



HAL
open science

Détermination des contraintes résiduelles dans les matériaux céramiques pour SOFC : mesures multi-échelles et influence des cycles d'oxydo-réduction

Julie Villanova

► **To cite this version:**

Julie Villanova. Détermination des contraintes résiduelles dans les matériaux céramiques pour SOFC : mesures multi-échelles et influence des cycles d'oxydo-réduction. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010EMSE0587 . tel-00582358v2

HAL Id: tel-00582358

<https://theses.hal.science/tel-00582358v2>

Submitted on 8 Feb 2012

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.

NNT : 2010 EMSE 0587

THÈSE

présentée par

Julie VILLANOVA

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et génie des matériaux

DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LES MATERIAUX CERAMIQUES POUR SOFC : MESURES MULTI- ECHELLES ET INFLUENCE DES CYCLES D'OXYDO-REDUCTION

soutenue à Grenoble, le 08 Décembre 2010

Membres du jury

Président :	Yves BRECHET	Professeur, SIMAP, Grenoble INP, Grenoble
Rapporteurs :	Samuel FOREST Olivier CASTELNAU	Directeur de recherche CNRS, CdM, Mines ParisTech, Evry Directeur de recherche CNRS, PIMM, Arts et Métiers ParisTech, Paris
Examineurs :	Jérôme LAURENCIN Jean-Sébastien MICHA Olivier SICARDY	Ingénieur-chercheur, CEA/LITEN, Grenoble Chargé de recherche CNRS, CEA/INAC, Grenoble Ingénieur-chercheur, CEA/LITEN, Grenoble
Directeur de thèse :	Roland FORTUNIER	Professeur, SMS, Mines des Saint-Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet région. Je tiens donc tout d'abord à remercier le cluster énergies de la région Rhône-Alpes pour son soutien financier.

J'adresse ma sincère reconnaissance envers Messieurs Olivier Castelnau et Samuel Forest, respectivement, Directeur de Recherche au CNRS aux Arts et Métiers ParisTech et Directeur de recherche CNRS aux Mines ParisTech, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je suis également sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury, Monsieur Yves Bréchet, Professeur à Grenoble INP, Monsieur Jérôme Laurencin, Ingénieur-chercheur au CEA de Grenoble et Monsieur Jean-Sébastien Micha, Ingénieur de recherche CNRS au CEA Grenoble, d'avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Je voudrais ensuite remercier Messieurs Nicolas Bardi et Olivier Lemaire, directeurs successifs du LCPEM (Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyseurs, et de Modélisation) au CEA Grenoble/LITEN, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance envers mes encadrants de thèse. Tout d'abord, à mon directeur de thèse Roland Fortunier, ancien directeur du centre SMS à l'école des Mines de Saint-Etienne, qui a su, malgré l'éloignement, être très présent et faire preuve d'une grande perspicacité quand au déroulement de la thèse. Je n'oublierai pas sa disponibilité aussi bien pour me donner des cours de mécanique que pour régler certaines questions non scientifiques. Je le remercie aussi pour avoir cru en moi et pour m'avoir fait confiance, et je ne peux que louer son sens, fort appréciable, de la diplomatie dont j'ai tiré des nombreux enseignements. Ensuite, je tiens à remercier Monsieur Olivier Sicardy, ingénieur-chercheur au CEA Grenoble, pour m'avoir fait partager sa grande expérience des rayons X et sa rigueur scientifique et m'avoir appris à être critique vis-à-vis de mes résultats.

Je voudrais remercier toutes les personnes ayant travaillé directement ou indirectement avec moi tout au long de ma thèse. Cyril Cayron pour son expertise et sa gentillesse, Hélène Bulet pour ses encouragements, Thibaud Delahaye et Myriam Dalmaso pour leurs fabuleux échantillons tests, Patrice Gergaud pour son efficacité et sa sympathie, l'équipe des cellules

Remerciements

SOFC et plus particulièrement Florence Lefebvre-Joud, Gérard Delette et Stéphane Di Iorio pour les nombreuses discussions et recommandations à propos des cellules. Je tenais aussi à remercier Lionel, Hervé et Stéphan pour leur disponibilité et leur réactivité, ainsi que Denis Venet pour son amabilité, son aide pour les conseils techniques de préparation d'échantillons et nos petites discussions ski.

J'ai eu la chance d'effectuer de nombreuses expérimentations sur la ligne BM 32 de l'ESRF. Je remercie donc vivement tous les membres de l'équipe François Rieutord, Odile Robach, Olivier Ulrich et Xavier Biquard pour leurs conseils, leur disponibilité, leur enthousiasme et une mention spéciale à Jean-Sé pour m'avoir aidé, supporté et soutenu lors des longues journées et nuits de manip.

Je n'oublierai pas de remercier vivement Claire Maurice qui a également contribué à la réussite de cette thèse grâce à sa fabuleuse manip d'EBSF et à son expertise pour traiter les résultats. Je n'omettrai pas non plus sa sympathie lors de mes séjours à Saint-Etienne. Ces derniers n'auraient pas été si agréables sans le concours du personnel de l'école, merci notamment à Pierrette qui était mon GPS administratif, à Sergio pour sa bienveillance envers les utilisateurs du MEB ainsi qu'aux thésards et plus particulièrement à Alban et Adeline qui avaient toujours une anecdote à raconter et une petite demi-heure pour un demi !

J'ai eu la chance de côtoyer quotidiennement des personnes accueillantes et amicales. Tout d'abord merci à l'équipe du C1, Isabelle, Patrick, Laurent, José, Le Minh, Carole, Sébastien et Jorge pour m'avoir si souvent attendu lors de mes interminables repas qu'ils savaient rendre agréables. Je témoigne aussi ma sympathie à Jacqueline, Géraldine et Aline avec lesquelles mes problèmes administratifs se sont toujours transformés en discussions plaisantes de même qu'à toute l'équipe du LCPEM que je n'ai appris à connaître que tardivement mais qui m'a accueilli à bras ouverts avec une mention spéciale pour Jenny, Julien et Federico qui ont rendu mes derniers mois de rédaction plus vivants grâce à la bonne ambiance qui régnait dans le bureau. Enfin, un grand merci à Eric et Jeulin pour avoir participé à l'accroissement de mes connaissances sur le monde du rugby.

Je voulais enfin remercier trois personnes sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Un immense merci à Pierre ; ton grand enthousiasme, ta confiance, ton dynamisme et ta passion pour les sciences m'ont insufflé l'envie d'exiger le meilleur de moi-même et m'ont encouragé à poursuivre ma carrière dans le monde de la recherche. Un merci chaleureux à Claude, pour avoir veillé sur moi, m'avoir écouté et tempéré mes états d'âme tout au long de ces trois années. Je n'oublierai pas nos longues discussions sur les voyages, les livres et la BD, tu as toujours été de bons conseils, merci de m'avoir fait découvrir Pico Bogue... Alex, merci pour l'ensemble de ton œuvre ; tout d'abord d'avoir mis ton immense savoir faire au service de mon travail afin de fournir des photographies MEB magnifiques, mais aussi pour être tel que tu es : vivant, blagueur et énergisant. Je me souviendrai longtemps de notre tentative d'étude métallurgique in-situ de l'aluminium et de nos quelques soirées bien conviviales.

Mais ces remerciements ne seraient pas complets sans nommer manu et tatou mes deux jeunes chercheurs préférés qui n'ont eu de cesse de m'aider et de me donner des conseils avisés (ou pas). Je leur souhaite d'ailleurs tous mes vœux de succès pour leur future carrière scientifique. Merci à tous mes amis et spécialement à Adrien, Ana, Aurel, Djeiii, Fof, Gaelle, Gregyze, Hélène, Hélo, Homa, Jey, Joe, Jon, Lénaïc, Marine, Mélanie, Olive, Peter, Pierrot, Romano, Seb et Tiatia avec qui je partage depuis plus de 8 ans des week-ends de folie et des moments inoubliables, pourvu que ça dure ! Je remercie également toute ma famille qui m'a toujours soutenu même si mes choix et mon parcours ont été, des fois, difficile à suivre ; merci de m'avoir laissé faire ce que j'aimais ! Merci à Monique et Michel pour leur gentillesse et pour être venus m'encourager le jour de ma soutenance.

And last but not least, un tendre merci à Pierrick dont la patience a été mise à rude épreuve mais qui a toujours été présent à mes côtés pour me reconforter et être mon pilier.

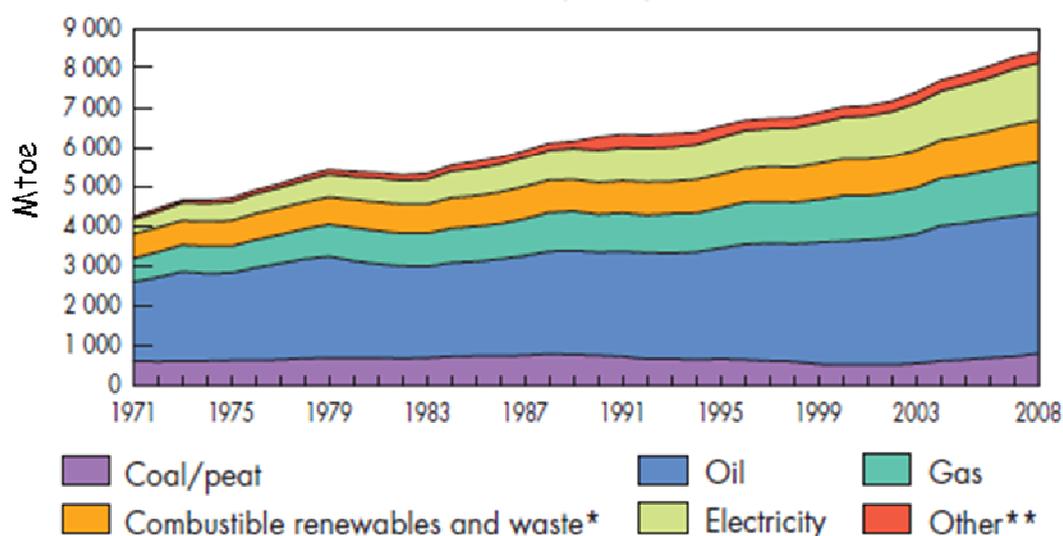
Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Dégradation des piles SOFC	7
1. Les SOFC	8
1.1 Architecture des cellules.....	9
1.2 Constitution d'une cellule à anode support.....	10
1.2.1 La cathode.....	12
1.2.2 La cathode fonctionnelle (CFL).....	12
1.2.3 L'électrolyte.....	13
1.2.4 L'anode fonctionnelle (AFL).....	14
1.2.5 L'anode support.....	14
2. Dégradation des cellules	15
2.1 Dégradation d'origine thermique.....	16
2.2 Dégradation due à l'oxydo-réduction.....	17
3. Microstructure et oxydo-réduction	18
3.1 La réduction.....	18
3.2 La ré-oxydation.....	20
4. Caractérisation de la dégradation	24
4.1 Caractérisations non-électrochimiques.....	25
4.2 Caractérisation dans l'électrolyte.....	26
5. Conclusion	28
Références bibliographiques	29
Chapitre II : Techniques de caractérisation	39
1. Mesures macroscopiques	39
1.1 Principe de la méthode.....	40
1.2 Méthode des $\sin^2\psi$	41
1.3 Calcul des contraintes.....	43
2. Mesures grain par grain	46
2.1 Principe de la microdiffraction X.....	47
2.2 Protocole expérimental.....	51
2.3 Analyse des données.....	53
2.4 Validation de la méthode.....	59
2.5 Conclusions.....	65
3. Mesures intragranulaires	65
3.1 Principe de la méthode.....	66
3.2 Protocole expérimental.....	69
4. Conclusion	72
Références bibliographiques	73

Chapitre III : Caractérisation de l'état initial	79
1. Analyses macroscopiques	82
1.1 Température ambiante.....	82
1.2 Cycles de température.....	85
1.3 Bilan.....	91
2. Mesures par microdiffraction	92
2.1 Résultats des mesures.....	92
2.2 Relation à l'orientation.....	95
2.3 Bilan.....	97
3. Mesures par EBSD (Electron BackScattered Diffraction)	98
3.1 Mesures sur coupes polies.....	98
3.2 Mesures pleine plaque.....	101
3.3 Bilan.....	105
4. Conclusion	105
Références bibliographiques	108
Chapitre IV : Cycles d'oxydo-réduction	111
1. Etat réduit	111
1.1 Mesures macroscopiques.....	112
1.2 Mesures en microdiffraction.....	120
1.3 Bilan.....	123
2. Ré-oxydation des couches anodiques	124
2.1 Ré-oxydation partielle.....	126
2.1.1 Etude macroscopique.....	126
2.1.2 Mesures en microdiffraction.....	131
2.2 Ré-oxydation complète.....	133
3. Conclusion	136
Références bibliographiques	139
Conclusion	143
Annexe 1 : Caractéristiques des cellules	149
Annexe 2 : Mesure de dilatation thermique dans un matériau de zircone yttrée à 8% molaire polycristallin	151
Annexe 3 : Calcul des constantes élastiques en fonction de la température	153
Annexe 4 : Détail de la totalité des tenseurs obtenus lors des mesures de contraintes par microdiffraction à l'état initial	155
Annexe 5 : Construction d'une figure de pôle	159
Annexe 6 : Calcul de la déformation de ré-oxydation	161

Introduction

Les fondements de notre société actuelle se basent sur les révolutions industrielles. Chacune de ces révolutions est étroitement liée aux énergies. L'utilisation du charbon signe le début de l'ère industrielle et le développement des machines outils, des manufactures et de la sidérurgie. Moins d'un siècle plus tard, le pétrole et l'électricité lui succèdent, conduisant au développement de l'industrie chimique, des transports et de la communication. La croissance économique résultante engendre un essor de la demande énergétique. Comme l'indique la Figure I.1, la production d'énergie a doublé en moins de 40 ans. Or les principales filières énergétiques actuelles sont basées sur l'exploitation de ressources fossiles à capacité limitée. La nécessité de développer de nouvelles filières énergétiques est donc apparue avec la raréfaction des ressources d'hydrocarbures et s'accompagne d'un constat écologique. Notre consommation d'énergie augmente la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, notamment par le rejet de CO₂, induisant un réchauffement global de la planète.



*Data prior to 1994 for combustible renewables and waste final consumption have been estimated.
 **Other includes geothermal, solar, wind, heat, etc.

Figure I.1: Illustration de l'augmentation de la consommation mondiale d'énergie sur les 40 dernières années en million de tonne équivalent pétrole (Mtoe) [1]

[1] Tiré de "Key World Energy Statistics 2010 " édité par l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) est disponible sur le site internet :

http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf

Les filières énergétiques envisagées pour l'avenir sont donc renouvelables et dites vertes c'est-à-dire possédant un bilan carbone minimal. On peut notamment citer l'éolien, le photovoltaïque, la biomasse et l'hydraulique. Ces énergies sont utilisées principalement pour la production d'électricité. Le principal problème de la plupart de ces énergies est leur caractère intermittent qui impose une étape de stockage de l'énergie électrique produite. Ce stockage pose actuellement des problèmes. La filière hydrogène a donc été imaginée comme vecteur d'énergie. La technologie associée à cette filière est la pile à combustible. En effet, elle permet de produire de l'électricité à partir d'hydrogène sans rejet de CO₂.

Différents types de piles à combustible sont actuellement développés en fonction de leur utilisation. Dans le travail de thèse présenté ci-après, nous allons nous intéresser aux Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) qui sont des piles à combustibles travaillant à haute température. Ces piles présentent l'avantage de fonctionner avec des carburants variés (éthanol, biogaz issus de la fermentation..) et non exclusivement avec du dihydrogène pur. De plus, elles peuvent, lorsqu'elles sont utilisées en mode d'électrolyseurs haute température (EHT), effectuer l'électrolyse de l'eau pour former du dihydrogène pur. Cette technique est très intéressante pour la filière hydrogène car elle permet une alternative à la production actuelle du dihydrogène qui est principalement issue de l'extraction chimique d'hydrocarbures fossiles et hautement énergivore.

Ces cellules sont constituées de matériaux céramiques et métalliques. Différentes géométries architecturales sont envisagées. Dans notre cas, nous nous intéressons aux cellules planes à anode support qui présentent le meilleur rendement. Néanmoins, elles sont très sensibles aux dégradations notamment mécaniques découlant principalement des cycles d'oxydo-réduction subis par les cellules.

Le travail présenté dans ce mémoire vise à étudier la dégradation mécanique de l'électrolyte d'une SOFC à anode-support, en fonction des sollicitations du système. La méthode utilisée est la mesure de contraintes résiduelles. L'originalité de l'étude consiste à proposer des mesures de contraintes multi-échelles et in-situ. L'étude des contraintes réunit des mesures globales et locales à l'échelle du grain qui visent à étudier l'hétérogénéité des contraintes entre les grains et intra-granulaire. Des hétérogénéités sont en effet attendues car la zircone yttrée qui compose l'électrolyte est fortement anisotrope d'un point de vue élastique.

Dans un premier temps, nous définissons les SOFC à anode-support, leurs caractéristiques et leurs dégradations. Nous nous sommes penchés sur les origines des dégradations mécaniques et leur impact sur la couche d'électrolyte.

Dans la deuxième partie, nous détaillons les techniques utilisées pour les mesures de contraintes résiduelles. Pour les mesures de déformations par rayons X utilisant la méthode des $\sin^2\psi$, nous discutons le choix des constantes élastiques pour le calcul des contraintes. L'étude étant multi-échelles, la microdiffraction de rayons X permettant des mesures grain par grain est décrite. Les améliorations apportées au protocole expérimental et à l'analyse des données sont énumérées. La validation de la méthode et l'incertitude de mesure sont discutées. Enfin, l'utilisation de la technique EBSD (Electron BackScattered Diffraction) pour la mesure de déformations intragranulaire est exposée.

Ensuite, la cellule est caractérisée à l'état initial. Nous nous intéressons notamment à la détermination multi-échelles des déformations et des contraintes de l'électrolyte à l'état initial et à leurs causes. Nous confrontons les résultats obtenus aux différentes échelles. Une étude de mesures globales in-situ est présentée lors de cyclages en température de la cellule.

Après avoir évalué l'état initial de la cellule et estimé les déformations et contraintes aux différentes échelles, le chapitre IV est consacré à l'évolution de ces contraintes globales et locales après diverses étapes d'un cycle d'oxydo-réduction. Un mécanisme de dégradation est proposé en fonction des résultats obtenus. De la même manière qu'au chapitre III, les déformations de chaque cellule sont étudiées en in-situ lors de cycles en température.

Chapitre I :

Dégradation des piles SOFC

Dans un premier temps, le fonctionnement et l'architecture des différentes piles à combustible de type SOFC sont expliqués. Une description approfondie des différentes couches constitutives des cellules planes à anode-support est présentée. Les différentes dégradations subies par ce type de piles sont recensées. Dans un deuxième temps, les dégradations d'origine mécanique sont détaillées : origines, conséquences. Deux types de dégradation sont particulièrement mises en lumière ; la dégradation thermique et la dégradation due à l'oxydo-réduction des couches anodiques de la cellule. Un état de l'art est fait sur la compréhension des variations microstructurales liées aux phénomènes d'oxydo-réduction. Puis les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de la dégradation des cellules sont exposées. Enfin, l'approche utilisée dans cette étude pour la caractérisation de la dégradation des cellules et plus précisément de l'électrolyte, est révélée.

1. Les SOFC	8
1.1 Architecture des cellules	9
1.2 Constitution d'une cellule à anode support	10
1.2.1 La cathode	12
1.2.2 La cathode fonctionnelle (CFL)	12
1.2.3 L'électrolyte	13
1.2.4 L'anode fonctionnelle (AFL)	14
1.2.5 L'anode support	14
2. Dégradation des cellules	15
2.1 Dégradation d'origine thermique	16
2.2 Dégradation due à l'oxydo-réduction	17
3. Microstructure et oxydo-réduction	18
3.1 La réduction	18
3.2 La ré-oxydation	20
4. Caractérisation de la dégradation	24
4.1 Caractérisations non-électrochimiques	25
4.2 Caractérisation dans l'électrolyte	26
5. Conclusion	28
Références bibliographiques	29

Chapitre I : Dégradation des piles SOFC

C'est vers le milieu du XIX^e siècle que Sir William Grove (Fig. 1.1) fabriqua la première pile à combustible [1] [2]. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu d'acide sulfurique dilué, en contact avec des électrodes de platine. Néanmoins, ce n'est qu'un siècle plus tard que les piles à combustibles trouvèrent un développement technologique important notamment grâce aux travaux de Francis T. Bacon (Fig. 1.2) [3].



Figure 1.1: Sir William Grove [4]



Figure 1.2: Francis T. Bacon [4]

De nos jours, différentes « familles » des piles à combustible ont été développées [5] (Tableau 1.1). Ces familles sont classées selon le matériau utilisé pour l'électrolyte de la pile et la température de fonctionnement ce qui influence leur domaine d'application. Ainsi, les PEMFC sont adaptées pour être utilisées en mode mobile, par exemple dans les voitures, alors que les SOFC trouveront une utilisation stationnaire en cogénération. Nous nous intéressons dans ce document aux SOFC.

Sigle	Appellation	Matériaux de l'électrolyte	Température de fonctionnement
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)	Céramique (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	800°C
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (Molten carbonate Fuel Cell)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	650 °C
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell)	H ₃ PO ₄	200°C
PEMFC	Pile à combustible à membrane (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Polymère conducteur protonique	90°C
DMFC	Pile à combustible au méthanol direct (Direct Methanol fuel Cell)	Polymère conducteur protonique	60-90°C
AFC	Pile à combustible alcaline (Alcaline Fuel Cell)	KOH	80°C

Tableau 1.1: Différentes filières de piles à combustible.

1. Les SOFC

Les piles à combustible à SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) sont une technologie efficace pour la conversion d'énergie chimique en énergie électrique à haute température. La réaction chimique globale associée à cette conversion est la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène à 800°C. Une pile est constituée d'un empilement de cellules élémentaires reliées entre elles par un matériau d'interconnexion. Une cellule se compose de deux électrodes poreuses, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte dense (Fig. 1.3).

La cathode est le siège de la réduction électrochimique du comburant oxygène (1.1). Les ions formés migrent à travers l'électrolyte et oxydent l'hydrogène à l'anode (1.2) produisant des électrons.

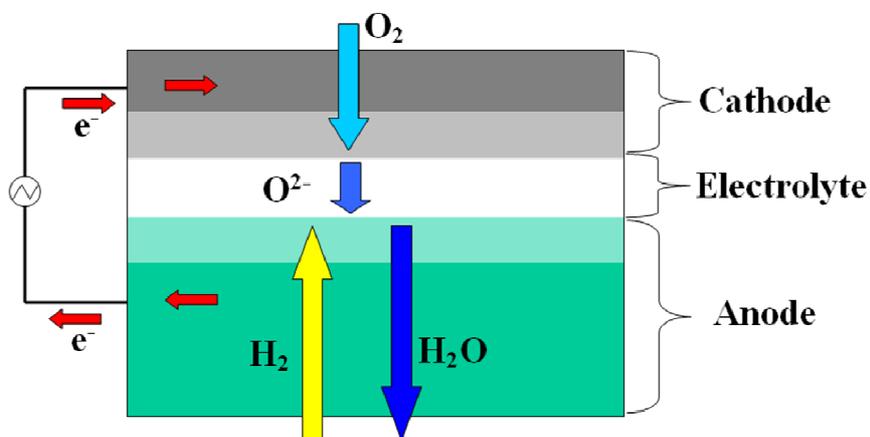


Figure 1.3 : Schéma de principe d'une SOFC

1.1 Architecture des cellules

Il existe deux principales configurations de cellules : les géométries tubulaires et planaires. Initialement la géométrie tubulaire a été développée par Westinghouse Corporation. Un tube de manganite de lanthane dopé poreux est obtenu par extrusion et frittage, il fonctionne comme une cathode et sert de support mécanique aux couches minces d'électrolyte et d'anode déposées par dépôt électrochimique en phase vapeur. Le courant est collecté tout au long de l'assemblage des cellules grâce à un interconnecteur axial placé le long du tube (Fig. 1.4). Ce système a l'avantage, d'être robuste et de ne pas présenter de perte de performances électrochimiques. Des tests de longue durée (>50 000h) ont révélé une vitesse de décroissance du potentiel inférieure à 0,5%/ 1 000h [5].

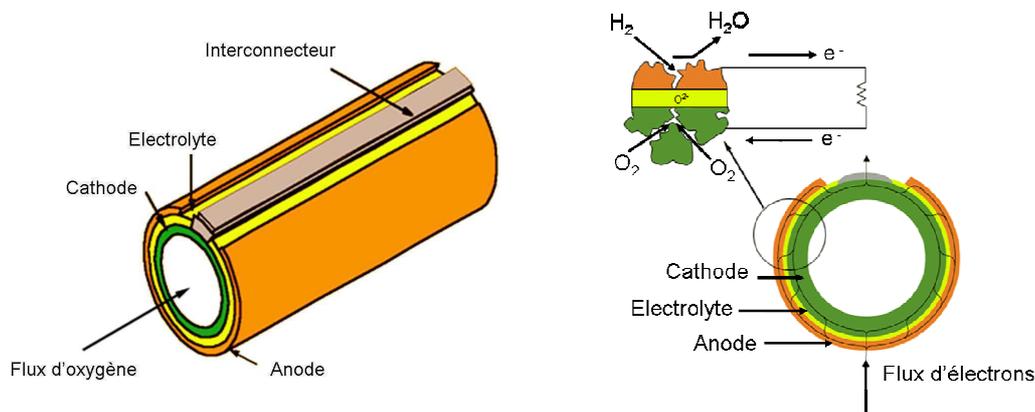


Figure 1.4: Schéma d'une cellule élémentaire SOFC tubulaire [6]

Les cellulaires planaires (Fig. 1.3) sont devenues plus populaires car elles sont plus simple à fabriquer, elles permettent d'abaisser la température de fonctionnement et offrent des densités de puissance bien plus attractives que les cellules tubulaires. Deux géométries d'assemblage sont envisagées : les cellules à électrolyte support et les cellules à anode support. Dans le premier cas, les couches minces de cathode et d'anode sont déposées par sérigraphie de part et d'autre d'un électrolyte épais d'environ 100 à 150 μm . Dans le deuxième cas, les couches minces d'électrolyte et de cathode sont déposées respectivement par co-frittage vers 1300-1400°C et sérigraphie sur une anode épaisse (500 à 1500 μm).

Les cellules à anode-support que nous allons étudier dans ce travail, présentent certains avantages en termes de fonctionnement. Elles présentent notamment de bonnes performances électrochimiques grâce à la faible épaisseur de l'électrolyte qui permet de limiter la chute de tension due à la migration des ions O^{2-} . Ainsi, il est possible de baisser la température de fonctionnement d'une cellule SOFC tout en maintenant des performances électrochimiques acceptables. Néanmoins, ces cellules sont fragiles (voir § 2) ce qui limite, pour l'instant, leur utilisation.

1.2 Constitution d'une cellule à anode support

Comme cela a été vu précédemment, la cellule est composée de 3 couches, il est néanmoins important de signaler que les électrodes présentent une couche fonctionnelle fine à l'interface avec l'électrolyte dans lesquelles se déroulent les réactions électrochimiques. Ces réactions se produisent au voisinage de sites d'électro-catalyse qui se caractérisent par la présence simultanée des phases gazeuses, et des conducteurs ioniques et électroniques. Ils sont définis par des lignes triples ou TPB (Triple Phase Boundaries) (Fig. 1.5).

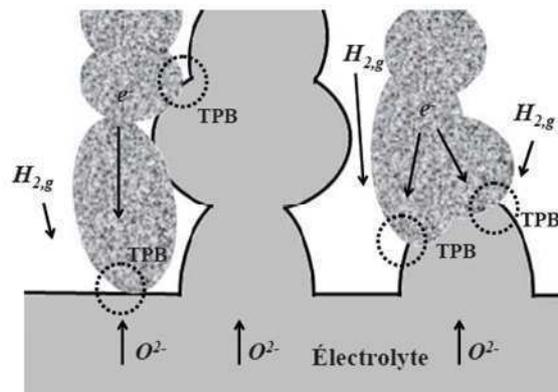


Figure 1.5: Schématisation des lignes triples (TPB) situées au niveau des électrodes fonctionnelles, ici exemple à l'anode fonctionnelle [7]

Ainsi, une SOFC à anode support peut se décrire comme un empilement de 5 couches de matériaux céramiques : la cathode, la cathode fonctionnelle (CFL : Cathode Functional Layer), l'électrolyte, l'anode fonctionnelle (AFL : Anode Functional Layer) et l'anode (Fig. 1.6).

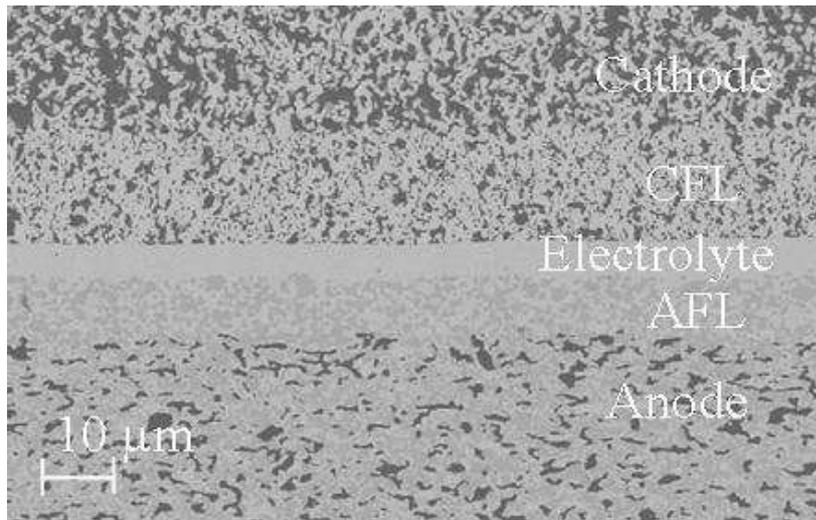


Figure 1.6: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'une coupe polie d'une SOFC à anode support

Les matériaux le plus généralement utilisés sont le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) pour la cathode, de la zircone yttrée (8YSZ) pour l'électrolyte et un cermet nickel zircone yttrée (Ni/YSZ) pour l'anode. Le matériau de l'électrolyte est stable chimiquement à la fois dans des atmosphères réductrices ou oxydantes et les matériaux de la cellule sont chimiquement stables entre eux. De plus, comme nous pouvons l'observer dans le Tableau 1.2, ils présentent des coefficients de dilatation thermique proches ce qui est indispensable vu la température élevée de fonctionnement ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) [8]. Il est à noter que le coefficient d'expansion thermique du cermet augmente avec le pourcentage de NiO ou de Ni [9].

Matériaux	CET : $\alpha_{(30-1000^{\circ}\text{C})} / 10^{-6} (\text{K}^{-1})$
8YSZ [10]	10,5
LSM	12,3
Cermet (40% vol Ni/60% vol YSZ)	12,6
Cermet oxydé [9] (40% vol NiO/60% vol YSZ)	11,9
Ni [9]	17,1
NiO [9]	14,1

Tableau 1.2: Coefficients d'Expansion Thermiques (CET) [11]

1.2.1 La Cathode

La cathode d'environ 40 μm d'épaisseur, est constituée généralement de Manganite de Lanthane dopée au Strontium (LSM : $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$) qui est un oxyde de structure pérovskite « distordue » à base de terre rare et de métal de transition (Fig. 1.7). La valence mixte du manganèse ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) en présence de strontium dans la structure assure la conductivité électronique [12]. La substitution de La^{3+} par Sr^{2+} dans la structure, qui conduit à une sous stœchiométrie en oxygène δ à haute température (c'est-à-dire à la formation de lacunes anioniques), permet une conductivité des ions O^{2-} [13]. La cathode a une structure poreuse fine qui permet le passage du comburant.

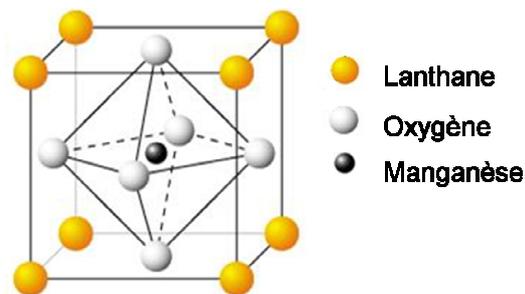


Figure 1.7: Représentation de la maille élémentaire de la structure pérovskite idéale [14]

1.2.2 La Cathode Fonctionnelle (CFL)

La cathode fonctionnelle (CFL) est une couche fine d'environ 10 μm d'épaisseur. Elle est le siège de la réduction de l'oxygène et va donc être une zone de point triple. Elle est constituée d'un réseau biphasé de LSM et de zircone yttrée (8YSZ). Le LSM est le catalyseur de la réaction électrochimique et le conducteur électronique tandis que la zircone yttrée sert de conducteur ionique et assure une meilleure adhérence sur l'électrolyte. La microstructure est poreuse afin de permettre le passage de l'oxygène et fine afin d'augmenter les zones de point triple de la réaction de réduction (Fig. 1.8).

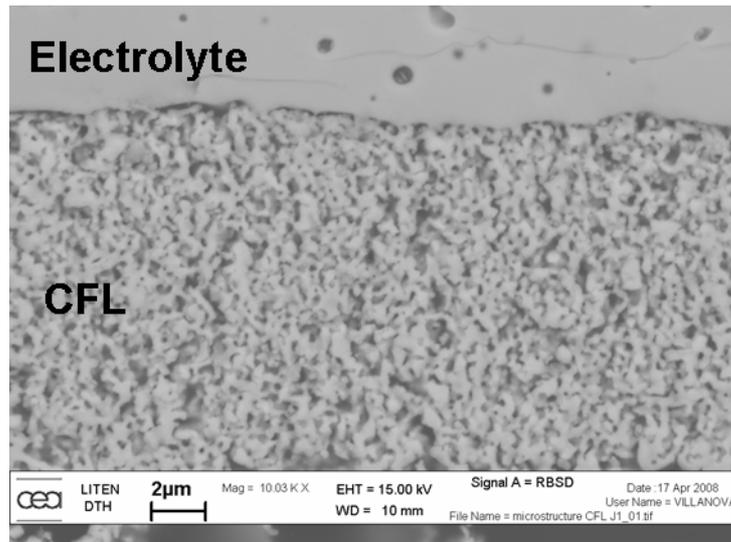


Figure 1.8: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de la cathode fonctionnelle d'une SOFC

1.2.3 L'électrolyte

L'électrolyte, d'épaisseur 5 à 10 μm , est un composant essentiel de la pile à combustible qui doit satisfaire plusieurs exigences. Tout d'abord, il doit être conducteur ionique pour assurer le transfert des ions O^{2-} formés à la cathode vers l'anode mais aussi, isolant électrique. Le matériau utilisé est la zircone dopée avec 8% molaire d'oxyde d'yttrium (8YSZ). La zircone est dopée avec 8% molaire d'yttrium afin de stabiliser la phase en structure cubique de type fluorine (Fig. 1.9). Cette stabilisation permet aussi d'augmenter la conduction ionique de la zircone grâce à la création de lacunes puisque l'yttrium nécessite moins d'oxygène que le zirconium. Ces lacunes permettent la mobilité des ions oxygène [15] [16]. L'électrolyte joue aussi un rôle d'étanchéité entre le milieu réducteur et oxydant de la pile. Comme on peut le voir sur l'observation MEB de la Figure 1.10, sa microstructure est donc dense pour empêcher le passage des gaz.

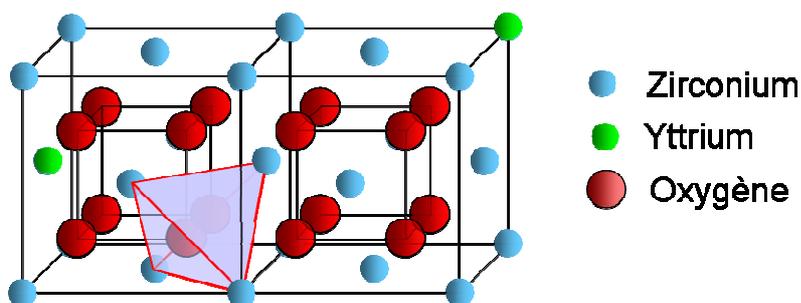


Figure 1.9: Représentation de la maille élémentaire de la structure fluorine de 8YSZ

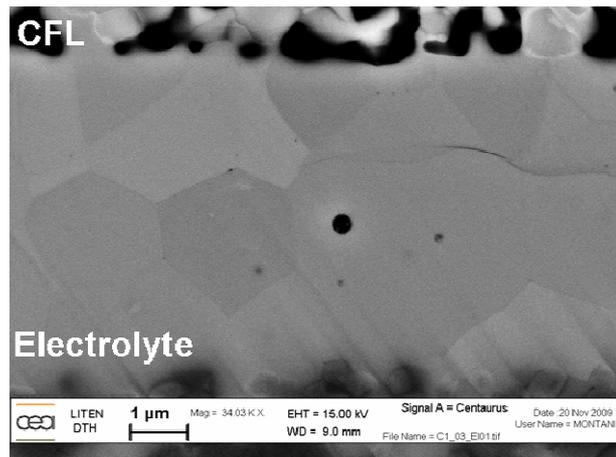


Figure 1.10: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'électrolyte d'une SOFC

1.2.4 L'anode fonctionnelle (AFL)

L'anode fonctionnelle (AFL) est une couche fine d'environ 10µm d'épaisseur. Elle est le siège de l'oxydation de l'hydrogène et va donc être une zone de point triple. Elle est constituée d'un réseau biphasé de nickel et de zircone yttrée (8YSZ) [17] (Fig. 1.11). Le nickel est le catalyseur de la réaction électrochimique et le conducteur électronique tandis que la zircone yttrée sert de conducteur ionique et assure une meilleure adhérence sur l'électrolyte. La microstructure est poreuse afin de permettre le passage de l'hydrogène et fine afin d'augmenter les zones de point triple de la réaction. La structure du réseau de YSZ agit comme un inhibiteur de l'agglomération des particules de Ni en fonctionnement et lors de l'élaboration [18].

