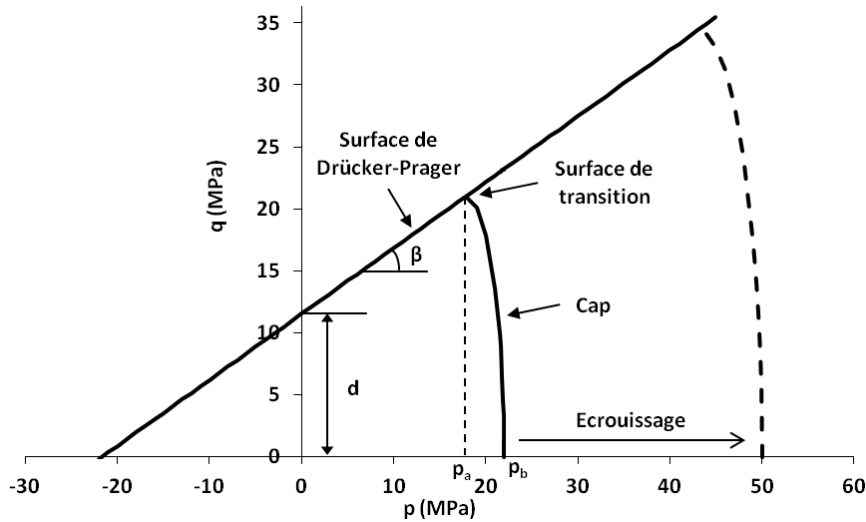
- $\beta$  l'angle de frottement du matériau ;
- $R$  le rapport des rayons de l'ellipse constituant le cap.  $R$  contrôle la forme du cap ;
- $p_a$  ( $\varepsilon_{vol}^{pl}$ ) un paramètre d'évolution traduisant le phénomène de densification par déformation volumique et défini par :

$$p_a = \frac{p_b - Rd}{1 + R \tan\beta} \quad \text{Eq. 1.31}$$

- $\alpha$  un nombre (typiquement compris entre 0,01 et 0,05) utilisé pour définir une surface de transition selon :

$$F_t = \sqrt{[p - p_a]^2 + \left[ q - \left( 1 - \frac{\alpha}{\cos \beta} \right) (d + p_a \tan \beta) \right]^2} - \alpha (d + p_a \tan \beta) = 0 \quad \text{Eq. 1.32}$$

$\alpha$  permet d'assurer une transition continue (avec dérivée également continue) entre le cap et la partie linéaire.



**Figure 1.28 : Surface de charge dans le plan méridional du modèle de Drucker-Prager linéaire fermé par un cap.**

Dans le plan méridional, le potentiel d'écoulement est associé dans la région du cap et non-associé dans les régions linéaires et de transition. La surface de l'écoulement plastique est représentée sur la Figure 1.29. Dans le plan méridional, elle est composée d'une portion elliptique dans la région du cap, identique à la surface du cap, définie par :

$$G_c = \sqrt{[p - p_a]^2 + \left[ \frac{Rq}{(1 + \alpha - \alpha/\cos \beta)} \right]^2} \quad \text{Eq. 1.33}$$

et d'une autre portion elliptique dans les régions linéaire et de transition définie par :

$$G_s = \sqrt{[(p_a - p) \tan \beta]^2 + \left[ \frac{q}{(1 + \alpha - \alpha/\cos \beta)} \right]^2} \quad \text{Eq. 1.34}$$

Les deux portions elliptiques forment une surface de potentiel continue à dérivée continue.

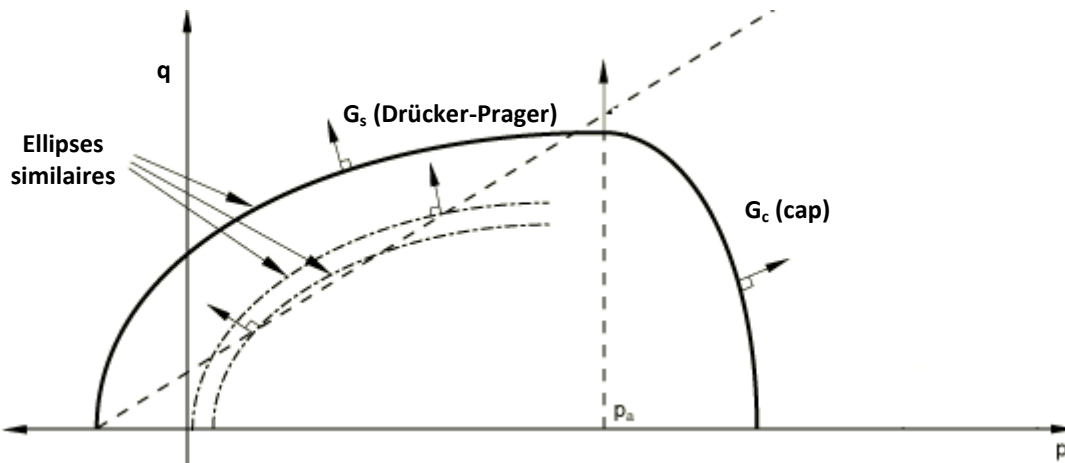


Figure 1.29 : Potentiel d'écoulement plastique dans le plan méridional du modèle de Drucker-Prager linéaire fermé par un cap (tirée de Abaqus 6.11, 2011).

Ce critère a été utilisé avec succès par Wong et al. (1997) pour modéliser le comportement de grès poreux (Figure 1.30). En terme de règle d'écoulement, peu d'études quantitatives ont été réalisées sur l'évolution de la surface du cap lors du phénomène avancé de compaction (Wong et al., 1999). Qualitativement en revanche, Wong et al. (1992) ont montré que lors de l'endommagement, l'enveloppe s'étend à mesure que la porosité diminue (Figure 1.31). Ceci peut être modélisé par un critère de plasticité utilisant le taux de porosité comme paramètre d'écroissance du côté des fortes pressions.

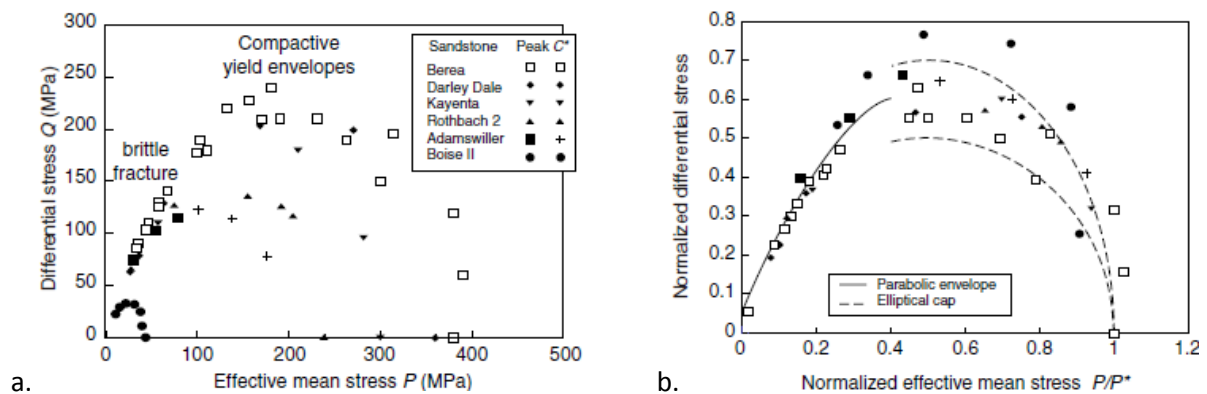
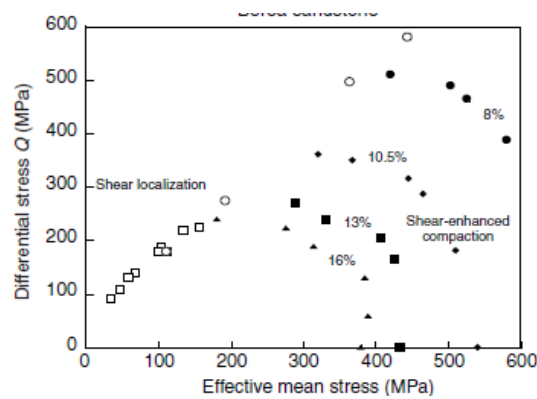


Figure 1.30 : Surface de charge obtenue après essais triaxiaux réalisés sur six grès saturés dans le plan  $p$ - $q$  effectif (a) et normalisé par la pression d'écrasement de grain (b). La partie linéaire correspond à une rupture fragile et la partie elliptique à l'endommagement par compaction. Pour tous les grès, l'enveloppe correspondant au phénomène de compaction (pour les pressions élevées) est bien modélisée par un cap elliptique (Wong et al., 1997).



**Figure 1.31 : Enveloppes obtenues par rupture fragile (symboles ouverts) et endommagement par compaction (symboles pleins) dans le plan p-q effectif pour un grès de Berea saturé. Les données sont obtenues par essais triaxiaux réalisés sur des échantillons préalablement consolidés par compression hydrostatique à des pressions de 100, 200, 250, 340, 370 et 450 MPa. L'enveloppe de la surface de charge s'étend avec la réduction de porosité (Wong et al., 1992).**

## 1.3 Relations entre microstructure et propriétés mécaniques des céramiques poreuses

### 1.3.1 Influence de la porosité

#### 1.3.1.1 Influence du taux de porosité

La majorité des études disponibles dans la littérature portent sur l'effet du taux de porosité, qui reste le principal facteur d'influence. Les propriétés étudiées sont essentiellement le module d'Young et les propriétés à rupture. Ces propriétés mécaniques diminuent avec l'augmentation du taux de porosité, et les modèles proposés pour reproduire ces tendances sont pour la plupart empiriques.

Le modèle de Wagh et al. (1991) s'est montré adapté pour décrire l'évolution du module d'Young des céramiques avec le taux de porosité :

$$E = E_0(1 - p)^m \quad \text{Eq. 1.35}$$

avec  $E_0$  le module d'Young du matériau à porosité nulle,  $E$  le module d'Young du matériau poreux, et  $p$  le taux de porosité. La constante  $m$  donne des informations sur la géométrie de l'empilement et sur la structure poreuse du matériau. À partir de l'expression du module d'Young ci-dessus et de considérations énergétiques, il est possible d'estimer l'évolution de l'énergie de surface  $\gamma$  telle que (Wagh et al., 1993 ; Arató, 1996) :

$$\gamma = \gamma_0(1 - p)^m \quad \text{Eq. 1.36}$$

avec  $\gamma_0$  l'énergie de surface du matériau dense. Or, il a été vu dans la première partie que la relation de Griffith permet de relier la contrainte à rupture  $\sigma_f$  à la taille de défaut critique  $c$  selon :

$$\sigma_f = \left( \frac{2\gamma E}{\pi c} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 1.2}$$

La théorie de Griffith suppose également la ténacité égale à :

$$K_{IC} = (2\gamma E)^{1/2} \quad \text{Eq. 1.37}$$

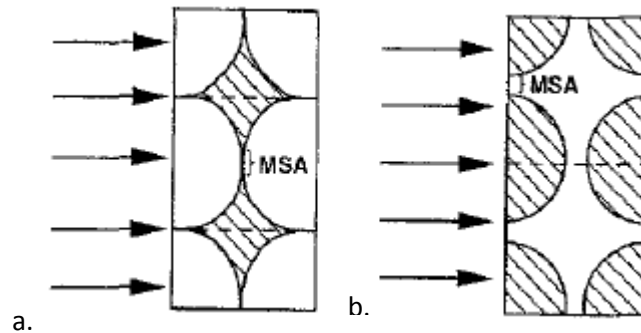
ce qui, en substituant  $\gamma$  et  $E$  dans Eq. 1.2 et Eq. 1.37, donne :

$$\sigma_f = \sigma_0(1 - p)^m \quad \text{Eq. 1.38}$$

$$K_{IC} = K_{IC0}(1 - p)^m \quad \text{Eq. 1.39}$$

avec  $\sigma_0$  et  $K_{IC0}$  la contrainte à rupture et la ténacité du matériau dense. Cette équivalence entre l'évolution du module d'Young et celle des propriétés à rupture avec le taux de porosité a été par la suite confirmée par Tancret et al. (1997).

Ces approches mathématiques nécessitent cependant un ajustement des constantes pour chaque nouveau matériau étudié. Leur manque de signification physique rend difficile la prédiction de ces paramètres en l'absence de références expérimentales. Par ailleurs, ces lois ne sont définies que dans une certaine gamme de porosité. Pour pallier à ces difficultés, des modèles physiques basés sur la notion d'aire de contact minimale (MSA) ont été développés (Rice, 1996). Ils consistent en des empilements réguliers de particules ou de pores sphériques, et considèrent le flux de contraintes proportionnel à l'aire de contact minimale qui lui est normale (Figure 1.32).



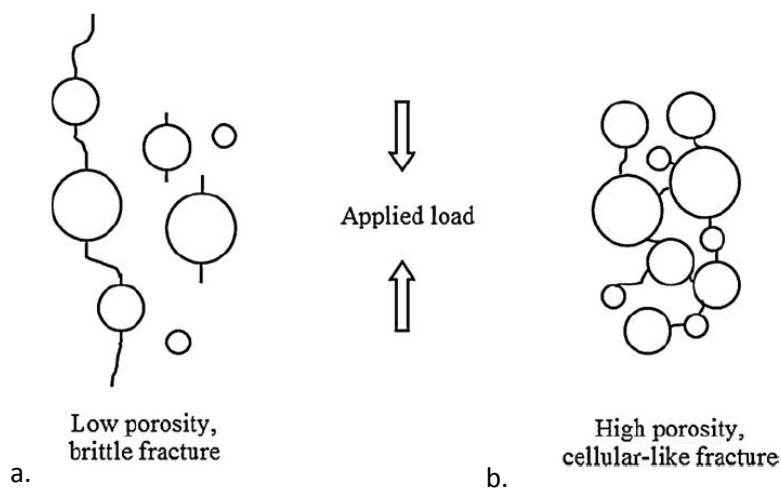
**Figure 1.32 : Représentation schématique des modèles MSA pour un empilement de particules sphériques (a) et un agencement de sphères poreuses dans une matrice solide (b) (Rice, 1996).**

Grâce à une grande variété de microstructures modélisables, ces modèles permettent de couvrir presque toutes les structures poreuses réelles. Cependant, ils supposent un arrangement très régulier de la porosité et leur utilisation demande une bonne connaissance de cet arrangement. Par ailleurs, ces modèles ne prennent pas en compte les différents modes de rupture intervenant au sein de la phase solide, et sont donc plus adaptés à la description des propriétés élastiques que des propriétés à rupture.

En terme de comportement à rupture, la majorité des études concernent des taux de porosité variant de 0 à 40% (Ryshkewitch, 1953 ; Trostel, 1962 ; Kendall et al., 1983 ; Phani et al., 1987 ; Feret, 1992). Quelques études existent sur des matériaux possédant des taux de porosité de l'ordre de 40 à 70% (Le Huec et al., 1995 ; Liu, 1997 ; Jin et al., 2010), mais les mécanismes de ruine n'y sont pas décrits. Enfin, il existe dans la littérature une description très complète du comportement mécanique en traction et en compression des matériaux cellulaires avec un taux de porosité supérieur à 90% en volume. Les propriétés de ces matériaux peuvent être modélisées par une microstructure périodique en considérant les propriétés de la phase solide (Gibson, 1988 ; Scheffler, 2005).



Du fait du manque de données concernant les taux de porosité supérieurs à 40%, Meille et al. (2012) ont réalisé une étude sur le comportement en compression uniaxiale d'alumines contenant une macroporosité variant de 30 à 75% en volume. La transition fragile / quasi-plastique énoncée dans la partie précédente et survenant à partir d'un certain taux de porosité, est encore observée ici. Les échantillons possédant un volume poreux inférieur à 60% montrent un comportement fragile en compression. Celui-ci est caractérisé par la propagation de quelques longues fissures parallèles à l'axe de chargement (Figure 1.33.a), ainsi que par une grande dispersion des résultats. Les échantillons à plus forte porosité présentent un comportement similaire à celui de matériaux cellulaires tels que les mousses céramiques. Dans ce cas, la rupture des parois solides entre les pores induit un effondrement progressif de la phase solide (Figure 1.33.b), et la dispersion des résultats est faible. L'analyse du comportement à rupture n'est cependant pas complète sans la prise en compte d'autres paramètres tels que la distribution de taille des pores et leur répartition spatiale (paragraphe suivant).



**Figure 1.33 : Représentation schématique en 2D du comportement fragile à faible taux de porosité (a) et du comportement endommageable par microfissuration à fort taux de porosité (b) des alumines poreuses (Meille et al., 2012).**

### 1.3.1.2 Influence de la taille des pores

De manière générale, pour une porosité donnée, la contrainte à rupture diminue avec l'augmentation de la taille de pores. Cet effet de taille des pores est plus ou moins prononcé selon le taux de porosité et dépend du type de matériau.

Les alumines poreuses (Meille et al., 2012), par exemple, sont caractérisées en compression simple par un comportement fragile à faible taux de porosité (inférieur à 60% en volume) et une large dispersion des résultats. La résistance est alors contrôlée par la présence et la répartition des plus grosses hétérogénéités (larges pores, agglomérations de pores ou fissures). La grande dispersion des résultats, caractéristique d'un comportement fragile, masque l'éventuelle influence de la taille de pores. Pour des taux de porosité plus élevés, le comportement est quasi-plastique avec le développement d'une zone d'endommagement. La plus faible dispersion des résultats laisse apparaître l'effet de taille.

La transition entre les modes de rupture est contrôlée par deux longueurs caractéristiques : la longueur des micro-fissures démarrant au niveau des plus gros pores et l'épaisseur des murs

solides entre les pores. La transition intervient lorsque ces micro-fissures sont assez longues pour rompre le mur complet entre deux pores voisins, c'est-à-dire, lorsque la longueur des fissures est égale à la distance entre deux pores. La taille de zone de développement de la rupture (Fracture Process Zone, FPZ) est alors comparable à l'épaisseur des murs inter-pores. L'Eq. 1.40, d'abord développée et utilisée avec succès pour les bétons (Larrard et Tondat, 1993 ; Miled et al., 2007), peut être utilisée pour décrire l'évolution de l'épaisseur moyenne  $e$  des murs entre les pores en fonction du taux de porosité  $p$  :

$$e = \varphi \left( \left( \frac{p_{max}}{p} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad \text{Eq. 1.40}$$

avec  $\varphi$  le diamètre moyen des pores et  $p_{max}$  la porosité maximale admissible pour le type d'empilement considéré. En considérant une épaisseur de murs égale à la taille de la FPZ, classiquement estimée à 3 fois la taille d'une hétérogénéité élémentaire de la matrice, Meille et al. (2012) ont calculé une porosité de transition de l'ordre de 60 %.

Une transition similaire du mode d'endommagement est observée avec l'augmentation du taux de porosité des bétons légers (Bazant et al., 1998 ; Laukaitis et al., 2005 ; Le Roy et al., 2005 ; Miled et al., 2007). À l'inverse des alumines poreuses, l'effet de taille est très marqué à faible volume poreux, avec un comportement quasi-fragile caractérisé par une large FPZ et quelques longues fissures localisées. À porosité élevée, le comportement est plus ductile (au sens mécanique du terme, i.e. avec endommagement irréversible) avec l'apparition progressive de micro-fissures distribuées dans toute la matrice, et l'effet de taille devient négligeable. La transition entre ces deux modes d'endommagement est contrôlée par le rapport  $\beta$  entre une longueur géométrique de la porosité  $l_g$  qui contrôle la rupture fragile et la largeur caractéristique de la FPZ  $l_c$  qui contrôle l'endommagement par micro-fissuration. La valeur de  $l_g$  varie entre la taille des pores à faible taux de porosité, et l'épaisseur moyenne  $e$  des murs entre pores à fort taux de porosité.

Miled et al. (2007) ont proposé un modèle pour prédire la résistance  $\sigma(p, \varphi)$  des bétons légers, variant entre une limite inférieure  $g_{inf}(p)$  correspondant à une rupture fragile, et une limite supérieure  $g_0(p)$  correspondant à un endommagement ductile :

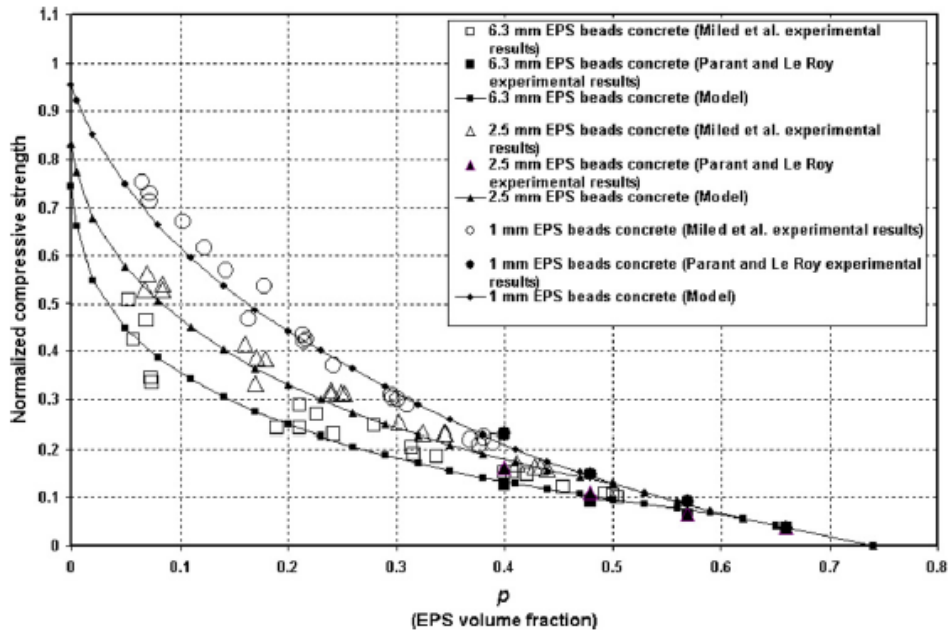
$$\frac{\sigma(p, \varphi)}{\sigma_{matrice}} = \begin{cases} g_0(p) & \text{si } \beta \leq 1 \\ g_{inf}(p) + \beta^{-1/3} (g_0(p) - g_{inf}(p)) & \text{si } \beta \geq 1 \end{cases} \quad \text{Eq. 1.41}$$

avec :

$$g_0(p) = \frac{1 - \frac{p}{p_{max}}}{1 + \frac{p}{\gamma_0 p_{max}}} \quad \text{Eq. 1.42}$$

$$g_{inf}(p) = \frac{\gamma_{inf} \left( 1 - \frac{p}{p_{max}} \right)}{\delta_{inf} + \frac{p}{p_{max}}} \quad \text{Eq. 1.43}$$

où  $\sigma_{matrice}$  est la résistance de la matrice solide des bétons et  $\gamma_0$ ,  $\gamma_{inf}$  et  $\delta_{inf}$  sont des constantes à ajuster. La Figure 1.34 met en avant l'effet de taille sur la résistance en compression des bétons légers et la transition des modes de rupture en fonction du taux de porosité.

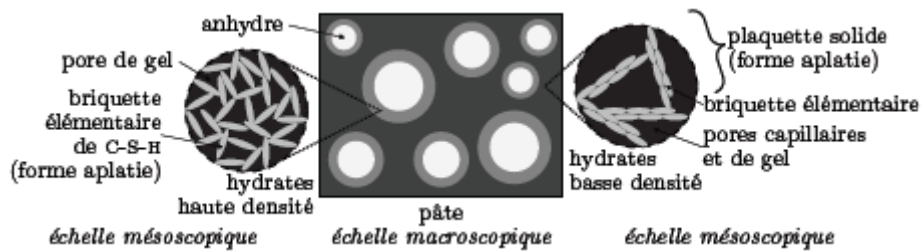


**Figure 1.34 : Évolution de la résistance mécanique en compression d'éprouvettes de ciment léger en fonction du volume macroporeux et influence de la taille des pores (Miled et al., 2007).**

Des modèles empiriques et numériques tenant compte de la forme des pores existent également (Luo et Stevens, 1999). Il est conclu que les propriétés mécaniques du matériau diminuent plus rapidement lorsque les pores sont plus allongés et interconnectés que lorsqu'ils sont proches de la sphéricité et non connectés. Cette tendance a été confirmée avec un modèle micromécanique d'homogénéisation développé par Sanahuja (2008) (voir paragraphe ci-dessous).

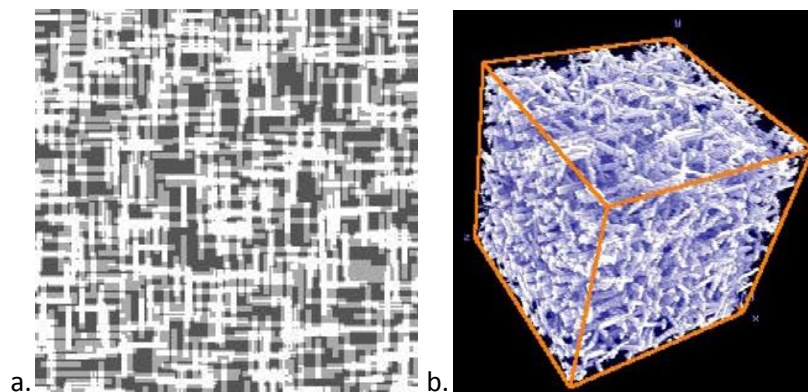
### 1.3.2 Modélisation de la microstructure poreuse

Depuis une dizaine d'années, des avancées importantes ont été apportées dans le domaine des approches micromécaniques de l'homogénéisation des propriétés à rupture de matériaux multiphasiques (Maalej et Dormieux, 2009 ; Sanahuja, 2008). Ces approches permettent d'estimer l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la porosité pour différentes formes de réseaux microporeux. En se fondant sur des hypothèses fortes, essentiellement liées à la séparation des échelles, elles permettent de rendre compte des différents modes de rupture locaux. Cependant, ces hypothèses restent parfois difficiles à justifier en l'absence d'observations physiques. Sanahuja (2008) a par exemple utilisé des schémas auto-cohérents avec inhomogénéités ellipsoïdales de révolution de différentes formes (allongées ou aplaties) pour modéliser l'influence de la microstructure du plâtre et de la pâte de ciment sur les propriétés à rupture (Figure 1.35).



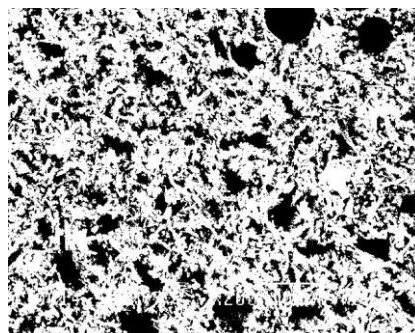
**Figure 1.35 : Représentation schématique du modèle morphologique à deux échelles de la pâte de ciment proposé par Sanahuja (2008).**

Il est également possible de modéliser la microstructure d'un matériau poreux hétérogène par des modèles morphologiques simples (images digitales constituées de pixels) comme les modèles de barres 2D et 3D présentés sur la Figure 1.36 (Meille et Garboczi, 2001). Ce type de modèle présente l'avantage d'une grande flexibilité. Cependant, les études abordant la rupture par ce type de modèles sont encore peu nombreuses.



**Figure 1.36 : Modèles de barres 2D (a) et 3D (b) pour représenter la microstructure d'un matériau poreux hétérogène, (Meille et Garboczi, 2001).**

Les modèles micromécaniques et morphologiques présentent l'inconvénient de s'éloigner de la microstructure réelle du matériau lorsque la porosité est proche du seuil de percolation. Pour pallier à cela, des images de microstructure obtenues par observation au MEB ou en tomographie à rayons X peuvent être utilisées comme modèle après segmentation de l'image (Figure 1.37).



**Figure 1.37 : Observation au MEB d'une section polie de plâtre pris. L'image a été binarisée (Meille, 2001).**

Dans ce cas, la méthode des Éléments Finis est utilisée pour construire un maillage directement à partir de ces images 2D ou 3D et étudier les propriétés mécaniques de ces matériaux (Meille, 2001). Il est ainsi possible d'homogénéiser numériquement un VER, et donc d'identifier un comportement local par méthode inverse à partir du comportement global. Les phénomènes de rupture et d'endommagement peuvent être modélisés de la même manière si la microstructure est observée au cours d'essais mécaniques. Pour cela, il est nécessaire de réaliser le chargement (en compression ou en traction) in situ (Petit et al., 2013).

Enfin, la microstructure de matériaux poreux comme les supports de catalyseurs peut être modélisée avec la méthode des éléments discrets. Chaque particule est alors modélisée comme entité distincte et possède des interactions mécaniques spécifiques avec ses voisines. Les propriétés mécaniques d'un matériau peuvent être simulées, et des prédictions quantitatives déduites de ces simulations peuvent permettre d'optimiser la microstructure du matériau. Jauffrès et al. (2012) ont par exemple utilisé la méthode des éléments discrets pour estimer la ténacité de céramiques poreuses (partiellement frittées) et étudier les relations existant entre ténacité, module d'Young et microstructure. Cette étude a permis d'identifier une forte influence de la densité initiale du cru sur la ténacité. Par ailleurs, il semble que la relation linéaire entre la ténacité et le module d'Young est étroitement liée à la taille des ponts solides formés entre les particules lors du frittage.

### 1.4 Bilan de l'analyse bibliographique

Il a été vu que la résistance mécanique des supports de catalyseurs est un point clé pour assurer la durabilité d'un lit fixe dans un réacteur d'hydrotraitement. Les recherches actuelles sur les supports de catalyseurs visent l'amélioration des performances catalytiques via l'optimisation des propriétés texturales. La tendance générale est d'accroître le volume poreux total, et ce au détriment des propriétés mécaniques qui sont le plus souvent subies. Les essais mécaniques habituellement réalisés sur les supports ne permettent pas de déduire des critères de rupture intrinsèques aux matériaux. Quelques études sur les propriétés mécaniques des supports ont été réalisées, mais les mécanismes de ruine ou le type de défauts amorçant la rupture des supports sont peu documentés. De plus, aucun lien entre la microstructure des supports et leur tenue mécanique n'a été établi. En effet, peu d'analyses de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques des supports ont été réalisées. Une meilleure compréhension du comportement mécanique des supports de catalyseurs est donc nécessaire pour améliorer leur résistance tout en conservant un taux de porosité élevé ou conserver une résistance acceptable en augmentant le volume poreux.

Les supports de catalyseurs sont des matériaux poreux et appartiennent à la classe des céramiques hétérogènes. Les données de la littérature sur le comportement de ce type de matériaux apportent des premiers éléments de compréhension quant au comportement fragile des supports de catalyseurs en traction (avec l'influence des défauts critiques sur la rupture). Au-delà du comportement fragile en traction, une transition fragile / quasi-plastique du comportement des céramiques hétérogènes a été observée lorsqu'elles sont soumises à un confinement. Les mécanismes d'endommagement apparaissant sous ce type de sollicitation au sein des céramiques denses et poreuses (dont les matériaux granulaires) sont bien décrits dans la littérature. Pour identifier les mécanismes d'endommagement apparaissant au sein des supports de catalyseurs et établir des critères de rupture intrinsèques, il est nécessaire d'établir une méthodologie de

caractérisation mécanique similaire à celles utilisées pour les différents types de céramiques hétérogènes.

Dans cette optique, la présente étude porte sur deux types particuliers de supports de catalyseurs extrudés, utilisés industriellement en hydrotraitement des résidus. Les niveaux de sollicitations en service étant très peu connus, cette étude s'attache à caractériser de manière approfondie les propriétés mécaniques de ces supports sous une large gamme de sollicitations, et à identifier les différents mécanismes de ruine possibles. Comme vu précédemment, les propriétés mécaniques sont étroitement liées aux propriétés texturales des supports, contrôlées, elles, par le procédé de fabrication. Afin d'étudier des supports de catalyseurs représentatifs des supports industriels, ceux-ci sont fabriqués selon le procédé industriel.

Les supports de catalyseurs sont connus pour présenter un comportement à rupture fragile en traction. Cependant, l'essai EGG utilisé industriellement est difficile à interpréter lorsqu'il est réalisé sur des supports cylindriques extrudés. La première partie de l'étude vise donc à donner une analyse complète du comportement fragile en traction des supports, à l'aide de l'essai de flexion trois points, plus généralement utilisé pour caractériser la rupture des matériaux fragiles. La confrontation des résultats obtenus en flexion peut alors permettre d'améliorer l'interprétation des résultats obtenus en EGG. L'identification des défauts critiques contrôlant la résistance en traction des supports est également un point important abordé lors de l'étude.

La seconde partie de l'étude cherche à analyser l'évolution du comportement en compression des supports selon le taux de triaxialité appliqué. En particulier, elle vise à déterminer l'existence d'une potentielle transition fragile / quasi-plastique, typique des céramiques hétérogènes. Des essais de compression uniaxiale et de compression hydrostatique sont utilisés à ces fins.

Afin de prévoir le comportement des supports de catalyseurs quel que soit le type de sollicitations, il est nécessaire d'établir une loi de comportement apte à représenter tous les phénomènes physiques pouvant intervenir au sein des supports. La troisième partie de l'étude cherche donc à identifier un critère de rupture permettant de représenter, sous la forme d'une unique surface de charge, tous les types de comportement observés aux étapes de caractérisation précédentes.

Enfin, nous pouvons nous poser la question de la représentativité des différents tests mécaniques réalisés sur les supports vis-à-vis des sollicitations subies dans un réacteur en service. La dernière partie de l'étude vise à donner un premier élément de réponse en analysant les mécanismes de ruines intervenant au sein d'un empilement d'extrudés en compression.

## Références

**Abaqus 6.11 Online Documentation** (2011) © Dassault Systèmes.

**An L., Chan H.M., Padure N.P., Lawn B.R. (1996)** Damage-resistant alumina-based layer composites, *Journal of Materials Research* 11, 1, 204-210.

**Arató P. (1996)** Comment on 'dependence of ceramics fracture properties on porosity', *Journal of Materials Science Letters* 15, 1, 32-33.

**Arteaga P.A., Ghadiri M., Lawson N.S., Pollock H.M. (1993)** Use of nanoindentation to assess potential attrition of particulate solids, *Tribology International* 26, 5, 305-310.

**ASTM C1239-00 (2005)** Standard practice for reporting uniaxial strength data and estimating Weibull distribution parameters for advanced ceramics, West Conshohocken, PA: ASTM International.

**ASTM D6175-03 (2003)** Standard test method for radial crush strength of extruded catalyst and catalyst carrier particles, West Conshohocken, PA: ASTM International.

**ASTM D7084-04 (2004)** Standard test method for determination of bulk crush strength of catalysts and catalyst carriers, West Conshohocken, PA: ASTM International.

**ASTM D4179-01 (2006)** Standard test method for single pellet crush strength of formed catalyst shapes, Philadelphia, PA: ASTM International.

**Baud P., Zhu W., Wong T.F. (1999)** Failure mode and weakening effect of water on sandstone, *Journal of Geophysical Research* 105, B7, 16371-16389.

**Basu S., Moseson A., Barsoum M.W. (2006)** On the determination of spherical nanoindentation stress-strain curves, *Journal of Materials Research* 21, 10, 2628-2637.

**Bažant Z.P., Planas J. (1998)** Fracture and size effect in concrete and other quasi-brittle materials, CRC Press, Boca Raton.

**Beaver E.R. (1974)** Mechanical testing of extruded, tableted, and ring-formed catalysts, S.W. Weller (Ed.), *A.I.Ch.E. Symposium Series* 143, Standardization of Catalyst Test Methods 70, 1-4.

**Beaver E.R. (1975)** Mechanical testing of catalysts, *Chemical Engineering Progress* 71, 1, 44-45.

**Belmonte M., Lee S.K. (1997)** Contact damage in alumina reinforced with silicon carbide platelets, *Journal of Materials Science* 16, 379-381.

**Brunard N., Kolenda F., Laval P., Couroyer C., Ghadiri M. (2000)** Methodology for investigating the mechanical strength of reforming catalyst beads, *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP* 55, 1, 67-86.

**Burlion N., Pijaudier-Cabot G., Dahan N. (2001)** Experimental analysis of compaction of concrete and mortar, *International Journal of Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 25, 15, 1467-1486.

**Bush J. (1976)** Experimentally determined stress-intensity factors for single-edge-crack round bars loaded in bending, *Experimental Mechanics*, 249-257.

**Cai H., Stevens Kalceff M.A., Lawn B.R (1994)** Deformation and fracture of mica-containing glass-ceramics in Hertzian contacts, *Journal of Materials Research* 9, 3, 762-770.

**Cailletaud G., Tijani M. (2011)** Mécanique des Matériaux Solides, Mines Paris Tech., [http://mms2.ensmp.fr/mms\\_paris/mms\\_Paris.php](http://mms2.ensmp.fr/mms_paris/mms_Paris.php).

**Cao Y.P., Dao M., Lu J. (2007)** A precise correcting method for the study of the superhard material using nanoindentation tests, *Journal of Materials Research* 22, 5, 1255-1264.

**Cariou S., Ulm F.-J., Dormieux L. (2008)** Hardness-packing density scaling relations for cohesive-frictional porous materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56, 3, 924-952.

**Chau K.T., Wei X.X. (2001)** A three-dimensional analytic solution for the brazilian test, *Frontiers of Rock Mechanics and Sustainable Development in the 21<sup>st</sup> Century*, Wang S., Fu B. and Li Z. (eds), Taylor & Francis.

**Chen C-S., Pan E., Amadei B. (1998)** Determination of deformability and tensile strength of anisotropic rock using Brazilian tests, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 35, 1, 43-61.

**Chintapalli R.K., Jimenez-Pique E., Marro F.G., Yan H., Reece M., Anglada M. (2012)** Spherical instrumented indentation of porous nanocrystalline zirconia, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 123-132.

**Claesson J., Bohloli B. (2002)** Brazilian test: stress field and tensile strength of anisotropic rocks using an analytical solution, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 39, 991-1004.

- Clément P. (2013)** Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique, INSA Lyon.
- Clément P., Meille S., Chevalier J., Ollagnon C. (2013)** Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation, *Acta Materialia* 61, 18, 6649-6660.
- Coulier L. (2001)** Hydrotreating Model Catalysts: from characterization to kinetics, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven.
- Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S. (2001)** Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation, *Acta Materialia* 49, 19, 3899-3918.
- Dart J.C. (1974)** Mechanical tests to determine strength and abrasion resistance of catalysts, S.W. Weller (Ed.), *AIChE Symposium Series* 143, Standardization of Catalyst Test methods 70, 5–8.
- Dart J.C. (1975)** Catalyst strength and abrasion resistance, *Chemical Engineering Progress* 71, 1, 46-47.
- Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. (2004)** Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces, *Journal of Catalysis* 226, 1, 54-68.
- DiMaggio F.L., Sandler I.S. (1971)** Material model for granular soils, *Journal of the Engineering Mechanics Division* 97, 3, 935-950.
- Drücker D.C., Prager W. (1952)** Soil mechanics and plastic analysis or limit design. *Quarterly of Applied Mathematics* 10, 157-165.
- Dupray F. (2008)** Comportement du béton sous fort confinement : Étude en compression et en extension triaxiales à l'échelle mésoscopique, Université Joseph Fourier, France.
- Dutta S.K., Mukhopadhyay A.K., Chakraborty D. (1988)** Assessment of strength by Young's modulus and porosity: A critical evaluation, *Journal of the American Ceramic Society* 71, 11, 942-947.
- Euzen P., Raybaud P., Krokidis X, Toulhoat H., Le Loarer J-L., Jolivet J-P., Froidefond C. (2002)** Handbook of Porous Solids, Schüth F., Sing K.S.W. and Weitkamp J. (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 1591 – 1677.
- Fahad M.K. (1996)** Stresses and failure in the diametral compression, *Journals of Materials Science* 31, 14, 3723-3729.
- Feret R. (1892)** Sur la compacité des mortiers hydrauliques, Vve C. Dunod.
- Field J.S., Swain M.V. (1992)** A simple predictive model for spherical indentation, *Journal of Materials Research* 8, 2, 297-306.
- Fisher-Cripps A.C., Lawn B.R. (1996)** Stress analysis of contact deformation in quasi-plastic ceramics, *Journal of American Ceramic Society* 79, 10, 2609-2618.
- Fisher-Cripps A.C. (2005)** The IBIS handbook of nanoindentation, Fisher-Cripps Laboratories Pty Ltd, Australia.
- Forquin P., Arias A., Zaera R. (2008)** Role of porosity in controlling the mechanical and impact behaviours of cement-based materials, *International Journal of Impact Engineering* 35, 3, 133–146.
- Frocht M.M. (1947)** Photoelasticity, Wiley, New York, 152.
- Fulton J.W. (1986)** Testing the catalyst, *Chemical Engineering* 93, 19, 71-77.
- Furimsky E., Stanislaus A., Marafi M. (2010)** Handbook of spent hydroprocessing catalysts – Regeneration, rejuvenation and reclamation, Elsevier, Amsterdam, 22-35.
- Gatuingt F. (1999)** Prévision de la rupture des ouvrages en béton sollicités en dynamique rapide, PhD Thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France.
- Geotechdata.info (2013)** Angle of Friction, <http://geotechdata.info/parameter/angle-of-friction.html>.
- Giannakopoulos A.E., Larsson P-L. (1997)** Analysis of pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics, *Mechanics of Materials* 25, 1, 1-35.
- Gibson L.J., Ashby M.F. (1988)** Cellular solids: structures and properties, Cambridge University Press.
- Gorjan L., Ambrožič M. (2012)** Bend strength of alumina ceramics: A comparison of Weibull statistics with other statistics based on very large experimental data set, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 6, 1221–1227.
- Griffith A.A. (1921)** The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical transactions of the royal society of london A* 221, 163-198.
- Guiberteau F., Padure N.P., Cai H., Lawn B.R. (1993)** Indentation fatigue: a simple cyclic Hertzian test for measuring damage accumulation in polycrystalline ceramics, *Philosophical Magazine A* 68, 5, 1003-1016.



- Guiberteau F., Padure N.P., Lawn B.R. (1994)** Effect of grain size on Hertzian contact in alumina ceramics, *Journal of American Ceramic Society* 77, 7, 1825-1831.
- He L.H., Swain M.V. (2007)** Nanoindentation derived stress-strain properties of dental materials, *Dental Materials* 23, 814-821.
- Heard H.A., Cline C.F. (1980)** Mechanical behaviour of polycrystalline BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN at high pressure, *Journal of Materials Science* 15, 8, 1889-1897.
- Herbert E.G., Pharr G.M., Oliver W.C., Lucas B.N., Hay J.L. (2001)** On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation, *Thin Solid Films* 398-399, 331-335.
- Hoek E., Franklin J.A. (1968)** Simple triaxial cell for field or laboratory testing of rock, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* 77, A22-26.
- Homand S., Shao J.F. (2000)** Mechanical behavior of a porous chalk and effect of saturating fluid, *Mechanics of Cohesive-frictional Materials* 5, 7, 583-606.
- Hondros G. (1959)** The evaluation of Poisson's ratio and the modulus of materials of a low tensile resistance by the Brazilian (indirect tensile) test with particular reference to concrete, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 10, 3, 243-268.
- Hooper J.A. (1971)** The failure of glass cylinders in diametral compression, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 19, 4, 179-188.
- Horii H., Nemat-Nasser S. (1986)** Brittle failure in compression: splitting, faulting and brittle-ductile transition, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 319, 1549, 337-374.
- Hoshide T., Furuya H., Nagase Y., Yamada T. (1984)** Fracture mechanics approach to evaluation of strength in sintered silicon nitride, *International Journal of Fracture* 26, 3, 229-239.
- Hu H.T., Huang C.S., Chen Z.L. (2005)** Finite element analysis of CFT columns subjected to an axial compressive force and bending moment in combination 61, 12, 1692-1712.
- Hudson J.A., Brown E.T., Rummel F. (1972)** The controlled failure of rock discs and rings loaded in diametral compression, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* 9, 2, 241-244.
- Jaeger J.C., Hoskins E.R. (1966)** Rock failure under the confined Brazilian test, *Journal of Geophysical research* 71, 10, 2651-2659.
- Jaeger J.C., Cook N.G.W. (1971)** *Fundamentals of rock mechanics*, Chapman and Hall, London, UK.
- Jauffrès D., Martin C.L., Lichtner A., Bordia R.K. (2012)** Simulation of the toughness of partially sintered ceramics with realistic microstructures, *Acta Materialia* 60, 12, 4685-4694.
- Jernot J.P., Coster M., Chermant J.L. (1982)** Model to describe the elastic modulus of sintered materials, *Physica Status Solidi* 72, 1, 325-332.
- Jin Y.J., Kim Y.W. (2010)** Low temperature processing of highly porous silicon carbide ceramics with improved flexural strength, *Journal of Materials Science* 45, 1, 282-285.
- Johansson M., Akesson M. (2002)** Finite element study of Concrete-Filled Steel tubes using a new confinement-sensitive concrete compression model, *Nordic Concrete Research – Publications* 27, 43-61.
- Kendall K., Howard A.J., Birchall J.D. (1983)** The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement based materials, *Philosophical Transaction of the Royal Society Lond. A* 310, 1511, 139-53.
- Kucheyev S.O., Hamza A.V., Satcher J.H., Worsley M.A. (2009)** Depth-sensing indentation of low-density brittle nanoporous solids, *Acta Materialia* 57, 3472-3480.
- Latella B.A., O'Connor B.H., Padure N.P., Lawn B.R. (1997)** Hertzian contact damage in porous alumina ceramics, *Journal of American Ceramic Society* 80, 4, 1027-1031.
- Laukaitis A., Zurauskas R., Keriene J. (2005)** The effect of foam polystyrene granules on cement composite properties, *Cements and Concrete Composites* 27, 1, 41-47.
- Lawn B.R., Wilshaw R. (1975)** Review Indentation fracture: principles and applications, *Journal of Material Science* 10, 1049-1081.
- Lawn B.R. (1993)** *Fracture of brittle solids*, Cambridge University Press.
- Lawn B.R., Padure N.P., Cai H., Guiberteau F. (1994)** Making ceramics ductile, *Sciences* 263, 1114-1116.
- Lawn B.R., Padure N.P., Guiberteau F., Cai H. (1994)** A model for microcrack initiation and propagation beneath Hertzian contacts in polycrystalline ceramics, *Acta Metallurgica et Materialia* 42, 5, 1683-1693.

- Lawn B.R. (1998)** Indentation of ceramics with spheres: a century after Hertz, *Journal of American Ceramic Society* 81, 8, 1977-1994.
- Lawn B.R. (2003)** Fracture and deformation in brittle solids: A perspective on the issue of scale, *Journal of Materials Research* 19, 1, 22-29.
- Le Huec J.C., Schaefferbeke T., Clement D., Faber J., Le Rebeller A. (1995)** Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress, *Biomaterials* 16, 2, 113-118.
- Lee S.K., Wuttiphan S., Lawn B.R. (1997)** Role of microstructure in Hertzian contact damage in silicon nitride: I, mechanical characterization, *Journal of American Ceramic Society* 80, 9, 2367-2381.
- Lemaitre J., Chaboche J.L., Benallal A., Desmorat R. (2008)** *Mécanique des matériaux solides*, Dunod Paris 3<sup>e</sup> édition.
- Le Page J.F. (1987)** *Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts*, Editions Technip, 1987.
- Le Roy R., Parant E., Boulay C. (2005)** Taking into account the inclusions' size in lightweight concrete compressive strength prediction, *Cement and Concrete Research* 35, 4, 770-775.
- Leite M.H., Ferland F. (2001)** Determination of unconfined compressive strength and Young's modulus of porous materials by indentation tests, *Engineering Geology* 59, 3-4, 267-280.
- Levenberg K. (1944)** *Quarterly of Applied Mathematics*, 2, 164-168.
- Li Y., Wang R., Zhang J., Chang L. (1996)** The possibility of increasing the mechanical strength of Fe-based commercial WGS catalysts - Factors analysis in the calcination process, *Catalysis Today* 30, 1-3, 49-57.
- Li Y., Li X., Chang L., Wu D., Fang Z., Shi Y. (1999)** 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, *Catalysis Today* 51, 1, 73-84.
- Li Y., Wu D., Zhang J., Chang L., Wu D., Fang Z., Shi Y. (2000)** Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts, *Powder technology* 113, 1-2, 176-184.
- Li X., Bhusan B. (2002)** A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Materials Characterization* 48, 1, 11-36.
- Li Y., Wu D., Lin Y.S. (2004)** Mechanical strength and reliability of solid catalysts, *China Particuology* 2, 2, 53-62.
- Liu D.M. (1997)** Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic, *Ceramics International* 23, 2, 135-139.
- Lu C., Danzer R., Fischer F.D. (2002)** Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution, *Physical Review E* 65, 067102.
- Lu C., Danzer R., Fischer F.D. (2002)** Influence of Threshold Stress on the Estimation of the Weibull Statistics, *Journal of the American Ceramic Society* 85, 6, 1640-1642.
- Lu C., Danzer R., Fischer F.D. (2004)** Scaling of fracture strength in ZnO: Effects of pore/grain-size interaction and porosity, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 14, 3643-3651.
- Luo J., Stevens R. (1999)** Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, *Ceramics International* 25, 3, 281-286.
- Magnan J.P., Mestat P. (1997)** *Lois de comportement et modélisation des sols*, Ed. Techniques de l'Ingénieur.
- Magnenet V., Giraud A., Homand F. (2008)** Parameter sensitivity analysis for a Drucker-Prager model following from numerical simulations of indentation tests, *Computational Materials Science* 44, 2, 385-391.
- Magnenet V., Auvray C., Djordem S., Homand F., Giraud A. (2009)** On the estimation of elastoplastic properties of rocks by indentation tests, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 46, 3, 635-642.
- Magnenet V., Giraud A., Auvray C. (2011)** About the effect of relative humidity on the indentation response of Meuse/Haute-Marne argillite, *Acta Geotechnica* 6, 3, 155-166.
- Marafi A., Almarri M., Stanislaus A. (2007)** The usage of high metal feedstock for the determination of metal capacity of ARDS catalyst system by accelerated aging tests, *Catalysis Today* 130, 2-4, 395-404.
- Marquardt D.W. (1963)** An algorithm for least squares estimation of non linear parameters, *SIAM Journal on Applied Mathematics* 11, 2, 431-441.
- Meille S. (2001)** *Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure*, PhD Thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

- Meille S., Garboczi E.J. (2001)** Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 9, 5, 371-390.
- Meille S., Lombardi M., Chevalier J., Montanaro L. (2012)** Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 15, 3959-3967.
- Menéndez B., Zhu W., Wong T.F. (1996)** Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Berea sandstone, *Journal of Structural Geology* 18, 1, 1-16.
- Miled K., Sab K., Le Roy R. (2007)** Particle size effect on EPS lightweight concrete compressive strength: experimental investigation and modelling, *Mechanics of Materials* 39, 3, 222-240.
- Narasimhan R. (2004)** Analysis of indentation of pressure sensitive plastic solids using the expanding cavity model, *Mechanics of Materials* 36, 7, 633-645.
- National Standard of China GB-3635-83 (1983)** Determination of granular crush-strength for fertilizer catalyst, molecular sieve and adsorbent, Beijing: National Standard Bureau.
- National Standard of China GB-10505.1-89 (1989)** Determination of granular crush-strength for molecular sieve 3A, Beijing: National Standard Bureau.
- Isaza M.N., Pachon Z., Kafarov V., Resasco D.E. (2000)** Deactivation of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum, *Applied Catalysis A: General* 199, 2, 263-273.
- Padure N.P., Lawn B.R. (1995)** Contact fatigue of a silicon carbide with heterogeneous grain structure, *Journal of American Ceramic Society* 78, 6, 1431-1438.
- Oliver W.C., Pharr G.M. (1992)** Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7, 6, 1564-1583.
- Oliver W.C., Pharr G.M. (2004)** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19, 1, 3-20.
- Ould-Chikh S., Pavan S., Fecant A., Trela E., Verdon C., Gallard A., Crozet N., Loubet J.L., Hemati M., Rouleau L. (2010)** Hierarchical porous catalyst support: shaping, mechanical strength and catalytic performances, *Studies in Surface Science and Catalysis* 175, 193-200.
- Ouwerkerk C.E.D. (1991)** A micro-mechanical connection between the single-particle strength and the bulk strength of random packings of spherical particles, *Powder Technology* 65, 1-3, 125-138.
- Palaniswamy R., Shah S.P. (1974)** Fracture and stress strain relationship of concrete under triaxial compression, *Journal of the Structural Division* 100, 5, 901-916.
- Petch N.J. (1968)** Metallographic aspects of fracture, In *Fracture Vol 1*, Chapter 5, Liebowitz H. (ed), Academic Press, New York, 351.
- Peterson I.M., Wuttiphan S., Lawn B.R., Chyung K. (1998)** Role of microstructure on contact damage and strength degradation in micaceous glass-ceramics, *Dental Materials* 14, 1, 80-89.
- Petit C., Meille S., Maire E. (2013)** Cellular solids studied by x-ray tomography and finite element modeling – a review, *Journal of Materials Research* 28, 17, 2191-2201.
- Phani K.K., Niyogi S.K. (1987)** Young's modulus of porous brittle solids, *Journal of Materials Science* 22, 1, 257-263.
- Quinn J.B., Sundar V., Lloyd I.K. (2003)** Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics, *Dental Materials* 19, 7, 603-611.
- Rice R.W. (1996)** Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area, *Journal of Materials Science* 31, 1, 102-118.
- Richardson J.T. (1989)** Principles of catalyst development, Springer Us.
- Ritchie R.O. (2011)** The conflicts between strength and toughness, *Nature Materials* 10, 11, 817-822.
- Robinson P.R., Dolbear G.E. (2006)** Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals, Practical advances in petroleum processing, 177-218, Hsu C.S. and Robinson P.R. (eds), Springer New York.
- Rouxel T. (2007)** Mechanical Properties of Ceramics, In *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*, Boch P., Nièpce J.C. (Eds), 263-324.
- Ryshkewitch E. (1953)** Compression strength of porous sintered alumina and zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* 36, 2, 65-68.

- Sanahuja J. (2008)** Impact de la morphologie structurale sur les performances mécaniques des matériaux de construction : application au plâtre et à la pâte de ciment, PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France.
- Sanahuja J., Dormieux L., Meille S., Hellmich C., Fritsch A. (2010)** Micromechanical explanation of elasticity and strength of gypsum: from elongated anisotropic crystals to isotropic porous polycrystals, *Journal of Engineering Mechanics* 136, 2, 239-253.
- Schweiger H.F. (1994)** On the use of Drucker-Prager failure criteria for earth pressure problem, *Computers and Geotechnics* 16, 3, 223-246.
- Sneddon I.N. (1965)** The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science* 3, 47-57.
- Suárez-Rivera F.R., Cook N.G., Cooper G.A., Zheng Z. (1990)** Indentation by pore collapse in porous rocks, In: *Proceedings of the 31st US Symposium on Rock Mechanics*, 671-678.
- Subero-Couroyer C., Ghadiri M., Brunard N., Kolenda F. (2003)** Weibull analysis of quasi-static crushing strength of catalyst particles, *Chemical Engineering Research and Design* 81, 8, 953-962.
- Tabor D. (1951)** *Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford.
- Tancret F., Desgardin G., Osterstock F. (1997)** Influence of porosity on the mechanical properties of cold isostatically pressed and sintered YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconductors, *Philosophical Magazine A* 75, 2, 505-523.
- Tancret F., Bouler J.M., Chamousset J., Minois L.M. (2006)** Modelling the mechanical properties of microporous and macroporous biphasic calcium phosphate bioceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 16, 3647-3656.
- Tardieu N. (2000)** Identification de lois de comportement élastoviscoplastique par indentation, PhD thesis, Ecole Polytechnique, France.
- Timoshenko S.P., Goodier J.N. (1970)** *Theory of elasticity* McGraw-Hill, New-York, p212.
- Trambouze P. (1999)** *Le raffinage du pétrole: Matériels et équipements*, Editions Technip, Vol. 4.
- Trostel L.J. (1962)** Strength and structure of refractories as a function of pore content, *Journal of the American Ceramic Society* 45, 11, 563-564.
- Ulm F.-J., Vandamme M., Bobko C., Ortega J.A., Tai K., Ortiz C. (2007)** Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites : concrete, bone, and shale, *Journal of the American Ceramic Society* 90, 9, 2677-2692.
- Vermeer P.A., De Borst R. (1984)** *Non-associated plasticity for soils, concrete and rock*, Delft University of Technology.
- Von Mises R. (1928)** *Mechanik des plastischen Formänderung von Kristallen*, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 8, 161-185.
- Wagh A.S., Poeppel R.B., Singh J.P. (1991)** Open pore description of mechanical properties of ceramics, *Journal of Materials Science* 26, 14, 3862-3868.
- Wagh A. S., Singh J. P., Poeppel R. B. (1993)** Dependence of ceramic fracture properties on porosity, *Journal of Materials Science* 28, 13, 3589-3593.
- Weibull W. (1951)** A statistical distribution function of wide applicability, *Journal of applied mechanics*.
- Wright P.J.F. (1955)** Comments on an indirect tensile test on concrete cylinders, *Magazine of Concrete Research* 7, 20, 87-96.
- Wong T.F., Szeto H., Zhang J. (1992)** Effect of loading path and porosity on the failure mode of porous rocks, *Applied Mechanics Reviews* 45, 8, 281-293.
- Wong T.F., David C., Zhu W. (1997)** The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstone: mechanical deformation, *Journal of Geophysical Research* 102, B2, 3009-3025.
- Wong T.F., Baud P. (1999)** Mechanical compaction of porous sandstone, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 54, 6, 715-727.
- Wu X.Y., Baud P., Wong T.F. (1999)** Micromechanics of compressive failure and spatial evolution of anisotropic damage in Darley Dale sandstone, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 37, 1-2, 143-160.
- Wu D., Zhang J., Chang L., Wu D., Fang Z., Shi Y. (2001)** Effects of the number of testing specimens and the estimation methods on the Weibull parameters of solid catalysts, *Chemical engineering science* 56, 24, 7035-7044.
- Wu D.F., Zhou J.C., Li Y.D. (2006)** Distribution of the mechanical strength of solid catalysts, *Chemical Engineering Research and Design* 84, 12, 1152-1157.

**Wu D., Zhou J., Li Y. (2006)** Methods for estimating Weibull parameters for brittle materials, *Journal of Material Sciences* 41, 5630-5638.

**Xu H.H.K., Wei L. Padure N.P., Lawn B.R., Yeckley R.L. (1995)** Effect of microstructural coarsening on Hertzian contact damage in silicon nitride, *Journal of Materials Science* 30, 869-878.

**Yang D.S., Dureau R., Charland J.P., Ternan M. (1996)** Hydrodenitrogenation of vacuum residue with a large-pore catalyst, *Fuel* 75, 10, 1199-1205.

---

# CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes

---

<b>2.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS .....</b>	<b>48</b>
<b>2.2 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE À L'ÉCHELLE DE L'EXTRUDÉ.....</b>	<b>52</b>
2.2.1 ESSAI D'ÉCRASEMENT GRAIN À GRAIN (EGG).....	52
2.2.2 ESSAI DE FLEXION TROIS POINTS.....	53
2.2.3 ESSAI DE COMPRESSION UNIAXIALE .....	55
2.2.4 ESSAI DE COMPRESSION HYDROSTATIQUE.....	56
2.2.5 OUTILS NUMÉRIQUES.....	57
<b>2.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE À L'ÉCHELLE DU VER (SANS MACRO-DÉFAUTS) .....</b>	<b>63</b>
2.3.1 INDENTATION INSTRUMENTÉE SPHÉRIQUE .....	63
2.3.2 IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE INVERSE .....	69
<b>2.4 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE D'UN EMPILEMENT D'EXTRUDÉS .....</b>	<b>73</b>
2.4.1 ESSAI DE COMPRESSION CÉDOMÉTRIQUE (ESSAI SHELL).....	73
2.4.2 ESSAI DE COMPRESSION CÉDOMÉTRIQUE IN SITU AU TOMOGRAPHE À RAYONS X.....	74
<b>2.5 AUTRES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION .....</b>	<b>77</b>
2.5.1 MICRO-TOMOGRAPHIE À RAYONS X .....	77
2.5.2 POLISSAGE IONIQUE .....	77
2.5.3 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) .....	77
2.5.4 MICROSCOPE NUMÉRIQUE.....	78
2.5.5 MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE (ATOMIC FORCE MICROSCOPY, AFM) .....	78
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>80</b>

## 2.1 Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont des supports de catalyseurs utilisés industriellement dans les unités d'hydrotraitement des résidus. Ils sont constitués d'alumine  $\gamma$  à fort taux de porosité, et sont fabriqués pour notre étude sous forme d'extrudés cylindriques.