1.2.5 L'anode support

L'anode support sert, comme son nom l'indique, à supporter la cellule, de ce fait elle est épaisse (de 230 µm à 1500 µm). Sa composition est identique à l'AFL (Cermet Ni + 8YSZ). Néanmoins, de la zircone Yttrée à 3% molaire (3YSZ) peut être utilisée à la place de la 8YSZ (Fig. 1.11). La zircone yttrée à 3 % molaire présente l'avantage d'avoir une résistance mécanique plus importante que 8YSZ [19-21]. L'anode est plus poreuse que l'AFL et sa microstructure est plus grossière pour faciliter le passage des gaz [18].

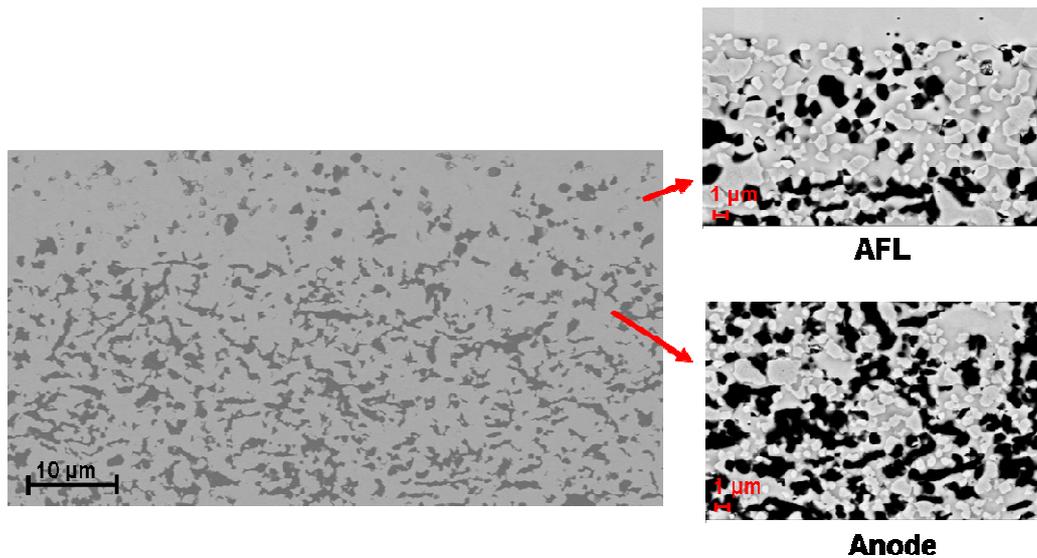


Figure 1.11 : Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) en mode rétrodiffusé de l'AFL et de l'anode d'une SOFC. Le nickel apparaît en blanc, la zircone yttrée en gris et les porosités en noir

2. Dégradation des cellules

Les cellules SOFC planaires sont des piles compétitives du fait de leurs fortes performances électrochimiques. Néanmoins, ces cellules sont très fortement limitées dans leur application commerciale du fait d'un vieillissement rapide. En effet, de forts taux de dégradation sont observés. Cette dégradation a plusieurs causes qui sont quasiment toutes liées aux matériaux utilisés. Du côté cathodique, on peut noter une pollution de la zone de point triple à cause de la réactivité entre le LSM et l'électrolyte [22-24] ainsi qu'un empoisonnement par le chrome des interconnecteurs [25-26]. Dans l'électrolyte, la non-stœchiométrie des lacunes d'oxygène peut entraîner des contraintes et une baisse de la conductivité ionique. En effet, la diffusion des ions entraîne une distribution non-homogène des lacunes dans la zircone yttrée ce qui induit une variation volumique locale importante induisant des déformations [27-29]. Du côté anodique, la percolation des particules de Ni entraîne une diminution de la zone triple qui affecte aussi la performance électrochimique de la pile [30-31]. A cela s'ajoute la dégradation mécanique de la cellule qui est d'origine thermique et liée au phénomène d'oxydo-réduction (voir §2.2) se produisant dans l'anode.

2.1 Dégradation d'origine thermique

Deux paramètres peuvent intervenir dans la dégradation d'origine thermique : le gradient thermique dans la cellule et les différences de coefficient d'expansion thermique (CET) des différents matériaux de la cellule [32].

Un gradient de température peut se créer au sein de la cellule à cause du flux froid introduit par l'injection des gaz mais aussi par la chaleur provenant des réactions électrochimiques [33]. Néanmoins, l'effet du gradient de température de la cellule est à priori négligeable par rapport aux contraintes induites par la différence de CET des matériaux de la cellule [34].

Comme cela a été vu précédemment, les CET des différents matériaux utilisés sont proches entre eux (Tableau 1. 2). Il est à noter que le CET de la zircone yttrée dépend du dopage; plus le pourcentage d'yttrium est important et plus le CET est faible [10]. De la même manière, le CET du cermet dépend essentiellement du pourcentage de Nickel : plus le cermet contient de Nickel plus le CET est élevé. Ainsi, il a été trouvé que pour prévenir au maximum les contraintes d'origines thermiques il faut travailler avec 40 à 60 % vol de Ni [9].

Dans le cas des cellules à anode support, les différences de CET qui persistent, induisent des contraintes résiduelles notamment dans l'électrolyte de la cellule à l'état initial. En effet, lors de l'élaboration les couches anodiques et l'électrolyte sont co-frittés aux alentours de 1350°C. Lors du refroidissement, la couche la plus épaisse impose des déformations à la couche fine. A température ambiante, l'électrolyte est alors sous compression bi-axiale de -560 MPa d'après les simulations [35]. Les mesures de contraintes résiduelles par rayons X sont en accord avec les calculs puisque l'électrolyte est trouvé sous contrainte de compression bi-axiale de l'ordre de -600 MPa [36-38]. Les contraintes résiduelles dans l'électrolyte sont donc très largement pilotées par les variations de dimension de l'anode.

2.2 Dégradation due à l'oxydo-réduction

Les phénomènes d'oxydo-réduction (Fig. 1.12) de l'anode sont liés à sa composition et à son mode d'élaboration. En effet, lorsque la cellule est fabriquée, l'anode et l'AFL sont composées non pas d'un cermet Ni/YSZ mais d'un réseau biphasé de NiO/YSZ.

Lorsque la pile est mise en fonctionnement, le dihydrogène réduit l'oxyde de nickel pour former du nickel selon la réaction (1.3), formant le cermet Ni/YSZ. La pile est alors opérationnelle.



Si le flux de dihydrogène est arrêté (de façon intentionnelle ou non), l'oxygène continue de passer à travers l'électrolyte et ré-oxyde le nickel de l'anode pour former du NiO [39]. L'oxydation des couches anodiques peut aussi intervenir s'il y a une fuite d'oxygène ou si la pression d'oxygène est trop forte.

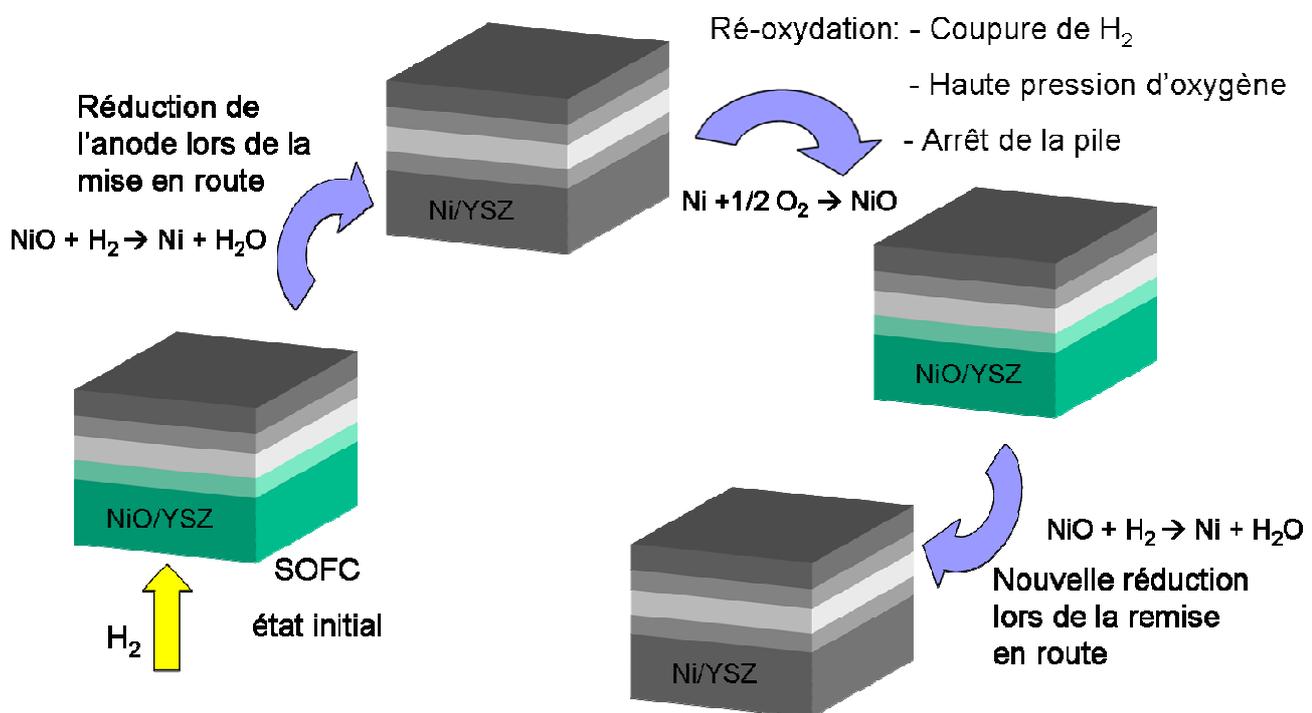


Figure 1.12: Représentation schématique des phénomènes d'oxydo-réduction des couches anodiques

Ce cycle d'oxydo-réduction s'accompagne d'une variation de volume de l'anode qui impacte la tenue mécanique de la cellule [39].

3. Microstructure et oxydo-réduction

3.1 La réduction

La réduction qui intervient vers 550°C en présence de dihydrogène [10] et qui est nécessaire pour le bon fonctionnement de la pile, s'accompagne d'une diminution de volume [40]:

$$\frac{\Delta V_{red}}{V} = \frac{V_{Ni} - V_{NiO}}{V_{NiO}} = -41.6\% \quad (1.4)$$

Au niveau macroscopique, on n'observe pas de variation volumique de l'anode [20-21] [41-42]. Par contre, on observe une augmentation de la porosité des couches anodiques (Fig. 1.13). Cette augmentation de porosité n'a pas de répercussions sur le volume absolu de l'anode grâce au réseau YSZ qui reste identique [43].

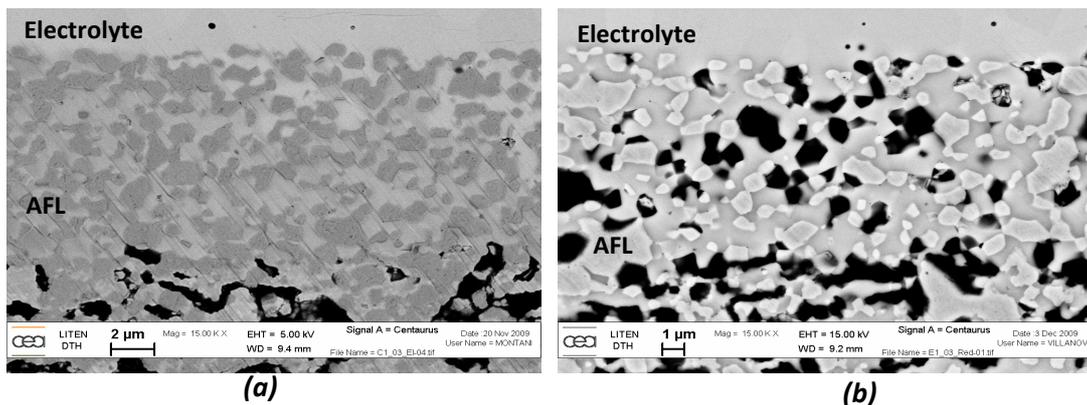


Figure 1.13: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'anode fonctionnelle d'une SOFC (a) à l'état initial ; en blanc la phase YSZ et en gris le NiO (b) après réduction ; en blanc comme dans l'électrolyte la phase YSZ, en gris grains de nickel, en noir la porosité formée

En revanche, l'augmentation de la porosité entraîne une baisse du module de Young de l'anode donc une baisse de la rigidité des couches anodiques [44-46]. La courbe représentée à la Figure 1.14 représente l'évolution du module de Young, déterminé par excitation par vibration, en fonction de la porosité.

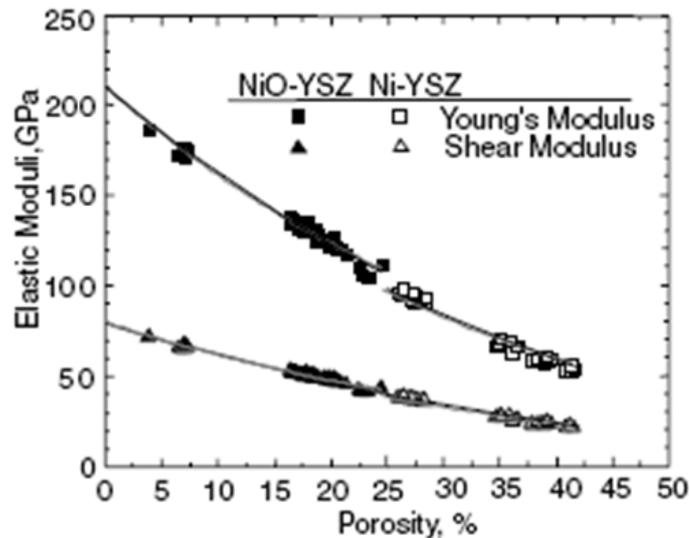


Figure 1.14 [45]: Module de Young (E) et module de cisaillement (G) d'une anode à base de nickel non-réduite et réduite en fonction de la porosité

Lors de cette réduction qui intervient à haute température, il a été remarqué que les particules de Ni s'aggloméraient entre elles [30-31] [47]. La croissance des particules de Ni est en relation directe avec le temps passé à haute température [47] et peut être décrite grâce à un modèle alternatif du mûrissement d'Ostwald et de la croissance exponentielle [18,30]. Le taux d'agglomération dépend aussi du taux de nickel dans le cermet et de la microstructure de l'anode, plus la concentration de nickel est importante plus on observe une croissance des grains [48] (Fig. 1.15).

Cette augmentation de la taille des particules est inhibée à l'échelle macroscopique par la porosité formée. Ainsi, il semble que la réduction n'a pas d'impact sur la dégradation mécanique de la cellule. Néanmoins, certaines études rapportent que la température de réaction influe sur le changement de volume. Ainsi, si la réaction se passe à basse température (< à 700°C), on observe une variation de volume qui peut entraîner des contraintes ou des fissurations dans le réseau d'YSZ [49-50].

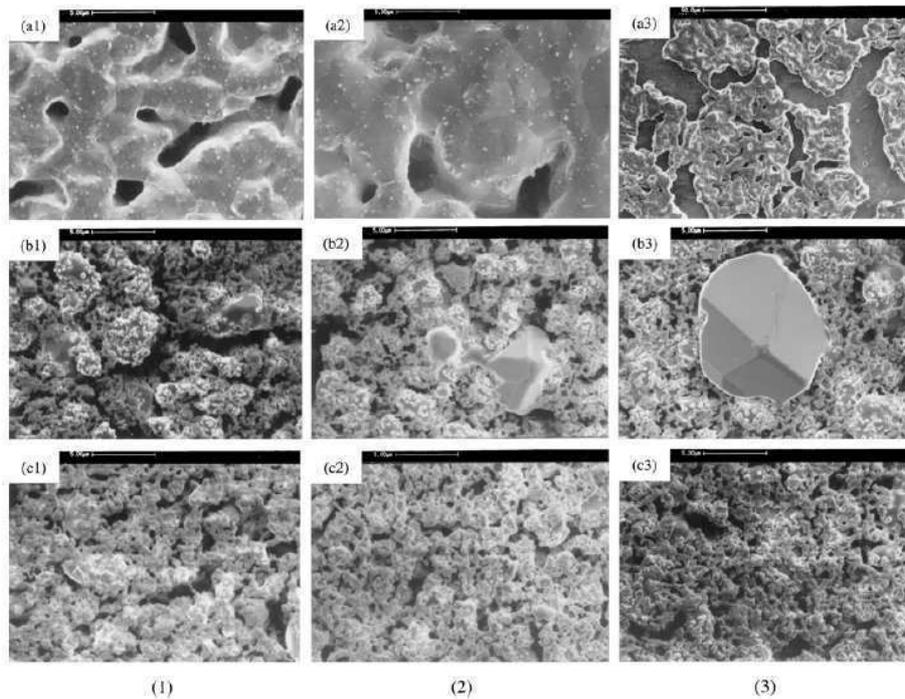


Figure 1.15 [48] : Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de (a) Ni, (b) Ni (70% vol)/TZ3Y (30% vol) and (c) Ni (50% vol)/TZ3Y (50% vol) après réduction sous 10% H_2 /90% N_2 à 1000°C pendant (1) 250 h, (2) 750 h, (3) 2000 h TZ3Y étant de la zircone yttrée à 3% molaire de marque Tosoh

La réduction, si elle s'effectue à haute température, n'entraîne pas de dégradation mécanique visible dans la cellule. Néanmoins, les propriétés des couches anodiques sont modifiées. De plus, cette réaction entraîne une modification de la microstructure avec une augmentation de la porosité. Enfin, le nickel formé a tendance à s'agglomérer ce qui entraîne une perte de la performance électrochimique.

3.2 La Ré-oxydation

Comme cela a été vu précédemment, les particules de nickel contenues dans l'anode peuvent se ré-oxyder, c'est ce qu'on appelle le cycle rédox des couches anodiques. A contrario de la réduction, la ré-oxydation engendre une forte augmentation de volume de l'anode qui n'est pas réversible lorsqu'on re-réduit la cellule [20, 41-42]. Cette augmentation de volume est dépendante de la température : il a été observé que plus la température des cycles rédox est haute, plus la variation de volume est importante [51-52]. Cette observation importante est encore très peu interprétée à l'aide de mécanismes physiques.

Cette variation de volume entraîne des dégradations mécaniques dans la cellule notamment au niveau de l'électrolyte qui se fissure [42-43,53-40] (Fig. 1.16).

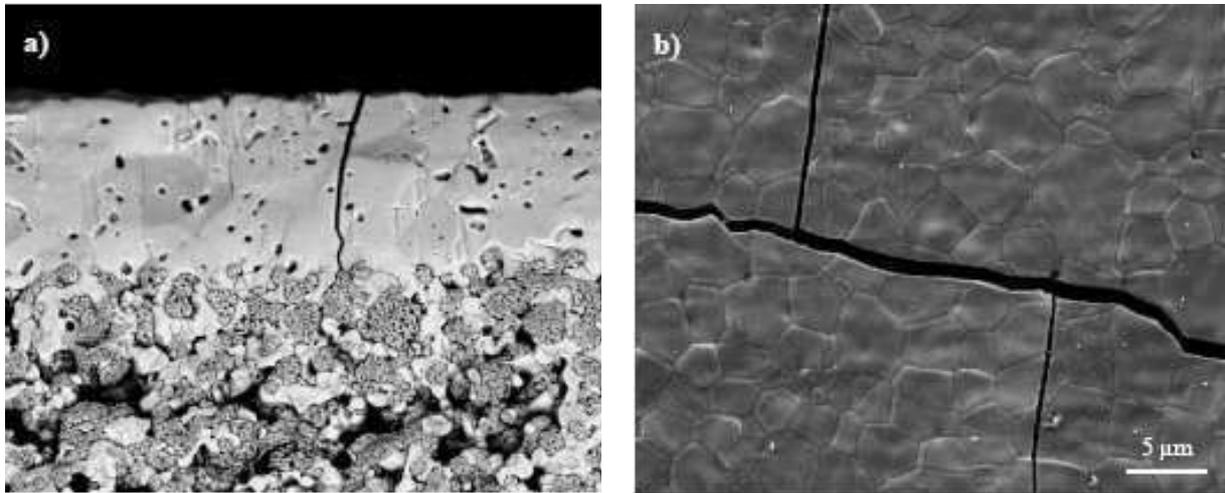


Figure 1.16 [53]: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'électrolyte d'une demi-cellule ré-oxydée (a) en coupe polie (b) surface de l'électrolyte (image en électrons rétro-diffusés avec une tension de 10 kV)

Différentes études ont été menées pour quantifier la variation de volume que peut supporter la cellule avant rupture de l'électrolyte. Il a été calculé qu'une expansion de 0,1-0,2% de l'anode est suffisante pour entraîner une fissuration de l'électrolyte [35, 39, 54]. En correspondance, le degré d'oxydation que peut supporter une cellule avant dégradation est de l'ordre de 50% [55-57]. Néanmoins, ces estimations ont été faites pour une ré-oxydation homogène de l'anode.

D'autres mesures tendent à montrer que l'impact de la ré-oxydation de l'anode sur la cellule dépend du type de ré-oxydation. Par exemple, on retrouve les résultats cités ci-dessus pour une ré-oxydation à 800 °C sous un flux d'oxygène. A contrario, des expérimentations ont été effectuées sur des cellules en fonctionnement en coupant l'arrivée du dihydrogène; ainsi, la ré-oxydation de l'anode se fait uniquement grâce aux ions oxygène qui migrent par l'électrolyte (oxydation électrochimique). Dans cette configuration, on a une dégradation totale de la cellule (Fig. 1.17) qui intervient à seulement 5% de ré-oxydation [55-57]. Cette moins bonne tolérance de la cellule au cycle rédox s'explique par une localisation de l'expansion à l'interface avec l'électrolyte qui entraîne des contraintes de compression dans les zones ré-oxydées et donc le délaminage de cette interface.

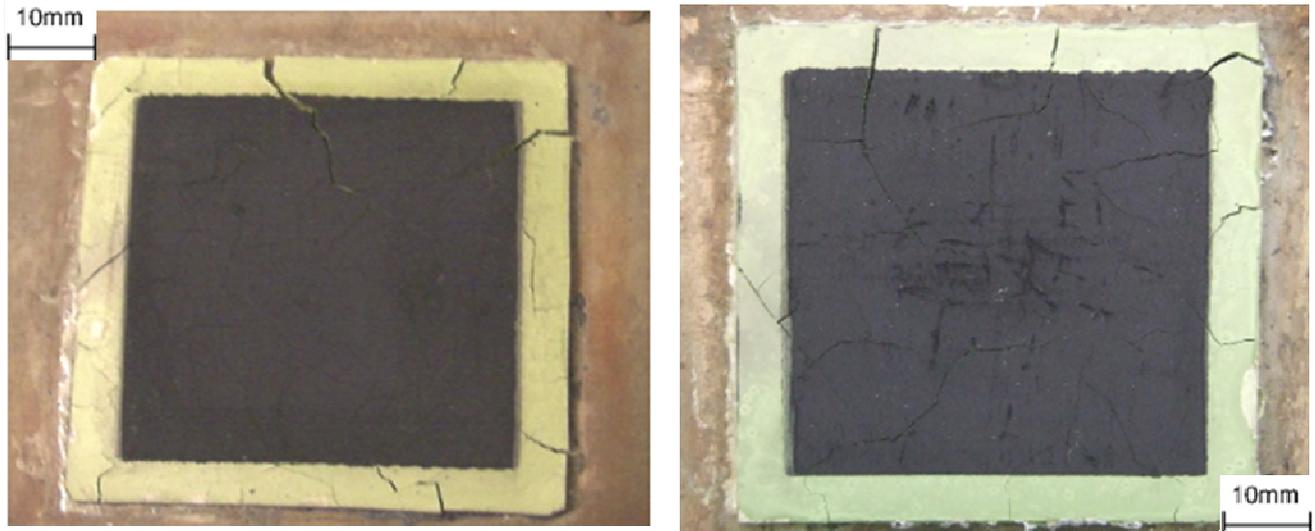


Figure 1.17 [56]: Cellule à anode support (vue du côté cathode) après dégradation par oxydation électrochimique

L'hétérogénéité de la réaction peut être induite par le type de ré-oxydation, mais aussi par la température. Deux procédés influent sur le comportement de ré-oxydation ; la cinétique d'oxydation et la diffusion de l'oxygène dans le cermet. En fonction de la température, l'un ou l'autre des procédés détermine le mécanisme de ré-oxydation. En dessous de 700°C, la cinétique de réaction est assez lente ce qui laisse le temps à l'oxygène de diffuser à travers le cermet : la ré-oxydation est homogène dans toute l'anode. A contrario, à partir de 800°C, la cinétique de réaction est plus rapide que la diffusion des gaz, elle-même dépendante de la porosité. On a alors un gradient de ré-oxydation dans l'anode, la partie de l'anode opposée à l'électrolyte est totalement ré-oxydée tandis que l'AFL proche de l'électrolyte est encore sous forme réduite [50,58-59]. Ce front d'oxydation entraîne une courbure de la cellule et un gradient de contrainte ce qui modifie les contraintes dans l'électrolyte. Ces contraintes s'ajoutent aux contraintes entraînées par l'expansion de volume.

Ainsi, la température et l'homogénéité de la réaction sont deux facteurs importants de la ré-oxydation de la cellule et sont étroitement liés. Il existe un troisième facteur qui influence très largement le comportement de la cellule face aux cycles rédox, il s'agit de la microstructure de l'anode. Il a été montré que si la microstructure de l'anode est grossière avec de larges pores, l'anode est moins sensible à la variation volumique globale lors des cycles rédox [41].

Ce résultat est directement lié au mécanisme mis en avant pour expliquer la variation volumique. Lors de la ré-oxydation, les particules de nickel augmentent de volume pour former l'oxyde. L'oxyde formé a un volume plus important que les pores formés lors de la réduction ce qui entraîne une expansion volumique de la couche. Deux facteurs sont à l'origine de cette «sur-expansion» volumique. Le premier est lié à la percolation des particules de nickel à haute température (voir § 3.1 La réduction). Lors de la ré-oxydation des clusters formés, la porosité présente n'est plus assez large pour « absorber » l'augmentation de volume entraînant l'expansion volumique de la couche [20, 60]. Le deuxième est directement lié au mécanisme d'oxydation du nickel. L'oxydation commence en surface des particules de nickel, la réaction se poursuit par la croissance d'oxyde de nickel « au-dessus » de cette première couche d'oxyde. Ce n'est pas l'oxygène qui migre à travers l'oxyde mais bien les ions de nickel qui migrent par un système de lacunes à travers l'oxyde pour venir réagir en surface avec l'oxygène [61]. La particule d'oxyde de nickel ainsi formée a un volume supérieur à l'oxyde de nickel avant réduction et présente des pores en son sein [41, 43, 62] (Fig. 1.18).

La croissance de ces particules d'oxyde de nickel augmente le volume total de la couche ce qui fissure l'électrolyte. Au niveau local, les observations sont plus partagées, certaines études montrent que l'anode se micro-fissure [63], tandis que d'autres estiment qu'il y a fluage du réseau d'YSZ pour accommoder ce changement de volume [50, 40, 62]. Ces différences de comportement sont dépendantes de la température, de la vitesse et de l'homogénéité de la ré-oxydation.

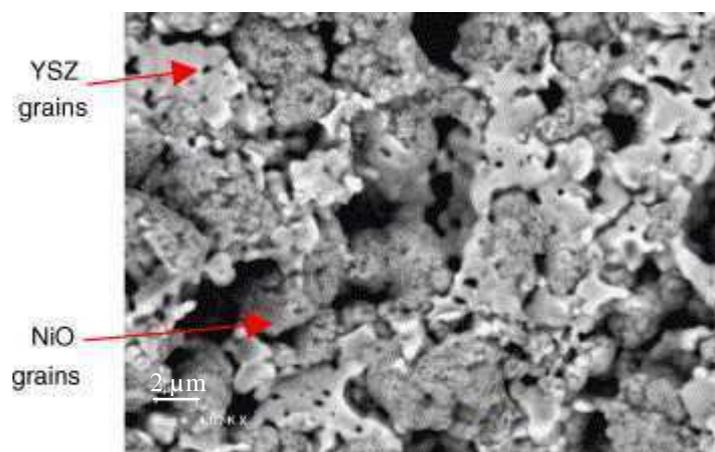


Figure 1.18 [43]: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'anode ré-oxydée.

Différentes solutions ont été proposées pour réduire l'effet néfaste de la ré-oxydation : l'abaissement de la température de fonctionnement [64], la création d'une barrière d'oxydation qui consiste en une couche supplémentaire du côté de l'anode opposée à l'électrolyte [65]. Cette couche est similaire à une couche d'anode fonctionnelle c'est-à-dire qu'elle possède une microstructure fine. A l'état réduit, elle est poreuse et permet le passage des gaz. A contrario au contact d'oxygène, le nickel de cette couche se ré-oxyde se densifiant et empêchant le passage de l'oxygène dans l'anode. Enfin, la dernière solution consiste à utiliser une anode avec une structure plus grossière comportant plus de porosité pour éviter la variation de volume [66].

Le comportement rédox de l'anode d'une cellule SOFC à anode-support est complexe et dépend de nombreux paramètres (homogénéité de la réaction dans la couche, température et capacité du réseau d'YSZ à « absorber » la variation de volume de l'oxyde de nickel). Son pouvoir fortement destructif en fait un facteur limitant du fonctionnement de la cellule. La principale dégradation engendrée par ces cycles rédox est la fissuration de l'électrolyte. Cette dégradation entraîne l'arrêt immédiat de la pile car il n'existe plus d'étanchéité entre le comburant et le combustible. L'intégrité de l'électrolyte est donc primordiale pour la cellule.

4. Caractérisation de la dégradation

De nombreuses méthodes sont employées pour quantifier et caractériser les différentes dégradations de la cellule. Elles se distinguent en deux groupes, les caractérisations électrochimiques et les caractérisations non-électrochimiques [67]. Les caractérisations électrochimiques qui visent essentiellement à évaluer la dégradation de performance, sont principalement basées sur des mesures in-situ du courant, de la tension, de la température, de l'impédance et de la composition des gaz. Les caractérisations non-électrochimiques visent à comprendre et évaluer les dégradations des matériaux de la cellule.

4.1 Caractérisations non-électrochimiques

La dégradation des cellules a des origines variées (voir § 2. Dégradation des cellules) demandant chacune, une caractérisation spécifique et adaptée. La présentation ci-dessous de certaines de ces caractérisations est non exhaustive mais permet d'apprécier la variété des techniques mises en œuvre.

Un gradient de température peut apparaître au niveau des cellules ; même si il a été vu qu'a priori son effet est minime devant les différences d'expansion thermique de matériaux (voir § 2.1 Dégradation d'origine thermique). Son effet peut s'avérer critique si on a des localisations de concentrations de température comme c'est par exemple le cas lors d'un court-circuit. Le profil de température d'une pile peut être visualisé en utilisant une méthode thermographique [68].

La porosité dans l'anode est un facteur important du fonctionnement des cellules tout d'abord pour le bon passage des gaz mais aussi vis-à-vis des cycles rédox. La mesure de la taille des pores et de leur localisation est importante pour la tenue mécanique de la cellule. La tomographie (computer tomography : CT), permet la reconstruction numérique d'images 3D de l'anode à partir de clichés de tomographie [63,69] (Fig. 1.19).

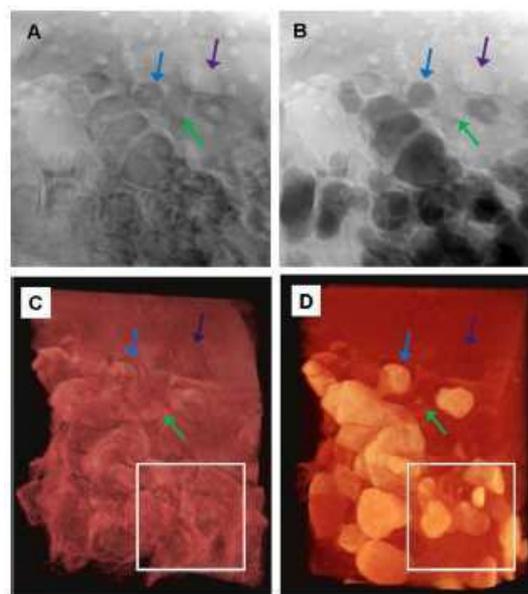


Figure 1.19 [69]: Micrographies par rayons X d'un échantillon poreux de Ni-YSZ (a) 8,317 keV (b) 8,357 keV. Projections de la reconstruction tomographique 3D (c) 8,317 keV (d) 8,357 keV

La détermination des contraintes résiduelles dans la cellule est un aspect important pour la dégradation de la cellule. Ces contraintes sont notamment induites par l'élaboration de la cellule et les cycles rédox. Différentes méthodes de mesure peuvent être utilisées dans le cas des SOFCs.

L'observation in-situ au microscope électronique à balayage de la relaxation d'une découpe au FIB (Focus Ion Beam) permet de remonter aux tenseurs des contraintes d'une couche fine et homogène. Cette technique s'appelle la relaxation de déformation par micro-découpe (strain relaxation by micro-cutting) [70]. Elle permet d'observer les contraintes résiduelles à très petite échelle. Néanmoins, elle est destructive et n'est sensible pour l'instant qu'à de très fortes contraintes ($\sim 1\text{GPa}$) pour des couches très fines ($\sim 1\ \mu\text{m}$).

La spectroscopie de Raman permet de mesurer des contraintes dans des zones très petites d'un échantillon (de l'ordre du micron) aussi bien sur des coupes que dans des couches fines. De plus, la méthode a été utilisée avec succès pour l'étude des contraintes résiduelles dans les couches de barrière thermiques de zirconne yttrée [71]. Elle apparaît donc comme un bon candidat pour l'étude de l'électrolyte. Néanmoins, cette méthode nécessite une calibration à l'aide d'une mesure de contrainte faite sur un autre appareil. De plus, les premiers tests ont montré que le spectre de Raman de la zirconne yttrée à 8% molaire était très difficile à analyser [67].

La diffraction de rayons X est la technique la plus utilisée car c'est une technique usuelle, non destructive et qui permet d'obtenir de multiples informations : les phases en présence, la texture, la taille des grains et les contraintes. Il est notamment possible de suivre la cinétique de réaction des cycles rédox dans l'anode en suivant la formation de la phase Ni par rayons X [72-73]. Elle est plus communément utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans l'électrolyte.

4.2 Caractérisation dans l'électrolyte

Comme cela a été vu précédemment (voir § 2.1 Dégradation d'origine thermique), la différence de coefficient d'expansion thermique entre les différents matériaux de la cellule entraîne des contraintes résiduelles notamment dans l'électrolyte.

Après élaboration à haute température, la contraction de l'anode induit des contraintes de compression dans l'électrolyte [35]. Cette contrainte a été mesurée à environ -600 MPa pour des électrolytes de 8YSZ [74-79], ceci indépendamment de l'épaisseur de l'anode pour des cellules à anode support. Des mesures effectuées dans un électrolyte de zirconie dopé au scandium révèlent que l'électrolyte est sous contrainte de compression de -400 MPa [80]. Il est donc bien établi que lors de l'élaboration, l'anode entraîne des contraintes de compression dans l'électrolyte et ceci indépendamment de la cathode qui a peu ou pas d'influence sur l'électrolyte [35, 74].

A contrario, la fixation des cellules aux interconnecteurs entraîne une augmentation locale des contraintes de l'ordre de 50 à 100 MPa [74, 78].

Cette contrainte de compression est avantageuse pour la tenue mécanique de l'électrolyte tant qu'elle ne dépasse pas la résistance mécanique de la zirconie yttrée qui est de -1 GPa [81]. Lors de l'élaboration, la cellule s'incurve légèrement pour être convexe du côté électrolyte sous l'effet des contraintes engendrées par le substrat. Cette courbure peut-être diminuée à haute température sans influencer sur les contraintes dans l'électrolyte [76-77], grâce à un fluage de la zirconie yttrée [82].

Lorsqu'on chauffe les cellules pour les amener à température de fonctionnement (~800°C), la contrainte décroît pour atteindre une valeur de -50 MPa [78] (Fig. 1.20). Néanmoins, les valeurs atteintes ne sont pas suffisantes pour induire la dégradation de l'électrolyte [83].

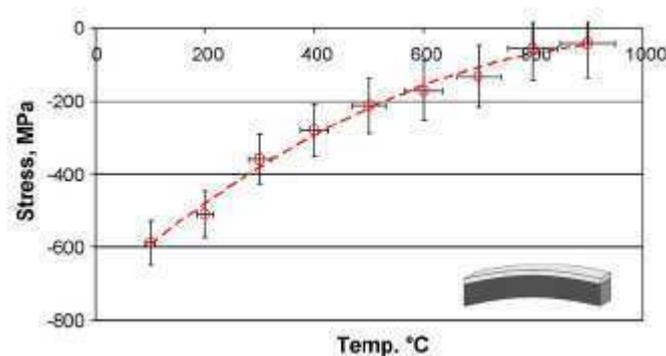


Figure 1.20 [79]: Contraintes dans un électrolyte en fonction de la température (mesurées par diffraction de rayons X) (demi-cellule à l'état initial : anode ~350µm, électrolyte ~10µm)

La réduction de la cellule modifie l'état de contrainte de l'électrolyte. La diminution de la contrainte de compression mesurée à température ambiante varie de 50 à 200 MPa [79]. Cette baisse est liée à l'augmentation de porosité qui entraîne une baisse du module de Young de l'anode [45]. La baisse de contrainte observée est différente d'une étude à l'autre car elle est très étroitement liée à la microstructure de l'anode (% porosité, % de nickel) qui varie d'un échantillon à un autre.

5. Conclusion

Les SOFCs à anode support, sont des piles avec un fort potentiel énergétique grâce à leurs bonnes performances électrochimiques. Leur point faible est leur trop grande sensibilité à la dégradation, notamment mécanique. Une des principales dégradations mécaniques est la fissuration de l'électrolyte engendrée par les cycles rédox de l'anode. De nombreuses études portent sur les causes et les facteurs de la variation de volume de l'anode engendrée par les cycles de ré-oxydation. La fissuration de l'électrolyte est étudiée principalement à travers la variation des contraintes résiduelles qu'elle subit. Néanmoins, l'impact de la ré-oxydation sur ces contraintes n'a pas encore été évalué expérimentalement. De plus, les études menées jusqu'à présent ne s'intéressent qu'à la contrainte globale de la couche. Or, la zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium est fortement anisotrope d'un point de vue élastique [84-86].

Dans la suite de cette étude, nous nous intéressons à la mesure de déformations dans l'électrolyte de cellules planes à anode support. Le but est d'estimer expérimentalement la variation des contraintes résiduelles de la couche en fonction de la température et des cycles d'oxydo-réduction. La zircone de l'électrolyte étant fortement anisotrope d'un point de vue élastique, différentes échelles de mesures sont envisagées afin d'évaluer si il existe des inhomogénéités de contraintes d'un point de vue microscopique qui pourraient entraîner des zones de grande fragilité au sein de l'électrolyte. Le chapitre suivant traite des différentes techniques utilisées et développées pour ces mesures multi-échelles.

Références bibliographiques

- [1] W.R. Grove, Phil. Mag. 14, 127-130 (1839).
- [2] W.R. Grove, Phil. Mag. 21, 417-420 (1842).
- [3] L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, Fuel Cell Systems (1993).
- [4] <http://www.energyprofi.com/jo/en/die-brennstoffzelle.html>
- [5] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à combustible*, Techniques de l'ingénieur, D3 340 (2000), 1-28.
- [6] <http://www.energy.siemens.com/hg/en/power-generation/fuel-cells/principle-behind-technology.htm>
- [7] J. Laurencin, *Fonctionnement sous méthane d'une pile à combustible « SOFC » : optimisation des performances et de la durabilité*, Thèse de doctorat, Grenoble INP, (2008).
- [8] C.S. Montross, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Thermal stresses in planar solid oxide fuel cells due to thermal expansion differences*, British Ceramic Transactions, 101 (3) (2002), 85-93.
- [9] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, *Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation*, J. Electrochem. Soc., 145 (4) (april 1998), 1374-1381.
- [10] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents*, solid State Ionics, 176 (2005), 613-619.
- [11] F. Tietz, *Thermal expansion of SOFC materials*, Ionics 5 (1999), 129-139.
- [12] A. Wold, R.J. Arnett, *Preparation and crystallographic properties of the systems $LaMn_{1-x}Mn_xO_{3+\lambda}$ and $LaMn_{1-x}Ni_xO_{3+\lambda}$* JA-1106, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 9 (2) (Feb. 1959), 176-180.
- [13] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review B, 51 (20) (1995), 14103-14109.
- [14] http://mrc.iisc.ernet.in/Research_Areas/01_Pervoskite.htm
- [15] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*, Solid State Ionics 174 (2004), 135-149.

- [16] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P.V. Hendriksen, F.W. Poulsen, *Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides*, Solid State Ionics 174 (2004), 279-286.
- [17] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*, Nature Materials, 3 (2004), 17-27.
- [18] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering, A362 (2003), 228-239.
- [19] R.C Garvie, R.H. Hanninck, R.T. Pascoe, *Ceramic Steel ?*, Nature, 258 (1975), 703-4.
- [20] T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen, M. Morgensen, *The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs*, Journal of The electrochemical Society, 152(11) (2005), 2186-2192.
- [21] T. Klemenso, C. Chung, P. H. Larsen, M. Morgensen, *The mechanism behind redox instability of SOFC anodes*, Solid Oxide Fuel Cells IX, Vol.2 Materials, PV 2005-07 (Electrochemical Society Proceedings), 1226-1234.
- [22] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte*, Solid State Ionics, 40-41 (part1) (1990), 398-401.
- [23] C. Clausen, C. Bagger, J.B. Bilde-Sørensen, A. Horsewell, *Microstructural and microchemical characterization of the interface between $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2* , Solid State Ionics, 70-71 (part1) (1994), 59-64.
- [24] H. Y. Lee, S. M. Oh, *Origin of cathodic degradation and new phase formation at the $La_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{0.3}/YSZ$ interface*, Solid State Ionics, 90 (1996), 133-140.
- [25] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, *Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator*, Journal of Power Sources, 55 (1995), 73-79.
- [26] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M.E. Brito, Y.-P. Xiong, H. Kishimoto, *Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes*, Solid State Ionics, 177 (35-36) (2006), 3193-3198.
- [27] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, *Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia systems Part I: yttria-stabilised zirconia*, Solid State Ionics, 176 (2005), 253–259.
- [28] A. Atkinson, T.M.G.M. Ramos, *Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes*, Solid State Ionics, 129 (2000), 259-269.

- [29] N. Swaminathan, J. Qu, Y. Sun, *An electrochemomechanical theory of defects in ionic solids. Part II. Examples*, Philosophical Magazine, 87 (11) (april 2007), 1723-1742.
- [30] A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C.G. Vayenas, J. Van Herle, *Nickel-Zirconia anode degradation and triple phase boundary quantification from microstructural analysis*, Fuel Cells, 6 (2009), 841-851.
- [31] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stover, *Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 132 (2000), 241-251.
- [32] A. Atkinson, A.J. Marquis, *Handbook of fuel cells: Advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability*, vol. 5, part.3, Chap. 30: Mechanical stability (2009).
- [33] E. P. Busso, Y. Tkach, R. P. Travis, *Thermally induced failure of multilayer ceramic structures*, Philosophical Magazine A, 81 (8) (2001), 1979-1995.
- [34] C-K Lin, T-T Chen, Y-P Chyou, L-K Chiang, *Thermal stress analysis of a planar SOFC stack*, Journal of powder sources, 164 (2007), 238-251.
- [35] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefevre-Joud, M. Dupeux, *A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: case of the planar cell configuration*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008), 1857-1869.
- [36] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, Y. Yoshitaka, *Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs*, Journal of Power Sources, 135 (2004), 9-16.
- [37] W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 150 (2005), 73-77.
- [38] W. Fischer, G. Blass, *Residual stress mapping in the zirconia electrolyte layer of a high-temperature solid oxide fuel cell*, Z. Kristallogr. Suppl., 23 (2006), 299-304.
- [39] D. Sarantaridis, A. Atkinson, *Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review*, Fuel cells, 07 (3) (2007), 246-258.
- [40] A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser, D. Dubois, A. Brisse, S. Modena, J. Van Herle, *Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources, 193 (2009), 55-64.
- [41] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey, *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*, Solid State Ionics, 176 (2005), 847-859.
- [42] M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall, *The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes*, Journal of Power Sources, 61 (1996), 189-192.

- [43] D. Waldbillig, A. Wood, D. Ivey, *Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes*, Journal of Powder Sources, 145 (2005), 206-215.
- [44] M. Radovic, E. Lara-Curzio, *Elastic properties of nickel-based anodes for solid oxide fuel cells as a function of the fraction of reduces NiO*, J. Am. Ceram. Soc., 87 (12) (2004), 2242-2246.
- [45] M. Radovic, E. Lara-Curzio, *Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen*, Acta materialia, 52 (2004), 5747-5756.
- [46] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, *Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling*, Journal of the European Ceramic Society, 29 (2009), 1657-1664.
- [47] P. Tanasini, M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, C. Comninellis, *Experimental and theoretical investigation of degradation mechanisms by particle coarsening in SOFC electrodes*, Fuel Cells, 5 (2009), 740-752.
- [48] S.P. Jiang, *Sintering behaviour of Ni/Y₂O₃-ZrO₂ cermet electrodes of solidoxide fuel cells*, J. of Materials Science, 38 (2003), 3775-3782.
- [49] Y. Wang, M.E. Walter, K. Sabolsky, M.M. Seabaugh, *Effects of powder sizes and reduction parameters on the strength of Ni-YSZ anodes*, Solid State Ionics, 177(2006), 1517-1527.
- [50] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, *Redox stability of SOFC: thermal analysis of Ni-YSZ composites*, Solid States Ionics, 180 (2009), 1100-1112.
- [51] M. Pihlatie, A. Kaiser, P.H. Larsen, M. Mogensen, *Dimensional behaviour of Ni-YSZ composites during redox cycling*, Journal of the Electrochemical Society, 156 (3) (2009), B322-B329.
- [52] Y. Zhang, B. Liu, B. Tu, Y. Dong, M. Cheng, *Redox cycling of Ni-YSZ anode investigated by TPR technique*, Solid States Ionics, 176 (2005), 2193-2199.
- [53] J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech, *Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 176 (2005), 2201-2203.
- [54] D. Sarantaridis, A. Atkinson, *Mechanical modelling of redox cycling damage in solid oxide fuel cells*, In the 7th European Fuel Cell Forum (Switzerland) (2006), paper P0728.
- [55] D. Sarantaridis, R.A. Rudkin, A. Atkinson, *On the redox cycling of anode-supported SOFCs: mechanical properties and damage mechanisms*, ECS Transactions (the electrochemical society), 7(1) (2007), 1491-1499.

- [56] D. Sarantaridis, R.A. Rudkin, A. Atkinson, *Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 180 (2008), 704-710.
- [57] J. Laurencin, G. Delette, B. Morel, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, *SOFC damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the anode supported cell*, Journal of Power sources, 192 (2009), 344-352.
- [58] M. Ettlet, N.H. Menzler, H.P. Buchhremmer, D. Stover, *Characterization of the re-oxidation behavior of anode supported SOFCs*, Corrosion, Wear, Fatigue, and Reliability of Ceramics, (2009), 33-44.
- [59] N. M. Tikekar, T. J. Armstrong, A. V. Virkar, *Reduction and reoxidation kinetics of nickel-based SOFC anodes*, Journal of The Electrochemical Society, 153(4), (2006), 654-663.
- [60] T. Klemenso, C.C. Appel, M. Mogensen, *In situ observations of microstructural changes in SOFC anodes during redox cycling*, Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (9) (2006), 403-407.
- [61] M. L. Volpe, N. L. Peterson, and J. Reddy, *Isotope Effect for Cation Self-Diffusion in Single Crystals of NiO*, Physical Review B, 3(4) (1971), 1417-1421.
- [62] D. Sarantaridis, R.J. Chater, A. Atkinson, *Changes in physical and mechanical properties of SOFC Ni-YSZ composites caused by redox cycling*, Journal of the Electrochemical Society, 155(5) (2008), B467-B472.
- [63] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, *Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 173 (2007), 60-67.
- [64] G. Stathis, D. Simwonis, F. Tietz, A. Moropoulou, A. Naoumides, *Oxidation and resulting mechanical properties of Ni/8Y₂O₃-stabilized zirconia anode substrate for solid-oxide fuel cells*, Materials Research Society, 17(5) (May 2002), 951-958.
- [65] D. Waldbillig, A. Wood, D. Ivey, *Enhancing the redox tolerance of anode supported solid oxide fuel cells by microstructural modification*, Journal of the Electrochemical Society, 154(2) (2007), B133-B138.
- [66] M. Pihlatie, T. Ramos, A. Kaiser, *Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 193 (2009), 322-330.
- [67] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, L. Singheiser, *A review of advanced techniques for characterising SOFC behaviour*, Fuel Cells, 6 (2009), 785-793.
- [68] N. H. Menzler, P. Batfalsky, L. Blum, M. Bram, S. M. Gross, V.A.C. Haanappel, J. Malzbender, V. Shemet, R. W. Steinbrech, I. Vinke, *Studies of materials interaction after long term stack operation*, Proceedings of the 7th European SOFC Forum, (2006), B104.

- [69] K.N. Grew, Y.S. Chu, J. Yi, A.A. Peracchio, J.R. Izzo, Y. Hwu, F. De Carlo, W.K.S. Chiu, *Nondestructive nanoscale 3D elemental mapping and analysis of a solid oxide fuel cell anode*, Journal of the Electrochemical Society, 157(6) (2010), B783-B792.
- [70] K. J. Kang, N. Yao, M. Y. He, A. G. Evans, *A method for in situ measurement of the residual stress in thin films by using the focused ion beam*, Thin Solid Films, 443(1-2) (2003), 71-77.
- [71] M. Tanaka, M. Hasegawa, A. F. Dericioglu, Y. Kagawa, *Measurement of residual stress in air plasma-sprayed Y2O3-ZrO2 thermal barrier coating system using micro-Raman spectroscopy*, Materials Science & Engineering, A419 (1-2) (2006), 262-268.
- [72] A. Reyes Rojas, H.E. Esparza-Ponce, L. Fuentes, A. Lopez-Ortiz, A. Keer, J. Reyes-Casga, *In situ X-ray Rietveld analysis of Ni-YSZ solid oxide fuel cell anodes during NiO reduction in H2*, J. Phys. D: Appl. Phys., 38 (2005), 2276-2282.
- [73] A. Hagen, H.F. Poulsen, T. Klemensø, R.V. Martins, V. Honkimäki, T. Buslaps, R. Feidenshans'l, *A depth-resolved in-situ study of the reduction and oxidation of Ni-based anodes in solid oxide fuel cells*, Fuel cells 06 (5) (2006), 361-366.
- [74] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirose, Y. Yoda, *Evaluation of residual stresses in a SOFC stack*, Journal of Power Sources, 131 (2004), 278-284.
- [75] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, Y. Yoshitaka, *Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs*, Journal of Power Sources, 135 (2004), 9-16.
- [76] W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 150 (2005), 73-77.
- [77] W. Fischer, G. Blass, *Residual stress mapping in the zirconia electrolyte layer of a high-temperature solid oxide fuel cell*, Z. Kristallogr. Suppl., 23 (2006), 299-304.
- [78] J. Malzbender, W. Fischer, R.W. Steinbrech, *Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 182 (2008), 594-598.
- [79] B. Sun, R.A. Rudkin, A. Atkinson, *Effect of thermal cycling on residual stress and curvature of anode-supported SOFCs*, Fuel Cells, 6 (2009), 805-813.
- [80] H. Sumi, K. Ukai, M. Yokoyama, Y. Mizutani, Y. Doi, S. Machiya, Y. Akiniwa, K. Tanaka, *Changes of internal stress in solid-oxide fuel cell during red-ox cycle evaluated by in-situ measurement with synchrotron radiation*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3 (Février 2006), 68-74.
- [81] T. Kato, N. S. Wang, A. Negishi, A. Momma, Y. Kasuga, K. Nozaki, *Proceedings of the third international Fuel Cell Conference, Nagoya (1999)*, 461.

- [82] F.L. Lowrie, R.D. Rawlings, *Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes*, Journal of the European Ceramic Society, 20(2000), 751-760.
- [83] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, *Fracture test of thin sheet electrolytes for solid oxide fuel cells*, Journal of the European Ceramic Society, vol.27 (2007), p. 2597-2603.
- [84] P. J. Botha, J.C.H. Chiang, J.D. Comins, P.M. Mjwara, P.E. Ngoepe, *Behavior of elastic constants, refractive index, and lattice parameter of cubic zirconia at high temperatures*, J. appl. Phys., 73(11) (june 1993), 7268-7274.
- [85] N.G. Page, G.A. Saunders, Z. Sumengen, J.S. Thorp, *The elastic constants and interatomic binding in yttria-stabilised zirconia*, Journal of materials science, 4 (1969), 1106-1110.
- [86] P.I. Robert, David Lewis III, *Elastic anisotropy in zirconia single crystals*, J. Am. Ceram. Soc., 71(4), (1988), 265-271.

Chapitre II :

Techniques de caractérisation

Trois échelles de mesures sont envisagées pour les mesures de déformations. Dans ce chapitre, nous décrivons le principe des différentes techniques utilisées et nous discutons aussi des problèmes rencontrés et exposons les réponses apportées. Les mesures à l'échelle globale sont effectuées par diffraction de rayons X utilisant la méthode des $\sin^2\psi$. Le matériau étudié étant anisotrope, nous examinons le choix des coefficients élastiques pour le calcul des contraintes. La microdiffraction permet de mesurer les déformations grain à grain. Cette technique relativement récente utilise le rayonnement synchrotron. Des améliorations ont été effectuées lors du protocole et de l'analyse des données afin d'optimiser le traitement des résultats. La méthode est validée sur deux échantillons tests et une analyse de l'incertitude de mesure est discutée. Enfin, le principe de l'utilisation de l'EBSD (Electron BackScattered diffraction) pour la détermination de déformations intragranulaires est expliqué, de même que la préparation nécessaire à ce type de mesures.

1. Mesures macroscopiques	39
1.1 Principe de la méthode	40
1.2 Méthode des $\sin^2\psi$	41
1.3 Calcul des contraintes	43
2. Mesures grain par grain	46
2.1 Principe de la microdiffraction X	47
2.2 Protocole expérimental	51
2.3 Analyse des données	53
2.4 Validation de la méthode	59
2.5 Conclusions	65
3. Mesures intragranulaires	65
3.1 Principe de la méthode	66
3.2 Protocole expérimental	69
4. Conclusion	72
Références bibliographiques	73

Chapitre II : Techniques de caractérisation

Les contraintes résiduelles se définissent comme des contraintes qui existent dans un matériau en l'absence de charges appliquées. Ce sont en fait des contraintes qui subsistent dans un matériau après que la cause de ces contraintes ait été retirée (forces externes, déformations inélastiques, traitements thermiques). Dans un matériau polycristallin, les déformations à l'origine des contraintes résiduelles permettent de distinguer 3 ordres de contraintes [1] :

- Les contraintes résiduelles du premier ordre, dites contraintes macroscopiques, s'étendent sur un nombre suffisant de grains pour correspondre à une valeur moyenne dans le matériau.
- Les contraintes résiduelles du deuxième ordre sont les contraintes moyennes au sein d'un grain.
- Les contraintes résiduelles du troisième ordre correspondent aux contraintes locales, pouvant varier à l'intérieur d'un grain.

Dans ce travail, nous avons utilisé et développé des techniques de caractérisation utiles pour la détermination de ces trois types de contraintes. Nous exposerons donc dans un premier temps les mesures macroscopiques réalisées par diffraction de rayons X, puis nous détaillerons la technique de microdiffraction X permettant d'accéder aux contraintes d'ordre 2, pour enfin donner les grandes lignes de la technique EBSD (Electron BackScattered Diffraction) utilisée pour obtenir la variation des contraintes résiduelles dans un grain.

1. Mesures macroscopiques

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales pour déterminer les contraintes résiduelles globales dans un matériau. La plupart sont des méthodes mécaniques dites « méthode de relaxation » qui utilisent la mesure de la déformation résultant de la modification de l'équilibre des contraintes dans le matériau après enlèvement de matière. On peut citer la méthode du trou incrémental [2-3], la méthode de la flèche [4], la méthode de Sachs [5]... Toutes ces méthodes sont destructives et s'appliquent sur des échantillons ayant des dimensions de plusieurs mm.

Nous avons privilégié dans ce travail une méthode non destructive permettant d'obtenir les contraintes résiduelles moyennes dans un film mince : la diffraction de rayons X. Nous en donnons ici le principe fondamental, puis nous décrivons son application à nos échantillons.

1.1 Principe de la méthode

La méthode de détermination des contraintes résiduelles par diffraction de rayons X est basée sur la variation des distances interréticulaires sur famille de plan (hkl) dans un matériau. Cette méthode est donc uniquement applicable à des matériaux cristallins.

C'est en 1912 que Max Von Laue découvrit la diffraction des rayons X. Le mécanisme de base à l'origine de la diffraction des rayons X est la diffusion élastique par les électrons du cristal. L'amplitude diffusée dans une direction est la résultante des amplitudes diffusées, dans cette direction, par chacun des électrons du milieu. Du fait, du caractère périodique du cristal, il peut y avoir dans certaines directions interférence constructive des rayons diffusés : on parle de faisceau diffracté. Bragg a montré que si un faisceau de longueur d'onde λ arrive sous incidence θ sur un plan réticulaire (hkl) de distance interréticulaire d , les faisceaux diffractés ne sont observés que pour une émergence θ (déviation 2θ) et si la condition de l'équation (2.1) est vérifiée (figure 2.1).

$$2d \sin \theta = \lambda \tag{2.1}$$

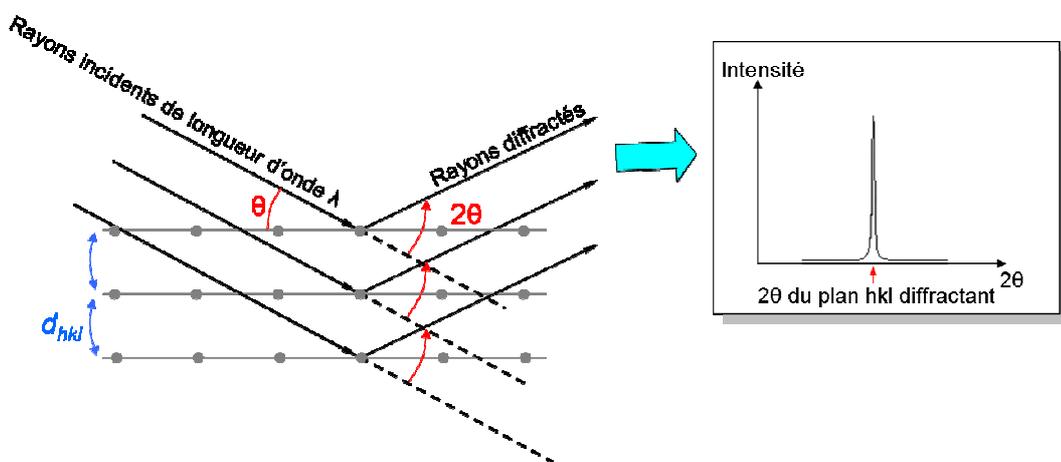


Figure 2.1: Principe de diffraction des rayons X

On voit bien dans l'équation (2.1) que, à longueur d'onde constante, une variation de la distance d entraîne une variation d'angle θ . Or, la variation de distance d traduit une déformation ε du réseau cristallin dans la direction de la normale aux plans concernés. En choisissant un état de référence (d_0, θ_0), ici celui du matériau non contraint, la déformation du réseau cristallin s'écrit de la façon suivante en différenciant la loi de Bragg :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = -\frac{2\theta - 2\theta_0}{2 \tan \theta_0} \quad (2.2)$$

1.2 Méthode des $\sin^2\Psi$

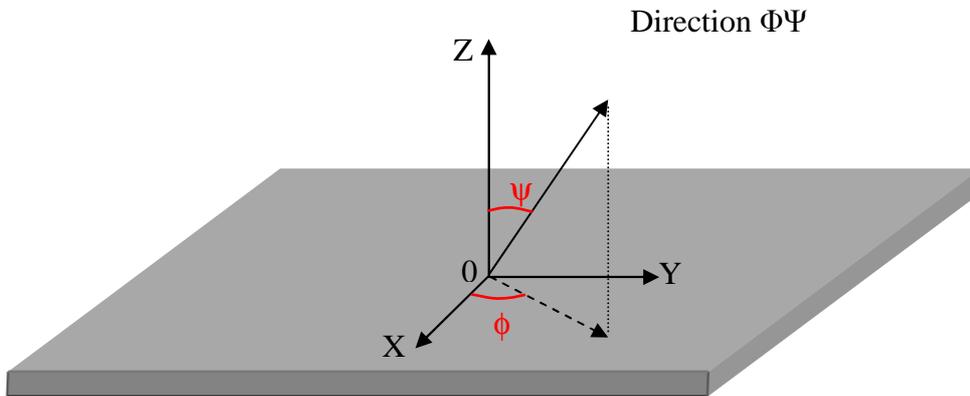


Figure 2.2: Définition de la direction de mesure en fonction des angles Φ et ψ

La méthode la plus communément utilisée pour la mesure de contraintes par diffraction de rayons X est la méthode dite des $\sin^2\Psi$. Comme le montre la figure 2.2, cette méthode consiste à faire tourner l'échantillon autour de sa normale d'un angle ϕ , puis autour de l'axe Oy d'un angle ψ , pour mesurer par diffraction la déformation du matériau dans la direction normale (ϕ, ψ) ainsi créée. En notant P_{ij} le terme générique de la rotation, qui dépend évidemment des angles ϕ et ψ , la déformation ε mesurée s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_{k,l=1}^3 P_{3k} P_{3l} \varepsilon_{kl} \\ &= [\varepsilon_{11} \cos^2(\phi) + \varepsilon_{22} \sin^2(\phi) + \varepsilon_{12} \sin(2\phi) - \varepsilon_{33}] \cdot \sin^2(\psi) \\ &\quad + [\varepsilon_{13} \cos(\phi) + \varepsilon_{23} \sin(\phi)] \cdot \sin(2\psi) \\ &\quad + \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad (2.3)$$

On remarque que si ϵ_{13} et ϵ_{23} sont négligeables, la relation (2.4) est linéaire. C'est ce qu'on observe, par exemple, sur la figure 2.3.

$$\epsilon = [\epsilon_{11} \cos^2(\phi) + \epsilon_{22} \sin^2(\phi) + \epsilon_{12} \sin(2\phi) - \epsilon_{33}] \cdot \sin^2 \psi + \epsilon_{33} \quad (2.4)$$

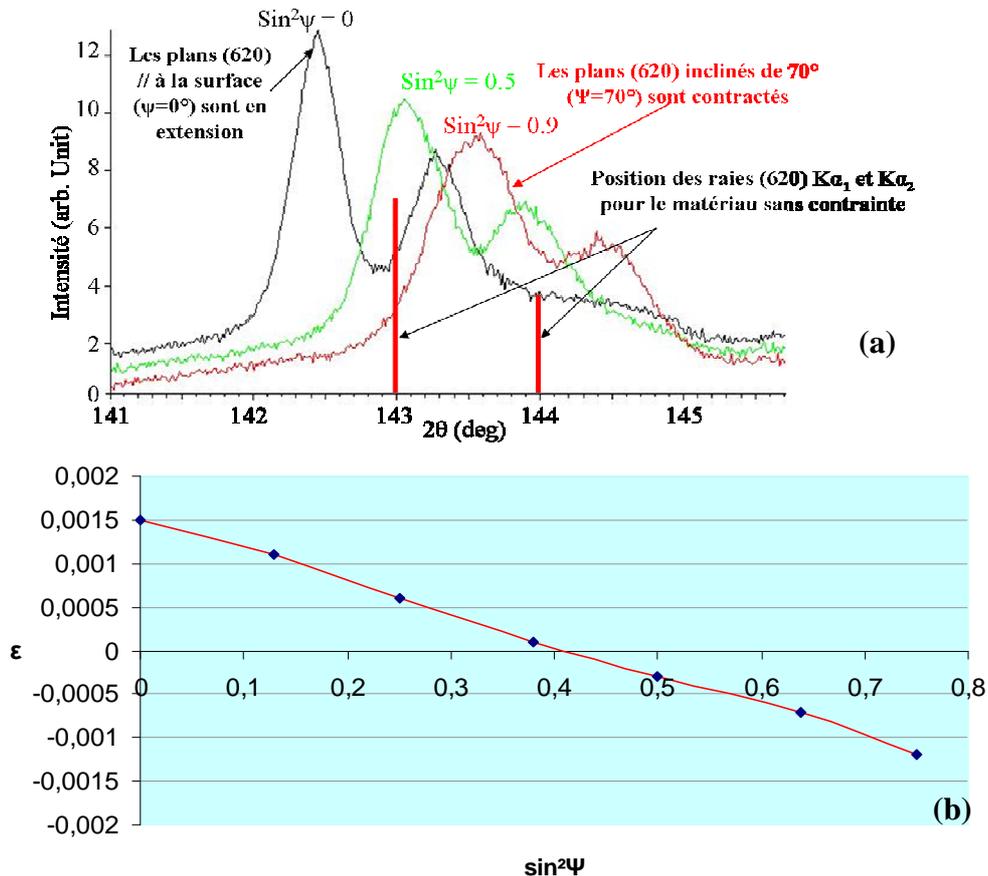


Figure 2.3: (a) Mesure de l'angle de diffraction du plan (620) de la zircone yttrée contrainte pour différentes valeurs de ψ (seulement 3 ψ représentés) (b) courbe déformation en fonction de $\sin^2 \psi$ correspondante

En pratique, on mesure l'angle de diffraction d'une famille de plans cristallins (hkl) pour différentes valeurs de ψ et une valeur fixe de ϕ . D'après l'équation (2.2) et comme illustré dans la figure 2.3b, les plans (hkl) du matériau contraint qui diffractent pour un angle 2θ inférieur au $2\theta_0$ des plans de diffraction (hkl) du matériau non contraint, sont en extension. Inversement pour des valeurs de 2θ supérieures, les plans sont contractés. On trace ensuite ϵ en fonction de $\sin^2 \psi$. Dans le cas de la figure 2.3, les mesures ont été réalisées avec $\phi=0$, de sorte que la pente de la droite s'écrit directement $\epsilon_{11}-\epsilon_{33}$, et que l'ordonnée à l'origine vaut ϵ_{33} . Cependant, l'ordonnée à l'origine est fortement dépendante de la référence choisie

(distance d_0 , et donc angle θ_0 , de la formule (2.2)). Pour déterminer, ε_{33} , on préfère souvent faire l'hypothèse d'un état de contraintes planes ($\sigma_{33}=0$), pour une couche mince. Il faut alors utiliser la loi de comportement du matériau pour estimer les contraintes, avant d'appliquer cette condition.

1.3 Calcul des contraintes

Les déformations mesurées ε_{ij} étant élastiques (variation du paramètre de maille du cristal), les contraintes σ_{ij} sont obtenues classiquement en appliquant la loi de Hooke.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.5)$$

Le tenseur des constantes d'élasticité (raideurs) comporte ainsi a priori 81 composantes, mais la symétrie des tenseurs de déformation et de contrainte, et le fait que les coefficients élastiques dérivent de l'énergie de déformation élastique, permettent de représenter ce tenseur par uniquement 21 composantes. En utilisant une représentation matricielle, la loi de comportement s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{1122} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{1133} & C_{2233} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{1123} & C_{2223} & C_{3323} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1113} & C_{2213} & C_{3313} & C_{2313} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1112} & C_{2212} & C_{3312} & C_{2312} & C_{1312} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Les éléments de symétrie du système cubique permettent encore de simplifier cette matrice en utilisant seulement trois composantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Dans le repère des axes cristallographiques du réseau cubique, la loi de comportement s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Enfin, dans le cas de matériaux isotropes, ce qui est le cas de nos cellules macroscopiquement, le comportement du matériau peut être représenté par seulement deux constantes. En général, on utilise le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν , ou les coefficients de Lamé. En diffraction des rayons X, il est courant d'utiliser des coefficients élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , comme dans le cas du matériau cubique, en ajoutant la relation d'isotropie suivante :

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.8)$$

L'équation (2.7) est alors appliquée dans tout repère, et donc en particulier dans le repère de l'échantillon, après avoir estimé les coefficients C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les coefficients peuvent être calculés pour le comportement de l'ensemble de la couche ou en fonction des plans (hkl) étudiés en tenant compte de l'anisotropie du cristal. Les coefficients pour l'ensemble de la couche peuvent être directement obtenus à partir de valeurs de E et ν mesurées expérimentalement ou calculés à l'échelle du polycristal à partir des constantes du monocristal. Les méthodes les plus simples pour cette estimation reposent sur une des hypothèses suivantes :

- L'hypothèse de Voigt : on suppose que le matériau se déforme de manière uniforme.
- L'hypothèse de Reuss : on suppose que les contraintes sont uniformes dans le matériau.

Le calcul des constantes élastiques radiocristallographiques (CER) prend en compte l'anisotropie élastique du monocristal mais aussi l'interaction entre les monocristaux sur la réponse élastique de chaque monocristal. Différents modèles théoriques permettent le calcul des CER. Parmi les plus usités, on dénombre le modèle basé sur l'hypothèse de Voigt et celui basé sur l'hypothèse de Reuss. En prenant l'hypothèse de Voigt pour le calcul des CER, les coefficients élastiques sont indépendants de la direction cristallographique et donc identiques pour les différents plans (hkl) . On retrouve donc les mêmes coefficients élastiques calculés pour le comportement mécanique global de la couche. A l'inverse, en prenant l'hypothèse de Reuss, ils sont différents pour chaque plan (hkl) considéré. Dans le tableau 2.1, est représentée la contrainte estimée pour une zircone yttrée en film mince isotrope, pour les différentes méthodes de calcul des coefficients élastiques présentées ci-dessus. Comme nous le verrons ci-dessous, l'état de contrainte du film est équi-biaxiale.

Le calcul des contraintes en utilisant l'hypothèse de Reuss donne des valeurs de σ_{33} importantes, incompatible avec l'hypothèse selon laquelle la contrainte normale est nulle. L'utilisation des CER homogénéise les valeurs de contraintes pour les plans (531) et (620) mais la valeur pour (600) est très largement différente. Enfin, l'hypothèse de Voigt et l'emploi du module de Young et du coefficient de Poisson donnent des résultats comparables. Dans les deux cas, σ_{33} est faible et les écarts de contraintes entre les différents plans sont comparables. Les contraintes résiduelles de l'électrolyte étant pilotées par des déformations thermiques, nous avons choisi de travailler avec les coefficients élastiques estimés à partir de l'hypothèse de Voigt tels que :

$$\begin{aligned} C_{11} &= 328 \text{ GPa} \\ C_{12} &= 146 \text{ GPa} \\ C_{44} &= (C_{11} - C_{12})/2 = 91 \text{ GPa} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Hypothèse de calcul des coefficients élastiques				
Plan (<i>hkl</i>)	Voigt	Reuss	CER : hypothèse de Reuss	E=205 GPa et v=0.31 [6]
σ_{11} (MPa)				
(531)	-820	-770	-770	-710
(600)	-880	-830	-1070	-760
(620)	-750	-710	-780	-650
σ_{33} (MPa)				
(531)	20	-100	10	20
(600)	30	-100	-20	30
(620)	-60	-150	-60	-60

Tableau 2.1 : Exemple de contrainte calculée à partir de mesures sur différents plans cristallographiques, en fonction des coefficients d'élasticité utilisés.

L'analyse des contraintes dans les films de zircone yttrée étudiée a donc été réalisée en utilisant les valeurs 2.9. Dans ce cas, l'isotropie du film nous permet de supposer que les contraintes σ_{11} et σ_{22} (dans le film) sont identiques. Ceci a été vérifié expérimentalement en faisant des mesures à $\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$.

On peut alors écrire les deux relations suivantes :

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = (C_{11} + C_{12})\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{33} \quad (2.10)$$

$$\sigma_{33} = 2C_{12}\varepsilon_{11} + C_{11}\varepsilon_{33} \quad (2.11)$$

En déterminant ε_{33} comme ordonnée à l'origine de la droite des $\sin^2\psi$ et ε_{11} - ε_{33} à l'aide de la pente de cette droite, on obtient σ_{11} et σ_{33} . Cependant, comme il l'a été mentionné précédemment, l'hypothèse $\sigma_{33}=0$ est souvent réalisée dans le cas de films minces. Dans ce document, nous avons donc réalisé cette hypothèse pour écrire :

$$\varepsilon_{33} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{11} \quad (2.12)$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = (C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11}})\varepsilon_{11} \quad (2.13)$$

L'hypothèse de contrainte plane ($\sigma_{33}=0$) sera contrôlée dans la suite de nos travaux chaque fois que ce sera possible. En particulier, lors de la mesure grain par grain par microdiffraction. En effet, dans ce cas là, les tenseurs de contraintes sont calculés sans aucune hypothèse sur la contrainte normale.