Dans l'unité d'hydrotraitement, les résidus passent d'abord par une étape d'hydrodémétallation pour l'élimination de leur contenu en métaux (Ni et V). Les supports en lit dans le réacteur sont caractérisés par une porosité bimodale. La mésoporosité (de 2 à 50 nm de taille de pores d'après Rouquerol et al., 1994) assure une grande surface spécifique pour une activité catalytique optimale. La macroporosité (avec une taille de pores supérieure à 50 nm d'après Rouquerol et al., 1994) augmente l'accessibilité des grosses molécules aux sites actifs et permet la rétention des métaux contenus dans les résidus. Dans la suite de l'étude, ces échantillons seront appelés "bimodaux".

Les résidus démétaillés passent ensuite par l'étape d'hydrodésulfuration pour réduire leur contenu en soufre. Pour ce type de réacteur, les supports sont caractérisés par une porosité monomodale, avec une petite taille de pores. Ces échantillons seront mentionnés en tant que "monomodaux" dans la suite de l'étude.

Ces supports sont préparés à partir de poudre de boehmite (oxyhydroxyde d'aluminium  $\text{AlO}(\text{OH})$ ). Cette poudre est synthétisée par IFPEN (Solaize, France), par précipitation de sels d'aluminium, lavage à l'eau dé-ionisée et séchage. Elle est ensuite malaxée avec une solution acide (étape de peptisation) puis basique (étape de neutralisation). La pâte obtenue est extrudée à travers une filière à trou cylindrique unique de 1,6 mm de diamètre, puis séchée et calcinée. Le séchage est réalisé à des températures inférieures à 200°C pour évaporer l'eau libre, ainsi qu'une partie de l'eau physisorbée. La calcination est réalisée dans la gamme de température adaptée pour transformer la boehmite en alumine  $\gamma$  (450-850°C). La Figure 2.1 présente un lot d'extrudés cylindriques obtenus par IFPEN en fin de ce procédé de mise en forme par extrusion.



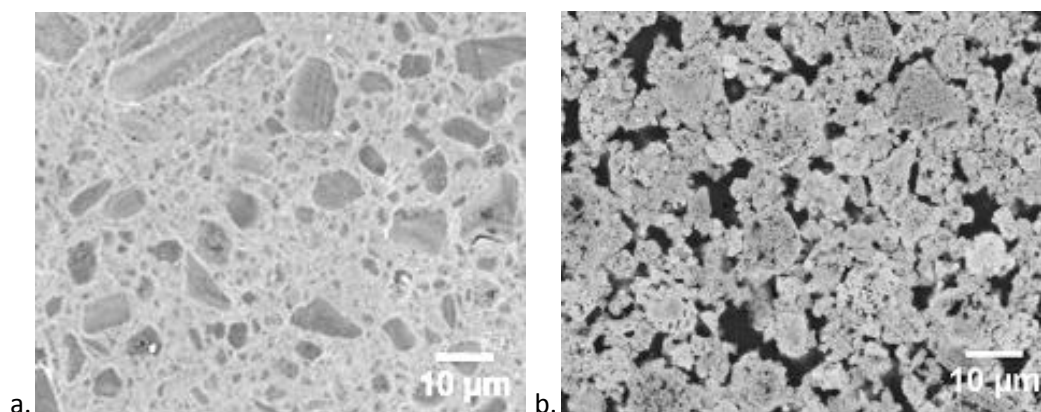
**Figure 2.1 : Lot d'extrudés cylindriques obtenus après mise en forme par extrusion à IFPEN.**

Les différents types de supports se distinguent par le type de boehmite utilisée pour leur fabrication. Elle est peu dispersible pour les supports bimodaux, et moyennement dispersible pour les supports monomodaux, conduisant à une microstructure composée de beaucoup d'agglomérats et peu d'agglomérats respectivement. La taille des mésopores est ajustée par les conditions de calcination. Les propriétés géométriques et texturales des échantillons obtenus, déterminées par porosimétrie par intrusion de mercure et physisorption d'azote, sont résumées dans le Tableau 2.1.

Propriétés	Unités	Supports monomodaux	Supports bimodaux
Diamètre de l'extrudé	mm	1,35 ± 0,05	1,45 ± 0,05
Volume poreux total	%	66,5 ± 0,5	72,5 ± 0,5
Volume de mésopores	mL/g	0,65	0,55 (46%)
Volume de macropores	mL/g	0	0,32 (27%)
Diamètre d'interconnection médian des mésopores	nm	8,4	6,4
Diamètre d'interconnection médian des macropores	nm	/	675
Surface spécifique BET	m <sup>2</sup> /g	325	275

**Tableau 2.1 : Propriétés géométriques et texturales des échantillons étudiés et fabriqués par IFPEN.**

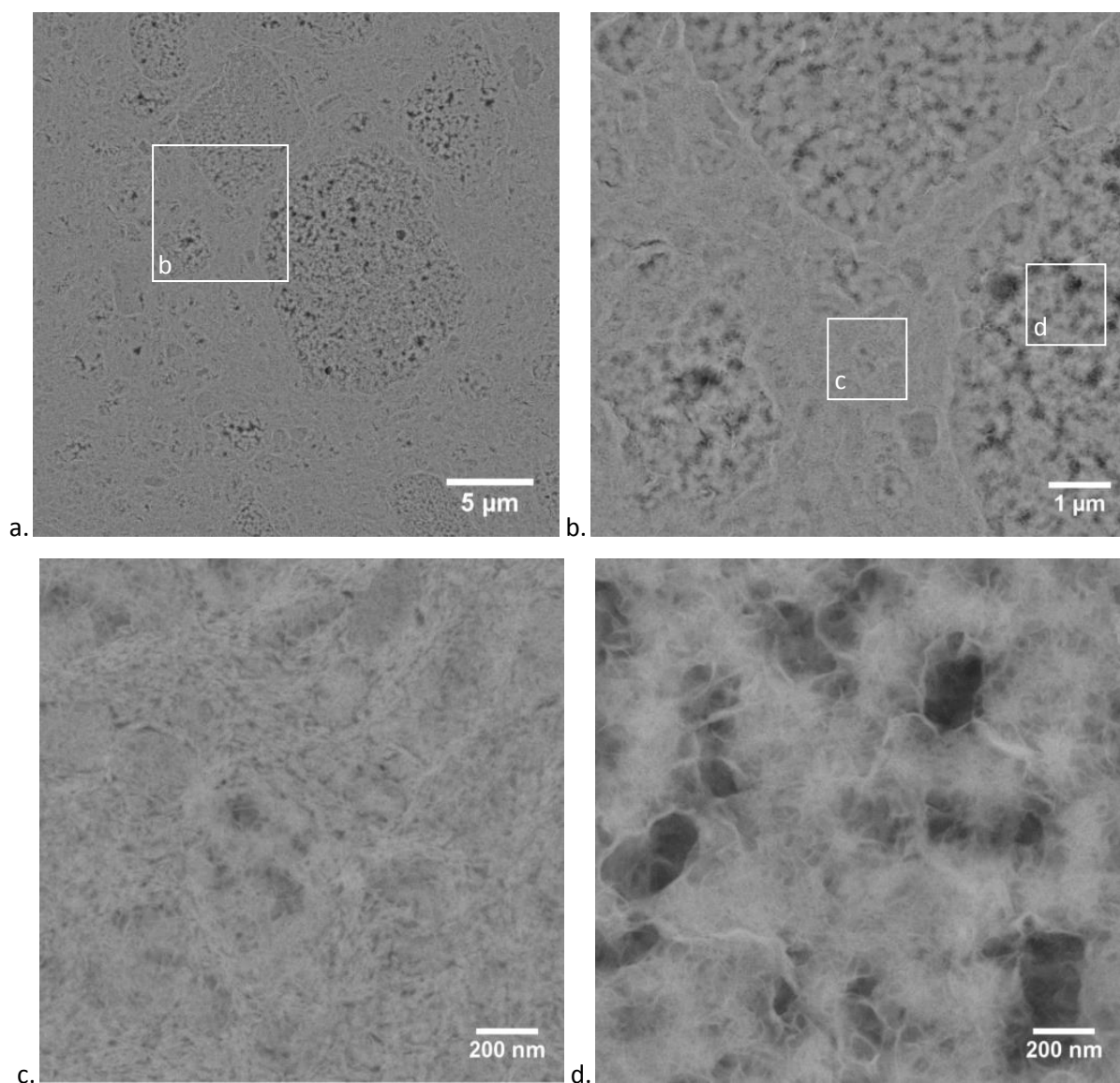
Les microstructures des deux types d'extrudés sont analysées au MEB suite à un polissage par abrasion, et à plus haute résolution suite à un polissage ionique (techniques présentées aux paragraphes 2.5.2 et 2.5.3). Les observations sont présentées sur les Figures 2.2, 2.3 et 2.4.



**Figure 2.2 : Observations au MEB de la section polie d'un extrudé monomodal (a) et d'un extrudé bimodal (b). Les observations sont réalisées en mode électrons rétrodiffusés.**

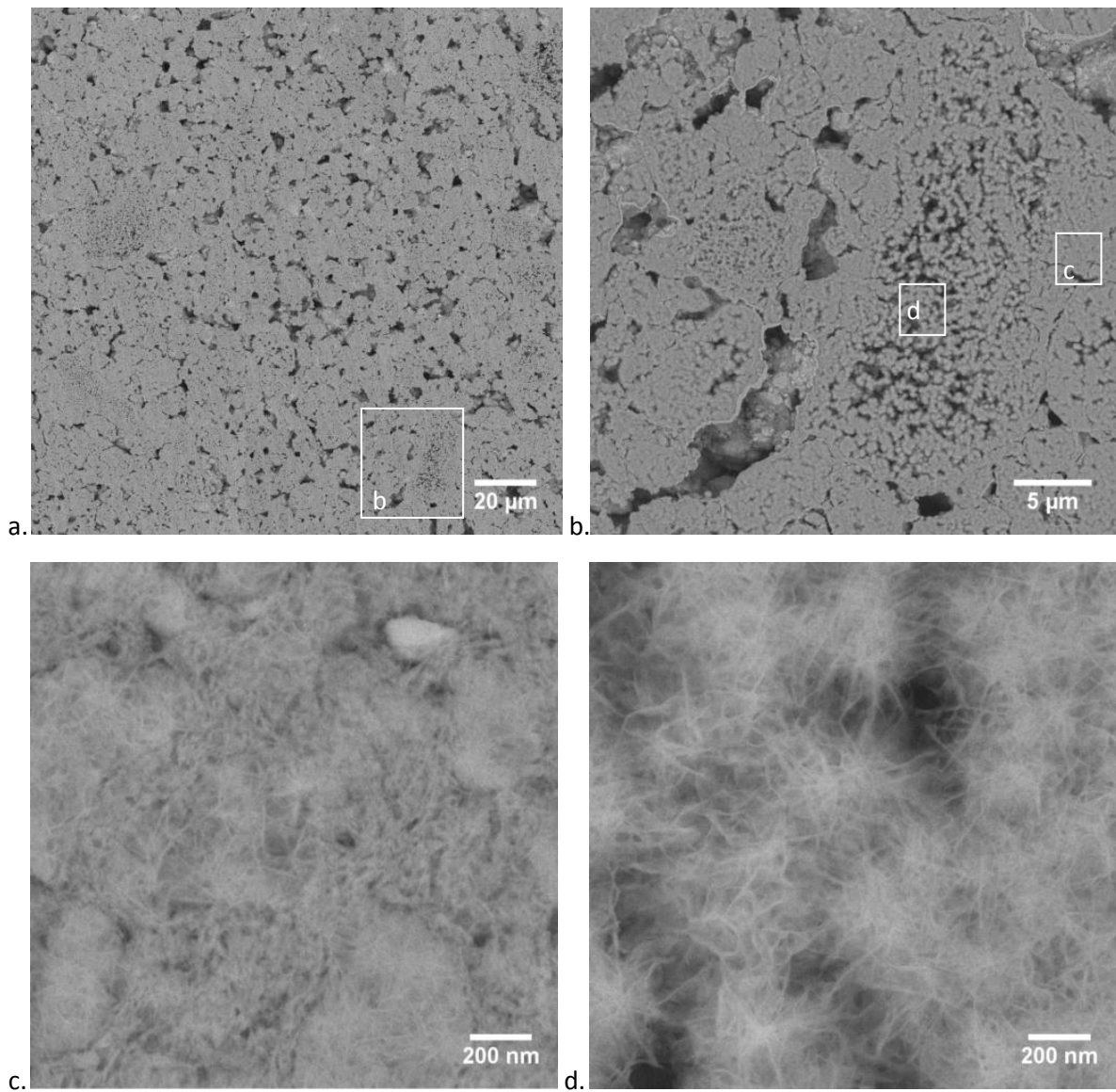
Les extrudés monomodaux sont composés d'agglomérats, de 5 à 10 μm de diamètre, dispersés dans une matrice (Figures 2.2.a et 2.3.a). Les interfaces entre agglomérats et matrice sont matérialisées par des zones denses pouvant atteindre 100 nm d'épaisseur (liserés blancs sur la Figure 2.3.b). La matrice est composée d'un agencement dense d'agrégats mesurant de 30 à 500 nm (Figure 2.3.c). Les agglomérats sont composés des mêmes agrégats que la matrice mais selon un agencement beaucoup plus aéré (Figure 2.3.d). Les distributions poreuses indiquées par les mesures de porosimétrie au mercure (Tableau 2.1) correspondent aux tailles des interconnexions entre pores. La macroporosité des agglomérats n'est pas connectée et est accessible via la mésoporosité.





**Figure 2.3 : Observations au MEB d'une section polie (polissage ionique) d'un extrudé monomodal. L'image (b) est un zoom de (a) sur quelques agglomérats dispersés dans la matrice. L'image (c) est un zoom de (b) présentant la microstructure dense de la matrice ; l'image (d) est un zoom de (b) présentant la microstructure aérée d'un agglomérat.**

Les extrudés bimodaux sont composés d'agglomérats liés entre eux par une faible quantité de matrice, laissant apparaître une macroporosité (Figures 2.2.b et 2.4.a). Les macropores les plus allongés peuvent mesurer jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  de longueur. Un liseré plus dense (blanc sur la Figure 2.4.b) est observé autour de certains agglomérats seulement. Les microstructures de la matrice (Figure 2.4.c) et des agglomérats (Figure 2.4.d) sont les mêmes que pour les extrudés monomodaux. Ici encore, la mesure de porosimétrie au mercure permet seulement d'accéder à la taille des interconnexions des mésopores et des macropores.



**Figure 2.4 : Observations au MEB d'une section polie (polissage ionique) d'un extrudé bimodal. L'image (b) est un zoom de (a) sur quelques agglomérats et macropores. L'image (c) est un zoom de (b) présentant la microstructure dense de la matrice ; l'image (d) est un zoom de (b) présentant la microstructure aérée d'un agglomérat.**

## 2.2 Caractérisation mécanique à l'échelle de l'extrudé

### 2.2.1 Essai d'écrasement grain à grain (EGG)

La résistance à l'écrasement des supports est mesurée au laboratoire MATEIS à l'aide d'un dispositif d'essai servo-hydraulique Instron 8502 (High Wycombe, Royaume-Uni) associé à une cellule de force de 250 N. Le montage est présenté sur la Figure 2.5.



*Figure 2.5 : Dispositif de test à l'écrasement d'un support cylindrique.*

Lors de l'écrasement d'un échantillon parfaitement cylindrique, celui-ci doit se scinder en deux demi-cylindres lorsque la contrainte maximale en traction est atteinte au cœur de l'extrudé. Plusieurs modes de rupture sont cependant couramment observés, de par la forme complexe des extrudés. Afin d'éviter ces multiples modes de rupture, une sélection des échantillons est réalisée de telle sorte que ceux-ci soient le plus proche possible de la géométrie cylindrique, avec une longueur comprise entre 3 et 4 mm.

Après la mesure de leur taille (diamètre et longueur), les échantillons sont chargés à une vitesse de 0,8  $\mu\text{m/s}$  jusqu'à rupture des supports. La force est enregistrée en fonction du déplacement. La charge correspondant à la rupture de l'échantillon en deux demi-cylindres est normalisée par la longueur des supports et définie comme la résistance à l'écrasement. La contrainte à rupture en traction transverse est calculée à partir de l'Eq. 1.1 :

$$\sigma_{max} = \frac{2F}{\pi dl} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Ces essais sont réalisés sur 41 échantillons de chaque type d'extrudés en sortie de fabrication.

Afin d'étudier l'influence de l'environnement et notamment du taux d'humidité, 30 échantillons de chaque type d'extrudés sont également testés en écrasement après un stockage long en flacons non hermétiques à 25°C sous une humidité relative pouvant varier entre 50 et 70% (humidité de l'air ambiant). Les tests sont réalisés sur 15 échantillons préalablement étuvés (à 250°C pendant 2 jours) et 15 échantillons non étuvés. Les résultats sont ensuite comparés pour déterminer l'influence de la présence d'eau sur la résistance mécanique des échantillons non étuvés.

Les résultats sont traités avec la statistique de Weibull décrite au paragraphe 1.1.2.3 du chapitre 1. En effet, le caractère fragile des supports de catalyseurs lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de traction, induit une large dispersion des valeurs. De plus, les essais d'écrasement et de flexion induisent des états de contraintes non homogènes au sein des supports. La probabilité de rupture pour une contrainte maximale donnée est donc déterminée à partir de l'Eq. 1.8 :

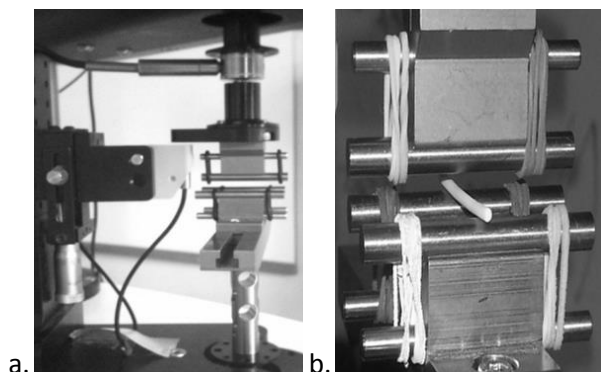
$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[ - \frac{V_{eff}}{V_0} \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. 1.8}$$

Une distribution de Weibull des contraintes de traction à rupture est ajustée sur les données expérimentales à l'aide de la méthode de régression linéaire pondérée décrite par Wu et al. (2001). Le facteur de pondération utilisé est  $W_i = \sigma_{max-i}^2$  et la probabilité de rupture est estimée par  $P(\sigma_{max-i}, V) = (i - 3/8)/(n + 1/4)$ , avec  $n$  le nombre d'essais réalisés. Le volume effectif  $V_{eff}$  est calculé à l'aide d'une analyse numérique décrite au paragraphe 2.2.5.1 ci-après. En revanche, la valeur de  $V_0$  est inconnue. C'est pourquoi, plutôt que d'ajuster typiquement la variable  $\sigma_0$ , c'est la variable  $\sigma_0(V_0/V_{eff})^{1/m}$  qui est ajustée ici.

## 2.2.2 Essai de flexion trois points

### 2.2.2.1 Sur extrudés non entaillés

La résistance en traction des supports de catalyseurs est également mesurée à partir de la méthode de flexion trois points. Les essais sont réalisés au laboratoire MATEIS avec l'instrument de test Bose ElectroForce® 3200 (Prairie Valley, Etats-Unis) associé à une cellule de force de 20 N. La longueur  $L$  entre appuis inférieurs est de 15 mm. Les échantillons sont sélectionnés de telle sorte que leur longueur soit supérieure à 15 mm, et qu'ils ne présentent pas de défauts de surface apparents. Après la mesure de leur diamètre, les échantillons sont chargés à 0,01 mm/s jusqu'à rupture. Le montage est présenté sur la Figure 2.6. 30 échantillons de chaque type de supports sont testés.



**Figure 2.6 : Test de flexion trois points : vue latérale du dispositif (a); flexion trois points d'un extrudé cylindrique (b).**

De la même manière que pour l'EGG, les résultats sont traités avec la statistique de Weibull et la probabilité de rupture pour une contrainte maximale donnée est déterminée avec l'Eq. 1.8. Le volume effectif  $V_{eff}$  est également calculé à l'aide d'une analyse numérique (paragraphe 2.2.5.2 ci-après). La contrainte à rupture en traction est calculée à partir de l'Eq. 1.11 :

$$\sigma_{max} = \frac{8FL}{\pi d^3} \quad \text{Eq. 1.11}$$

Le module d'Young est calculé à partir de la pente des courbes force-déplacement obtenues selon l'Eq.2.1 :

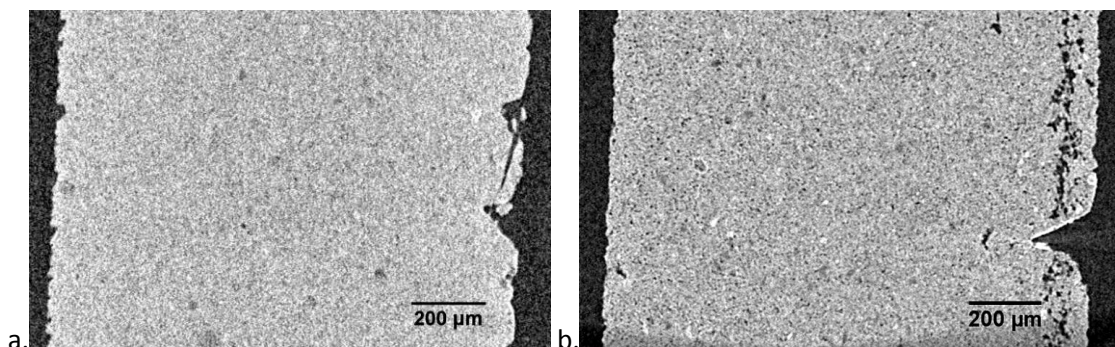
$$E = \frac{4L^3}{3\pi d^4} \frac{dF}{du} \quad \text{Eq. 2.1}$$

avec  $F$  la charge,  $d$  le diamètre du barreau et  $u$  le déplacement de la traverse (la raideur machine est prise en compte dans la mesure du déplacement).

### 2.2.2.2 Sur extrudés entaillés

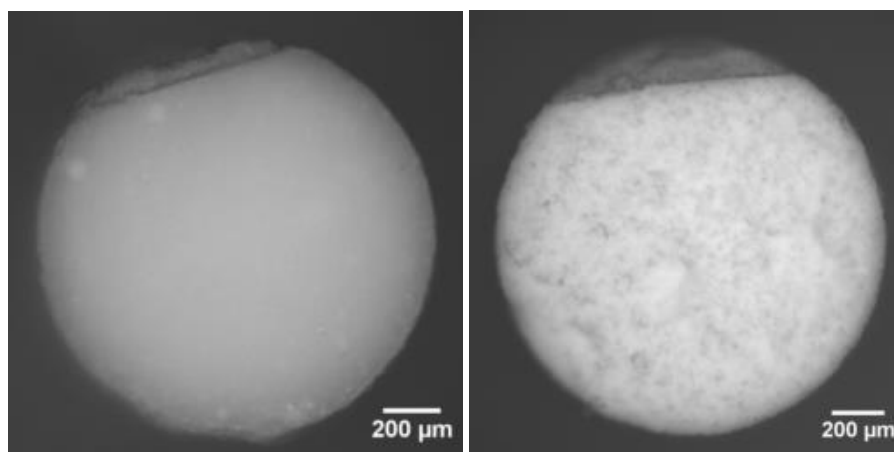
La ténacité représente la résistance d'un matériau à la propagation de fissures. C'est un paramètre critique de la tenue mécanique d'un matériau fragile. Il est donc intéressant de comparer la ténacité des supports monomodaux et bimodaux. Pour cela les essais de flexion peuvent être réalisés sur des extrudés entaillés. Si elle est de taille suffisante, l'entaille joue le rôle de défaut critique.

Les échantillons monomodaux et bimodaux sont entaillés manuellement à la lame de rasoir. La lame pénètre plus facilement les extrudés bimodaux que les extrudés monomodaux, pour lesquels il est difficile de réaliser une entaille sans arracher de morceaux de matière. Ceci est significatif du caractère plus fragile de ce type d'extrudés. Une analyse préliminaire en tomographie à rayons X est effectuée afin de vérifier la finesse des entailles réalisées (Figure 2.7). Elles sont beaucoup plus nettes dans le cas des supports bimodaux. Pour les deux types de matériau, la longueur  $a$  des fissures, normalisée par le diamètre  $D$  des extrudés, varie entre 0,04 et 0,2. Le rayon en fond d'entaille est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la taille des plus gros agglomérats composant l'alumine  $\gamma$ . On fait donc l'hypothèse que cette technique est adaptée pour obtenir la ténacité des matériaux.



**Figure 2.7 : Observation en tomographie à rayons X d'une coupe verticale d'extrudés monomodal (a) et bimodal (b) entaillés.**

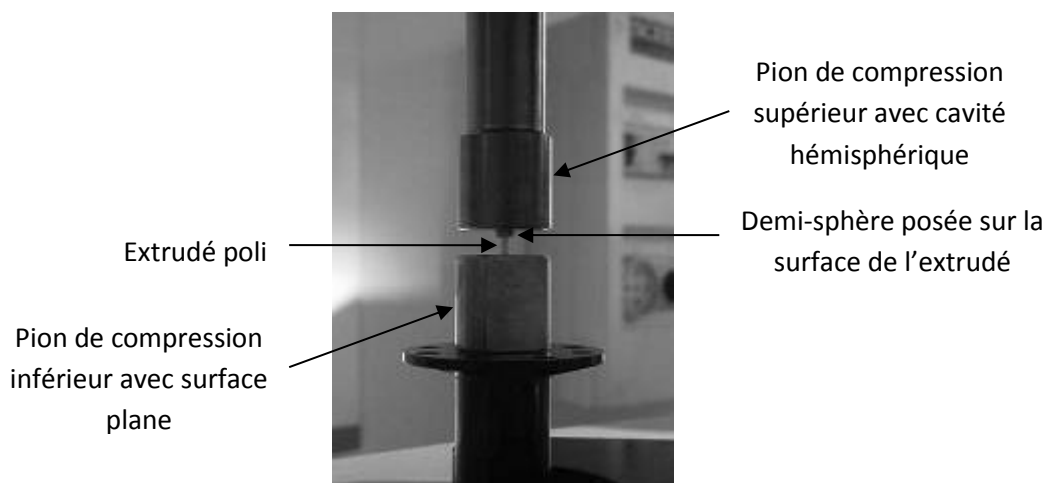
Des essais de flexion trois points sont ensuite réalisés comme décrit au paragraphe précédent, en prenant soin, pour chaque échantillon, de placer l'entaille sous le point d'appui central (orientée vers le bas). La profondeur d'entaille est mesurée à posteriori à l'aide d'observations en microscopie optique du faciès de rupture (Figure 2.8). La ténacité, représentée par le facteur d'intensité de contraintes critique, est ensuite déterminée à l'aide d'une analyse par Éléments Finis de l'essai de flexion trois points sur barreau entaillé. Celle-ci est décrite au paragraphe 2.2.5.3 ci-après.



**Figure 2.8 :** Faciès de rupture obtenus après essai de flexion trois points sur un échantillon monomodal (a) et un échantillon bimodal (b) préalablement entaillés.

### 2.2.3 Essai de compression uniaxiale

La résistance en compression simple des supports de catalyseurs est mesurée au laboratoire MATEIS avec l'instrument de test Bose ElectroForce® 3200 (Prairie Valley, Etats-Unis), associé à une cellule de force de 220 N. Comme présenté sur la Figure 2.9, le montage est constitué de deux plots de compression de 15 mm de diamètre – le plot inférieur possède une face plane ; le plot supérieur présente une cavité hémisphérique – et d'une demi-sphère de 3 mm de diamètre. Les extrudés sont préalablement polis manuellement de manière à obtenir des faces planes et un rapport longueur/diamètre de l'ordre de 2.



**Figure 2.9 :** Montage de compression simple.

Les plots de compression, ainsi que la sphère sont lubrifiés à l'aide d'un spray au téflon pour réduire les frottements aux contacts. L'éprouvette est placée verticalement sur le plot inférieur et la demi-sphère est déposée face plane sur la face supérieure de l'éprouvette. Le plot supérieur est ensuite abaissé jusqu'au contact avec la calotte sphérique. Ce système permet de compenser les défauts de parallélisme des faces de l'éprouvette (introduits par la méthode de polissage manuel) et d'assurer la bonne répartition de la force appliquée sur toute la section de l'éprouvette.

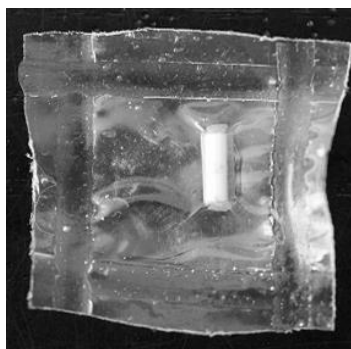
Au début de chaque essai, deux cycles de charge/décharge sont réalisés (entre 10 et 45 N pour les échantillons monomodaux et entre 1 et 10 N pour les échantillons bimodaux), puis l'échantillon est chargé à 0,2  $\mu\text{m/s}$  jusqu'à rupture. Malgré toutes les précautions prises, une non-linéarité subsiste à la mise en contact, vraisemblablement due aux défauts de planéité. Si cette non-linéarité est trop forte pour permettre une mesure du module d'Young, l'essai est sorti de l'analyse. 14 éprouvettes de chaque type d'extrudés sont retenues pour analyser les résultats.

Le module d'Young est mesuré à partir de la pente à la décharge des cycles et la contrainte à rupture est calculée au point où la force est maximale avant rupture. En cas de non-linéarité avant rupture, la limite d'élasticité est également calculée. Dans ce cas, la fin du domaine élastique est définie à l'aide de l'évolution du module d'Young tangent, calculé en chaque point de la courbe par dérivée centrée (sur 11 points). Une diminution nette du module tangent permet de déterminer la limite d'élasticité.

#### 2.2.4 Essai de compression hydrostatique

Des essais de compression hydrostatique sont réalisés en utilisant la chambre d'un porosimètre au mercure AutoPore IV 9500 (Micromeritics, Norcross) comme chambre de pression, dans le but de déterminer la pression à laquelle les échantillons commencent à s'endommager.

Un extrudé unique d'une longueur de l'ordre de 5 mm est scellé sous vide primaire dans un sachet plastique fin (Figure 2.10). Le sachet agit comme une membrane étanche au mercure. L'échantillon est ensuite placé dans une cellule de 15 cc, puis du mercure est introduit dans la cellule appliquant une pression hydrostatique croissante à l'échantillon. La pression  $P$  est enregistrée en fonction du volume de mercure  $\Delta V$  introduit. Connaissant les dimensions initiales de l'échantillon, il est possible de remonter à la courbe  $P(\Delta V/V)$ . Les variations de pente de la courbe donnent des indications sur l'évolution de l'endommagement en fonction de la pression hydrostatique appliquée autour de l'échantillon. Un test préliminaire est réalisé sur un sachet plastique vide afin de calibrer le test et obtenir la variation volumique vraie de l'échantillon.



**Figure 2.10 : Extrudé bimodal scellé sous vide primaire dans un sachet plastique.**

Après l'essai, l'échantillon est extrait du sachet et les dimensions finales sont mesurées. La variation de volume est calculée à partir de :

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta L}{L} \quad \text{Eq. 2.2}$$

avec  $r$  le rayon et  $L$  la longueur de l'extrudé. L'incertitude de mesure sur la variation de volume est de 5%. L'essai est réalisé sur 3 extrudés différents.

## 2.2.5 Outils numériques

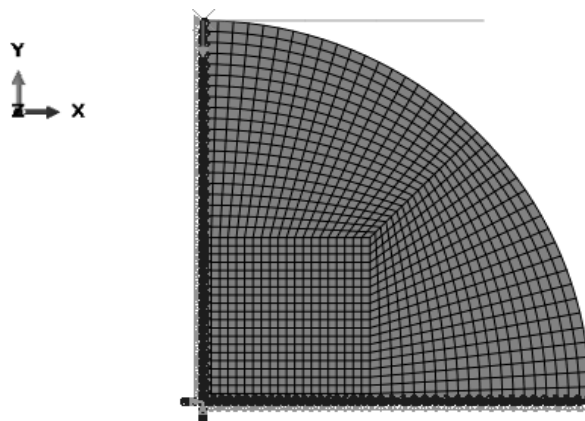
Les simulations numériques décrites ci-dessous sont réalisées à l'aide du code Élément Finis ABAQUS®.

### 2.2.5.1 Modélisation par Éléments Finis de l'essai EGG

Pour un extrudé parfaitement rectiligne, la géométrie et le chargement de l'essai EGG sont invariants dans la direction d'extrusion. La longueur de l'extrudé est en général 3 fois supérieure à son diamètre. On choisit donc de modéliser cet essai par une simulation en 2D en déformations planes. Pour un extrudé parfaitement cylindrique, la géométrie et le chargement présentent deux symétries planes. De ce fait, seul un quart du disque est modélisé avec un rayon de 0,7 mm. Les conditions de symétrie sont imposées le long de l'axe horizontal et de l'axe vertical (Figure 2.11). Le plateau supérieur est modélisé par un plan rigide (indéformable). Le contact entre le disque et le plateau supérieur est modélisé sans frottement. Une rampe de déplacement vertical est appliquée au plateau via un noeud de référence. Quelques caractéristiques du modèle sont présentées dans le Tableau 2.2.

Essai d'écrasement (modèle 2D)	
Type d'éléments	Quadrangle linéaire à 4 nœuds en déformation plane
Nombre d'éléments	1246
Nombre de nœuds	1348

**Tableau 2.2 : Taille du modèle numérique utilisé pour simuler le test EGG.**

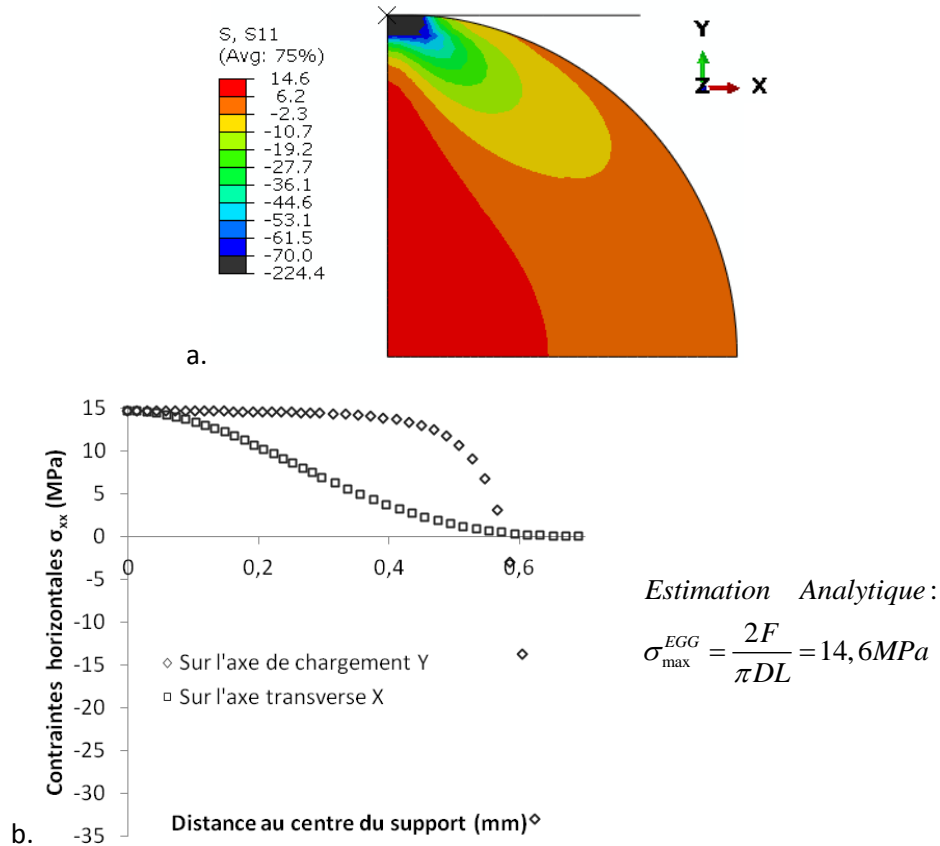


**Figure 2.11 : Maillage employé pour la modélisation par Éléments Finis de l'essai EGG en 2D en déformations planes.**

Le matériau est linéaire élastique isotrope, et caractérisé par les deux paramètres élastiques suivant : le module d'Young (6,4 GPa pour le monomodal et 3,6 GPa pour le bimodal) et le coefficient de Poisson (0,22 pour les deux matériaux). Les valeurs de module ont été déterminées lors de tests préliminaires de flexion trois points. La valeur du coefficient de Poisson est tirée de la littérature (Sanahuja, 2010). Elle correspond à une valeur estimée pour les matériaux très poreux et est indépendante du coefficient de Poisson de la matrice solide.



La Figure 2.12.a montre la distribution des contraintes horizontales obtenue au sein du support (monomodal) pour un effort linéique d'écrasement de 32 N/mm. L'évolution de ces contraintes sur l'axe de chargement Y et l'axe transverse X est détaillée sur la Figure 2.12.b. On confirme ici que la contrainte maximale de traction est obtenue au centre de l'échantillon et que la formule d'estimation analytique de cette contrainte est bien vérifiée.



**Figure 2.12 : Distribution des contraintes horizontales  $\sigma_{xx}$  (S11) obtenue après simulation d'un test EGG jusqu'à 32 N/mm sur un matériau monomodal : dans la section du support (a) ; sur l'axe de chargement Y et l'axe transverse X (b). Les valeurs de contraintes sont exprimées en MPa.**

Le volume effectif  $V_{eff}$  (défini au paragraphe 1.1.2.3 du chapitre 1) est ensuite calculé en convertissant l'Eq. 1.9 en une somme discrétisée selon :

$$V_{eff} = \sum_i^n \left( \frac{\sigma_{1,i}}{\sigma_{max}} \right)^m V_i \tag{Eq. 2.3}$$

La somme est réalisée sur les n points d'intégration du modèle numérique.  $V_i$  est le volume associé à chaque point d'intégration  $i$ ,  $\sigma_{1,i}$  est la contrainte principale positive maximale correspondant à chaque point d'intégration  $i$ . Si toutes les contraintes principales sont négatives,  $\sigma_{1,i}$  est prise égale à 0. Le modèle de l'essai EGG étant en 2D, le volume effectif calculé est multiplié par la longueur moyenne des extrudés testés en écrasement (3,5 mm) afin de pouvoir le comparer à celui calculé avec le modèle 3D de l'essai de flexion. Le volume effectif calculé est indépendant du chargement et proportionnel au carré du diamètre et à la longueur. Il évolue avec le module de Weibull selon une loi puissance empirique (Figure 2.13) :

$$V_{eff} = 0,099 m^{-0,549} LD^2 \tag{Eq. 2.4}$$

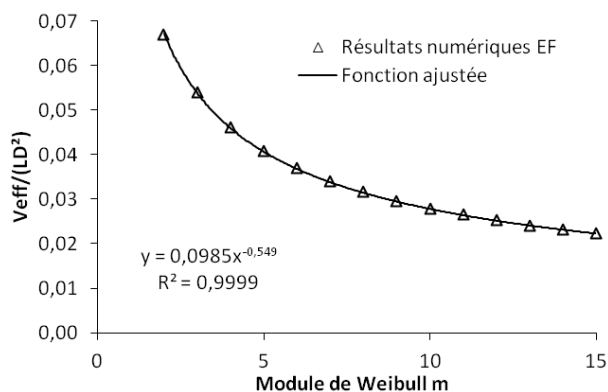


Figure 2.13 : Évolution du volume effectif adimensionné en fonction du module de Weibull pour les extrudés cylindriques en écrasement - ajustement d'une loi puissance.

### 2.2.5.2 Modélisation par Éléments Finis de l'essai de flexion trois points

Le test de flexion trois points est analysé en 3D. La symétrie du système étudié permet de réduire l'analyse à un quart de cylindre seulement. La géométrie utilisée est la suivante (Figure 2.14) :

- diamètre de l'extrudé :  $D = 1,38 \text{ mm}$  ;
- demi-longueur de l'extrudé :  $l/2 = 9 \text{ mm}$  ;
- distance entre les appuis :  $L/2 = 7,5 \text{ mm}$  ;
- rayon des appuis cylindriques :  $r = 1,5 \text{ mm}$ .

Les appuis sont modélisés comme des surfaces cylindriques rigides (indéformables), et sont au contact du barreau cylindrique. Le contact est modélisé sans frottement avec hypothèse de grands glissements. Les conditions de symétrie sont imposées le long des plans verticaux. Une rampe de déplacement est appliquée au niveau du point d'appui supérieur via un noeud de référence. L'appui inférieur est bloqué en déplacement. Les caractéristiques du modèle sont présentés dans le Tableau 2.3. Le matériau est élastique linéaire ( $E = 6,4 \text{ GPa}$  pour le monomodal et  $E = 3,6 \text{ GPa}$  pour le bimodal,  $\nu = 0,22$ ).

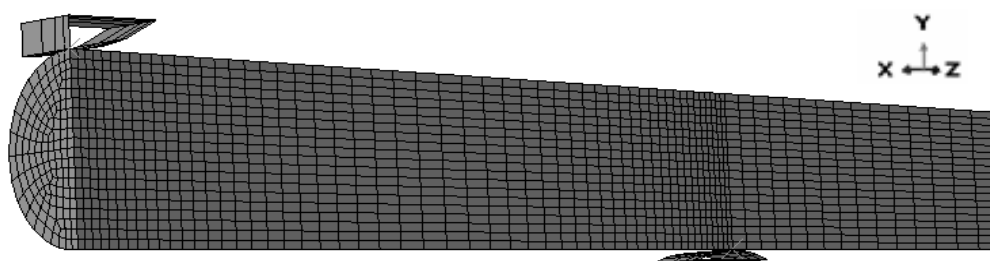


Figure 2.14 : Maillage employé pour la modélisation par Éléments Finis de l'essai de flexion trois points en 3D.

Essai de flexion trois points (modèle 3D)	
Type d'éléments	Brique linéaire à 8 nœuds
Nombre d'éléments	13946
Nombre de nœuds	20288

Tableau 2.3 : Taille du modèle numérique utilisé pour simuler le test de flexion trois points.

La Figure 2.15.a présente la distribution des contraintes axiales (parallèles à l'axe de l'extrudé) obtenue au sein d'un support (monomodal) pour une charge appliquée de 1,5 N. L'évolution de ces contraintes sur l'axe de chargement Y et sur la fibre externe du support est détaillée sur la Figure 2.15.b. La traction maximale est obtenue au droit de l'appui central. On remarque un écart de 8% entre la formule d'estimation analytique de cette contrainte et le calcul numérique. La formule analytique néglige les effets non-linéaires, grands déplacements et grandes déformations, notamment au contact, pris en compte dans le calcul numérique.

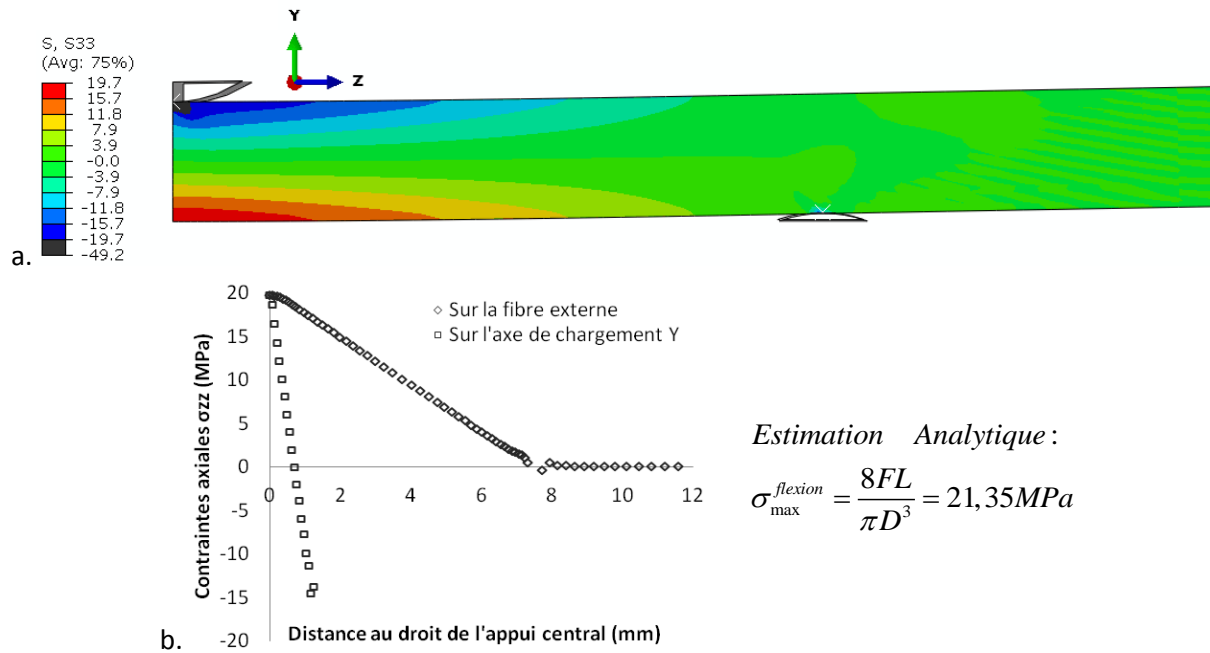


Figure 2.15 : Distribution des contraintes axiales  $\sigma_{zz}$  (S33) obtenue après simulation d'un essai de flexion sur un matériau monomodal jusqu'à 1,5 N : dans le plan de symétrie YZ (a) ; sur l'axe de chargement Y et sur la fibre externe (b). Les valeurs de contraintes sont exprimées en MPa.

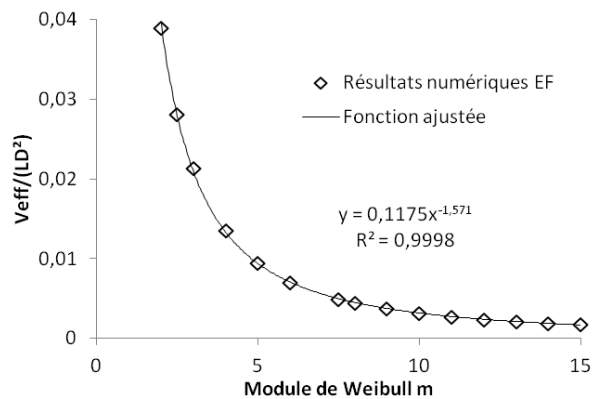


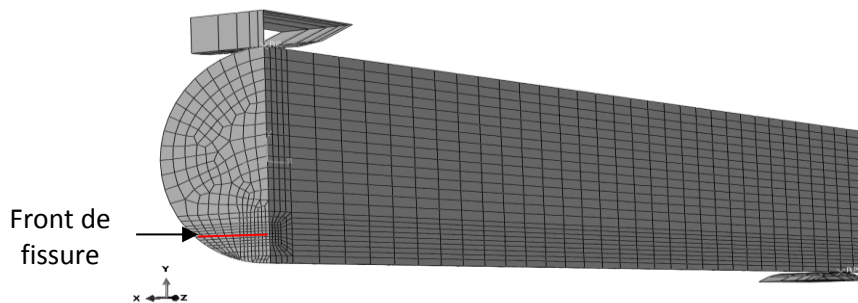
Figure 2.16 : Évolution du volume effectif adimensionné en fonction du module de Weibull pour les extrudés cylindriques en flexion trois points - ajustement d'une loi puissance.

Comme pour la simulation de l'essai EGG, le volume effectif calculé est indépendant du chargement et proportionnel au carré du diamètre et à la longueur. Il évolue avec le module de Weibull selon une loi puissance empirique (Figure 2.16) :

$$V_{eff} = 0,118 m^{-1,571} LD^2 \tag{Eq. 2.5}$$

**2.2.5.3 Calcul du facteur d'intensité des contraintes à l'aide de la modélisation par Éléments Finis de l'essai de flexion trois points sur barreau entaillé**

L'essai de flexion trois points sur éprouvette cylindrique entaillée est modélisé par Éléments Finis. La géométrie du modèle, les paramètres caractérisant les matériaux, ainsi que le chargement, sont les mêmes que pour le modèle de l'essai de flexion trois points présenté au paragraphe précédent. On retrouve la condition de symétrie définie selon le plan vertical passant par les points d'appui. Par contre, la condition définie selon le plan vertical passant par le point d'appui supérieur et perpendiculaire à l'axe de l'extrudé, n'est appliquée que sur une partie du plan. La surface correspondant à l'entaille est laissée libre. Le front de fissure est rectiligne et sa profondeur est variable de 0,08 à 0,27 mm. Comme présenté sur la Figure 2.17, le maillage est plus fin autour du front de fissure pour permettre un calcul précis de  $K_I$ . Le Tableau 2.4 résume les données sur la taille du système. La Figure 2.18 illustre la concentration de contraintes obtenue au niveau du front de fissure.



**Figure 2.17 : Maillage 3D d'un barreau cylindrique entaillé en essai de flexion trois points.**

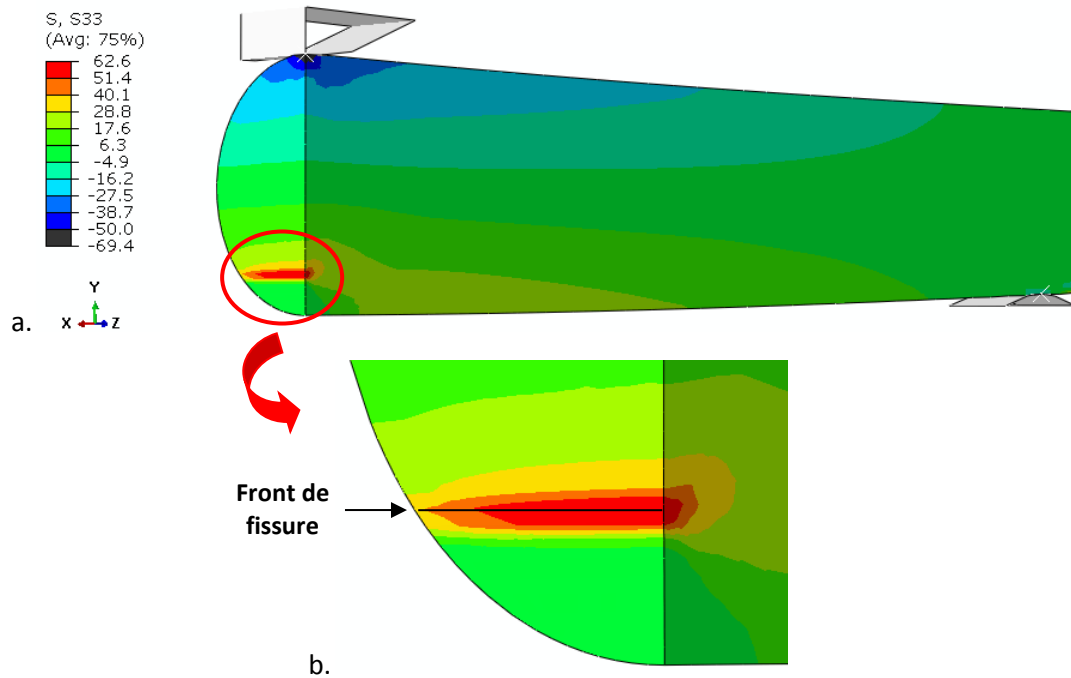
Essai de flexion trois points sur barreau entaillé (modèle 3D)	
Type d'éléments	Brique linéaire à 8 nœuds à intégration réduite
Nombre d'éléments	18696
Nombre de nœuds	28557

**Tableau 2.4 : Taille du modèle de flexion 3D élastique linéaire d'un extrudé entaillé.**

$K_I$  est ensuite déterminé à l'aide d'une analyse énergétique via le calcul d'une intégrale de contour, l'intégrale  $J$  de Rice (1968). Elle représente le taux de restitution d'énergie associée à la propagation de fissure, et s'identifie à  $G$  pour un matériau élastique linéaire. Elle peut donc être reliée au facteur d'intensité des contraintes par la formule suivante :

$$J = \frac{K_I^2(1 - \nu^2)}{E} \tag{Eq. 2.6}$$

Ici, le calcul de l'intégrale  $J$  sous le code Abaqus/Standard est basé sur la méthode conventionnelle d'avancée virtuelle de fissure (voir Abaqus 6.11 Documentation). Le front de fissure est défini explicitement par une ligne de nœuds (maillage conforme à la géométrie) et la direction de propagation virtuelle de la fissure est spécifiée comme étant verticale et dirigée vers le haut (axe  $y$  sur la Figure 2.17). Les couches d'éléments successives entourant le front de fissure sont utilisées comme contours pour le calcul de l'intégrale  $J$ . L'indépendance au contour doit être vérifiée rapidement lorsque les contours s'éloignent du front de fissure.



**Figure 2.18 : Distribution des contraintes axiales  $\sigma_{zz}$  (S33) obtenue après simulation d'un essai de flexion trois points sur extrudé entaillé (a) ; zoom sur la concentration de contraintes de traction au niveau du front de fissure (b).**

Ici, le calcul de  $J$  est réitéré sur 4 contours afin d'atteindre la convergence. Cette valeur est ensuite utilisée dans l'Eq. 1.5 :

$$G = \frac{1 - \nu^2}{E} K_I^2 \quad \text{Eq. 1.5}$$

pour calculer  $K_I$  et obtenir son évolution en fonction de la profondeur d'entaille et de la force appliquée. La courbe obtenue est caractérisée par une loi puissance ajustée. La ténacité  $K_{IC}$  est obtenue en reportant la force à rupture et la longueur d'entaille dans l'équation de la courbe.

Afin de valider notre modèle numérique, les résultats sont comparés aux résultats obtenus par Shin et Cai (2004) par une méthode similaire en flexion pure sur un barreau cylindrique. Dans notre cas, le front de fissure est droit ( $a/b=0$  dans l'article de Shin) et on s'intéresse au facteur d'intensité de contraintes au centre de l'extrudé ( $x/h=0$  dans l'article de Shin). Les facteurs d'intensité de contraintes  $K_I$  sont écrits sous la forme :

$$K_I = F_I(a/D)\sigma\sqrt{\pi a} \quad \text{Eq. 2.7}$$

avec  $F_I$  le facteur de correction géométrique,  $\sigma$  la contrainte de flexion et  $a$  la profondeur de fissure. Le graphe de la Figure 2.19 compare les facteurs de correction géométrique obtenus par les deux méthodes. L'écart de 8% observé sur la contrainte de traction maximale (Figure 2.15), et dû aux effets non-linéaires, se retrouve ici. L'écart constaté pour les extrudés bimodaux est légèrement plus grand, ce qui suggère que leur comportement est davantage non-linéaire, dû à un module d'Young plus faible.

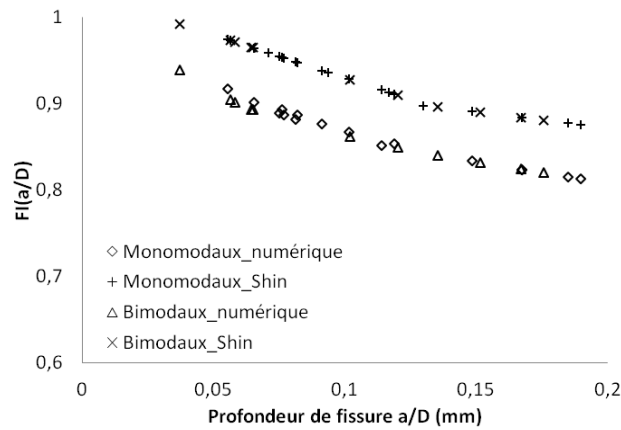


Figure 2.19 : Comparaison de l'évolution du facteur de correction géométrique avec la profondeur de fissure obtenue par la méthode numérique de la présente étude et par celle de Shin et Cai (2004).

## 2.3 Caractérisation mécanique à l'échelle du VER (sans macro-défauts)

### 2.3.1 Indentation instrumentée sphérique

#### 2.3.1.1 Modèle théorique pour l'indentation sphérique

L'interaction entre une surface plane et un indenteur sphérique est représentée schématiquement sur la Figure 2.20. La réponse du système échantillon/indenteur en indentation sphérique est composée d'un régime linéaire élastique et d'un régime non-linéaire (plastique, visqueux, etc).

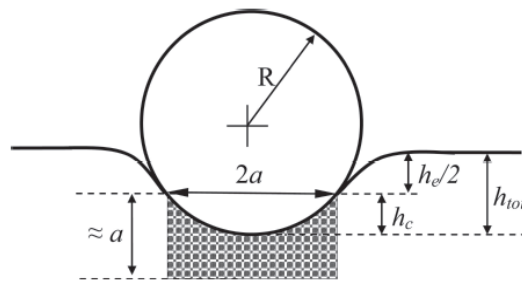


Figure 2.20 : Représentation schématique de l'indentation sphérique (Basu et al., 2006).

Le régime élastique peut être décrit par la théorie du contact de Hertz (Oliver et Pharr, 2004) :

$$P = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R} h_e^{3/2} \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\text{avec } \frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu_e^2}{E_e} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Eq. 2.9}$$

où  $P$  est la force appliquée à l'indenteur,  $h_e$  est le déplacement élastique de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon,  $R$  est le rayon de l'indenteur,  $E_{eff}$  est le module d'Young du système

échantillon/indenteur,  $E_e$  et  $\nu_e$  sont les propriétés du matériau testé et  $E_i$  et  $\nu_i$  sont les propriétés de l'indenteur.

Pour un indenteur sphérique rigide, Sneddon (1965) a montré que les déplacements élastiques d'une surface plane de part et d'autre du cercle de contact sont égaux et donnés par :

$$h_e = 2h_c = \frac{a^2}{R} \quad \text{Eq. 2.10}$$

avec  $a$  le rayon de contact lors de l'indentation et  $h_c$  le déplacement de l'indenteur par rapport au cercle de contact avec l'échantillon (Figure 2.20). En remplaçant le déplacement élastique dans l'Eq. 2.8 on obtient :

$$\frac{P}{\pi a^2} = \frac{4}{3\pi} E_{eff} \left( \frac{a}{R} \right) \quad \text{Eq. 2.11}$$

On note  $p_m = P/\pi a^2$  la pression moyenne de contact qui représente la contrainte moyenne d'indentation. Le rapport  $a/R$  représente une déformation d'indentation (Tabor, 1951). Ces définitions permettent de retrouver une relation contrainte-déformation linéaire caractéristique du matériau élastique en indentation sphérique. Il est à noter que cette relation est différente de celle établie en compression ou traction uniaxiales.

Les données d'indentation peuvent également être converties en courbes contrainte-déformation dans le régime élasto-plastique (Basu et al., 2006 ; He et Swain, 2007 ; Kalidindi, 2008 ; Kucheyev et al., 2009).

Aujourd'hui, la méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement) permet, en plus de la mesure de la charge  $P$  et du déplacement total  $h_{tot}$  de l'indenteur, de mesurer en continu la raideur de contact  $S$  lors du chargement. Pour cela, un signal dynamique sinusoïdal de faible amplitude est superposé au signal nominal de charge (Li et Bushan, 2002).

Dans le régime élastique,  $h_e$  est calculé avec la méthode d'Oliver et Pharr (2004) à partir de la pente initiale de la courbe à la décharge  $dP/dh$  (la décharge étant considérée comme élastique). Après différentiation par rapport à  $h$ , l'Eq. 2.8 devient :

$$\frac{dP}{dh} = S = 2E_{eff} R^{1/2} h_e^{1/2} \quad \text{Eq. 2.12}$$

qui, en la substituant de nouveau dans l'Eq. 2.8 donne :

$$h_e = \frac{3P}{2S} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Une fois  $h_e$  connu,  $a$  peut être calculé à partir de l'Eq. 2.10.

Dans le régime élasto-plastique, la méthode d'Oliver et Pharr (2004) permet de calculer la profondeur de contact  $h_c$  selon :

$$h_c \approx h_{tot} - \frac{h_e}{2} \quad \text{Eq. 2.14}$$

En combinant Eq. 2.13 et Eq. 2.14, on obtient :

$$h_c = h_{tot} - \frac{3P}{4S} \quad \text{Eq. 2.15}$$

Une fois  $h_c$  connue,  $a$  peut être calculé selon (Tabor, 1951) :

$$a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Le module d'Young effectif est donc calculé à partir de la raideur de contact et de la géométrie de l'indenteur selon :

$$E_{eff} = \frac{S}{2a} = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad \text{Eq. 2.17}$$

avec  $A$  l'aire de contact projetée.

### 2.3.1.2 Instrumentation

Les essais d'indentation sphérique sont réalisés au laboratoire MATEIS avec un nanoindenteur G200 d'Agilent Technologies (Chandler, Etats-Unis) présenté sur la Figure 2.21. Le logiciel utilisé pour traiter les données est le logiciel NanoSuite.



**Figure 2.21 : Nanoindenteur G200 d'Agilent Technologies utilisé pour les mesures d'indentation sphérique.**

Compte-tenu de l'hétérogénéité de la microstructure des supports de catalyseurs, le choix initial des indenteurs s'est tourné vers deux sphères de diamètres différents :

- une sphère en saphir de 600  $\mu\text{m}$  de diamètre, avec un module d'Young de 345 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3 (données du fabricant). Elle sera appelée pointe « D600 » dans la suite de l'étude. A titre indicatif, pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ , le rayon de contact  $a$  est de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$  ;
- une plus grosse sphère en rubis de 2000  $\mu\text{m}$  de diamètre, avec un module d'Young de 440 GPa et un coefficient de Poisson de 0,34 (données du fabricant). Elle sera appelée pointe « D2000 » dans la suite de l'étude. Pour une profondeur de 5  $\mu\text{m}$ , le rayon de contact  $a$  est de l'ordre de 110  $\mu\text{m}$ .

Une étude numérique préliminaire de l'essai d'indentation sphérique sur les deux types de matériaux, jusqu'à une pénétration maximale de 5  $\mu\text{m}$ , a montré (compte-tenu des contraintes résiduelles après l'essai) que l'espacement minimal à respecter entre le centre de deux indents est de 200  $\mu\text{m}$  pour la sphère D600 et de 300  $\mu\text{m}$  pour la sphère D2000. Les essais d'indentation sont donc réalisés en mode CSM, en respectant ces valeurs minimales d'espacement entre les indents pour chaque pointe.



### 2.3.1.3 Préparation des échantillons

Le protocole de préparation des échantillons est différent selon le type d'extrudé. Les échantillons monomodaux sont enrobés dans une résine très visqueuse (résine KM-U, Prési, à base de méthacrylate de méthyle) pour éviter l'imprégnation des pores (Figure 2.22). Ils sont ensuite polis de manière automatisée jusqu'à une finition de  $1\ \mu\text{m}$  de taille de grain (avec des solutions diamantées).

Ce procédé n'est pas utilisable sur les extrudés bimodaux car les grains sont arrachés lors du pré-polissage, ce qui n'est pas rattrapable au polissage de finition. Les extrudés bimodaux sont polis manuellement à l'aide d'un dispositif de maintien et de draps de polissage de microscopie à particules diamantées de 6, 3 puis  $1\ \mu\text{m}$  de taille de grain (Figure 2.23.a). Les échantillons sont ensuite collés verticalement sur un plot en acier (Figure 2.23.b) avec une très fine couche de colle.



Figure 2.22 : Extrudés monomodaux enrobés et polis.

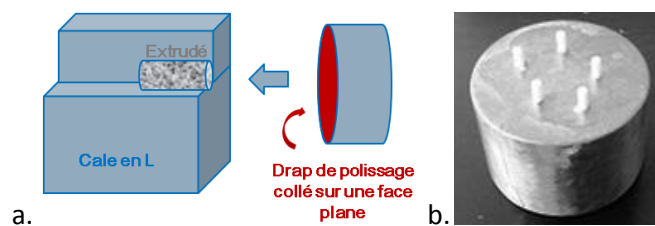


Figure 2.23 : Représentation schématique du polissage manuel d'un extrudé bimodal (a) ; extrudés bimodaux polis collés sur un plot en acier (b).

Pour vérifier l'état de surface des échantillons après polissage, une mesure de rugosité de surface est réalisée à l'aide d'une méthode de profilométrie disponible sous nanoindenteur. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon sur une distance  $L$  de  $500\ \mu\text{m}$  à l'aide d'une pointe Berkovich (pyramide à trois faces) en lui imposant une force de contact très faible de  $20\ \mu\text{N}$ . La profondeur de pénétration  $y$  enregistrée le long du profil  $x$  correspond alors à la topologie de surface de l'échantillon. La rugosité de la surface d'un échantillon peut être caractérisée par différents paramètres présentés sur la Figure 2.24.

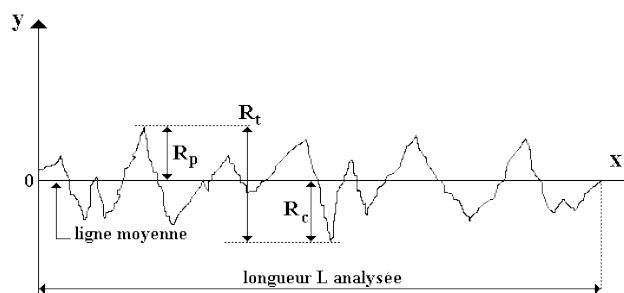


Figure 2.24 : Caractérisation de la rugosité de surface d'un échantillon à partir d'une mesure de profilométrie.

Le paramètre de rugosité le plus souvent utilisé est le paramètre  $R_a$ , représentant la moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. Il permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité d'une surface donnée.  $R_a$  est de l'ordre de 50 nm pour les échantillons monomodaux et de 80 nm pour les échantillons bimodaux.  $R_t$  est de l'ordre de 300 nm pour les échantillons monomodaux et de 500 nm pour les échantillons bimodaux.

Compte-tenu de ces valeurs, les effets de rugosité sur les mesures d'indentation sont par la suite considérés comme négligeables à partir d'une profondeur de pénétration minimale de 1  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.1.4 Détermination du point de contact initial

La sélection du point de contact initial (pour lequel le déplacement et la charge sont nuls) a une influence majeure sur l'estimation du rayon de contact, et par conséquent sur les valeurs de contraintes et déformations d'indentation calculées. Son influence est particulièrement marquée sur le segment initial de charge élastique, qui correspond à quelques dizaines voire quelques centaines de nanomètres de profondeur de pénétration selon le rayon de la sphère.

En mode CSM, la raideur de contact  $S$  varie brusquement lors du contact initial. Le point de contact peut donc être défini comme le point où  $S$  atteint une valeur significative (250 N/m par exemple). Cette méthode a vivement été recommandée dans la littérature (Oliver et Pharr, 2004 ; Fisher-Cripps, 2006 ; Deuschle, 2007) et est adoptée par défaut dans le logiciel NanoSuite. Cependant, l'indentation sphérique, plus sensible à l'état de surface des échantillons que l'indentation Berkovich, induit une phase de mise en contact progressive. La raideur  $S$  mesurée en début d'essai correspond donc à une raideur de "mise en contact", plutôt qu'à la raideur de contact généralement définie en indentation. Kalidindi et al. (2008) ont proposé une méthode qui consiste à analyser, sur la courbe force-déplacement, la partie élastique du chargement par régression linéaire et à définir le point de contact de sorte que les équations de Hertz soient vérifiées. Le point de contact défini ainsi est un point de contact effectif. Cette méthode permet de s'affranchir des artefacts créés lors du contact initial par la rugosité de surface. Toujours selon la théorie de Hertz, Basu et al. (2006) définissent le point de contact de manière à ce que la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation donne un module d'Young égal à celui mesuré en indentation Berkovich.

Dans notre cas, n'ayant pas d'autres valeurs de module d'Young à disposition, aucune de ces deux méthodes ne peut être appliquée directement. La méthode utilisée ici est une méthode itérative, se basant sur la courbe contrainte-déformation. Selon Hertz, la partie linéaire de cette courbe correspond à la partie élastique du chargement, et doit passer par l'origine. Le point de contact est donc décalé jusqu'à ce que la partie linéaire de la courbe passe par l'origine (Figure 2.25).

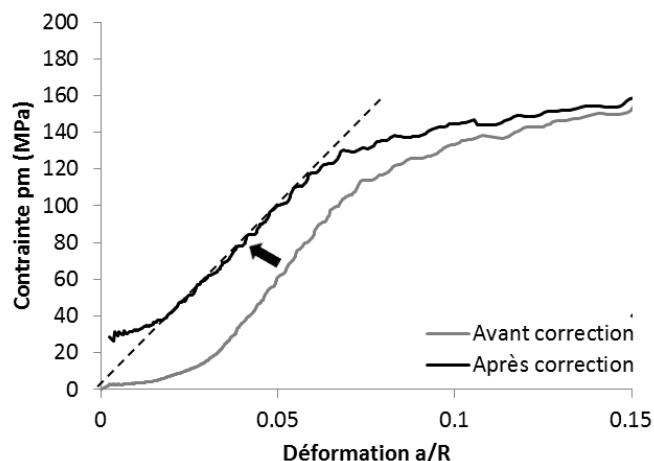


Figure 2.25 : Courbe contrainte-déformation d'indentation obtenue pour un échantillon monomodal.

### 2.3.1.5 Calibration des pointes sphériques

Pour obtenir les valeurs exactes de module d'Young des matériaux testés, il est nécessaire de calibrer l'indenteur au préalable. Pour une pointe sphérique, la fonction d'aire  $A$  est définie entièrement par son rayon selon (Hay and Pharr, 2000) :

$$A = -\pi h_c^2 + 2\pi R h_c \quad \text{Eq.2.18}$$

La calibration d'une pointe sphérique passe donc par la calibration de son rayon et de la raideur machine.

Le rayon des pointes sphériques donné par les constructeurs est mesuré au microscope optique et ne rend pas compte des variations locales de rayon pour des faibles profondeurs de contact. Une mesure plus précise du rayon des sphères est réalisée à l'aide d'un microscope numérique KH-7700 (Hirox, Europe) (voir paragraphe 2.5.3). La méthode de mesure du rayon est décrite plus précisément dans l'annexe I. Pour les deux sphères, le rayon est à peu près constant entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  de profondeur de contact. La valeur moyenne mesurée sur cet intervalle de profondeur est de 354  $\mu\text{m}$  et 1270  $\mu\text{m}$  pour les pointes D600 et D2000 respectivement. Par la suite, les mesures de module d'Young sont prises en compte dans cet intervalle de profondeur de pénétration uniquement.

La raideur machine varie de manière non linéaire en fonction de l'effort appliqué. En d'autres termes, elle varie en fonction de la raideur du matériau testé pour une profondeur de pénétration donnée. Il est donc nécessaire de la calibrer avec un matériau de référence dont la raideur est proche de celle du matériau étudié. De plus, pour pouvoir utiliser les équations de Hertz, le matériau de référence doit rester dans son domaine élastique sur toute la gamme de déplacement étudiée. Dans notre cas, les matériaux étudiés ont un module d'Young de l'ordre de la dizaine de GPa. Le matériau de référence choisi est le pyrocarbone avec un module d'Young de 23 GPa. Les raideurs machines mesurées sont de 2 800 000 N/m et 905 000 N/m pour les pointes D600 et D2000 respectivement. Pour la suite de l'étude, toutes les mesures de déplacement seront corrigées avec la valeur de raideur machine correspondant à la pointe utilisée. La mesure de la raideur machine est décrite plus précisément en annexe.

### 2.3.1.6 Déroulement des essais et analyse des courbes d'indentation

Pour les deux pointes sphériques et les deux types d'échantillons, le chargement est réalisé à taux de déformation constant de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  jusqu'à une charge correspondant à une profondeur de pénétration maximale de l'ordre de  $5 \text{ }\mu\text{m}$ . Cette charge maximale est de  $3 \text{ N}$  et  $1,5 \text{ N}$  pour les échantillons monomodaux indentés respectivement avec les pointes D2000 et D600. Elle est de  $1 \text{ N}$  et  $0,5 \text{ N}$  pour les échantillons bimodaux indentés respectivement avec les pointes D2000 et D600. La vitesse de chargement augmente avec la force appliquée et est de l'ordre de  $370 \text{ nm/s}$  en fin de chargement. La décharge est effectuée  $0,5 \text{ s}$  après que la charge maximale soit atteinte (correspondant au temps de réaction du nanoindenteur). La surface polie disponible des extrudés permet de réaliser des séries de 3 à 6 indents par échantillon selon la sphère utilisée. Pour chaque essai, la courbe force-déplacement est analysée de la manière suivante :

- la correction de raideur correspondant à la pointe utilisée est appliquée au déplacement  $h$  mesuré (voir paragraphe 2.3.1.5) ;
- le point de contact est déterminé à partir de la courbe contrainte-déformation  $p_m(a/R)$  selon la méthode présentée au paragraphe 2.3.1.4. Le contact élastique (correspondant à la partie linéaire de la courbe) se trouve dans la gamme de profondeur pour laquelle le rayon des pointes sphériques varie fortement. Les valeurs de module d'Young de Hertz calculées à partir de la pente du domaine élastique selon l'Eq. 2.11 ne sont donc pas fiables. Ces observations ont également été notées par Clément et al. (2013) lors de l'indentation sphérique sur du plâtre ;
- l'évolution du module d'Young dynamique est donnée par la méthode CSM. Pour s'affranchir de la variation du rayon des pointes sphériques, les valeurs de module mesurées ne sont prises en compte qu'à partir de  $2 \text{ }\mu\text{m}$  de profondeur de pénétration ;
- le module d'Young d'Oliver et Pharr (2004) est calculé à partir de la pente à la décharge selon l'Eq. 2.12. La pente initiale de la décharge est calculée à partir de l'approximation de la courbe de décharge par une loi puissance (Oliver et Pharr, 2004) :

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad \text{Eq. 2.19}$$

avec  $h_f$  le déplacement à charge  $P$  nulle,  $\alpha$  et  $m$  des constantes à ajuster.

## 2.3.2 Identification paramétrique inverse

Comme il a été noté dans les paragraphes précédents, l'indentation instrumentée permet de déterminer directement le module d'Young et la dureté d'un matériau à partir de la courbe force-déplacement de l'indenteur. Cependant, elle ne permet pas d'identifier directement d'autres propriétés mécaniques telles que les paramètres matériau d'une loi de comportement élasto-plastique. L'analyse des données d'indentation par méthode inverse, à l'aide d'une modélisation numérique de l'essai par Éléments Finis, peut alors être adoptée pour réaliser une identification paramétrique.

Le principe est de simuler numériquement par Éléments Finis un essai d'indentation (avec le chargement expérimental), puis d'adapter les paramètres de la loi de comportement jusqu'à obtenir une réponse numérique identique à la réponse expérimentale. Cette approche consiste en un problème d'optimisation dont le but est de minimiser l'écart entre la réponse expérimentale et la réponse numérique.

Une analyse dimensionnelle appliquée aux indenteurs pyramidaux a montré pour une forme d'indenteur donnée, que plusieurs jeux de paramètres peuvent donner une même courbe d'indentation (Cheng et Cheng, 2004). L'identification d'un jeu de paramètres élasto-plastiques unique requiert donc plusieurs formes d'indenteur (soit différents angles au sommet) et doit être réalisée sur plusieurs courbes expérimentales. Cette technique de double (multiple) formes d'indenteurs pyramidaux est bien établie et a été largement utilisée pour extraire les paramètres de lois élastoplastiques (Futakawa et al., 2001 ; Bucaille et al., 2003 ; Chollacoop et al., 2003 ; Cao et Lu, 2004 ; Tho et al., 2004 ; Alkorta et al., 2005 ; Swaddiwudhipong et al., 2005).

À l'inverse, la même analyse dimensionnelle appliquée à l'indenteur sphérique a permis de montrer l'existence d'une solution unique à partir d'une courbe d'indentation expérimentale (Cheng et Cheng, 2004). En effet, une analogie peut être établie entre le rapport  $a/R$  d'un indenteur sphérique et l'angle au sommet d'un indenteur conique. L'indentation sphérique peut alors être considérée comme une indentation conique pour laquelle l'angle au sommet de l'indenteur varie de manière continue avec la profondeur de pénétration. Théoriquement, il est donc possible de déterminer directement un jeu unique de paramètres élasto-plastiques d'un matériau à partir d'un seul essai d'indentation sphérique.

Cette technique a été utilisée avec succès pour identifier la loi de comportement de métaux (Gu et al., 2003), et de matériaux plus hétérogènes comme le cartilage fémoral humain (Villars et al., 2011, Richard et al., 2013) et le plâtre, pouvant présenter jusqu'à 60% de porosité (Clément et al., 2013). Cette technique est utilisée dans notre étude pour déterminer les lois de comportement permettant de décrire le comportement mécanique les supports de catalyseurs.

### 2.3.2.1 Modélisation de l'essai d'indentation par Éléments Finis

#### *Géométrie du modèle et conditions aux limites*

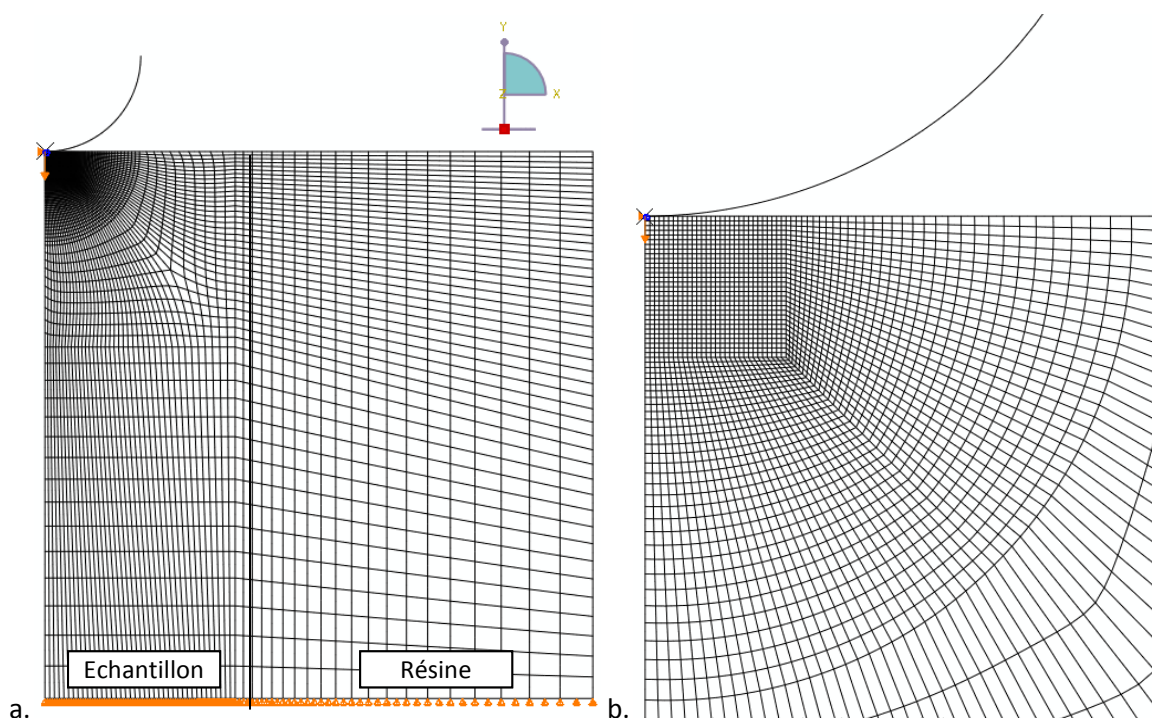
L'essai d'indentation sphérique est simulé numériquement par Éléments Finis. Du fait de la symétrie du système et pour un gain de temps de calcul, l'essai est modélisé par un modèle 2D axisymétrique (Figure 2.26.a). La géométrie utilisée est la suivante :

- L'indenteur sphérique est modélisé par un arc de cercle de 354  $\mu\text{m}$  de rayon pour la pointe D600 et de 1270  $\mu\text{m}$  de rayon pour la pointe D2000. Le module d'Young des pointes étant environ 50 fois plus élevé que celui des échantillons testés, elles sont modélisées par des éléments rigides (indéformables) ;
- L'extrudé cylindrique est modélisé par un rectangle de 0,7 mm de large et de 2 mm de haut, avec un maillage plus raffiné dans la zone de contact avec l'indenteur (Figure 2.26.b). La taille de la zone raffinée est adaptée en fonction de la pointe sphérique utilisée (plus petite mais plus raffinée pour la pointe D600) ;
- Dans le cas des extrudés monomodaux, la résine est modélisée autour de l'échantillon par un rectangle de 1,4 mm de large (double de l'extrudé) et 2 mm de haut. La hauteur de l'ensemble échantillon/résine de 2 mm permet d'éviter les effets de bords.

Le déplacement vertical de la base de l'ensemble échantillon/résine est bloqué. Des simulations préliminaires ont montré que l'ajout d'un coefficient de frottement de 1, volontairement très élevé, n'influence que très peu les résultats (2,3% d'écart sur la force maximale pour un déplacement donné). Le contact entre l'indenteur et l'échantillon est donc modélisé sans frottement. L'indenteur est asservi en déplacement via un noeud de référence, et suit le déplacement expérimental. Quelques caractéristiques des modèles de l'essai d'indentation réalisé avec les pointes D600 et D2000 sont présentées dans le Tableau 2.5. Les éléments du maillage sont à intégration complète dans la zone du contact, et à intégration réduite loin du contact (pour réduire le temps de calcul).

	Essai d'indentation sphérique avec D600 (modèle 2D axisymétrique)	Essai d'indentation sphérique avec D2000 (modèle 2D axisymétrique)
Type d'éléments	Élément axisymétrique à 8 nœuds	Élément axisymétrique à 8 nœuds
Nombre d'éléments	5194	4891
Nombre de nœuds	15535	14573

**Tableau 2.5 : Taille du modèle de l'essai d'indentation sphérique avec les pointes D600 et D2000.**



**Figure 2.26 : Maillage employé pour la modélisation par Éléments Finis de l'essai d'indentation sphérique avec la pointe D600 en conditions 2D axisymétriques : vue globale du maillage (a) ; zoom sur la zone de contact maillée plus finement (b).**

### Lois de comportement

La résine est modélisée par un matériau linéaire élastique isotrope, et caractérisée par les deux paramètres élastiques suivants : un module d'Young de 4 GPa et un coefficient de Poisson 0,3 (valeurs données par le fabricant).

L'échantillon est modélisé par un matériau élasto-plastique. Le comportement élastique est caractérisé par le module d'Young mesuré expérimentalement par la technique d'Oliver et Pharr et un coefficient de Poisson de 0,22. Pour le comportement plastique, suite à l'étude bibliographique (paragraphe 1.2.2 du chapitre 1), le choix s'est tourné vers des critères tenant compte de la sensibilité du matériau à la pression hydrostatique. En effet, une analogie peut être faite entre le comportement des supports de catalyseurs et le comportement des matériaux granulaires. Deux types de critères sont retenus : un critère de Drücker-Prager modifié qui permet d'appliquer une règle d'écoulement non associée, et un critère avec surface de charge fermée aux fortes pressions, noté cap-model, qui permet de traduire un éventuel phénomène de densification. L'application de ces critères aux différents types d'extrudés sera discutée dans le chapitre 5.

#### Critère de Drücker-Prager

Le critère de Drücker-Prager, présenté au paragraphe 1.2.2.3 du chapitre 1, est défini par une surface de charge dans le plan  $(q,p)$ , donnée par :

$$F_s = q - p \tan \beta - d = 0 \quad \text{Eq. 1.27}$$

$$\text{avec } d = \left(1 - \frac{1}{3} \tan \beta\right) \sigma_c \quad \text{Eq. 1.28}$$

Le potentiel d'écoulement est défini par :

$$g(\vec{\sigma}) = q - p \tan \psi \quad \text{Eq. 1.44}$$

Dans cette première approche, par manque de données sur le comportement des matériaux étudiés, la plasticité est définie sans écrouissage. Une fois la surface de charge atteinte, le matériau présente donc une plasticité parfaite. Les paramètres inconnus à identifier sont : la limite d'élasticité en compression simple  $\sigma_c$ , l'angle de frottement  $\beta$  et l'angle de dilataance  $\psi$ .

#### Critère cap-model

Le cap-model utilisé est décrit au paragraphe 1.2.2.3 du chapitre 1. La surface de charge est composée d'une partie linéaire et d'une partie elliptique, le cap, pour les fortes pressions. La surface du cap est donnée par :

$$F_c = \sqrt{[p - p_a]^2 + \left[\frac{Rq}{1 + \alpha - \alpha/\cos \beta}\right]^2} - R(d + p_a \tan \beta) = 0 \quad \text{Eq. 1.30}$$

avec  $d$  également décrite par l'Eq. 1.28.

La plasticité est parfaite lorsque le critère est atteint sur la partie linéaire (pas d'écrouissage). Sur le cap, un écrouissage permet de traduire l'endommagement du matériau par densification pour des pressions élevées. Il est défini par une fonction linéaire  $p_b(\varepsilon_{vol}^{pl})$  reliant la pression limite en compression hydrostatique  $p_b$  et la déformation plastique volumique.

Les paramètres inconnus à identifier sont :  $\beta$ ,  $\sigma_c$  et la pression limite en compression hydrostatique  $p_{b0}$  (à laquelle apparaît le phénomène de densification). La relation linéaire  $p_b(\varepsilon_{vol}^{pl})$  permettant de décrire l'évolution du cap est également inconnue.  $R$  est fixé à 0,25 pour avoir un cap ni trop circulaire ni trop raide.  $\alpha$  a peu d'influence sur les calculs et est fixé à 0,01.

### 2.3.2.2 Méthode inverse et logiciel d'optimisation MIC2M

Les paramètres de la loi de comportement du matériau sont identifiés par une méthode inverse à l'aide du logiciel d'optimisation MIC2M (Modélisation et Identification du Comportement Mécanique des Matériaux), créé et développé par Fabrice Richard depuis 1999, au laboratoire FEMTO-ST de Besançon, au sein du département DMA.

Le principe est de simuler numériquement l'expérience par Eléments Finis en suivant le déplacement expérimental, puis d'adapter les paramètres  $\theta_i$  de la loi de comportement de manière à obtenir une réponse numérique identique à la réponse expérimentale. Cette approche consiste en un problème d'optimisation dont le but est de minimiser l'erreur entre la réponse expérimentale  $P_E(t)$  et la réponse numérique  $P_N(\theta, t)$ , quelle que soit la variable de temps  $t$  appartenant à la période du test expérimental. L'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques est évaluée par la méthode des moindres carrés et la fonction coût à minimiser prend la forme :

$$f(\theta) = \frac{1}{2N \max_{t \in [0, t_N]} |P_E(t)|} \sum_{i=1}^N [P_E(t_i) - P_N(\theta, t_i)]^2 \quad \text{Eq. 2.20}$$

avec les  $i^{\text{ème}}$  données correspondant aux temps d'acquisition  $t_i$ . La solution du problème  $\theta^*$  est comprise entre les limites maximum et minimum  $\theta^+$  et  $\theta^-$  des paramètres du matériau.

Le problème d'optimisation est résolu à l'aide d'un algorithme basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt. Il s'agit d'un algorithme de descente du gradient qui repose sur la méthode de Gauss-Newton (spécifique aux problèmes des moindres carrés). Il est itératif et procède par améliorations successives. Au point courant, un déplacement est effectué dans la direction opposée à celle du gradient, de manière à faire décroître la fonction coût. Le déplacement le long de cette direction est déterminé par recherche linéaire pour assurer la convergence de la méthode (Bonnans et al., 1997). Cet algorithme présente l'avantage d'être stable et rapide. En revanche, il converge sur un minimum local et ne garantit donc pas l'unicité de la solution. Par ailleurs, il est important de noter que des incertitudes existent dans les données de ce problème inverse, tant sur le plan expérimental que sur le plan numérique. La robustesse de la solution peut être validée par une autre technique d'identification.

## 2.4 Caractérisation mécanique d'un empilement d'extrudés

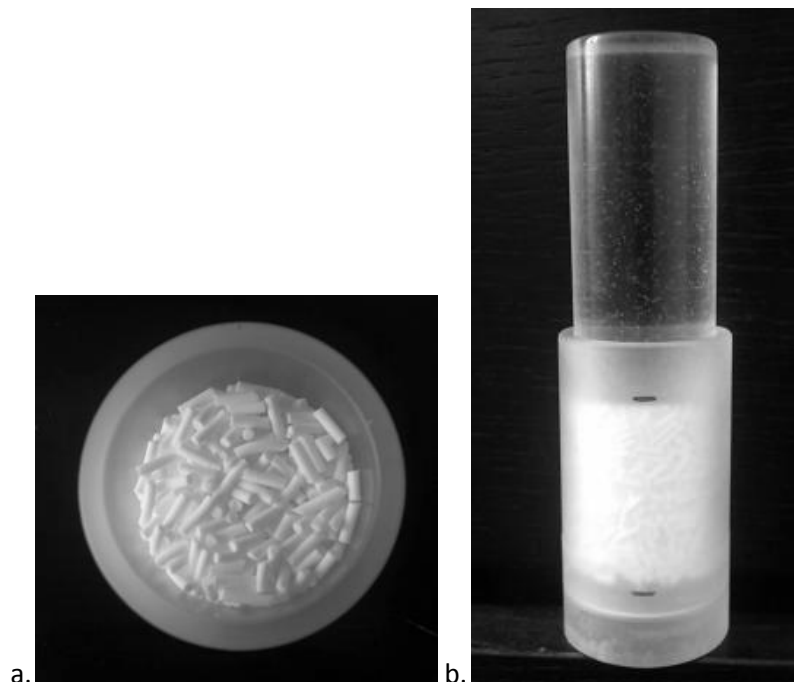
### 2.4.1 Essai de compression œdométrique (essai Shell)

La mise en place et la réalisation de l'essai de compression œdométrique d'un empilement d'extrudés s'appuie sur la méthode référencée SMS 1471-74 (Shell Method Series). Cet essai est appelé essai d'écrasement Shell ou ESH dans l'industrie. Dans notre cas, l'essai est réalisé au laboratoire MATEIS à l'aide d'un dispositif d'essai servo-hydraulique Instron 8502 (High Wycombe, Royaume-Uni) associé à un capteur de force de 5000 N.

20 ml d'extrudés (préalablement étuvés à 225°C pendant 3h) sont introduits progressivement dans une cellule de plexiglas de 2,7 cm de diamètre interne (Figure 2.27.a). Ceci est réalisé en agitant légèrement la cellule pour assurer un maximum de compacité (de l'ordre de 60%). Le piston est inséré dans la cellule sans forcer (Figure 2.27.b), puis le tout est placé entre les plateaux



de compression de la machine d'essai. L'empilement d'extrudés est ensuite chargé à une vitesse de  $5 \mu\text{m/s}$  jusqu'à 100 N et maintenu à cette charge pendant 3 min. Puis l'empilement est déchargé, les extrudés sont tamisés (à travers un tamis de  $500 \mu\text{m}$  d'ouverture des mailles) et la quantité de fines récupérées est pesée. Cette opération est répétée en chargeant successivement jusqu'à 200, 400, 600, 800 et 950 N. On peut ainsi tracer l'évolution de la quantité de fines créées en fonction du niveau de charge.



**Figure 2.27 :** Empilement d'extrudés dans une cellule de plexiglas (a) ; assemblage cellule/piston (b).

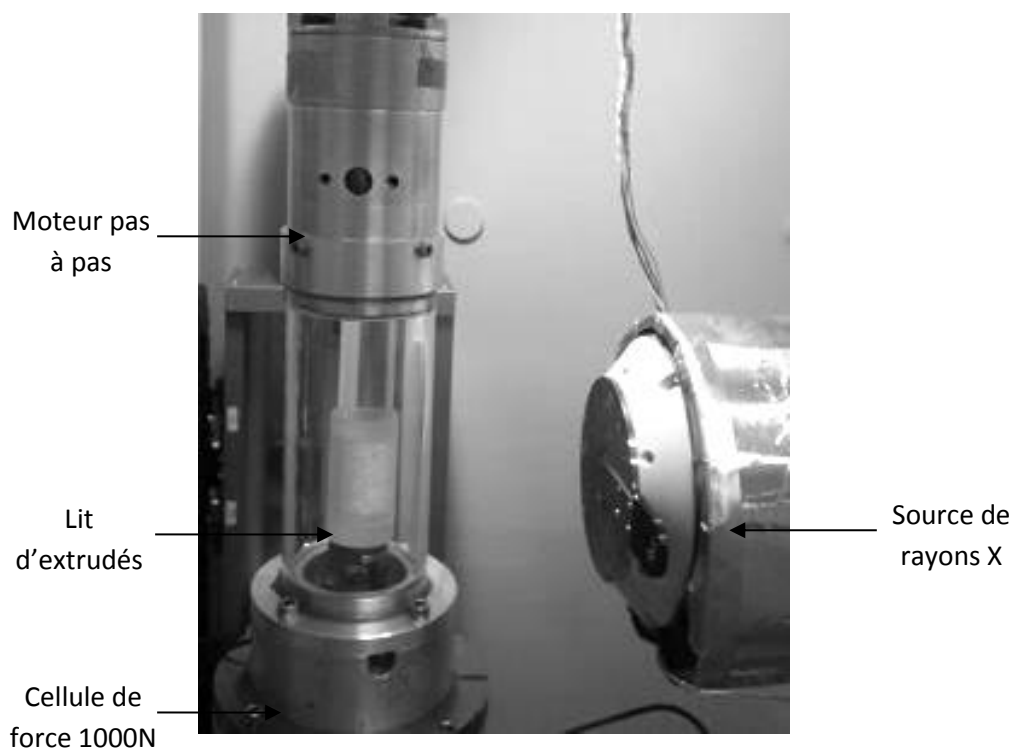
Cet essai est réalisé sur un empilement d'extrudés monomodaux et sur un empilement d'extrudés bimodaux.

## 2.4.2 Essai de compression œdométrique in situ au tomographe à rayons X

### 2.4.2.1 Acquisition des données

L'essai précédent est également réalisé in situ au tomographe phoenix v|tome|x s (Phoenix, Germany) au laboratoire MATEIS. De la même manière, l'assemblage cellule/piston de la Figure 2.27 est placé entre deux plateaux de compression, le tout introduit dans un tube de plexiglas (Figure 2.28). Le capteur de force placée sous le plateau inférieur possède une capacité de 1000 N.

L'empilement d'extrudés est ensuite chargé à une vitesse de  $5 \mu\text{m/s}$  jusqu'à 100 N et le déplacement est bloqué durant l'acquisition des données (environ 1h au total). Deux scans sont réalisés à la suite : un premier scan à faible résolution (voxel de  $25 \mu\text{m}^3$ ) pour examiner l'ensemble de l'empilement ; puis un scan en tomographie locale à résolution élevée (voxel de  $12 \mu\text{m}^3$ ) pour observer les fissures formées au cours du chargement. Cette opération est répétée en chargeant jusqu'à 200, 400, 600, 800 et 950 N. Ici, l'empilement n'est pas déchargé après chaque acquisition, de manière à conserver le même arrangement des extrudés dans l'empilement. Cet essai est réalisé sur un empilement d'extrudés monomodaux et sur un empilement d'extrudés bimodaux.



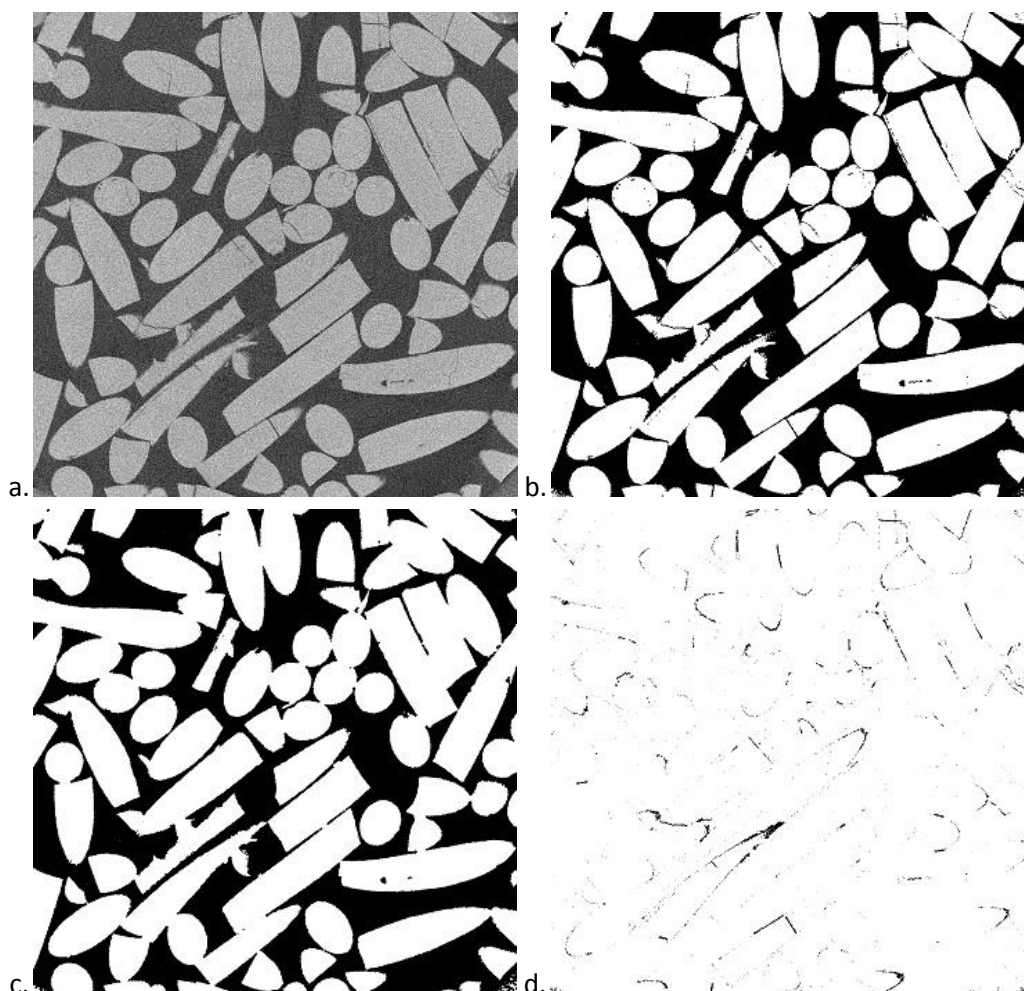
**Figure 2.28 : Montage de l'essai de compression œdométrique in situ au tomographe à rayons X.**

#### 2.4.2.2 Traitement d'images

Pour chaque type d'extrudés et chaque niveau de charge, un volume 3D est reconstruit à partir des séries de projections acquises. Les volumes sont manipulés avec le logiciel libre de traitement d'images Fiji. Les volumes acquis à faible résolution sont constitués de  $1,2 \cdot 10^9$  voxels et sont utilisés pour avoir une vue d'ensemble de l'empilement durant l'essai. Les volumes acquis à haute résolution sont constitués de  $2,5 \cdot 10^9$  voxels et sont utilisés pour quantifier le nombre de fissures formées à chaque niveau de charge. Cette quantification se fait en plusieurs étapes :

- La réduction des volumes traités. Pour des raisons de capacité mémoire, des volumes de plus petite taille sont sélectionnés ( $1400 \times 1400 \times 501$  voxels). Pour chaque niveau de charge, un volume est sélectionné autour des mêmes extrudés.
- L'application d'un filtre pour réduire le bruit. Lors de cette étape, chaque image du volume est filtrée à l'aide d'un filtre médian, qui consiste à remplacer chaque valeur de voxel par la médiane des valeurs des voxels voisins (Figure 2.29.a).
- Le seuillage des images. Cette étape consiste à mieux identifier le contour des extrudés par une procédure de traitement basée sur l'algorithme isodata de Ridler et Calvard (1978). L'image est divisée en une partie "objets" et une partie "fond" en utilisant un seuil. Ce seuil est ajusté itérativement de façon à obtenir : seuil = (moyenne du "fond" + moyenne des "objets")/2. Après cette étape, les extrudés apparaissent en blanc et la porosité de l'empilement (espace entre extrudés) apparaît en noir (Figure 2.29.b). La compacité de l'empilement correspond alors au rapport entre le nombre de voxels blancs et le nombre total de voxels (le volume poreux correspondant aux défauts intra-extrudés est ici négligé).

- La fermeture des fissures. Des opérations de fermeture (dilatation+érosion) sont appliquées jusqu'à ce que toutes les fissures présentes dans le volume soient refermées. Ces fissures peuvent être des fissures initialement présentes au sein des extrudés ou des fissures créées lors du chargement. Après cette étape, les extrudés ont la même taille mais sont exempts de fissures (Figure 2.29.c).
- La quantification des fissures. L'image initiale est ensuite soustraite à l'image ayant subi les opérations de fermeture pour seulement récupérer les fissures en tant qu'objets (Figure 2.29.d). On voit apparaître certains bords des extrudés. Ceci provient des étapes d'érosion, durant lesquels certains bords d'extrudés viennent à se toucher. Par la suite, les étapes de dilatation ne permettent pas de séparer de nouveau ces bords. Un module développé au laboratoire MATEIS par Eric Maire et Jérôme Adrien, permet de comptabiliser le nombre d'objets d'une certaine taille présents dans le volume. Ceci permet de quantifier le nombre de fissures présentes dans le volume, tout en s'affranchissant du bruit restant (petites porosités) et des bords des extrudés. Ce module permet également de compter le nombre d'extrudés présents dans l'empilement. Dans ce dernier cas, les extrudés présents sur les bords de la cellule ne sont pas comptabilisés pour s'affranchir des effets de bords.



**Figure 2.29 : Différentes étapes du traitement d'une image appartenant au volume acquis lors du maintien en charge de l'empilement d'extrudés monomodaux à 600 N, et reconstruit : image filtrée (a) puis seuillée (b) ; image obtenue après 3 opérations successives d'érosion et 3 opérations successives de dilatation (c) ; résultat de la soustraction l'image (b) à l'image (c) (d).**

Ces étapes sont réalisées sur chaque volume correspondant aux différents niveaux de charge. Le volume correspondant au niveau de charge de 100 N est considéré comme volume de référence pour lequel aucune fissure n'a été créée lors du chargement. Le nombre d'objets comptabilisés pour ce volume (défauts au sein des extrudés et bords des extrudés) est donc soustrait au nombre d'objets comptabilisés sur les volumes correspondant aux niveaux de charge plus élevés. Ceci permet, pour les deux types d'extrudés, de tracer l'évolution qualitative du nombre de fissures créées lors du chargement dans un volume de  $1.10^9$  voxels, soit  $2.10^3$  mm<sup>3</sup>.

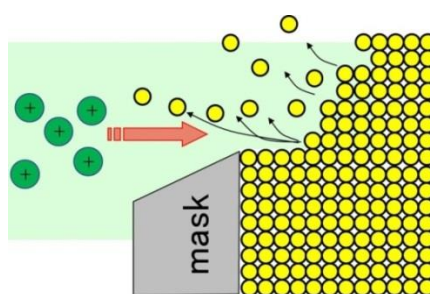
## 2.5 Autres techniques de caractérisation

### 2.5.1 Micro-tomographie à rayons X

L'observation en micro-tomographie à rayons X de la microstructure des échantillons est réalisée avec le tomographe phoenix v|tome|x s (Phoenix, Germany) au laboratoire MATEIS. La taille de voxel utilisée pour l'acquisition des images est de 2  $\mu$ m. La reconstruction 3D est réalisée à partir de 800 projections.

### 2.5.2 Polissage ionique

Pour l'observation de surfaces polies à haute résolution, la surface des échantillons est préparée par un polissage ionique. Celui-ci est réalisé à l'aide d'un polisseur ionique Ilion<sup>+</sup>™ (Gatan, Europe). L'extrudé est préalablement collé sur une plaque en titane avec une goutte de laque d'argent, de manière à ce que sa surface dépasse de 60  $\mu$ m par rapport au bord de la plaque. L'échantillon est bombardé par deux faisceaux d'ions Ar<sup>+</sup>, qui provoquent un arrachement de la matière composant sa surface (Figure 2.30). Seule la surface dépassant de la plaque est affectée par les faisceaux d'ions, la plaque de titane joue le rôle de masque pour protéger le reste de l'échantillon. Le polissage est réalisé à température ambiante, sous une tension d'accélération de 4 kV pendant 4 heures.



*Figure 2.30 : Représentation schématique de l'arrachage de matière induit par le bombardement de la surface d'un échantillon avec des faisceaux d'ions.*

### 2.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des faciès de rupture et des sections polies (par abrasion) des échantillons sont réalisées avec un microscope électronique à balayage Supra 55 (Zeiss, Germany) au laboratoire MATEIS et SUPRA 40 (Zeiss, Germany) à IFPEN.

Pour l'observation des faciès de rupture en flexion, les échantillons sont collés sur un plot métallique avec du scotch double face carboné et leurs faces latérales sont recouvertes de laque d'argent (MATEIS) ou de laque au carbone (IFPEN). Ils sont ensuite métallisés avec une couche d'or (MATEIS) ou de Pt/Pd (IFPEN) de 7 nm d'épaisseur pour éviter les effets de charge. Les observations sont réalisées en mode électrons secondaires en contraste topographique.

Pour l'observation des sections polies par abrasion, les échantillons sont enrobés à IFPEN avec une résine très peu visqueuse à 45°C et sous 68 bars de pression pendant 48h pour l'imprégnation totale de la porosité. Après polissage, la surface est métallisée avec une fine couche de carbone (2 nm) et les observations sont réalisées en mode électrons rétrodiffusés en contraste chimique (la résine apparaît en noir sur les images).

Les observations des sections préparées au polissage ionique sont réalisées avec un microscope électronique à balayage Nova Nano SEM 450 (FEI) à IFPEN. Les échantillons sont collés sur un plot métallique avec du scotch double face carboné et leurs faces latérales sont recouvertes de laque au carbone. Les échantillons n'étant pas métallisés, les observations sont réalisées en bas vide (pression partielle d'eau de 30 Pa) à basse tension (4 kV) pour éviter les effets de charge. Le mode électrons rétrodiffusés est utilisé en mêlant contraste chimique et contraste topographique. Le détecteur des électrons rétrodiffusés est un détecteur GAD (Gaseous Analytical Detector).

### 2.5.4 Microscopie numérique

La surface des indenteurs sphériques et des empreintes résiduelles sont observées au microscope numérique KH-7700 (Hirox, Europe). Celui-ci permet de reconstruire la topographie tridimensionnelle de la surface d'un échantillon avec une résolution de 0,5  $\mu\text{m}$ . Le principe consiste à enregistrer uniquement les coordonnées des points d'une surface situés à distance focale du centre optique. Les coordonnées de la totalité des points constituant la surface de l'échantillon sont obtenues en faisant varier la distance focale. Des mesures 2D et 3D peuvent ensuite être obtenues à partir de la topologie tridimensionnelle obtenue.

### 2.5.5 Microscopie à force atomique (Atomic force microscopy, AFM)

Le profil diamétral des empreintes résiduelles après indentation sphérique est mesuré à l'aide d'un microscope à force atomique Bruker Dimension 3100 (Palaiseau, France) associé avec une électronique Nanoscope 5. La surface des échantillons est balayée en mode intermittent avec une pointe très fine (Nanosensors NCH) positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Celui-ci est monté sur un tube piézoélectrique lui permettant de se déplacer dans toutes les directions de l'espace. Avec ce mode, la technique consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance (ici 280 kHz) avec une certaine amplitude. L'interaction de la pointe avec la surface (forces de van der Waals, capillaires, chimiques, électrostatiques, magnétiques) mène à la déflexion du levier. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un laser qui se réfléchit à la surface du levier et arrive sur un tableau de photodiodes (Figure 2.31). Ainsi, la détermination du parcours exact de la pointe permet de définir la topographie de surface de l'échantillon.

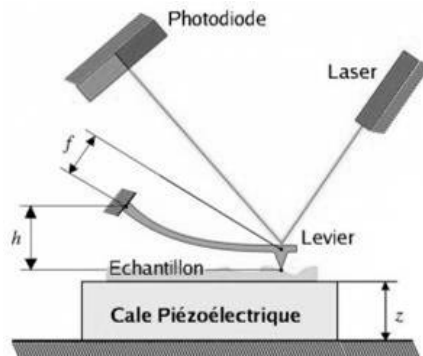


Figure 2.31 : Schéma de principe de l'AFM (ticsante.u-strasbg.fr).

### 2.5.6 Porosimétrie par intrusion de mercure

La distribution de taille de pores des échantillons est mesurée à l'aide d'un porosimètre au mercure AutoPore IV 9500 (Micromeritics, Norcross). Le principe consiste à injecter sous pression un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux connecté de l'échantillon sous vide. Le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée d'autant plus petits que la pression exercée est élevée. La relation de Laplace permet de relier la pression d'injection à la taille des pores pénétrés par le mercure, et d'en déduire la proportion volumique de ces tailles dans le matériau :

$$D = - \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Dans cette relation, il est fait l'hypothèse que les pores sont des troncs de cylindres de diamètre  $D$ . La taille mesurée est donc le diamètre d'interconnection des pores.  $\theta$  est l'angle de mouillage formé entre le ménisque de mercure et les parois des pores. Dans le cas de liquides non mouillants, cet angle est obtus et est généralement pris égal à  $130^\circ$ .  $\gamma$  est la tension superficielle du mercure dans le vide ( $0,485 \text{ N/m}$ ). À la pression  $P$ , les pores de diamètre supérieur à  $D$  sont totalement remplis de mercure, tandis que ceux de diamètre inférieur à  $D$  restent vides (Figure 2.32) (Daïan, 2013).

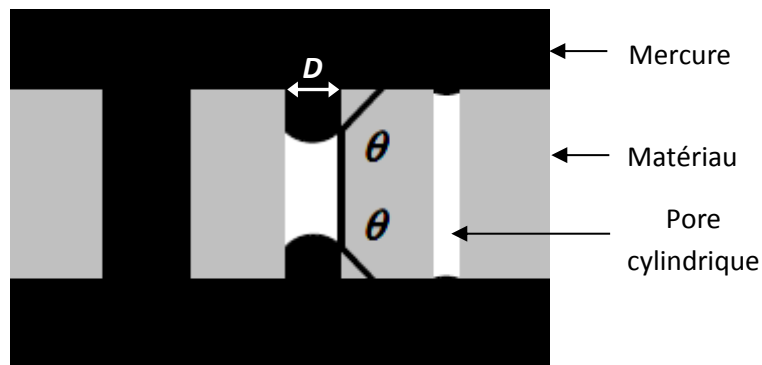


Figure 2.32 : Pénétration du mercure à pression  $P$  donnée dans des pores cylindriques connectés de différentes tailles (tirée de Daïan, 2013).

## Références

- Alkorta J., Martinez-Esnaola J.M., Sevillano J.G. (2005)** Absence of one-to-one correspondence between elastoplastic properties and sharp-indentation load-penetration data, *Journal of Materials Research* 20, 2, 432-437.
- Basu S., Moseson A., Barsoum M.W. (2006)** On the determination of spherical nanoindentation stress-strain curves, *Journal of Materials Research* 21, 10, 2628-2637.
- Bonnans J-F., Gilbert J-C., Lemaréchal C., Sagastizábal C. (1997)** Optimisation numérique, Aspects théoriques et pratiques, Springer.
- Bucaille J.L., Stauss S., Felder E., Michler J. (2003)** Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters, *Acta Materialia* 51, 6, 1663-1678.
- Bui H.D. (1978)** Mécanique de la rupture fragile, Masson.
- Cao Y.P., Lu J. (2004)** Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters: stability analysis and corresponding regularization schemes, *Acta Materialia* 52, 5, 1143-1153.
- Carpinteri A. (1992)** Elliptical-arc surface cracks in round bars, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 15, 11, 1141-1153.
- Cheng Y-T., Cheng C-M. (2004)** Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements, *Materials Science and Engineering* 44, 4-5, 91-149.
- Chollacoop N., Dao M., Suresh S. (2003)** Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters, *Acta Materialia* 51, 13, 3713-3729.
- Clément P. (2013)** Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique, INSA Lyon.
- Clément P., Meille S., Chevalier J., Olagnon C. (2013)** Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation, *Acta Materialia* 61, 18, 6649-6660.
- Daïan J-F (2013)** Equilibre et transferts en milieux poreux, *archives-ouvertes.fr*.
- Deuschle J., Enders S., Arzt E. (2007)** Surface detection in nanoindentation of soft polymers, *Journal of Materials Research* 22, 11, 3107-3119.
- Euzen P., Raybaud P., Krokidis X, Toulhoat H., Le Loarer J-L., Jolivet J-P., Froidefond C. (2002)** Handbook of Porous Solids, Schüth F., Sing K.S.W. and Weitkamp J. (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 1591 – 1677.
- Fisher-Cripps A.C. (2006)** Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surface and Coatings Technology* 200, 14-15, 4153-4165.
- Futakawa M., Wakui T., Tanabe Y., Ioka I. (2001)** Identification of the constitutive equation by the indentation technique using plural indenters with different apex angles, *Journal of Materials Research* 16, 8, 2283-2292.
- Griffith A.A. (1921)** The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical transactions of the royal society of london A* 221, 163-198.
- Gu Y., Nakamura T., Prchlik L., Sampath S., Wallace J. (2003)** Micro-indentation and inverse analysis to characterize elastic/plastic graded materials, *Materials Science and Engineering* 345, 1-2, 223-233.
- Kalidindi S.R., Pathak S. (2008)** Determination of the effective zero-point and the extraction of spherical nanoindentation stress-strain curves, *Acta Materialia* 56, 14, 3523-3532.
- Lemaitre J., Chaboche J.L., Benallal A., Desmorat R. (2008)** Mécanique des matériaux solides, Dunod Paris 3<sup>e</sup> édition.
- Oliver W.C., Pharr G.M. (2004)** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19, 1, 3-20.
- Raju I.S., Newman J.C. (1986)** Stress- intensity factors for circumferential surface cracks in pipes and rods under tension and bending loads, *Fracture Mechanics* 17, ASTM STP 905, 789-805.
- Rice J.R. (1968)** A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, *Journal of Applied Mechanics* 35, 2, 379-386.
- Richard F. (1999)** Identification du comportement et évaluation de la fiabilité des composites stratifiés, PhD thesis, Université de Franche-Compté, France.

**Richard F., Villars M., Thibaud S. (2013)** Viscoelastic modeling and quantitative experimental characterization of normal and osteoarthritic human articular cartilage using indentation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 135, 13, 1751-6161.

**Ridler T.W., Calvard S. (1978)** Picture thresholding using an iterative selection method, *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics* 8, 8, 630-632.

**Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. (1994)** Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry* 66, 8, 1739-1758.

**Sanahuja J., Dormieux L., Meille S., Hellmich C., Fritsch A. (2010)** Micromechanical explanation of elasticity and strength of gypsum: from elongated anisotropic crystals to isotropic porous polycrystals, *Journal of Engineering Mechanics* 136, 2, 239-253.

**Shell Method Series SMS 1471-74** Determination of bulk crushing strength of catalysts, Compression-Sieve Method.

**Shin C.S., Cai C.Q. (2004)** Experimental and finite element analyses on stress intensity factors of an elliptical surface crack in a circular shaft under tension and bending, *International Journal of Fracture* 129, 239-264.

**Swaddiwudhipong S., Tho K.K., Liu Z.S., Zeng K. (2005)** Material characterization based on dual indenters, *International Journal of Solids and Structures* 42, 1, 69-83.

**Tho K.K., Swaddiwudhipong S., Liu Z.S., Zeng K., Hua J. (2004)** Uniqueness of reverse analysis from conical indentation tests, *Journal of Materials Research* 19, 8, 2498-2502.

**Villars M., Clement P., Mith S., Carpentien L., Garbuio P., Richard F. (2011)** Micro-indentation et couplage essais-calculs pour l'identification par méthode inverse du comportement mécanique non linéaire du cartilage fémoral humain, *Matériaux & Techniques* 99, 2, 253-259.





---

# CHAPITRE 3 : Comportement fragile en traction des supports de catalyseurs

---

<b>3.1 DÉFAUTS STRUCTURAUX .....</b>	<b>84</b>
<b>3.2 COMPORTEMENT À RUPTURE EN TRACTION .....</b>	<b>85</b>
3.2.1 CARACTÉRISATION PAR L'ESSAI DE FLEXION TROIS POINTS .....	85
3.2.2 CARACTÉRISATION PAR L'ESSAI D'ÉCRASEMENT GRAIN À GRAIN (EGG) .....	88
3.2.3 COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS EN FLEXION TROIS POINTS ET EN EGG .....	91
<b>3.3 FACTEUR CRITIQUE D'INTENSITÉ DES CONTRAINTES .....</b>	<b>95</b>
<b>3.4 CONCLUSION .....</b>	<b>97</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>98</b>

Il a été vu au chapitre 1 que les supports de catalyseurs présentent un comportement fragile lorsqu'ils sont sollicités en traction. La rupture fragile est amorcée sur des défauts présents dans les extrudés ou sur des hétérogénéités de leur microstructure. Il est donc important, en premier lieu, de connaître la nature des défauts présents dans les supports de catalyseurs.

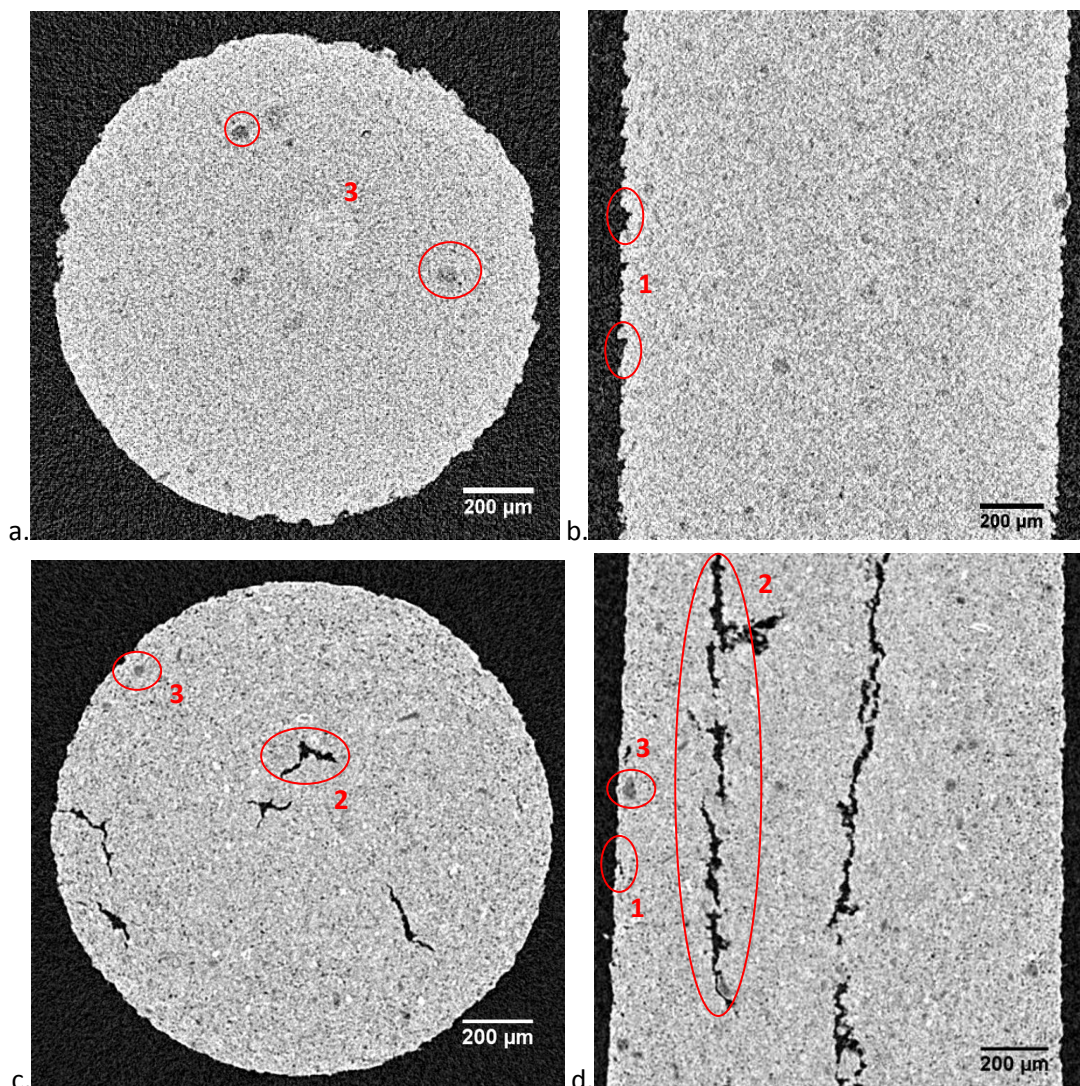
En première partie, les observations de la microstructure des supports en micro-tomographie à rayons X permettent de mettre en lumière les différents types de défauts structuraux présents.

La seconde partie vise à caractériser le comportement à rupture en traction des supports de catalyseurs. Elle est d'abord réalisée à l'aide de l'essai de flexion trois points, largement utilisé pour caractériser la rupture des matériaux fragiles. Le caractère fragile de la rupture nous pousse à analyser les résultats par une approche statistique. Le comportement des supports est ensuite caractérisé à l'aide de l'essai EGG, analysé ici de manière approfondie. Afin d'améliorer l'interprétation de l'essai EGG utilisé industriellement, les résultats sont confrontés à ceux obtenus en flexion. Par ailleurs, l'analyse des faciès de rupture obtenus suite aux essais de flexion et d'EGG permet de mettre en évidence l'origine de la rupture sur les défauts.