2. Mesures grain par grain

La microdiffraction de rayons X est utilisée pour estimer localement la déformation moyenne dans un grain. Elle nécessite d'avoir une taille de faisceau de l'ordre de grandeur de la taille du grain. Dans le cas des cellules SOFC, la taille des grains de l'électrolyte est de l'ordre de quelques micromètres. Un faisceau focalisé est donc nécessaire pour ces mesures. Les sources de rayons X synchrotron permettent d'obtenir des faisceaux fins de forte brillance. Nous avons donc utilisé une ligne de lumière de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Le principe de la microdiffraction est tout d'abord décrit, ainsi que le protocole d'expérience utilisé. Ensuite, l'analyse des données obtenues est expliquée, puis la méthode est enfin validée sur des échantillons non contraints.

2.1 Principe de la microdiffraction X

Le rayonnement synchrotron est basé sur l'émission d'ondes électromagnétiques obtenues en déviant un faisceau d'électrons relativistes de leur trajectoire initiale. Ces électrons possédant une haute énergie, la lumière émise correspond à un large spectre électromagnétique allant de l'infrarouge aux rayons X durs [7]. Les électrons sont initialement produits par une triode à électron, ils sont ensuite accélérés jusqu'à une énergie de 6 Gigaélectronvolts (GeV) avant d'être injectés dans l'anneau de stockage de 884 m de circonférence. Les électrons voyagent dans l'anneau de stockage durant des heures à une vitesse proche de celle de la lumière et sous très faible pression (10^{-9} mbar). Cet anneau de stockage est en fait une succession de sections droites équipées d'onduleurs qui font osciller les électrons pour renforcer la brillance. Ces sections droites sont séparées par des zones courbes équipées d'aimants de courbure qui dévient les électrons pour maintenir la trajectoire. Les onduleurs et les aimants de courbure constituent la source de rayons X proprement dite en aval desquelles sont installées les lignes de lumières. Ces deux dispositifs ont des géométries et des propriétés différentes. Les onduleurs sont des sources de rayons X petites et intenses avec des longueurs d'ondes spécifiques alors que les aimants de courbure sont des sources larges, d'intensité moyenne avec un large spectre d'énergie [8]. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la ligne de lumière BM32 de l'ESRF issue d'un aimant de courbure.

La mesure de contrainte par diffraction de rayons X en utilisant la méthode des $\sin^2\psi$ nécessite la rotation de l'échantillon. Comme l'illustre la figure 2.4, il faut que le faisceau de rayons X coïncide avec le point de concours des axes du goniomètre pour pouvoir analyser strictement la même zone. Or les axes de rotations d'un goniomètre ne se croisent pas strictement au même point mais dans une zone qu'on appelle sphère de confusion dont le diamètre est classiquement de $10\mu\text{m}$. Dans ces conditions, les zones de mesures micrométriques analysées par microdiffraction ne peuvent être maintenues lors de la rotation de l'échantillon. L'échantillon est donc obligatoirement fixe lors des mesures. C'est pourquoi la microdiffraction X développée à l'Advanced Light Source de Berkeley, et basée sur le couplage de la diffraction des rayons X en faisceaux blanc et monochromatique [9-11], a été utilisée.

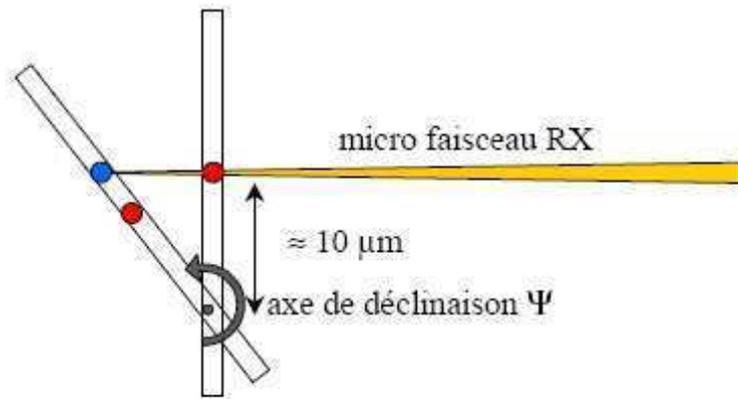


Figure 2.4 : Effet du désalignement de l'axe ψ en microdiffraction

L'échantillon devant rester fixe, il faut utiliser un spectre continu de longueurs d'ondes pour faire diffracter différents plans (hkl) du réseau cristallin. L'utilisation d'un tel faisceau, dit « faisceau blanc », nous permet de faire diffracter dans un même temps tous les plans (hkl) correspondant aux différentes longueurs d'ondes du faisceau. Ceci est illustré dans la figure 2.5. On obtient alors un diagramme de Laue du grain étudié, dont on tire l'orientation du grain et le déviateur du tenseur des déformations par les déformations angulaires du réseau cristallin.

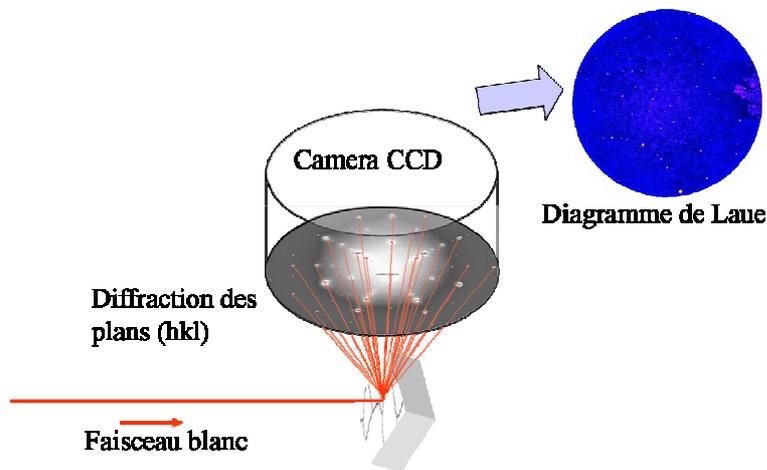


Figure 2.5 : Schéma de la diffraction du faisceau blanc

L'orientation du grain et l'indexation sont obtenus en mesurant les angles entre les directions des rayons diffractés. Ensuite, le décalage de la position des pics par rapport à leur position théorique nous permet d'affiner l'orientation cristalline et de déterminer les déformations du cristal. Or, comme cela est illustré à la figure 2.6, seule la direction des vecteurs de diffraction est connue lors de la diffraction en faisceau blanc.

Ainsi, le décalage des pics n'est sensible qu'à la distorsion de la maille cristallographique et pas à sa variation volumique. On mesure ainsi, les valeurs des composantes du tenseur déviateur des déformations ε^* :

$$\varepsilon_{ij}^* = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon_m & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} - \varepsilon_m & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} - \varepsilon_m \end{bmatrix} \text{ avec } \varepsilon_m = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}}{3} \quad (2.14)$$

La variation volumique est déterminée grâce au module des vecteurs de diffraction. Le module de ces vecteurs correspond à la longueur d'onde associée au pic de diffraction. La détermination d'une de ces longueurs d'ondes, permet le calcul de la composante hydrostatique de déformation ε_m qui correspond à la variation du volume du cristal, donnant lieu au calcul du tenseur complet.

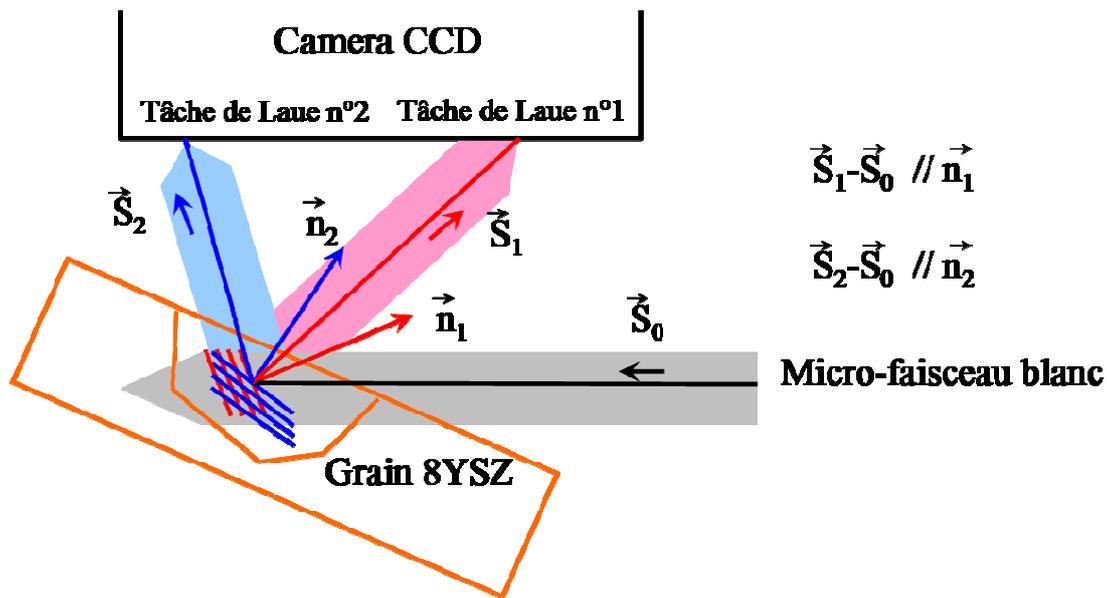


Figure 2.6 : Représentation schématique de la microdiffraction [12]

La composante hydrostatique de déformation, ε_m , est obtenue en analysant la déformation ε d'un plan (hkl) particulier du grain, en faisceau monochromatique. La méthode utilisée est illustrée dans la figure 2.7. Pour un angle de diffraction 2θ donné, un balayage en énergie est réalisé autour de l'énergie correspondant à la diffraction d'un pic particulier (par exemple (531) dans la figure 2.7).

Le maximum de diffraction nous donne l'énergie E associée à ce pic, et donc la longueur d'onde de diffraction λ par la formule suivante, où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière :

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (2.15)$$

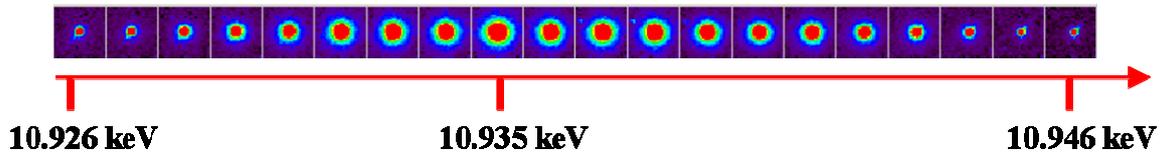


Figure 2.7: Balayage en énergie sur un pic (531) d'un cristal de germanium

On remonte ensuite à la distance interréticulaire du plan considéré grâce à la différenciation de la loi de Bragg par rapport à la longueur d'onde. La déformation du plan ε est alors calculée grâce à la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \quad (2.16)$$

Où les distances d et d_0 utilisées correspondent à des diffractions selon un même angle θ , mais avec une longueur d'onde différente. La composante hydrostatique est déterminée à partir de la déformation ε du plan (hkl) et du déviateur des déformations obtenu en faisceau blanc, selon l'expression suivante dans le cas d'un cristal à symétrie cubique:

$$\varepsilon_m = \varepsilon - \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^* & \varepsilon_{12}^* & \varepsilon_{13}^* \\ \varepsilon_{12}^* & \varepsilon_{22}^* & \varepsilon_{23}^* \\ \varepsilon_{13}^* & \varepsilon_{23}^* & \varepsilon_{33}^* \end{bmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

On obtient le tenseur complet des déformations en sommant le déviateur du tenseur de déformation et la composante hydrostatique. Le tenseur des contraintes est enfin obtenu en utilisant la loi de Hooke avec les constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} du monocristal (équation (2.18)).

Pour cela, le tenseur des déformations est tout d'abord exprimé dans le repère du cristal, puis l'équation (2.7) permet d'obtenir le tenseur des contraintes dans ce même repère, avant de l'exprimer dans le repère de l'échantillon. Dans le cas de la zircone yttrée à 8% les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} utilisées sont les suivantes [13]:

$$\begin{aligned}C_{11} &= 405,9 \text{ GPa} \\C_{12} &= 111,8 \text{ GPa} \\C_{44} &= 55 \text{ GPa}\end{aligned}\tag{2.18}$$

2.2 Protocole expérimental

Différentes campagnes de mesures ont été effectuées à l'ESRF, les résultats des premières expérimentations nous ont poussés à améliorer notre protocole de mesures et d'analyse que nous avons ensuite validé sur deux échantillons (voir paragraphe suivant).

Dans un premier temps, des diagrammes de Laue sont obtenus en faisant diffracter un faisceau blanc sur un monocristal de germanium non-contraint d'orientation connue, monté sur la platine à côté de l'échantillon à analyser. La figure 2.8 donne un cliché typique obtenu avec cette méthode. Ce type de cliché nous permettra de calibrer la méthode lors du dépouillement des résultats.

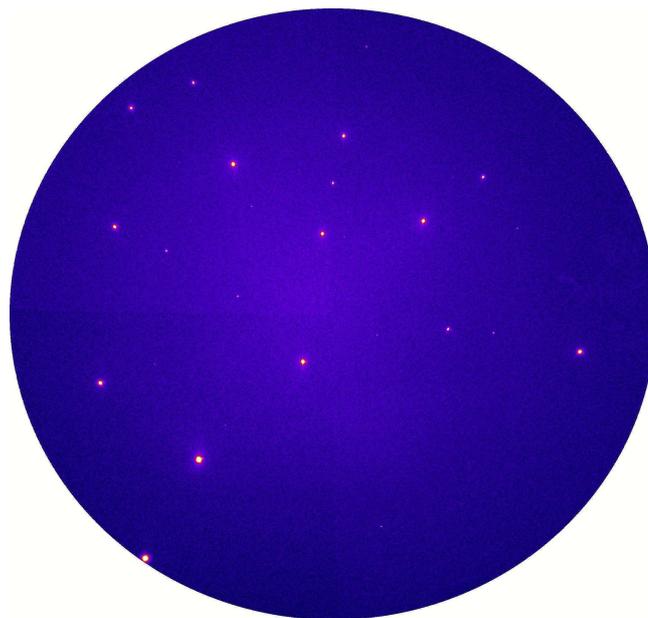


Figure 2.8: Diagramme de Laue obtenu sur un monocristal de germanium non contraint

Une cartographie de mesures est ensuite effectuée, avec le même faisceau blanc, sur nos échantillons constitués d'une demi-cellule (électrolyte sur support AFL et anode). La zone de balayage est repérée grâce à un microscope optique. Dans notre cas, nous avons balayé des zones de $20 \times 30 \mu\text{m}$ avec un pas de $1 \mu\text{m}$. Pour chaque pas un diagramme de Laue est enregistré. Lors des premières expérimentations, un faisceau blanc avec un spectre d'énergie allant de 5 keV à 22 keV avait été utilisé. Les diagrammes de Laue ainsi obtenus comportaient une multitude de pics, ce qui rendait l'analyse difficile. De plus, les différents pics viennent des différents grains de la couche de l'électrolyte, mais peuvent aussi provenir de la diffraction de la zircone yttrée des grains de l'AFL. Nous avons donc réduit le spectre d'énergie du faisceau pour travailler de 5 keV à 13 keV. Le faisceau pénètre moins dans l'échantillon, il y a donc moins de grains qui participent à la diffraction. De plus, le nombre de longueurs d'ondes disponible est plus petit ce qui réduit le nombre de plans susceptibles de diffracter.

Des mesures en faisceau monochromatique sont ensuite réalisées. Elles sont ciblées sur quelques tâches du diagramme de Laue. Elles ont pour but de déterminer l'énergie des faisceaux diffractés correspondant. On effectue pour cela un balayage en énergie pour trouver le maximum d'intensité de chaque tâche. La figure 2.9 illustre le balayage en énergie sur trois pics d'un diagramme de Laue obtenu en faisceau blanc.

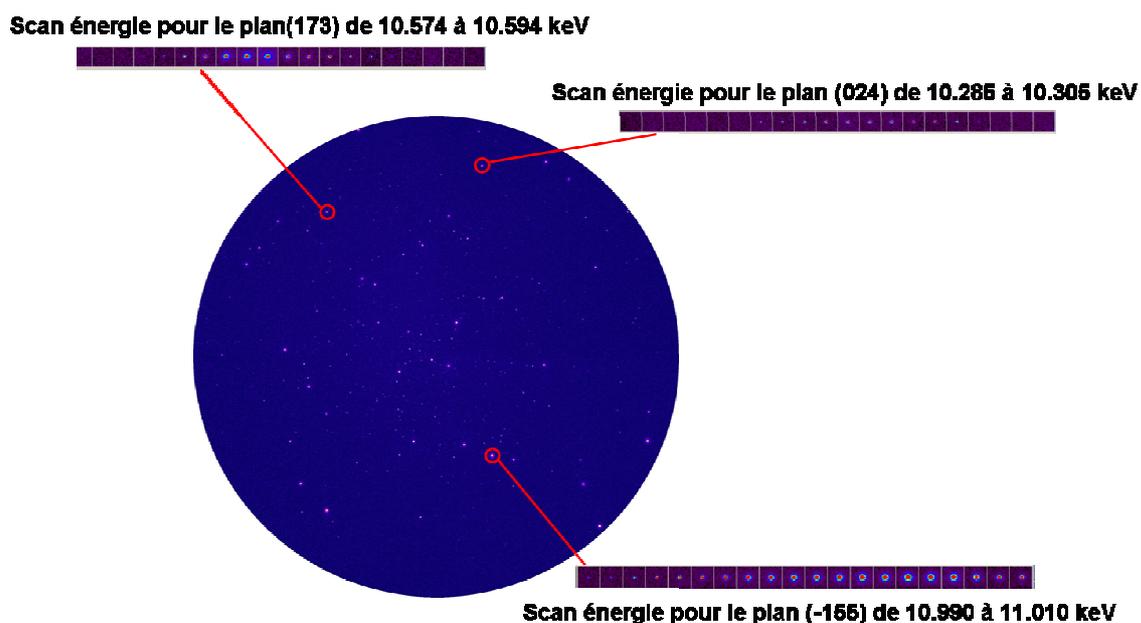


Figure 2.9: Diagramme de Laue d'un polycristal de 8YSZ avec balayages en énergie des tâches de diffraction

D'importantes améliorations ont été apportées à cette partie du protocole en instaurant un dépouillement rapide en direct des données obtenues en faisceau blanc. La méthode d'analyse sera développée au paragraphe suivant. A partir des diagrammes de Laue obtenus lors de la cartographie, il est aujourd'hui possible de positionner les mesures monochromatiques dans la zone du grain qui diffracte le plus et d'affiner le balayage en énergie en choisissant le pic de diffraction à analyser en faisceau monochromatique. Les balayages s'effectuent en faisant varier l'énergie du faisceau de plus ou moins 10 eV autour de la valeur théorique de diffraction du plan (hkl) choisi. Les pics choisis ont des valeurs d'énergie théorique de diffraction comprises entre 9 keV et 11 keV. C'est en effet dans cet intervalle d'énergie que d'un point de vue expérimental, le plus grand nombre de pics diffracte.

2.3 Analyse des données

L'analyse des données s'effectue avec le logiciel XMAS, développé par N. Tamura à l'Advanced Light Source de Berkeley [9-11, 14]. La figure 2.10 donne un aperçu de l'interface graphique de ce logiciel. L'analyse se fait en trois étapes principales : la calibration, l'analyse en faisceau blanc et l'analyse monochromatique [15].

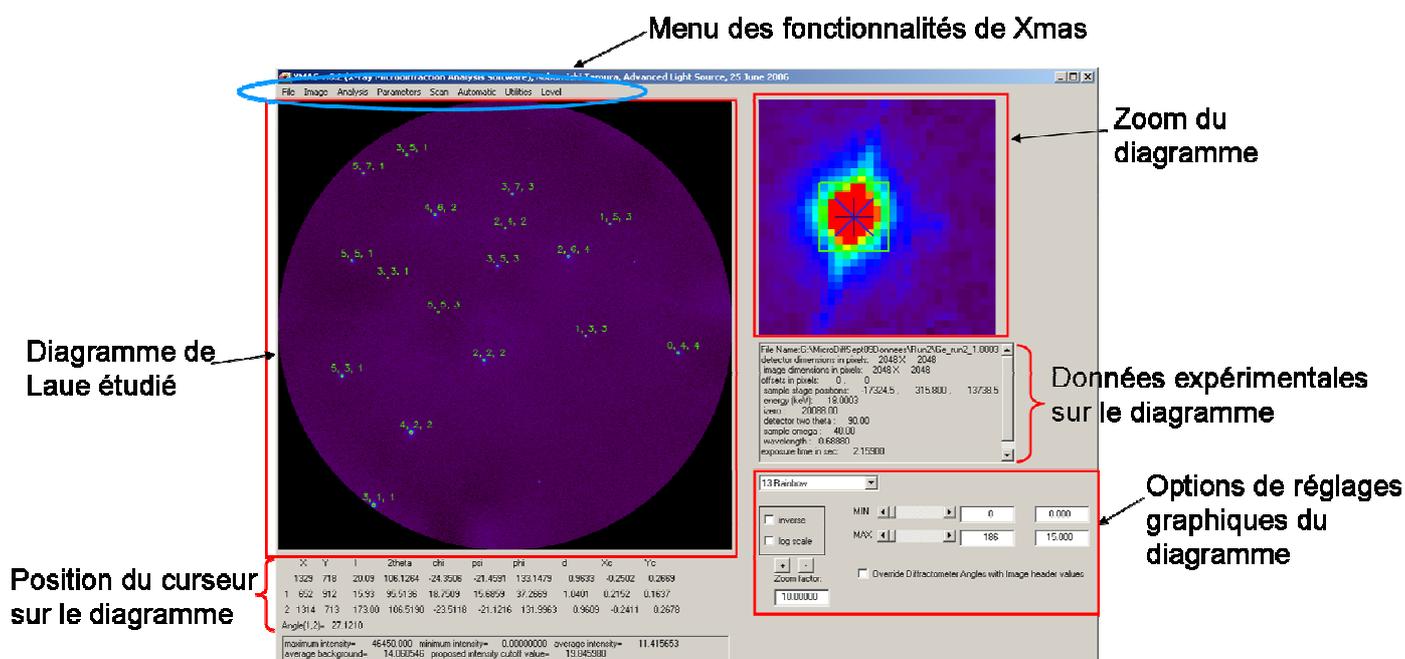


Figure 2.10: Interface graphique du logiciel XMAS

La **calibration** du système est une étape importante de l'analyse des données. Si les paramètres ne sont pas corrects, il est impossible d'analyser les diagrammes de Laue et d'obtenir des résultats convenables. Les paramètres de calibration peuvent être divisés en deux catégories :

- Les paramètres de l'expérimentation qui sont connus lors de l'expérimentation (énergie du faisceau, dimensions de la caméra, direction du faisceau incident...),
- Les paramètres géométriques de l'expérimentation qui sont à déterminer de manière fine.

Cinq paramètres géométriques représentés sur la figure 2.11 sont à déterminer pour la calibration :

- la distance entre la caméra et l'échantillon (dd)
- le centre de l'image (X_{cent} et Y_{cent}) : Intersection de la direction qui est à 90° du faisceau incident selon la verticale, avec la camera (à l'aplomb du point d'impact du faisceau incident sur l'échantillon)
- la rotation de la camera (β et γ)

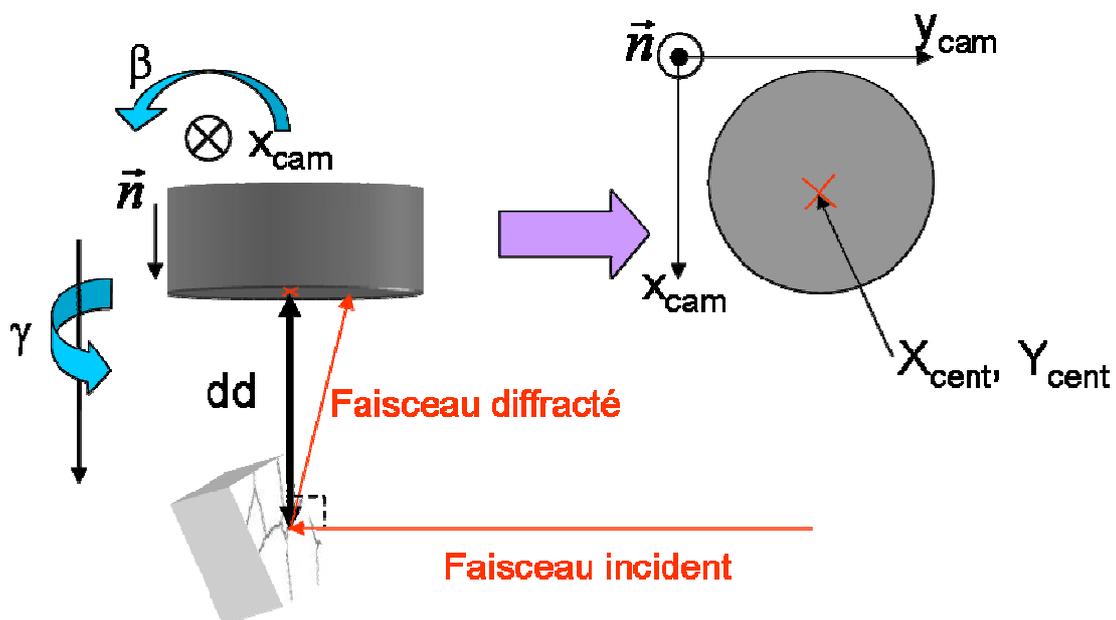


Figure 2.11: Schéma de la géométrie d'expérimentation de la microdiffraction

La calibration des paramètres géométriques s'effectue en utilisant un diagramme de Laue de référence obtenu sur un monocristal de germanium non contraint. Ces paramètres sont alors ajustés, à partir de valeurs initiales entrées par l'utilisateur, en utilisant la position des pics de diffraction du diagramme de Laue non contraint.

La calibration est estimée achevée lorsque la distance interréticulaire normée pour chaque pic de diffraction étudié dans le diagramme est égale à 1 ± 5.10^{-5} . Seuls certains pics de diffraction sont sélectionnés pour cette optimisation. Ils sont aussi donnés par l'utilisateur. Pour la localisation précise des pics, une analyse d'image est réalisée, avec comme filtre une fonction Gaussienne 2D, dont la forme est représentée sur le figure 2.12 [16]. Cette fonction est bien adaptée à des pics de forme régulière et circulaire et se définit telle que :

$$G(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2\sigma^2}} \quad (2.19)$$

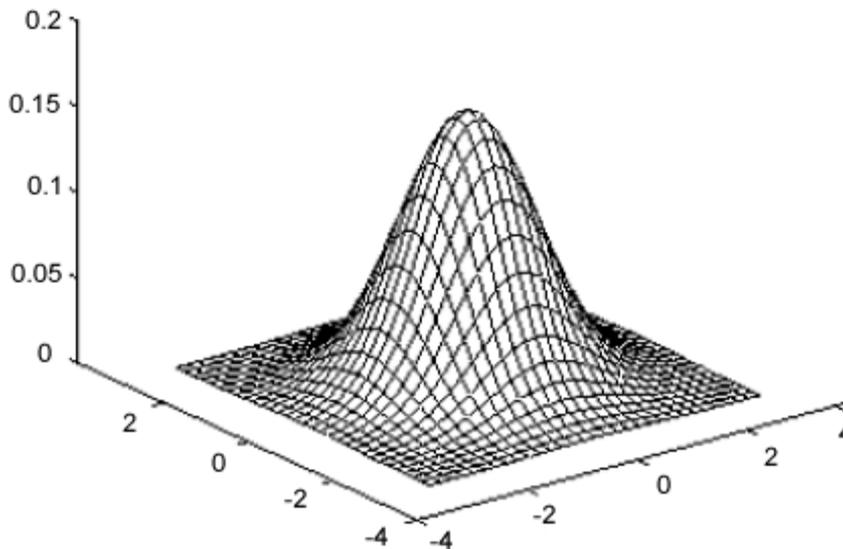


Figure 2.12: Représentation d'une fonction Gaussienne 2D [16]

L'analyse en faisceau blanc est réalisée à partir des diagrammes de Laue obtenus sur nos échantillons lors de la cartographie. Pour chaque diagramme, l'utilisateur fournit une liste de pics à analyser pour déterminer l'orientation et le déviateur des déformations. Les pics sont sélectionnés selon leur taille et leur intensité. La localisation du pic est repérée au maximum du pic, par une analyse d'image utilisant comme filtre une fonction 2D lorentzienne. De plus, chaque diagramme pouvant être le résultat de la diffraction simultanée de plusieurs grains, le nombre de grains attendus dans le cliché doit être renseigné. En pratique, un maximum de quatre grains simultanés a pu être indexé par le logiciel dans le cadre de ce travail. L'indexation de chaque grain permet ensuite de déterminer le tenseur déviateur des déformations et des contraintes à partir de l'écart des pics à leur position théorique.

Nous avons mis en place différents critères de contrôle pour vérifier la cohérence de l'indexation et du déviateur des contraintes. Par exemple, on confirme l'indexation d'un grain quand les pics théoriques recalculés à partir de l'orientation du grain, mais non utilisés lors de l'analyse, sont visibles dans le diagramme. Le deuxième contrôle de l'indexation consiste à cartographier le grain. En effet, le faisceau blanc a une taille de $1\ \mu\text{m}$, et la cartographie est faite avec un pas de $1\ \mu\text{m}$, alors que les grains étudiés ont typiquement une taille de $5\ \mu\text{m}$. Ainsi, un même grain est repérable dans différents diagrammes. On choisit donc un pic représentatif du grain et on construit une cartographie de la présence de ce pic sur les différents diagrammes, ce qui permet de repérer la zone « géographique » 2D de l'emplacement du grain. Ceci est illustré dans la figure 2.13. On indexe ensuite les 8 à 10 diagrammes où le pic est le plus intense. L'indexation est alors validée lorsqu'elle est la même pour tous les diagrammes. Le déviateur de contraintes est quant à lui validé lorsque les tenseurs trouvés sont semblables pour les différents diagrammes étudiés et lorsque la contrainte équivalente de Von Mises est identique entre les différents diagrammes et réaliste par rapport aux valeurs macroscopiques mesurées. Enfin, l'orientation et le déviateur retenus pour le grain étudié sont ceux correspondants au diagramme pour lequel les pics diffractés sont les plus intenses.

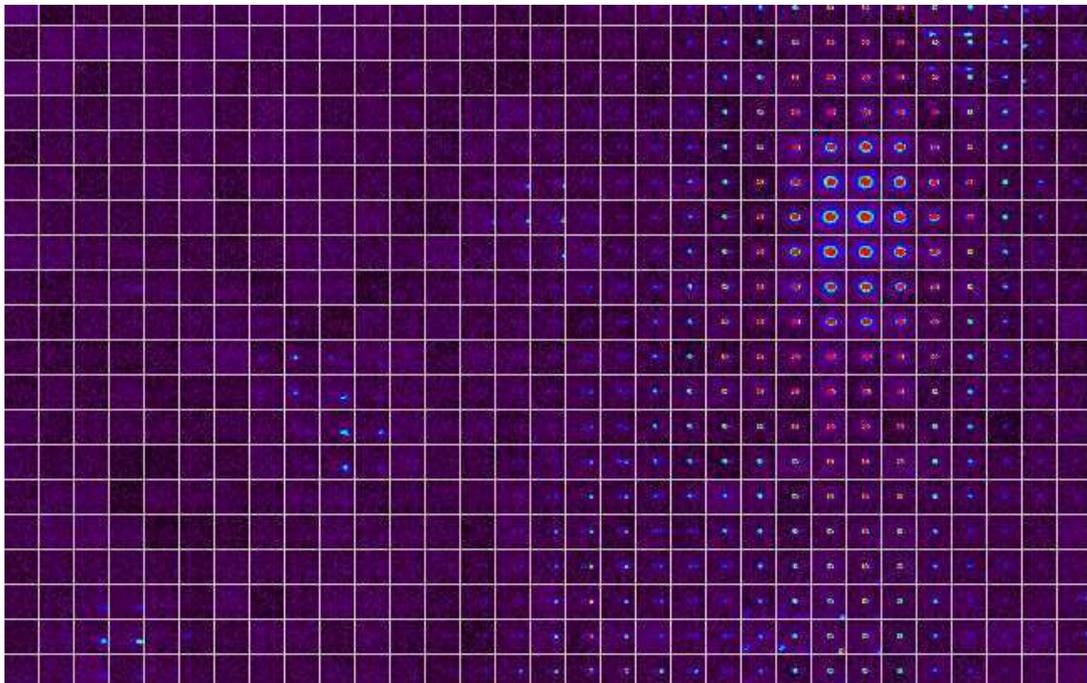


Figure 2.13: Cartographie du pic (-1-33) pour un grain de l'électrolyte d'une cellule SOFC

L'analyse monochromatique consiste à trouver l'énergie (et donc la longueur d'onde) associée à la diffraction de certains pics indexés dans les analyses en faisceau blanc. Pour cela, un pic est renseigné par l'utilisateur, et la position et l'intensité du pic lors du balayage en énergie sont obtenues par analyse d'image, de façon identique à l'analyse en faisceau blanc. Le résultat est une courbe, représentée à la figure 2.14, de l'intensité du pic en fonction de l'énergie du faisceau.

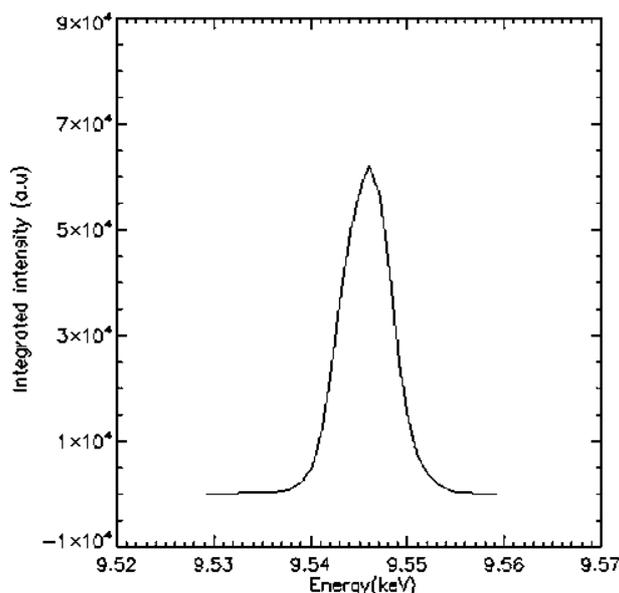


Figure 2.14: Courbe représentative de l'intensité du pic en fonction de l'énergie du faisceau incident

Le maximum de l'intensité du pic est choisi comme énergie représentative du pic. Comme cela a été vu au paragraphe précédent, en utilisant la loi de Bragg, on obtient la déformation du plan (hkl), puis la déformation hydrostatique et la contrainte hydrostatique. Il faut donc déterminer l'angle de diffraction (constant) des pics considérés. Comme pour les analyses en faisceau blanc, l'angle de diffraction du pic est obtenu grâce à la position sur la caméra et aux paramètres de calibration du système.

Nous avons pu remarquer que le faisceau se décale légèrement sur l'échantillon en X et Y (de quelques dizaines de microns) quand on passe du faisceau blanc au faisceau monochromatique. La figure 2.15 illustre ce décalage et l'impact que cela a sur l'angle de diffraction 2θ sachant que le faisceau monochromatique reste parallèle au faisceau blanc.

Nous avons donc développé une méthode de calcul afin de déterminer le nouvel angle de diffraction $2\theta'$ en faisceau monochromatique. On calcule l'angle θ du faisceau diffracté qui a pour origine le point d'impact O en faisceau blanc et pour lequel le pic de diffraction est situé en x' et y' sur la caméra tel que :

$$\cos(2\theta) = \frac{y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + d^2}} \quad (2.20)$$

On détermine ensuite l'angle θ' du même faisceau diffracté qui a pour origine le point d'impact O' de coordonnées $(\Delta x_1, \Delta x_2)$ par rapport à O en mode monochromatique grâce à l'équation suivante :

$$\cos(2\theta') = \frac{y' - \cos(\alpha)\Delta x_2}{\sqrt{(x' - \Delta x_1)^2 + (y' - \cos(\alpha)\Delta x_2)^2 + (d - \sin(\alpha)\Delta x_2)^2}} \quad (2.21)$$

La différence des deux donne le $\Delta\theta$ à appliquer aux valeurs mesurées en mode monochromatique pour corriger le décalage du faisceau.