Dans la troisième partie, la mesure de la ténacité des matériaux permet de remonter à la taille des défauts critiques amorçant la rupture dans chaque type de matériau lors d'une sollicitation en flexion.

### 3.1 Défauts structuraux

Les extrudés monomodaux et bimodaux sont observés en micro-tomographie à rayons X pour étudier les défauts caractérisant les deux types de supports.

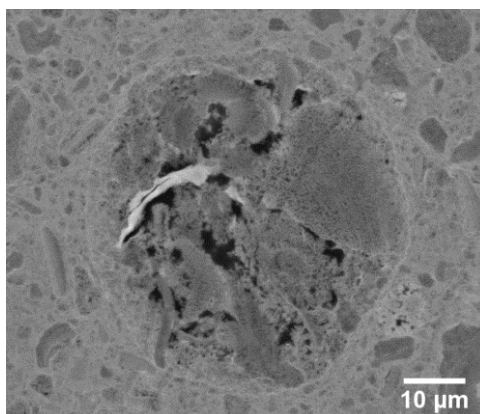


**Figure 3.1 : Observation en micro-tomographie à rayons X d'une coupe horizontale et d'une coupe verticale d'un extrudé monomodal (a, b) et d'un extrudé bimodal (c, d). Les différents types de défauts macroscopiques présents sont cerclés en rouge : les défauts de surface correspondent au numéro 1, les fissures axiales traversantes au numéro 2 et les zones moins denses au numéro 3.**

La Figure 3.1 met en relief la présence de trois types de défauts structuraux :

- Des défauts de surface : ils peuvent mesurer jusqu'à 20 μm de profondeur. Ces défauts sont générés lors de l'extrusion de la pâte de boehmite à travers la filière cylindrique. La quantité et la taille de ces défauts sont contrôlées par la formulation et la vitesse d'extrusion (Benbow, 1993). Ces défauts sont présents à la surface des deux types d'extrudés ;

- Des fissures axiales traversantes: elles sont principalement localisées au cœur des supports, comme observé sur les Figure 3.1.c et d. Ces fissures sont présentes en grand nombre dans les extrudés bimodaux, alors qu'elles sont seulement présentes dans quelques extrudés monomodaux. Par retour d'expérience, ce type de fissures est connu pour être généré lors des étapes de malaxage-extrusion et de séchage lors de la fabrication des supports. L'étape de malaxage peut introduire des bulles d'air dans la pâte de boehmite, qui sont ensuite allongées lors de l'étape d'extrusion. Elles apparaissent alors sous forme de fissures. Au séchage, un retrait volumique différentiel entre le cœur et la surface des supports peut générer des fissures débouchantes perpendiculaires à la surface ou des décohésions cœur/surface. Dans notre cas, les fissures sont très ouvertes et ne présentent pas d'orientation particulière. L'étape de malaxage-extrusion est donc mise en cause ;
- Des grains moins denses : leur forme est quasi-sphérique, et les plus gros mesurent jusqu'à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ils apparaissent plus foncés sur la Figure 3.1. Leur nombre semble similaire dans les deux types d'extrudés. Une observation en MEB à haute résolution d'un tel grain est présentée sur la Figure 3.2. Il s'agit en fait d'un amas d'agglomérats laissant apparaître une macroporosité. Ces grains sont déjà présents dans la poudre de boehmite d'origine et ne disparaissent pas lors de l'étape de peptisation.



*Figure 3.2 : Observation au MEB d'une surface polie d'un échantillon monomodal, avec zoom sur un grain moins dense de la microstructure (agrandissement x1000).*

## 3.2 Comportement à rupture en traction

### 3.2.1 Caractérisation par l'essai de flexion trois points

Compte-tenu de la petite taille et de la géométrie irrégulière des extrudés, l'essai de flexion trois points est l'un des rares tests mécaniques conventionnels facilement réalisables sur ce type d'échantillons, sous condition d'une longueur suffisante en sortie d'extrusion.

Lors des essais de flexion trois points, la totalité des extrudés se fracturent sous le point d'appui central, cassant en deux cylindres de même taille. Comme vu au paragraphe 1.2.1.3 du chapitre 1, la loi de Weibull donne la probabilité de rupture  $P$  d'un échantillon en fonction de la contrainte maximale en traction  $\sigma_{max}$  et du module de Weibull  $m$  selon l'Eq. 1.8 :

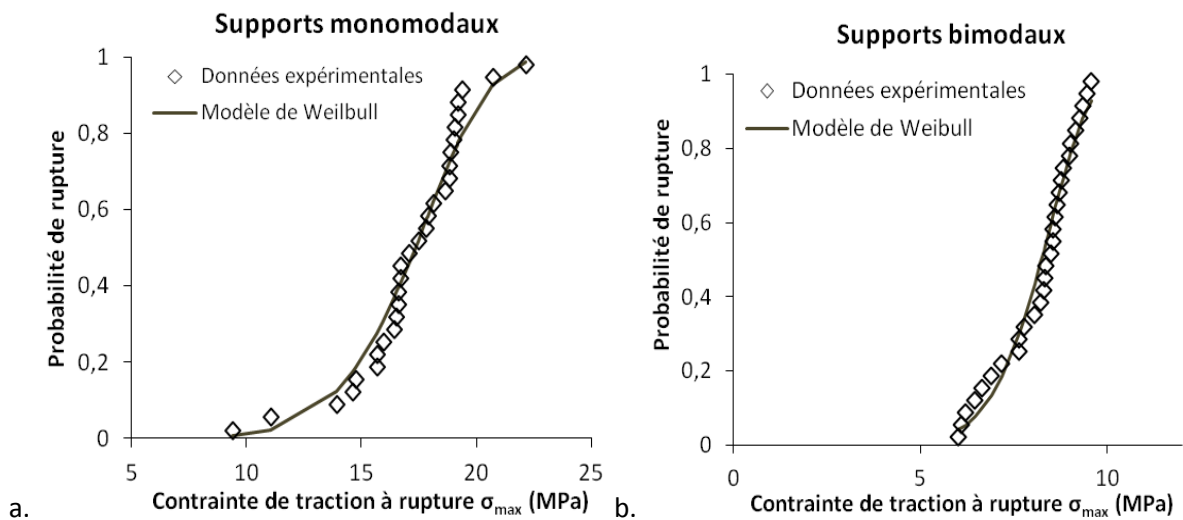
$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[ - \frac{V_{eff}}{V_0} \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0} \right)^m \right] \tag{Eq. 1.8}$$

Dans le cas des essais de flexion trois points, une distribution de Weibull des contraintes de traction à rupture est ajustée sur les données expérimentales à l'aide de la méthode de régression linéaire pondérée décrite par Wu et al. (2001). Le Tableau 3.1 présente les résultats de l'analyse statistique des données. La Figure 3.3 montre la comparaison entre le modèle ajusté et les données expérimentales.

La résistance en traction  $\sigma_{max}$  des extrudés monomodaux est deux fois plus élevée que celle des extrudés bimodaux. En revanche, le module de Weibull  $m$  des extrudés bimodaux est légèrement supérieur à celui des extrudés monomodaux. Le coefficient de corrélation  $R^2$  élevé pour les deux types de matériau indique que la statistique de Weibull est adaptée pour caractériser la distribution des valeurs de résistance dans le cas d'essais de flexion trois points.

Supports	$\sigma_{max}$ (MPa)		$m$	$\sigma_0 \left( \frac{V_0}{V_{eff}} \right)^{1/m}$ (MPa)	$R^2$
	Moyenne	Ecart-type/moyenne			
Monomodaux	17,1	15%	7,5	18	0,97
Bimodaux	8,1	13%	8,9	9	0,95

**Tableau 3.1 : Résistance en traction et paramètres de Weibull obtenus après l'analyse statistique des données des essais de flexion trois points réalisés sur 30 échantillons de chaque type d'extrudés.**

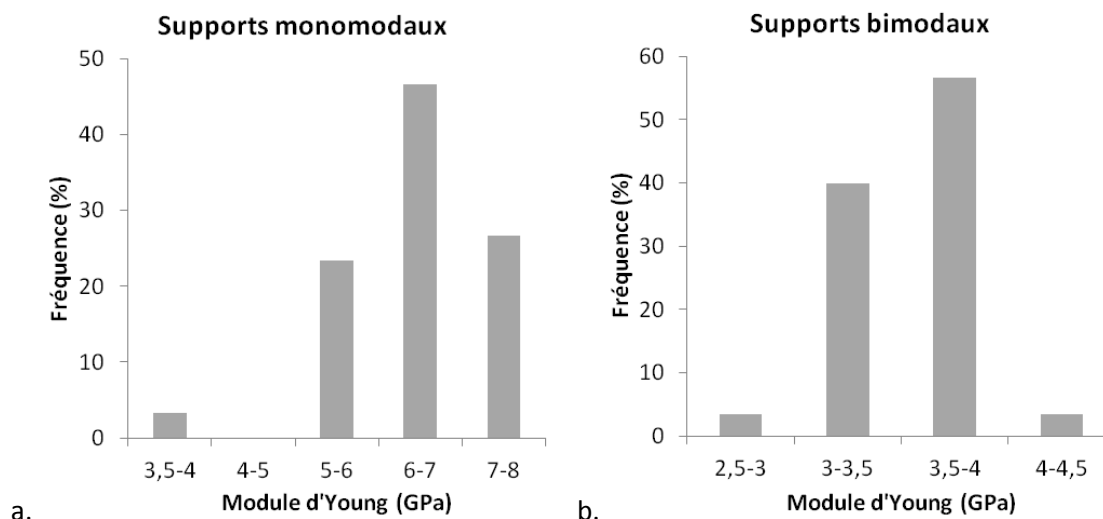


**Figure 3.3 : Ajustement d'une distribution de Weibull aux données expérimentales de flexion trois points pour les extrudés monomodaux (a) et bimodaux (b).**

Les distributions des valeurs de module d'Young et les valeurs moyennes obtenues suite aux essais de flexion sont présentées sur la Figure 3.4 et dans le Tableau 3.2.

Supports	E (GPa)	
	Moyenne	Ecart-type/moyenne
Monomodaux	6,4	14%
Bimodaux	3,6	8%

**Tableau 3.2: Valeurs moyennes de module d'Young et dispersion des résultats obtenues à partir des tests de flexion trois points sur les extrudés monomodaux et bimodaux.**

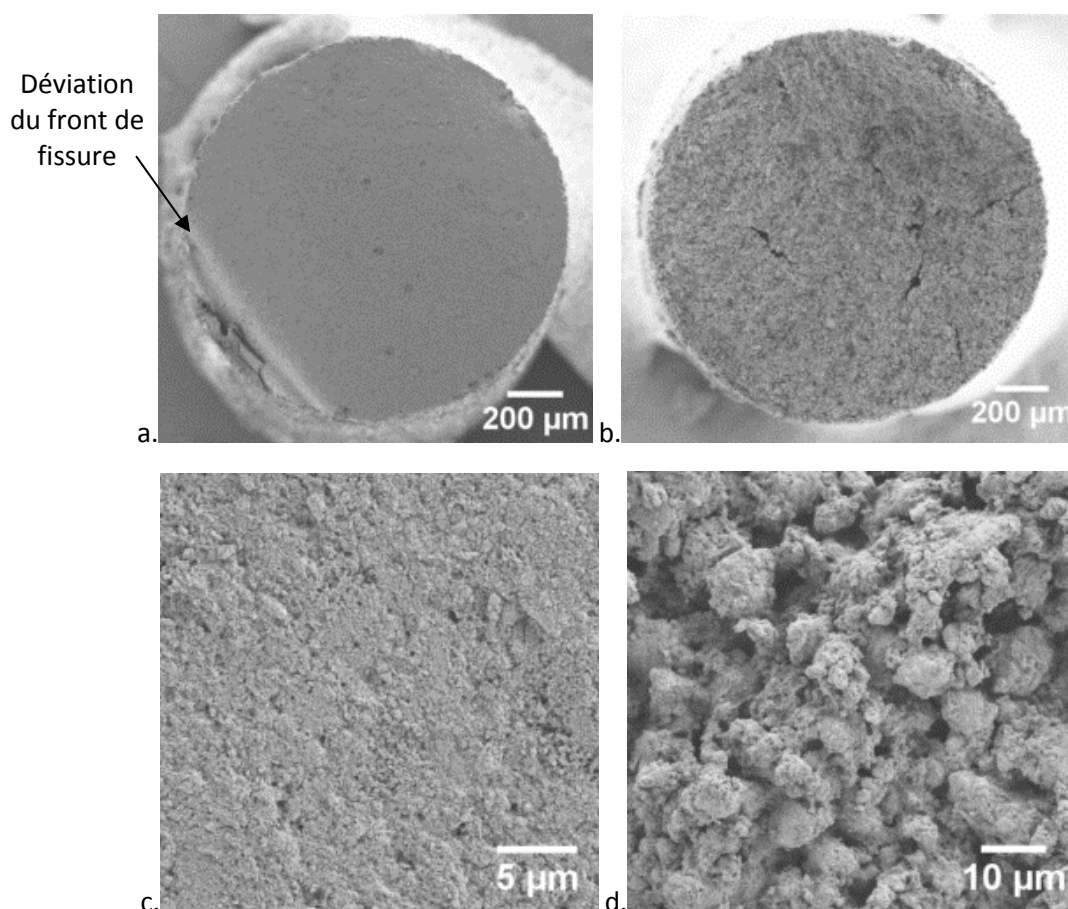


**Figure 3.4 : Distribution des valeurs de module d'Young obtenues suite aux essais de flexion trois points réalisés sur les extrudés monomodaux (a) et bimodaux (b).**

Le module d'Young moyen des extrudés bimodaux est environ deux fois plus faible que celui des extrudés monomodaux. Comme vu au paragraphe 1.3.1.1 du chapitre 1, le module d'Young d'un matériau diminue avec l'augmentation du taux de porosité. Le plus faible module d'Young des extrudés bimodaux provient donc en grande partie de leur volume poreux total (73%) supérieur à celui des extrudés monomodaux (67%). Nous pouvons également imaginer que le module d'Young est influencé par la présence de la présence de la macroporosité représentant 27% du volume poreux total des extrudés bimodaux.

Une dispersion des résultats relativement importante est également observée. Elle peut être due aux variations géométriques entre les essais successifs (désalignement, échantillons non rectilignes), voire à des variations microstructurales entre les extrudés testés.

La Figure 3.5 présente les faciès de rupture obtenus pour les deux types d'extrudés après un test de flexion trois points. Ces faciès de rupture témoignent de la différence de microstructure des deux types de matériau. Les supports monomodaux présentent un faciès de rupture lisse (Figure 3.5.a). Il est ici caractérisé par un front de rupture dévié dans la zone en compression. Ceci est souvent observé dans les matériaux fragiles. L'observation à plus haute résolution du faciès (Figure 3.5.c) montre des aspérités de l'ordre du micron. La fissuration est donc intra-granulaire. Ces observations sont à corréliser avec les observations de la microstructure des extrudés monomodaux présentées sur la Figure 2.2 du chapitre 2. Il a été vu que les agglomérats sont moins denses que la matrice. De plus, les interfaces matrice/agglomérats sont très denses comparées au reste de la microstructure des extrudés monomodaux. Il n'est donc pas surprenant que la rupture se propage à travers les agglomérats.



**Figure 3.5 : Observations au MEB des faciès de rupture d'un extrudé monomodal (grandissement 50x et 2500x) (a et c) et d'un extrudé bimodal (grandissement 50x et 1000x) (b et d) testés en flexion trois points.**

Le faciès de rupture des extrudés bimodaux montre un relief plus marqué (Figure 3.5.b). La déviation du front de rupture dans la zone de compression est beaucoup moins marquée que pour les extrudés monomodaux. Ceci indique une propagation de fissure moins dynamique dans le cas des extrudés bimodaux. L'observation du faciès de rupture à plus haute résolution (Figure 3.5.d) révèle une fissuration inter-agglomérats. Ce trajet de fissure complexe traduit l'hétérogénéité du matériau à porosité bimodale ainsi que la faiblesse des interfaces entre agglomérats.

## 3.2.2 Caractérisation par l'essai d'écrasement grain à grain (EGG)

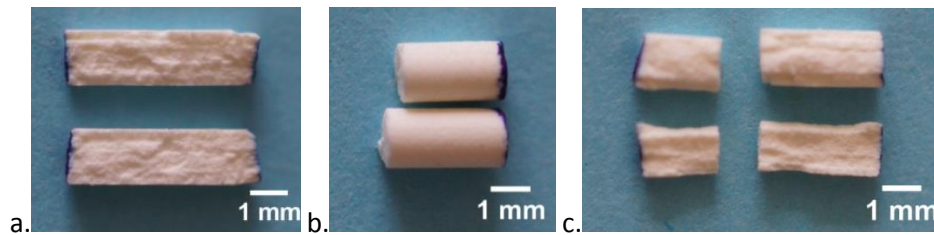
### 3.2.2.1 Analyse des modes de rupture

Lors de l'essai EGG, deux modes de rupture sont observés. Le premier mode correspond à une rupture du support le long du plan passant par les lignes de contact entre l'échantillon et les plateaux, générant deux demi-cylindres (Figure 3.6.a). Ce mode de rupture, induit par les contraintes de traction transverse, est celui attendu lorsque la configuration du système correspond bien à une configuration d'écrasement (CE). Dans cette configuration, la résistance en traction est connue et obtenue selon l'Eq. 1.1 (paragraphe 1.1.2.3 du chapitre 1).



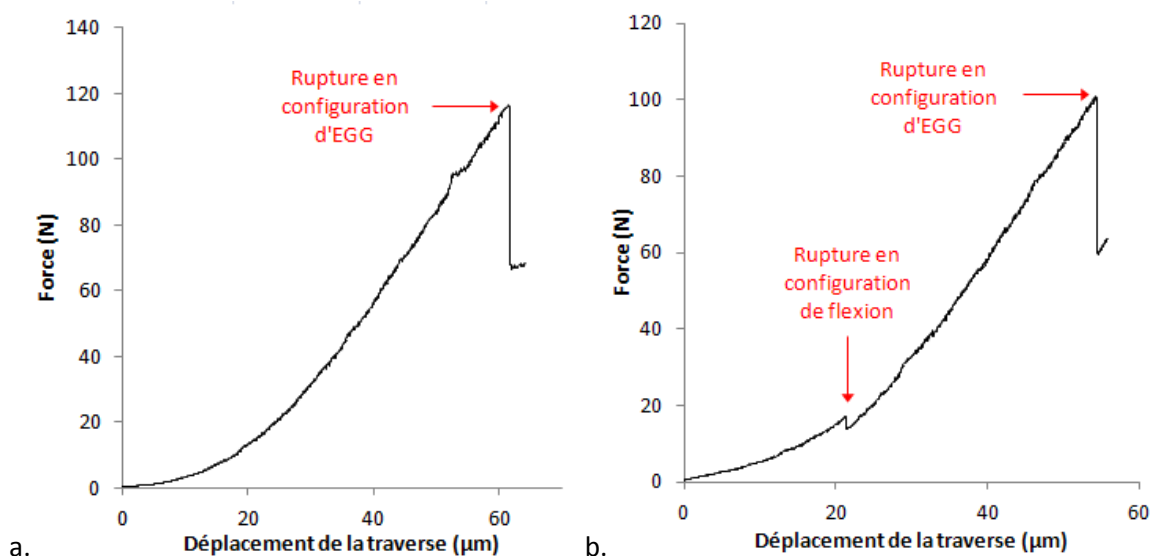
Le second mode de rupture est généré suite à une configuration de flexion (CF), induisant des contraintes de traction axiales. Ce mode résulte en la rupture du support en deux cylindres plus petits (Figure 3.6.b). Cette configuration est possible à cause des irrégularités géométriques des supports. En effet, les courbures présentées par certains supports induisent des contacts ponctuels entre les plateaux et l'échantillon, s'écartant ainsi des conditions de contact linéique supposées par l'essai brésilien.

Dans certains cas, les deux modes de rupture apparaissent lors de l'essai. Le support cylindrique est alors fracturé en quatre demi-cylindres (Figure 3.6.c).



**Figure 3.6 : Fragments d'un extrudé bimodal générés après un test EGG : rupture sous configuration d'écrasement (a), rupture sous configuration de flexion (b) et rupture sous les deux configurations lors du même essai (c).**

La Figure 3.7 présente des courbes typiques force-déplacement de la traverse obtenues lors de l'essai EGG. Ces courbes ont la même allure pour les deux types d'extrudés. Les différents modes de rupture y sont repérés par des chutes de force, plus importantes dans le cas d'une rupture en traction transverse (CE). Par ailleurs, la rupture en CF est reconnaissable par la chute partielle de l'effort, suivie d'une augmentation de la raideur apparente de l'échantillon. Ceci s'explique par le passage de contacts ponctuels entre les plateaux et l'échantillon courbé, à des contacts linéiques entre les plateaux et les deux cylindres. La rupture finale de l'extrudé sous CE produit 4 demi-cylindres.



**Figure 3.7: Courbes force-déplacement typiques obtenues lors de l'écrasement d'échantillons monomodaux : rupture sous configuration d'écrasement (a) ; rupture sous configuration de flexion à 12 N, suivie d'une rupture sous configuration d'écrasement à 100 N (b).**



La Figure 3.8 présente les distributions des valeurs de force à rupture enregistrées lors des essais EGG. Ces valeurs sont triées selon le mode de rupture correspondant. Pour les deux types d'échantillons, les ruptures en CF apparaissent logiquement à des charges plus faibles que celles en CE. Elles induisent une large dispersion des résultats. L'état de contrainte dans l'extrudé en CF est impossible à déterminer sans connaissance exacte de la géométrie de l'échantillon. Les contraintes de traction à rupture sont donc calculées par l'Eq. 1.1, uniquement dans le cas des ruptures induites en CE. Les forces correspondant aux ruptures en CF sont donc éliminées des distributions pour la suite de l'analyse. Les distributions de forces à rupture résultantes sont moins larges et correspondent aux distributions attendues après des essais EGG sur des supports cylindriques.

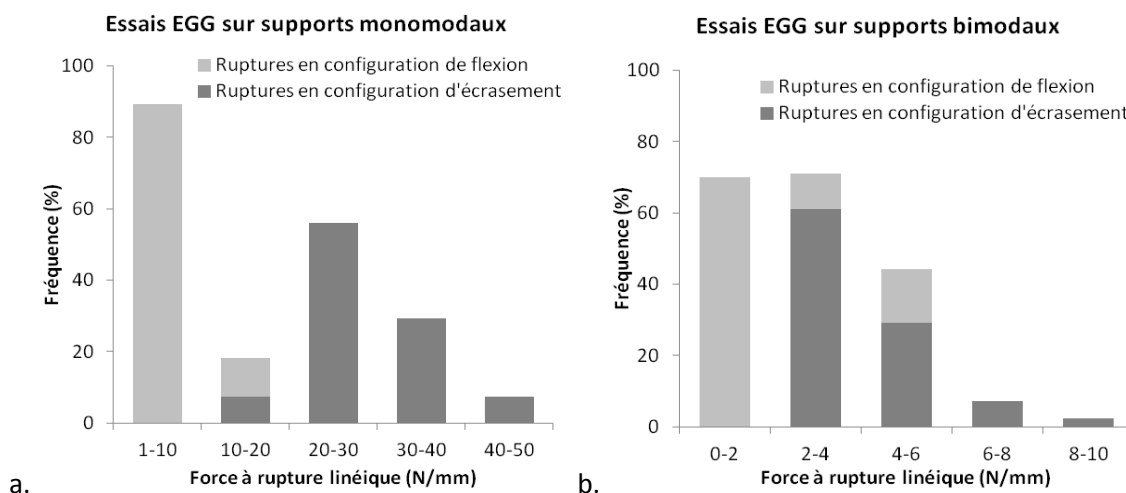


Figure 3.8 : Distributions des valeurs de force à rupture obtenues selon le mode de rupture après écrasement d'échantillons monomodaux (a) et bimodaux (b).

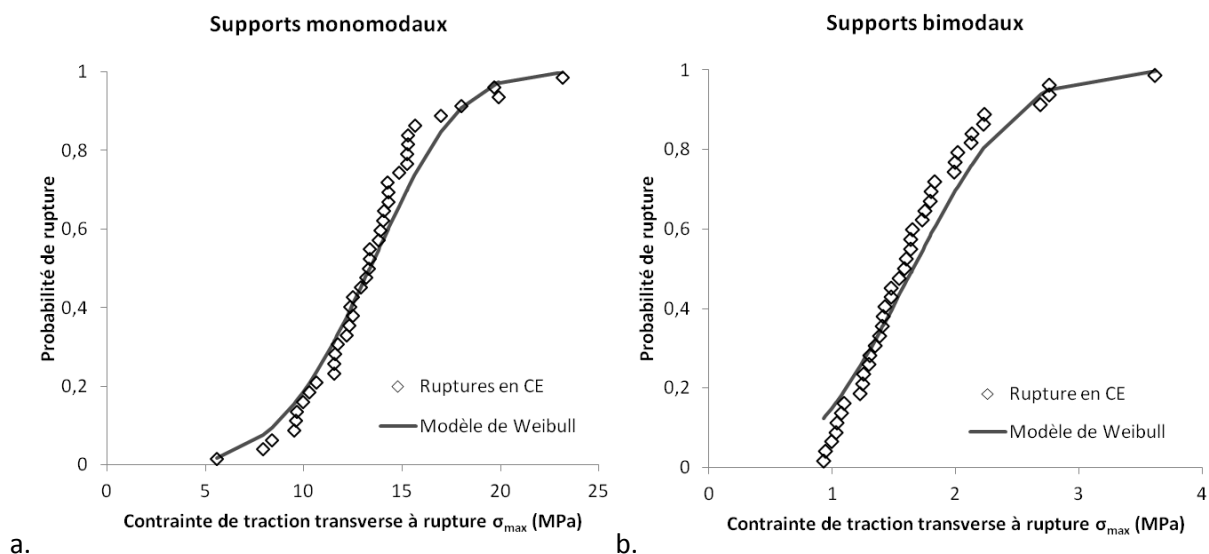
### 3.2.2.2 Analyse statistique

Comme pour les essais de flexion, la contrainte à rupture est caractérisée à l'aide de la statistique de Weibull. Cette analyse est réalisée à partir des données correspondant uniquement aux ruptures en écrasement (CE). Les paramètres de Weibull obtenus pour les deux types de supports sont résumés dans le Tableau 3.3. La distribution de Weibull des contraintes de traction transverse à rupture obtenue avec ces paramètres est comparée aux données expérimentales sur la Figure 3.9.

Les résultats montrent que la résistance en traction  $\sigma_{max}$  des extrudés monomodaux est 8 fois plus élevée que celle des extrudés bimodaux. La dispersion des résultats est plus élevée pour les extrudés bimodaux, caractérisés par un module de Weibull plus faible. Le coefficient de corrélation  $R^2$  élevé pour les deux types de matériau indique que la statistique de Weibull est également adaptée pour caractériser la distribution des valeurs de résistance dans le cas d'essais EGG.

Supports	$\sigma_{max}$ (MPa)		$m$	$\sigma_0 \left( \frac{v_0}{v_{eff}} \right)^{1/m}$ (MPa)	$R^2$
	Moyenne	Ecart-type/moyenne			
Monomodaux	13,2	25%	4,1	15	0,98
Bimodaux	1,7	34%	2,9	2	0,95

Tableau 3.3 : Résistance moyenne en traction et paramètres de Weibull obtenus par analyse statistique des résultats des tests EGG réalisés sur 41 échantillons de chaque type d'extrudés, pour des ruptures en CE uniquement.



**Figure 3.9 : Ajustement d'une distribution de Weibull aux données expérimentales d'EGG pour les extrudés monomodaux (a) et bimodaux (b). Seules les ruptures en CE sont considérées.**

L'essai EGG n'est pas adapté pour la mesure du module d'Young. D'une part, il ne permet pas la mesure directe du module d'Young et une analyse numérique plus poussée de l'essai est nécessaire. D'autre part, la dispersion des résultats est trop élevée pour obtenir une valeur fiable du module d'Young. Le calcul du module d'Young moyen des extrudés n'est donc pas réalisé ici.

### 3.2.3 Comparaison des résultats obtenus en flexion trois points et en EGG

La comparaison des résultats obtenus en EGG et en flexion trois points (Tableau 3.1 et Tableau 3.3) montre deux résultats :

- La dispersion des données est plus faible en flexion (module de Weibull plus élevé). Ceci peut être relié à l'état de contraintes dans l'échantillon lors des essais. Il peut être visualisé sur les Figures 2.12 et 2.15 obtenues suite à l'analyse numérique des essais de flexion et d'écrasement (paragraphe 2.2.5 du chapitre 2). En EGG, les contraintes de traction maximales sont localisées au coeur de l'échantillon. La rupture peut donc s'amorcer en tout point de l'axe du support en fonction de la localisation du défaut de volume le plus critique. Lors d'un essai de flexion trois points, les contraintes de traction maximales sont situées en surface de l'échantillon, au droit du point d'appui central. Dans ces conditions, le début de rupture est toujours favorisé dans cette zone de taille restreinte.

- La résistance en traction est plus élevée lorsqu'elle est mesurée à l'aide d'un essai de flexion. Le rapport des résistances mesurées expérimentalement  $\sigma_{max-flexion}/\sigma_{max-EGG}$  est de 1,3 pour les extrudés monomodaux et de 4,9 pour les extrudés bimodaux. Cet écart de résistance est donc beaucoup plus marqué pour les extrudés bimodaux. L'étude de l'effet du volume sollicité en traction et de l'influence des défauts microstructuraux sur les mesures, lors des deux types d'essai, peut nous permettre d'expliquer cet écart de résistance.

### 3.2.3.1 Effet du volume sollicité en traction

Lors d'un essai EGG, l'échantillon n'est pas soumis au même champ de contraintes que lors d'un essai de flexion. Les volumes effectifs sollicités en traction sont donc différents. Comme vu au paragraphe 1.2.1.3 du chapitre 1, pour une même probabilité de rupture, la théorie du maillon faible indique que :

$$V_{eff,EGG} \sigma_{max,EGG}^m = V_{eff,flexion} \sigma_{max,flexion}^m \tag{Eq. 1.10}$$

L'analyse numérique des essais de flexion et EGG (paragraphe 2.2.5 du chapitre 2) permet de calculer les volumes effectifs correspondant. À partir du module de Weibull, il est possible de remonter au rapport numérique des résistances en traction calculées lors des deux types d'essai. Le module de Weibull calculé en flexion est plus élevé que celui calculé en EGG (Tableau 3.1 et Tableau 3.3), ce qui indique une plus grande fiabilité des résultats de flexion. Le module de Weibull utilisé ici est donc celui calculé à partir des essais de flexion trois points. Le rapport des contraintes à rupture obtenu numériquement est comparé au rapport des contraintes à rupture obtenu expérimentalement dans le Tableau 3.4.

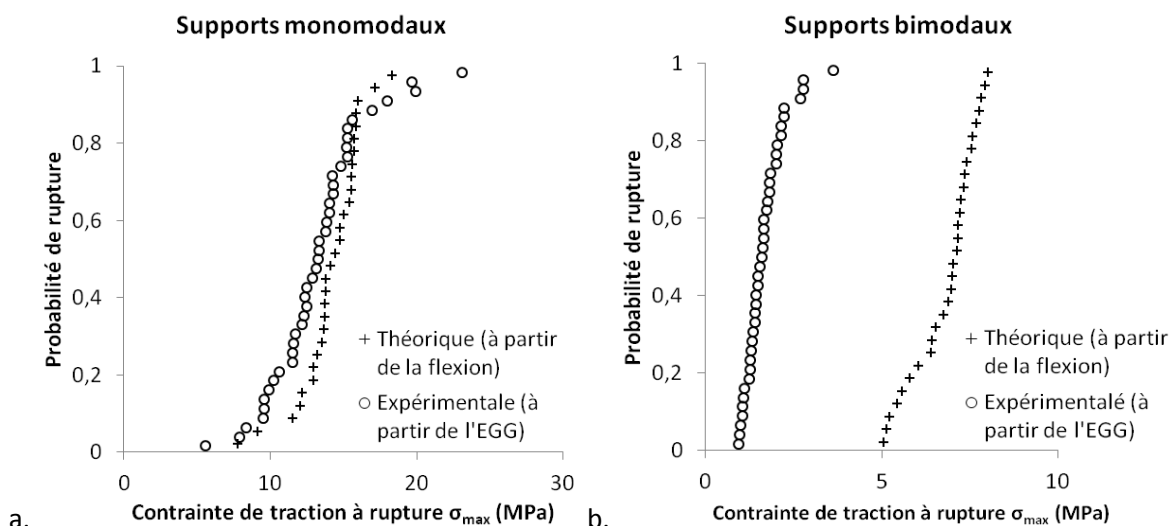
Supports	$\frac{V_{eff-EGG}}{V_{eff-flexion}}$ numérique	$\frac{\sigma_{max-flexion}}{\sigma_{max-EGG}}$ numérique (Eq. 1.10)	$\frac{\sigma_{max-flexion}}{\sigma_{max-EGG}}$ expérimental
Monomodaux	4,2	1,2	1,3
Bimodaux	4,8	1,2	4,9

**Tableau 3.4 : Rapports entre les volumes et les résistances en traction obtenus par analyse numérique des essais EGG et de flexion – comparaison avec le rapport des contraintes obtenu expérimentalement.**

Lors d'un essai d'écrasement, le volume effectif est environ 4 fois supérieur pour les supports monomodaux et 5 fois supérieur pour les supports bimodaux que lors d'un essai de flexion. La différence de volume entre les extrudés monomodaux et bimodaux provient de leur différence de diamètre. L'Eq. 1.10 implique donc une résistance du matériau en traction plus faible lors d'un essai EGG que lors d'un essai de flexion.

Pour les extrudés monomodaux, le rapport des contraintes à rupture estimé numériquement par l'effet de volume est proche de celui mesuré expérimentalement. L'effet de volume explique donc la plus faible résistance mesurée en EGG pour les extrudés monomodaux. Pour les extrudés bimodaux, le rapport des contraintes à rupture estimé numériquement est 4 fois plus faible que celui mesuré expérimentalement. Ici, l'effet de volume à lui seul n'explique pas la résistance en traction beaucoup plus faible des extrudés bimodaux en EGG. L'influence de la nature et de la distribution des défauts macroscopiques sur la résistance en traction lors des deux types d'essai doit être prise en compte (voir paragraphe suivant).

L'effet de volume est illustré sur la Figure 3.10. Pour un même volume effectif, les distributions expérimentales obtenues avec les essais EGG sont comparées aux distributions théoriques calculées à l'aide de l'Eq. 1.10 à partir des données des essais de flexion trois points. La concordance est bonne pour les supports monomodaux, mais très mauvaise pour les supports bimodaux. La contrainte à rupture en traction moyenne théorique prévue en EGG est environ 5 fois plus élevée que la contrainte à rupture en traction expérimentale des extrudés bimodaux.



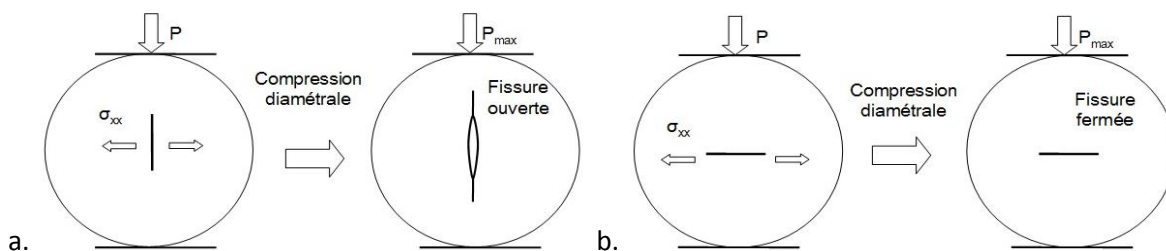
**Figure 3.10 : Comparaison des distributions expérimentales et théoriques obtenues pour un même volume effectif en EGG et en flexion pour les extrudés monomodaux (a) et bimodaux (b).**

### 3.2.3.2 Influence des défauts macroscopiques

La partie 3.1 a montré la présence de différents types de défauts dans les extrudés : des défauts géométriques (défauts de surface et fissures axiales) et des grains moins denses jouant le rôle de défauts microstructuraux. Les défauts de surface et les grains moins denses sont globalement présents en même quantité dans les deux types d'extrudés. En revanche, les fissures axiales sont principalement présentes dans les extrudés bimodaux (Figure 3.1). Ces fissures peuvent dégrader la résistance d'un échantillon selon le type de sollicitations auxquelles elles sont soumises.

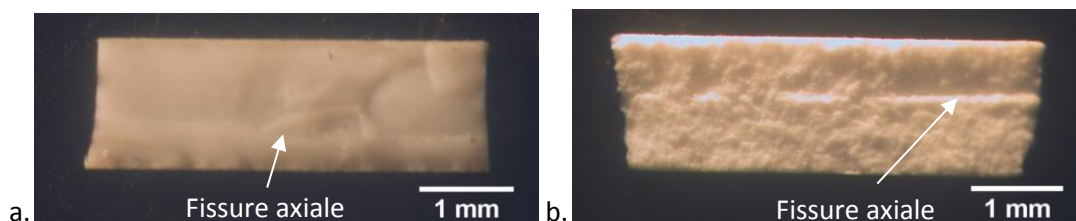
Lors d'un essai de flexion, les fissures axiales sont parallèles aux contraintes maximales de traction (Figure 2.15 du chapitre 2). De plus, étant principalement localisées au cœur des supports, elles sont éloignées de la zone soumise aux contraintes maximales. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que ces fissures ont très peu d'influence sur la résistance en traction des supports lors d'une mesure en flexion. Les résultats obtenus en flexion sont donc représentatifs de la résistance de la microstructure des échantillons sans macro-fissures.

En revanche, lors d'un essai EGG, les fissures axiales sont directement situées dans la zone où les contraintes de traction transverses sont maximales (Figure 2.12 du chapitre 2). Selon l'angle formé entre les fissures axiales et les contraintes de traction, ces dernières peuvent provoquer l'ouverture et la propagation des fissures (Figure 3.11). Ce mécanisme explique une résistance apparente en traction plus faible en EGG qu'en flexion sur les supports bimodaux. Par ailleurs, la variation d'orientation et de localisation des fissures axiales induit une dispersion plus élevée des résultats d'EGG pour les supports bimodaux (Tableau 3.3). Les résultats obtenus en EGG sont donc représentatifs de la résistance des supports considérés en tant que structure comportant des macro-défauts.



**Figure 3.11: Influence des contraintes de traction transverses  $\sigma_{xx}$  sur l'ouverture (a) ou non (b) des fissures axiales selon leur orientation lors d'un essai EGG.**

L'observation des faciès de rupture d'extrudés testés en EGG (Figure 3.12) confirme la forte influence des fissures axiales sur le comportement à rupture des supports. En effet, une importante tortuosité du faciès de rupture est observée au niveau des fissures axiales. Notons que les extrudés monomodaux comportent rarement ce genre de déviations rectilignes du trajet de rupture, dû à la très faible quantité de fissures axiales présentes au sein de leur microstructure. Nous retrouvons ici la différence de microstructure observée sur la Figure 3.5. Comme pour les essais de flexion, les extrudés monomodaux sont caractérisés par un faciès d'aspect lisse. À l'inverse, le faciès de rupture des extrudés bimodaux présente un relief important, caractéristique d'une fissuration inter-agglomérats.



**Figure 3.12 : Observation à la loupe binoculaire des faciès de rupture d'un échantillon monomodal (a) et d'un échantillon bimodal (b) après un test EGG.**

Cette analyse des essais montre que les fissures axiales jouent le rôle de défauts critiques limitant la résistance mécanique des extrudés bimodaux et de certains extrudés monomodaux lors d'un essai EGG. Afin d'illustrer cette conclusion, des supports ont été fabriqués sous vide pour éliminer les bulles d'air et donc éviter la formation des fissures axiales lors de l'extrusion. La caractérisation du comportement à rupture en traction de ces extrudés est présentée dans l'annexe II.

En revanche, il est difficile d'identifier les défauts critiques de la majorité des extrudés monomodaux testés en EGG et des deux types de supports testés en flexion. Les agglomérats les moins denses dans les zones de traction (Figure 3.1 et Figure 3.2) peuvent être à l'origine de la rupture. Ceux-ci sont présents à la fois au cœur et près de la surface des supports. Ils sont donc aussi bien sollicités en EGG qu'en flexion. En ce qui concerne la rugosité de surface, elle pourrait en particulier influencer les mesures en essai de flexion trois points, lors duquel les défauts principalement sollicités sont les défauts de surface. Une comparaison de la contrainte de traction à rupture de 5 lots d'extrudés monomodaux testés en flexion trois points, présentant des rugosités différentes, montre que ces défauts de surface n'impactent pas la résistance des supports. Cette étude est présentée dans l'annexe III. L'étude de la ténacité des matériaux doit permettre d'identifier la taille des défauts critiques dans chaque type de matériau.

### 3.3 Facteur critique d'intensité des contraintes

Le facteur critique d'intensité des contraintes  $K_{IC}$  des deux types d'extrudés est caractérisé à l'aide d'essais de flexion trois points réalisés sur des extrudés entaillés, comme décrit au paragraphe 2.2.2.2 du chapitre 2. Pour chaque échantillon entaillé et testé en flexion trois points, le comportement est linéaire jusqu'à la rupture. La rupture est toujours amorcée sur l'entaille, qui joue donc bien le rôle de défaut critique. La profondeur d'entaille varie entre 55 et 290  $\mu\text{m}$  selon l'échantillon. Les valeurs moyennes de  $K_{IC}$  obtenues pour les deux types de matériau sont résumées dans le Tableau 3.5.

Echantillons	Facteur critique d'intensité des contraintes $K_{IC}$ (MPa $\sqrt{\text{m}}$ )	
	Moyenne	Ecart-type/Moyenne
Monomodaux	0,18	18%
Bimodaux	0,09	15%

**Tableau 3.5 : Valeurs moyennes de ténacité obtenues pour les deux types de matériau.**

Le facteur critique d'intensité des contraintes des extrudés monomodaux est deux fois plus élevé que celui des extrudés bimodaux. Les supports monomodaux résistent donc mieux à la propagation des fissures. Pour les deux types de matériau, la dispersion des valeurs provient de l'hétérogénéité des matériaux ainsi que des facteurs expérimentaux suivants :

- la géométrie de l'entaille qui peut être irrégulière ;
- l'incertitude de mesure de l'ordre de 10% de la profondeur d'entaille au microscope optique ;
- les irrégularités géométriques des extrudés.

La dispersion des valeurs est plus élevée pour les extrudés monomodaux. Ceci peut s'expliquer par la difficulté à obtenir des entailles nettes sur ces extrudés. La dispersion des valeurs reste cependant inférieure à 20% pour 16 échantillons testés. L'ordre de grandeur de la ténacité obtenu avec la méthode développée ici peut donc être retenu.

Pour des tailles de défauts inférieures à  $a_c$ , la rupture est initiée au niveau des défauts intrinsèques. Dans ce cas, la contrainte à rupture ne dépend pas de la taille de l'entaille et est constante. Le calcul de  $K_{IC}$  à partir de la contrainte à rupture et de la taille de l'entaille n'est alors pas valable. Le facteur  $K_{IC\text{-apparent}}$  calculé augmente avec la taille des défauts, et devient égal au facteur critique d'intensité des contraintes vrai  $K_{IC}$  à partir de la taille de défaut critique  $a_c$  (Hoshida et al., 1984 ; Usami et al., 1986). La Figure 3.13 illustre ces tendances pour des céramiques poreuses avec un taux de porosité de 37% (Tanaka et al., 2003).

La Figure 3.14 présente l'évolution du facteur  $K_{IC\text{-apparent}}$  calculé et de la contrainte à rupture  $\sigma_R$  en fonction de la profondeur d'entaille  $a$ . Sur la Figure 3.14.a, les points pleins localisés sur l'axe des ordonnées correspondent à la résistance moyenne en traction  $\sigma_{max}$  des supports obtenue avec les essais de flexion trois points sur supports non entaillés (paragraphe 3.2.2). Aucun palier en résistance n'est observé pour des faibles profondeurs d'entailles. En revanche, la contrainte à rupture pour une entaille de 70  $\mu\text{m}$  de profondeur est presque deux fois plus faible que la résistance moyenne en traction mesurée avec les supports non entaillés. Une légère diminution de la contrainte à rupture est observée pour des profondeurs d'entaille plus élevées.

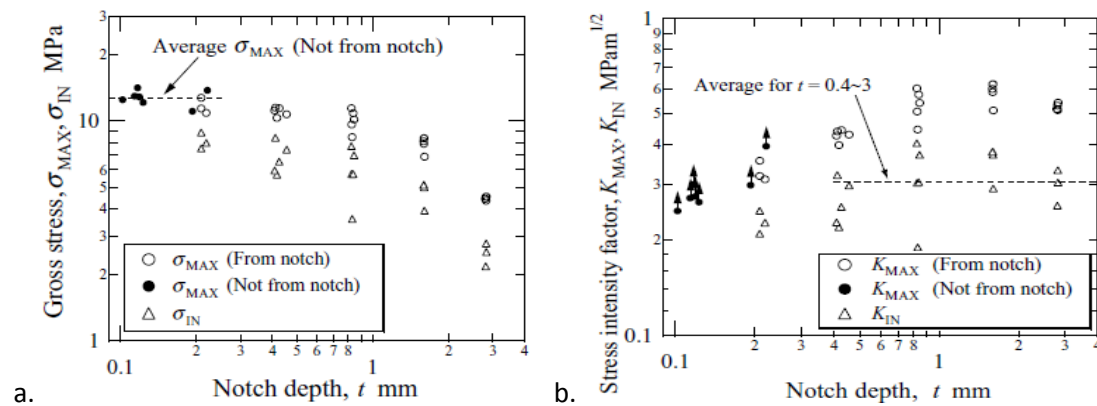


Figure 3.13 : Résultats d'essais de flexion 4 points réalisés sur des éprouvettes de carbure de silicium avec 37% de porosité : évolution de la contrainte à rupture en traction (a) et du facteur critique d'intensité des contraintes (b) en fonction de la profondeur d'entaille (Tanaka et al., 2003). Les points pleins correspondent à des ruptures n'ayant pas démarré de l'entaille.

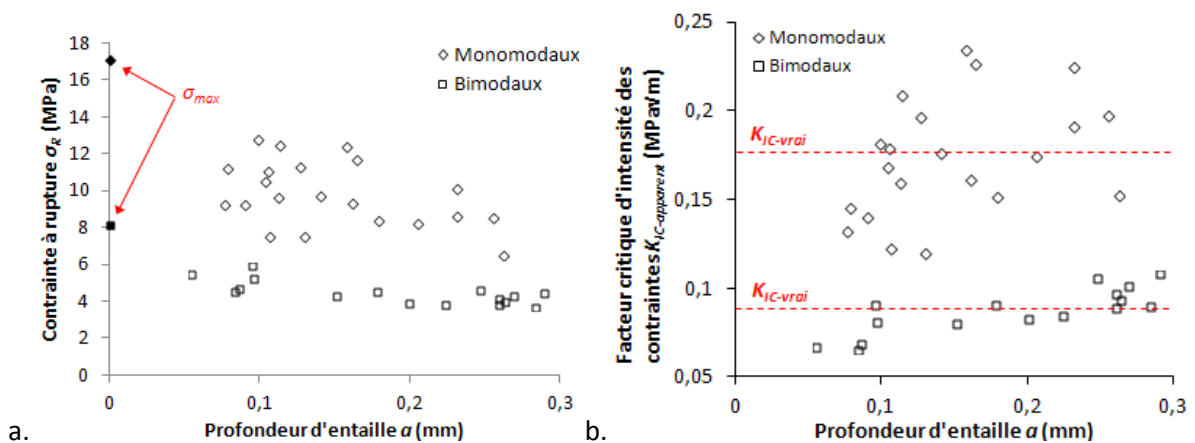


Figure 3.14 : Évolution de la contrainte à rupture (a) et du facteur critique d'intensité des contraintes (b) avec la profondeur d'entaille pour les deux types d'extrudés.

Sur la Figure 3.14.b, la dispersion des facteurs  $K_{IC-apparent}$  est importante. En tendance, ils se stabilisent à partir d'une profondeur d'entaille de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  pour les deux types de matériau. Les valeurs moyennes correspondantes sont marquées par les droites en pointillés rouges, et correspondent au facteur critique d'intensité des contraintes  $K_{IC-vrai}$  de chaque matériau. La transition entre la condition de contrainte à rupture constante et de facteur  $K_{IC-apparent}$  constant n'est donc pas clairement observée. En revanche, nous pouvons affirmer que la taille de défaut critique est inférieure à 70  $\mu\text{m}$  pour les deux types de matériaux.

La taille de défaut critique théorique peut être calculée à partir de l'Eq. 2.7 vue au paragraphe 2.2.5.3 du chapitre 2 :  $a_c = K_{IC}^2 / (\sigma_{max}^2 F_i^2 \pi)$ . À partir de la résistance en traction mesurée au paragraphe 3.2.2 (Tableau 3.1), nous pouvons noter que les ratios  $K_{IC} / \sigma_{max}$  des deux matériaux sont identiques (de l'ordre de 2). En considérant un facteur géométrique  $F_i$  proche de l'unité, nous obtenons une valeur théorique de  $a_c$  de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  pour les deux types de supports. Cette estimation est cohérente avec la valeur de 70  $\mu\text{m}$  remarquée plus haut et peut être retenue comme ordre de grandeur. Il est à noter que cette taille de défauts critiques est valable pour des sollicitations de traction en dehors des zones fissurées.

Cette taille de défauts correspond à la taille des plus gros grains moins denses observés sur les Figure 3.1 et Figure 3.2. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que ces grains jouent le rôle de défauts critiques, sous sollicitation de flexion, pour les deux types de matériau.

### 3.4 Conclusion

Cette étude permet de faire ressortir un aspect fondamental de la caractérisation mécanique des supports de catalyseurs. Selon le type de test utilisé, l'extrudé est caractérisé au niveau de sa structure ou de sa microstructure. Dans les deux cas, les deux types d'extrudés montrent un comportement fragile, induisant une large dispersion des résultats.

L'essai de flexion trois points, sur échantillons non-entaillés et sur échantillons entaillés, permet de caractériser respectivement la résistance à la rupture en traction et la ténacité, propriétés intrinsèques de la microstructure des supports. La résistance et la ténacité du matériau à porosité bimodale sont deux fois plus faibles que celles du matériau à porosité monomodale. Par ailleurs, la rupture du matériau à porosité bimodale est caractérisée par une fissuration inter-agglomérats témoignant des interfaces faibles entre agglomérats. À l'inverse, la rupture du matériau à porosité monomodale est caractérisée par une rupture intra-agglomérats, représentative d'une densité plus faible des agglomérats et d'une bonne cohésion entre la matrice et les agglomérats. Pour une sollicitation en flexion, le même type de défauts critiques semble contrôler la résistance des extrudés monomodaux et bimodaux. Le calcul théorique de la taille de défaut critique indique qu'il pourrait s'agir des grains moins denses les plus larges (de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  de dimension caractéristique). Une mesure plus précise du facteur critique d'intensité des contraintes pourrait être obtenue en réalisant des entailles plus nettes au laser. De cette manière, des plus faibles profondeurs d'entailles pourraient être obtenues et la taille de défaut critique pourrait être observée plus clairement. L'observation directe des défauts responsables de l'amorçage de la rupture, sur des faciès de rupture ou lors d'un essai in situ, serait un autre moyen pour confirmer la taille de défaut critique.

L'essai EGG permet de caractériser le comportement mécanique des extrudés considérés en tant que structure de forme irrégulière, comportant des macro-défauts. Dans ce cas, les fissures axiales, particulièrement présentes au sein des extrudés bimodaux, ont une forte influence sur le comportement à rupture. Sous ce type de sollicitation, elles provoquent une réduction drastique de la charge limite de compression admissible par les extrudés.

Pour les supports monomodaux, l'optimisation des propriétés mécaniques peut être réalisée à l'échelle de la microstructure, via l'élimination des grains les plus poreux et la réduction de la taille des grains, qui semblent jouer ici le rôle de défauts critiques. Cette optimisation pourrait être obtenue par une modification du procédé de mise-en-forme. Dans le cas des supports bimodaux, l'optimisation des propriétés mécaniques peut être réalisée à deux échelles. À l'échelle de l'extrudé en tant que structure, l'augmentation de la résistance des supports bimodaux peut passer par l'élimination des gros défauts géométriques, en particulier des fissures axiales. Comme il a été vu précédemment, ces défauts sont introduits lors du procédé de fabrication des supports pendant l'étape de malaxage/extrusion. Dans ce cas, l'amélioration des propriétés mécaniques des supports pourrait être obtenue par une optimisation des conditions du procédé de malaxage/extrusion. À l'échelle de la microstructure, la résistance et la ténacité du matériau bimodal peuvent être augmentées par le renforcement des interfaces entre agglomérats. Cette optimisation pourrait également être obtenue par une modification du procédé de fabrication (synthèse et mise en forme).



## Références

**Hoshide T., Furuya H., Nagase Y., Yamada T. (1984)** Fracture mechanics approach to evaluation of strength in sintered silicon nitride, *International Journal of Fracture* 26, 3, 229-239.

**Tanaka K., Akiniwa Y., Kimachi H., Kita Y. (2003)** R-curve behavior in fracture of notched porous ceramics, *Engineering Fracture Mechanics* 70, 9, 1101-1113.

**Usami S., Kimoto H., Takahashi I., Shida S. (1986)** Strength of ceramic materials containing small flaws, *Engineering Fracture Mechanics* 23, 4, 745-761.

**Wu D., Li Y., Zhang J., Chang L., Wu D., Fang Z., Shi Y. (2001)** Effect of the number of testing specimens and the estimation methods on the Weibull parameters of solid catalysts, *Chemical Engineering Science* 56, 7035–7044.

---

# CHAPITRE 4 : Transition fragile / quasi-plastique du comportement en compression des supports de catalyseurs

---

<b>4.1 COMPORTEMENT À RUPTURE DES SUPPORTS EN COMPRESSION SIMPLE .....</b>	<b>100</b>
<b>4.2 COMPORTEMENT QUASI-PLASTIQUE DES SUPPORTS EN COMPRESSION HYDROSTATIQUE.....</b>	<b>105</b>
4.2.1 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....	105
4.2.2 CARACTÉRISATION DE L'ENDOMMAGEMENT .....	106
<b>4.3 CONCLUSION .....</b>	<b>108</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>110</b>

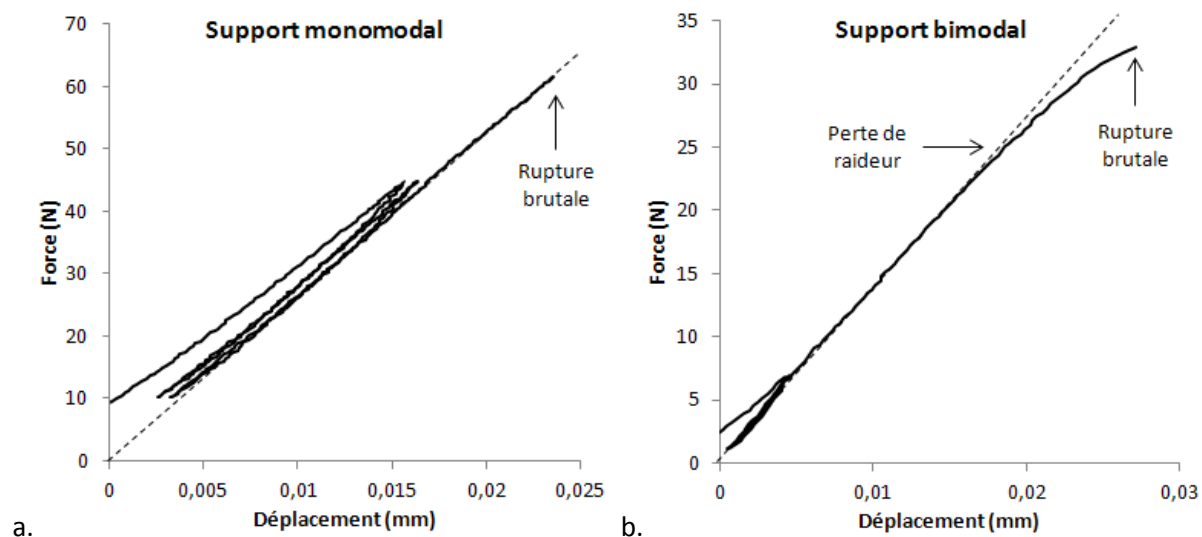
Il a été vu dans la partie 1.2.2 du chapitre 1 que le comportement mécanique des céramiques hétérogènes présente souvent une transition fragile / quasi-plastique en compression en fonction du taux de triaxialité. Pour les céramiques poreuses en particulier, cette transition s'accompagne d'un phénomène de densification sous l'effet du confinement.

La première partie du chapitre présente les résultats des essais de compression simple réalisés sur les deux types de supports de catalyseurs. En particulier, elle présente une analyse des différents mécanismes de rupture et de l'influence des défauts critiques mentionnés au chapitre 3, selon le type de matériau testé.

La seconde partie du chapitre présente les résultats des essais de compression hydrostatique. Elle vise à déterminer l'existence ou non d'un phénomène de densification selon le type de matériau. Le cas échéant, l'essai de compression hydrostatique doit permettre d'évaluer les seuils de pression hydrostatique provoquant l'endommagement et la densification des supports. Des mesures complémentaires de porosimétrie au mercure peuvent alors permettre d'identifier le type de porosité affectée par ce phénomène de densification.

## 4.1 Comportement à rupture des supports en compression simple

La Figure 4.1 présente des courbes force-déplacement obtenues lors d'essais de compression simple sur des extrudés monomodaux et bimodaux. Dans les deux cas, les cycles réalisés en début d'essai permettent de s'affranchir de la non-linéarité du pied de courbe due à la mise en place du contact.

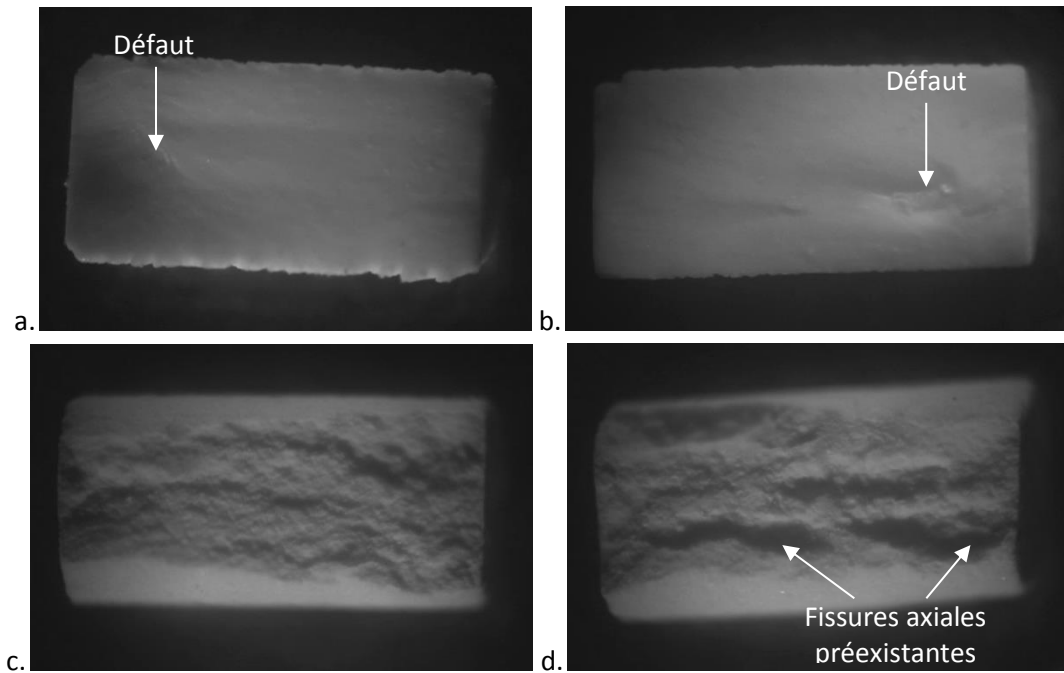


**Figure 4.1 : Courbes de force/déplacement typiques obtenues pour les échantillons monomodaux (a) et les échantillons bimodaux (b) testés en compression simple.**

Les échantillons monomodaux (Figure 4.1.a) présentent un comportement élastique jusqu'à rupture. Aucune déformation plastique n'est observée avant la rupture brutale des échantillons.

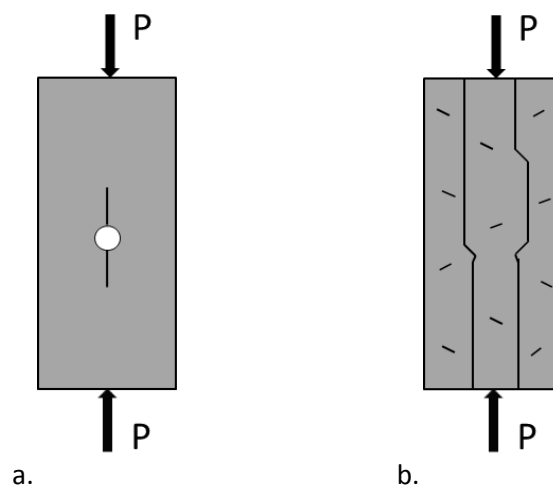
Le comportement à rupture des échantillons bimodaux est différent. Une diminution progressive de la raideur est observée avant rupture (Figure 4.1.b), attestant de l'endommagement du matériau. Ce comportement est typique des matériaux quasi-fragiles et a déjà été observé sur des alumines denses (Ashby et Sammis, 1990 ; Vekinis et al., 1991) et poreuses (Meille et al., 2012). Sur ces matériaux, la fin du domaine élastique est caractérisée par la formation de micro-fissures aux extrémités des défauts préexistants, parallèles à l'axe de chargement. La diminution de la raideur correspond à la propagation stable de ces fissures. Leur coalescence produit l'instabilité et la rupture finale de l'échantillon. La contrainte marquant la fin du domaine élastique est notée contrainte d'amorçage.

Dans les deux cas, la rupture finale se fait selon un plan parallèle à la direction de chargement. Les faciès de rupture obtenus sont présentés sur la Figure 4.2. Les faciès de rupture des extrudés monomodaux (Figure 4.2.a et b) sont plans et lisses. Ils laissent apparaître un unique macro-défaut (marqué par une flèche), correspondant probablement à un grain plus aéré que le reste de la microstructure. Ces observations suggèrent la propagation d'une macro-fissure unique, ayant démarré au niveau du macro-défaut.



**Figure 4.2 : Observations à la loupe binoculaire des faciès de rupture d'échantillons monomodaux (a, b) et bimodaux (c, d) testés en compression simple.**

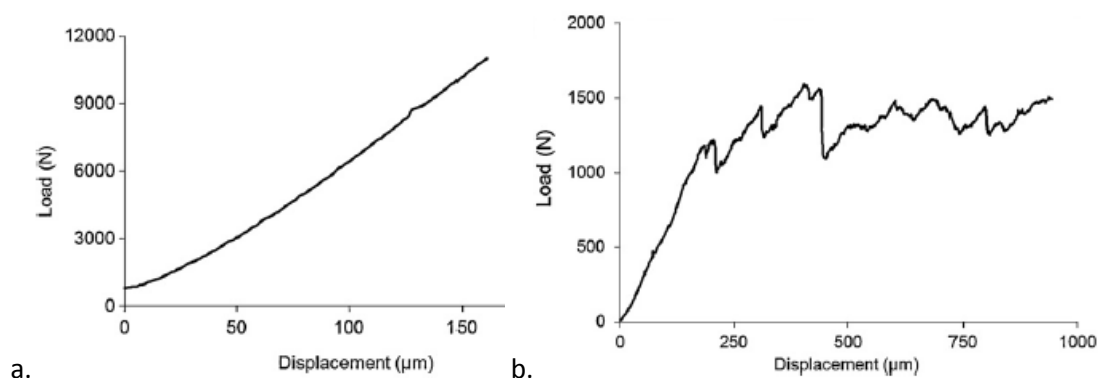
Ce type de rupture a par exemple déjà été observé sur des éprouvettes de granite comportant une cavité cylindrique (Carter et al., 1992). Pour un essai de compression triaxiale à faible confinement, soit proche de l'essai de compression simple, il a été vu que la rupture intervient en traction aux pôles de la cavité, parallèlement à l'axe de charge. Dans notre cas, nous pouvons émettre l'hypothèse que le macro-défaut joue le rôle de cavité (proche de la géométrie sphérique), et que la rupture intervient sous l'effet des contraintes de traction transverse concentrées aux pôles du défaut (Figure 4.3.a). Le faciès lisse est révélateur d'une fissuration intra-agglomérats/intra-agrégats déjà observée en flexion et en écrasement au chapitre 3.



**Figure 4.3 : Rupture brutale parallèle à l'axe de chargement lors d'un essai de compression simple : rupture fragile sous l'effet des contraintes de traction transverse concentrées aux pôles d'une cavité sphérique (a) ; rupture quasi-fragile suite à un phénomène de micro-fissuration, suivi par la coalescence des fissures (b).**

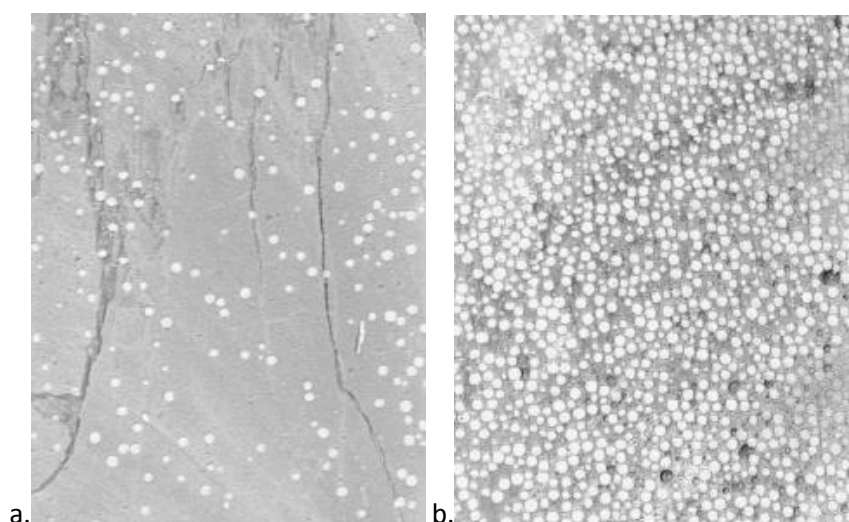
Les Figure 4.2.c et d. mettent en évidence le fort relief du faciès de rupture des extrudés bimodaux. À l'échelle de la microstructure, ce relief est représentatif de la fissuration inter-agglomérats également observée en flexion et en écrasement au chapitre 3. À l'échelle de l'extrudé, ce relief est caractéristique de la propagation de plusieurs macro-fissures. Le phénomène de microfissuration peut opérer de manière globale dans tout l'échantillon ou préférentiellement autour des macro-fissures initialement présentes. L'observation seule des faciès de rupture ne nous permet pas de conclure sur ce point. En revanche, nous pouvons affirmer que la coalescence de ces microfissures mène à la rupture brutale de l'échantillon, comme schématisé sur la Figure 4.3.b.

Notons que, malgré un taux de porosité très élevé (autour de 70% en volume), la rupture finale des deux types de supports en compression simple conserve un caractère fragile. Ce comportement est différent de celui observé dans la littérature pour des alumines contenant un taux de porosité élevé, supérieur à 50% en volume (Meille et al., 2012). La Figure 4.4 compare le comportement en compression uniaxiale de différentes alumines en fonction de leur taux de porosité. À faible volume poreux (autour de 40%), les alumines présentent un comportement à rupture fragile (Figure 4.4.a). À volume poreux élevé (supérieur à 50%), les alumines présentent un comportement similaire à celui des matériaux cellulaires (Figure 4.4.b). Le plateau observé sur la courbe force-déplacement traduit l'effondrement progressif de la phase solide. Ces alumines sont composées de macropores de 125 à 355  $\mu\text{m}$  de diamètre, qui jouent le rôle de macro-défauts. Le taux de macropores étant élevé, il n'y a pas de notion de défaut critique. Les faibles chutes de forces observées au niveau du plateau peuvent être associées à la propagation globale de microfissures au niveau de ces macro-défauts.



**Figure 4.4 : Exemples de courbes force-déplacement obtenues lors d'essais de compression simple réalisés sur des éprouvettes d'alumines poreuses avec un taux de porosité de 40% (a) et 65% (b). Le diamètre des macropores est de 125  $\mu\text{m}$  dans les deux cas, (Meille et al., 2012).**

Dans le cas des extrudés monomodaux étudiés, la taille des mésopores est faible, comparée à la taille des agrégats et des agglomérats. La matrice apparaît comme une phase homogène contenant quelques gros défauts, tels que les grains plus aérés observés au chapitre 3. Dans le cas des extrudés bimodaux, la taille des macropores est proche de celle des agglomérats, laissant apparaître une microstructure plus hétérogène, probablement à l'origine de leur caractère plus endommageable. La notion de "caractère endommageable" fait ici référence à la capacité du matériau à accommoder la déformation avant rupture brutale. Nous pouvons faire le lien avec le comportement à rupture en compression de bétons légers avec différents taux de macroporosité, observés par Miled et al. (2007).



**Figure 4.5 : Section longitudinale de deux échantillons de bétons légers contenant des billes de polystyrène expansé de 2,5 mm de diamètre : rupture quasi-fragile à faible taux de macroporosité (a) ; rupture ductile à fort taux de macroporosité (b), Miled et al. (2007).**

Dans de tels matériaux, les billes de polystyrène expansé, introduites pour la légèreté, jouent le rôle de macropores. Les bétons légers à faible volume macroporeux sont caractérisés par une rupture quasi-fragile avec la propagation de quelques macro-fissures (Figure 4.5.a). Ces macro-fissures sont amorcées au niveau des quelques macropores qui jouent ici le rôle de défauts. Dans le cas d'un volume macroporeux élevé, les bétons légers présentent un comportement à rupture plus ductile avec la croissance de micro-fissures, au niveau des nombreux macropores, dans toute la matrice (Figure 4.5.b).

Seulement 14 essais ont été réalisés sur chaque type d'échantillon, du fait de la difficulté de mise en place de l'essai. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.1. La contrainte correspondant à la fin du domaine élastique, soit au début du phénomène de micro-fissuration, est notée "contrainte d'amorçage". Elle n'est pas notée pour les extrudés monomodaux du fait de l'absence du phénomène de micro-fissuration. La contrainte correspondant à la rupture finale de l'échantillon est notée "contrainte à rupture". Le module d'Young est également calculé.

Le module d'Young des extrudés monomodaux est environ 2 fois plus élevé que celui des extrudés bimodaux. Compte-tenu de la dispersion des résultats, ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues en flexion trois points (Tableau 3.2 au paragraphe 3.2.1 du chapitre 3).

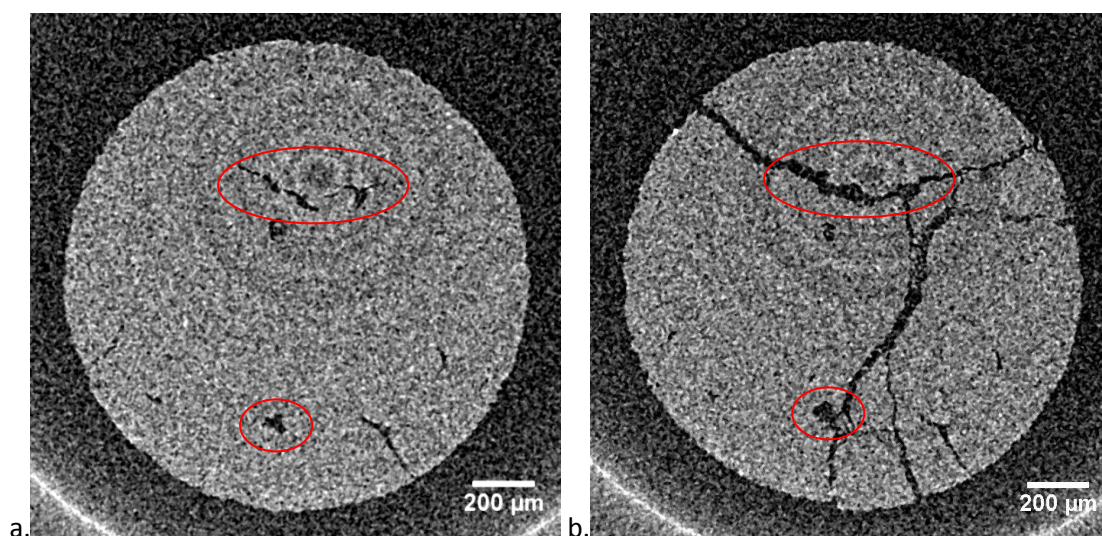
Supports	Contrainte d'amorçage (MPa)		Contrainte à rupture (MPa)		Module d'Young (GPa)	
	Moyenne	Ecart-type/moyenne	Moyenne	Ecart-type/moyenne	Moyenne	Ecart-type/moyenne
Monomodaux	/	/	43	23%	5,7	16%
Bimodaux	13,5	12%	17	15%	2,6	14%

**Tableau 4.1 : Résultats obtenus après compression simple de 14 échantillons monomodaux et 14 échantillons bimodaux.**

La contrainte moyenne à la rupture en compression des extrudés monomodaux est 2,5 fois plus élevée que celle des extrudés bimodaux et 3 fois plus élevée que la contrainte d’amorçage moyenne de ces derniers. Le rapport entre les contraintes à rupture est donc plus élevé que le rapport entre les modules d’Young des deux types de supports. La mesure de module d’Young est peu influencée par les gros défauts car elle est réalisée à partir du déplacement moyen de tout l’échantillon. En revanche, la mesure de la contrainte à rupture est bien plus influencée par la présence de ces défauts à cause de la concentration des contraintes autour. Le rapport plus élevé obtenu entre les contraintes à rupture des deux types de supports suggère donc une influence des macro-fissures initialement présentes dans les extrudés bimodaux sur leur comportement à rupture.

Cette hypothèse est confirmée par l’observation en micro-tomographie à rayons X d’un échantillon bimodal testé en compression uniaxiale in situ. La Figure 4.6 présente une coupe horizontale de l’extrudé juste avant rupture (à 30 N) et juste après rupture (à 35 N). La comparaison de ces deux observations montre que la rupture brutale s’est propagée à travers certaines des macro-fissures initialement présentes (cerclées de rouge sur la Figure 4.6). La résolution actuelle obtenue lors de l’essai de compression in situ au tomographe ne permet pas, par contre, d’observer le phénomène de micro-fissuration et sa localisation, le cas échéant, autour des macro-fissures. Il est donc difficile de savoir si le comportement des extrudés bimodaux serait encore plus endommageable ou si la contrainte d’amorçage serait plus élevée sans ces macro-fissures initiales.

La dispersion de la contrainte à rupture est beaucoup plus élevée dans le cas des extrudés monomodaux. Ceci traduit le caractère probabiliste de l’amorçage de la rupture fragile de ce type de supports au niveau d’un défaut critique, sous l’action des contraintes de traction transverses concentrées aux pôles du défaut.

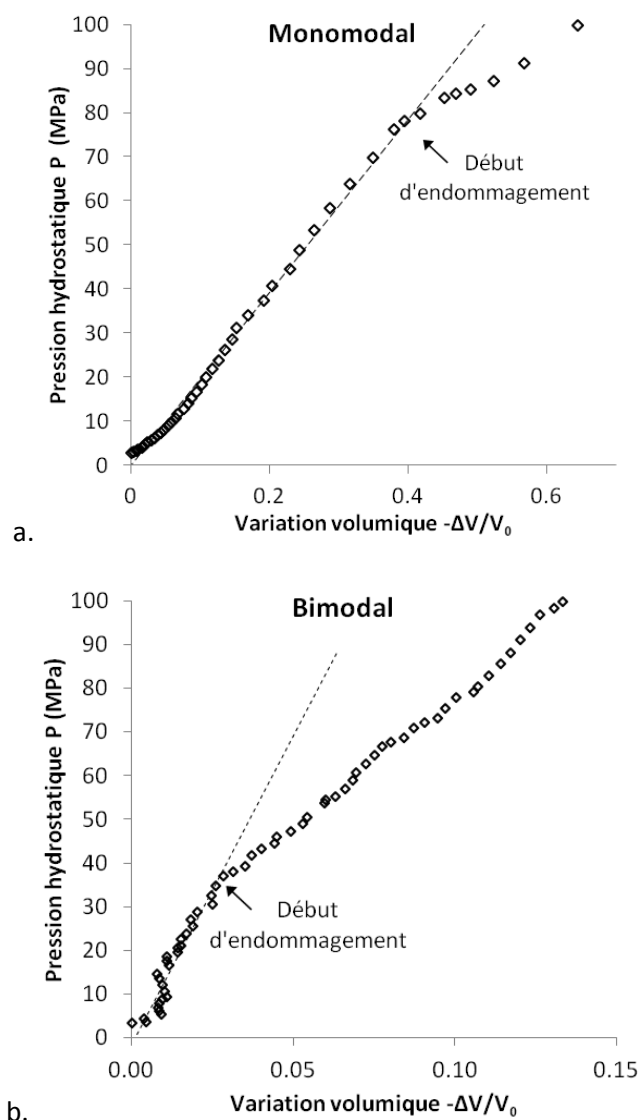


**Figure 4.6 : Coupes horizontales d’un extrudé bimodal testé en compression uniaxiale in situ au tomographe à rayons X, maintenu à une charge de 30 N (a) puis de 35 N (b).**

## 4.2 Comportement quasi-plastique des supports en compression hydrostatique

### 4.2.1 Résultats expérimentaux

Des essais de compression hydrostatique sont réalisés dans un porosimètre au mercure (comme décrits au paragraphe 2.2.4 du chapitre 2) afin de déterminer la pression hydrostatique à laquelle apparaît le phénomène de densification. La caractérisation de ce mode d'endommagement est nécessaire à l'interprétation des essais d'indentation sphérique qui seront présentés au chapitre 5. Cet essai est réalisé sur un extrudé monomodal et un extrudé bimodal jusqu'à une pression hydrostatique maximale de 100 MPa. L'évolution de la pression hydrostatique en fonction de la déformation volumique vraie des échantillons au cours de l'essai est présentée sur la Figure 4.7. La droite en pointillés résulte de l'analyse par régression linéaire du début de courbe.



**Figure 4.7 : Evolution de la pression en fonction de la déformation volumique vraie de l'échantillon obtenue lors d'un essai de compression hydrostatique sur un extrudé monomodal (a) et sur un extrudé bimodal (b) à l'aide de la chambre de pression d'un porosimètre au mercure.**

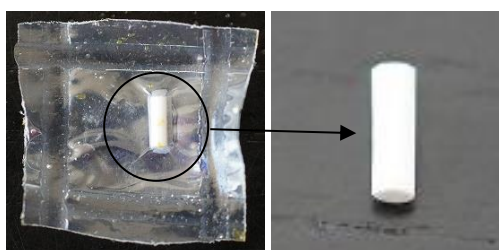


La courbe obtenue pour les deux types de matériau est bilinéaire, avec un changement de pente autour de 80 MPa pour le matériau monomodal et de 35 MPa pour le matériau bimodal. Ce changement de pente indique le début d'endommagement du matériau. L'endommagement du matériau bimodal apparaît donc pour une pression beaucoup plus faible que pour le matériau monomodal.

Les essais ayant été réalisés sur 3 échantillons de chaque type de matériau, ces résultats doivent être confortés par une série d'essais supplémentaires.

#### 4.2.2 Caractérisation de l'endommagement

La variation de volume des extrudés induite par l'essai de compression hydrostatique est évaluée avec une incertitude de 5% en mesurant la taille de l'échantillon après test (présenté sur la Figure 4.8).



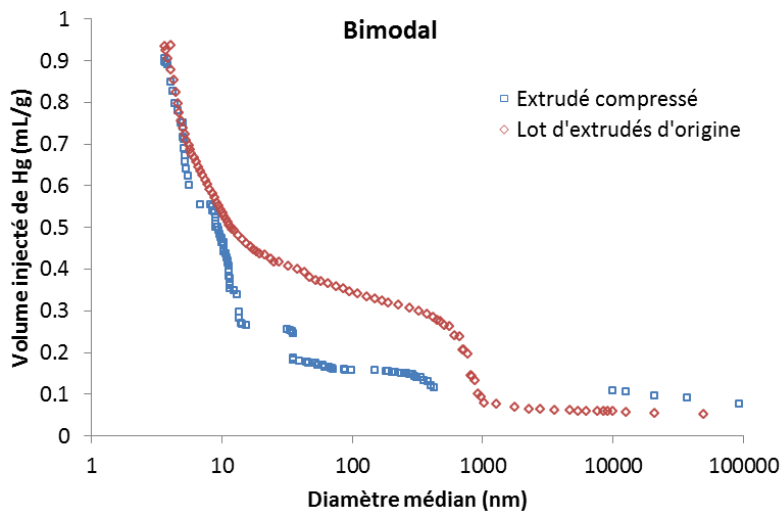
**Figure 4.8 : Extrudé bimodal après test de compression hydrostatique jusqu'à une pression maximale de 100 MPa.**

La variation de volume de l'extrudé monomodal est inférieure à l'incertitude de mesure, indiquant un faible taux de densification de la mésoporosité. En revanche, l'extrudé bimodal est caractérisé par une déformation volumique de  $14 \pm 5\%$ , indiquant un taux de densification de la porosité (macroporosité et/ou mésoporosité) élevé, compte-tenu du taux de porosité total initial de 73%.

Afin d'étudier avec plus de précision l'évolution de la taille des pores après compression hydrostatique des échantillons, des mesures classiques de porosimétrie par intrusion au mercure sont réalisées sur les échantillons compressés. Des essais préliminaires réalisés sur des extrudés uniques de l'ordre de 10 mg chacun, ont montré que les valeurs de volume mésoporeux obtenues sur les deux types d'extrudés ne sont pas fiables. En revanche, les valeurs de volume macroporeux mesurées sur les extrudés bimodaux sont plus fiables et peuvent être retenues qualitativement. La Figure 4.9 présente l'évolution du volume injecté de mercure obtenue en fonction du diamètre d'interconnexion médian sur l'extrudé bimodal compressé. La courbe de référence caractéristique du lot d'extrudés bimodaux d'origine est également tracée pour évaluer l'évolution de la porosité suite à l'essai de compression hydrostatique. Cette courbe de référence correspond à une mesure de porosimétrie réalisée sur environ 300 mg d'extrudés bimodaux.

La Figure 4.9 illustre bien l'écrasement de la macroporosité (de taille supérieure à 50 nm) au sein de l'extrudé bimodal. En effet, le volume macroporeux (de l'ordre de 0,2 mL/g) et la taille des macropores (de l'ordre de 300 nm) de l'extrudé compressé sont tous deux réduits de moitié par rapport au lot d'extrudés de référence (respectivement 0,4 mL/g et 675 nm). Ceci implique une réduction globale du volume poreux de l'ordre de 16%. La déformation volumique de  $14 \pm 5\%$

mesurée précédemment provient donc majoritairement de la densification de la macroporosité de l'extrudé bimodal.



**Figure 4.9 : Evolution du volume de mercure injecté en fonction du diamètre d'interconnexion médian obtenue lors d'un essai de porosimétrie par intrusion de mercure sur un extrudé bimodal préalablement testés en compression hydrostatique. La courbe caractéristique du lot d'extrudés d'origine est tracée pour référence.**

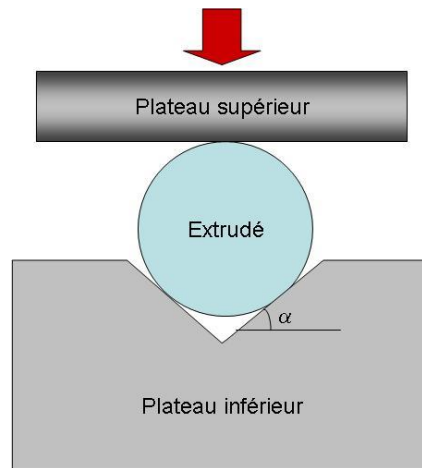
### 4.3 Conclusion

En opposition au comportement purement fragile en traction des deux matériaux de l'étude, ce chapitre met en évidence des phénomènes d'endommagement progressifs pour des chargements de compression à différents taux de triaxialité, à travers deux types d'essai.

L'essai de compression uniaxiale sur les extrudés est assez difficile à mettre en place, mais permet de comparer qualitativement les deux types de matériau et de mettre en lumière leur différence de comportement. En plus de la différence du mode de fissuration (inter/intra-granulaire) entre les deux types d'extrudés, il suggère l'existence d'un phénomène de micro-fissuration avant la rupture brutale des échantillons bimodaux. Bien que la propagation de la rupture brutale soit influencée par la présence initiale des macro-fissures dans les extrudés bimodaux, il reste difficile de prévoir l'évolution du phénomène de micro-fissuration en l'absence de ces macro-fissures. Le phénomène de micro-fissuration est absent dans les extrudés monomodaux et leur résistance est contrôlée par les défauts critiques comme en flexion.

L'analyse du comportement mécanique des extrudés sous compression hydrostatique permet de mettre en avant le caractère quasi-plastique du comportement des extrudés bimodaux sous chargement confiné, en éliminant notamment l'influence des macro-fissures. En particulier, cette quasi-plasticité se traduit par un phénomène de densification de la macroporosité. Le matériau à porosité bimodale étudié est donc bien caractérisé par une transition fragile / quasi-plastique typique du comportement des céramiques poreuses. Dans le cas du matériau à porosité monomodale, les niveaux de pression étudiés ne permettent pas d'observer cette transition. La densification de la mésoporosité, le cas échéant, est trop faible pour pouvoir être mesurée par les techniques utilisées dans ce chapitre. Des essais de compression hydrostatique à plus haute pression pourraient accentuer ce phénomène de densification de la mésoporosité et permettre de le quantifier a posteriori. Par ailleurs, l'influence de la membrane polymère protégeant l'échantillon lors de l'essai, ne nous permet pas actuellement de mesurer en temps réel la variation volumique de l'échantillon. Nous ne pouvons donc pas déduire les niveaux de pression majoritairement responsables de la densification de la macroporosité et de la mésoporosité. À ces fins, une meilleure calibration de l'essai est nécessaire. Un plus grand volume d'extrudés pourrait également permettre d'obtenir a posteriori des mesures de volume poreux plus fiables par porosimétrie au mercure.

Ces deux types d'essais de compression permettent uniquement d'atteindre deux taux de triaxialité très différents (très faible pour la compression uniaxiale et très élevée pour la compression hydrostatique). Des taux de triaxialité intermédiaires pourraient être atteints à l'aide d'un essai de compression diamétrale partiellement confinée tel que présenté sur la Figure 4.10. Le taux de triaxialité peut être contrôlé via l'angle formé par le plateau inférieur. Une analyse numérique de cet essai serait nécessaire pour analyser les champs de contraintes et calculer la résistance du support.



**Figure 4.10 : Représentation schématique d'un essai de compression diamétrale partiellement confinée d'un support extrudé cylindrique.**

Alternativement, une large gamme de taux de triaxialité peut être aisément atteinte en indentation sphérique. Dans le cas de cet essai, le taux de triaxialité est hétérogène dans l'échantillon. Cette technique présente l'avantage de s'affranchir à la fois de la géométrie irrégulière des extrudés et des plus gros défauts. Par ailleurs, elle permet d'atteindre facilement des niveaux de pression élevés, ce qui peut permettre d'observer le caractère quasi-plastique du comportement des deux types de matériaux. Cette technique fait l'objet du chapitre suivant.

## Références

**Ashby M.F., Sammis C.G. (1990)** The damage mechanics of brittle solids in compression, *Pure and Applied Geophysics* 133, 3, 489-521.

**Carter B.J., Lajtai E.Z., Yuan Y. (1992)** Tensile fracture from circular cavities loaded in compression, *International Journal of Fracture* 57, 3, 221-236.

**Meille S., Lombardi M., Chevalier J., Montanaro L. (2012)** Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 15, 3959-3967.

**Miled K., Sab K., Le Roy R. (2007)** Particle size effect on EPS lightweight concrete compressive strength: Experimental investigation and modeling, *Mechanics of Materials* 39, 3, 222-240.

**Vekinis G., Ashby M.F., Beaumont P.W.R (1991)** The compressive failure of alumina containing controlled distributions of flaws, *Acta Metallurgica et Materialia* 39, 11, 2583-2588.

---

# CHAPITRE 5 : Caractérisation du comportement d'un VER par micro-indentation

---

<b>5.1 INDENTATION INSTRUMENTÉE SPHÉRIQUE.....</b>	<b>112</b>
5.1.1 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX D'INDENTATION.....	112
5.1.2 MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT .....	120
<b>5.2 IDENTIFICATION DU CRITÈRE DE RUPTURE SOUS CONFINEMENT.....</b>	<b>126</b>
5.2.1 CHOIX DES COURBES EXPÉRIMENTALES.....	126
5.2.2 CHOIX DE LA LOI ET DES PARAMÈTRES À IDENTIFIER .....	127
5.2.3 RÉSULTATS DES IDENTIFICATIONS .....	130
<b>5.3 CONCLUSION .....</b>	<b>141</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>143</b>

Cette étape de caractérisation vise à étudier le comportement des supports de catalyseurs sous confinement. La technique d'indentation est particulièrement adaptée à la caractérisation des propriétés mécaniques de petits échantillons tels que les extrudés étudiés. En effet, en comparaison avec les essais présentés aux chapitres 3 et 4, la sollicitation du matériau se fait à l'échelle d'un volume plus représentatif de la microstructure (VER). L'essai d'indentation permet notamment de s'affranchir totalement de l'influence de la géométrie des extrudés et des macro-défauts. Par ailleurs, il permet d'étudier les phénomènes d'endommagement sous une large gamme de taux de triaxialité.

La transition fragile / quasi-plastique observée dans le chapitre précédent peut être représentée sur une même surface de charge à l'aide d'un critère de rupture. Nous cherchons à identifier ce dernier sous la forme d'une surface de charge dans l'espace des contraintes. L'hétérogénéité des champs mécaniques sous l'indenteur nous impose ici d'utiliser une méthode inverse. Cette étape d'identification est délicate et peut être facilitée par la connaissance préalable d'un certain nombre de paramètres de la loi de comportement. En particulier, la connaissance des seuils de compression uniaxiale et de pression hydrostatique provoquant l'endommagement et la densification, déterminés au chapitre 4, peut permettre de valider les résultats numériques.

La première partie du chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus en indentation sphérique pour les deux types de matériaux et les mécanismes d'endommagement associés. La seconde partie présente l'identification paramétrique de différentes lois de comportement élasto-plastiques, réalisée par méthode inverse à partir de la modélisation numérique de l'essai d'indentation et des courbes expérimentales de chaque matériau.

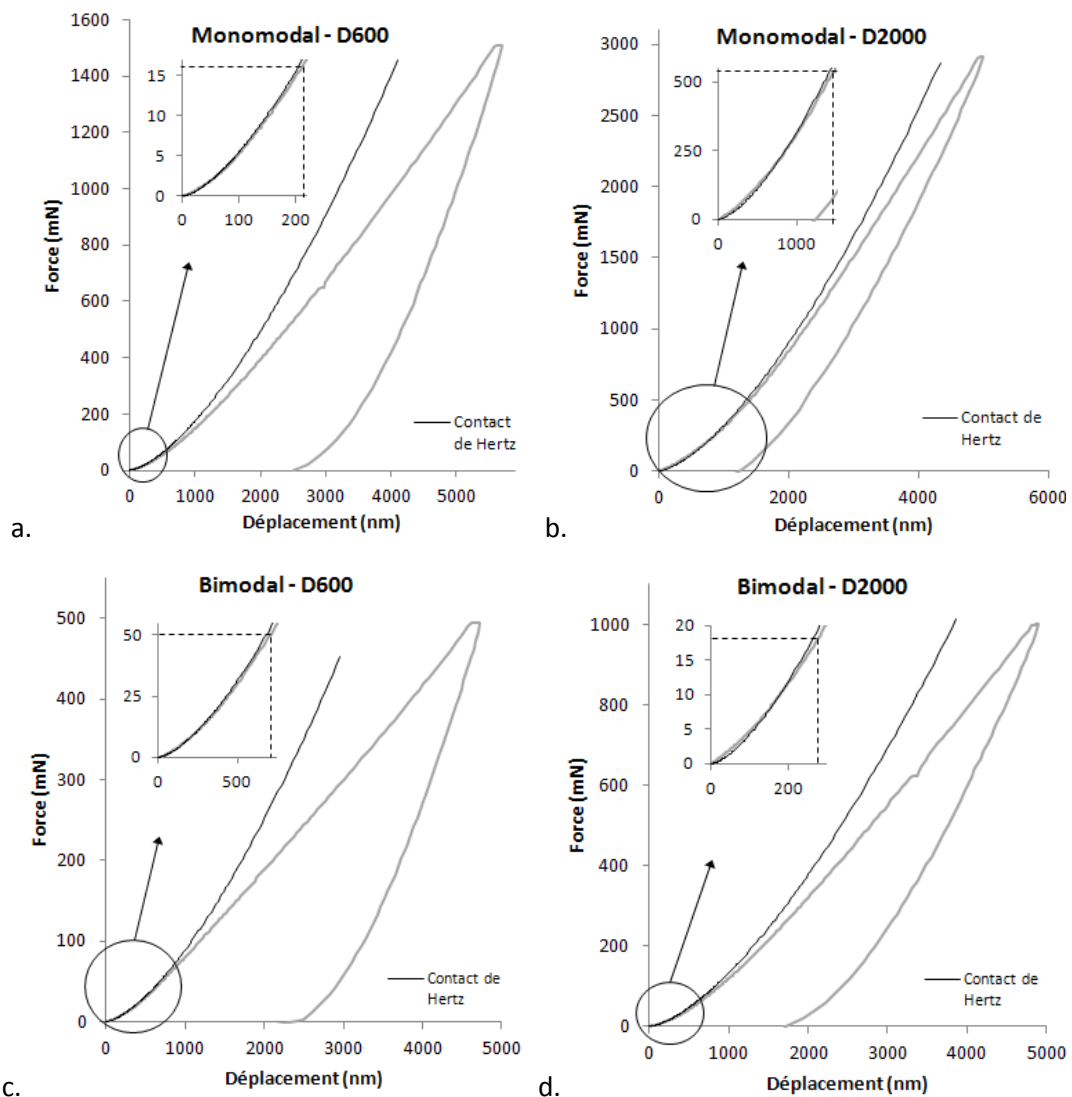
## 5.1 Indentation instrumentée sphérique

Des séries d'indents sphériques sont réalisées sur chaque type de matériaux avec deux pointes sphériques de diamètre moyen respectif 708  $\mu\text{m}$  (notée D600) et 2540  $\mu\text{m}$  (notée D2000), selon la méthode présentée au paragraphe 2.3.1 du chapitre 2. L'utilisation de deux pointes de différent diamètre doit permettre de vérifier que le volume sollicité sous l'indent lors de l'essai d'indentation est représentatif de la microstructure des deux types de supports. Les mécanismes d'endommagement sont étudiés a posteriori en microscopie électronique à balayage.

### 5.1.1 Résultats expérimentaux d'indentation

#### 5.1.1.1 Courbes force/déplacement

La Figure 5.1 présente les courbes d'indentation force-déplacement typiques obtenues sur les deux types de matériau avec chaque pointe, pour une profondeur maximale de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ .



**Figure 5.1 : Comparaison des courbes force/déplacement enregistrées lors de l'indentation d'un échantillon monomodal et d'un échantillon bimodal avec la pointe D600 (a, c) et avec la pointe D2000 (b, d), avec la courbe décrivant le contact élastique de Hertz.**

Les courbes décrivant le contact élastique de Hertz sont également tracées sur la Figure 5.1. Elles sont calculées à partir de l'Eq. 2.8 (paragraphe 2.3.1.1 du chapitre 2) et des modules d'Young dynamiques moyens mesurés lors des essais d'indentation (présentés au paragraphe suivant). Cependant, le domaine élastique des matériaux correspond aux profondeurs de contact pour lesquelles la rugosité de surface est non négligeable et le module d'Young est plus élevé que le module d'Young moyen. Les équations de Hertz ne permettent donc pas, théoriquement, de décrire la partie initiale de la charge des courbes force-déplacement. Par ailleurs, la transition entre le domaine élastique et le domaine élasto-plastique correspond théoriquement à la force à laquelle la courbe expérimentale s'écarte de la courbe de Hertz. À partir de cette charge, la déformation est la somme d'une déformation élastique et d'une déformation plastique. Cette transition ne peut être clairement observée ici et sera étudiée dans la suite du chapitre à l'aide des courbes contrainte-déformation d'indentation (paragraphe 5.1.1.3).

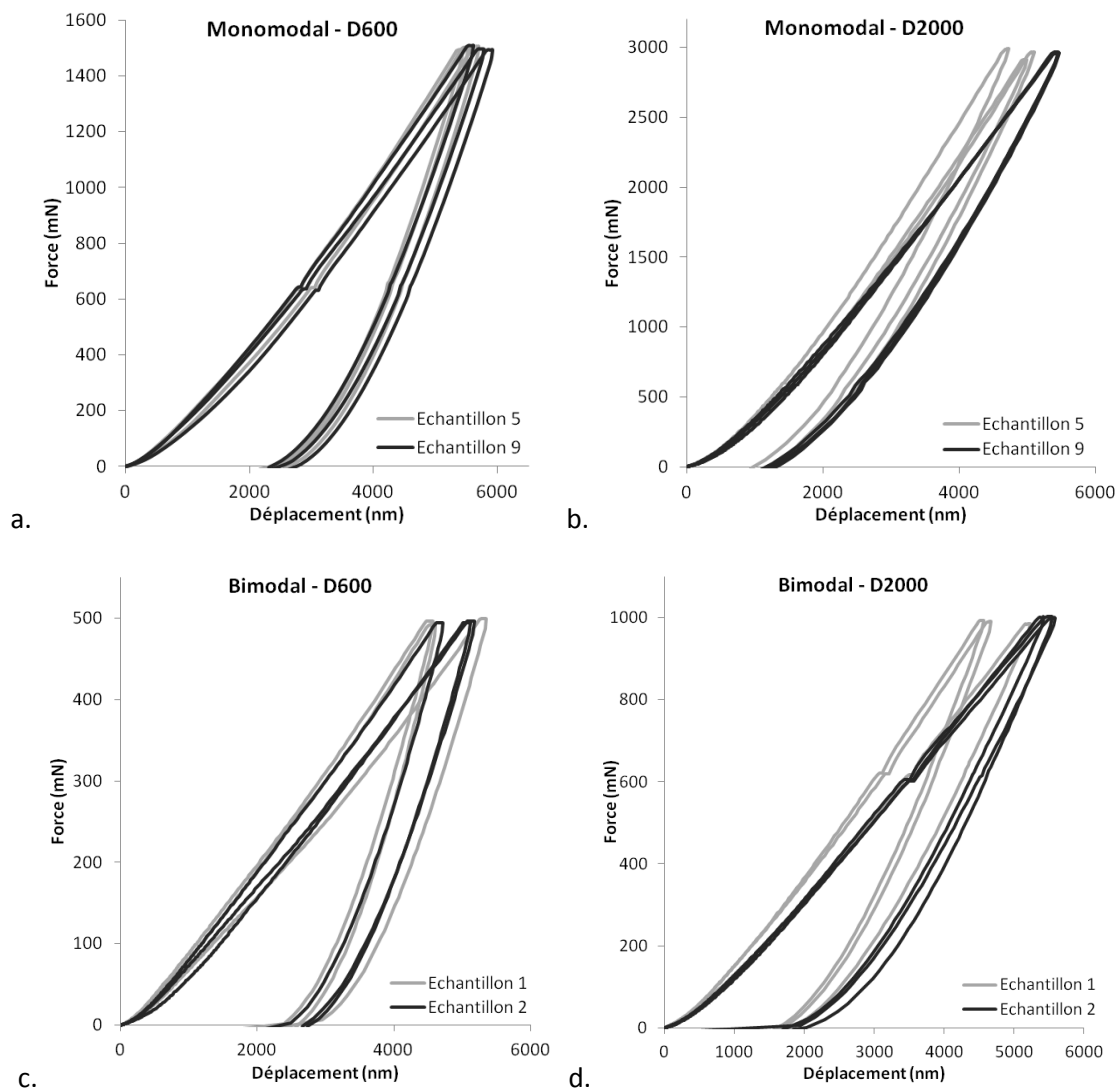
Les forces maximales atteintes pour les extrudés monomodaux sont de l'ordre de 1,5 N avec la pointe D600 et de 3 N avec la pointe D2000. Pour les extrudés bimodaux, les forces maximales atteintes sont trois fois plus faibles. Elles sont respectivement de l'ordre de 0,5 N et 1 N. Un palier est observé à charge maximale sur chaque courbe. Rappelons que le temps de maintien à charge maximale est de 0,5 s. Le même type de palier est également observé lors de la charge autour de 600 mN (Figure 5.1.a et d). À cette charge, un maintien automatique de la force est appliqué durant 10 s pour permettre le passage au module "High Load" (nécessaire pour appliquer des charges supérieures à 600 mN). La présence de ces paliers suggère un comportement des matériaux dépendant du temps. Une étude de l'influence du temps est présentée dans la suite du chapitre.

*Remarque : les essais présentés ici ont été réalisés dans des conditions identiques (vitesses, temps de palier à force maximale) afin d'assurer une influence du temps similaire pour toutes les expériences.*

La partie des courbes force-déplacement correspondant à la décharge est similaire à la courbe du contact élastique de Hertz. Nous pouvons donc supposer que la décharge n'engendre pas de phénomènes plastiques ou d'endommagement. La profondeur de pénétration non nulle après décharge indique une déformation résiduelle de la zone sous l'indent et donc un endommagement du matériau dans cette zone. Elle est de l'ordre de 2,5  $\mu\text{m}$  pour les deux types de matériau indentés avec la pointe D600. La profondeur de pénétration résiduelle est plus faible pour les indentations réalisées avec la pointe D2000, elle est de l'ordre de 1,2  $\mu\text{m}$  pour les extrudés monomodaux et 1,7  $\mu\text{m}$  pour les extrudés bimodaux.

La Figure 5.2 présente, pour chaque pointe, une comparaison des courbes force-déplacement obtenues par des séries d'indentation réalisées sur plusieurs échantillons de chaque type de matériau. Cette figure illustre la dispersion des résultats entre les différents échantillons testés, mais également au sein d'un même échantillon.





**Figure 5.2: Courbes force-déplacement enregistrées lors de l'indentation de deux échantillons monomodaux et deux échantillons bimodaux avec la pointe D600 (a, c) et avec la pointe D2000 (b, d).**

### 5.1.1.2 Module d'Young

Le Tableau 5.1 regroupe les valeurs moyennes de modules d'Young dynamique obtenues pour les deux types de matériaux grâce à la méthode CSM. Le module d'Oliver et Pharr, calculé à partir de la pente de la courbe de décharge, est également indiqué car il sera utilisé dans la deuxième partie du chapitre. La Figure 5.3 présente l'évolution du module d'Young dynamique avec la profondeur de pénétration. Les valeurs de module très élevées pour des profondeurs de pénétration inférieures à 500 nm sont à la fois dues à l'effet de la rugosité de surface (de l'ordre de 500 nm comme vu au paragraphe 2.3.1.3 du chapitre 2) et au rayon des pointes largement sous-estimé pour ces faibles profondeurs (voir l'évolution du rayon des pointes dans l'annexe I). Comme indiqué au chapitre 2, la valeur moyenne du module d'Young dynamique est calculée entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  de profondeur car le rayon des pointes sphériques est à peu près constant dans cette gamme. Ceci permet également de s'affranchir de l'effet de rugosité.

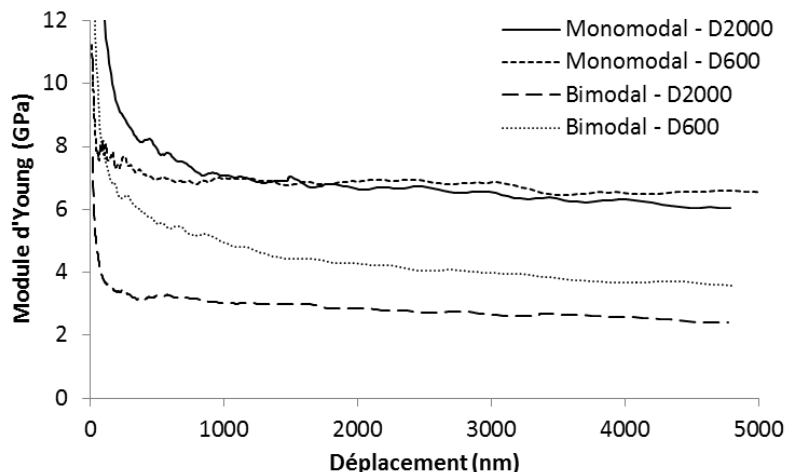
		Extrudés monomodaux		Extrudés bimodaux	
		Moyenne	Ecart-type/moyenne	Moyenne	Ecart-type/moyenne
Pointe D600	$E_{\text{dynamique}}$ (GPa)	6,8	6%	3,6	9%
	$E_{\text{Oliver \& Pharr}}$ (GPa)	6,5	6%	3,3	10%
Pointe D2000	$E_{\text{dynamique}}$ (GPa)	6,6	6%	2,8	13%
	$E_{\text{Oliver \& Pharr}}$ (GPa)	6	7%	2,6	16%

**Tableau 5.1: Valeurs moyennes de module d'Young obtenues pour les séries d'indentation sur les extrudés monomodaux et bimodaux avec les pointes D600 et D2000.**

La comparaison des mesures réalisées avec les deux pointes sphériques montre que le module d'Young moyen obtenu avec la pointe D600 est le même que celui obtenu avec la pointe D2000 pour les extrudés monomodaux. De plus, la dispersion des résultats est la même pour les deux pointes. Pour les extrudés bimodaux, le module d'Young mesuré avec la pointe D600 est plus élevé que celui mesuré avec la pointe D2000. La dispersion des mesures est plus élevée pour les essais réalisés avec la pointe D2000.

Quelle que soit la pointe utilisée, le module d'Young des extrudés monomodaux est environ deux fois plus élevé que celui des extrudés bimodaux. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de modules d'Young — de 6,4 GPa et 3,6 GPa pour les extrudés monomodaux et bimodaux respectivement — mesurées à l'aide des essais de flexion trois points (paragraphe 3.2.1 du chapitre 3).

Compte-tenu des effets de rugosité de surface, la Figure 5.3 montre que le module d'Young est stabilisé à partir de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur de pénétration pour les deux types de matériau indentés avec chaque pointe. Au-delà de cette profondeur, le module d'Young tend à diminuer légèrement avec la profondeur de pénétration. Cette perte de raideur peut provenir de la progression d'une zone endommagée au cours de l'essai.

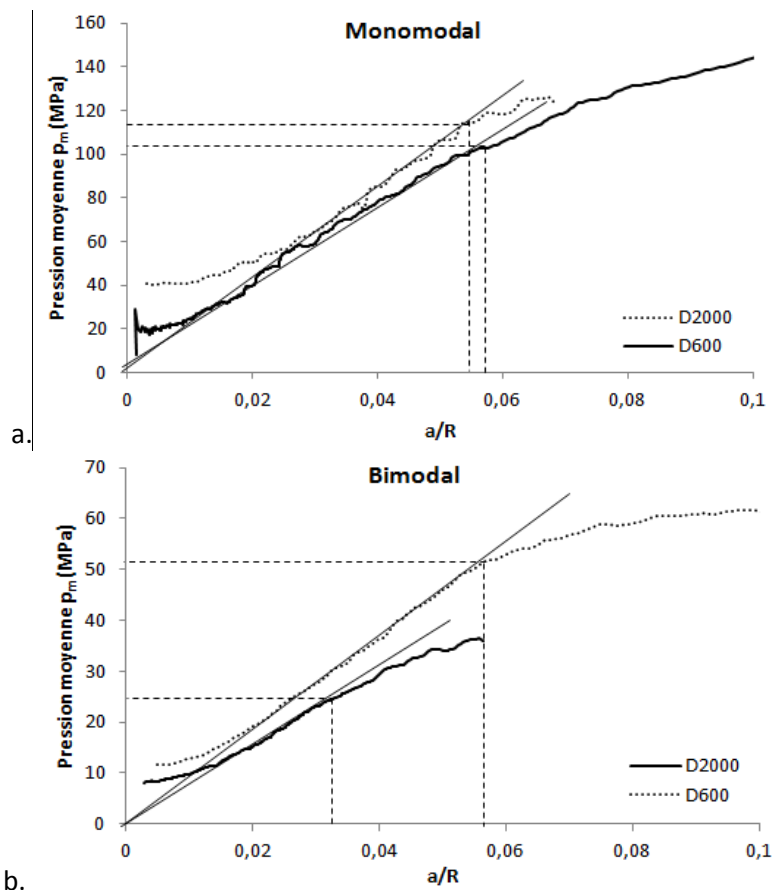


**Figure 5.3 : Comparaison de l'évolution du module d'Young dynamique mesuré en continu lors de l'essai d'indentation en mode CSM, pour les deux types de matériaux et les deux pointes sphériques.**

Il est à noter que le module d'Young d'Oliver et Pharr est légèrement plus faible que le module d'Young dynamique moyen (Tableau 5.1). Le module d'Young d'Oliver et Pharr est calculé à la décharge, au point où l'endommagement du matériau est maximal. Il est égal au module d'Young dynamique mesuré en fin de décharge, plus faible que le module d'Young dynamique moyen.

### 5.1.1.3 Courbes contrainte/déformation d'indentation

La Figure 5.4 présente les courbes contrainte-déformation d'indentation obtenues pour un support monomodal et un support bimodal indentés avec les deux pointes. Les courbes sont caractérisées par une partie non-linéaire pour des déformations  $a/R$  inférieures à 0,02 environ (correspondant à des profondeurs de pénétration de l'ordre de 100 nm pour la pointe D600 et 400 nm pour la pointe D2000). Cette non-linéarité indique la mise en place progressive du contact dû à la rugosité de surface et à la géométrie particulièrement imparfaite des sphères pour des faibles rayons de contact.



**Figure 5.4 : Courbes contraintes-déformation d'indentation obtenues pour un extrudé monomodal (a) et un extrudé bimodal (b) indentés avec les deux pointes. La droite passant par l'origine représente la relation de Hertz pour un contact purement élastique. La transition élastique / élasto-plastique du comportement est marquée par les segments en pointillés.**

Les courbes contrainte-déformation d'indentation présentent une partie linéaire, pour des  $a/R$  variant de 0,02 jusqu'à 0,06 (correspondant à des profondeurs de pénétration de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  pour la pointe D600 et 1,5  $\mu\text{m}$  pour la pointe D2000) pour certains essais. Elle est caractéristique du domaine élastique du contact et est théoriquement décrite par la relation de Hertz (Eq. 2.11). Cependant, la relation de Hertz est rarement vérifiée à cause de l'influence de la rugosité de surface sur les mesures pour des profondeurs de pénétration inférieures à 1  $\mu\text{m}$ .

La transition élastique / élasto-plastique est définie au point où la courbe expérimentale s'écarte de la linéarité. La pression moyenne correspondante est notée  $p_{my}$ . Les valeurs moyennes de  $p_{my}$  calculées sur la totalité des essais réalisés sont résumées dans le Tableau 5.2.

Echantillons	$p_{my}$ (MPa)			
	D600		D2000	
	Moyenne	Ecart-type/moyenne	Moyenne	Ecart-type/moyenne
Monomodaux	120	7%	115	7%
Bimodaux	47	12%	28	10%

**Tableau 5.2 : Valeurs moyennes de pression moyenne de contact correspondant à la transition entre le domaine élastique et le domaine élasto-plastique.**

Dans un matériau donné, la transition élastique/élasto-plastique apparaît théoriquement à une pression moyenne de contact donnée, quelle que soit la pointe sphérique utilisée. Le Tableau 5.2 et la Figure 5.4.a montrent que la pression moyenne de transition  $p_{my}$  des extrudés monomodaux est du même ordre de grandeur pour les deux pointes. Dans le cas des extrudés bimodaux, elle est 1,7 fois plus élevée lors des essais réalisés avec la pointe D600. Nous pouvons remarquer que la pression hydrostatique marquant le début d'endommagement d'un extrudé bimodal en compression simple (paragraphe 4.2.1 du chapitre 4), d'environ 30 MPa, est du même ordre de grandeur que la pression moyenne de transition  $p_{my}$  mesurée ici avec la pointe D2000.

Notons que la gamme de déformation  $a/R$  atteinte avec la pointe D2000 pour une profondeur maximale de pénétration de 5  $\mu\text{m}$  est à la limite du domaine élasto-plastique des extrudés monomodaux. Pour ces supports et cette gamme de profondeur choisie, la pression de transition est déterminée de manière plus précise avec la pointe D600.

#### 5.1.1.4 Discussion sur le VER – effet de la taille de pointe

Pour les extrudés monomodaux, l'analyse précédente des résultats d'indentation montre que le module d'Young et la pression moyenne de transition (entre le domaine élastique et le domaine élasto-plastique) mesurés sont équivalents pour les deux pointes utilisées lors des essais. De plus, la dispersion des résultats est la même dans les deux cas. Nous pouvons donc affirmer que le volume sollicité lors de l'indentation des échantillons monomodaux avec les deux pointes est représentatif de leur microstructure, soit un VER.

Dans le cas des extrudés bimodaux, le module d'Young et la pression  $p_{my}$  mesurés sont respectivement 1,3 et 1,7 fois plus élevés lors des essais réalisés avec la pointe D600. Pour les mesures de module, la dispersion des résultats est légèrement plus élevée avec la pointe D2000. Elle est équivalente pour les valeurs de  $p_{my}$ .

Après polissage manuel des extrudés bimodaux (présenté au paragraphe 2.3.1.3 du chapitre 2), seules certaines zones de la surface présentent un « effet miroir ». Cette « surface miroir » est obtenue pour une valeur seuil de la rugosité de surface, qui ne peut être atteinte si de plus grosses particules telles que les agglomérats sont arrachées. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les zones bien polies correspondent à des zones contenant des interfaces entre agglomérats plus résistantes. Les indentations sont donc réalisées sur des zones préférentiellement plus résistantes et/ou plus denses en surface. Lors des indentations réalisées sur les extrudés bimodaux avec la pointe D600, le volume sollicité (élastiquement et plastiquement) reste plus confiné sous la surface qu'avec la pointe D2000. Nous pouvons imaginer que la microstructure testée est donc légèrement plus résistante. En revanche, lors de l'indentation avec la pointe D2000, le volume sollicité s'étend beaucoup plus au sein de l'échantillon, intégrant plus de défauts (dont les

macro-fissures) et d'interfaces moins résistantes entre agglomérats. Ceci pourrait également expliquer la dispersion plus élevée des mesures de module d'Young avec la pointe D2000, compte-tenu de l'hétérogénéité de la microstructure des extrudés bimodaux. Nous pouvons alors faire l'hypothèse que le volume sollicité lors des essais réalisés avec la pointe D2000 est plus représentatif de la microstructure hétérogène des extrudés bimodaux.

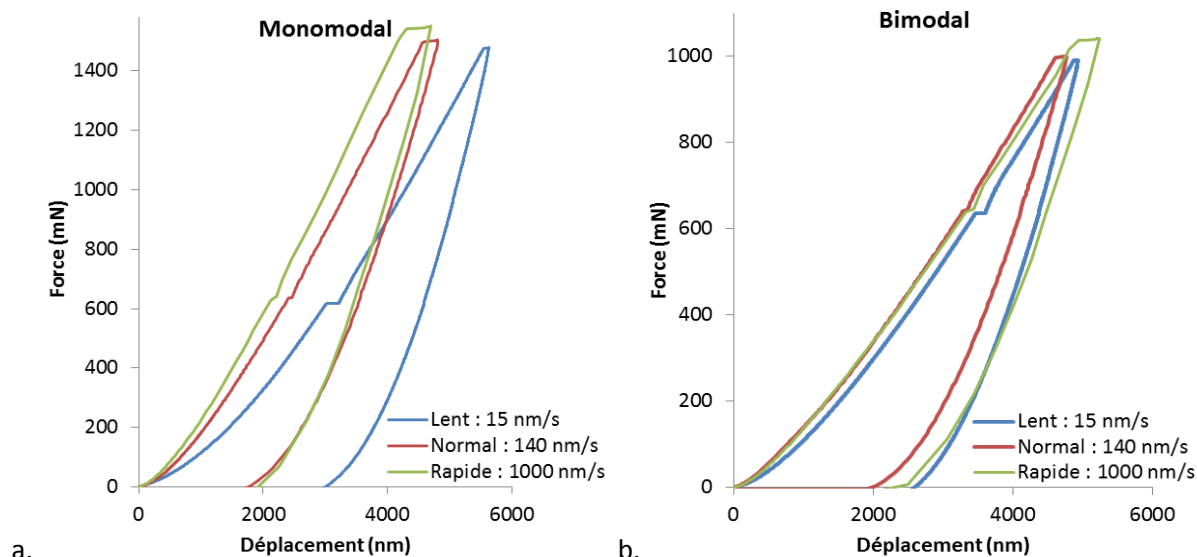
La comparaison entre les deux types de matériau montre que le module d'Young des extrudés monomodaux est environ 2 fois plus élevé que celui des extrudés bimodaux (1,9 et 2,4 fois plus élevé avec les pointes D600 et D2000 respectivement). De plus, leur pression  $p_{my}$  est de l'ordre de 2,5 et 4 fois plus élevée avec les pointes D600 et D2000 respectivement. Comme vu précédemment, les propriétés plus faibles des extrudés bimodaux provient d'une part, de leur volume poreux total plus élevé, et d'autre part, de la présence de la macroporosité. Comme proposé dans le paragraphe précédent, les ratios plus faibles obtenus avec la pointe D600 peuvent s'expliquer par un volume sollicité non représentatif de la microstructure des extrudés bimodaux.

La discussion précédente sur les résultats d'indentation semble indiquer que le VER de la microstructure des extrudés bimodaux est plus large que celui de la microstructure des extrudés monomodaux. Cependant, les observations de la microstructure des deux types d'extrudés (Figures 2.2, 2.3 et 2.4 du chapitre 2) semblent montrer une taille équivalente entre les plus grosses entités de chacune des microstructures. La taille des agglomérats composant les extrudés monomodaux est du même ordre de grandeur que celle des agglomérats et de la macroporosité composant les extrudés bimodaux. Une différence de taille caractéristique de la microstructure n'explique donc pas le VER plus large des extrudés bimodaux. En revanche, Kanit et al. (2003) ont montré, par une approche statistique et numérique, que le VER d'une microstructure est plus large lorsque le contraste entre les propriétés élastiques de ses différentes phases est plus élevé. Dans le cas où la mésoporosité est considérée intrinsèque à la phase solide, la macroporosité des extrudés bimodaux joue le rôle d'une seconde phase présentant des propriétés mécaniques nulles. Il n'existe pas un tel contraste au sein des extrudés monomodaux à l'échelle macroscopique, ce qui peut expliquer un VER plus faible.

#### 5.1.1.5 Effet du temps

L'étude des courbes force-déplacement d'indentation au paragraphe 5.1.1.1 a montré l'existence de paliers lors du maintien en charge à 600 mN ou à charge maximale. Ces paliers suggèrent un comportement des extrudés dépendant du temps. Cette partie vise à analyser les effets visqueux dans les deux types de matériau.

Pour cela, des essais d'indentation sphérique sont réalisés à différentes vitesses de chargement sur les deux types de matériaux. Compte-tenu des observations précédentes, ces essais sont réalisés avec la pointe D600 sur un extrudé monomodal et avec la pointe D2000 sur un extrudé bimodal. En fin de charge, la force maximale est maintenue pendant 10 secondes pour chaque essai pour visualiser les phénomènes de fluage le cas échéant. Les courbes force-déplacement obtenues pour les différentes vitesses de chargement sont présentées sur la Figure 5.5. Pour les deux types de matériaux, un palier apparaît lors du maintien à charge maximale. Ceci suggère l'existence d'un phénomène de fluage. De plus, pour une charge maximale donnée, une réduction de la vitesse de chargement induit une réduction de la longueur ce palier.