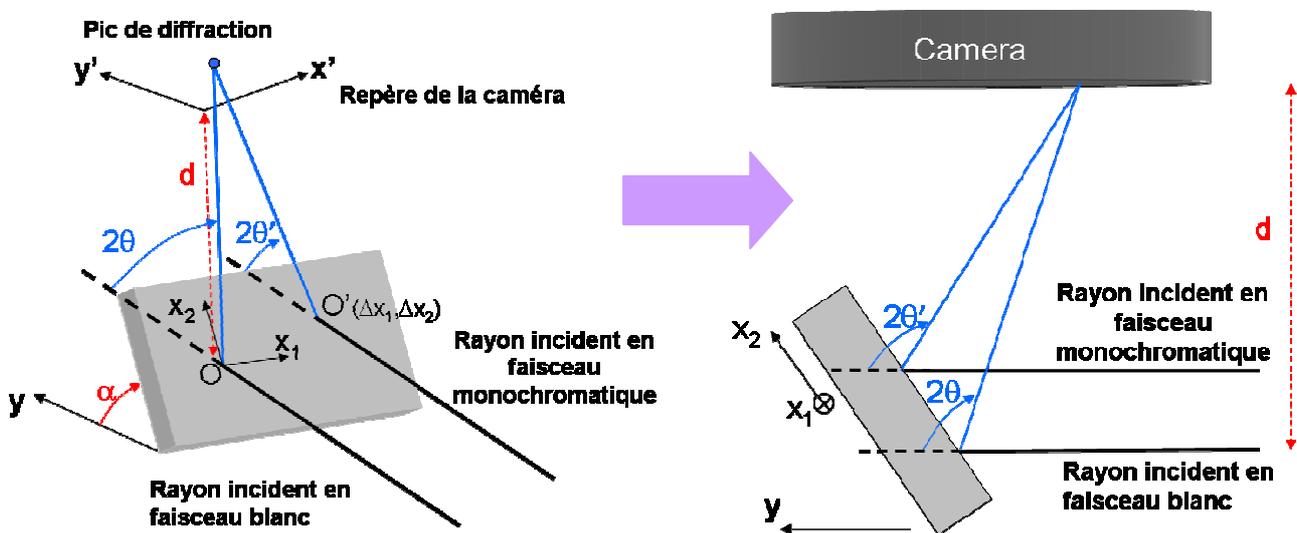


Figure 2.15: Schéma représentatif du décalage du faisceau du mode en faisceau blanc au mode monochromatique et son impact sur l'angle de diffraction 2θ

Nous avons pu observer des décalages allant jusqu'à 55 μm avec des variations de l'ordre de 0,017°. De façon qualitative, nous avons observé des plus grands décalages en x_2 qu'en x_1 . Il est à noter qu'à valeurs égales, l'impact de Δx_1 est marginal par rapport à celui de Δx_2 . L'impact du décalage du faisceau n'est pas identique pour tous les plans diffractés puisque le calcul de $2\theta' - 2\theta$ dépend de la position du pic de diffraction sur la caméra. A titre d'exemple, la figure 2.16 représente l'impact d'un décalage de 55 μm en x_2 et de 10 μm en x_1 (maximum des valeurs de décalage que nous avons pu rencontrer) sur la variation de θ en fonction de la position du pic sur la camera.

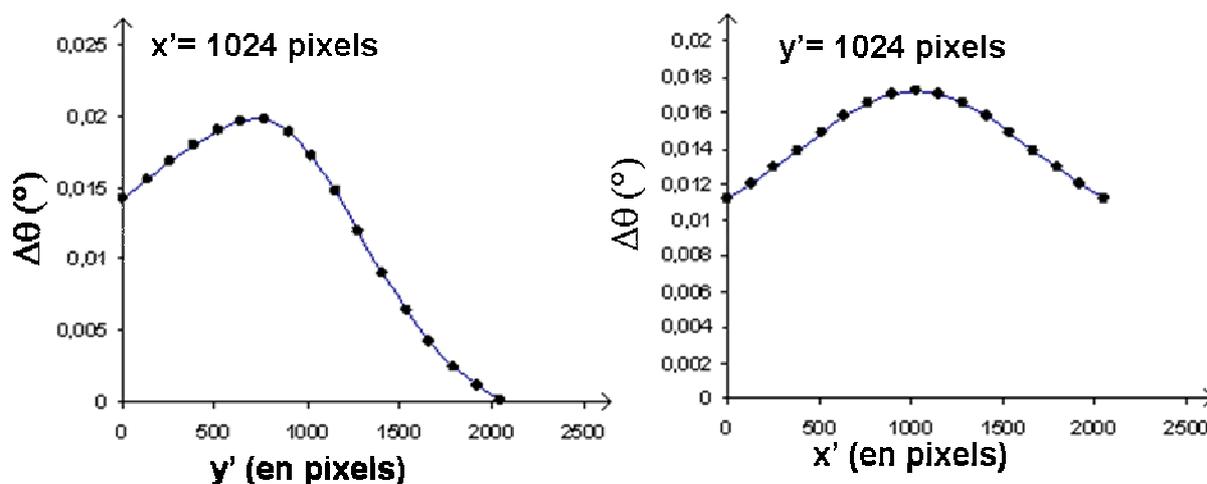


Figure 2.16: Représentation de l'impact d'un décalage de 55 μm en x_2 et de 10 μm en x_1 en fonction de la position d'un pic sur la camera (a) x' est fixe au centre de la camera (b) y' est fixe au milieu de la camera. 2048 pixels=165 mm

2.4 Validation de la méthode

Pour valider la méthode, deux échantillons tests ont été utilisés :

- Le monocristal non contraint de germanium qui a sert à calibrer l'expérience,
- Un polycristal non contraint de zircone yttrée à 8% molaire (8YSZ, identique au matériau de l'électrolyte des cellules SOFC).

Pour chaque échantillon que nous avons mesuré, nous avons utilisé un cristal de germanium non contraint pour calibrer les paramètres de l'expérimentation dans le logiciel. On a ainsi pu étudier un certains nombre de fois ce monocristal (22 tenseurs calculés) et la totalité des tenseurs de déformations et de contraintes trouvés avec notre méthode d'analyse attestent que le monocristal n'est pas contraint. Par exemple, le tenseur des contraintes calculé à partir du pic (553) du germanium a toutes ses valeurs inférieures à 10MPa.

L'incertitude des mesures sur le monocristal de germanium a été étudiée. Tout d'abord, nous nous sommes penchés sur les valeurs des différentes déformations hydrostatiques trouvées. Nous avons réalisé 22 mesures sur des pics de germanium. La distribution des valeurs de la déformation hydrostatique est représentée à la figure 2.17. La moyenne calculée pour ces valeurs est de 3.10^{-5} et l'écart type σ est égal à 1.10^{-4} . Malgré le faible nombre de mesures, les résultats peuvent se représenter selon une description statistique Gaussienne. Cela permet de déduire une incertitude des mesures de déformation hydrostatiques de $\pm 2.10^{-4}$ (deux fois l'écart type).

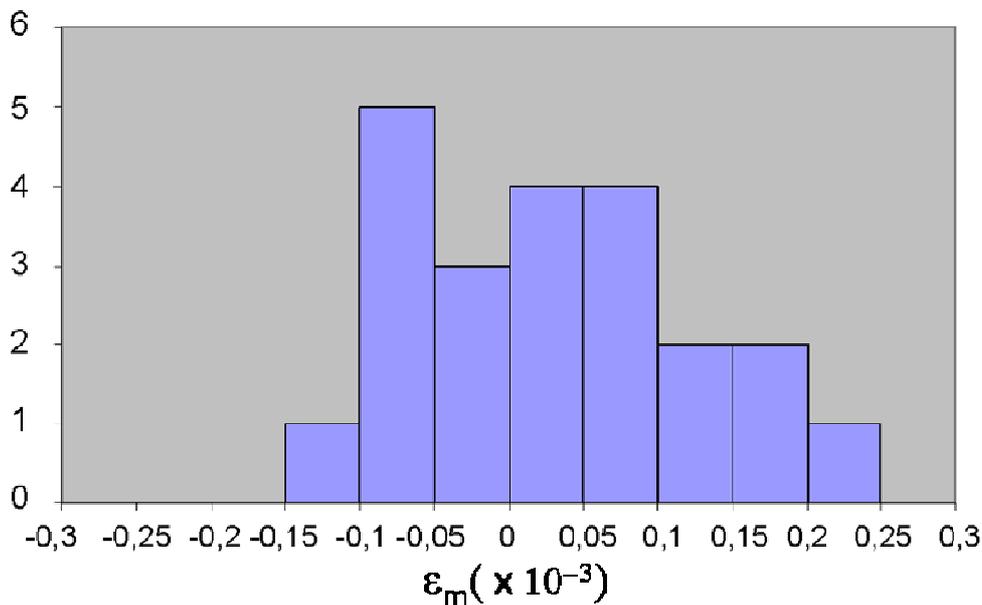


Figure 2.17: Histogramme représentatif des valeurs de déformation hydrostatique pour le monocristal de germanium

De la même manière, nous avons étudié la distribution des 5 composantes ϵ_{12}^* , ϵ_{13}^* , ϵ_{23}^* , ϵ_{11}^* , ϵ_{22}^* du tenseur déviateur des déformations du germanium, obtenus pour cinq mesures différentes sur le même monocristal. Comme on peut le constater sur l'historgramme de la figure 2.18, les valeurs sont quasi nulles. La moyenne et l'écart estimés sont respectivement 5.10^{-6} et 3.10^{-5} . On peut donc dire que la calibration est effectuée à une incertitude près de $\pm 6.10^{-5}$. Cette valeur correspond à la valeur de la dispersion définie comme acceptable lors de la calibration ($\pm 5.10^{-5}$).

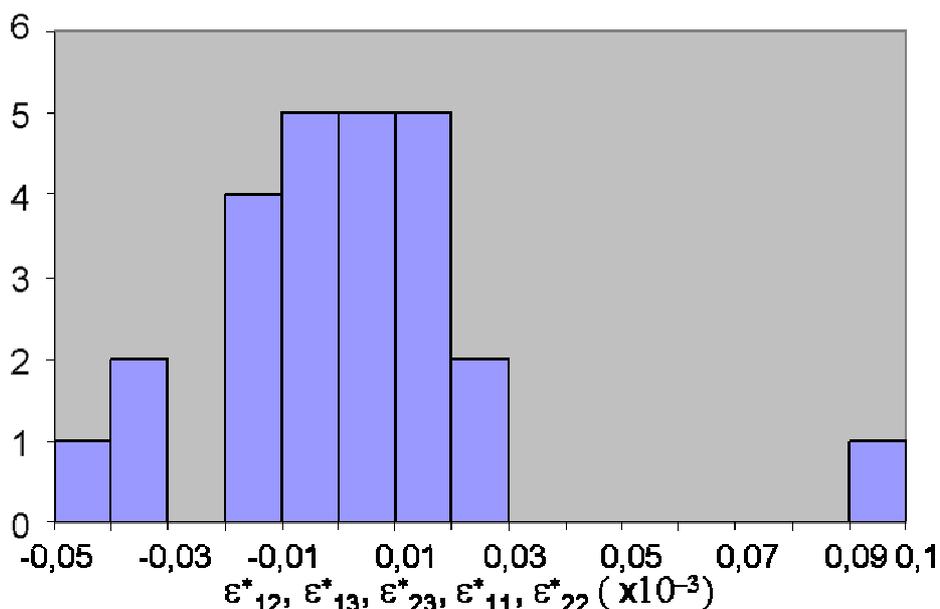


Figure 2.18: Histogramme représentatif des valeurs du déviateur de déformation pour le monocristal de germanium

Des mesures ont été effectuées dans six grains d'une couche de 40 μm d'épaisseur constituée de zircone yttrée polycristalline en faisceau blanc. Pour chaque grain, deux ou trois pics de diffraction ont été étudiés en faisceau monochromatique, donnant 14 mesures de la déformation hydrostatique dont les valeurs sont représentées à la figure 2.19. La contrainte hydrostatique est à une exception près comprise entre -1.10^{-4} et 1.10^{-4} . La moyenne et l'écart type donnent respectivement -2.10^{-5} et 7.10^{-5} . L'incertitude de mesure est alors estimée à $\pm 1,4.10^{-4}$, ce qui est cohérent avec l'incertitude de la mesure de déformation hydrostatique évaluée pour le germanium.

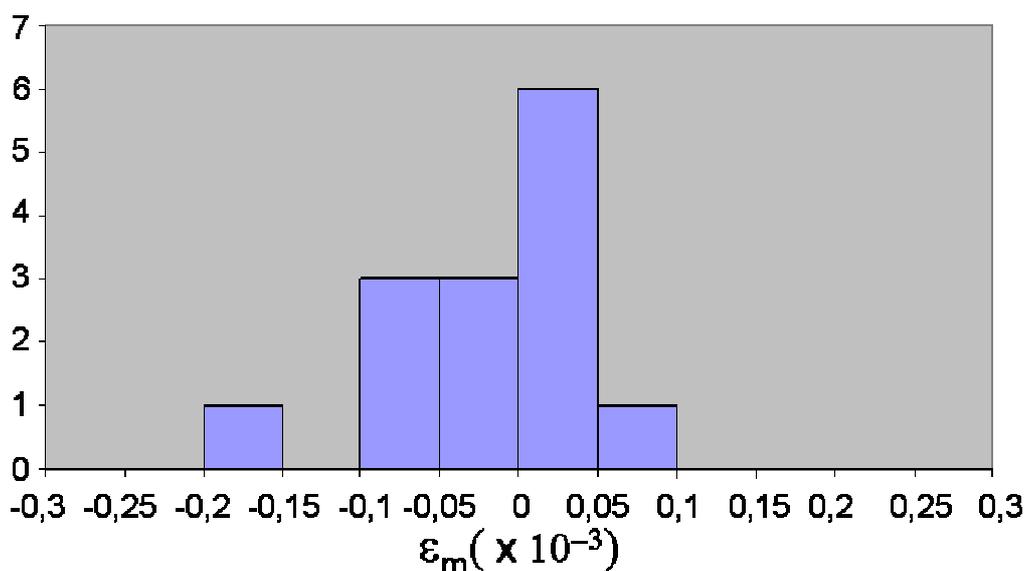


Figure 2.19: Histogramme représentatif des valeurs de déformation hydrostatique pour le polycristal de zircone yttrée

Les valeurs de déformation du déviateur ont aussi été étudiées. L'histogramme de la figure 2.20 représente la distribution des ε^*_{12} , ε^*_{13} , ε^*_{23} , ε^*_{11} , ε^*_{22} des 6 grains étudiés.

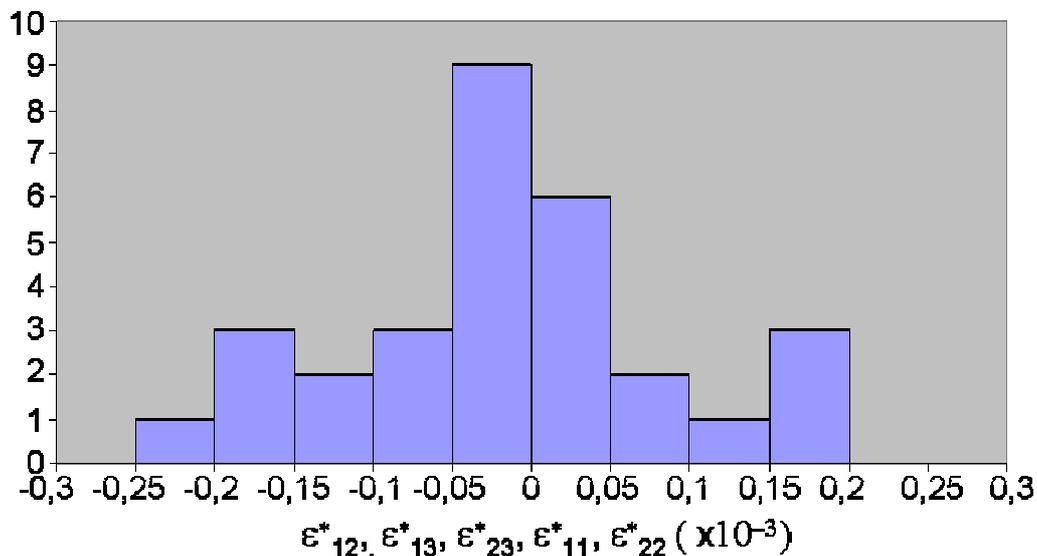


Figure 2.20: Histogramme représentatif des valeurs du déviateur de déformation pour le polycristal de zircone yttrée

Dans ce cas, les bornes de l'histogramme sont plus grandes que pour la déformation hydrostatique. Néanmoins, la moyenne et l'écart type déduits des 30 valeurs mesurées sont peu différents des résultats précédents. La moyenne est légèrement plus basse pour atteindre une valeur de $-1,5 \cdot 10^{-5}$ tandis que l'écart type égal à $1 \cdot 10^{-4}$ est légèrement supérieur. On estime donc une incertitude de mesures de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ pour les composantes du déviateur de déformation.

Les valeurs diagonales du tenseur complet de déformation cumulent les erreurs venant des deux types de mesures différents. Si les deux mesures étaient strictement dépendantes, l'incertitude de la somme serait égale à la somme des incertitudes. A contrario, si les mesures sont indépendantes, l'incertitude est calculée grâce à la relation :

$$\sigma_{total} = \sqrt{\sigma_{\varepsilon_m}^2 + \sigma_{\varepsilon^*}^2} \quad (2.22)$$

Grâce à l'équation 2.22, on obtient une incertitude pour les valeurs diagonales du tenseur de déformation du polycristal de zircone yttrée de $\pm 2,44 \cdot 10^{-4}$. L'histogramme de la figure 2.21, indique qu'il y a bien un effet cumulatif des deux incertitudes.

Néanmoins, les valeurs restent groupées autour de zéro et la plupart dans un écartement de $\pm 1.10^{-4}$. La moyenne et l'écart type calculés sur les 28 valeurs considérées sont respectivement égaux à -6.10^{-5} et $1,2.10^{-4}$. On a donc une incertitude de mesures de $\pm 2,4.10^{-4}$.

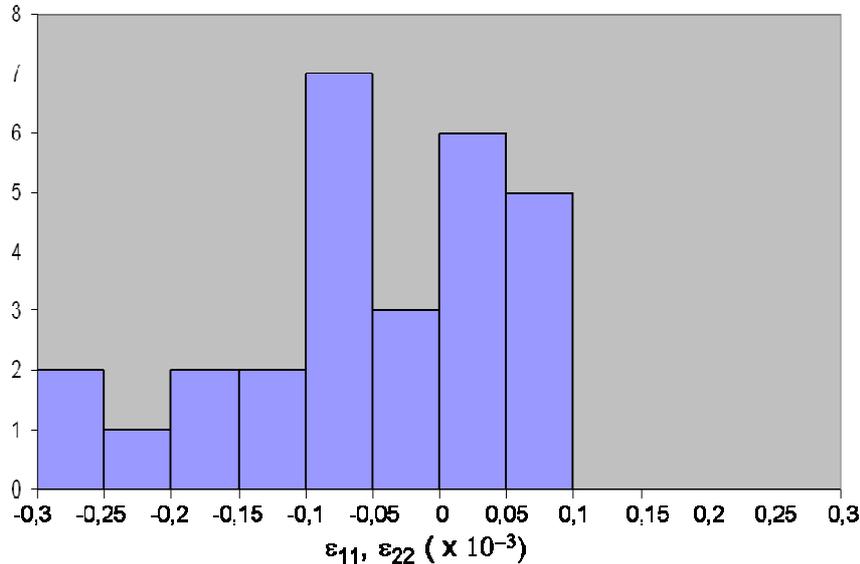


Figure 2.21: Histogramme représentatif des valeurs $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$ du tenseur complet de déformation pour le polycristal de zirconie yttrée

On peut donc conclure que les mesures de déformations sur un polycristal non contraint ont une incertitude de mesures de $\pm 2.10^{-4}$ pour les valeurs non diagonales et de $\pm 2,4.10^{-4}$ pour les valeurs diagonales du tenseur.

De la même manière, les valeurs de contraintes correspondantes ont été étudiées. La distribution des différentes valeurs est représentée à la figure 2.22, les moyennes et les écarts types correspondant sont exprimés dans le tableau 2.2. La distribution des différentes valeurs est similaire à celle observée pour les déformations. A partir de ces résultats nous pouvons estimer que l'incertitude de mesures sur les contraintes d'un polycristal non contraint est de ± 50 MPa pour les valeurs non diagonales et de ± 130 MPa pour les valeurs diagonales du tenseur. Ainsi, le tenseur moyen de contraintes obtenu à partir de l'ensemble des mesures et exprimé à l'équation 2.23 peut-être considéré comme nul. Les mesures en microdiffraction sont donc cohérentes avec les mesures macroscopiques.

$$\sigma_{moyenne} (MPa) = \begin{bmatrix} -40 & 0 & -10 \\ 0 & -50 & 10 \\ -10 & 10 & -30 \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

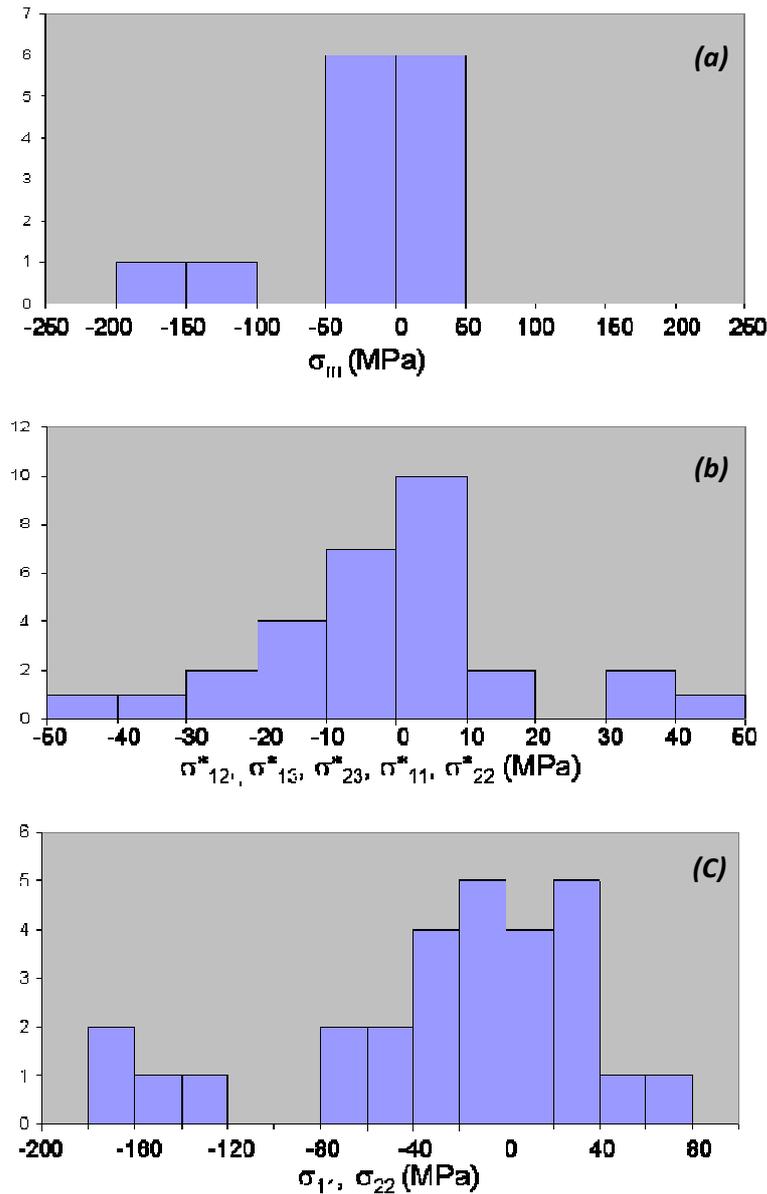


Figure 2.22: Histogrammes représentatifs des valeurs (a) de contrainte hydrostatique, (b) déviateur de déformation, (c) de σ_{11} , σ_{22} du tenseur complet de déformation pour le polycristal de zircone yttrée

	Moyenne	Ecart type	Incertitude
σ_m (MPa)	-22	60	± 120
$\sigma^*_{12}, \sigma^*_{13}, \sigma^*_{23}, \sigma^*_{11}, \sigma^*_{22}$ (MPa)	-1	22	± 44
σ_{11}, σ_{22} (MPa)	-25	65	± 130

Tableau 2.2 : Valeurs de la moyenne, de l'écart type et de l'incertitude calculées pour les résultats des mesures de contraintes par microdiffraction sur un polycristal de zircone yttrée non contraint

2.5 Conclusions

Les mesures de contraintes à l'échelle microscopique grain par grain ont été effectuées en utilisant la microdiffraction de rayons X synchrotron. La méthode couple des mesures en faisceaux blanc et monochromatique. Des améliorations ont été apportées sur le protocole de mesures notamment au niveau du balayage en énergie en instaurant une analyse rapide en ligne afin de cibler les zones de mesures et d'affiner les analyses en énergie. Une procédure d'analyse a été mise en place afin d'optimiser et d'uniformiser l'analyse des données. Une méthode de calcul a été trouvée afin de corriger les erreurs de mesures dues au décalage du faisceau lors du mode faisceau blanc au mode monochromatique. L'ensemble de la méthode a été validée sur deux échantillons tests non-contraints, un monocristallin et un polycristallin. Une méthodologie a été mise en place afin de déterminer les incertitudes de mesure malgré le nombre de mesures. Les incertitudes évaluées sont proches de celles des équipements de mesures par rayons X en laboratoire. A titre de rappel, nous avons trouvé une incertitude pour le polycristal de YSZ de $\pm 2.10^{-4}$ à $\pm 2,4.10^{-4}$ pour la déformation qui se traduit par une incertitude de ± 50 MPa pour les valeurs de contraintes non diagonales du tenseur et ± 130 MPa pour les éléments de la diagonale. Il est à noter que lors de nos expérimentations, nous n'avons pas observé de dommages sur nos échantillons causés par les faisceaux de sources synchrotron comme cela peut-être le cas sur de très petits échantillons [17].

3. Mesures intragranulaires

Différentes techniques de caractérisations sont actuellement en cours de développement pour mesurer des composantes de déformation à l'échelle submicronique. On peut citer par exemple la spectroscopie micro-Raman, la microdiffraction Kossel et le CBED (diffraction électronique en faisceau convergent dans un microscope électronique en transmission) [18-20]. Nous avons pour notre part décidé d'utiliser l'EBS (Electron BackScattered Diffraction). Cette technique est facile à mettre en œuvre et apparaît comme un bon compromis entre résolution spatiale et sensibilité aux déformations [21]. Nous décrivons ici le principe de cette méthode, ainsi que le protocole expérimental utilisé.

3.1 Principe de la méthode

L'EBS (Electron BackScattered Diffraction) est une technique récente qui a rapidement évolué cette dernière décennie pour devenir un équipement standard du Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le premier diagramme de diffraction d'électrons a été obtenu par S. Kikuchi en 1924 en microscopie électronique en transmission (MET) [22]. Cinquante ans plus tard, Venables et Harland publiaient le premier diagramme obtenu dans un MEB [23]. L'automatisation de la technique a débuté au début des années 80 avec les travaux de Dingley, d'Adams et al, et de Schwarzer [24-27]. Dans les années 90, l'essor de l'informatique a permis d'effectuer l'acquisition et l'indexation des diagrammes de manière rapide et complètement automatisée notamment grâce à l'utilisation de la transformée de Hough pour la détection des bandes de Kikuchi [28]. De nos jours, l'EBS est largement utilisée pour déterminer les orientations cristallines des matériaux et de ce fait la microstructure et les textures éventuelles. L'utilisation de cette technique pour mesurer les déformations élastiques est relativement récente. Les premières mesures ont été effectuées par Troost en 1993 [29]. Durant les dix dernières années, la méthode a été continuellement améliorée notamment par Wilkinson et al. [30-31]. Le principal avantage de cette technique est sa grande résolution spatiale, de l'ordre de 50 nm. La méthode que nous avons utilisée, est développée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne [32-33].

Dans un microscope électronique à balayage, un faisceau incident d'électrons vient frapper la surface de l'échantillon qui réémet des électrons secondaires, des électrons rétro-diffusés, des électrons Auger et des rayons X. Les électrons rétro-diffusés diffractent sur le matériau cristallin. Comme le montre la figure 2.23, les diagrammes de diffraction, aussi nommés clichés de Kikuchi, sont détectés dans le MEB sur un écran phosphorescent grâce à une camera CCD. Afin d'avoir un rendement élevé d'électrons rétro-diffusés, l'échantillon doit être incliné de manière à modifier l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. L'angle d'incidence généralement choisi est de 20°. Il semble qu'à cette valeur, il y ait un bon compromis entre une répartition homogène en épaisseur de pénétration sur une centaine de nanomètres et une dispersion énergétique faible des électrons rétro-diffusés associée à une intensité plus importante du signal diffracté [21].

Dans cette configuration géométrique, on est cependant très sensible au relief, de sorte qu'une préparation par polissage des échantillons s'avère nécessaire.

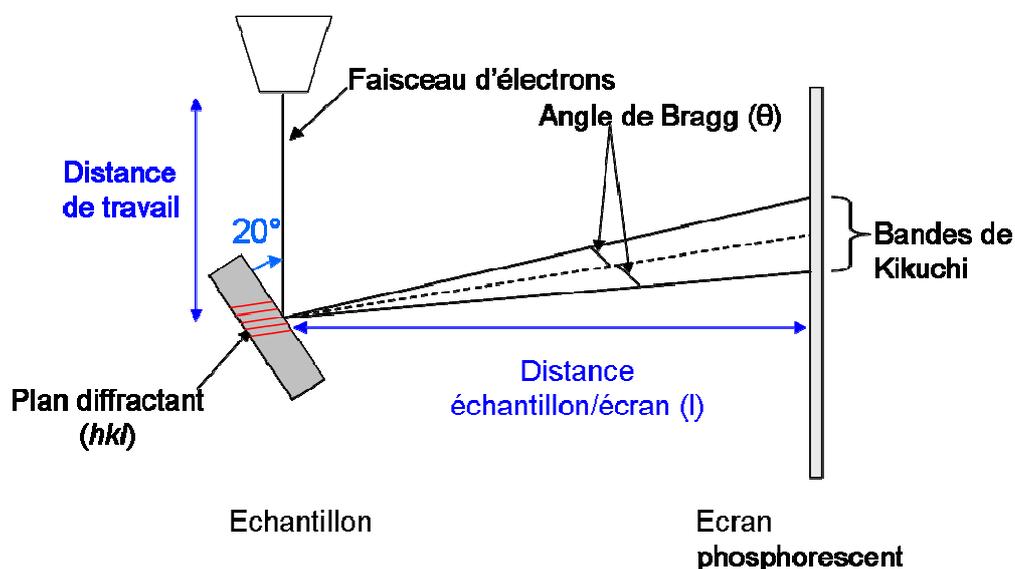


Figure 2.23: Géométrie des mesures par EBSD

Comme illustré dans la figure 2.24, les diagrammes de Kikuchi sont constitués de bandes de Kikuchi qui sont formées par l'intersection des cônes de diffraction avec l'écran phosphorescent. Ces pseudo-bandes correspondent aux plans diffractés du cristal et ont pour largeur, la valeur de l'angle de diffraction. Les intersections de ces pseudo-bandes de Kikuchi coïncident avec les axes de zone du cristal.

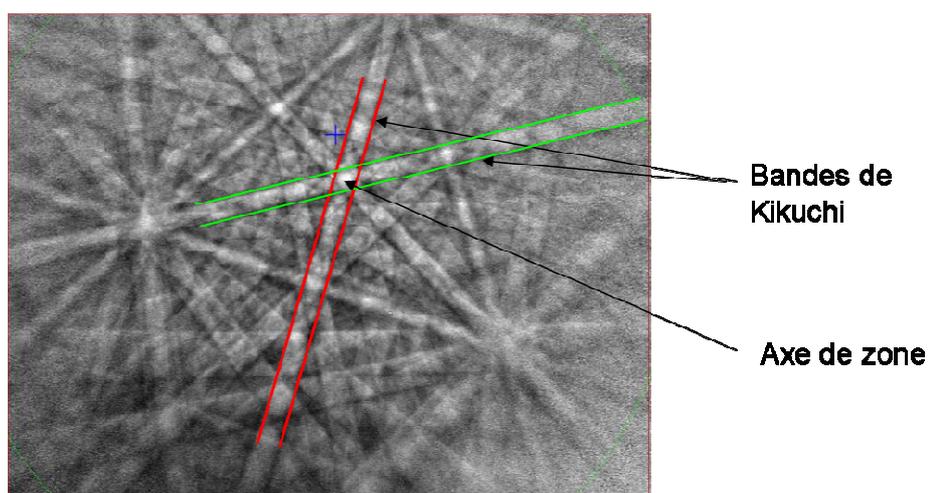


Figure 2.24: Diagramme de Kikuchi d'un grain de zircone yttrié

La figure 2.25 donne une cartographie d'orientation cristalline obtenue en dépouillant un ensemble de clichés EBSD réalisés en balayant l'échantillon en surface. Pour mettre en évidence les grains, une couleur particulière est associée à chaque orientation cristalline.

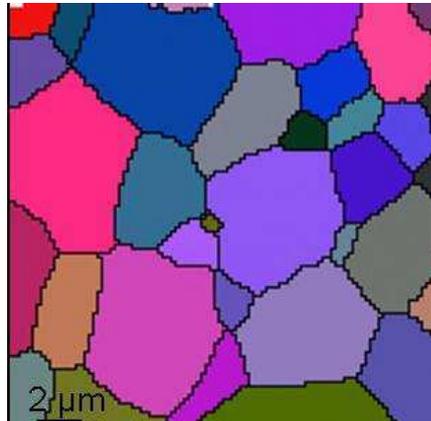


Figure 2.25: Cartographie d'orientation obtenue par EBSD sur la surface de l'électrolyte d'une demi-cellule SOFC

La mesure de déformation élastique par la technique EBSD est actuellement une méthode relative. Partant d'un point considéré comme référence, on analyse un autre point de la surface dans le même grain. Les deux clichés obtenus sont alors pratiquement identiques, à une déformation élastique et une micro-rotation de corps solide près. Les techniques de corrélation d'image permettent de déterminer le déplacement du centre de certaines régions du diagramme, appelées régions d'intérêt, avec une précision de $\pm 0,05$ pixels. Ensuite, connaissant le déplacement d'un ensemble de telles régions (typiquement 20), on cherche le tenseur gradient des déplacements qui permet de le reproduire.

L'analyse est basée sur l'hypothèse des petites perturbations en mécanique des milieux continus [20]. Ainsi, la distorsion d'un matériau est définie par le tenseur gradient de la transformation \underline{F} tel que :

$$\underline{F} = \underline{I} + \underline{grad}(\vec{u}) = \underline{I} + \underline{d} \quad (2.24)$$

Où \underline{I} est le tenseur identité et $\underline{d} = \underline{grad}(\vec{u})$ est le tenseur gradient des déplacements. Ce tenseur est défini par neuf composantes indépendantes. La composante symétrique du tenseur correspond à la matrice de déformations élastiques $\underline{\underline{\epsilon}}$ tandis que la partie antisymétrique correspond à la matrice des rotations du corps solide $\underline{\underline{\omega}}$.

Le tenseur de déformation est quant à lui composé d'une partie déviatorique $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$ et d'une partie sphérique $\varepsilon_m \underline{\underline{1}}$. Les distorsions dans le cristal vont occasionner des petits déplacements des régions d'intérêt sur les diagrammes de Kikuchi. En quantifiant ce déplacement dans typiquement 20 régions différentes du diagramme, on est capable de calculer huit des neuf composantes du tenseur gradient des déplacements. La méthode est en effet insensible à la partie sphérique de la déformation, $\varepsilon_m \underline{\underline{1}}$, qui ne produit qu'un très faible élargissement des bandes. Ainsi, lors des mesures par EBSD, on détermine l'écart sur le déviateur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$ entre deux zones d'un même grain, ce qui permet de remonter à l'écart sur le déviateur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}^*$ et sur la contrainte équivalente de Von Mises entre ces deux mêmes zones. On peut donc grâce à cette technique déterminer la variation du déviateur de déformation au sein d'un grain avec une précision de 2.10^{-4} .

3.2 Protocole expérimental

Lors des mesures EBSD, l'échantillon est incliné de 70° . Dans cette configuration géométrique, les mesures sont très sensibles aux reliefs. Il faut donc avoir une surface très plane. Pour ce faire, il faut polir l'échantillon. Afin d'éviter un maximum l'écroûissage lié au polissage, le polissage se fait par étapes successives en réduisant la taille de grains de l'agent de polissage.

Pour les mesures dans l'épaisseur de l'électrolyte, les cellules sont préalablement découpées à la scie à fil et enrobées sous vide dans des plots de polymère époxy. Les échantillons sont ensuite polis (grinding) pour atteindre une zone de la coupe polie non affectée par la découpe à la scie à fil à l'aide de disques de polissage constitués de grains de carbure de silicium. La taille des grains de carbure de silicium décroît progressivement pour atteindre une taille de $15 \mu\text{m}$.