**Figure 5.5 : Courbes force-déplacement enregistrées lors d'essais d'indentation sphérique réalisés à différentes vitesses de chargement avec la pointe D600 sur un extrudé monomodal (a) et avec la pointe D2000 sur un extrudé bimodal (b).**

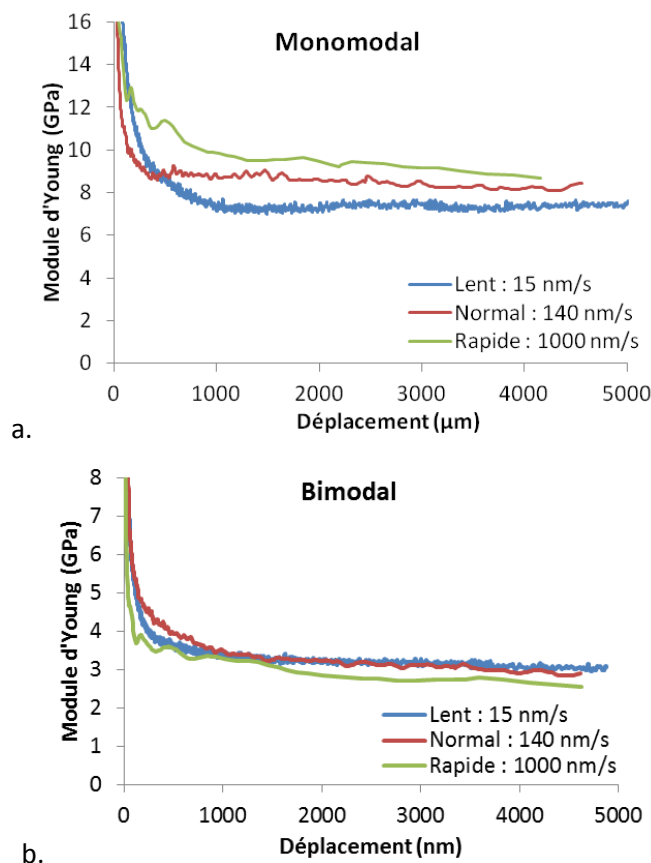
Par ailleurs, la Figure 5.5.a montre qu'une vitesse très faible de chargement induit une augmentation des profondeurs de pénétration maximale (à charge maximale) et résiduelle (en fin de décharge). Cet effet disparaît à partir d'une vitesse de chargement suffisamment élevée (ici de l'ordre de 140 nm/s). Cette variation est faible pour les extrudés bimodaux et est masquée par la dispersion des résultats (Figure 5.5.b).

Les empreintes résiduelles obtenues à la surface des extrudés monomodaux sont présentées sur la Figure 5.6. Leur diamètre est mesuré au microscope optique quelques jours après les essais. Les mesures montrent que les diamètres d'empreinte, et donc les profondeurs de contact résiduelles, sont égaux quelle que soit la vitesse de chargement. Après décharge, il existe un champ de contraintes résiduelles auto-équilibré sous l'indent. Les phénomènes visqueux permettent alors une relaxation des contraintes résiduelles, induisant un recouvrement de la déformation sous la surface. Selon la vitesse de chargement, ce recouvrement se fait avec un temps variable. La profondeur de pénétration relevée sur les courbes d'indentation ne correspond donc pas à la profondeur de l'empreinte résiduelle finale. Ceci devra être gardé à l'esprit dans la suite du chapitre lors de la comparaison des résultats expérimentaux et numériques.



**Figure 5.6 : Empreintes résiduelles obtenues après les essais d'indentation réalisés à différentes vitesses de chargement avec la pointe D600 sur un échantillon monomodal. Le rayon mesure ~72 μm pour toutes les empreintes.**

L'évolution du module d'Young dynamique des deux types de matériaux en fonction de la profondeur de pénétration est présentée sur la Figure 5.7. Pour l'extrudé monomodal (Figure 5.7.a), le module d'Young se stabilise autour d'une valeur plus faible et à une profondeur plus élevée pour une vitesse de chargement très faible. Comme pour les courbes force-déplacement, cet effet est réduit à partir d'une vitesse de 140 nm/s. Aucun effet de la vitesse de chargement sur le module d'Young n'est observé pour les extrudés bimodaux (Figure 5.7.b).



**Figure 5.7 : Evolution du module d'Young dynamique de l'extrudé monomodal (a) et de l'extrudé bimodal (b) en fonction de la vitesse de chargement.**

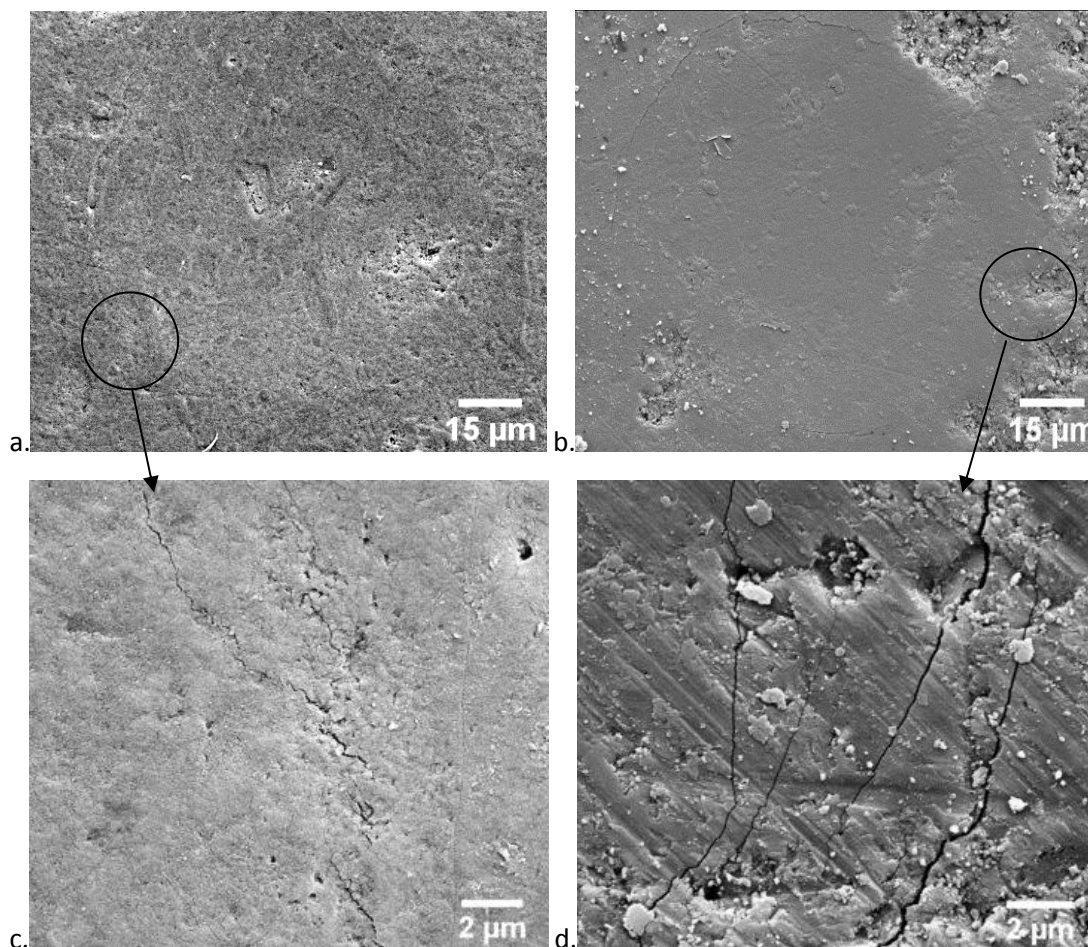
Ces observations nous permettent d'affirmer la présence de phénomènes visqueux. Ils sont très marqués dans le matériau monomodal, et plus faibles dans le matériau bimodal.

*Remarque : Les mêmes essais ont été réalisés sur un échantillon bimodal avec la pointe D600 à différentes vitesses de chargement. Les courbes résultantes ont la même allure que sur les Figure 5.5.b et Figure 5.7.b. La géométrie de la sphère n'a donc pas d'influence sur les phénomènes visqueux.*

## 5.1.2 Mécanismes d'endommagement

### 5.1.2.1 Endommagement en surface

Pour les deux types de matériaux, la pointe D600 produit un chargement mécanique plus sévère que la pointe D2000. Les observations de l'endommagement ont donc été réalisées sur des extrudés indentés avec la pointe D600. Les Figure 5.8.a et b présentent les surfaces d'un échantillon monomodal et d'un échantillon bimodal indentés jusqu'à une profondeur maximale de 5 μm.



**Figure 5.8 : Observations au MEB des surfaces d'un extrudé monomodal (a, c) et d'un extrudé bimodal (b, d) indentés avec la pointe D600 jusqu'à une profondeur maximale de 5 µm. Des fissures circulaires sont formées autour de l'empreinte résiduelle.**

Les deux échantillons montrent une déformation permanente laissant une empreinte résiduelle en forme de calotte sphérique. Dans les deux cas, l'empreinte est entourée en surface d'une ou plusieurs fissures circulaires. Des observations à plus haute résolution de ces fissures sont présentées sur les Figure 5.8.c et d. Sur l'extrudé monomodal, le diamètre de la fissure est de l'ordre de 80 µm. Sur l'échantillon bimodal, les trois fissures observées mesurent 60, 70 et 80 µm de diamètre environ. Comme vu au paragraphe 1.2.1.2 du chapitre 1, ces formes d'endommagement sont caractéristiques d'un endommagement quasi-plastique, souvent observé dans les céramiques denses à microstructure hétérogène et dans les céramiques poreuses (Latella, 1997 ; Lawn, 1998 ; Chintapalli, 2012).

Le profil diamétral des empreintes résiduelles de la Figure 5.8 est présenté sur la Figure 5.9. Les équations élastiques du contact énoncées au paragraphe 2.3.1.1 sont exactes sous réserve que le cercle de contact entre l'indenteur et le matériau testé lors de l'essai soit en-dessous de la surface initiale de l'échantillon. Cet enfoncement élastique de la surface est illustré sur la Figure 5.10 et est appelé "sinking-in". Cependant, selon le ratio entre son module d'Young et sa dureté  $E/H$ , un matériau peut être poussé vers le haut, résultant en un bourrelet au-dessus de la surface de l'échantillon autour de l'indent (Figure 5.10). Cet effet est appelé "piling-up".



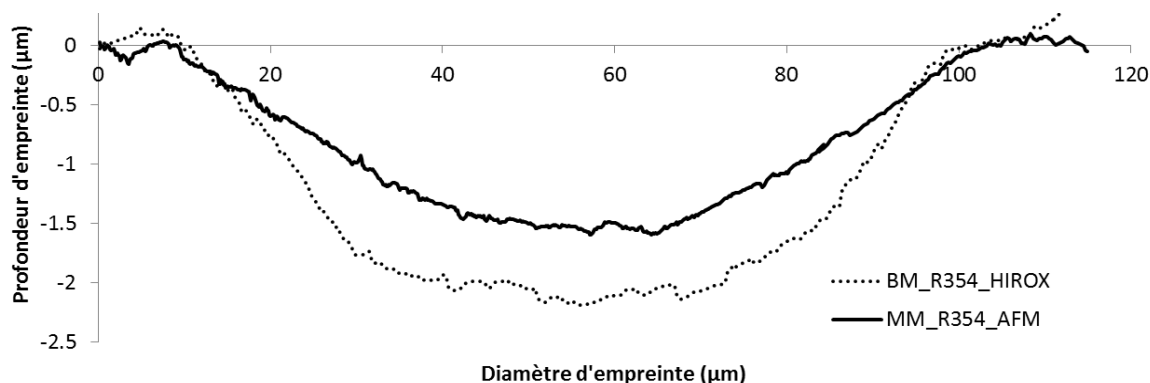


Figure 5.9 : Profils diamétraux des empreintes résiduelles mesurés à l'AFM et au microscope numérique HIROX.

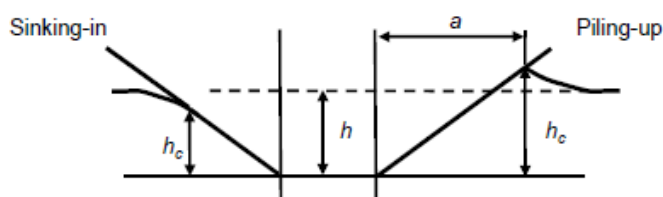


Figure 5.10 : Représentation schématique des phénomènes de "sinking-in" et "piling-up" à la surface d'un matériau indenté avec un indenteur pyramidal (Fischer-Cripps, 2009).

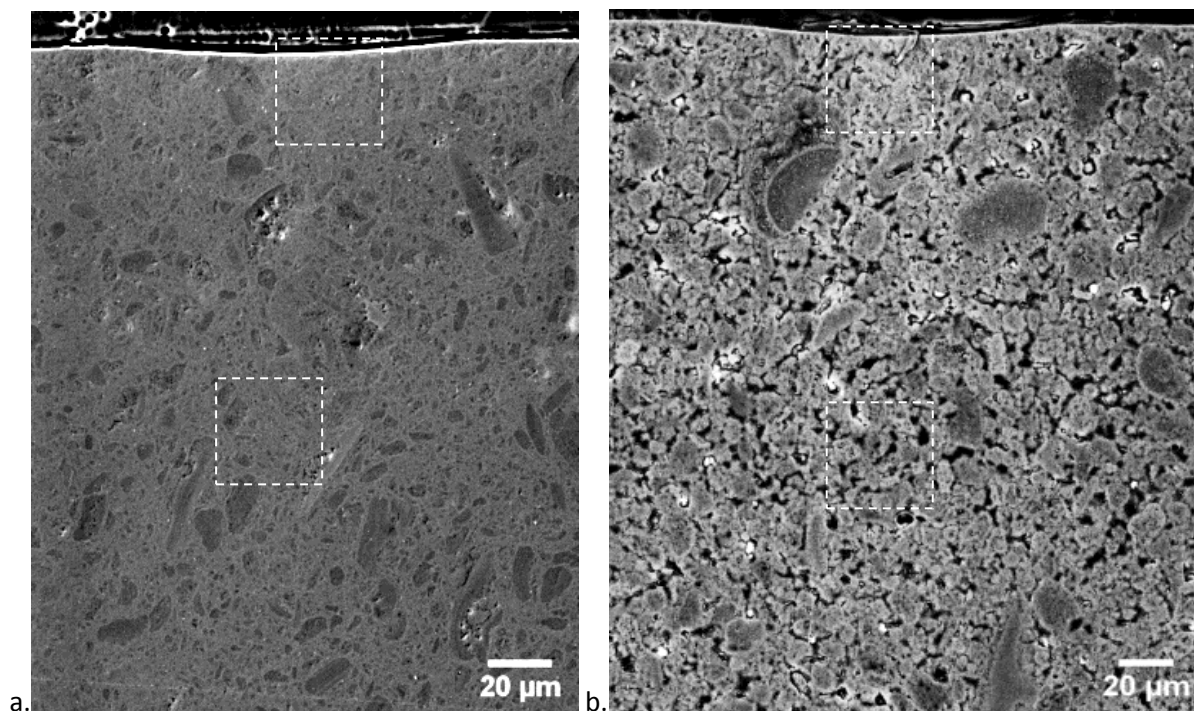
L'effet de "piling-up" est généralement prononcé sur les matériaux élasto-plastiques possédant un ratio  $E/H$  élevé, et présentant une capacité très faible à s'écrourir. En effet, dans le cas d'une forte capacité à l'écrourissage, le matériau a tendance à s'écrourir lors de l'essai dans la zone en surface près de l'indenteur, ce qui bloque l'écoulement du matériau vers le haut et empêche le "piling-up" à la surface. Par ailleurs, ce phénomène est accentué lors de l'indentation avec un indenteur pyramidal (Oliver et Pharr, 2004 ; Fischer-Cripps, 2009).

Dans le cas des matériaux de l'étude, aucun phénomène significatif de "piling-up" n'est observé autour des indents. Pour une profondeur maximale de 5  $\mu\text{m}$  lors de l'essai, la profondeur de l'empreinte résiduelle à la surface est de 1,6  $\mu\text{m}$  et 2,2  $\mu\text{m}$  pour l'extrudé monomodal et l'extrudé bimodal respectivement. Pour les deux échantillons, le diamètre de l'empreinte est de 90  $\mu\text{m}$  environ. L'empreinte à la surface de l'extrudé bimodal est plus profonde, ce qui traduit un retour élastique plus faible que pour l'extrudé monomodal. L'endommagement en profondeur est donc plus important dans le matériau bimodal. Les mécanismes d'endommagement sont présentés au paragraphe suivant.

La comparaison entre la Figure 5.9 et les Figure 5.1.a et c montre que la profondeur maximale des empreintes résiduelles mesurée à l'AFM et au microscope numérique HIROX, est plus faible que celle enregistrée par le nanoindenteur en fin de décharge. Ceci est d'autant plus vrai pour l'extrudé monomodal, pour lequel le rapport entre les deux profondeurs est de 1,6. Il est seulement de 1,3 pour l'extrudé bimodal. Comme vu au paragraphe 5.1.1.5, des effets visqueux permettent la relaxation des contraintes résiduelles sous l'indent et induisent un recouvrement de la déformation sous la surface après décharge. Ces effets sont beaucoup plus marqués sur les supports monomodaux, ce qui explique le ratio plus élevé entre les profondeurs mesurées au nanoindenteur et à l'AFM.

### 5.1.2.2 Endommagement en profondeur : phénomène de densification

Pour accentuer l'endommagement et le rendre observable, un extrudé monomodal et un extrudé bimodal sont indentés avec la sphère D600 jusqu'à une profondeur maximale de 10  $\mu\text{m}$ . Les extrudés sont préparés de la même manière que pour l'observation des sections polies (paragraphe 2.5.2 du chapitre 2), et le polissage est réalisé sur la tranche parallèlement à l'axe de l'extrudé jusqu'à atteindre approximativement le centre de l'indent. Les observations au MEB de la zone sous les indents sont présentées sur la Figure 5.11.



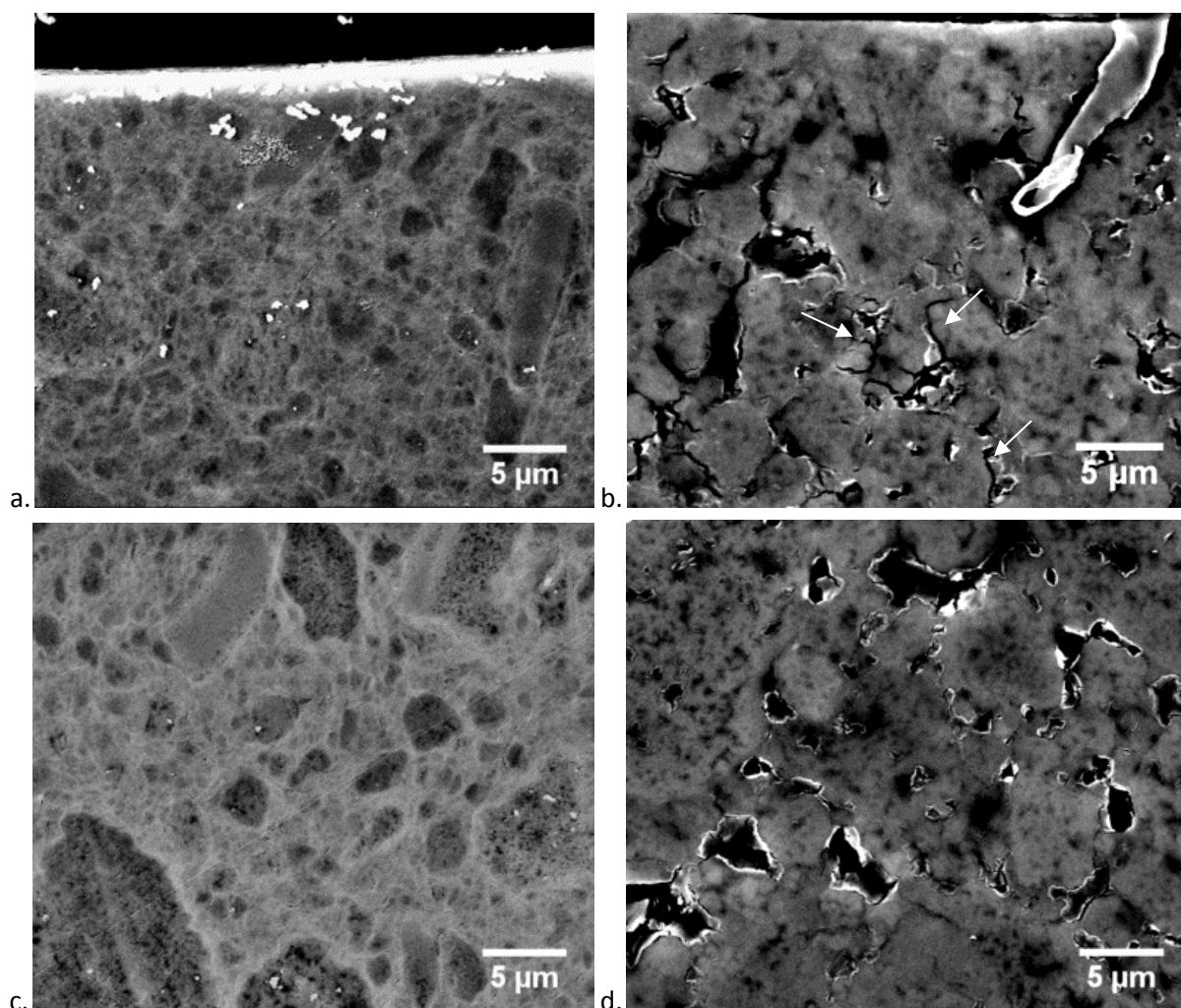
**Figure 5.11 : Observations au MEB de la tranche passant par le centre de l'indent d'un extrudé monomodal (a) et d'un extrudé bimodal (b) indentés avec la sphère D600 jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur maximale.**

Les observations au MEB laissent apparaître une couche blanche d'épaisseur de l'ordre du micron à la surface des deux types d'extrudés. Cette couche est plus dense que le reste de la microstructure. Elle est formée lors du polissage des échantillons, au cours duquel, les pores sont remplis par la matière arrachée en surface. La Figure 5.11.b met également en avant l'hétérogénéité de la microstructure de l'échantillon bimodal. Dans la zone sous l'indent en particulier, la microstructure semble plus dense que le reste du volume du matériau.

Pour les deux échantillons, aucune fissure n'est observée sous l'indent. Les fissures circulaires entourant les empreintes résiduelles en surface (Figure 5.8) ne se sont donc pas propagées en profondeur sous la forme d'un cône de Hertz. Elles sont uniquement formées dans la couche de quelques microns densifiée en surface. Les données actuelles ne permettent pas de savoir si les propriétés mécaniques de la zone densifiée sont proches de celles de la microstructure intrinsèque des extrudés ou si elles ont été fortement modifiées par le polissage. Il est donc difficile de conclure quant à la représentativité des fissures en surface vis-à-vis du comportement à rupture des extrudés.

La Figure 5.12 présente un agrandissement des zones tracées en pointillés sur la Figure 5.11. Pour l'extrudé monomodal, aucune différence notable n'est observée entre la microstructure de la zone sous l'indent (Figure 5.12.a) et celle de la zone dans le volume de l'extrudé (Figure 5.12.c). En revanche, pour l'extrudé bimodal, une réduction de la taille des macropores dans la zone sous l'indent est notée (Figure 5.12.b et d). De plus, certains pores de cette zone, indiqués par des flèches, sont refermés et prennent l'apparence de fissures.

La densification de la macroporosité par effondrement des pores joue donc un rôle important dans l'endommagement des extrudés bimodaux lors de l'indentation. En revanche, il est difficile de conclure sur l'existence d'un phénomène de densification de la mésoporosité pour les deux types d'extrudés. La résolution des techniques d'observations utilisées n'est pas suffisante pour pouvoir l'observer.



**Figure 5.12 : Agrandissement à plus haute résolution des zones marquées sur la Figure 5.11 : zones sous l'indent des échantillons monomodal (a) et bimodal (b) ayant subi l'endommagement quasi-plastique ; zones du bulk des échantillons monomodal (c) et bimodal (d) n'ayant subi aucun endommagement.**

### 5.1.2.3 Mécanismes visqueux

Il a été vu au paragraphe 5.1.1.5 que des mécanismes visqueux opèrent au sein des matériaux étudiés, en particuliers au sein du matériau monomodal. Des phénomènes dépendants du temps sont observés lors de l'indentation et un recouvrement partiel de la déformation sous l'indent est observé après décharge, du fait de la relaxation des contraintes résiduelles.

Des effets visqueux similaires ont été remarqués au cours d'essais d'indentation sur des hydroxyapatites poreuses (He et Swain, 2008). Ils ont été attribués au frottement généré lors du mouvement des grains entre eux, caractérisés par des liaisons faibles (Van der Waals, liaisons hydrogènes) pour les structures les plus poreuses. Ces liaisons faibles ont la propriété de se rompre et de se reformer sous l'action des contraintes de cisaillement avec un effet du temps.

On peut imaginer un comportement similaire entre les agglomérats, les agrégats et/ou les plaquettes d'alumine constituant le matériau monomodal et le matériau bimodal. Ceci pourrait expliquer le recouvrement retardé de la déformation élastique. De plus, le mouvement entre particules peut être facilité par la présence d'eau adsorbée à la surface des matériaux. En effet, Maciver et al. (1963) ont non seulement montré que l'eau s'adsorbe facilement à la surface de l'alumine  $\gamma$  en dessous de 25°C (liaisons faibles), mais aussi qu'un excès d'eau est chimisorbé à la surface des ions oxydes par des liaisons hydrogènes fortes. Ce renforcement des effets visqueux dû à la présence d'eau dans l'atmosphère à température ambiante (entre 50 et 70 % d'humidité relative), est observé sur de nombreux matériaux. Ce phénomène est connu sous le nom d'affaiblissement hydrolytique (Westbrook, 1966 ; Griggs, 1967 ; Shang et al., 2005).

Pour une profondeur d'indentation donnée, la charge appliquée au matériau monomodal lors des essais est beaucoup plus élevée que celle appliquée au matériau bimodal. L'état de contrainte auquel est soumis le matériau monomodal est donc plus sévère et favorise les glissements entre les différentes entités. De plus, nous pouvons émettre l'hypothèse que les contraintes résiduelles après décharge sont plus faibles dans le matériau bimodal, ce qui expliquerait son comportement moins visqueux après décharge. Cette hypothèse sera vérifiée dans la suite du chapitre par l'analyse numérique de l'essai d'indentation.

## 5.2 Identification du critère de rupture sous confinement

Dans cette partie, nous cherchons à identifier une loi de comportement qui traduit la sensibilité des matériaux étudiés à la pression hydrostatique. De plus, l'établissement d'un critère de rupture nous permet de représenter la transition fragile / quasi-plastique sur une même surface de charge. Il a été vu au paragraphe 1.2.2.3 que les critères de rupture faisant intervenir la pression hydrostatique, et qui sont les plus utilisés pour représenter le comportement des matériaux granulaires, sont le critère de Mohr-Coulomb et le critère de Drücker-Prager. La surface de charge Drücker-Prager est une approximation de la surface de charge de Mohr-Coulomb (Figure 1.26 du chapitre 1). Cependant, l'approximation est mauvaise pour des angles de frottement élevés. Dans de tels cas, le critère de Mohr-Coulomb est plus représentatif du comportement des matériaux. Dans le cas présent, sans connaissance préalable de l'angle de frottement des matériaux étudiés, nous nous sommes tournés vers le critère de Drücker-Prager pour faciliter la convergence des résultats numériques.

### 5.2.1 Choix des courbes expérimentales

Afin d'identifier des critères de rupture représentatifs du comportement des deux types de matériau, les courbes expérimentales utilisées doivent correspondre à des essais durant lesquels les volumes sollicités sont représentatifs de leurs microstructures (VER). Dans la partie expérimentale, nous avons vu que la taille de pointe utilisée (D600 et D2000) lors de l'indentation du matériau monomodal n'a pas d'influence sur les mesures des propriétés mécaniques, et que le volume sollicité est un VER dans les deux cas. En revanche, pour les extrudés bimodaux, nous avons fait l'hypothèse que le volume sollicité lors d'une indentation avec la pointe D2000 est plus représentatif de leur microstructure qu'avec la pointe D600. Cette hypothèse pourra être vérifiée à posteriori à partir des résultats numériques.

Pour les extrudés monomodaux, les courbes expérimentales choisies sont celles correspondant aux essais réalisés avec la pointe D600, car le domaine élasto-plastique est bien atteint pour une profondeur de pénétration maximale de 5  $\mu\text{m}$  (ce n'est pas toujours le cas pour les essais réalisés avec la pointe D2000). Pour les extrudés bimodaux, les courbes expérimentales choisies sont celles obtenues avec la pointe D2000 pour les raisons citées au paragraphe précédent.

Nous avons également vu que des effets visqueux opéraient, en particulier dans les extrudés monomodaux, lors des essais d'indentation. Ces effets sont réduits à partir d'une vitesse de l'ordre de 140 nm/s (Figure 5.7.a). Les courbes expérimentales choisies correspondent à des essais réalisés à 300 nm/s pour les deux types d'extrudés. De cette manière nous cherchons à minimiser l'effet du temps sur le comportement des matériaux car il ne sera pas pris en compte, pour un souci de simplicité, dans les lois de comportement identifiées dans la suite du chapitre.

La forte hétérogénéité de microstructure des extrudés induit une dispersion assez élevée des résultats expérimentaux d'indentation sphérique (Tableau 5.1 et Tableau 5.2). Pour chaque type d'extrudés, il faut choisir une courbe force-déplacement qui soit représentative du comportement « moyen » des matériaux. L'essai sélectionné est celui pour lequel le module d'Young et la pression moyenne  $p_{my}$  sont les plus proches des valeurs moyennes calculées sur la totalité des essais. Par ailleurs, afin de rendre compte de la dispersion du comportement des matériaux, un encadrement des paramètres est réalisé en identifiant la loi de comportement sur les deux essais extrêmes (avec le module d'Young le plus élevé et le plus faible).

## 5.2.2 Choix de la loi et des paramètres à identifier

### 5.2.3.1 Extrudés monomodaux

Nous avons vu aux chapitres 3 et 4 que les extrudés monomodaux présentent un comportement fragile en écrasement, en flexion ainsi qu'en compression simple. Sous confinement, ils présentent un comportement quasi-plastique, sensible à la pression hydrostatique. Cependant, aucun phénomène de densification n'a pu être observé, en indentation sphérique comme en compression hydrostatique, aux niveaux de pression étudiés.

Nous choisissons ici de considérer le phénomène de densification de la mésoporosité comme négligeable. Il est donc fait l'hypothèse que l'endommagement du matériau se fait uniquement par rupture et glissement des interfaces entre agglomérats et/ou agrégats. Cependant, l'absence de phénomène de piling-up autour de l'empreinte résiduelle observée en surface atteste bien d'une variation de volume lors de l'indentation. Celle-ci résulte des contraintes résiduelles existant sous l'indent. Cette hypothèse est confirmée par l'étude numérique (présentée dans l'annexe IV) de l'essai d'indentation sphérique sur un matériau avec un comportement plastique pur (critère de Mises). Pour un coefficient de Poisson variant de 0,1 à 0,3, la variation de volume est non nulle, illustrant le rôle des contraintes résiduelles dans la formation de l'empreinte résiduelle à la décharge. Pour un coefficient de Poisson de 0,22 par exemple, le rapport  $V^*/V$  est de 0,55. Par ailleurs, ce phénomène dû aux contraintes résiduelles sous l'indent a déjà été observé expérimentalement par Rouxel et al. (2010) sur du platine pur. Pour ce matériau dense polycristallin, présentant un comportement élasto-plastique pur, le rapport  $V^*/V$  est inférieur à 1 (égal à 0,75).

Un critère de Drücker-Prager suffit donc a priori pour décrire le comportement du matériau monomodal. En compression uniaxiale, le comportement post-élastique des extrudés monomodaux est inconnu car les essais de compression simple ne permettent pas de le déterminer. Le critère est donc ici un critère de rupture, ce qui est traduit numériquement par une plasticité parfaite du matériau une fois la surface de charge atteinte (pas d'écroûssage). Les paramètres du critère de Drücker-Prager à identifier sont les suivants : l'angle de frottement  $\beta$ , la limite d'élasticité en compression simple  $\sigma_c$ , et l'angle de dilatance  $\psi$ .

Magenet et al. (2008) ont réalisé une étude de sensibilité à partir de simulations numériques d'essais d'indentation par éléments finis. Les matériaux (argilite, dolomite et béton) sont caractérisés par une loi simple (loi associée) de Drücker-Prager sans écroûssage, avec 4 propriétés matériau indépendantes ( $E$ ,  $\nu$ ,  $\sigma_c$  et  $\beta$ ). Pour chaque paramètre, la sensibilité est définie comme la variation de la fonction erreur qui mesure la déviation autour de la courbe d'indentation de référence. La sensibilité est calculée pour 3 chemins de chargement différents et 5 formes d'indenteurs (poinçon plat, Berkovich, Vickers, sphérique et conique). Il est conclu, pour les trois matériaux granulaires, que l'angle de frottement est le paramètre le plus sensible pour toutes les formes d'indenteur. Dans notre cas, il est donc important de conserver l'angle  $\beta$  dans la boucle d'identification. L'étude confirme la faible influence du coefficient de Poisson sur les courbes.

La contrainte à rupture moyenne en compression simple des extrudés monomodaux a été mesurée expérimentalement avec une dispersion de 23% et vaut 43 MPa (Tableau 4.1 du chapitre 4). Cette contrainte correspond à la rupture fragile des échantillons par propagation brutale d'une fissure sous l'effet des contraintes de traction transverse concentrées autour d'un défaut critique. Cette contrainte n'est donc pas égale à la limite d'élasticité en compression simple  $\sigma_c$  telle

qu'elle est définie par le critère de rupture numérique. Elle peut cependant être considérée comme une limite inférieure de cette limite d'élasticité.

En ce qui concerne l'angle  $\psi$ , il a été vu au paragraphe 1.2.2.1 du chapitre 1 qu'il caractérise la variation de volume plastique associée à un cisaillement. Il varie entre 0 et 20° pour les matériaux granulaires et tend à devenir nul sous fort confinement pour les roches et les bétons (Michelis, 1981 ; Vermeer et De Borst, 1984). L'indentation sphérique de plâtres avec 30 et 55% de porosité, couplée à une analyse inverse, a mené à l'identification de valeurs de  $\psi$  proches de 0 (Clément et al., 2013). Le choix de fixer  $\psi$  à 0 peut donc être justifié dans notre cas.

### 5.2.3.2 Extrudés bimodaux

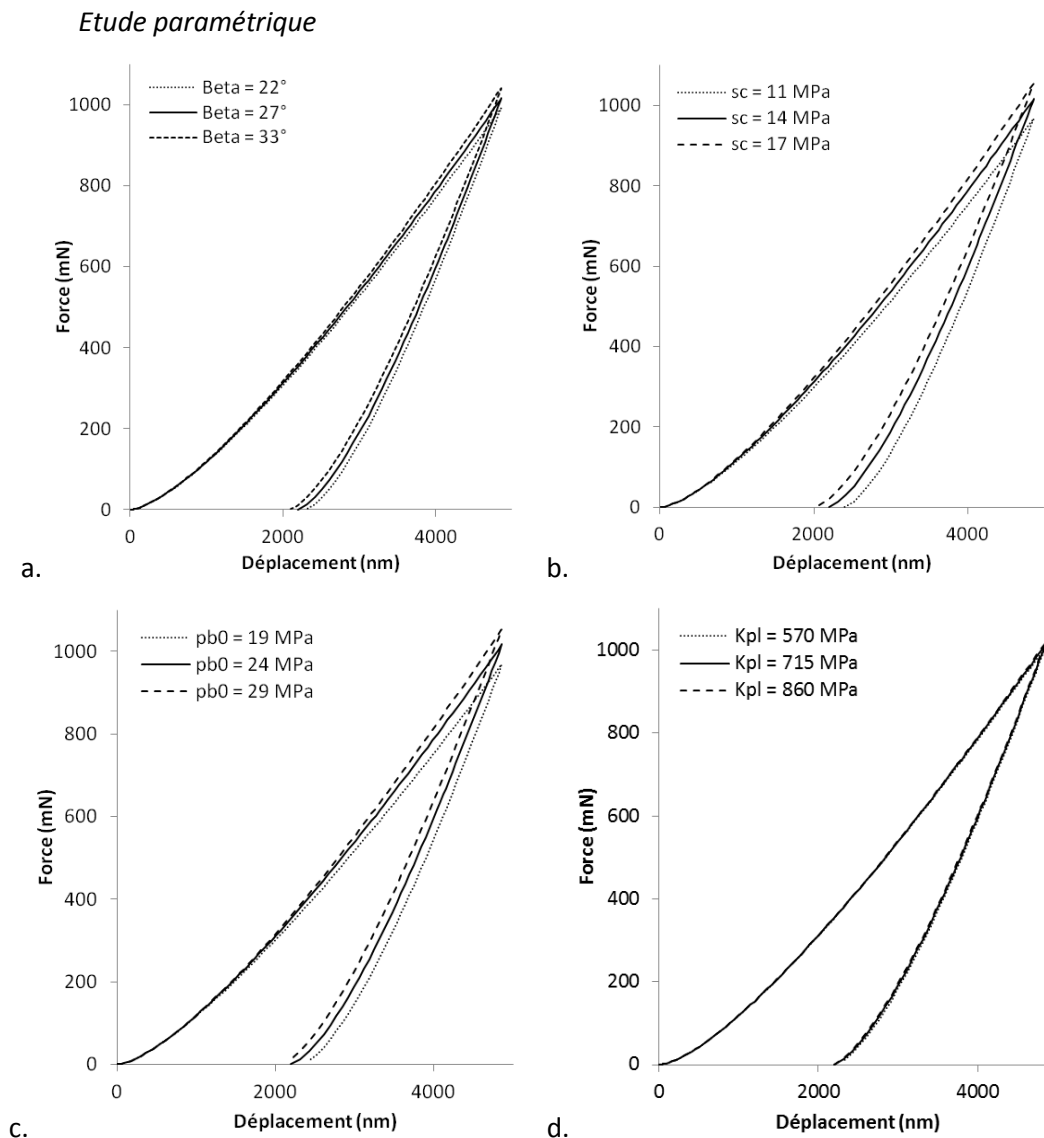
#### *Critère du cap-model*

Nous avons vu au chapitre 3 que les extrudés bimodaux présentent un comportement fragile en écrasement diamétral et en flexion. En compression simple (chapitre 4) ils présentent un comportement quasi-fragile. Sous confinement (en compression hydrostatique et en indentation sphérique), l'endommagement quasi-plastique du matériau est accompagné d'un phénomène de densification de la microstructure par écrasement de la macroporosité. La densification de la mésoporosité n'est pas observable avec les techniques utilisées dans cette étude, et est par la suite considérée comme négligeable par rapport au taux de densification de la macroporosité.

Le critère considéré ici est donc le critère du cap-model. Comme il a été vu au paragraphe 2.3.2.1 du chapitre 2, les paramètres inconnus à identifier sont :  $\beta$ ,  $\sigma_c$  et la pression limite en compression hydrostatique  $p_{b0}$  (à laquelle apparaît le phénomène de densification). La relation linéaire  $p_b(\varepsilon_{vol}^{pl})$  permettant de décrire l'évolution du cap est également inconnue. La déformation volumique plastique étant nulle à  $p_{b0}$ , cette relation linéaire peut être caractérisée par le coefficient de compressibilité plastique  $K_{pl}$ , égal au rapport entre la pression hydrostatique et la variation volumique.

Dans le cas des extrudés bimodaux, les résultats expérimentaux de compression simple nous indiquent une limite d'élasticité de 14 MPa, avec dispersion des résultats de 12% (Tableau 4.1 du chapitre 4). Cette limite d'élasticité peut être interprétée comme la limite d'élasticité en compression  $\sigma_c$  ou comme une contrainte d'amorçage des fissures axiales présentes au sein des extrudés bimodaux. Elle est donc utilisée dans l'identification comme limite inférieure de  $\sigma_c$ .

L'essai de compression hydrostatique (paragraphe 4.2 du chapitre 4) permet d'estimer la pression  $p_{b0}$  autour de 30 MPa. Le coefficient de compressibilité plastique  $K_{pl}$  est estimé à 580 MPa en considérant une déformation volumique  $\varepsilon_{vol}^{pl}$  de 14% pour une pression  $p_{b1}$  de 100 MPa. Les données de compression hydrostatique sont actuellement disponibles pour un seul échantillon et ne permettent pas d'évaluer la dispersion des résultats. Les paramètres ne peuvent donc pas être fixés lors de l'identification inverse sans précaution. Une étude préliminaire de l'influence des paramètres sur les courbes force-déplacement est donc nécessaire.



**Figure 5.13 : Etude de l'influence de la variation des paramètres  $\beta$  (a),  $\sigma_c$  (b),  $p_{b0}$  (c), et  $K_{pl}$  (d) sur les courbes force-déplacement. Une variation de  $\pm 20\%$  est appliquée à chaque paramètre autour de sa valeur initiale.**

Une étude paramétrique est réalisée pour déterminer l'influence de chaque paramètre du cap-model sur les courbes force-déplacement. Une identification préliminaire est d'abord réalisée pour assigner une valeur initiale à chaque paramètre. Ensuite, des simulations sont réalisées pour chacun des paramètres, tour à tour augmenté et diminué de 20% par rapport à leur valeur initiale. Les autres paramètres sont fixés à leur valeur initiale. La Figure 5.13 montre l'influence de la variation de chaque paramètre sur les courbes force-déplacement.

Cette étude montre que le paramètre  $K_{pl}$  n'a pas d'influence sur les courbes force-déplacement dans cette gamme de valeurs. Ce paramètre a une influence sur la taille du volume densifié. À ces niveaux de chargement, le volume densifié est faible en comparaison avec le volume total de l'échantillon sollicité. Son influence est donc faible sur la réponse globale du matériau à travers les courbes force-déplacement. Ce paramètre peut donc être fixé lors des identifications, selon les valeurs déterminées lors de l'essai de compression hydrostatique (paragraphe 4.2 du chapitre 4).



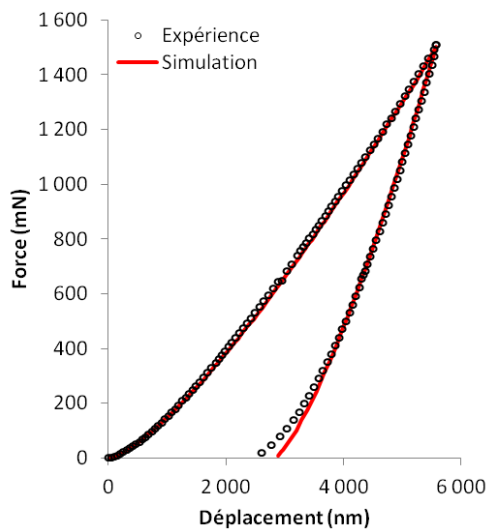
L'augmentation des paramètres  $\beta$ ,  $\sigma_c$  et  $p_{b0}$  induit logiquement une augmentation de la raideur globale sous indentation. L'influence de  $\beta$  sur la courbe force-déplacement est plus faible que celle de  $\sigma_c$  et  $p_{b0}$ . La comparaison avec l'étude de sensibilité de Magnenet et al. (2008) (citée au paragraphe précédent) semble indiquer que le coefficient de frottement a moins d'influence sur la réponse en indentation d'un matériau avec un critère de rupture tel que le cap-model, tenant compte du phénomène de densification, qu'avec un critère simple de Drucker-Prager.

### 5.2.3 Résultats des identifications

#### 5.2.4.1 Extrudés monomodaux

##### *Identification de la loi de comportement*

Une identification préliminaire à trois paramètres est réalisée à partir de la courbe expérimentale de l'essai moyen pour estimer l'ordre de grandeur des valeurs de  $\beta$ ,  $\psi$  et  $\sigma_c$ . Deux identifications à deux paramètres sont ensuite réalisées : la première en fixant  $\psi$  à 0 et la seconde en fixant  $\sigma_c$  à la valeur moyenne expérimentale mesurée en compression simple. Les identifications sont robustes et convergent toutes vers des jeux de paramètres très proches. La Figure 5.14 présente la comparaison entre la courbe expérimentale et la réponse simulée pour le jeu de paramètres moyens identifiés. Celui-ci est présenté dans le Tableau 5.3, avec les écarts associés à chaque paramètre.



**Figure 5.14 : Comparaison des courbes force-déplacement expérimentale et simulée pour le jeu de paramètres moyens identifiés avec une loi de Drucker-Prager. La courbe expérimentale représente le comportement moyen des extrudés monomodaux indentés avec la pointe D600.**

<i>Paramètres fixés</i>	<i>Paramètres identifiés</i>
E = 6,6 GPa	
$\nu = 0,22$	
	$\beta = 43 \pm 1^\circ$
	$\psi = 1 \pm 1^\circ$
	$\sigma_c = 44 \pm 2 \text{ MPa}$

**Tableau 5.3 : Jeu de paramètres moyens identifiés avec une loi de Drucker-Prager à partir de la courbe expérimentale de l'essai représentant le comportement moyen des extrudés monomodaux indentés avec la pointe D600.**

La Figure 5.14 montre une très bonne correspondance entre la simulation et l'expérience. Il est à noter que la simulation s'écarte de l'expérience en fin de décharge. Les phénomènes visqueux présentés au paragraphe 5.1 ne sont pas pris en compte dans le modèle numérique et peuvent expliquer cet écart en fin de décharge. L'écart entre la courbe simulée et la courbe expérimentale est quantifié par la valeur de la fonction coût, définie par l'Eq. 2.20 (paragraphe 2.3.2.2 du chapitre 2) :

$$f(\theta) = \frac{1}{2N \max_{t \in [0, t_N]} |P_E(t)|} \sum_{i=1}^N [P_E(t_i) - P_N(\theta, t_i)]^2 \quad \text{Eq. 2.20}$$

Pour cette identification, elle est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-5}$ .

La limite d'élasticité en compression est identifiée autour de 44 MPa. Elle est proche de la contrainte à rupture moyenne en compression de 43 MPa des extrudés monomodaux mesurée expérimentalement (Tableau 4.1 du chapitre 4), et peut donc être validée. Notons que dans ce cas, la contrainte à rupture est équivalente à la limite d'élasticité en compression des supports. L'angle  $\psi$  est identifié vers des valeurs très proches de  $0^\circ$ . Ces valeurs indiquent un comportement non-dilatant des extrudés monomodaux pour le niveau de confinement étudié (faible). Les valeurs identifiées de l'angle de frottement sont de l'ordre de  $43^\circ$ . À partir de ces valeurs de limite d'élasticité en compression et d'angle de frottement, la cohésion des supports peut être calculée à partir de l'Eq. 1.28 (paragraphe 1.2.2.3 du chapitre 1) :

$$d = \left(1 - \frac{1}{3} \tan \beta\right) \sigma_c \quad \text{Eq. 1.28}$$

Elle est de l'ordre de 30 MPa.

#### Etude de l'endommagement

La Figure 5.15 compare les profils de l'empreinte résiduelle expérimentale et des empreintes résiduelles numériques. Comme pour les courbes force-déplacement simulées, les trois profils numériques sont confondus, du fait de la concordance des paramètres des différents jeux. Un gros écart est observé entre le profil expérimental et les profils numériques. Expérimentalement, il a été vu dans la partie 5.1 que la profondeur de l'empreinte résiduelle mesurée en AFM est plus faible que celle observée sur la courbe force-déplacement en fin de décharge à cause d'effets visqueux. Ces derniers ne sont pas pris en compte dans le modèle numérique, expliquant l'écart entre les empreintes expérimentale et numériques.

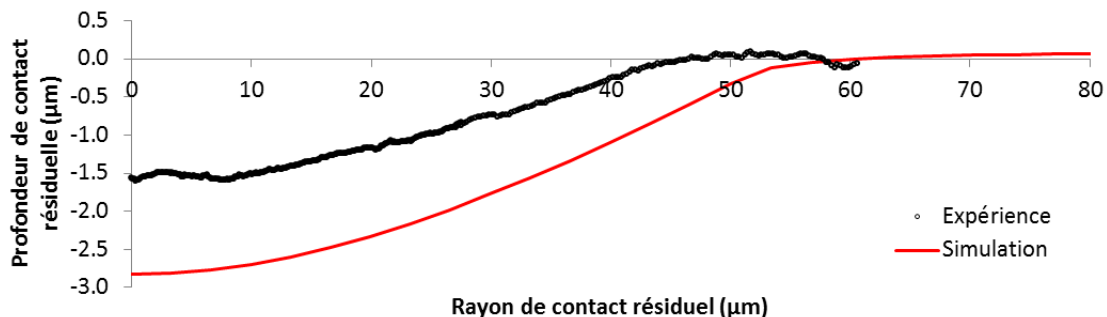
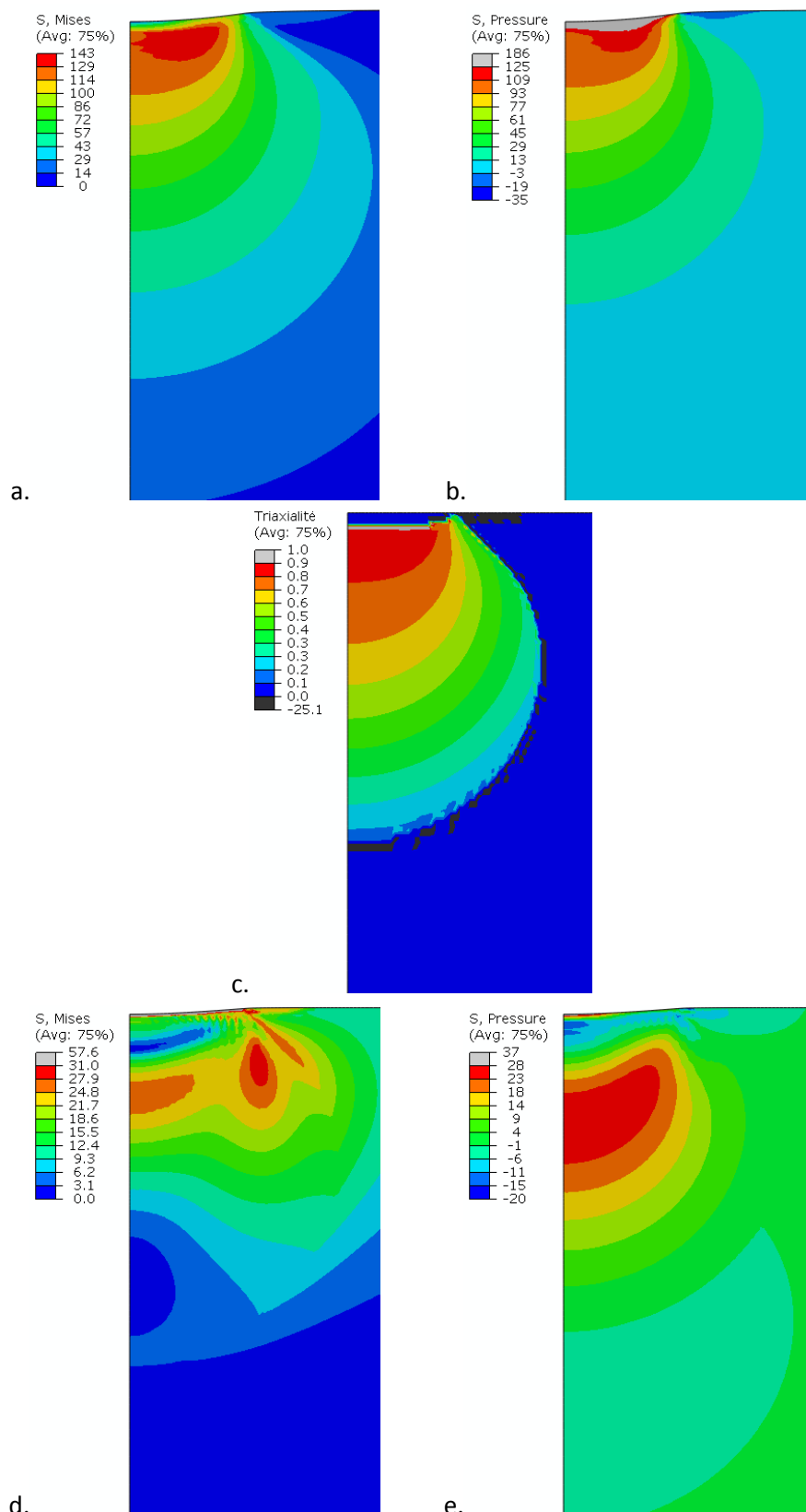


Figure 5.15 : Comparaison des profils de l'empreinte résiduelle expérimentale et de l'empreinte résiduelle numérique obtenue pour le jeu de paramètres moyens identifiés.



**Figure 5.16 : Contraintes de Mises, pression hydrostatique et triaxialités sous l'indent pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$  (a, b, c) et contraintes résiduelles après décharge (d, e) pour la simulation de l'essai d'indentation sphérique sur un extrudé monomodal. Les contraintes sont données en MPa. La taille de la zone détaillée est de 110x220  $\mu\text{m}^2$  à partir du centre de l'indent.**

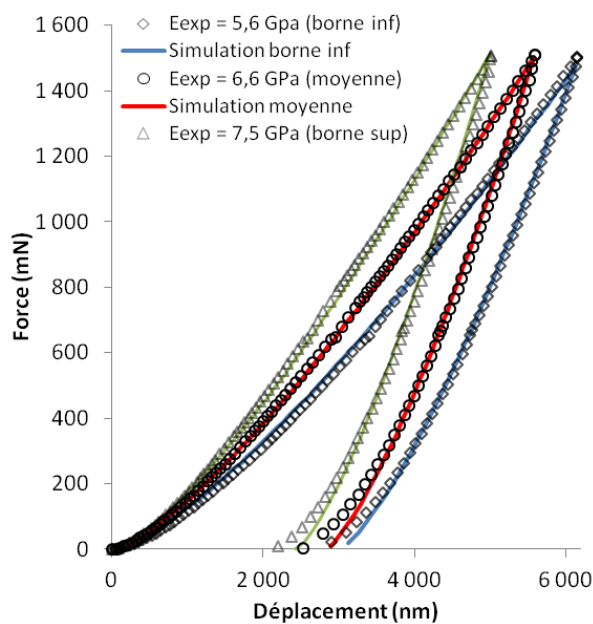
Les Figure 5.16.a et b montrent la carte des contraintes de Mises et des pressions hydrostatiques sous l'indent sous charge pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ . Elles sont de l'ordre de 140 MPa et 120 MPa respectivement, ce qui est élevé par rapport aux contraintes maximales atteintes lors des essais de compression uniaxiale ( $\sim 45$  MPa) et hydrostatique (100 MPa) (chapitre 4).

La triaxialité des contraintes est définie comme le rapport entre la pression hydrostatique et la contrainte de Mises. Elle prend des valeurs particulières pour certains états de contraintes : elle vaut  $-1/3$  en traction uniaxiale,  $1/3$  en compression uniaxiale et 0 en cisaillement pur. Sa répartition est présentée sur la Figure 5.16.c, sur laquelle nous pouvons distinguer les zones en compression confinée (triaxialité  $> 0,3$ ).

Les Figure 5.16.d et e donnent la valeur des contraintes résiduelles sous l'indent après décharge. Elles sont relativement élevées puisqu'elles sont de l'ordre de 20 à 30 MPa pour les contraintes de Mises et la pression hydrostatique. Sous un tel taux de contraintes et en présence d'eau adsorbée (de l'ordre de 5 à 10% en poids), il n'apparaît pas étonnant que le matériau monomodal soit soumis à des effets visqueux pendant l'essai d'indentation et après décharge, entraînent un retour élastique ultérieur.

*Influence de la dispersion des courbes expérimentales sur les paramètres identifiés*

Pour étudier l'influence de la dispersion des courbes d'indentation sur l'identification de la loi de comportement, les paramètres de la loi de Drücker-Prager ont été identifiés à partir des courbes extrêmes obtenues en lors des essais d'indentation. Pour ces identifications, l'angle de dilatance  $\psi$  a été fixé à 0. Les jeux de paramètres identifiés sont résumés dans le Tableau 5.4, et les courbes force-déplacement obtenues sont présentées sur la Figure 5.17. Pour chaque paramètre, l'écart relatif obtenu entre les trois identifications est quantifiée par le rapport de l'écart maximal des trois valeurs identifiées à la valeur moyenne sur la valeur moyenne.



**Figure 5.17 : Courbes force/déplacement obtenues après identification des paramètres de la loi Drücker-Prager à partir de la courbe d'indentation sphérique expérimentale représentative du comportement moyen des extrudés monomodaux (en rouge), et à partir des courbes extrêmes (en vert et bleu).**

Borne inférieure		Courbe moyenne		Borne supérieure		Dispersion
Paramètres fixés	Paramètres identifiés	Paramètres fixés	Paramètres identifiés	Paramètres fixés	Paramètres identifiés	Ecart max à la moyenne/moyenne
E = 5,6 GPa ν = 0,22 ψ = 0		E = 6,6 GPa ν = 0,22 ψ = 0		E = 7,5 GPa ν = 0,22 ψ = 0		15% / /
	tanβ = 1,2 (β = 51°) σ <sub>c</sub> = 34 MPa		tanβ = 0,9 (β = 42°) σ <sub>c</sub> = 46 MPa		tanβ = 0,7 (β = 35°) σ <sub>c</sub> = 61 MPa	29% 30%

**Tableau 5.4 : Jeux de paramètres identifiés avec une loi de Drucker-Prager à partir des courbes force-déplacement expérimentales moyenne et extrêmes de tous les essais d'indentation sphérique réalisés sur les extrudés monomodaux.**

La limite d'élasticité en compression simple augmente et l'angle de frottement diminue avec l'augmentation du module d'Young. L'écart relatif obtenu sur l'identification de la limite d'élasticité en compression et sur l'angle de frottement est de 30%, soit deux fois plus élevé que l'écart relatif obtenu sur la mesure expérimentale du module d'Young.

#### 5.2.4.2 Extrudés bimodaux

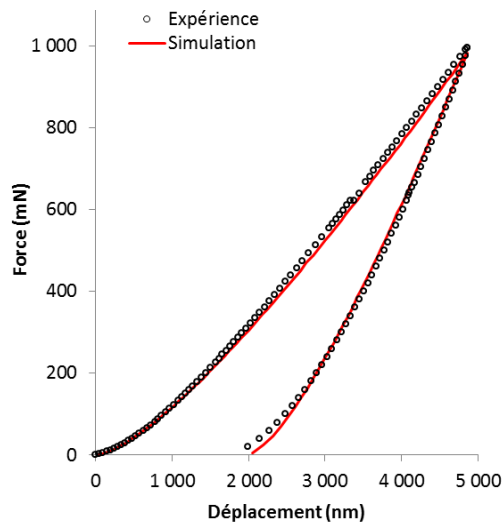
##### *Identification de la loi de comportement*

Compte-tenu de la discussion sur le choix des paramètres au paragraphe 5.2.3.2, plusieurs identifications du critère cap-modèle sont réalisées à partir de la courbe force-déplacement expérimentale moyenne. Dans tous les cas, l'angle de frottement β est laissé libre, et  $K_{pl}$  est fixé à 714 MPa.

Une première identification est d'abord réalisée en laissant les paramètres β, σ<sub>c</sub> et  $p_{b0}$  libres pour avoir un ordre de grandeur qualitatif des paramètres identifiés. Les trois identifications suivantes sont réalisées en fixant tour à tour  $p_{b0}$ , σ<sub>c</sub> et β aux valeurs identifiées lors de la première identification et en identifiant les deux paramètres restant.

L'identification est arrêtée lorsque la fonction coût atteint une valeur de  $9 \cdot 10^{-5}$ . Pour chaque identification, plusieurs jeux de paramètres sont identifiés avec cette valeur de fonction coût. Ceci signifie qu'il existe des minima locaux qui induisent plusieurs couples (β, σ<sub>c</sub>), (β,  $p_{b0}$ ) et (σ<sub>c</sub>,  $p_{b0}$ ) solutions. Le Tableau 5.5 présente le jeu de paramètres moyens identifiés. La Figure 5.18 compare la courbe simulée correspondante à la courbe expérimentale. La correspondance entre la simulation et l'expérience est très bonne tout au long du cycle charge-décharge.