Le nivelage de l'échantillon s'effectue avec des draps de polissage en tissu et des solutions diamantées dont la taille des particules passe successivement de 9-6-3 et $1 \mu\text{m}$. Enfin, l'échantillon est passé à la table vibrante pendant environ 3 heures où il est poli par vibrations dans une solution de silice colloïdale de taille un-quart de micron. Cette dernière étape garanti le non écroûissage du matériau et l'obtention d'une surface parfaitement plane. Pour éviter, les phénomènes de charges, une très fine couche de carbone ($\sim 20 \text{ nm}$) est déposée sous vide sur la surface à analyser grâce à un évaporateur carbone.

La préparation des échantillons a été validée par l'obtention de diagrammes de Kikuchi de bonne qualité. Cette caractéristique est contrôlée visuellement en regardant la netteté des pseudo-lignes de Kikuchi mais aussi en contrôlant le degré d'indexation. En effet, plus le taux d'indexation est fort plus le diagramme de Kikuchi est de bonne qualité. Le degré d'indexation se contrôle grâce à une carte découlant de la cartographie effectuée en EBSD nommée contraste de bande. Sur cette carte apparaissent en blanc les points pour lesquels le taux d'indexation est fort et en noir les points pour lequel le taux d'indexation est nul. Cette carte permet de vérifier la bonne indexation des diagrammes mais aussi de faire apparaître les joints de grains (noirs). La figure 2.26 représente la carte de contraste de bande obtenue pour une cartographie sur la surface de l'électrolyte. On voit très nettement les joints de grains. La majorité des grains sont de couleur claire ce qui traduit une très bonne indexation des diagrammes de Kikuchi.

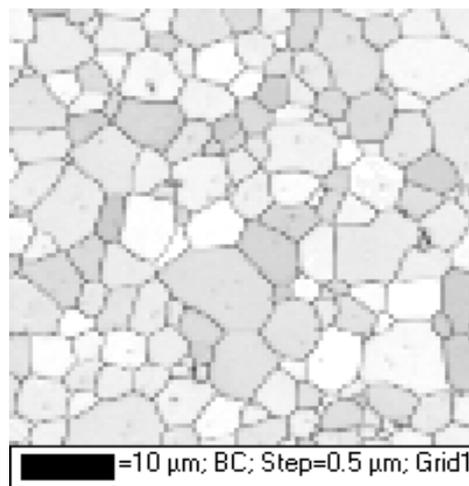


Figure 2.26: Carte de contraste de bande d'une cartographie EBSD effectuée sur la surface de l'électrolyte de la demi-cellule n°3

La tension utilisée est de 20 keV. Cette tension est volontairement haute car cela permet d'acquérir un diagramme très rapidement, environ 200 ms. Cette tension de travail peut-être diminuée à 15 keV pour éviter les dérives liées aux phénomènes de charge sur un matériau non conducteur mais cela a pour conséquence d'augmenter le temps d'acquisition. Une zone de balayage est définie sur l'échantillon grâce à l'imagerie du MEB FEG (Microscope Electronique à Balayage Field Electron Gun). Dans notre cas, nous avons balayé des zones de plusieurs grains avec un de pas de 0,1 ou 0,2 µm.

Pour chaque pas, un diagramme de Kikuchi est indexé et enregistré. L'indexation permet de construire une cartographie d'orientation de la zone balayée.

Les diagrammes enregistrés sont repérés et classés par grain. Une zone d'analyse ainsi qu'un point de référence sont déterminés dans les grains analysés. 20 régions d'intérêt sont placées et délimitées sur le diagramme de Kikuchi correspondant au point de référence. Les zones d'intérêt des diagrammes de Kikuchi correspondants à la zone d'analyse prédéfinie dans le grain, sont comparées aux zones d'intérêt du diagramme du point de référence par corrélation d'image. Les différences pouvant exister, entre les diagrammes comparés et le diagramme de référence permettent de définir huit des neuf composantes du tenseur gradient des déplacements en chaque point de la zone analysée du grain, on obtient donc uniquement le tenseur déviateur de déformation.

4. Conclusion

Trois différentes techniques de caractérisations ont été identifiées pour déterminer les trois ordres de contraintes résiduelles dans une cellule SOFC, et plus particulièrement dans l'électrolyte de ces cellules. Les contraintes résiduelles macroscopiques sont déterminées par mesures de diffraction de rayons X en laboratoire sur un goniomètre quatre cercles grâce à la méthode des $\sin^2\Psi$. Il est à noter que ces mesures peuvent être effectuées in-situ grâce à une chambre en température à atmosphère contrôlée. Les contraintes moyennes au sein d'un grain d'un polycristal sont identifiées grâce au couplage de microdiffraction de rayons X en faisceaux blanc et monochromatique. Ces mesures s'effectuent avec un faisceau synchrotron car elles nécessitent une forte brillance, un faisceau micrométrique et polychromatique. Enfin, les contraintes intragranulaires, c'est-à-dire les variations de contraintes au sein d'un grain, sont localisées grâce à la technique d'EBSA réalisée dans un MEB FEG. Pour chacune de ces méthodes, nous avons mis en place un protocole d'expérimentation adéquate pour notre matériau. Un travail important a notamment été mené sur l'optimisation des expérimentations et des analyses pour les mesures en microdiffraction.

Dans les chapitres suivants, nous allons présenter les résultats des mesures effectuées. Tout d'abord, nous exposerons les mesures réalisées à l'état initial de la cellule, pour laquelle les trois ordres de contraintes ont été mesurés dans l'électrolyte par les trois différentes techniques. Ces mesures à différentes échelles ont un intérêt tout particulier du fait du caractère anisotrope de la zircone yttrée qui constitue l'électrolyte. Dans un second temps, l'étude des contraintes pour différents états de la cellule sera abordée.

Références bibliographiques

- [1] J. Barralis, L. Castex, G. Maeder, *Précontraintes et traitements superficiels : Définition et origine des contraintes résiduelles*, Techniques de l'ingénieur, TI-M1180 (2) (1999), 3-5.
- [2] G. Montay, *Détermination des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental*, Thèse de doctorat, Université de Troyes, (2001).
- [3] J. Lu, *Mesure de la distribution des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémentale*, Thèse de doctorat, Université de Compiègne, (1986).
- [4] J.F. Flavenot, A. Niku-Lari, *La mesure des contraintes résiduelles: Méthode de la flèche, Méthode de la source des contraintes*, Les mémoires Techniques du CETIM, (1977), 31.
- [5] G. Sachs, *Internal stresses in metals*, Zeitschrift des Vereines Deutcher Ingenieure, 71 (1927), 1511-1523.
- [6] S. Giraud, J. Canel, *Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008), 77-83.
- [7] <http://www.esrf.eu/files/Brochures/ESRF-brochure-en.pdf>
- [8] P. Bleuet, *Towards 3D X-Ray nanocharacterization based on tomographic schemes*, HDR, UJF Grenoble (2009).
- [9] A.A. MacDowell, R.S. Celestre, N. Tamura, R. Spolenak, B. Valek, W.L. Brown, J.C. Bravman, H.A. Padmore, B.W. Batterman, J.R. Patel, *Submicron X-ray diffraction*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (2001) A 467-468, 936-943.
- [10] N. Tamura, R.S. Celeste, A.A. Macdowell, H.A. Padmore, R. Spolenak, B.C. Valek, N. Meier Chang, A. Manceau, J.R. Patel, *Submicron X-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science*, Review of Scientific Instruments, 2(3) (2002), 1369-1372.
- [11] N. Tamura, A.A. MacDowell, R.S. Celestre, H.A. Padmore, *High spatial resolution grain orientation and strain mapping in thin films using polychromatic submicron x-ray diffraction*, Applied Physics Letters, 80 (20) (2002), 3724-3726.
- [12] O. Sicardy, X. Biquard, F. Rieutord, O. Robach, O. Ulrich, J-S. Micha, P. Gergaud, G. Rolland, V. Carreau, *Détermination de contraintes résiduelles locales par micro-diffraction en faisceau blanc et monochromatique sur la ligne CRG IF-BM32 de l'ESRF*, 18^e congrès français de mécanique, Grenoble, 27-31 aout 2007.

- [13] P. J. Botha, J.C.H. Chiang, J.D. Comins, P.M. Mjwara, P.E. Ngoepe, *Behavior of elastic constants, refractive index, and lattice parameter of cubic zirconia at high temperatures*, J. appl. Phys., 73(11) (june 1993), 7268-7274.
- [14] <https://sites.google.com/a/lbl.gov/bl12-3-2/user-resources>
- [15] S.M. Polvino, B.C. Valek, N. Tamura, O. Robach, XMAS Tutorial V.1 : <http://xraysweb.lbl.gov/microdif/downloads/XMAS%20Manual%20v1.pdf>
- [16] <http://xmcvs.free.fr/astroart/Chapitre4.pdf>
- [17] G.E. Ice, J.W.L. Pang, B.C. Larson, J.D. Budai, J.Z. Tischler, J-Y. Choi, W. Liu, C. Liu, L. Assoufid, D. Shu, A. Khounsary, *At limit of polychromatic microdiffraction*, Materials Science and Engineering, A524 (2009), 3-9.
- [18] E. Romain-Latu, *Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, (2006).
- [19] R. Pesci, K. Inal, S. Berveiller, E. Patoor, J.S. Lecomte, A. Eberhardt, *Inter- and intragranular stress determination with Kossel microdiffraction in a scanning electron microscope*, Proceedings of the seventh European Conference on Residual Stresses (ECRS7), Berlin (Germany), in Materials Science Forum, 524-525 (2006), 109-114.
- [20] L. Clément, *Mesure des déformations et des contraintes par diffraction électronique en faisceau convergent (cbcd)*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Physique Grenoble1, (2006).
- [21] S. Villert, *Analyse des déformations élastiques locales par la technique EBSD*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2008).
- [22] S. Kikuchi, *Diffraction of Cathode Rays by Mica*, Japanese Journal of Physics, 5 (1928), 83-96.
- [23] J.A. Venables, C.J. Harland, *Electron Back-Scattering Patterns – A New Technique for Obtaining Crystallographic Information in the Scanning Electron Microscope*, Philosophical magazine, 27(5) (1973) 1193-1200.
- [24] D.J. Dingley, M. Longden, J. Weinbren, J. Alderman, *Online analysis of electron backscattered diffraction patterns, texture analysis of zone refined polysilicon*, Scanning Microscopy, 1(2) (1987), 451-456.
- [25] D.J. Dingley, *Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy*, Journal of Microscopy, 213 (2004), 214-224.
- [26] B.L. Adams, S.I. Wright, K. Kunze, *Orientation Imaging: The emergence of a new microscopy*, Metallurgical Transactions, A24 (4) (1993), 819-831.

- [27] R.A. Schwarzer, *Automated Crystal Lattice Orientation mapping using a computer controlled SEM*, *Micron*, 28 (3) (1997), 249-265.
- [28] N.C. Krieger Lassen, *Automatic localisation of electron backscattering pattern bands from Hough transform*, *Materials Science and Technology*, 12 (1996), 837-843.
- [29] K.Z. Troost, P. Van der Sluis, D.J. Gravesteijn, *Microscale elastic-strain determination by backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope*, *Applied Physics Letters*, 62 (10) (1993), 1110-1112.
- [30] A.J. Wilkinson, *Measurement of elastic strains and small lattice rotations using electron backscatter diffraction*, *Ultramicroscopy*, 62 (4) (1996), 237-247.
- [31] A.J. Wilkinson, G. Meaden, D.J. dingley, *High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: New levels of sensitivity*, *Ultramicroscopy*, 106 (2006), 307-313.
- [32] S. Villert, C. Maurice, C. Wyon, R. Fortunier, *Accuracy assessment of elastic strain measurement by EBSD*, *Journal of Microscopy-Oxford*, vol.233 (2), (Feb. 2009), 290-301.
- [33] C. Maurice, R. Fortunier, *A 3D hough transform for indexing EBSd and Kossel patterns*, *Journal of Microscopy*, 230 (2008), 520-529.

Chapitre III :

Caractérisation de l'état initial

Dans ce chapitre une cellule à l'état initial est caractérisée et des mesures de contraintes dans les différentes couches sont réalisées. L'étude se poursuit avec l'analyse plus prononcée des contraintes dans la couche d'électrolyte aux 3 échelles de mesures définies au chapitre II. La contrainte macroscopique est mesurée à température ambiante et in-situ lors de cycles en température et son origine est discutée. Des tenseurs de déformations et de contraintes grain par grain obtenus par mesures par microdiffraction sont donnés. Les résultats sont cohérents avec les mesures macroscopiques. Les hétérogénéités de déformation et de contraintes observés, sont discutées en fonction de l'orientation des grains étudiés.

Enfin, une étude de l'évolution intragranulaire de la déformation est effectuée dans l'électrolyte de coupes polies. De cette manière, le gradient de contrainte suspecté dans la couche est confirmé. Enfin, des hétérogénéités de déformation ont été mises en évidence près des joints de grain pour des grains en surface de l'électrolyte.

1. Analyses macroscopiques	82
1.1 Température ambiante	82
1.2 Cycles de température	85
1.3 Bilan	91
2. Mesures par microdiffraction	92
2.1 Résultats des mesures	92
2.2 Relation à l'orientation	95
2.3 Bilan	97
3. Mesures par EBSD (Electron BackScattered Diffraction)	98
3.1 Mesures sur coupes polies	98
3.2 Mesures pleine plaque	101
3.3 Bilan	105
4. Conclusion	105
Références bibliographiques	108

Chapitre III : Caractérisation de l'état initial

Comme cela a été vu au chapitre I, une cellule SOFC est constituée de 5 couches de matériaux céramiques : la cathode, la cathode fonctionnelle, l'électrolyte, l'anode fonctionnelle et l'anode. Comme on peut le voir sur la figure 3.1, ces 5 couches ont des propriétés (épaisseur, composition...) et des microstructures différentes. L'anode est la couche la plus épaisse de la cellule. Nous avons étudié trois types de cellules à anode-support dont les caractéristiques initiales ont été examinées et sont résumées dans l'*Annexe 1*, et pour lesquelles l'épaisseur de l'anode est d'environ 530 μm (cellule n°1), 230 μm (cellule n°2) et 1500 μm (cellule n°3).

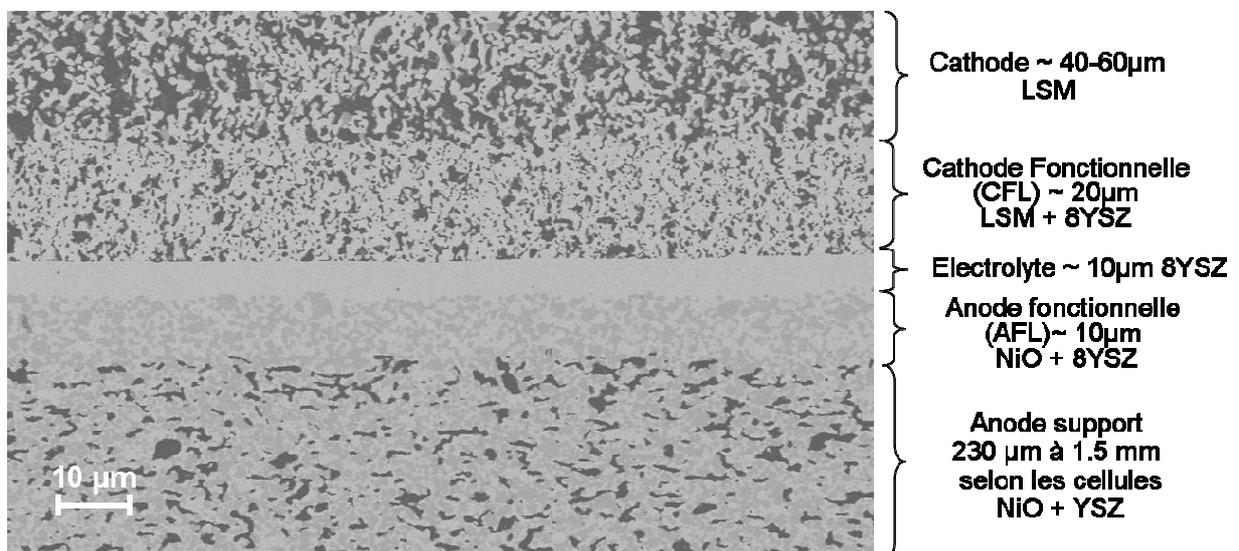


Figure 3.1: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'une coupe polie de la cellule n°1

Outre les observations MEB et les mesures chimiques et cristallographiques, des analyses de contraintes ont été effectuées dans chaque couche d'une cellule. Les analyses de contraintes à l'échelle macroscopique effectuées par diffraction de rayons X en laboratoire ont été effectuées sur un goniomètre 4 cercles D8 discover de Brucker. La source de rayons X possède un collimateur en sortie ce qui permet de travailler avec un faisceau de 1 mm de diamètre dont la longueur d'onde est de 1,540598 Å (cuivre).

Les rayons X étant absorbés par la matière, la profondeur de pénétration des rayons est limitée par cette absorption qui suit une loi de Beer –Lambert telle que :

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu d} \quad (3.1)$$

Dans cette équation, I_d est l'intensité des rayons X qui ont parcouru une distance d dans la matière, I_0 est l'intensité des rayons X incidents, et μ est le coefficient d'absorption du matériau qui est fonction de la masse volumique du matériau, de sa composition chimique et de la longueur d'onde utilisée. Dans notre cas, les caractéristiques du faisceau pour les mesures macroscopiques font que la profondeur de pénétration des rayons X dans les matériaux des SOFC se limite à une dizaine de microns, empêchant ainsi une analyse simultanée des contraintes dans les couches d'anode, de cathode et d'anode fonctionnelles et d'électrolyte. Les mesures dans ces couches ont pu être effectuées après un polissage des couches supérieures. Afin de ne pas altérer les couches étudiées, le polissage a été stoppé 3 μm avant l'interface avec la couche dans laquelle les mesures sont effectuées, comme cela est schématisé dans la figure 3.2a pour les mesures dans l'électrolyte. Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau 3.1. On peut voir que les différentes phases de la cathode, de la cathode fonctionnelle et de l'anode ne sont pas contraintes. A contrario, l'électrolyte est sous forte contrainte de compression bi-axiale. Il est à noter que la contrainte dans la zircone yttrée de la couche d'anode fonctionnelle n'a pas pu être mesurée. En effet, il y a superposition entre les pics de diffraction de la zircone yttrée des 3 μm de la couche restante de l'électrolyte et de la zircone yttrée de l'anode fonctionnelle.

L'électrolyte étant fortement contraint, la suite de l'étude s'est concentrée sur l'analyse des contraintes dans cette couche. Afin de faciliter cette analyse, nous avons travaillé sur des demi-cellules décrites dans la figure 3.2b, il s'agit de cellules ne comportant ni cathode ni cathode fonctionnelle. Comme le montre Yakabe et al. [1], ces deux couches n'ont pas d'influence sur l'état de contrainte de l'électrolyte qui est piloté par l'anode. De plus, des analyses de contraintes dans l'électrolyte d'une demi-cellule présentent les mêmes résultats que ceux trouvés après polissage.

	Phase	Contrainte macrosocpique
Cathode	LSM	Non contraint
Cathode Fonctionnelle	LSM	Non contraint
	YSZ	Non contraint
Electrolyte	YSZ	Contrainte de compression
Anode fonctionnelle	NiO	Non contraint
	YSZ	Non évaluable car il y a superposition entre les pics de 8YSZ de la fine couche d'électrolyte restante après polissage et ceux de l'anode fonctionnelle.
Anode	NiO	Non contraint
	YSZ	Non contraint

Tableau 3.1: Résumé des résultats de mesures de contraintes dans les différentes couches d'une SOFC à l'état initial

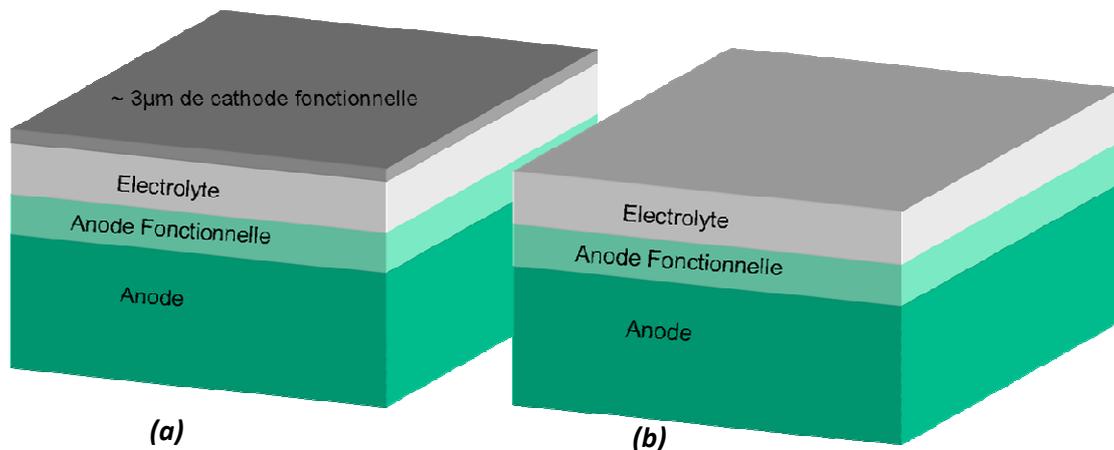


Figure 3.2: Représentation (a) d'une cellule polie pour mesures de contraintes dans l'électrolyte (b) d'une demi-cellule

1. Analyses macroscopiques

1.1 Température ambiante

La cartographie EBSD des électrolytes des différentes demi-cellules permet d'illustrer que les électrolytes sont non texturés (figure 3.3).

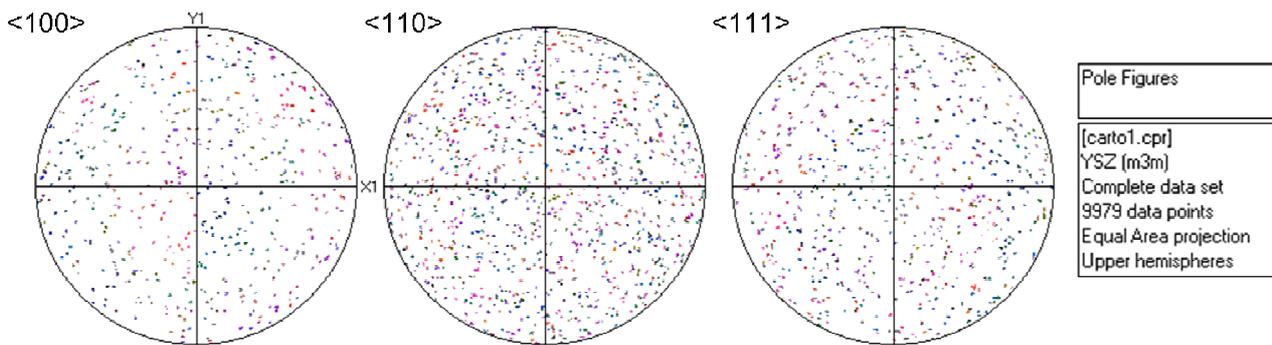


Figure 3.3: Figures de pôle réalisées à partir d'une cartographie d'orientation de 100x100 μm par EBSD sur la surface de l'électrolyte de la demi-cellule n°3

Les analyses de contraintes à l'état initial de la cellule révèlent que l'électrolyte est sous forte compression équi-biaxiale. Des mesures ont été effectuées dans les trois demi-cellules présentées ci-dessus. Le calcul des contraintes a été fait selon la méthode et avec les constantes élastiques données au Chapitre 2. Comme on peut le voir dans le tableau 3.2, l'électrolyte des trois cellules présente des valeurs de déformation et donc de contrainte comparables. Il est à noter qu'avec cette méthode, la précision des mesures est de l'ordre de 1×10^{-4} pour les déformations donc d'environ 50 MPa pour les contraintes.

	ϵ_{11}	ϵ_{33}	σ_{11} (MPa)	σ_{33} (MPa)
Cellule n°1	$-2,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	-750	-60
Cellule n°2	-2×10^{-3}	$1,7 \times 10^{-3}$	-700	-30
Cellule n°3	$-2,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	-760	-90

Tableau 3.2 : Résultats des mesures de contraintes macroscopiques dans l'électrolyte de différentes cellules SOFC. Les mesures sont effectuées sur le plan diffractant (620) et les constantes élastiques utilisées sont $C_{11}=328$ GPa et $C_{12}=146$ GPa

Cette similitude de contraintes dans l'électrolyte de ces trois différentes cellules résulte de l'origine des contraintes.

En effet, comme cela a été vu dans le Chapitre 1, les contraintes résiduelles présentes dans l'électrolyte après élaboration découlent de la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'électrolyte et les couches anodiques. Après co-frittage aux alentours de 1350°C, les cellules reviennent à température ambiante, pendant cette phase la couche la plus épaisse impose des déformations dans la couche la plus fine.

Dans notre cas, les anodes des trois différentes cellules sont de même composition et sont très largement plus épaisses que l'électrolyte. Ainsi, l'effet des différentes anodes est le même et les contraintes résiduelles dans l'électrolyte des différentes cellules sont équivalentes.

Néanmoins, si on compare les valeurs que nous avons mesurées avec les valeurs données dans la littérature [2] qui sont de l'ordre de -600 MPa, nous pouvons constater que nous avons un écart qui ne peut être dû à une incertitude de mesure. Comme expliqué dans le chapitre 2, la contrainte σ_{11} peut être estimée soit à l'aide de la déformation ε_{33} lue sur la droite des $\sin^2\psi$, soit en supposant un état de contraintes planes. Dans le tableau 3.2, la déformation ε_{33} est lue sur la droite des $\sin^2\psi$. En faisant l'hypothèse de contraintes planes, hypothèse justifiée par le niveau très faible estimé pour σ_{33} dans le tableau 3.2, on obtient les valeurs suivantes en utilisant les équations 2.12 et 2.13 :

- Pour la cellule n°1, $\sigma_{11} = -690$ MPa, $\varepsilon_{11} = -2 \times 10^{-3}$, $\varepsilon_{33} = 1,8 \times 10^{-3}$
- Pour la cellule n°2, $\sigma_{11} = -670$ MPa, $\varepsilon_{11} = -2 \times 10^{-3}$, $\varepsilon_{33} = 1,7 \times 10^{-3}$
- Pour la cellule n°3, $\sigma_{11} = -660$ MPa, $\varepsilon_{11} = -1,9 \times 10^{-3}$, $\varepsilon_{33} = 1,7 \times 10^{-3}$

Nous avons décidé dans ce travail de nous limiter à l'analyse des contraintes macroscopiques dans l'hypothèse de contraintes planes (cf. Chap II, p.46 : hypothèse justifiée en couche mince et vérifiée lors des mesures en microdiffraction). Ce sont donc ces valeurs que nous retiendrons. Les niveaux de contrainte relevés dans la littérature sont généralement plus faibles, proche de -600 MPa. Pour expliquer cela, nous avons utilisé les déformations mesurées sur nos cellules, et appliqué les constantes d'élasticité citées dans la littérature. Par exemple, si on applique le module de Young ($E=215$ GPa) et le coefficient de Poisson ($\nu=0,29$) cités dans l'article [2], soit $C_{11} = 282$ GPa et $C_{12} = 115$ GPa, on obtient des valeurs suivantes :

- Pour la cellule n°1, $\sigma_{11} = -640$ MPa
- Pour la cellule n°2, $\sigma_{11} = -620$ MPa
- Pour la cellule n°3, $\sigma_{11} = -600$ MPa.

Nos résultats sont donc cohérents avec la littérature. Nous pouvons également vérifier qu'ils sont cohérents avec une origine thermique présumée.

On peut calculer de manière analytique la contrainte imposée par l'anode dans l'électrolyte du fait de la différence de coefficient d'expansion thermique lors de l'élaboration. La déformation ε de la couche est ici la somme de la déformation élastique ε^e et de la déformation thermique ε^{th} telle que :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{th} \quad (3.2)$$

Or dans le cas d'un matériau isotrope, la loi de comportement élastique linéaire s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left(\varepsilon_{ij}^e + \frac{\nu}{1-2\nu} tr \underline{\varepsilon}^e \delta_{ij} \right) \quad (3.3)$$

Dans notre cas, nous avons une contrainte équibiaxiale σ dans l'électrolyte et on suppose que $\sigma_{33}=0$, l'équation (3.3) peut donc se simplifier et on peut alors écrire pour l'électrolyte, avec ε la déformation équibiaxiale :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon^e \quad (3.4)$$

Dans ces équations, E et ν sont respectivement le module de Young et le coefficient de poisson de la couche d'électrolyte. Nous sommes dans la configuration d'un empilement bicouche, où la déformation dans le plan de l'électrolyte est identique à celle de l'anode. De plus, l'épaisseur de la couche d'anode est très largement supérieure à la couche de l'électrolyte, donc l'électrolyte n'impose pratiquement pas de déformation élastique à l'anode. On peut donc écrire en notant ε_A^{th} la déformation thermique de l'anode :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{th} = \varepsilon_A^{th} \quad (3.5)$$

Or la déformation thermique est définie en fonction du coefficient d'expansion thermique et de la variation de température. En notant α_E et α_A les coefficients d'expansion thermique (CET) de l'électrolyte et de l'anode respectivement, on obtient :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} (\varepsilon_A^{th} - \varepsilon^{th}) = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_A - \alpha_E) \Delta T \quad (3.6)$$

Pour une première estimation des contraintes, on peut choisir E et ν constants (indépendants de la température), puis les calculer à partir des constantes d'élasticité C_{11} et C_{12} que nous utilisons, à partir des formules suivantes :

$$E = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.7)$$

On obtient $E_E = 238$ GPa et $\nu_E = 0,31$. Avec $\alpha_A = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $\alpha_E = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, comme cela est défini dans le tableau 1.2 du Chapitre 1, on trouve pour un refroidissement de 1350°C à température ambiante, une contrainte de -640 MPa. Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées.

Dans le tableau 3.3, où sont répertoriées les valeurs de contraintes de la cellule n°1 pour des mesures sur différents plans (hkl), nous observons que les valeurs de contraintes qui peuvent varier de plus de 100 MPa pour des mesures réalisées avec le plan (600) et le plan (620). Comme cela a été vu au chapitre II, les contraintes résiduelles mesurées dépendent donc fortement du plan (hkl) étudié. Nous garderons donc présent à l'esprit cette anisotropie lorsque nous analyserons les résultats.

Plan (hkl) étudié	ϵ_{11}	ϵ_{33}	σ_{11} (MPa)
(531)	$-2,4 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	-840
(600)	$-2,6 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	-910
(620)	-2×10^{-3}	$1,8 \times 10^{-3}$	-690

Tableau 3.3: Mesures de contraintes dans l'électrolyte de la cellule n°1 pour différents plans (hkl) étudiés. Calculs avec l'hypothèse $\sigma_{33}=0$

1.2 Cycles de température

Les contraintes dans l'électrolyte étant dépendantes de la différence de coefficient d'expansion thermique entre les couches, des mesures de contraintes ont été effectuées in-situ pendant un cycle en température. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une chambre en température à atmosphère contrôlée DHS 1100 de la marque Anton Paar. Cette chambre a été montée sur un goniomètre 4 cercles PANalytical X'pert de Philips. Elle permet d'atteindre des températures de 1100°C .

Dans notre cas, nous avons travaillé sous atmosphère neutre d'hélium. Nous avons effectué des analyses de contraintes à température ambiante afin de nous assurer que les contraintes mesurées sur cet appareil étaient identiques à celles mesurées sur le goniomètre Brucker.

Afin d'estimer les contraintes en température, il est essentiel de décorrélérer la déformation de la maille due à l'expansion thermique de celle due à l'élasticité. Pour cela nous devons connaître le coefficient d'expansion thermique de la zircone yttrée. Pour ce faire nous avons utilisé le polycristal de zircone yttrée non contraint défini au Chapitre 2 pour la validation de la microdiffraction. Des mesures de contraintes pour différentes températures entre 35°C et 1000°C ont été effectuées pour les plans (531), (600), et (620) dans une couche de zircone yttrée polycristalline de 40 μm d'épaisseur. A température ambiante, la couche est non contrainte. Lorsqu'on augmente la température, les distances interréticulaires mesurées restent constantes quel que soit ψ pour une température donnée, ce qui confirme que la déformation de la maille de notre matériau est uniquement due à la dilatation thermique. De plus, la dilatation est équivalente pour les plans considérés, ce qui était un résultat attendu puisque la maille cubique se dilate de manière isotrope.

Sur la figure 3.4 nous avons donc tracé la déformation en fonction de la température T d'après les mesures effectuées sur le plan (531) pour $\psi=0$. Les valeurs de d'angle de diffraction et de distance interréticulaire mesurées en fonction de la température pour les plans (531), (600) et (620) à $\psi=0$ pour cet échantillon sont détaillées en **Annexe 2**. La courbe obtenue est quasi linéaire. Néanmoins, si on calcule le coefficient d'expansion thermique (CET) pour chaque partie de la courbe, on obtient une légère croissance du CET avec la température. Ceci est illustré dans le tableau 3.4.

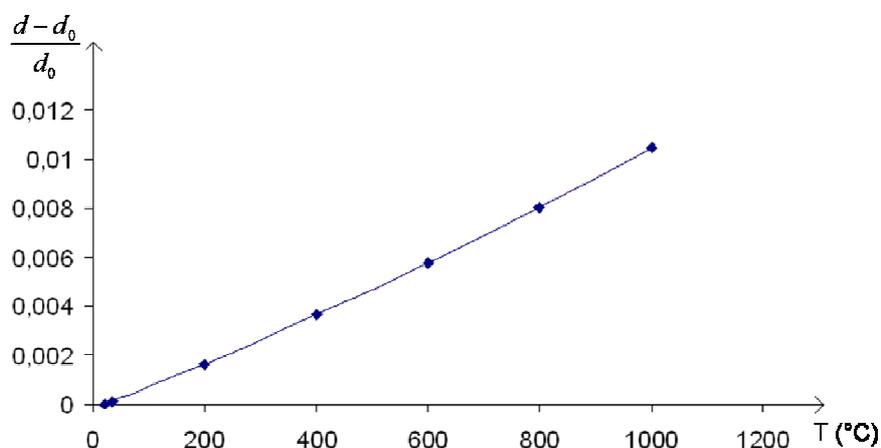


Figure 3.4: Dilatation de la distance interréticulaire du plan (531) en fonction de la température pour une couche polycristalline de zircone yttrée non contrainte

Les valeurs de coefficient d'expansion thermiques calculées à partir de ces mesures sont proches de celles trouvées dans la littérature. On peut conclure que nous avons un bon étalon pour nos mesures. D'un point de vue pratique, la concordance des valeurs trouvées avec les données de la littérature nous autorise à prendre comme référence cet échantillon pour la mesure des déformations et le calcul des contraintes en fonction de la température.

Zone de température concernée	CET mesuré : $\alpha/10^6$ (K^{-1})	CET tiré de la littérature : $\alpha/10^6$ (K^{-1})
20-35°C	8,06	
20-200°C	8,98	
20-400°C	9,66	
20-600°C	9,97	10.1 [5]
20-800°C	10,31	10.5 [3]
20-1000°C	10,67	10.9 [3]-10.5 [4]

Tableau 3.4: Comparaison des CET calculés à partir des mesures faites sur le plan (531) de 8 YSZ et des données de la littérature

Des mesures ont été effectuées dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 pour des températures variant de 35°C à 900°C. Nous avons utilisé les valeurs d'angle de Bragg mesurées pour l'échantillon test lors de son cycle en température comme référence de matériau non contraint pour les calculs de déformation. On s'affranchit ainsi de la déformation de la maille due à la dilatation thermique. Nous avons ensuite posé $\sigma_{33}=0$ pour le calcul de la contrainte.

Les constantes d'élasticité des matériaux dépendent de la température. Pour la zircone yttrée, les mesures faites pour la zircone yttrée à 9,4% et 20% molaire montrent qu'il y a une diminution de la valeur d'environ 15 % pour une variation de température 1000 K. Nous avons donc calculé la variation des constantes d'élasticité pour une zircone yttrée à 8% molaire en partant de ce constat et en utilisant l'équation suivante :

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0 (1 - k(T - T_0)) \quad (3.8)$$

Dans cette équation, C_{ij}^0 est la valeur de la constante C_{ij} à température ambiante et $k=0,15.10^{-3}K^{-1}$. Dans la figure 3.5, nous avons superposé les valeurs de C_{11} calculées en fonction de la température et les valeurs de la littérature [6]. Nous pouvons constater que la pente est la même pour les différentes zircons yttriées. De plus, l'équation pour calculer les constantes élastiques en fonction de la température étant valide pour les valeurs du monocristal, celles du polycristal calculées par l'hypothèse de Voigt découlent de ces valeurs. Nous calculons donc la contrainte en température à l'aide des constantes élastiques du polycristal recalculées pour chaque température grâce à l'équation (3.8). Les valeurs trouvées sont répertoriées dans l'**Annexe 3**.