*Remarque : pour que l'identification puisse réussir, il est nécessaire que l'algorithme de Levenberg-Marquardt distingue l'influence de chaque paramètre β, σ<sub>c</sub> et  $p_{b0}$ . Il a été vu lors de l'étude paramétrique (paragraphe 5.2.3.2) que leur influence sur la courbe force-déplacement est faible. Pour chaque identification, les valeurs initiales des paramètres sont intentionnellement élevées pour amplifier leur influence sur la courbe. Elles sont les suivantes : β<sub>ini</sub> = 40°, σ<sub>c-ini</sub> = 30 MPa et  $p_{b0-ini}$  = 30 MPa.*



**Figure 5.18 : Comparaison des courbes force-déplacement expérimentale et simulée pour le jeu de paramètres moyens identifiés avec le critère du cap-model. La courbe expérimentale représente le comportement moyen des extrudés bimodaux indentés avec la pointe D2000.**

Paramètres fixés	Paramètres identifiés
E = 2,5 GPa	
$\nu = 0,22$	
$K_{pl} = 580$ MPa	
	$\beta = 13 \pm 6^\circ$
	$\sigma_c = 18 \pm 2$ MPa
	$p_{b0} = 26 \pm 2$ MPa

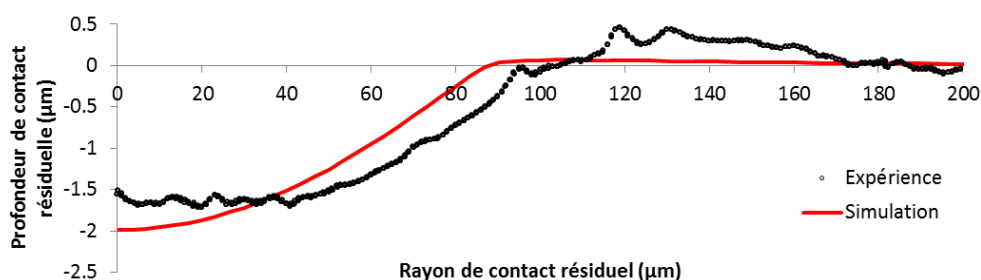
**Tableau 5.5 : Jeu de paramètres moyens identifiés avec un critère cap-model à partir de la courbe expérimentale de l'essai représentant le comportement moyen des extrudés bimodaux indentés avec la pointe D2000.**

Compte-tenu de la dispersion de 16% des mesures expérimentales, l'écart relatif maximal à la moyenne est assez faible pour les paramètres identifiés  $\sigma_c$  et  $p_{b0}$ . En revanche, il est assez important pour l'angle de frottement  $\beta$ . Ceci provient de la plus faible influence de  $\beta$  observée sur les courbes force-déplacement lors de l'étude paramétrique (paragraphe 5.2.3.2). La sensibilité de la résistance en cisaillement du matériau bimodal à la pression hydrostatique a peu d'influence sur son comportement en comparaison avec le phénomène de densification qui apparaît prépondérant dans son endommagement (à travers le faible écart relatif obtenu sur  $p_{b0}$ ).

Les essais de compression simple donnent une valeur moyenne de la contrainte d'amorçage de 14 MPa pour les extrudés bimodaux (Tableau 4.1 du chapitre 4). Comme discuté précédemment, cette contrainte d'amorçage moyenne peut être plus faible que la limite d'élasticité en compression à cause de l'influence des fissures axiales sur le comportement à rupture. La valeur de  $\sigma_c$  identifiée ici autour de 18 MPa est cohérente. Les essais de compression hydrostatique montrent que l'endommagement apparaît pour une pression  $p_{b0}$  de l'ordre de 30 MPa (paragraphe 4.2 du chapitre 4). La valeur de  $p_{b0}$  identifiée ici autour de 26 MPa est également cohérente. En ce qui concerne l'angle de frottement  $\beta$ , la dispersion des valeurs identifiées est élevée et aucune valeur expérimentale n'est disponible pour valider la valeur moyenne de  $13^\circ$ . Compte-tenu de cette dispersion, la cohésion du matériau bimodal est de l'ordre de 17 MPa.

*Etude de l'endommagement*

La Figure 5.19 compare les profils d'une empreinte résiduelle expérimentale et de l'empreinte résiduelle numérique correspondant au jeu de paramètres moyens identifiés. L'oscillation du profil expérimental de part et d'autre de l'axe des abscisses pour des rayons de contact supérieurs à 100  $\mu\text{m}$  est représentative de la rugosité de surface des échantillons bimodaux décrite au paragraphe 2.3.1.3. La correspondance entre les profils est globalement assez bonne et est meilleure que pour le matériau monomodal. Ce résultat, logiquement attendu, provient des effets visqueux beaucoup plus faibles au sein du matériau bimodal. Sur cette empreinte, la simulation tend à surestimer la profondeur résiduelle de pénétration pour des faibles rayons de contact résiduels, et à la sous-estimer pour des rayons de contact supérieurs à 40  $\mu\text{m}$ . Cet écart traduit la difficulté de représenter le comportement d'un matériau à microstructure très hétérogène avec un modèle numérique homogène.



**Figure 5.19 : Comparaison des profils de l'empreinte résiduelle expérimentale et de l'empreinte résiduelle numérique correspondant à l'identification du jeu de paramètres moyens.**

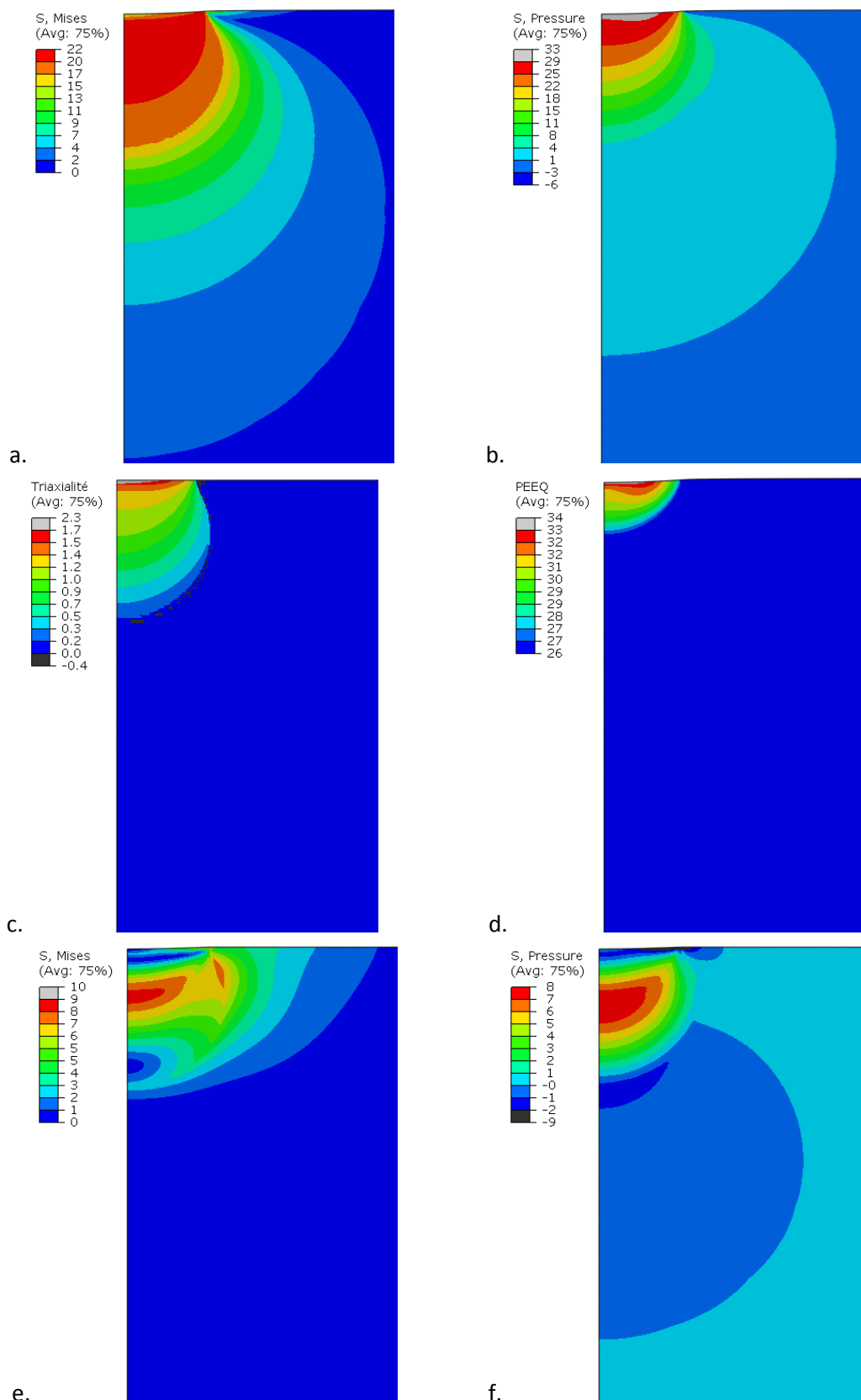
Les Figure 5.20.a et b montrent les cartes des contraintes de Mises et des pressions hydrostatiques sous l'indent sous charge pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ . Elles sont très faibles comparées à celles observées pour le matériau monomodal pour la même profondeur de pénétration avec la pointe D600 (Figure 5.16.a et b).

La Figure 5.20.c montre la carte des triaxialités sous l'indent pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ , soit un rayon de contact de 90  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons distinguer la zone en compression confinée (triaxialité > 0,3). Elle est de forme hémisphérique sous l'indent avec un rayon de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ .

La Figure 5.20.d montre la carte des pressions hydrostatiques  $p_{b1}$ , décrivant l'évolution de la position du cap selon l'élément. Cette pression est égale à la position initiale du cap pour les éléments ne l'ayant pas atteint, soit à la pression  $p_{b0}$  de 26 MPa pour cette identification. Les éléments présentant une pression  $p_{b1}$  supérieure à 26 MPa constituent donc la zone densifiée sous l'indent. Cette zone mesure environ 80  $\mu\text{m}$  de diamètre et 60  $\mu\text{m}$  de profondeur.

Les contraintes résiduelles dans le matériau bimodal, présentées sur les Figure 5.20.e et f, sont inférieures à 10 MPa, ce qui est 2 à 3 fois plus faible que celles observées dans le matériau monomodal.

*Remarque : une simulation de l'essai d'indentation réalisé avec la pointe D600 sur un matériau bimodal montre que la contrainte de Mises et la pression hydrostatique maximale pour une profondeur de 5  $\mu\text{m}$  sont de l'ordre de 45 MPa, ce qui reste faible comparé aux résultats obtenus sur le matériau monomodal. Les contraintes résiduelles sont de l'ordre de 10 MPa, également très faibles.*



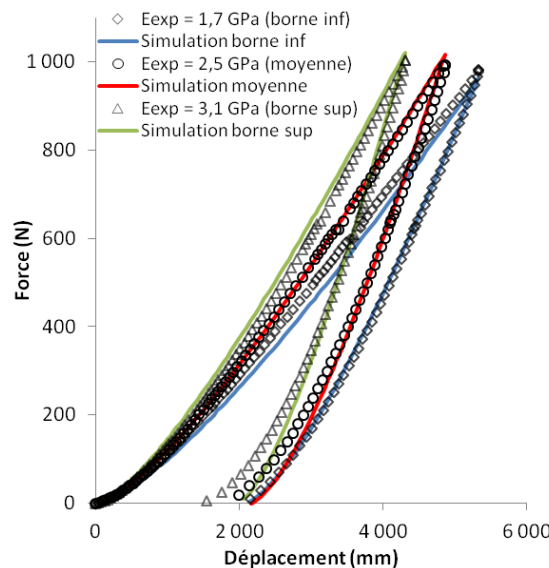
**Figure 5.20 : Contraintes de Mises, pression hydrostatique, triaxialités et pression hydrostatique  $p_{b1}$  (position du cap) sous l'indent pour une profondeur de pénétration de 5 μm (a, b, c, d) et contraintes résiduelles après décharge (e, f) pour la simulation de l'essai d'indentation sphérique sur un extrudé bimodal. Les contraintes sont données en MPa. La taille de zone détaillée est de 220x500 à partir du centre de l'indent.**



*Etude de la dispersion des paramètres identifiés*

Pour étudier l'influence de la dispersion des courbes d'indentation sur la loi de comportement, les paramètres du cap-model ont été identifiés à partir des courbes extrêmes obtenues lors des essais d'indentation. Ces identifications sont réalisées en laissant  $\beta$ ,  $\sigma_c$  et  $\rho_{b0}$  libres. Pour chacune des identifications, le jeu de paramètres présenté dans le Tableau 5.6 est le jeu de paramètres moyens identifiés. Les courbes force-déplacement obtenues sont présentées sur la Figure 5.21.

L'écart relatif à la moyenne obtenu sur la valeur du coefficient de frottement est très élevé, et aucune tendance particulière n'est notée. Ces résultats confirment la faible influence de ce paramètre sur la réponse en indentation du matériau bimodal. En revanche, en comparaison avec l'écart relatif expérimental obtenu sur le module d'Young, les écarts obtenus sur les paramètres  $\sigma_c$  et  $\rho_{b0}$  restent assez faibles. L'augmentation du module d'Young induit une augmentation de la limite d'élasticité en compression, mais aucune tendance particulière n'est observée sur le seuil de densification.



**Figure 5.21 : Courbes force/déplacement obtenues après identification des paramètres du cap-model à partir de la courbe d'indentation sphérique expérimentale représentative du comportement moyen des extrudés bimodaux (en rouge), et à partir des courbes extrêmes (en vert et bleu).**

Borne inférieure		Courbe moyenne		Borne supérieure		Dispersion
Paramètres fixés	Paramètres identifiés	Paramètres fixés	Paramètres identifiés	Paramètres fixés	Paramètres identifiés	Ecart max à la moyenne/moyenne
E = 2,1 GPa ν = 0,22 K <sub>pl</sub> = 714 MPa		E = 2,5 GPa ν = 0,22 K <sub>pl</sub> = 714 MPa		E = 3,1 GPa ν = 0,22 K <sub>pl</sub> = 714 MPa		21% / /
	tanβ = 0,3 (β = 18°) σ <sub>c</sub> = 17 MPa ρ <sub>b0</sub> = 23 MPa		tanβ = 0,23 (β = 13°) σ <sub>c</sub> = 18 MPa ρ <sub>b0</sub> = 26 MPa		tanβ = 0,5 (β = 28°) σ <sub>c</sub> = 20 MPa ρ <sub>b0</sub> = 21 MPa	45% 9% 11%

**Tableau 5.6 : Jeux de paramètres identifiés avec le critère du cap-model, à partir des courbes force-déplacement expérimentales moyenne et extrêmes de tous les essais d'indentation sphérique réalisés sur les extrudés bimodaux.**

### 5.2.4.3 Bilan des identifications et comparaison aux classes de matériaux

La Figure 5.22 présente les surfaces de charge identifiées numériquement à partir d'essais d'indentation représentatifs du comportement moyen des matériaux monomodal et bimodal. Pour le matériau monomodal, il s'agit d'un critère de rupture de Drücker-Prager. Pour le matériau bimodal, il s'agit d'un critère d'endommagement du cap-model, qui tient compte du phénomène de densification de la macroporosité. Les jeux de paramètres identifiés correspondants sont résumés dans le Tableau 5.7.

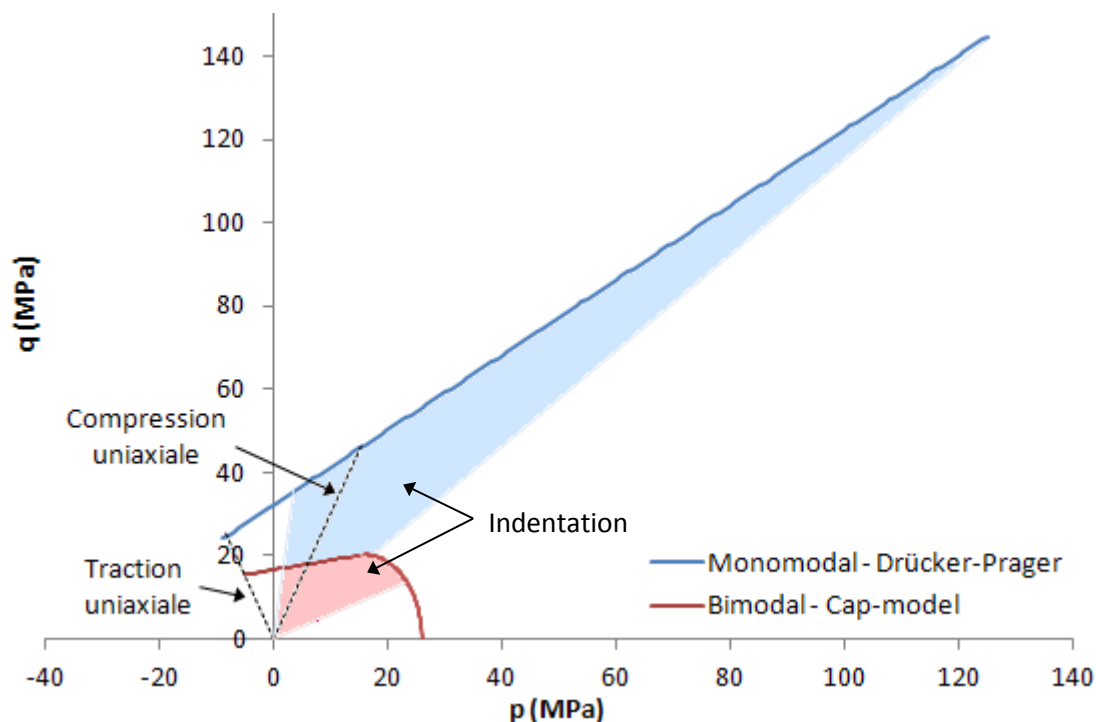


Figure 5.22 : Surfaces de charge identifiées numériquement à partir d'essais d'indentation : critère de rupture de Drücker-Prager pour le matériau monomodal et du critère d'endommagement du cap-model pour le matériau bimodal. Par convention, les pressions négatives correspondent à des sollicitations en traction.

	Matériau monomodal	Matériau bimodal
<b>Comportement élastique</b>		
E	6,6 GPa	2,5 GPa
$\nu$	0,22	0,22
<b>Surface de charge</b>	<b>Critère de rupture Drücker-Prager</b>	<b>Critère d'endommagement Cap-model</b>
$\beta$	43°	13°
$\sigma_c$	44 MPa	18 MPa
$d$	30 MPa	17 MPa
$\psi$	1°	/
$p_{b0}$	/	26 MPa
$K_{pl}$	/	714 MPa

Tableau 5.7 : Résumé des paramètres des lois de comportement identifiées numériquement à partir d'essais d'indentation sphérique représentatifs du comportement moyen des matériaux monomodal et bimodal.

En premier lieu, nous pouvons remarquer que le comportement en traction, prédit par ces critères pour les deux types de matériau, est surestimé par rapport aux résultats expérimentaux. En effet, la résistance en traction uniaxiale estimée ici est 1,5 et 2 fois plus élevée, pour le matériau monomodal et le matériau bimodal respectivement, que celles obtenues expérimentalement en flexion trois points (Tableau 3.1 du chapitre 3). Ces types de critères de rupture ne sont donc pas aptes à représenter l'amorçage de la rupture fragile sur un défaut critique.

La comparaison du comportement en compression des deux types de matériaux montre que les paramètres mécaniques du matériau bimodal sont 2 à 3 fois plus faibles que ceux du matériau monomodal. Afin de situer la tenue mécanique de ces matériaux par rapport à celle des différentes classes de matériaux granulaires, il est intéressant de comparer leur cohésion à celle du plâtre dont le comportement mécanique est bien connu. La cohésion des matériaux de l'étude est de l'ordre de celle identifiée par Clément et al. (2013), de 31 MPa, pour un plâtre avec un taux de porosité de 30%. En revanche, elle est bien plus élevée que la cohésion, de 3 MPa, identifiée sur un plâtre contenant un taux de porosité de 56%, plus proche de celui des matériaux étudiés ici.

Cette comparaison montre que la tenue mécanique des deux types de matériaux en alumine poreuse est bien meilleure que celle du plâtre alors que leur taux de porosité est plus élevé. Cette meilleure tenue mécanique peut s'expliquer d'une part par un effet de microstructure. La microstructure des extrudés est très enchevêtrée ce qui leur permet d'atteindre des taux de porosité de l'ordre de 70% tout en conservant une bonne cohésion de la phase solide. Le plâtre en revanche est limité à un taux de porosité maximal de 60%, au-delà duquel il n'y a plus percolation de la phase solide (Meille et Garboczi, 2001). D'autre part, les propriétés intrinsèques de la phase solide de l'alumine  $\gamma$  sont probablement meilleures que celles de la phase solide du plâtre. En effet, le module d'Young de la phase solide du plâtre est de l'ordre de 45 GPa. Calvié et al. (2014) ont réalisé des essais de compression in situ sur des nanoparticules d'alumine de transition dense dans le but d'identifier une loi de comportement de ce type de matériau. Ils ont estimé un module d'Young de 115 GPa, ce qui est 2,6 fois plus élevé que pour le plâtre.

### 5.3 Conclusion

Le couplage entre les essais d'indentation sphérique et l'analyse de ces essais à l'aide de la simulation numérique, permet de représenter le comportement à rupture de chacun des deux types de matériau étudiés sous la forme d'une unique surface de charge dans l'espace des contraintes. Ces critères de rupture permettent de rendre compte de toutes les formes d'endommagement mécanique observées en compression, quel que soit le taux de triaxialité appliqué aux matériaux. Cette surface de charge est définie à l'aide des paramètres suivants :

- La cohésion du matériau (paramètre  $d$ ), qui représente sa résistance au cisaillement. La cohésion identifiée pour le matériau monomodal est deux fois plus élevée que celle du matériau bimodal, ce qui est cohérent avec les résistances mesurées lors des essais de compression uniaxiale ;
- La sensibilité de la résistance du matériau au niveau de pression hydrostatique (à travers le coefficient de frottement  $\beta$ ). L'introduction de ce paramètre dans le critère de rupture est nécessaire pour pouvoir représenter correctement les courbes force-déplacement d'indentation. Cette sensibilité est bien plus élevée pour le matériau monomodal que pour le matériau bimodal. Pour ce dernier, l'incertitude importante sur l'identification de l'angle de frottement montre que la sensibilité de la résistance du matériau au niveau de pression hydrostatique a peu d'influence sur son comportement à l'endommagement ;
- Le seuil de densification (paramètre  $p_{bo}$ ). Il est nécessaire pour représenter le comportement du matériau bimodal, pour lequel le phénomène de densification, notamment par écrasement de la macroporosité, est prépondérant parmi les modes d'endommagement. Ce n'est pas le cas pour le matériau monomodal, pour lequel il est fait l'hypothèse que ce seuil n'est pas atteint pour les niveaux de pression existant lors de l'essai d'indentation sphérique.

La dispersion des mesures expérimentales sur le module d'Young impacte l'identification des paramètres, en particulier pour le matériau monomodal. Il est important de connaître un certain nombre de paramètres expérimentaux pour s'assurer de la fiabilité des paramètres identifiés numériquement et les valider.

Les essais d'indentation sphérique permettent de détecter l'existence d'effets visqueux dans les deux types de matériaux. Ces effets sont particulièrement marqués au sein du matériau monomodal. Pour ce matériau, cette viscosité peut s'exprimer pendant l'essai grâce à la présence de contraintes élevées sous l'indent. Après décharge, les effets visqueux induisent un recouvrement de la déformation en surface par relaxation des contraintes résiduelles relativement élevées sous l'indent. Ces effets sont favorisés par la présence d'eau adsorbée.

De nombreuses pistes d'amélioration, à la fois sur le plan numérique et sur le plan expérimental, sont possibles pour permettre une représentation plus précise du comportement des deux types de matériaux :

- L'introduction d'un paramètre de viscosité dans la loi de comportement du matériau monomodal pourrait permettre de mieux représenter son endommagement final, traduit par la forme de l'empreinte résiduelle ;

- Les paramètres de forme de la fermeture de la surface de charge ont été fixés pour permettre une identification plus simple des paramètres matériau. La connaissance de certains de ces paramètres matériau, notamment grâce aux essais de compression uniaxiale et hydrostatique, peut permettre d'identifier les paramètres de forme ;
- À partir d'une meilleure identification des zones densifiées et de la forme des empreintes résiduelles expérimentales, l'écart sur le profil d'empreinte et l'épaisseur de zone densifiée pourrait être ajouté dans le problème d'optimisation à l'écart sur la courbe force-déplacement, pour permettre une identification plus juste des paramètres ;
- Dans cette étude, une plasticité parfaite du matériau est considérée une fois la surface de charge atteinte sur sa partie linéaire. À partir d'une mesure expérimentale de l'écroutissement des matériaux en compression (en particulier le matériau bimodal), l'introduction d'un paramètre d'écroutissement dans la loi de comportement pourrait permettre de mieux représenter le comportement post-endommagement des matériaux ;
- D'autres critères de rupture sont potentiellement plus aptes à représenter les phénomènes physiques observés sur les matériaux. Nous pouvons par exemple citer le critère bien connu de Mohr-Coulomb, présenté au paragraphe 1.2.2.3 du chapitre 1.

La méthode d'optimisation peut également être améliorée :

- Des plans d'expérience numériques peuvent être réalisés pour étudier la sensibilité aux paramètres et construire une surface de réponse du modèle numérique ;
- La surface de réponse ainsi obtenue peut être utilisée pour optimiser les paramètres. Cette méthode présente l'avantage d'être moins coûteuse numériquement et offre une plus grande probabilité de trouver un minimum global ;
- Le jeu de paramètres obtenu peut alors être affiné par une optimisation locale avec le modèle numérique.

## Références

**Abaqus 6.11 Online Documentation** (2001) © Dassault Systèmes.

**Calvié E, Réthoré J., Joly-Pottuz L., Meille S., Chevalier J., Garnier V., Jorand Y., Esnouf C., Epicier T., Quirk J.B., Masenelli-Varlot K. (2014)** Mechanical behavior law of ceramic nanoparticles from transmission electron microscopy in situ nano-compression tests, *Materials Letters* 119, 15, 107–110.

**Chintapalli R.K., Jimenez-Pique E., Marro F.G., Yan H., Reece M., Anglada M. (2012)** Spherical instrumented indentation of porous nanocrystalline zirconia, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 123–132.

**Clément P., Meille S., Chevalier J., Olagnon C. (2013)** Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation, *Acta Materialia* 61, 18, 6649–6660.

**Fischer-Cripps A.C. (2009)** *The IBIS Handbook of Nanoindentation*, Fischer-Cripps Laboratories.

**Geotechdata.info (2013)** Angle of Friction, <http://geotechdata.info/parameter/angle-of-friction.html>.

**Griggs D.T. (1967)** Hydrolytic weakening of quartz and other silicates, *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society* 14, 19.

**He L-H, Standard O.C., Huang T.T.Y., Latella B.A., Swain M.V. (2008)** Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite, *Acta Biomaterialia* 4, 3, 577–586.

**Kanit T., Forest S., Galliet I., Mounoury V., Jeulin D. (2003)** Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, *International Journal of Solids and Structures* 40, 13-14, 3647-3679.

**Latella B.A., O'Connor B.H., Padure N.P., Lawn B.R. (1997)** Hertzian contact damage in porous alumina ceramics, *Journal of American Ceramic Society* 80, 4, 1027-1031.

**Luo J., Stevens R. (1999)** Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, *Ceramics International* 25, 3, 281-286.

**Maciver D.S., Tobin H.H., Barth R.T. (1963)** Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina, *Journal of Catalysis* 2, 6, 485-497.

**Magnenet V., Giraud A., Homand F. (2008)** Parameter sensitivity analysis for a Drücker–Prager model following from numerical simulations of indentation tests, *Computational Materials Science* 44, 2, 385–391.

**Meille S., Garboczi E.J. (2001)** Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 9, 5, 371–390.

**Meille S., Lombardi M., Chevalier J., Montanaro L. (2012)** Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 15, 3959-3967.

**Michelis P. N. (1981)** Work-softening and hardening behaviour of granular rocks, *Rock Mechanics* 14, 3, 187-200.

**Oliver W.C., Pharr G.M. (2004)** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19, 1, 3-20.

**Rouxel T., Ji H., Guin J.P., Augereau F., Rufflé B. (2010)** Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear flow, *Journal of Applied Physics* 107, 9, 094903.

**Sanahuja J., Dormieux L., Meille S., Hellmich C., Fritsch A. (2010)** Micromechanical explanation of elasticity and strength of gypsum: From elongated anisotropic crystals to isotropic porous polycrystals, *Journal of Engineering Mechanics* 136, 2, 239-253.

**Shang H., Rouxel T., Buckley M., Bernard C. (2005)** Viscoelastic behavior of a soda-lime-silica glass in the 293–833 K range by micro-indentation, *Journal of Materials Research* 21, 3, 632-638.

**Sparry I.J., Bushby A.J., Jennett N.M. (2006)** On the indentation size effect in spherical indentation, *Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters* 86, 33-35, 5581-5593.

**Swadener J.G., George E.P., Pharr G.M. (2002)** The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50, 4, 681-694.

**Vermeer P.A., De Borst R. (1984)** *Non-associated plasticity for soils, concrete and rock*, Delft University of Technology.

**Westbrook J.H. (1966)** Some effects of adsorbed water in the plastic deformation of non-metallic solids, Environment sensitive mechanical behavior, Westwood A.R.C. , Stoloff N.S. (Eds), Gordon Beach, NY, 247.

---

# CHAPITRE 6 : Comportement d'un empilement

---

<b>6.1 ESSAI DE COMPRESSION ŒDOMÉTRIQUE (ÉCRASEMENT SHELL) .....</b>	<b>146</b>
<b>6.2 ESSAI DE COMPRESSION ŒDOMÉTRIQUE IN SITU EN TOMOGRAPHIE À RAYONS X .....</b>	<b>148</b>
6.2.1 PROPRIÉTÉS DE L'EMPILEMENT .....	148
6.2.2 MÉCANISMES DE RUINES .....	150
<b>6.3 CONCLUSION .....</b>	<b>155</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>156</b>

Comme il a été vu au paragraphe 1.1 du chapitre 1, les catalyseurs en service sont entassés en lit dans un réacteur. Les industriels préfèrent donc caractériser les propriétés mécaniques des supports de catalyseurs en termes de résistance à l'écrasement, à l'aide du test d'écrasement d'un empilement représentatif, dit "écrasement Shell" (paragraphe 1.1.2.3 du chapitre 1). Ce test est plus représentatif que l'EGG des sollicitations réelles dans un réacteur car il permet une meilleure reproduction de l'état de contraintes mécaniques des catalyseurs en lit. Il est particulièrement utile pour comparer différents types de supports entre eux.

Cependant, le test d'écrasement Shell réalisé industriellement ne permet pas de relier les propriétés mécaniques du lit aux propriétés mécaniques d'un support de catalyseur, et encore plus difficilement aux propriétés intrinsèques du matériau. Pourtant, la connaissance de ces caractéristiques est cruciale pour réaliser une optimisation ciblée des propriétés mécaniques des supports de catalyseurs.

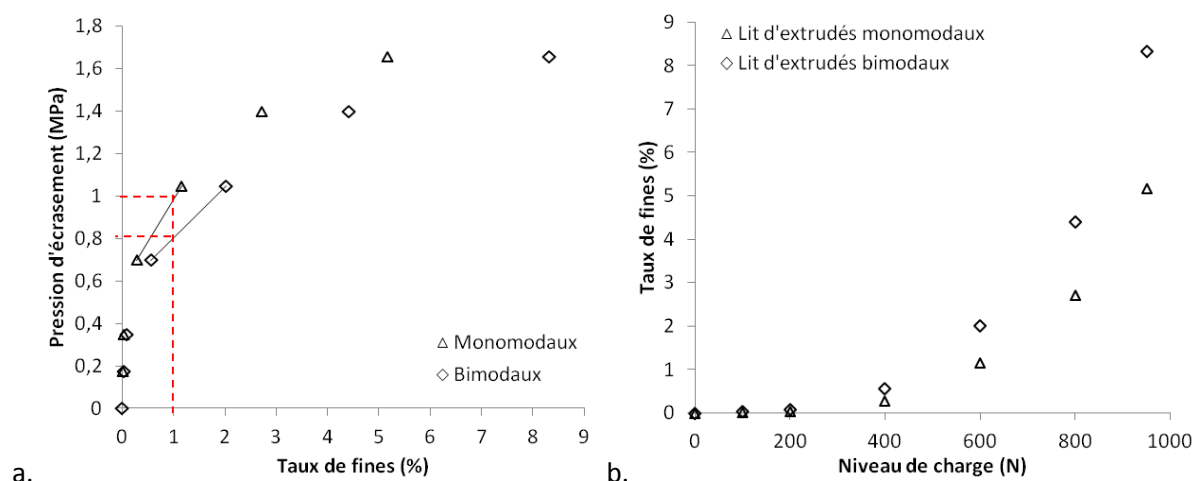
Ce dernier chapitre vise donc à relier le comportement mécanique des supports de catalyseurs, caractérisé dans les parties précédentes, au comportement en lit de ces supports. La première partie présente les résultats d'essais de compression œdométrique d'empilements de chaque type de supports de catalyseurs étudiés. Elle permet de comparer les propriétés mécaniques des lits d'extrudés, telles que la raideur apparente de l'empilement et le taux de fines générées pour un niveau de charge donné. Dans la deuxième partie, un essai similaire est réalisé in situ en tomographie à rayons X pour chaque type de supports. Il permet d'observer et d'évaluer l'importance des différents mécanismes de rupture intervenant dans l'empilement.



## 6.1 Essai de compression œdométrique (écrasement Shell)

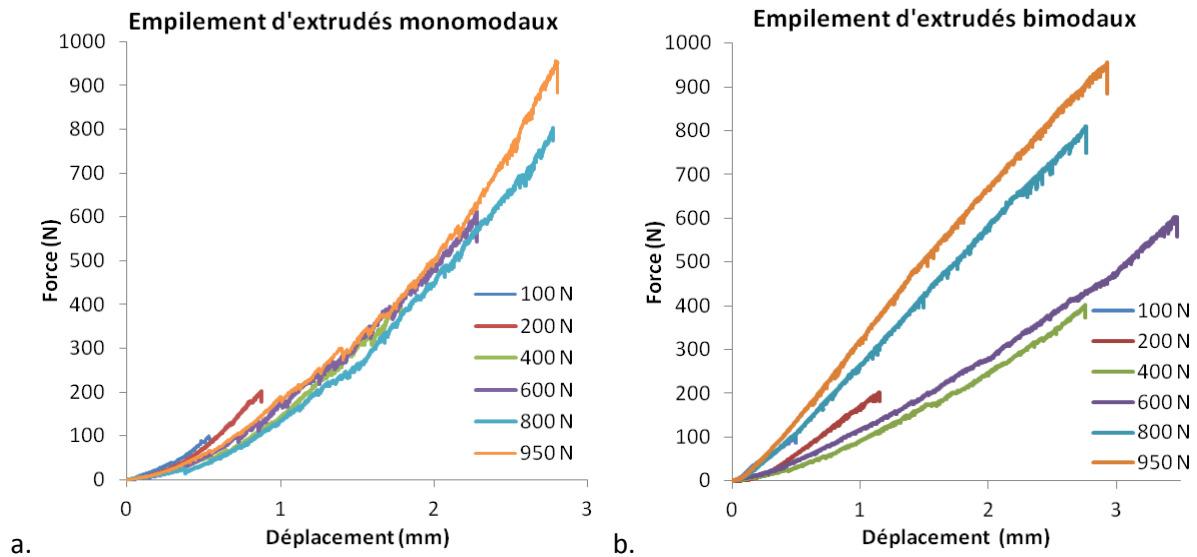
Un essai d'écrasement Shell est réalisé pour les deux types d'extrudés selon la méthode décrite au paragraphe 2.4.1 du chapitre 2. Rappelons que les phases de charge et décharge successives sont appliquées sur un même ensemble d'extrudés. Les fines générées sont extraites après chaque déchargement. Comme décrit dans la norme ASTM D7084-04, l'évolution de la pression d'écrasement de l'empilement est tracée en fonction du taux de fines générées (Figure 6.1). La pression d'écrasement correspond au rapport entre la force maximale appliquée à l'empilement et le diamètre de la cellule contenant l'empilement d'extrudés. Les fines peuvent être générées par le frottement au contact entre extrudés et lors de la rupture des extrudés.

La quantité finale de fines (< 500  $\mu\text{m}$ ) créées pour une pression de 1,6 MPa est de 5% en poids pour l'empilement d'extrudés monomodaux et de 8% pour l'empilement d'extrudés bimodaux. La résistance à l'écrasement de l'empilement est définie comme la pression à laquelle 1,0% en poids de fines sont produites. Cette pression est interpolée linéairement. Elle est marquée par les segments en pointillés rouges sur la Figure 6.1.a. Selon ce critère, la résistance à l'écrasement de l'empilement d'extrudés monomodaux est 1,2 fois plus élevée que celle de l'empilement d'extrudés bimodaux. Pour un souci de comparaison avec les résultats présentés dans la suite du chapitre, l'évolution du taux de fines est également tracée en fonction du niveau de charge sur la Figure 6.1.b.



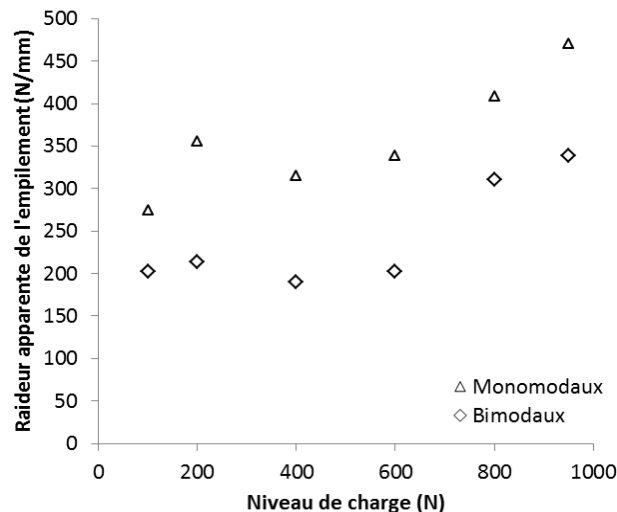
**Figure 6.1:** Evolution de la pression d'écrasement appliquée à l'empilement d'extrudés en fonction du taux de fines générées (a) et du taux de fines générées en fonction du niveau de charge (b) pour chaque type de supports. Le taux de fines correspond à la masse de fines normalisée par la masse de l'empilement d'extrudés. La résistance à l'écrasement de l'empilement de chaque type d'extrudés, correspondant à la génération de 1% en poids de fines, est marquée par les segments en pointillés rouges.

La Figure 6.2 présente les courbes force-déplacement enregistrées lors de la compression des empilements d'extrudés monomodaux et bimodaux. Les courbes sont non-linéaires, en particulier en début d'essai. Cette non-linéarité est due à l'effet cumulé de la réorganisation des extrudés dans une configuration de compacité optimale de l'empilement, du contact des extrudés entre eux, et de la rupture des extrudés. Les frottements jouent ici un rôle prépondérant dans la cinématique de l'empilement. Pour les extrudés monomodaux, les courbes force-déplacement sont proches pour tous les niveaux de charge. Pour les extrudés bimodaux, les courbes correspondant à 800 N et 950 N de chargement maximal présentent une raideur apparente plus élevée.



**Figure 6.2 : Courbes force-déplacement de la traverse obtenues lors de l'essai d'écrasement Shell sur un empilement d'extrudés monomodaux (a) et bimodaux (b), pour chaque niveau de charge maximale appliquée.**

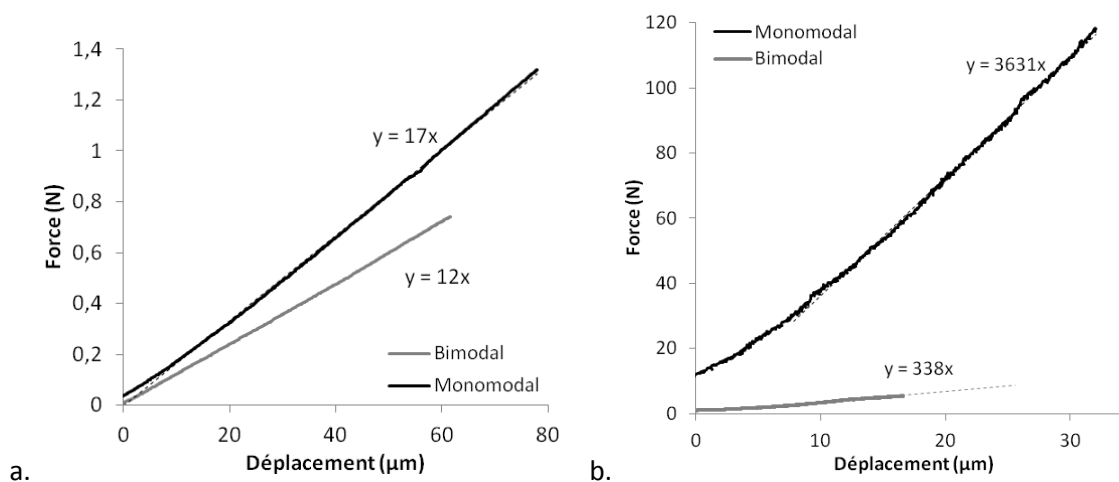
Pour quantifier les différents chargements, la raideur apparente est calculée pour chaque compression par régression linéaire de la courbe entre 50% et 100% de la charge. Comme présenté sur la Figure 6.3 son évolution est similaire pour les deux types d'extrudés. Elle est quasi-constante jusqu'à 600 N puis augmente. Cette augmentation est plus marquée pour l'empilement d'extrudés bimodaux. Notons que la plus faible valeur de raideur pour le chargement à 100 N de l'empilement d'extrudés monomodaux peut être due à un mauvais remplissage de la cellule (avec une plus faible compacité).



**Figure 6.3 : Evolution de la raideur apparente des empilements d'extrudés monomodaux et bimodaux en fonction du niveau de charge maximale appliquée.**

La raideur apparente de l'empilement d'extrudés monomodaux est en moyenne 1,6 fois plus élevée que celle de l'empilement d'extrudés bimodaux. Il est intéressant de comparer ce ratio de raideur à ceux obtenus pour les tests présentés au chapitre 3.

La Figure 6.4 présente des courbes force-déplacement obtenues lors d'essais de flexion trois points et d'EGG sur chaque type de supports. Le ratio de la raideur apparente des extrudés monomodaux sur celle des extrudés bimodaux est respectivement de 1,5 et 10 pour les essais de flexion trois points et d'EGG. Cette simple comparaison semble indiquer que, lors d'un essai de compression d'un empilement d'extrudés, ceux-ci sont principalement sollicités en flexion et logiquement peu en écrasement diamétral. Les macro-fissures présentes dans les extrudés bimodaux semblent donc avoir peu d'influence sur la raideur de l'empilement, qui semble être principalement reliée au module d'Young des extrudés.



**Figure 6.4 : Courbes force-déplacement obtenues lors d'essais de flexion trois points (a) et d'EGG (b) sur les deux types d'extrudés.**

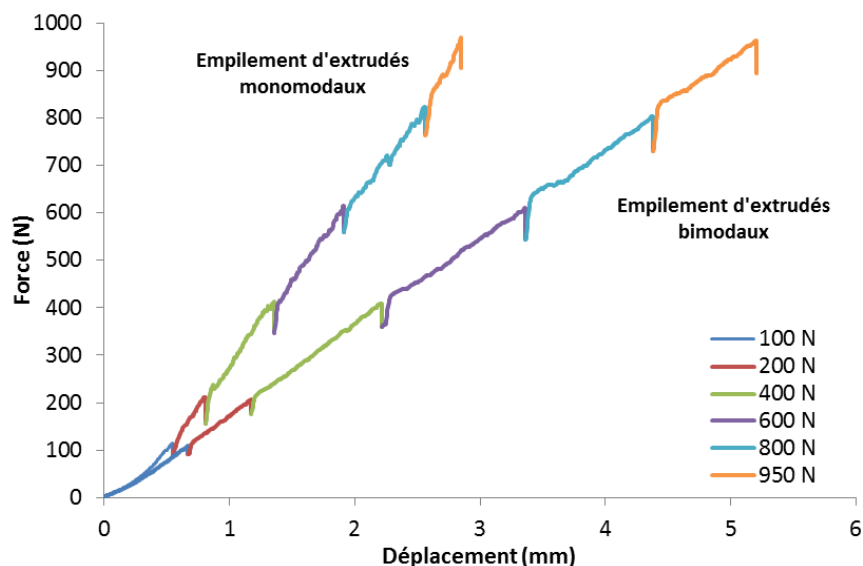
Afin de compléter cette analyse, l'essai de compression œdométrique de l'empilement est réalisé in situ en tomographie à rayons X. Les modes de rupture prédominants lors de ce type de test sont étudiés.

## 6.2 Essai de compression œdométrique in situ en tomographie à rayons X

L'essai de compression œdométrique de l'empilement est réalisé in situ en tomographie à rayons X selon la méthode décrite au paragraphe 2.4.2 du chapitre 2. La cellule œdométrique et les conditions d'empilement sont identiques à l'essai précédent. En revanche, la charge est maintenue à chaque palier et l'empilement n'est déchargé qu'en fin d'essai, après le chargement jusqu'à 950 N.

### 6.2.1 Propriétés de l'empilement

La Figure 6.5 présente les courbes force-déplacement relevées tout au long du chargement pour les deux types de supports. Nous retrouvons la non-linéarité du début de courbe due à la réorganisation des extrudés et au contact des extrudés entre eux. Une relaxation est observée pour les deux types d'extrudés à chaque palier de chargement durant le temps d'acquisition des images (environ 1h).



**Figure 6.5 : Courbes force-déplacement enregistrées lors du test de compression œdométrique sur un empilement d'extrudés monomodaux et sur un empilement d'extrudés bimodaux in situ au tomographe à rayons X.**

La Figure 6.6.a présente l'évolution de la raideur apparente des deux empilements. Pour les supports monomodaux, elle augmente jusqu'à 400 N, puis diminue jusqu'à 800 N, et augmente de nouveau. Par comparaison, l'empilement d'extrudés bimodaux est caractérisé par une raideur apparente quasi-constante, environ deux fois plus faible que la raideur de l'empilement d'extrudés monomodaux. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de l'essai précédent. L'évolution de la raideur de chaque empilement peut être influencée par différents paramètres tels que la compacité de l'empilement et les mécanismes de ruine intervenant.

Les méthodes de traitement d'image décrites au paragraphe 2.4.2.2 du chapitre 2 permettent de mesurer la compacité de l'empilement d'extrudés à chaque niveau de charge appliquée. Son évolution est présentée sur la Figure 6.6.b pour les deux types de supports. Dans les deux cas, elle augmente linéairement avec le niveau de chargement à partir de 100 N. À chargement nul, les valeurs différentes de la compacité traduisent une difficulté de reproductibilité du remplissage de la cellule. L'augmentation de la compacité de l'empilement d'extrudés bimodaux est plus rapide, attestant d'une plus grande déformation de l'empilement.

Notons que l'évolution de la raideur des empilements n'est pas directement corrélée à celle de leur compacité. Nous pouvons imaginer que la raideur de l'empilement est à la fois influencée par la raideur des extrudés, la compacité et les mécanismes de ruine présentés au paragraphe suivant.

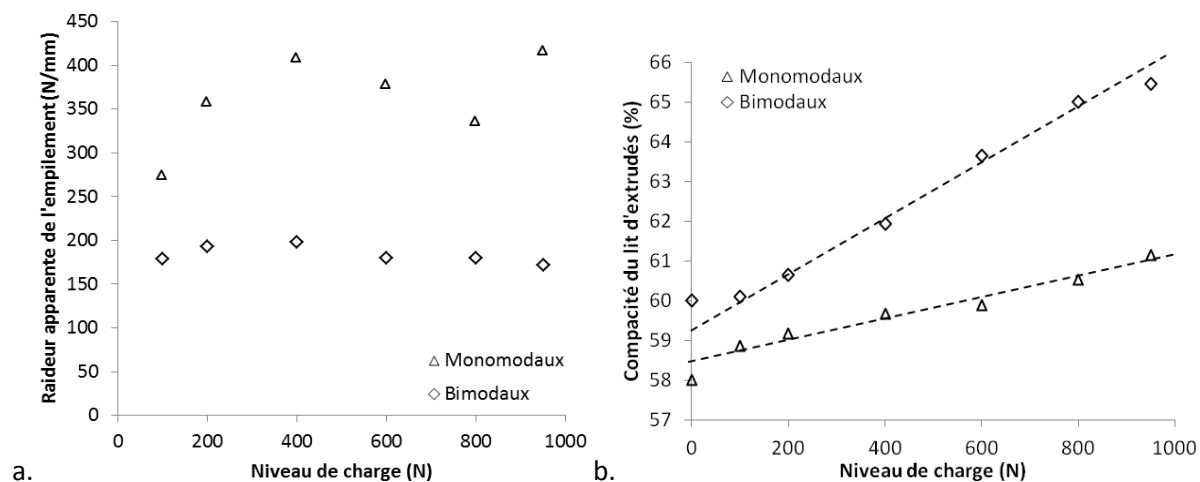


Figure 6.6 : Evolution de la raideur apparente (a) et de la compacité (b) des empilements d'extrudés monomodaux et bimodaux en fonction du niveau de charge maximale appliquée.

## 6.2.2 Mécanismes de ruines

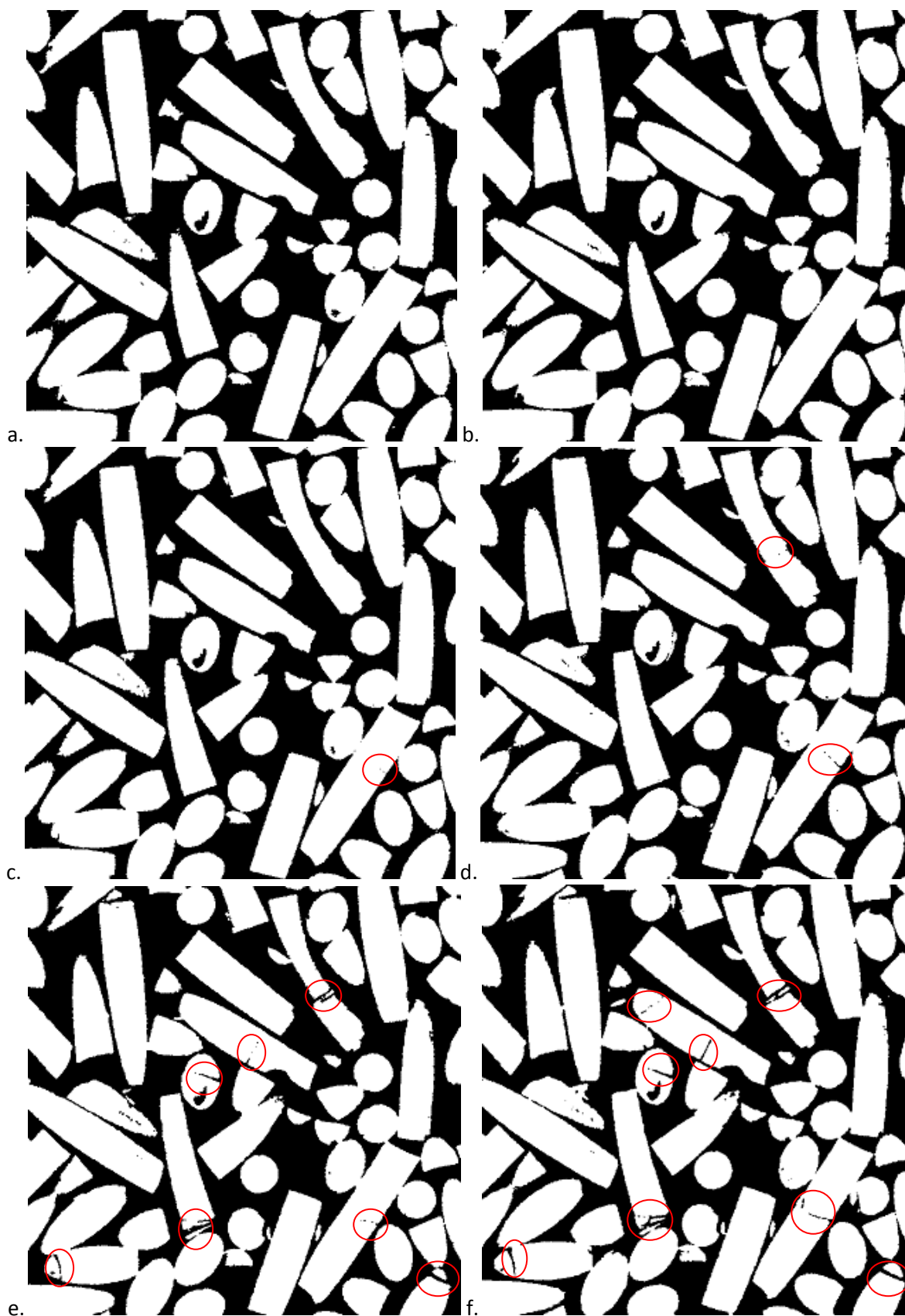
Pour éviter les effets de bords, les extrudés présents près de la paroi de la cellule ne sont pas pris en compte dans la suite de l'analyse de l'essai d'écrasement in situ. Les Figure 6.7 et Figure 6.8 présentent l'évolution de l'endommagement des extrudés monomodaux et bimodaux, présents sur une même coupe du lit, en fonction des différents niveaux de charge. Les fissures engendrées par la rupture des extrudés sont cerclées en rouge.

Pour les extrudés monomodaux, sur la coupe de l'empilement observée, les premières fissures apparaissent à 400 N. Le nombre de fissures augmente ensuite progressivement avec la charge. Les fissures observées correspondent :

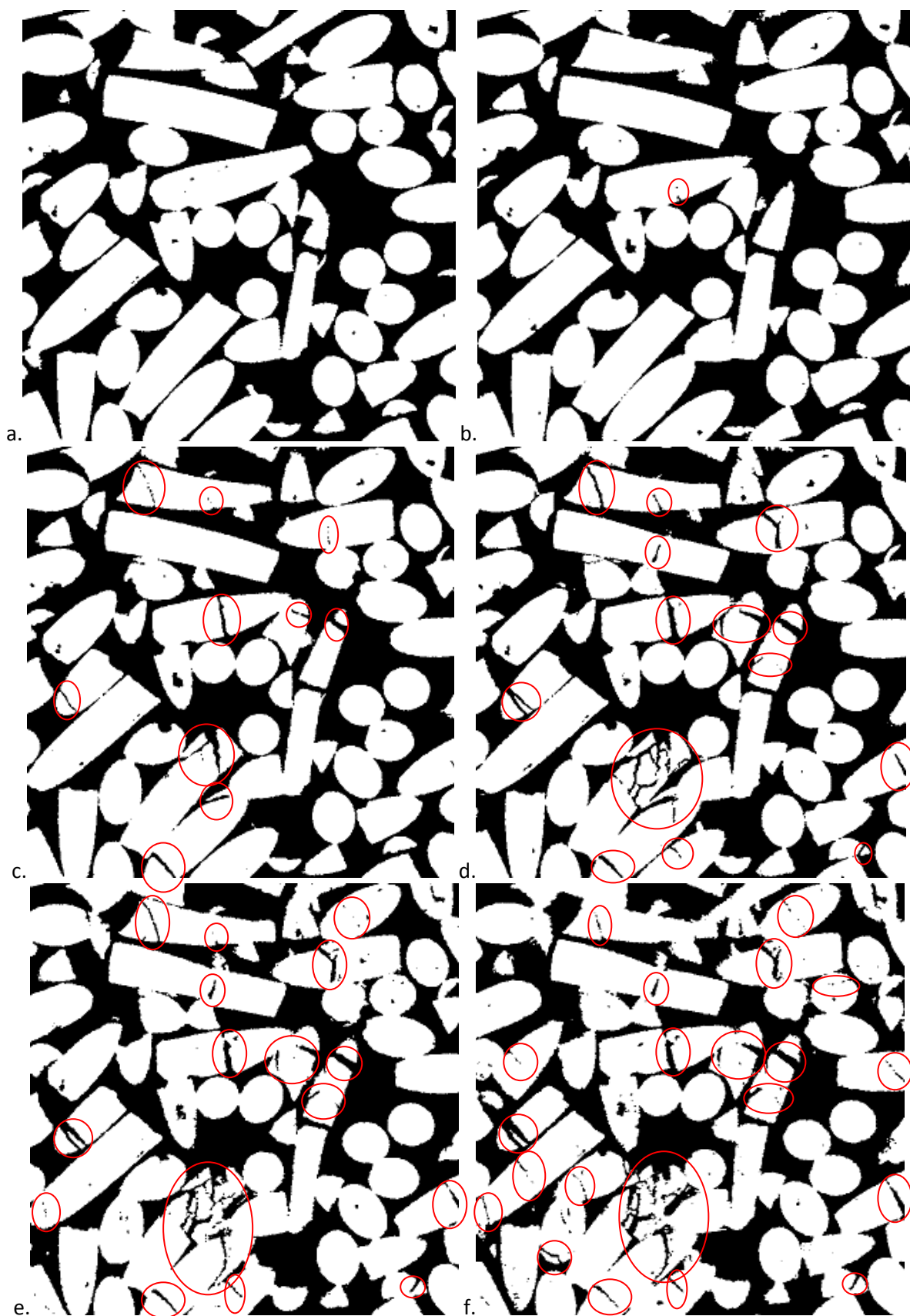
- à des ruptures fragiles en configuration de flexion, survenant vers le centre de l'extrudé ;
- aux ruptures fragiles des arrêtes vives des extrudés au contact avec les extrudés voisins ;
- à un phénomène de multi-fissuration qui réduit en partie certains extrudés à l'état de fines.

Les extrudés bimodaux fissurent pour des niveaux de charge plus faibles : les premières fissures apparaissent à 200 N et le nombre de fissures est très élevé dès 400 N. Les modes de rupture observés sont les mêmes que pour les extrudés monomodaux.

Nous pouvons noter que pour chaque extrudé monomodal fissuré, les deux parties (ou plus) de l'extrudé restent très proches jusqu'à la fin du chargement maximal à 950 N. En comparaison, pour la majorité des extrudés bimodaux fissurés, les différentes parties de l'extrudé rompu s'éloignent beaucoup plus avec l'augmentation du niveau de chargement. La rupture des extrudés bimodaux induit donc un mouvement plus important de tout l'empilement.

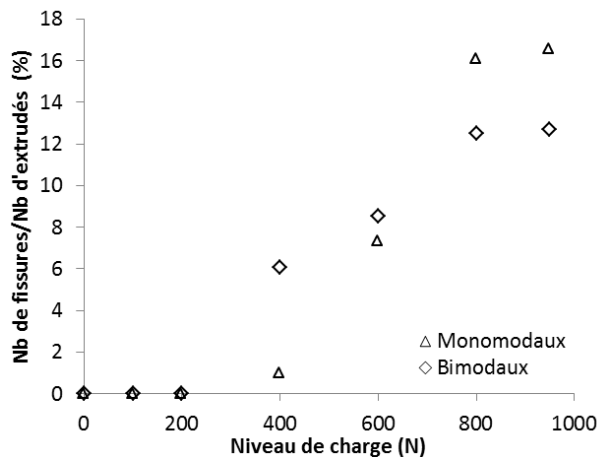


**Figure 6.7 : Evolution d'une même coupe de l'empilement d'extrudés monomodaux aux niveaux de charge suivants : 100 (a), 200 (b), 400 (c), 600 (d), 800 (e), et 950 N (f). Les fissures formées au cours du chargement sont entourées en rouge.**



**Figure 6.8 : Evolution d'une même coupe de l'empilement d'extrudés bimodaux aux niveaux de charge suivants : 100 (a), 200 (b), 400 (c), 600 (d), 800 (e), et 950 N (f). Les fissures formées au cours du chargement sont entourées en rouge.**

L'évolution du nombre de fissures créées au sein de l'empilement lors du chargement est quantifiée à l'aide des méthodes de traitement d'image décrites au paragraphe 2.4.2.2 du chapitre 2. Elle est présentée sur la Figure 6.9. Le nombre de fissures créées est normalisé par le nombre d'extrudés composant l'empilement (les extrudés présents près des parois de la cellule ne sont pas pris en compte).



**Figure 6.9 : Evolution du nombre de fissures créées par rapport au nombre d'extrudés en fonction du niveau de charge appliquée pour les deux types d'extrudés.**

La Figure 6.9 permet de confirmer les observations tirées des Figure 6.7 et Figure 6.8. La majorité des fissures apparaissent entre 400 N et 800 N sur les extrudés monomodaux et entre 200 N et 800 N sur les extrudés bimodaux. La rupture des extrudés bimodaux au sein de l'empilement est donc provoquée pour des niveaux de charge plus faibles. Ceci peut expliquer en partie l'augmentation plus rapide de la compacité de l'empilement d'extrudés bimodaux observé sur la Figure 6.6.b.

Il est à noter que le nombre de fissures semble plus important pour les extrudés monomodaux que pour les extrudés bimodaux à partir de 800 N. Il s'agit d'un artéfact de mesure. En effet, du fait de leur éloignement progressif, les extrudés bimodaux totalement fissurés sont parfois comptabilisés comme deux extrudés sans fissure. Le nombre de fissures créées dans l'empilement d'extrudés bimodaux est donc sous-estimé par rapport au nombre de fissures créées dans l'empilement d'extrudés monomodaux.

La comparaison des Figure 6.6 et Figure 6.9 permet de tracer un lien entre l'évolution de la raideur apparente de l'empilement, sa compacité, et la rupture des extrudés. Dans le cas des extrudés monomodaux, l'augmentation de raideur jusqu'à 400 N peut être associée à l'augmentation de la compacité. La chute de raideur à 600 N et 800 N peut être corrélée au taux de fissuration élevé des supports. A 950 N, le nombre de fissures se stabilise, et l'augmentation continue de la compacité induit de nouveau une augmentation de raideur. Dans le cas des extrudés bimodaux, la raideur quasi-constante de l'empilement indique que l'augmentation de la compacité est telle qu'elle compense la baisse de raideur induite par la rupture des supports.



La connaissance des mécanismes provoquant la génération de fines est très importante car ce sont ces fines qui gênent le bon fonctionnement d'un réacteur industriel en conditions de service. La taille des fines étant inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , une partie de celles-ci devraient pouvoir être observée par la technique de micro-tomographie à rayons X. En effet, lors de l'essai de compression in situ, la résolution théorique des voxels est de 12  $\mu\text{m}$ . Cependant, l'épaisseur de la cellule en PMMA entourant le dispositif, ainsi que l'épaisseur de la cellule de plexiglas contenant l'empilement (Figure 2.28 du chapitre 2), introduisent un bruit de fond sur les images. Les étapes de traitement d'image permettant d'éliminer ce bruit et de seuiliser les images induisent également une perte de résolution. Seules les fines les plus grosses sont alors observables.

En revanche, la comparaison entre le taux final de fines produites lors de l'essai in situ et lors de l'essai Shell précédent, nous donne des indices sur les mécanismes de génération de ces fines. Lors de l'essai de compression in situ, ce taux est de 2,5% et de 6% pour les empilements d'extrudés monomodaux et bimodaux respectivement. Ces quantités sont plus faibles que lors de l'essai précédent (5% et 8% respectivement). Les mécanismes responsables de la génération des fines sont donc moins actifs en l'absence de phases de charge/décharge/tamisage. Lors de l'essai in situ, l'empilement d'extrudés est chargé, déchargé puis tamisé une seule fois. Lors de l'essai Shell, ces étapes sont réalisées six fois. Une partie des fines est donc probablement générée sous l'effet des frottements et des chocs entre extrudés lors de ces étapes de charge/décharge/tamisage. Nous pouvons imaginer que l'autre partie des fines provient des ruptures en flexion des extrudés, de la rupture de leurs arêtes vives et du phénomène de multi-fissuration. Les frottements entre extrudés lors de la déformation de l'empilement peuvent également être à l'origine de la génération de fines.

### 6.3 Conclusion

L'essai de compression œdométrique in situ au tomographe à rayons X permet d'observer les mécanismes de rupture intervenant au sein d'un empilement d'extrudés soumis à une charge de compression. La comparaison entre les essais ex situ et in situ suggère que les fines sont générées :

- lors de la rupture des extrudés (rupture en flexion, rupture des arêtes vives et multifissuration réduisant certains morceaux d'extrudés à l'état de fines) ;
- sous l'effet des frottements au contact lors du mouvement des extrudés lors du remplissage d'un empilement ;
- sous l'effet des frottements et de l'écrasement au contact au sein même de l'empilement sous sollicitation.

Ces mécanismes de génération de fines pourraient être observés directement en réalisant un essai de compression œdométrique in situ dans un tomographe permettant d'atteindre de meilleures résolutions.

La quantité de fines créées peut donc dépendre, d'une part, de la résistance à rupture en flexion des extrudés, et d'autre part, de la cohésion des matériaux et de la sensibilité du comportement à la pression hydrostatique (qui contrôlent l'arrachement de matière). Dans le cas des matériaux de l'étude, les propriétés mécaniques à rupture du matériau bimodal, en traction comme en compression, sont plus faibles que celles du matériau monomodal. Cet écart de propriétés va dans le même sens que le taux de fines plus élevé observé au sein de l'empilement d'extrudés bimodaux.

Ces résultats illustrent donc la pertinence de la caractérisation en flexion et/ou en indentation des supports de catalyseurs seuls pour prévoir leur comportement au sein d'un empilement en compression. En revanche, ces conditions d'essais sont différentes des conditions de service d'un empilement d'extrudés au sein d'un réacteur industriel. En effet, lors des essais, aucun fluide ne traverse les supports de catalyseurs, qui ne sont donc soumis à aucun cycle de pression. En conditions de service, les mouvements des supports peuvent être grandement accrus et des effets de frottement bien plus importants sont à prévoir. La question du degré d'importance de la tenue mécanique en traction ou en compression des matériaux, par rapport à leur résistance à la génération de fines sous ces conditions reste posée.

Cette étude constitue une première étape dans l'étude du comportement d'un empilement d'extrudés en compression œdométrique et de nombreuses perspectives peuvent y être apportées. Dans un premier temps, la distribution des forces de contact pourrait être déterminée par une analyse numérique par éléments discrets de ce type d'essai. À partir des résultats de cette simulation, un calcul analytique de résistance des matériaux pourrait être réalisé sur un support cylindrique soumis à un ensemble de forces de contact pour estimer le champ de contraintes dans l'extrudé. Ce dernier pourrait également être obtenu par simulation numérique par éléments finis d'un support cylindrique, associé à la loi de comportement du matériau identifiée au chapitre précédent, et soumis à ces forces de contact. L'analyse du champ de contraintes dans l'extrudé pourrait alors permettre de déterminer les mécanismes d'endommagement prépondérant sous le type de sollicitations engendrées dans un empilement d'extrudés.

## Références

**ASTM D7084-04 (2004)** Standard test method for determination of bulk crush strength of catalysts and catalyst carriers, West Conshohocken, PA: ASTM International.

---

## Conclusion générale et perspectives

---

La présente étude s'est attachée à décrire de manière précise et exhaustive le comportement mécanique de deux types de supports de catalyseurs développés à IFPEN et utilisés industriellement en hydrotraitement des résidus dans deux applications différentes. Ces supports extrudés sont constitués d'alumine de transition  $\gamma$  avec un taux de porosité de près de 70%. Le premier type de matériau présente une porosité monomodale avec une taille caractéristique de mésopores de l'ordre de 10 nm. Le second type de matériau est composé d'une porosité bimodale avec des mésopores de l'ordre de 10 nm et des macropores pouvant mesurer jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ .

Dans un premier temps, nous avons donc établi une méthodologie de caractérisation mécanique, adaptée à la géométrie particulière des supports, pour étudier leur comportement sous une large gamme de sollicitations et identifier les différents mécanismes de ruine possibles. Cette méthodologie s'inspire de la revue bibliographique proposée sur des matériaux appartenant à la classe des céramiques hétérogènes, dont les céramiques poreuses. Ce type de matériau présente généralement un comportement fragile en traction et un comportement en compression sensible au niveau de pression hydrostatique. Une transition fragile / quasi-plastique du comportement est alors observée avec l'augmentation du taux de triaxialité. Les matériaux des supports de catalyseurs entrent dans cette gamme de céramiques poreuses ; un comportement similaire est donc attendu.

Le comportement en traction des supports a été étudié à l'aide de l'essai de flexion trois points. Les deux types de supports présentent un comportement fragile avec amorçage de la rupture au niveau d'un défaut critique. Le calcul de la taille de défaut critique suggère que les grains les plus poreux de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre peuvent jouer ce rôle. Après amorçage, la propagation de la rupture est différente selon le type de matériau. La rupture se propage selon un mode intra-agglomérats dans le cas du matériau monomodal, révélateur à la fois d'une bonne cohésion entre les agglomérats et la matrice et d'une plus faible densité des agglomérats. À l'inverse, le matériau bimodal présente un mode de propagation inter-agglomérats de la rupture, témoignant des interfaces faibles entre agglomérats.

Les résultats obtenus en flexion trois points ont été utilisés pour permettre une meilleure interprétation des résultats de l'essai d'écrasement grain à grain (EGG), communément utilisé en industrie pour mesurer la résistance mécanique des supports de catalyseurs. Contrairement à l'essai de flexion, qui permet de mesurer les propriétés intrinsèques de la microstructure des supports, l'essai EGG donne une mesure des propriétés apparentes des supports en tant que structures de géométrie irrégulière et contenant des macro-défauts. En particulier, la présence de macro-fissures, principalement dans les extrudés bimodaux, provoque une réduction drastique de leur charge limite de compression admissible. Ces macro-fissures jouent alors le rôle de défaut critique.

En compression, le comportement des supports a d'abord été étudié sans confinement à l'aide de l'essai de compression simple. La rupture finale des deux types d'extrudés est fragile, ce qui est peu courant pour des céramiques poreuses contenant un tel taux de porosité. Dans le cas des extrudés monomodaux, les mésopores sont petits par rapport à la taille caractéristique de la microstructure et la matrice apparaît comme une phase homogène contenant quelques gros défauts. Dans le cas des extrudés bimodaux, la présence de la macroporosité laisse apparaître une microstructure plus hétérogène, probablement à l'origine de leur comportement plus

endommageable. Celui-ci se traduit par l'existence d'un phénomène de micro-fissuration avant rupture finale des extrudés bimodaux.

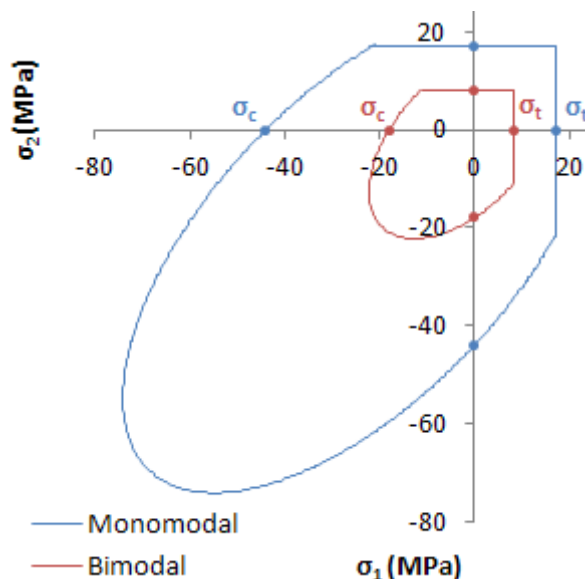
Les supports ont ensuite été testés en compression hydrostatique. Le caractère quasi-fragile du comportement des extrudés sous sollicitation triaxiale a été mis en évidence, en particulier dans le cas des extrudés bimodaux. Aux niveaux de pression étudiés, l'endommagement se traduit principalement par une densification de la macroporosité. La densification de la mésoporosité reste faible et il est difficile de la quantifier avec les techniques utilisées.

Enfin, une gamme beaucoup plus large de taux de triaxialité a été balayée avec l'essai d'indentation sphérique. Cet essai permet de s'affranchir de la géométrie irrégulière des supports et des macro-défauts, et ainsi de caractériser le comportement à l'échelle d'un volume plus représentatif de la microstructure. L'endommagement quasi-plastique se traduit par une empreinte résiduelle formée en surface de l'échantillon et, dans le cas du matériau bimodal, par la présence d'une zone densifiée sous l'indent suite à l'écrasement de la macroporosité. Une transition fragile / quasi-plastique du comportement des deux types de matériau est donc observée avec l'augmentation du taux de triaxialité du chargement appliqué. Par ailleurs, l'essai d'indentation a mis en relief la présence d'effets visqueux, plus marqués dans le matériau monomodal, favorisés par la présence d'eau adsorbée.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes attachés à identifier un critère de rupture dans le but de représenter sur une même surface de charge tous les phénomènes physiques observés lors de la caractérisation expérimentale précédente. Celle-ci a mis en évidence une forte dissymétrie du comportement des matériaux en traction et en compression. Pour les céramiques hétérogènes, cette dissymétrie est souvent représentée à l'aide de critères de rupture faisant intervenir la pression hydrostatique, tels que les critères de Mohr-Coulomb ou de Drücker-Prager. Pour les matériaux granulaires en particulier, les paramètres permettant de définir la surface de charge sont usuellement identifiés à l'aide d'essais triaxiaux. Ce type d'essai n'étant pas aisément réalisable sur les supports extrudés de l'étude, notre choix s'est tourné vers une méthode inverse couplant l'essai d'indentation à une analyse numérique.

En l'absence d'une densification marquée de la mésoporosité, et pour faciliter la convergence des résultats numériques, le critère de rupture choisi pour le matériau monomodal est le critère de Drücker-Prager. La surface de charge est définie à l'aide de deux paramètres principaux : la cohésion du matériau et la sensibilité de sa résistance en cisaillement au niveau de pression hydrostatique. Pour le matériau bimodal, le critère choisi intègre une fermeture de la surface de charge pour les fortes pressions. Dans ce cas, le phénomène de densification de la macroporosité est représenté par un paramètre supplémentaire, le seuil de densification. L'identification des paramètres montre que le phénomène de densification est prépondérant parmi les modes d'endommagement du matériau bimodal, et que la sensibilité à la pression hydrostatique a peu d'influence. Ces critères ne permettent cependant pas de représenter l'amorçage de rupture fragile en traction au niveau d'un défaut critique. Afin de représenter l'ensemble des mécanismes de ruine sur un graphique unique, il est possible de combiner les surfaces de charge respectives d'un critère faisant intervenir la pression hydrostatique pour les contraintes de compression (celui identifié à partir des essais d'indentation), et d'un critère de Rankine (établi à partir des données de flexion trois points) permettant de décrire la rupture fragile en traction. La Figure 7.1 illustre un exemple de représentation d'une telle surface de charge, dans le plan  $\sigma_3 = 0$ . Pour le matériau monomodal et le

matériau bimodal, la surface de charge coupe les axes au niveau de la contrainte d'amorçage en compression uniaxiale (44 MPa et 18 MPa respectivement) et de la contrainte à rupture en traction (17 MPa et 8 MPa respectivement). Cette illustration en 2D ne permet pas de représenter la fermeture de la surface de charge du matériau bimodal pour les fortes pressions.



**Figure 7.1 : Représentation dans le plan  $\sigma_3 = 0$  d'une combinaison des surfaces de charge respectives d'un critère faisant intervenir la pression hydrostatique (Drucker-Prager pour le matériau monomodal et cap-model pour le matériau bimodal, identifiés en indentation sphérique) pour les contraintes de compression, et d'un critère de Rankine (établi à partir des données de flexion trois points) permettant de décrire la rupture fragile en traction.**

Enfin, il est important de rappeler ici que la réduction du taux de fines est la problématique industrielle principale. En effet, l'accumulation de fines dans le réacteur peut gêner le bon fonctionnement de l'unité industrielle. Dans ce cas, le remplacement des supports de catalyseurs est nécessaire, avant même leur perte d'activité catalytique, ce qui implique un arrêt de production. La connaissance des mécanismes à l'origine de la génération de ces fines est donc cruciale pour évaluer les niveaux auxquels la microstructure des supports peut être optimisée.

La réalisation d'un essai de compression œdométrique d'un empilement d'extrudés in situ en tomographie à rayons X nous a permis d'apporter un premier élément de réponse. Les résultats suggèrent que les fines sont générées en partie lors de la rupture des extrudés. Il peut s'agir de ruptures en flexion, de ruptures des arêtes vives, et d'un phénomène de multi-fissuration qui réduit en partie certains extrudés à l'état de fines. Ces dernières peuvent également être générées, lors du remplissage d'un empilement et au sein même de l'empilement, sous l'effet des frottements et de l'écrasement au contact entre extrudés. Le taux de fines créées dans un empilement dépend donc à la fois de la tenue mécanique en traction (à travers la résistance à rupture en flexion), et de la tenue mécanique en compression (à travers la cohésion et la sensibilité de la résistance des matériaux au niveau de pression hydrostatique). Le degré d'importance de ces différents types de sollicitations n'est pas connu car les conditions d'essai sont moins sévères que les conditions de service d'un empilement d'extrudés au sein d'un réacteur.

En premières perspectives de ce travail, une analyse numérique plus poussée de l'essai de compression œdométrique d'un empilement d'extrudés peut être réalisée afin de déterminer les mécanismes d'endommagement prépondérants dans un tel empilement, et d'en déduire les paramètres microstructuraux à optimiser en priorité. Dans un premier temps, la distribution des forces de contact dans l'empilement peut être obtenue à l'aide d'une analyse par éléments discrets de l'essai. Dans un deuxième temps, les forces de contact obtenues pourraient ensuite être utilisées dans une analyse par éléments finis d'un support cylindrique pour estimer le champ de contraintes dans l'extrudé.

En ce qui concerne l'augmentation de la tenue mécanique en traction et en compression des deux types de supports de catalyseurs, nous pouvons proposer plusieurs pistes d'optimisation de leurs microstructures, en vue de réduire le taux de fines générées. De façon générale, la tenue mécanique en traction peut être améliorée par une augmentation de la résistance, soit à l'amorçage de la rupture au niveau d'un défaut critique, soit à la propagation de la rupture. Dans le cas du matériau monomodale, les grains les plus poreux présents dans la poudre de boehmite d'origine semblent jouer le rôle de défauts critiques. Il convient donc de tendre à réduire leur nombre et leur taille. Dans le cas du matériau bimodal, une meilleure résistance pourrait être obtenue, d'une part en éliminant les macro-fissures, et d'autre part, en renforçant les interfaces entre agglomérats pour passer d'une propagation inter-agglomérats à une propagation intra-agglomérats de la rupture.

La cohésion des matériaux granulaires en compression dépend des propriétés d'interfaces, mais également de la morphologie de la porosité. L'étude de l'influence de ces paramètres sur la résistance globale des matériaux constituant les supports peut être réalisée sur le plan expérimental :

- Le renforcement des interfaces peut se faire par l'ajout d'un liant plus résistant entre les agglomérats. Cassiano Gaspar (2013) a par exemple obtenu une meilleure résistance de supports en alumine à porosité bimodale en ajoutant à la matrice en alumine un liant plus résistant. L'ajout de ce liant, combiné à une optimisation de l'empilement granulaire, induit une transition d'un mode de rupture inter-granulaire à un mode de rupture intra-granulaire.
- La fabrication de supports de catalyseurs à morphologie poreuse contrôlée peut permettre d'étudier l'influence de cette morphologie sur les propriétés mécaniques. Morin (2014) a par exemple proposé une voie originale de préparation d'alumine permettant de contrôler la morphologie de la mésoporosité, attribuée à l'organisation des agrégats de cristallites. Différents types de microstructures peuvent alors être caractérisés mécaniquement.

Afin de guider la formulation de nouvelles morphologies texturales, l'étude de l'influence des propriétés d'interfaces et de la morphologie de la microstructure des supports sur leur tenue mécanique peut également être réalisée via l'utilisation de différents types de modèles analytiques et numériques :

- Les modèles micromécaniques qui peuvent permettre d'estimer l'évolution des propriétés mécaniques d'un matériau en fonction de la porosité pour différentes formes de réseaux issues d'empilement de polycristaux (Sanahuja, 2008). Ce type d'approche par champs moyens doit permettre de traiter de larges gammes de matériaux.
- Alternativement, la microstructure des supports peut être modélisée par éléments discrets afin d'étudier les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux, telles que la ténacité et le module d'Young (Jauffrès et al., 2012). La difficulté dans notre cas consiste à représenter la complexité géométrique du réseau poreux.
- De façon plus directe, la microstructure des supports peut être modélisée à l'aide de modèles morphologiques simples 2D ou 3D associés à une analyse par éléments finis (Meille et Garboczi, 2001). L'analyse numérique du comportement mécanique peut également être réalisée via la construction d'un maillage d'éléments finis directement à partir d'images 2D ou 3D obtenues en MEB ou en tomographie à rayons X (Petit et al., 2013). Ces modèles, bien que numériquement très coûteux, semblent adaptés à la complexité géométrique du réseau poreux.



## Références

**Cassiano Gaspar S. (2013)** 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, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, IFP Energies nouvelles.

**Jauffrès D., Martin C.L., Lichtner A., Bordia R.K. (2012)** Simulation of the toughness of partially sintered ceramics with realistic microstructures, *Acta Materialia* 60, 12, 4685-4694.

**Meille S., Garboczi E.J. (2001)** Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 9, 5, 371-390.

**Morin C. (2014)** Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction des précurseurs dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants, UMR PHENIX, IFP Energies nouvelles, à paraître.

**Petit C., Meille S., Maire E. (2013)** Cellular solids studied by x-ray tomography and finite element modeling – a review, *Journal of Materials Research* 28, 17, 2191-2201.

**Sanahuja J. (2008)** Impact de la morphologie structurale sur les performances mécaniques des matériaux de construction : application au plâtre et à la pâte de ciment, PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France.

---

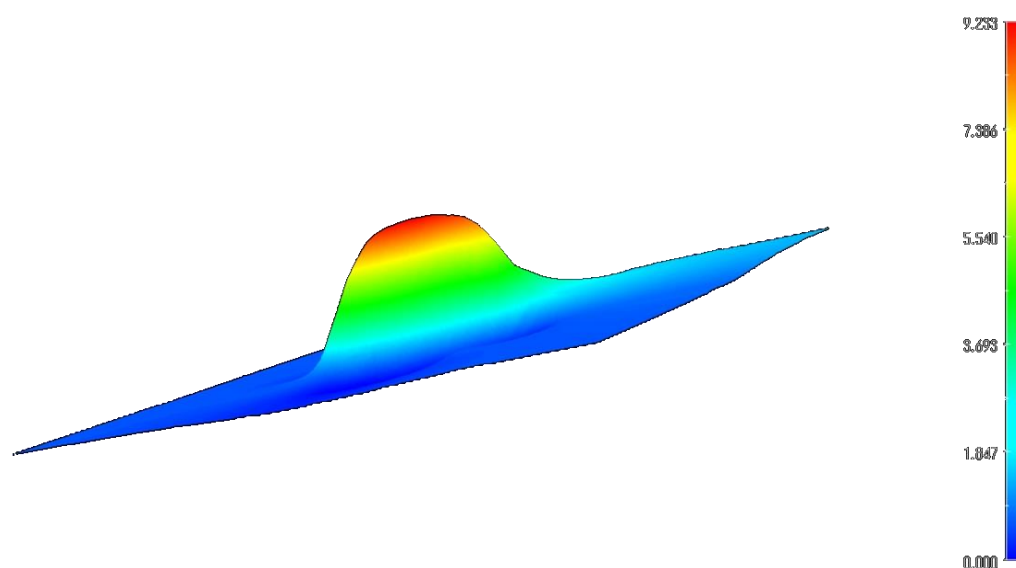
## ANNEXES

---



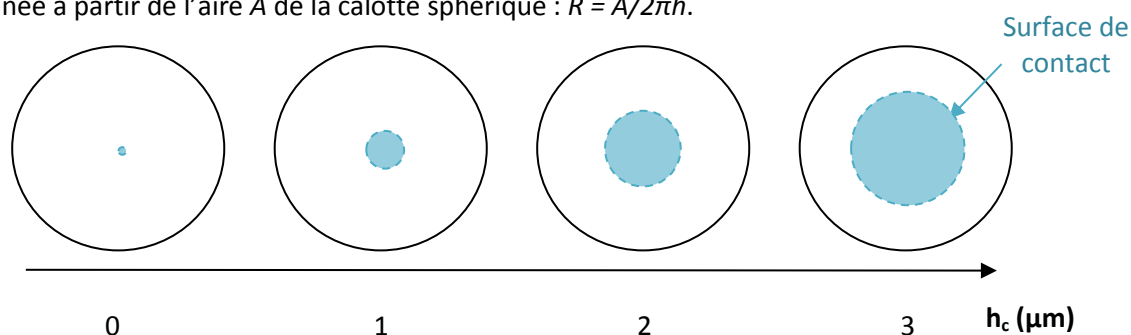
# ANNEXE I : Mesure de l'évolution du rayon moyen des pointes sphériques

Chaque pointe sphérique est posée sur une surface horizontale plane, axe d'indentation orienté verticalement, et observée au microscope numérique KH-7700 (HIROX, Europe). La Figure I.1 montre une reconstruction de la topographie tridimensionnelle obtenue pour la pointe D600. Sur cette figure, le relief est amplifié pour permettre de distinguer les points constituant la surface de la pointe. Il est à noter que la géométrie des pointes n'est pas parfaitement sphérique.



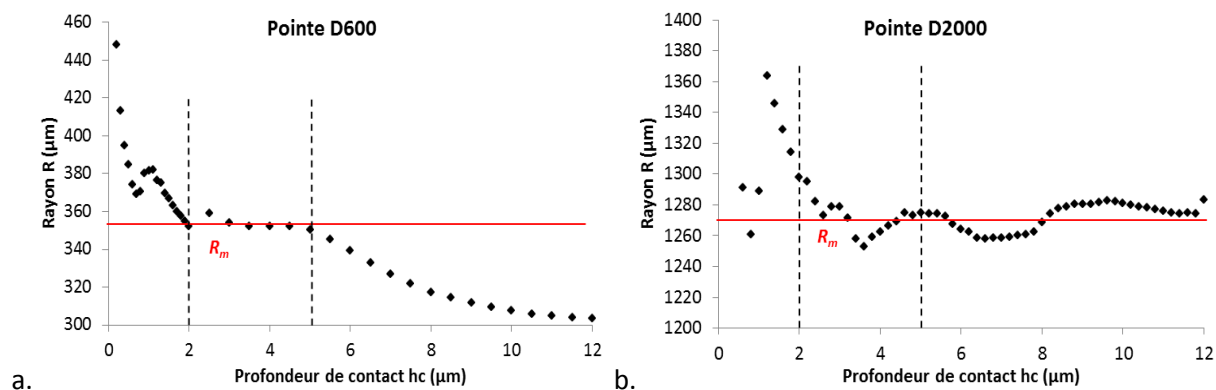
**Figure I.1 : Reconstruction de la topographie tridimensionnelle de la pointe D600 observée au microscope numérique HIROX. L'échelle de droite donne la hauteur des points en  $\mu\text{m}$  par rapport à la surface en bleu qui constitue l'origine.**

L'aire de la surface de contact est ensuite relevée en fonction de la distance verticale au point le plus profond (Figure I.2). En approximant la surface sphéroïdale de la pointe par une calotte sphérique, l'évolution du rayon équivalent  $R$  de la pointe en fonction de la profondeur  $h$  est déterminée à partir de l'aire  $A$  de la calotte sphérique :  $R = A/2\pi h$ .



**Figure I.2 : Représentation schématique avec vue de dessus de l'évolution de l'aire de la surface de contact avec la profondeur de contact.**

La Figure I.3 montre l'évolution du rayon équivalent des deux pointes. Le rayon est très grand pour des faibles profondeurs et devient à peu près constant à partir de 2  $\mu\text{m}$ . Pour la sphère D600, le rayon est constant entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ , puis diminue au-delà de 5  $\mu\text{m}$  de profondeur. La profondeur de pénétration maximale étudiée lors des essais est de 5  $\mu\text{m}$ . La valeur de rayon utilisée pour l'analyse des mesures est la valeur moyenne obtenue entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  de profondeur :  $R_{D600} = 354 \mu\text{m}$  et  $R_{D2000} = 1270 \mu\text{m}$ . Les valeurs de module d'Young seront calculées dans cette gamme uniquement.



**Figure I.3 : Evolution du rayon de contact des pointes sphériques D600 (a) et D2000 (b) en fonction de la profondeur de contact. La ligne rouge représente le rayon moyen retenu dans la gamme de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur de pénétration.**

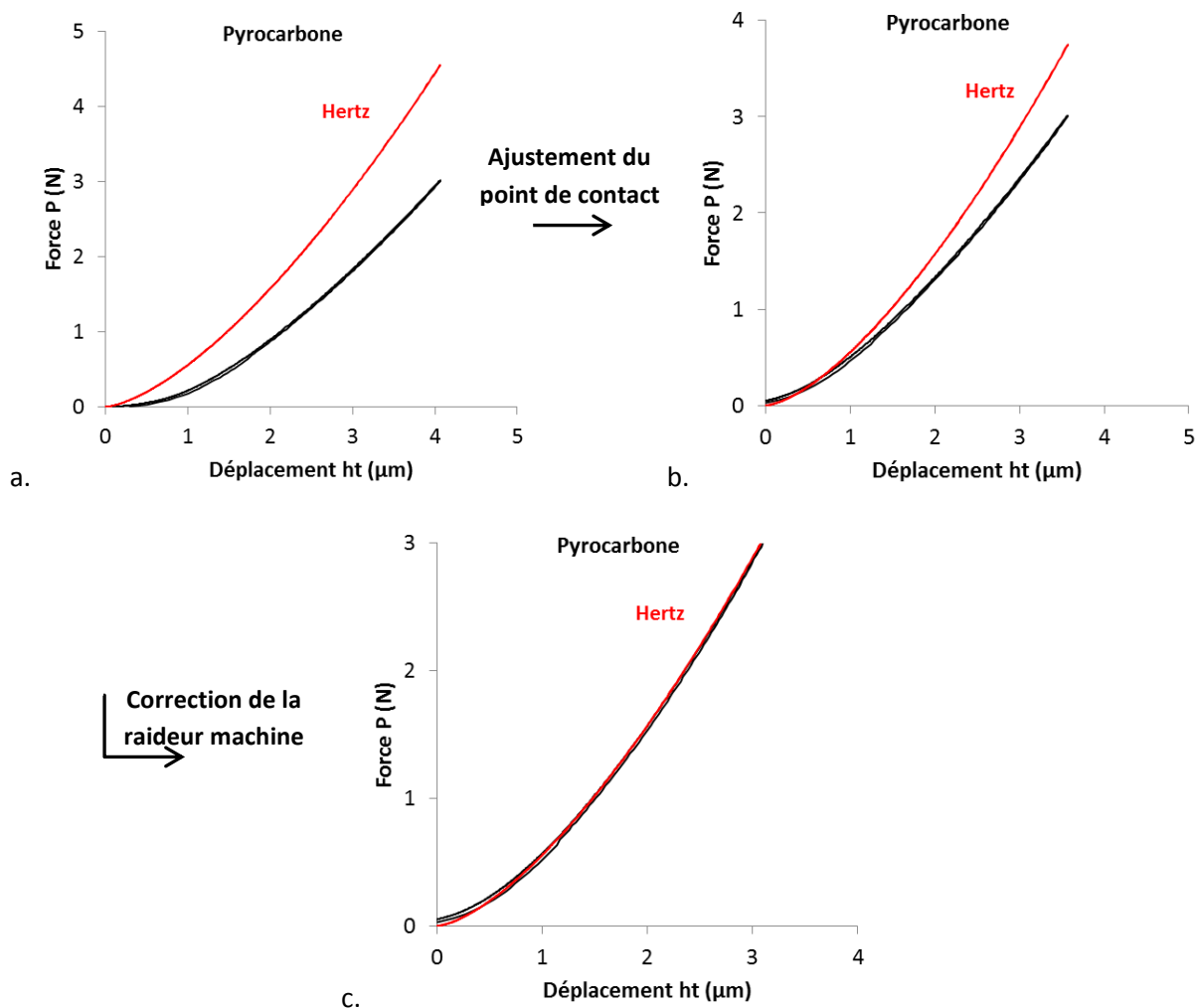
#### Mesure de la raideur machine lors de l'indentation sphérique

L'échantillon de pyrocarbone est indenté avec les deux pointes sphériques D600 et D2000 jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur maximale de pénétration. Connaissant le module d'Young du matériau, la courbe de Hertz est tracée à partir du déplacement expérimental et de l'Eq. 2.8 :

$$P = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R} h_e^{3/2} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Le point de contact doit d'abord être ajusté de manière à ce que le début de la courbe de Hertz soit confondu avec le début de la courbe expérimentale. Une correction de la raideur machine est ensuite appliquée au déplacement expérimental selon :  $h_e = h_t - h_m$  avec  $h_m = P/K_m$ .

La valeur de la raideur machine est à ajuster de manière à ce que la courbe expérimentale soit confondue avec la courbe de Hertz (Figure I.4). Pour les pointes sphériques D600 et D2000, on trouve respectivement une raideur machine de 2 800 N/mm et 905 N/mm.



**Figure I.4 : Comparaison de la courbe force-déplacement de Hertz et de la courbe expérimentale obtenue pour l'échantillon de pyrocarbure indenté avec la pointe D600. Ajustement du point de contact (a) et (b) et de la raideur machine (c).**



## ANNEXE II : Caractérisation du comportement à rupture de supports extrudés sous vide

Cette étude vise à illustrer l'influence des fissures axiales présentes au sein des supports extrudés à porosité bimodale (observées sur les Figure 3.1.c et d du chapitre 3) sur leur résistance mécanique en écrasement. Dans le cas des supports étudiés ici, ces fissures sont générées lors de l'étape de malaxage-extrusion du procédé de fabrication des supports. L'étape de malaxage peut introduire des bulles d'air dans la pâte de boehmite. Ces bulles sont étirées par l'écoulement lors de l'étape d'extrusion, si bien qu'elles sont assimilées à des fissures dans les analyses d'imagerie.

Pour minimiser l'introduction de ces bulles d'air dans la pâte de boehmite et fabriquer des supports sans fissures, l'étape d'extrusion est ici réalisée sous vide en partenariat entre IFPEN et CTI (France). Les conditions de malaxage, de séchage et de calcination sont proches de celles utilisées pour la fabrication des supports bimodaux de l'étude principale (paragraphe 2.1 du chapitre 2). Le Tableau II.1 compare les propriétés géométriques et texturales (déterminées par porosimétrie par intrusion de mercure) des échantillons bimodaux de l'étude principale (fabriqués par malaxage-extrusion classique) et des échantillons bimodaux fabriqués par extrusion sous vide. Le diamètre de filière utilisé lors de l'extrusion sous vide est de 2 mm, soit légèrement plus gros que celui de 1,6 mm utilisé lors de l'extrusion classique. Cette différence de filière explique le plus gros diamètre final des supports extrudés sous vide.

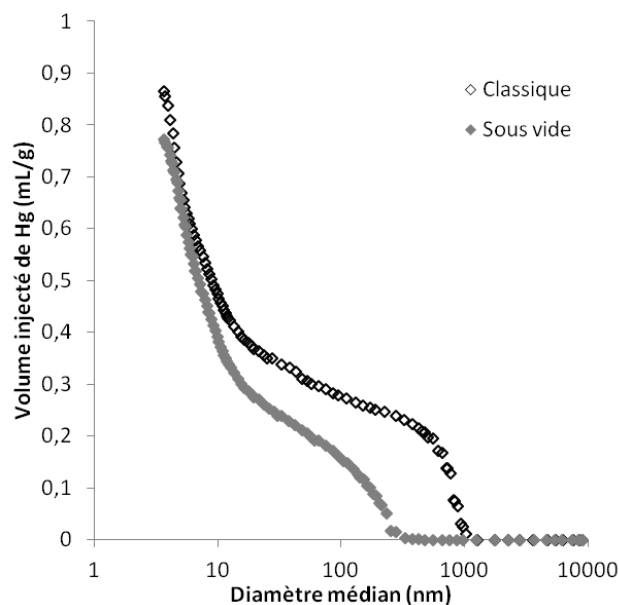
Propriétés	Unités	Extrusion classique	Extrusion sous vide
Diamètre de l'extrudé	mm	1,45 ± 0,05	1,87 ± 0,05
Volume poreux total	%	72,5 ± 0,5	69,5 ± 0,5
Volume de mésopores	mL/g	0,55 (46%)	0,57 (51%)
Volume de macropores	mL/g	0,32 (27%)	0,21 (19%)
Diamètre d'interconnexion médian des mésopores	nm	6,4	7,2
Diamètre d'interconnexion médian des macropores	nm	675	171

**Tableau II.1 : Propriétés géométriques et texturales des échantillons étudiés et fabriqués en partenariat entre IFPEN et CTI (France).**

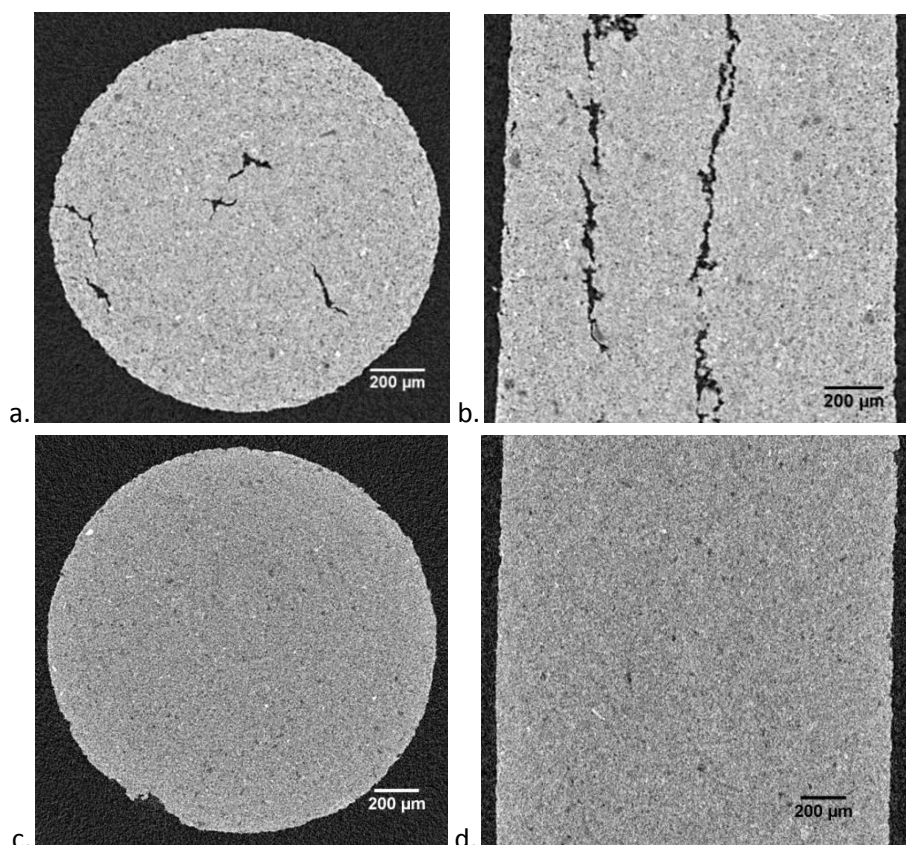
En comparaison avec les supports fabriqués par extrusion classique, les supports extrudés sous vide présentent un volume de mésopores équivalent, mais un volume de macropores plus faible, ce qui résulte en un volume poreux total légèrement plus faible. De plus, bien que la taille des mésopores des supports extrudés sous vide soit équivalente à celle des supports de l'étude, la taille des macropores a été réduite de 75% lors de l'étape de malaxage/extrusion sous vide. Cette réduction de taille est illustrée sur la Figure II.1.

La Figure II.2 compare la microstructure observée en micro-tomographie à rayons X d'un support extrudé sous vide à celle d'un support extrudé de manière classique. Le supports extrudés sous vide est exempt de macro-fissures axiales, et semble contenir un taux équivalent de grains plus aérés.



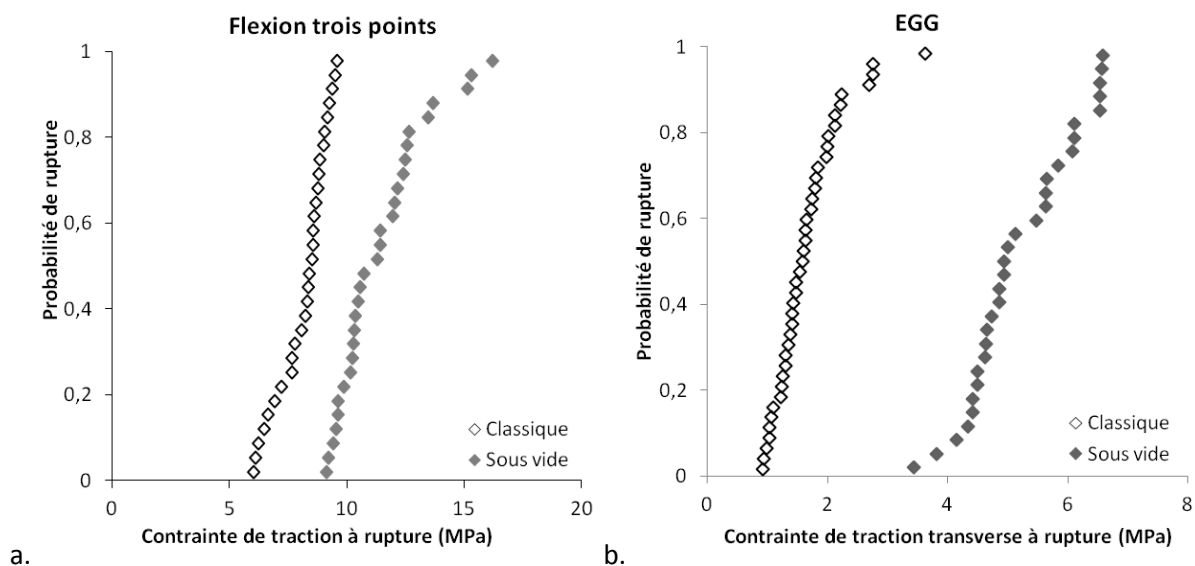


**Figure II.1 :** Evolution du volume de mercure injecté en fonction du diamètre d'interconnexion médian obtenue lors d'une mesure en porosimétrie par intrusion de mercure sur un lot de supports bimodaux fabriqués par extrusion classique et sur un lot de supports bimodaux extrudés sous vide.



**Figure II.2 :** Images représentatives des observations par tomographie à rayon X d'une coupe horizontale et d'une coupe verticale des échantillons suivants : supports bimodaux fabriqués par extrusion classique (a, b) ; supports bimodaux extrudés sous vide (c, d).

La Figure II.3 compare les distributions de contraintes à rupture obtenues en flexion trois points et en EGG sur les supports bimodaux fabriqués par extrusion classique et sur les supports extrudés sous vide. Les valeurs moyennes et la dispersion des résultats sont résumées dans le Tableau II.2. Le module d'Young mesuré en flexion y est également présenté.



**Figure II.3 : Comparaison des distributions des valeurs de contraintes à rupture obtenues en flexion trois points (a) et en EGG (b) sur des extrudés bimodaux fabriqués par extrusion classique et sur des supports extrudés sous vide.**

Fabrication	Flexion trois points				EGG	
	Contrainte de traction à rupture (MPa)		Module d'Young (GPa)		Contrainte de traction transverse à rupture (MPa)	
	Moyenne	Ecart-type/moyenne	Moyenne	Ecart-type/moyenne	Moyenne	Ecart-type/moyenne
Classique	8,1	12%	3,6	8%	1,7	34%
Sous vide	11,4	16%	5,8	14%	5,2	17%

**Tableau II.2 : Comparaison des valeurs moyennes des contraintes de traction à rupture et des modules d'Young obtenues en flexion trois points et en EGG sur des supports bimodaux extrudés selon le procédé classique et extrudés sous vide.**

Au chapitre 3, il a été vu que les macro-fissures axiales ont très peu d'influence sur les mesures réalisées en flexion trois points. Les résultats obtenus ici en flexion servent donc de référence pour étudier l'influence de la variation du taux de porosité et de la taille des macropores sur la résistance et le module d'Young des supports. Le Tableau II.2 montre que la contrainte de traction à rupture en flexion et le module d'Young des supports extrudés sous vide sont respectivement 1,4 et 1,6 fois plus élevés que pour les supports extrudés selon le procédé classique. La réduction de la taille des macropores et du volume poreux total induit donc une augmentation de 50% sur la résistance à rupture en traction.

La comparaison des résultats obtenus en EGG montre que la contrainte à rupture des supports extrudés sous vide est 3 fois plus élevée que pour les supports fabriqués par extrusion classique. Par comparaison au gain obtenu en flexion trois points, ce gain de 200% de la résistance à rupture apparente en EGG ne peut pas être expliqué par la seule variation de la porosité : c'est bien la suppression des macro-fissures qui a permis d'atteindre cette résistance.

De plus, la dispersion des résultats est 2 fois plus faible pour les supports extrudés sous vide. Au chapitre 3, il a été vu que les macro-fissures induisent également une dispersion plus élevée des résultats, de par leur variation d'orientation et de localisation dans les extrudés. La plus faible dispersion des résultats obtenus en EGG sur les supports extrudés sous vide provient donc de l'absence de macro-fissures dans les extrudés.

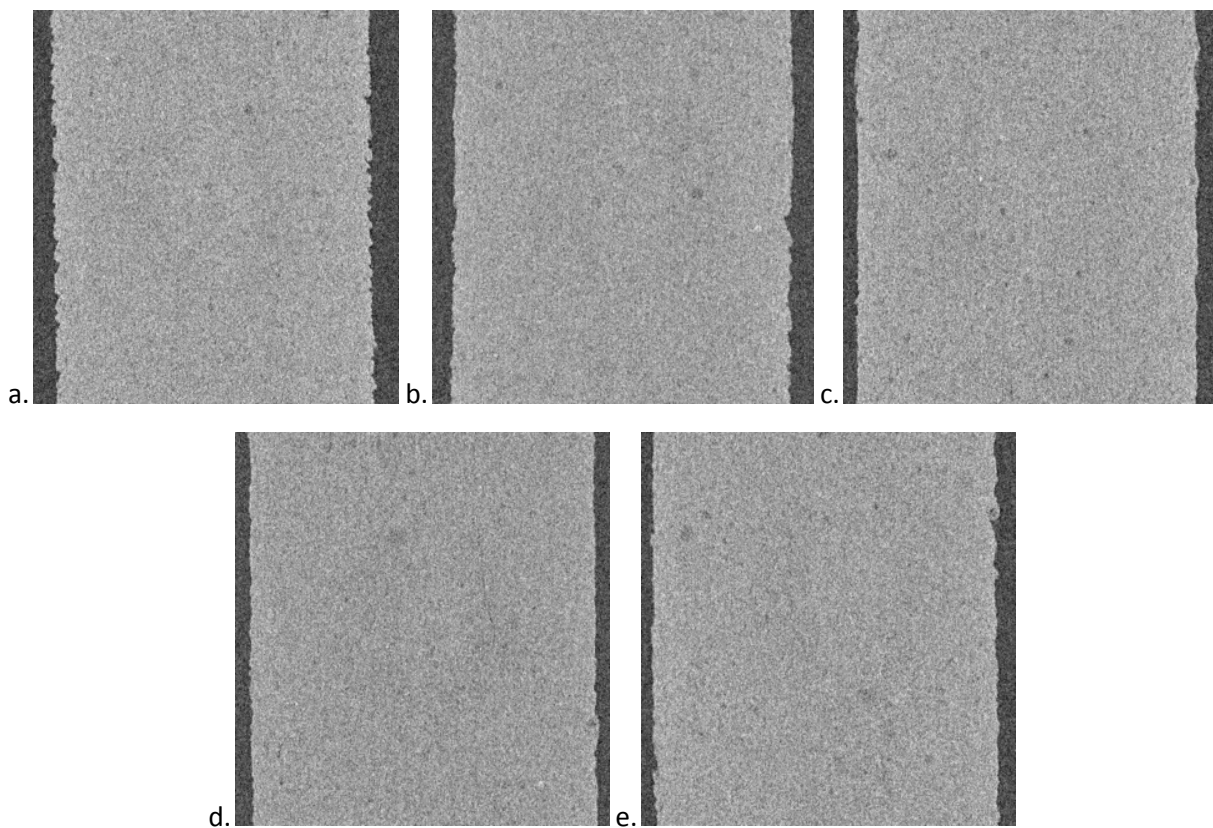
Le procédé de fabrication sous vide est donc une piste pour améliorer la résistance mécanique des supports à porosité bimodale. En revanche, la perte de macroporosité induite ici n'est pas admissible pour l'application catalytique, et une optimisation de la formulation est nécessaire pour retrouver un volume poreux acceptable. L'optimisation de la formulation sort du cadre de ce travail.

---

## ANNEXE III : Influence de la rugosité de surface des extrudés monomodaux sur la contrainte à rupture en flexion trois points

---

Cette étude vise à étudier l'influence de la rugosité de surface des extrudés monomodaux sur la contrainte de traction à rupture lorsqu'ils sont testés en flexion trois points. Dans cette optique, 5 lots d'extrudés ont été fabriqués avec différents teneurs en additif cellulosique permettant de faciliter l'extrusion. Théoriquement, une plus grande quantité d'additifs doit permettre d'obtenir une rugosité de surface plus faible. La Figure III.1 compare la rugosité de surface d'extrudés monomodaux appartenant aux 5 différents lots et observés en micro-tomographie à rayons X.

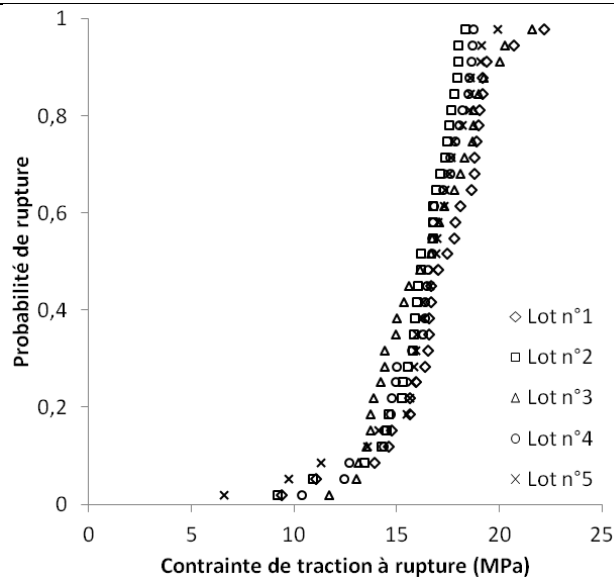


**Figure III.1 : Observations en micro-tomographie à rayons X de la rugosité de surface d'extrudés monomodaux provenant de différents lots de fabrication : lot n°1 (a), lot n°2 (b), lot n°3 (c), lot n°4 (d), lot n°5 (e).**

La rugosité de surface du lot n°1 est plus prononcée que celle des autres lots. La rugosité du lot n°2 semble légèrement plus prononcée que celle des lots n°3, 4 et 5. Il est difficile de différencier l'état de surface des lots n°3, 4 et 5.

La Figure III.2 compare les distributions de contraintes de traction à rupture obtenues en flexion trois points sur les extrudés monomodaux appartenant aux différents lots.

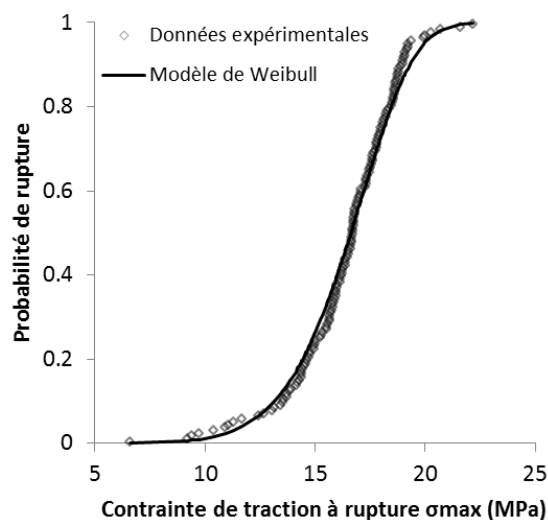
### ANNEXE III : Influence de la rugosité de surface des extrudés monomodaux sur la contrainte à rupture en flexion trois points



**Figure III.2 : Comparaison des distributions des contraintes de traction à rupture de 5 lots d'extrudés monomodaux présentant des rugosités de surfaces différentes.**

Les distributions de contraintes à rupture sont équivalentes quel que soit le lot d'extrudés monomodaux. En particulier, la distribution du lot n°1, contenant les extrudés avec la rugosité de surface la plus prononcée, est équivalente à celles des autres lots. Cette étude montre donc que la rugosité, représentative des défauts de surface, n'impacte pas la résistance des supports en flexion.

Nous pouvons alors ajuster une nouvelle distribution de Weibull des contraintes à rupture sur l'ensemble des données expérimentales obtenues sur ces 150 échantillons (selon la méthode décrite au paragraphe 2.2.2.1 du chapitre 2). L'ajustement d'un modèle statistique sur un grand nombre de données permet d'obtenir des paramètres plus fiables que lorsque le nombre d'échantillons testés est faible. Le Tableau III.1 présente les résultats de l'analyse statistique des données. La Figure III.3 montre la comparaison entre le modèle ajusté et les données expérimentales.



**Figure III.3 : Ajustement d'une distribution de Weibull aux données expérimentales de flexion trois points obtenues sur 150 extrudés monomodaux.**

ANNEXE III : Influence de la rugosité de surface des extrudés monomodaux sur la contrainte à rupture en flexion trois points

$\sigma_{max}$ (MPa)		$m$	$\sigma_0 \left( \frac{V_0}{V_{eff}} \right)^{1/m}$ (MPa)	$R^2$
Moyenne	Ecart-type/moyenne			
16,4	15%	8,0	17	0,98

**Tableau III.1 : Contrainte moyenne à rupture et paramètres de Weibull obtenus après l'analyse statistique des données des essais de flexion trois points réalisés sur 150 échantillons monomodaux.**

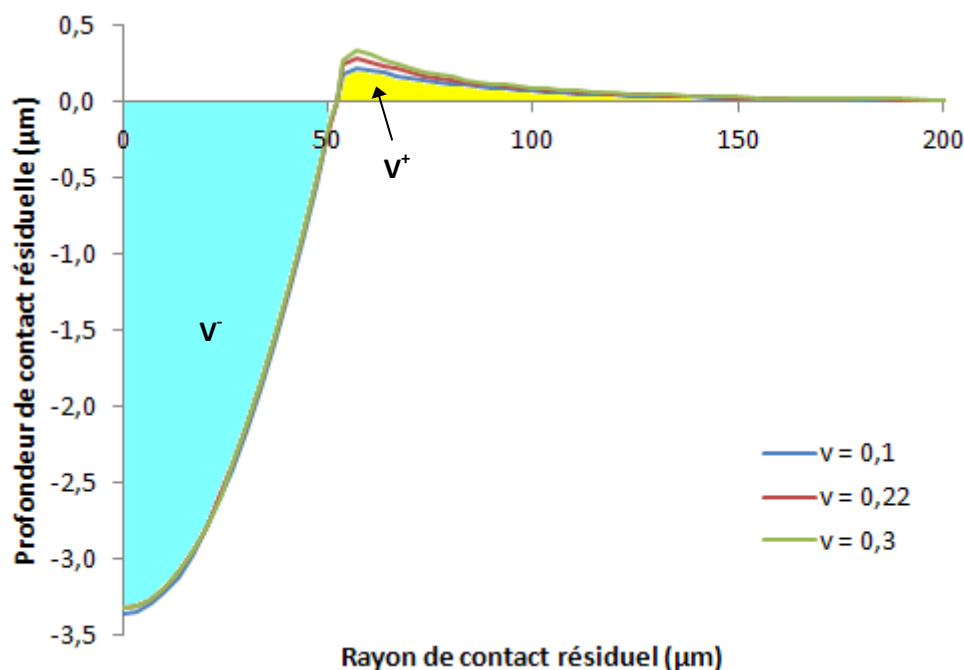
La comparaison avec les résultats présentés dans le Tableau 3.1 du chapitre 3, obtenus sur 30 échantillons seulement, montre que les paramètres des deux analyses statistiques sont très proches. La statistique de Weibull est donc adaptée pour caractériser une distribution de valeurs de contraintes à rupture en flexion trois points, obtenue à partir de 30 échantillons.



## ANNEXE IV : Etude numérique de l'essai d'indentation - Influence des contraintes résiduelles sur la variation volumique

Cette étude vise à étudier l'influence des contraintes résiduelles sur la variation volumique au sein d'un matériau parfaitement plastique lors d'un essai d'indentation sphérique. Un essai d'indentation sphérique avec la pointe D600 est simulé par Éléments Finis, comme décrit au paragraphe 2.3.2.1 du chapitre 2, sur trois matériaux différents. Le module d'Young des matériaux est de 6 GPa et le coefficient de Poisson varie entre 0,1 et 0,3. Le critère de plasticité associé au comportement des matériaux est un critère de Mises. La profondeur maximale de pénétration est de 5  $\mu\text{m}$ .

La Figure IV.1 compare les profils de l'empreinte résiduelle formée en surface après décharge en fonction du coefficient de Poisson des matériaux. Le Tableau IV.1 présente le rapport obtenu pour chaque matériau entre le volume indenté résiduel  $V^-$  (sous la surface initiale) et le volume  $V^+$  correspondant au phénomène de piling-up (au-dessus de la surface initiale). La Figure IV.1 montre que ce phénomène devient plus marqué avec l'augmentation du coefficient de Poisson.



**Figure IV.1 : Comparaison des profils de l'empreinte résiduelle en surface obtenue après indentation sphérique jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur maximale de trois matériaux élasto-plastiques purs avec différents coefficients de Poisson.**



Coefficient de Poisson	$V^+/V$
0,1	0,46
0,22	0,55
0,3	0,62

**Tableau IV.1 : Rapport obtenu pour chaque matériau entre le volume indenté résiduel  $V$  (sous la surface initiale) et le volume  $V^+$  correspondant au phénomène de piling-up (au-dessus de la surface initiale).**

Le Tableau IV.1 montre que, pour un matériau élasto-plastique, le volume indenté résiduel  $V$  est plus large que le volume  $V^+$ . La hauteur du pile-up est très inférieure à la profondeur de l'emprunte résiduelle. Ces résultats illustrent le rôle des contraintes résiduelles dans la formation d'une empreinte résiduelle après décharge. Le champ de contraintes élastiques résiduelles empêche le recouvrement total de l'énergie élastique stockée lors du chargement.



## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : STAUB

DATE de SOUTENANCE : 29 septembre 2014

Prénoms : Déborah, Jennifer

TITRE : ÉTUDE DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE À RUPTURE DES ALUMINES DE FORTE POROSITÉ : APPLICATION AUX SUPPORTS DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT DES RÉSIDUS

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014 ISAL 0089

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Mécanique des Matériaux

#### RESUME :

La présente étude porte sur le comportement mécanique de deux types de supports de catalyseurs utilisés industriellement en hydrotraitement des résidus. Ces supports extrudés, fabriqués par IFPEN, sont constitués d'alumine de transition  $\gamma$  avec un taux de porosité proche de 70%. La porosité du premier matériau est uniquement constituée de mésopores ( $< 50$  nm). La porosité du second matériau est constituée de mésopores et de macropores (jusqu'à  $20 \mu\text{m}$ ). Les niveaux de sollicitation en service étant très peu connus, cette étude s'attache à décrire de manière précise et exhaustive le comportement mécanique de ces supports sous une large gamme de sollicitations, et à identifier les différents mécanismes de ruine possibles. L'objectif final est de mieux comprendre les relations entre les paramètres microstructuraux et les propriétés mécaniques afin d'identifier des leviers d'amélioration de la tenue mécanique des supports. Dans un premier temps, une méthodologie adaptée de caractérisation mécanique est établie. Le comportement des supports est étudié d'une part en traction, à l'aide d'essais de flexion trois points et d'écrasement diamétral, et d'autre part, en compression sous différents taux de triaxialité, à l'aide d'essais de compression uniaxiale et hydrostatique et d'essais de micro-indentation sphérique. Les différents mécanismes responsables de la ruine des supports sont identifiés au moyen de techniques d'imagerie telles que la microscopie électronique à balayage et la micro-tomographie à rayons X. En traction, le comportement est fragile avec l'amorçage de la rupture sur un défaut critique. En compression, une transition fragile / quasi-plastique du comportement est observée avec l'augmentation du taux de confinement. Cette quasi-plasticité s'exprime en particulier à travers un phénomène de densification de la macroporosité. Dans un deuxième temps, un critère de rupture est identifié pour chaque type de matériau en vue de représenter sur une même surface de charge les différents types de comportement et phénomènes physiques observés. Cette identification est réalisée en couplant les essais d'indentation sphérique à une analyse numérique. Des critères faisant intervenir la pression hydrostatique permettent de rendre compte de la forte dissymétrie du comportement des matériaux en traction et en compression. Enfin, dans un souci de se rapprocher des sollicitations subies par les supports de catalyseurs dans un réacteur en service, le comportement d'un empilement de supports est étudié en compression œdométrique. L'analyse de cet essai par tomographie à rayons X permet de déterminer les différents mécanismes de ruine intervenant au sein d'un empilement, en particulier ceux responsables de la génération de fines. Les résultats illustrent la pertinence de la caractérisation en flexion et en indentation des supports de catalyseurs seuls pour prévoir leur comportement au sein d'un empilement en compression.

MOTS-CLES : supports de catalyseurs, alumine, porosité, comportement mécanique, flexion trois points, écrasement grain à grain, compression uniaxiale, compression hydrostatique, indentation sphérique, tomographie à rayons X, microscopie électronique à balayage, polissage ionique, transition fragile / quasi-plastique, densification, critère de rupture, analyse numérique par Eléments Finis, identification, comportement d'un empilement, essai Shell, compression œdométrique

Laboratoire de recherche :

Université de Lyon  
MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon  
7, Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Directeur de thèse : Jérôme CHEVALIER

Co-directeur de thèse : Sylvain MEILLE

Président de jury : Tanguy ROUXEL

Composition du jury : Guillaume KERMOUCHE (rapporteur), Arnaud TRICOTEAUX (rapporteur), Vincent MAGNET, Vincent LE CORRE, Loïc ROULEAU, Jérôme CHEVALIER, Sylvain MEILLE, Maxime MONTILLET (invité)