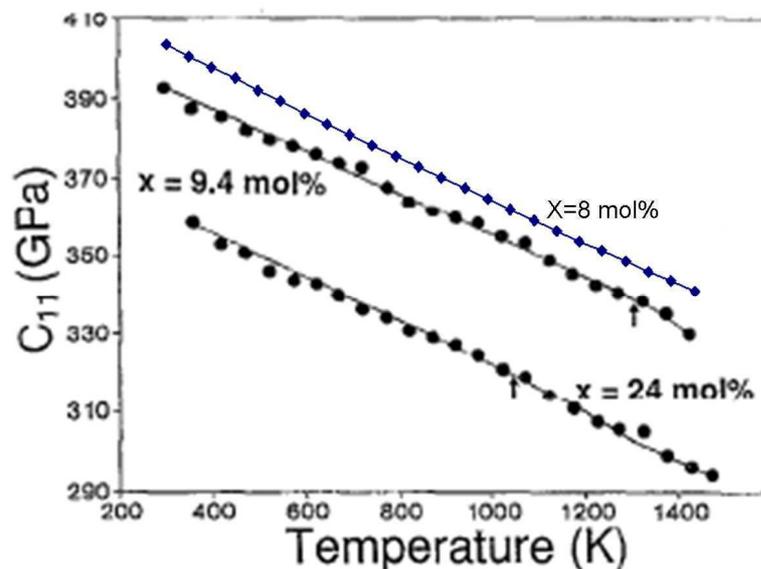


Figure 3.5: Variation de C_{11} en fonction de la température pour 9,4YSZ et 24YSZ d'après [6] et recalculée en utilisant l'équation (3.8) pour 8YSZ

Sur la figure 3.6, on observe que la contrainte de compression dans l'électrolyte diminue lorsque la température augmente jusqu'à atteindre une valeur de -60 MPa à 900°C quel que soit le plan considéré. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Malzbender et al. [7]. Lorsqu'on chauffe la cellule aux températures de fonctionnement, les contraintes résiduelles dans l'électrolyte restent en compression ce qui n'induit pas de dégradation de l'électrolyte. De fait, après un cycle en température l'électrolyte n'est pas fissuré. De plus, nous observons qu'au refroidissement, les contraintes de compression augmentent à nouveau pour revenir à leur valeur initiale à température ambiante. On a donc un comportement mécanique réversible de la cellule lors des cycles en température. Les déformations induites par les cycles en température sont donc purement élastiques.

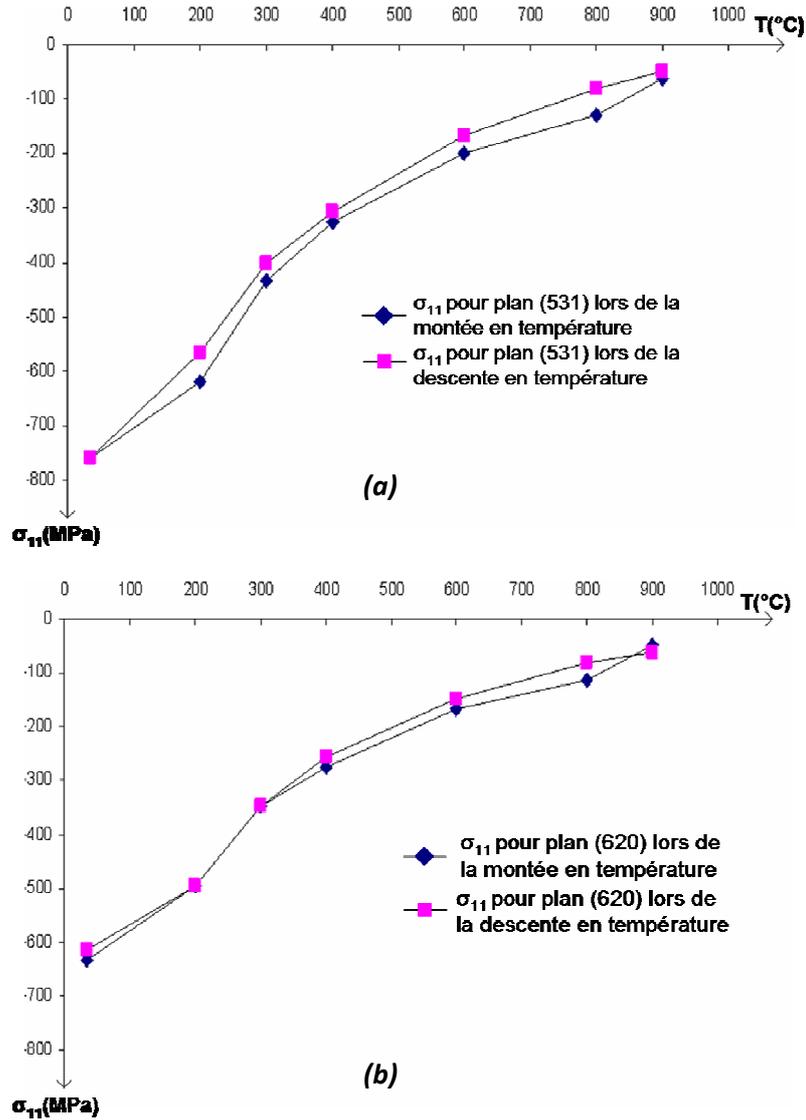


Figure 3.6: σ_{11} mesuré dans l'électrolyte de la cellule n°1 à l'état initial en fonction de la température (a) mesures pour le plan (531) et (b) mesures pour le plan (620)

Néanmoins, on remarque sur ces deux courbes que la variation de contrainte n'est pas linéaire en fonction de la température. En effet, la pente de la courbe semble plus importante entre 200°C et 400°C. Cela traduirait une baisse plus rapide de la contrainte de compression. Or, les contraintes résiduelles dans l'électrolyte sont pilotées par la variation volumique de l'anode composée de zirconne yttrée et d'oxyde de nickel. En 1948, Foëx a observé une anomalie de dilatation de l'oxyde de nickel [8]. Cette anomalie est due à une transition de phase de l'oxyde de nickel caractérisée par Rooksby [9]. En effet, en dessous de 253°C, l'oxyde de nickel est rhomboédrique et au dessus, il est en phase cubique. Ce changement de phase de rhomboédrique à cubique s'accompagne d'une dilatation volumique [10].

Des mesures de contraintes ont été effectuées en température entre 140°C et 400°C avec un pas de 20°C dans l'électrolyte de la cellule n°1 sur le plan (531). De plus, une raie de l'oxyde de nickel de l'anode fonctionnelle vue par transparence à travers l'électrolyte a été étudiée dans les mêmes conditions. La raie se situe à $2\theta \sim 111^\circ$. A cet angle, l'oxyde de nickel rhomboédrique présente un doublet où les plans (122) et (116) diffractent pour des valeurs de 2θ très proches formant un seul pic assez large (respectivement 111.057° et 111.188°) alors que pour l'oxyde de nickel cubique seul le plan (420) diffracte à $2\theta = 111.082^\circ$. Ainsi, en suivant la largeur à mi-hauteur de cette raie il est possible de visualiser le changement de phase de l'oxyde de nickel.

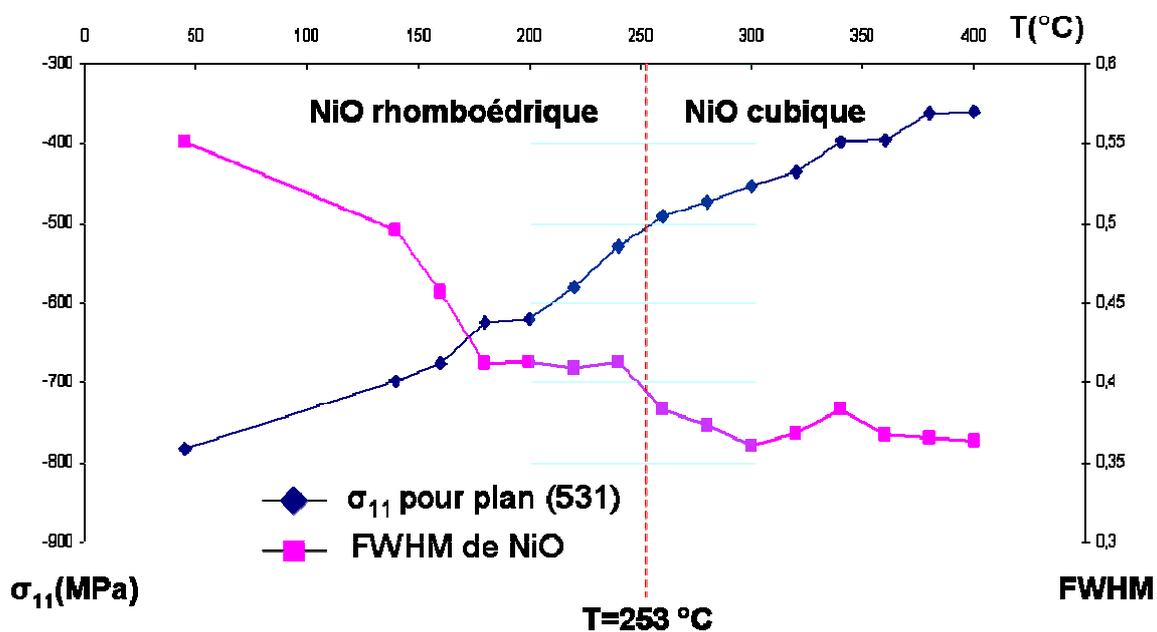


Figure 3.7: Courbes représentatives de l'évolution (en bleue) de la contrainte dans l'électrolyte considérant le plan (531), (en rose) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie d'oxyde de nickel étudiée en fonction de la température

Les courbes de l'évolution de la contrainte dans l'électrolyte et de la largeur de raie de NiO en fonction de la température sont représentées dans la figure 3.7. La largeur à mi-hauteur de la raie de l'oxyde de nickel étudiée baisse rapidement de 45°C à 180°C. Cette évolution n'a rien à voir avec le changement de phase mais peut être due à un déplacement différent des pics de diffraction du doublet en fonction de la température car pour une phase rhomboédrique, la dilatation thermique n'est plus isotrope. Ceci peut avoir comme effet de réduire la différence d'angle de diffraction entre ces deux plans, et donc de diminuer la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

Par contre, à partir de 200°C il y a une stabilisation de la largeur de raie suivie d'une décroissance rapide intervenant entre 240°C et 280°C conduisant à une nouvelle stabilisation. Cette variation peut être interprétée par le changement de phase de l'oxyde de nickel. Elle semble impacter la variation de contrainte puisque c'est pour ces températures, que la courbe des contraintes de l'électrolyte présente une plus forte baisse de compression (zone bleue). Néanmoins, pour avoir une interprétation quantitative il faudrait étudier plus en détail le changement de structure. Il est à noter que ce changement de phase est totalement réversible puisqu'au refroidissement on observe les mêmes phénomènes.

1.3 Bilan

Des analyses de contraintes résiduelles macroscopiques ont été effectuées dans l'électrolyte de différentes cellules. L'électrolyte est sous forte compression équi-biaxiale. Le niveau de contrainte de la couche ne dépend pas de la cellule analysée puisque dans chaque cas l'anode qui impose les déformations est de composition proche et est très largement plus épaisse que l'électrolyte.

Les résultats obtenus sont cohérents avec les valeurs relevées dans la littérature. Il faut néanmoins lors de la comparaison des résultats, garder à l'esprit que le calcul des contraintes sont dépendantes de différents paramètres : les constantes élastiques employées, l'utilisation de l'hypothèse de contrainte plane et le plan (*hkl*) des mesures. L'influence de la température sur les contraintes dans l'électrolyte a été examinée. Des mesures de contrainte ont été effectuées in-situ en fonction de la température. La contrainte de compression baisse quand la température augmente pour atteindre une valeur de -60 MPa à 900°C. A la température de fonctionnement des cellules (800°C), les contraintes résiduelles présentes dans l'électrolyte ne peuvent pas conduire à sa rupture. Ceci est confirmé par le fait que l'électrolyte reste intègre après des cycles en température. L'évolution des contraintes est réversible puisqu'au refroidissement la contrainte de compression augmente à nouveau pour revenir à sa valeur initiale lors du retour à température ambiante. La cellule a un comportement mécanique réversible vis-à-vis des cycles en température qui induisent des déformations purement élastiques. Il est à noter que la transition de phase de l'oxyde de nickel semble avoir une influence sur la variation des contraintes dans l'électrolyte mais que ce phénomène est, lui aussi, réversible.

2. Mesures par microdiffraction

2.1 Résultats des mesures

L'électrolyte d'une cellule SOFC à l'état initial est sous forte contrainte de compression équi-biaxiale. Cet électrolyte est composé de zircone yttrée qui est un matériau fortement anisotrope d'un point de vue élastique. C'est pourquoi, des mesures de contraintes grain par grain en utilisant la microdiffraction de rayons X produits par rayonnement synchrotron ont été effectuées dans les grains de l'électrolyte de la demi-cellule n°1. Dix grains de cette demi-cellule ont été étudiés. La procédure décrite au chapitre II, a été utilisée. Tout d'abord, les analyses en faisceau blanc permettent d'obtenir le déviateur des tenseurs de déformation et de contrainte de chaque grain. Ensuite, des mesures en faisceau monochromatique ont été effectuées pour trois plans (hkl) différents. On obtient alors pour chaque grain trois tenseurs complets de déformation et de contrainte. La totalité des tenseurs obtenus pour les mesures dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 est détaillée en **Annexe 4**. Les constantes d'élasticité utilisées ici sont celles du monocristal anisotrope définies dans le chapitre 2.

Afin de pouvoir analyser les résultats nous avons procédé comme suit :

- Nous avons éliminé les grains pour lesquels les différents plans donnaient des tenseurs dont l'écart entre les valeurs était supérieur à l'incertitude définie au Chapitre II c'est-à-dire $\pm 2,4 \times 10^{-4}$ pour la déformation ou ± 130 MPa pour la contrainte pour les composantes diagonales du tenseur. On travaille alors avec 7 grains, les grains 3, 6 et 7 ayant été éliminés.
- Nous avons fait la moyenne des tenseurs de déformation et de contrainte calculés à partir des trois différents plans de diffraction pour chaque grain. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.5.

On peut remarquer dans le tableau 3.5 que les composantes non diagonales des tenseurs de contraintes sont faibles voire quasi nulles. De plus, la contrainte normale σ_{33} présente elle aussi une valeur faible alors que les grains étudiés ne sont pas forcément en surface de la couche étudiée. Ce résultat valide l'hypothèse de surface libre émise lors des mesures de contraintes macroscopiques. Les tenseurs sont représentatifs d'une compression bi-axiale.

Faire la moyenne par grain des différents tenseurs obtenus à partir des différents plans (*hkl*) étudiés permet d'avoir un tenseur unique par grain et de le comparer avec les tenseurs complets de contraintes calculés à partir du déviateur des tenseurs de contraintes et de l'hypothèse $\sigma_{33}=0$. Les résultats sont également résumés dans le tableau 3.5. Dans la seconde colonne, on trouve les tenseurs de contraintes calculés à partir des mesures en faisceau blanc en prenant pour hypothèse que la contrainte normale σ_{33} est nulle. Les tenseurs de contraintes moyens obtenus à l'aide des mesures en faisceau monochromatique sont présentés dans la colonne 3. Si on compare les valeurs des tenseurs des colonnes 2 et 3, on se rend compte que les valeurs sont très proches. Seuls les grains 8 et 9 présentent des écarts supérieurs à 50 MPa qui sont néanmoins inférieurs à l'incertitude de mesure. On peut donc conclure que les mesures en faisceau monochromatique sont performantes et permettent d'obtenir des tenseurs de contraintes proches de ceux calculés grâce à l'hypothèse de $\sigma_{33}=0$. Ce résultat valide les mesures en faisceau monochromatique. On peut maintenant travailler sur les tenseurs moyens de contraintes mesurés. La moyenne de ces tenseurs sur les 7 grains étudiés est la suivante. Elle nous donne un tenseur moyen proche de celui trouvé lors de mesures de contraintes macroscopiques (16) :

$$\text{Moyenne de } \sigma = \begin{bmatrix} -694 & 49 & 2 \\ 49 & -682 & -25 \\ 2 & -25 & 25 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Il n'y a pas de contraintes de cisaillement, la contrainte normale σ_{33} est nulle et $\sigma_{11} = \sigma_{22}$. On avait comme valeur de contrainte lors des mesures macroscopiques dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 pour le plan (620): $\sigma_{11} = -690$ MPa. La valeur du tenseur moyen est très proche ce qui nous permet d'affirmer que les mesures grain par grain sont cohérentes avec les mesures macroscopiques.

	Matrice d'orientation des grains	Tenseur de contraintes calculé avec $\sigma_{33}=0$ (MPa)	Tenseur de contraintes mesuré (MPa)	Tenseur de déformations ($\times 10^{-3}$)
Grain 1	0,878 0,087 0,470 -0,002 0,984 -0,177 -0,478 0,154 0,865	-690 -50 -110 -50 -850 -10 -110 -10 0	-720 -50 -110 -50 -880 -10 -110 -10 -30	-2,5 -0,3 0,3 -0,3 -2,3 -0,7 0,3 -0,7 2,2
Grain 2	0,897 0,414 -0,157 0,432 0,743 0,511 -0,095 -0,526 0,845	-830 60 20 60 -640 -90 20 -90 0	-780 60 20 60 -600 -90 20 -90 50	-2,2 -0,2 0,1 -0,2 -2,2 0,4 0,1 0,4 2,3
Grain 4	0,773 -0,619 0,137 0,566 0,576 -0,590 0,286 0,533 0,796	-730 100 70 100 -670 110 70 120 0	-750 100 70 100 -690 120 70 120 -20	-2,1 -0,2 0,3 -0,2 -2,4 -0,1 0,3 -0,1 2,3
Grain 5	0,745 0,117 -0,657 -0,065 0,993 0,103 0,664 -0,034 0,747	-710 150 70 150 -820 -60 70 -60 0	-700 150 70 150 -820 -60 70 -60 10	-3,0 0,5 -0,4 0,5 -1,8 -0,2 -0,4 -0,2 2,4
Grain 8	0,865 -0,163 -0,475 0,374 0,841 0,392 0,336 -0,516 0,788	-630 10 10 10 -590 -40 10 -40 0	-550 10 10 10 -510 -40 10 -40 80	-2,2 0,4 -0,4 0,4 -2,0 0,4 -0,4 0,4 2,7
Grain 9	0,958 0,125 0,258 -0,222 0,895 0,388 -0,183 -0,429 0,885	-810 50 -40 50 -750 -150 -40 -150 0	-730 50 -40 50 -670 -150 -40 -150 80	-2,0 0,2 0,3 0,2 -2,2 0,2 0,3 0,2 2,1
Grain 10	0,944 -0,037 0,329 -0,179 0,779 0,601 -0,278 -0,626 0,728	-640 20 0 20 -640 50 0 50 0	-630 20 0 20 -620 50 0 50 20	-1,9 0,1 0,4 0,1 -3 0,5 0,4 0,5 2,9

Tableau 3.5 : Tenseurs complets de contrainte et de déformation associés à chaque grain de la cellule à l'état initiale

La comparaison des tenseurs de déformations et de contraintes des grains dans le tableau 3.5, montre qu'il existe des différences entre les grains. Par exemple, les grains 4 et 5 possèdent des tenseurs de déformations distincts, de façon analogue les tenseurs de contraintes des grains 1 et 8 diffèrent d'un écart supérieur à l'incertitude. Même si notre étude ne permet pas une analyse statistique, nous avons pu observer des hétérogénéités de déformations et de contraintes supérieures aux incertitudes de mesures pour les grains étudiés. Ce type de mesure est intéressant car il permet de vérifier expérimentalement la validité des hypothèses prises dans les modèles micro-macro.

2.2 Relation à l'orientation

Les mesures par microdiffraction nous permettent de calculer les tenseurs de contraintes des grains étudiés mais aussi de déterminer leur orientation. Lors de la cartographie en faisceau polychromatique, le faisceau utilisé fait un micron de diamètre et le pas utilisé est de un micron. Les grains de l'électrolyte faisant eux, entre trois et cinq microns, un même grain diffracte pour plusieurs pas. Ainsi, lors de l'analyse des diagrammes de Laue enregistré, un grain apparait dans plusieurs diagrammes. L'analyse de ses différents diagrammes révèle que le grain possède la même orientation quel que soit le diagramme étudié. Cela montre qu'il n'y a pas de micro-désorientation détectable par cette technique au sein des grains. L'orientation des réseaux cristallins des grains étudiés ci-dessus a été analysée. L'orientation de chaque cristal est représentée dans le repère de l'échantillon par l'intermédiaire des vecteurs $[001]$, $[100]$ et $[010]$ en utilisant une figure de pôle (Fig. 3.8). Les figures de pôles ont été obtenues par la méthode de projection stéréographique en choisissant pour pôle la normale à l'échantillon comme cela est défini dans l'**Annexe 5**. Sur la figure 3.8, nous pouvons voir que les 7 grains étudiés ont des orientations assez différentes.

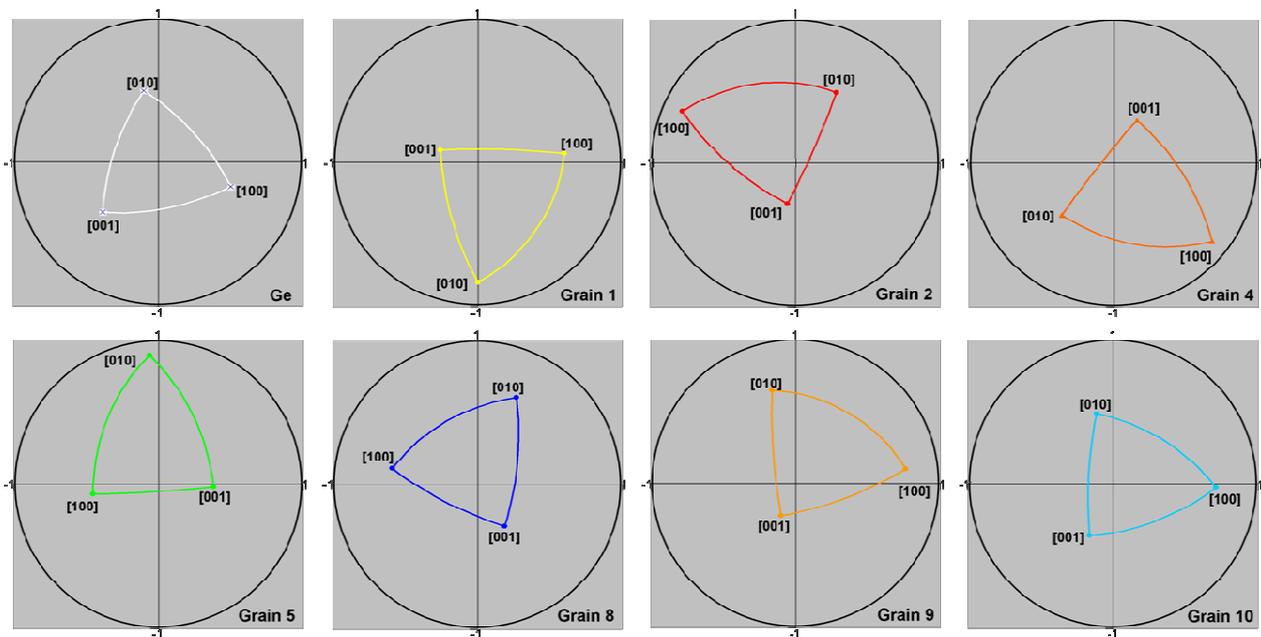


Figure 3.8: Figures de pôle représentant l'orientation des grains étudiés par microdiffraction de rayons X dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 à l'état initial et du monocristal de germanium test orienté $[111]$

L'anisotropie élastique de la zircone yttrée se traduit par une différence de rigidité entre les directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ qui sont respectivement la direction la plus rigide avec un module de Young de 350 GPa et la direction la moins rigide avec un module de Young de 150 GPa. De plus, le module bi-axial (Y) des grains dépend de son orientation par rapport à l'axe Oz tel que pour un grain orienté $\langle 001 \rangle$ selon l'axe Oz est $Y=456$ GPa tandis que pour un grain orienté $\langle 111 \rangle$ selon l'axe Oz , Y est égal à 245 GPa. Aussi, afin d'étudier la corrélation entre l'orientation et les contraintes et déformations des grains, les orientations des grains ont été exprimées en fonction de l'angle minimum $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ par rapport à l'axe Oz .

Dans le tableau 3.6, sont résumées les valeurs des angles minimums définis ci-dessus et les valeurs de déformations surfaciques c'est-à-dire la moyenne entre ϵ_{11} et ϵ_{22} , ainsi que les contraintes moyennes sur σ_1 et σ_2 pour chaque grain. L'étude des déformations surfaciques des grains révèle qu'elles sont sensiblement identiques quelle que soit l'orientation. Les déformations produites dans l'électrolyte étant d'origine thermique, il apparaît cohérent que la déformation soit relativement homogène dans le plan de la couche. A contrario, les contraintes surfaciques dépendent de l'orientation. Parmi les 7 grains étudiés, 5 grains ont leur direction $\langle 111 \rangle$ à environ 28-30° de l'axe Oz tandis que pour les grains 8 et 10 l'angle est d'environ 17°. Or, les contraintes surfaciques de ces deux grains sont inférieures à celles des autres grains. L'étude révèle donc que la contrainte moyenne dans les grains décroît lorsque leur direction $\langle 111 \rangle$ se rapproche de l'axe Oz ce qui est cohérent avec la valeur faible du module bi-axial. Les grains possèdent des déformations surfaciques comparables et dans un grand nombre de cas ϵ_{11} et ϵ_{22} sont égaux. Néanmoins, en se référant au tableau 3.8, il apparaît que les grains 5 et 10 présentent des déformations ϵ_{11} et ϵ_{22} différentes. Le calcul des modules d'Young pour les directions 1 et 2 des grains indique que cet écart est lié à la différence de rigidité qu'il existe entre les directions 1 et 2 pour ces 2 grains uniquement. Le grain 5 a un module d'Young de 178 GPa pour la direction 1 (E_1) et de 337 GPa pour la direction 2 (E_2), il se déforme plus dans la direction 1 que dans la direction 2. De façon similaire, le grain 10, tel que $E_1= 254$ GPa et $E_2= 181$ GPa, se déforme plus dans la direction 2. On constate enfin que les valeurs du module d'Young dans les 2 directions pour les autres grains sont comparables.

Nous ne poursuivrons pas plus en détails cette analyse car le nombre de grains ne permet pas une analyse statistique. Cependant il convient de souligner que nous avons pour chaque grain son orientation et ses états de contraintes et de déformations. Aussi, ces résultats pourraient servir à valider des modèles mécaniques polycristallins.

Grain	Déformation surfacique ($\times 10^{-3}$)	Contrainte (MPa)	Angle minimum entre $\langle 111 \rangle$ et l'axe Oz	Angle minimum entre $\langle 001 \rangle$ et l'axe Oz
Grain1	-2,38	-800	29,2°	30,2°
Grain 2	-2,2	-690	29,1°	32,3°
Grain 4	-2,29	-720	28,5°	37,3°
Grain 5	-2,42	-760	29,5°	41,7°
Grain 8	-2,1	-530	17,2°	38°
Grain 9	-2,11	-700	27,9°	27,8°
Grain 10	-2,44	-625	16,8°	43,3°

Tableau 3.6: Déformations et contraintes surfaciques et angles minimum entre $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ et l'axe Oz pour différents grains de la cellule à l'état initial

2.3 Bilan

Des mesures de contraintes et de déformations du deuxième ordre c'est-à-dire à l'échelle microscopique grain par grain ont été réalisées par microdiffraction de rayons X synchrotron dans dix grains de l'électrolyte de la demi-cellule n°1 à l'état initial. Le couplage de mesures en faisceau polychromatique et monochromatique permet d'obtenir le tenseur moyen des contraintes et de déformations de chaque grain. Ils sont représentatifs d'une contrainte bi-axiale plane. L'hypothèse de travail pour les mesures par rayons X à l'échelle macroscopique est donc validée. La moyenne des tenseurs obtenus pour chaque grain, nous donne un tenseur quasi égal à celui obtenu à l'échelle macroscopique. Les résultats traités ci-dessus ne sont pas statistiques puisqu'on étudie seulement 7 grains. Néanmoins, des hétérogénéités de déformations et de contraintes liées à l'orientation ont été observées.

3. Mesures par EBSD (Electron BackScattered Diffraction)

3.1 Mesures sur coupes polies

Des mesures ont été effectuées dans des grains d'une coupe polie de l'électrolyte de la demi-cellule n°3. Le but de ces mesures était d'analyser l'évolution de la contrainte à l'approche de l'interface avec l'anode fonctionnelle.

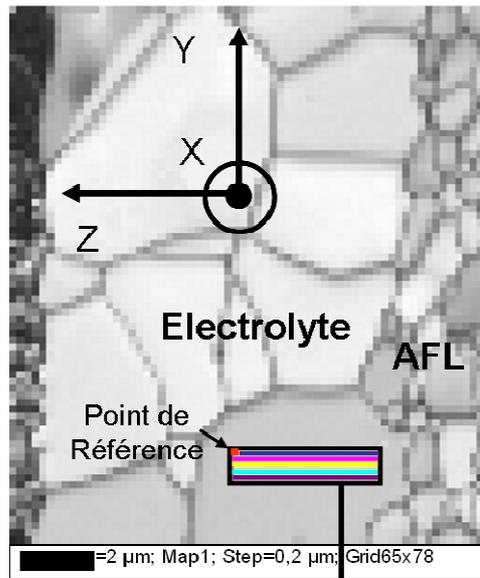
Lors de mesures par rayons X réalisées à profondeur de pénétration contrôlée sur cette cellule, il a été montré que la contrainte est plus élevée si on considère toute la couche de l'électrolyte que si on travaille dans les cinq premiers microns de cette couche. Ces mesures ont été réalisées dans l'électrolyte de la demi-cellule n°3 en considérant le plan (531). Avec $\sigma_{33}=0$, on obtient :

- $\sigma_{11} = -730$ MPa pour 1 μm de profondeur de pénétration
- $\sigma_{11} = -750$ MPa pour 5 μm de profondeur de pénétration
- $\sigma_{11} = -820$ MPa pour la couche entière

Il y a donc un gradient de contrainte dans la couche de l'électrolyte. Comme la couche mesure environ 10 μm et que les grains font approximativement 3 à 5 μm , on peut imaginer que ce gradient dans la couche peut se traduire par un gradient dans les grains.

Une cartographie en EBSD a été réalisée sur une partie de l'échantillon. Cela correspond par exemple à l'image qu'on peut visualiser sur la figure 3.9 (cartographie de 13 x 15 μm avec un pas de 0,2 μm). Les zones d'analyse sont définies dans les grains à analyser de cette cartographie. Ces zones sont définies par le choix d'un point de référence, généralement pris loin de l'interface et par des lignes allant de la partie du grain proche du milieu de la couche vers l'interface avec l'anode fonctionnelle.

La variation de déformation est exprimée le long des lignes définies précédemment et par rapport au point de référence.



Area : $nx=20 - ny=5 \rightarrow 4 \times 1 \mu m$
 Figure 3.9: Exemple de cartographie par EBSD (carte de contraste de bande) dans un grain de la coupe polie de l'électrolyte de la demi-cellule n°3

Sur la figure 3.10, on peut voir l'évolution de ϵ_{22}^* dans la zone identifiée de la figure 3.9. Chaque couleur correspond à l'analyse faite selon une ligne de la zone définie et la courbe représente la moyenne. On voit clairement que la déformation évolue et devient plus forte dans la zone du grain proche de l'anode fonctionnelle. Ces mesures montrent qu'il existe un gradient de déformation, et donc de contrainte, au sein des grains proches de l'interface.

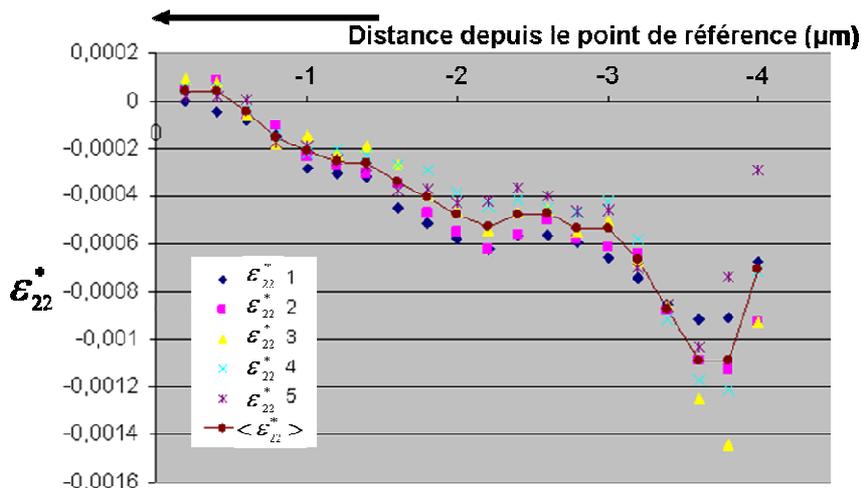


Figure 3.10: Courbe de l'évolution de ϵ_{22}^* dans un grain proche de l'interface avec l'anode fonctionnelle

D'autres mesures ont été effectuées dans des grains de la coupe polie de l'électrolyte de la demi-cellule n°1. Le grain analysé se situe au milieu de la couche. La zone d'analyse est représentée dans la figure 3.11. Elle est de $0,5 \times 2,8 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$. Le point de référence est pris en haut à gauche de la zone d'analyse.

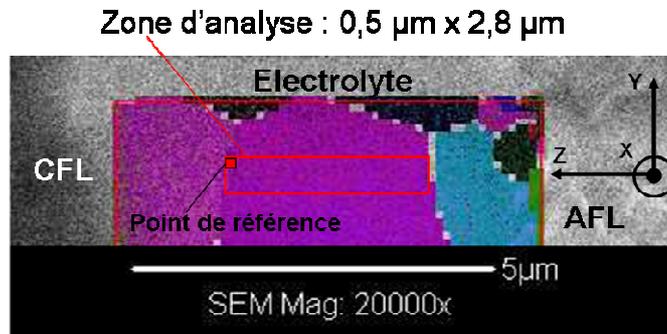


Figure 3.11: Cartographie par EBSD dans l'électrolyte de la coupe polie de la demi-cellule n°1

La variation de déformation est exprimée le long des lignes selon l'axe Z de la cartographie en fonction du point de référence. Sur la figure 3.12, on peut voir l'évolution de la moyenne des valeurs de \mathcal{E}_{11}^* , \mathcal{E}_{22}^* et \mathcal{E}_{33}^* faite à partir des 5 lignes horizontales de la cartographie. Dans ce cas, on n'observe pas de gradient des déviateurs de déformations lorsqu'on se rapproche de l'interface avec l'AFL ce qui peut s'expliquer par le fait que le grain n'est pas à l'interface. Néanmoins, on observe des hétérogénéités des déviateurs de déformation au sein du grain. Les variations suivent le profil du grain. Par exemple, il y a une diminution de \mathcal{E}_{33}^* au centre du grain par rapport aux zones proches des joints de grain.

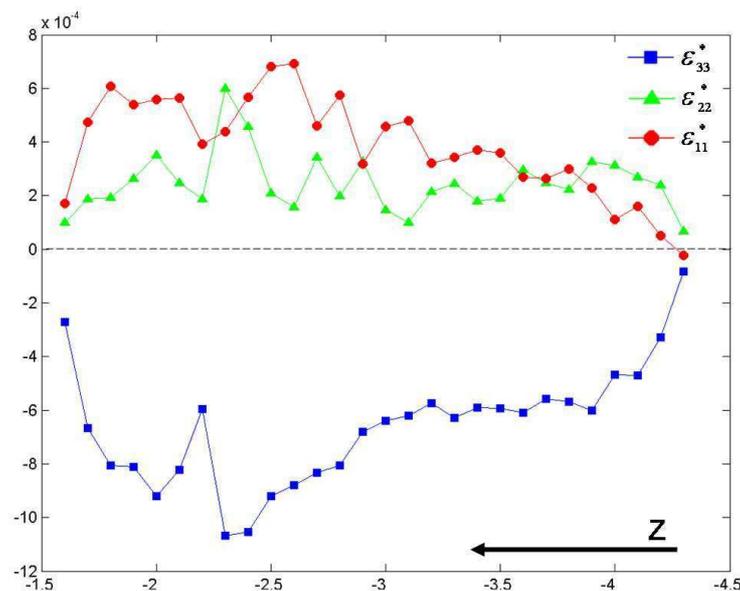


Figure 3.12: Moyenne des variations de \mathcal{E}_{11}^* , \mathcal{E}_{22}^* et \mathcal{E}_{33}^* mesurées le long de l'axe Z de la cartographie

3.2 Mesures pleine plaque

Plusieurs analyses ont été réalisées sur la surface de l'électrolyte d'une demi-cellule n°1 à l'état initial. Nous nous intéressons tout d'abord à la cartographie de $5,9 \times 5 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$, représentée à la figure 3.13 qui correspond à un grain d'environ $5 \mu\text{m}$. La cartographie en contraste de bande indique que ce grain est particulièrement bien indexé ce qui signifie que les diagrammes de Kikuchi sont de très bonne qualité. L'analyse des déformations se fait dans l'ensemble du grain cartographié, le point de référence est pris au milieu du grain.

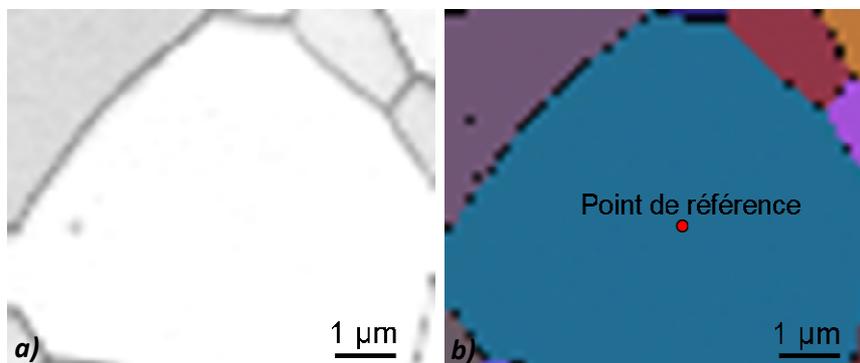


Figure 3.13: Cartographie EBSD d'un grain sur la surface d'une demi-cellule n°1, a) est la cartographie en contraste de bande et b) est la cartographie d'Euler

La distribution de la variation des différentes composantes des déviateurs de déformation a été représentée sur des histogrammes et des cartographies en niveau de gris du grain grâce au logiciel Strain Correlator mis au point à l'Ecole des mines de Saint-Etienne [11]. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.14. Les histogrammes révèlent que les valeurs de déformations sont relativement homogènes dans le grain avec des écarts types de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$. Ces valeurs sont comparables à l'incertitude de mesures de la microdiffraction. Les valeurs obtenues par microdiffraction rayons X peuvent donc être considérées comme représentatives des valeurs locales. Les joints de grain présentent cependant des écarts non négligeables, de l'ordre de 10^{-3} , par rapport à la déformation moyenne du grain.

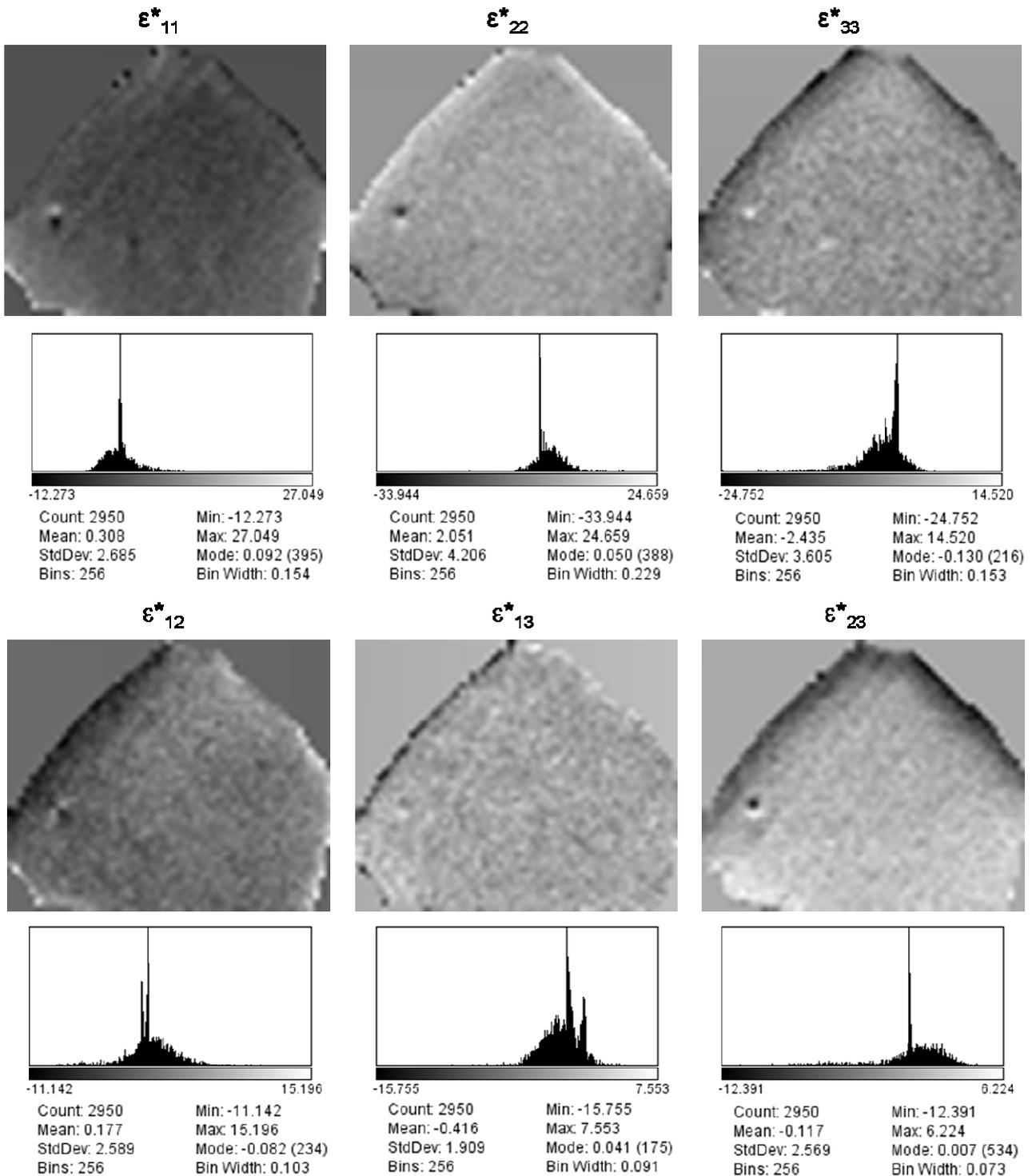


Figure 3.14: Représentation de la distribution des variations des composantes du déviateur de déformations dans le grain, les déformations sont exprimées en ($\times 10^4$)

Ces résultats sont reproductibles sur la surface de l'électrolyte puisque la cartographie de $8,6 \times 6,8 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$ exposée à la figure 3.15 dans laquelle 6 grains différents ont été analysés présente les mêmes types de résultats. Les variations de déformations pour chaque grain sont exprimées par rapport à un point de référence pris au centre de chaque grain.

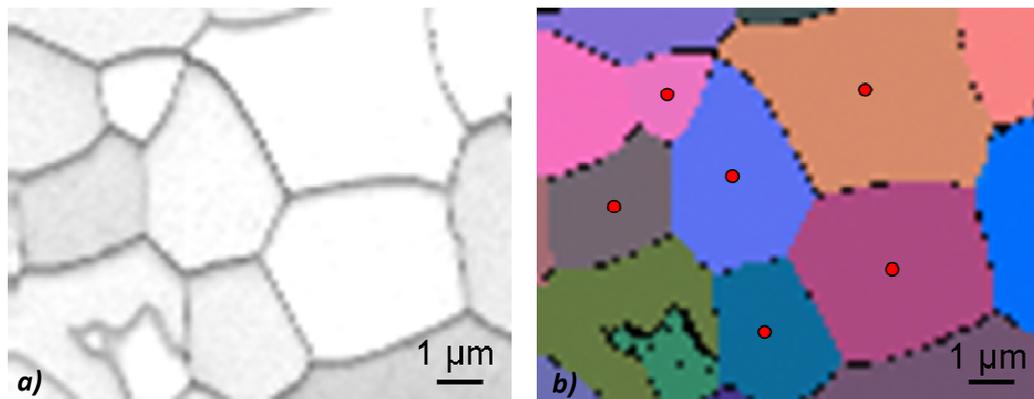


Figure 3.15: Cartographie EBSD de 6 grains sur la surface d'une demi-cellule n°1, a) est la cartographie en contraste de bande et b) est la cartographie d'Euler

Les histogrammes et les cartographies en niveau de gris du grain de la distribution des variations des différentes composantes des déviateurs de déformation des 6 grains sont représentés à la figure 3.16. Comme précédemment, les déformations sont relativement homogènes dans les grains. Avec des écarts types de variation allant de $2 \cdot 10^{-4}$ à $4,2 \cdot 10^{-4}$, on peut estimer que les déformations dans le grain sont homogènes vis-à-vis des mesures par microdiffraction de rayons X. L'hétérogénéité des déformations aux joints de grain se confirme. En effet, les cartographies de la figure 3.16 montrent très clairement des gradients de niveaux de gris à l'approche des joints de grain, comme c'est très clairement le cas pour le grain noté 1 dans la cartographie représentant la variation de ε_{11}^* .

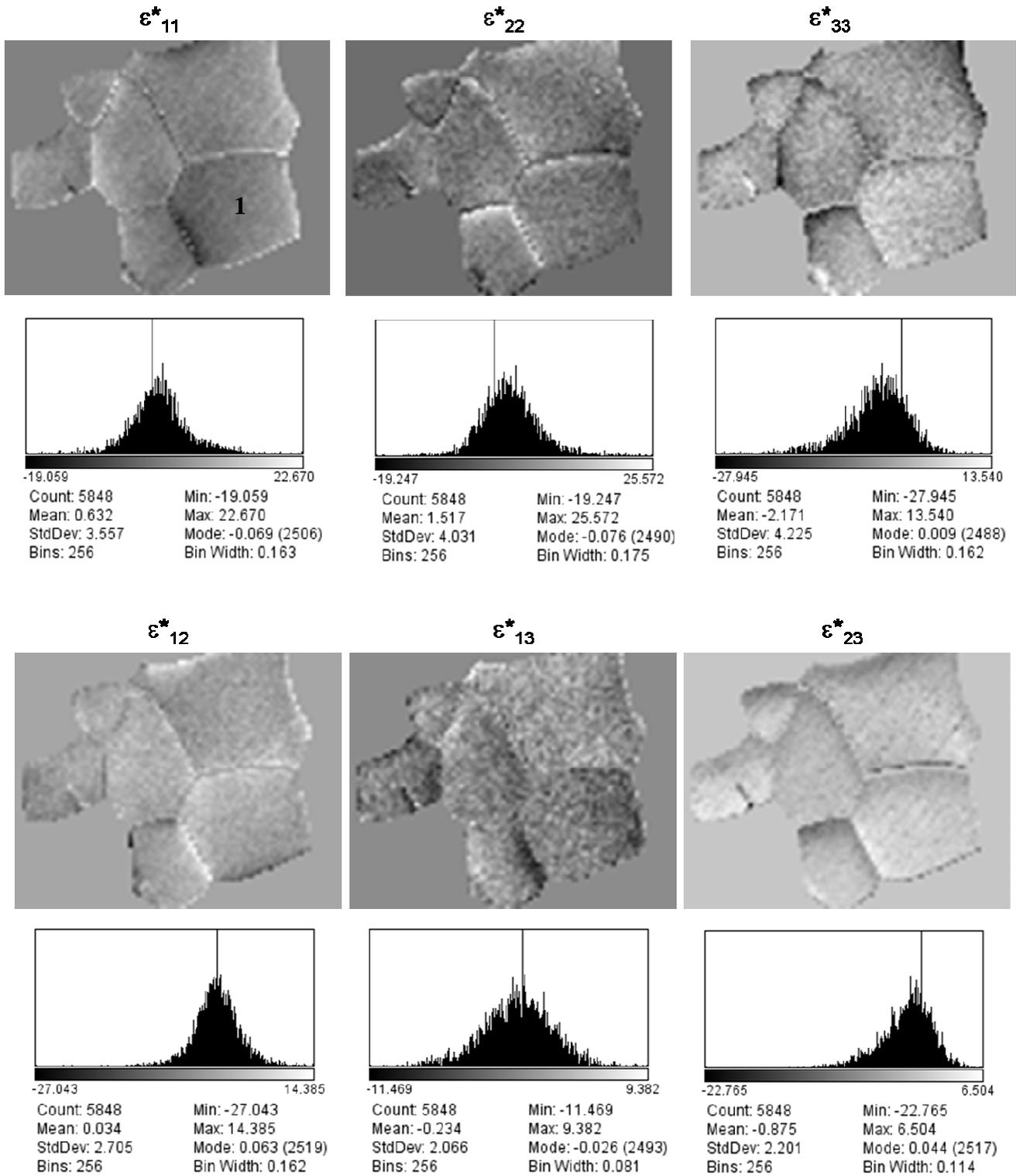


Figure 3.16: Représentation de la distribution des variations des composantes du déviateur de déformations dans le grain, les déformations sont exprimées en ($\times 10^{-4}$)

3.3 Bilan

Le gradient de contrainte dans l'épaisseur de la couche d'électrolyte mis en évidence par des mesures de contraintes par rayons X à profondeur de pénétration contrôlée a été confirmée par les mesures EBSD. En effet, les grains proches de l'interface entre l'électrolyte et l'anode fonctionnelle présentent des variations intra-granulaires de déformations. Pour un grain n'étant pas soumis au gradient de contrainte ou pour des grains sur la surface de l'électrolyte d'une demi-cellule n°1, les déformations sont relativement homogènes dans le grain avec néanmoins une variation des déformations aux joints de grains. Ces résultats nouveaux permettront sans doute de mieux analyser l'endommagement localisé aux joints de grains de ce type de matériaux.

4. Conclusion

L'analyse d'une cellule SOFC à l'état initial a été effectuée. Les analyses chimiques et microstructurales ont permis de définir les caractéristiques des différentes couches de la cellule. Les mesures de contraintes macroscopiques révèlent que seul l'électrolyte est contraint. Cette couche est trouvée sous forte compression équibiaxiale. La contrainte mesurée ne dépend pas de l'épaisseur de l'anode des différentes cellules étudiées et est cohérente avec les valeurs relevées dans la littérature. Néanmoins, nous avons pu voir que le résultat de la mesure de contrainte macroscopique par diffraction de rayons X est fortement dépendante des hypothèses de calculs et du plan de diffraction (hkl) utilisé.

Nous avons montré que l'hypothèse de contrainte normale $\sigma_{33}=0$ était validée. Toutes les contraintes sont donc calculées selon cette hypothèse afin de s'affranchir des incertitudes liées au choix de la jauge de déformation et à l'expérimentation et afin d'être comparée avec les données de la littérature. Nous avons pu observer la limite de la méthode des $\sin^2\psi$ pour les mesures de contraintes dans un matériau anisotrope puisque la valeur de la contrainte calculée dépend du plan de diffraction (hkl) utilisé pour les mesures. Des mesures ont été réalisées pour des cycles en température in-situ pour suivre l'évolution des contraintes de compression dans l'électrolyte en fonction de la température. Au préalable, un travail de détermination du coefficient d'expansion thermique de la zircone yttrée a été réalisé sur un échantillon non contraint de référence.

Les mesures en température montrent que la contrainte de compression décroît pour atteindre une valeur de -60 MPa à 900°C. Cette valeur n'entraîne pas de rupture de l'électrolyte. Lors du retour à température ambiante, la contrainte de compression retourne à sa valeur initiale. On a donc un comportement mécanique réversible de la cellule. L'électrolyte apparaît très sensible à la variation volumique de l'anode. En effet, les mesures de contraintes en température présentent une rupture de pente entre 200 et 300°C. Or, c'est dans cet écart de température que se produit la transition de phase de l'oxyde de nickel se traduisant par une variation volumique de la maille. Cette coïncidence ne semble pas fortuite, néanmoins une étude complémentaire sur le changement de structure est nécessaire pour une interprétation plus quantitative.

Des mesures de contraintes grain par grain ont été réalisées par microdiffraction de rayons X. Les tenseurs complets de contraintes obtenus sont caractéristiques d'une contrainte de compression bi-axiale. En effet, les contraintes non diagonales sont quasi nulles et la contrainte normale est nulle. Les résultats obtenus par microdiffraction sont cohérents avec les résultats macroscopiques. Le tenseur moyen obtenu avec ces mesures est quasi égal au tenseur de contraintes obtenu par la méthode des $\sin^2\psi$ sur le plan (620). La méthode de mesures des tenseurs complets de contraintes par faisceau monochromatique a été validée. Il a été observé que les déformations surfaciques des différents grains sont pratiquement similaires. Cette homogénéité est cohérente avec le mécanisme thermique de déformation. L'étude de l'orientation des grains nous permet de conclure qu'il existe une relation entre l'orientation du grain selon l'axe Oz et les hétérogénéités de contraintes. Enfin, on peut noter que certains grains présentent un écart entre leurs valeurs ϵ_{11} et ϵ_{22} , ce phénomène est lié à une hétérogénéité de rigidité dans les directions concernées. Ces résultats apportent certaines données pour l'étude de la mécanique de polycristaux même si le nombre de grains étudiés ne permet pas une étude statistique des relations entre l'orientation et les tenseurs de déformations et de contraintes.

Les mesures par EBSD se sont montrées fructueuses grâce à la mise en place d'un protocole de préparation d'échantillons dans le but d'obtenir des diagrammes de Kikuchi de bonne qualité. Les grains de l'électrolyte proches de l'interface avec l'anode fonctionnelle présentent un gradient de contrainte. Les grains sont plus contraints près de l'interface.

Ce résultat valide les mesures faites par diffraction de rayons X à profondeur de pénétration contrôlée qui indiquaient l'existence d'un gradient de contrainte dans la couche d'électrolyte. Dans un grain au milieu de la couche d'électrolyte, nous avons mis en évidence des hétérogénéités des déviateurs de déformation vers les joints de grains. Des mesures sur la surface de l'électrolyte indiquent que le déviateur de déformation est relativement homogène dans le grain notamment vis-à-vis de l'incertitude de mesures de la microdiffraction et confirme l'écart à la déformation moyenne au niveau des joints de grain.

Nous avons donc étudié les 3 ordres de contraintes de l'électrolyte d'une cellule SOFC à l'état initial et nous avons montré que les résultats sont cohérents entre eux.

Références bibliographiques

- [1] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirose, Y. Yoda, *Evaluation of residual stresses in a SOFC stack*, Journal of Power Sources, 131 (2004), 278-284.
- [2] W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 150 (2005), 73-77.
- [3] F. Tietz, *Thermal expansion of SOFC materials*, Ionics 5 (1999), 129-139.
- [4] I. Yasuda, M. Hishinuma, *Lattice expansion of acceptor-doped lanthanum chromites under high-temperature reducing atmospheres*, Electrochemistry 68(6) (2000), 526-530.
- [5] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents*, Solid State Ionics, 176 (2005), 613-619.
- [6] P. J. Botha, J.C.H. Chiang, J.D. Comins, P.M. Mjwara, P.E. Ngoepe, *Behavior of elastic constants, refractive index, and lattice parameter of cubic zirconia at high temperatures*, J. appl. Phys., 73(11) (June 1993), 7268-7274.
- [7] J. Malzbender, W. Fischer, R.W. Steinbrech, *Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 182 (2008), 594-598.
- [8] M. Foëx, *Chimie physique- sur un type de transformation commun aux protoxydes de manganese, fer, cobalt et nickel*, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, 227(3) (1948), 193-194.
- [9] H. P. Rooksby, *A note on the structure of nickel oxide of subnormal and elevated temperatures*, Acta Crystallographica, 1 (1948), 226.
- [10] G. A. Slack, *Crystallography and domain walls in antiferromagnetic NiO crystals*, Journal of Applied Physics, 31(9) (1960), 1571-1582.
- [11] C. Maurice, Logiciel Strain Correlator, 2010.

Chapitre IV :

Cycles d'oxydo-réduction

L'évolution des contraintes de l'électrolyte en fonction des cycles d'oxydo-réduction est étudiée dans cette partie. Il est montré que la contrainte baisse durant le cycle pour aboutir à la rupture de l'électrolyte. Le changement de microstructure lié à la réduction, abaisse la contrainte de 200 MPa. Ensuite la ré-oxydation entraîne une dilatation volumique de l'anode qui induit la rupture de l'électrolyte. Dans notre cas cette ré-oxydation est graduelle dans l'anode et s'accompagne d'une forte courbure de l'échantillon. Les mesures in-situ ont révélées que contrairement à la cellule à l'état initial, les contraintes dans l'électrolyte sont favorablement sensibles aux cycles en température. Ces évolutions semblent liées à un changement microstructural de la phase nickel. Enfin, les mesures de microdiffraction donnent des résultats cohérents avec les mesures macroscopiques. Les hétérogénéités grain à grain observées sont liées à l'orientation mais aussi au mécanisme qui induit les déformations et notamment à son caractère local.

1. Etat réduit	111
1.1 Mesures macroscopiques	112
1.2 Mesures en microdiffraction	120
1.3 Bilan	123
2. Ré-oxydation des couches anodiques	124
2.1 Ré-oxydation partielle	126
2.1.1 <i>Etude macroscopique</i>	126
2.1.2 <i>Mesures en microdiffraction</i>	131
2.2 Ré-oxydation complète	133
3. Conclusion	136
Références bibliographiques	139

Chapitre IV : Cycles d'oxydo-réduction

Au chapitre III, nous avons étudié les contraintes d'origine thermique présentes dans l'électrolyte des cellules SOFC à l'état initial. Comme cela a été vu au chapitre I, les phénomènes d'oxydo-réduction de l'anode ont un fort impact sur la dégradation des cellules, cela entraîne notamment la rupture de l'électrolyte. Dans ce chapitre, nous allons suivre l'évolution des contraintes dans l'électrolyte en fonction des différentes sollicitations de la cellule n°1. Dans un premier temps, nous étudierons une cellule à l'état réduit, puis nous exposerons les résultats obtenus pour une cellule dont l'anode a été partiellement ré-oxydée pour enfin terminer sur l'analyse d'une cellule ayant subi un cycle complet d'oxydo-réduction. Il est à noter que les expérimentations ont toutes été effectuées sur des demi-cellules.

1. Etat réduit

Lors de la mise en fonctionnement d'une cellule SOFC, l'oxyde de nickel présent dans les couches anodiques est réduit par le dihydrogène utilisé comme carburant. Dans notre étude, pour reproduire cette mise en route, nous avons procédé à la réduction des cellules sous atmosphère réductrice dans un four en température. Le protocole de la réduction est illustré à la figure 4.1. Le traitement se fait exclusivement sous atmosphère réductrice Ar/H₂(2%) à un débit de 0,1Litre/min. Le cycle de température se compose d'une montée à 5°C par minute pour atteindre 900°C qui seront maintenus pendant 1 heure. La température est alors ramenée à 800°C pendant 36 heures, avant de revenir à température ambiante. Le palier à 900°C est nécessaire pour imiter le plus fidèlement possible les conditions de température que subit une cellule au démarrage de la pile à combustible. La réduction s'accompagne d'un changement de la coloration des couches anodiques qui passent du vert au gris-noir.

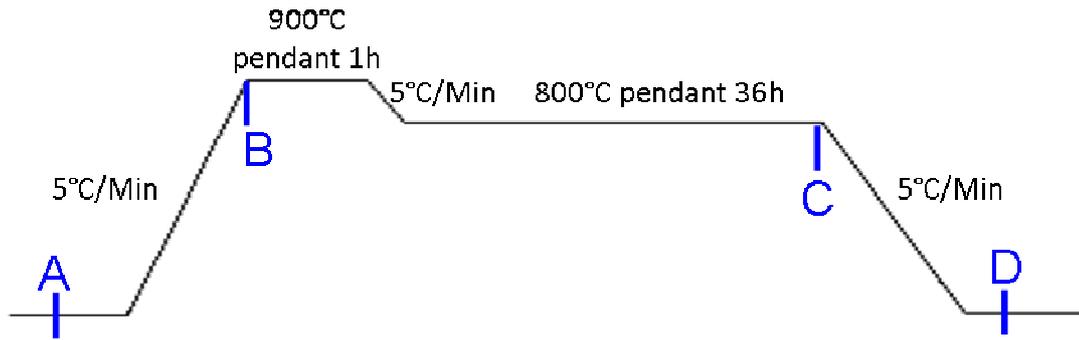
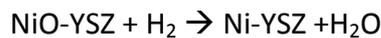


Figure 4.1 : Cycle en température du protocole utilisé pour la réduction des cellules sous atmosphère réductrice Ar/H₂(2%)

1.1 Mesures macroscopiques

Lors de la réduction, la nature chimique des couches anodiques est modifiée selon la réaction :



Le cermet ainsi formé possède des propriétés, notamment thermiques et mécaniques, différentes du composé NiO-YSZ. Ainsi, comme cela est illustré dans le tableau 1.2, le coefficient d'expansion thermique du cermet Ni-YSZ, d'une valeur de $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est supérieur au CET du composé initial NiO-YSZ. L'écart de coefficient d'expansion thermique entre l'anode et l'électrolyte est donc accru. Les contraintes résiduelles dans l'électrolyte étant associées à la différence de CET entre l'anode et l'électrolyte, ces contraintes devraient augmenter lors du retour à l'ambiante après la réduction. Or, les résultats des mesures donnés dans le tableau 4.1 indiquent que la contrainte de compression dans l'électrolyse est plus faible après la réduction.

Plan (hkl) étudié	ϵ_{11}	ϵ_{33}	σ_{11} (MPa)
(531)	$-1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-660
(600)	$-2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-730
(620)	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-560

Tableau 4.1: Mesures de contraintes dans l'électrolyte de la cellule n°1 réduite pour différents plans (hkl) étudiés. Calculs avec l'hypothèse $\sigma_{33}=0$

Nous allons analyser le cycle de réduction afin d'identifier l'origine de l'évolution des déformations de l'électrolyte. Sur la figure 4.1, la cellule à l'état initial a un état de contraintes de -700 MPa en A. Lors de la montée en température, les contraintes de compression tendent vers zéro pour atteindre en B, une valeur d'environ - 60 MPa à 900 °C, comme cela a été mesuré au chapitre III. Entre les points B et C, l'oxyde de nickel est réduit ce qui entraîne, comme cela peut être observé à la figure 4.2, une augmentation de la porosité dans l'anode. Dans notre cas, la porosité qui était évaluée par double pesée à 14 % à l'état initial et d'environ 35% après réduction. Or, d'après la littérature, la porosité a un impact sur les propriétés mécaniques : lorsque la porosité augmente, le module de Young baisse [1-3]. Selon [1], on obtient alors un module de Young du cermet de 70 GPa et un coefficient de poisson de l'ordre de 0,258 contre 140 GPa et 0,286 à l'état initial. On a donc une baisse de rigidité de l'anode qui influe sur la déformation de l'électrolyte. Enfin, le retour à température ambiante entraîne, dans l'électrolyte, des contraintes d'origine thermique. L'état de contrainte dans l'électrolyte au point C étant inconnue, il est difficile de calculer l'état de contrainte au point D de la cellule après la réduction.

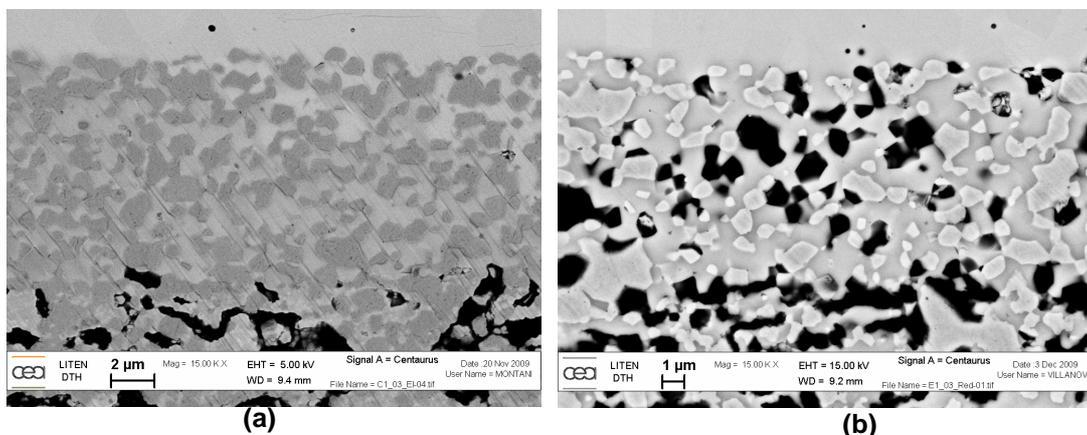


Figure 4.2: Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'anode fonctionnelle d'une SOFC (a) à l'état initial (b) après réduction

Néanmoins, l'anode ayant perdue de sa rigidité, la cellule est courbée, après le cycle de réduction (figure 4.3). Il est donc possible en se plaçant dans un modèle bilame avec une couche mince d'utiliser la formule de Stoney :

$$\sigma_E = \frac{E_A h_A^2}{6h_E(1 - \nu_a)R} \quad (4.1)$$

Où E_A et ν_A sont le module de Young et le coefficient de Poisson de l'anode (substrat), h_E et h_A représentent respectivement les épaisseurs de l'électrolyte et de l'anode.

Le rayon de courbure mesuré étant $R=1043$ mm, on obtient par la formule de Stoney (4.1), une contrainte dans l'électrolyte estimée à -605 MPa.

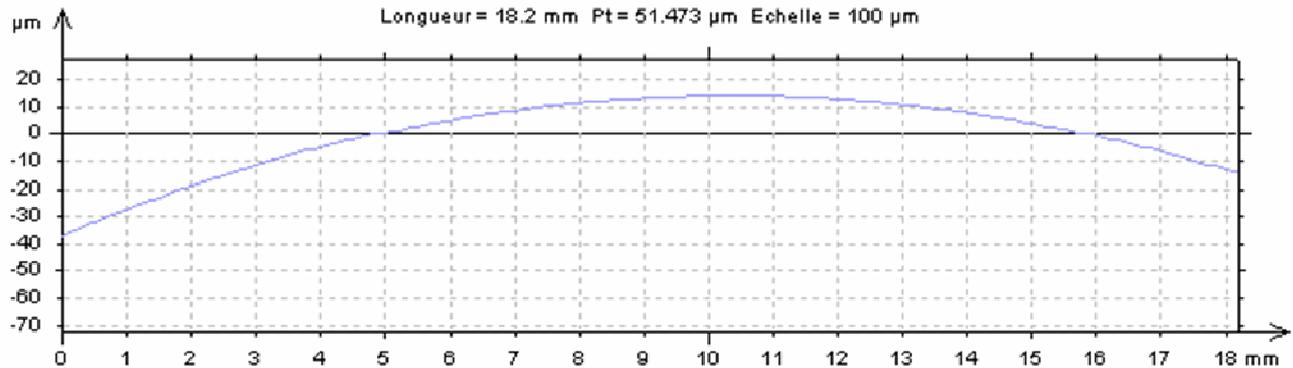


Figure 4.3: Allure de la courbe obtenue par mesures profilométrique sur la surface de l'électrolyte de la cellule n°1 réduite

Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus par diffraction de rayons X. Ainsi, la réduction diminue les contraintes de compression dans l'électrolyte d'environ 200 MPa ce qui correspond aux écarts observés dans la littérature [4]. Les contraintes sont pilotées en partie par l'augmentation de la porosité liée à la formation du cermet.

L'analyse des contraintes de la cellule réduite en fonction de la température révèle que les contraintes tendent vers zéro lorsque la température augmente mais sont toujours dans le domaine de compression à 900°C . Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.4a cette évolution des contraintes n'est pas linéaire. En effet, lors de la montée en température, la pente de la courbe diminue à partir de 600°C . Ce phénomène n'est pas observé lors du retour à température ambiante pour laquelle on obtient une valeur de contrainte égale à -700 MPa ce qui correspond à un état de contrainte proche de celui à l'état initial. Trois cycles en température ont été effectués sur cette cellule (figure 4.4b et c). A chaque fin de cycle, la contrainte mesurée dans l'électrolyte est égale à -700 MPa. De plus, l'asymétrie, entre la montée et la descente en température, observée pour le premier cycle, n'est pas reproduite lors des cycles 2 et 3, et la rupture de pente entre 400°C et 600°C est moins prononcée.

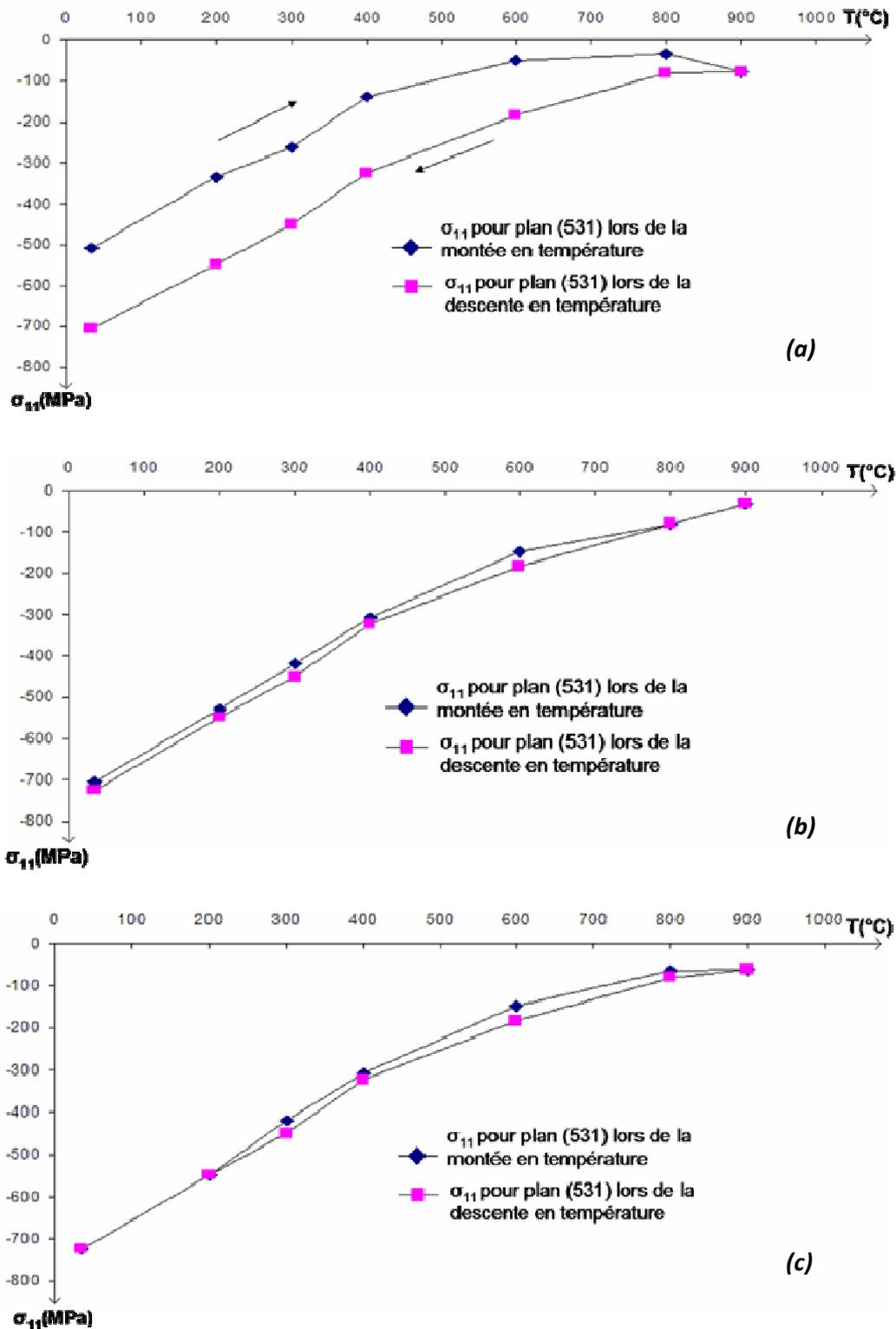


Figure 4.4: Courbe de la contrainte dans l'électrolyte d'une cellule réduite en fonction de la température (a) cycle 1, (b) cycle 2 et (c) cycle 3.

On pourrait supposer, puisqu'on revient à l'état de contrainte de l'état initial, qu'en dépit du fait qu'on travaille sous gaz neutre (hélium), la cellule s'est ré-oxydée pour revenir à son état d'origine. Or, il n'y a pas de trace apparente de ré-oxydation sur l'échantillon. La cellule ne présente pas de coloration verte correspondant à la présence d'oxyde de nickel, les mesures par pesée ne révèlent pas de prise de masse significative et les analyses chimiques réalisées au MEB FEG par EDS confirment que le nickel est présent uniquement sous sa forme métallique. D'après la littérature et comme cela sera abordé dans la suite de ce chapitre, la ré-oxydation de l'anode entraîne une variation du volume de l'anode. Cela a pour conséquence la diminution des contraintes de compression dans l'anode et la dégradation de la cellule. Sun et al. [4], observent une augmentation de la contrainte de compression dans l'électrolyte comparable à celle que nous observons. Pour eux cette augmentation correspond à une augmentation du coefficient d'expansion thermique des couches anodiques. Néanmoins, l'augmentation des CET observée ne peut expliquer la totalité de la variation de contraintes. Ils supposent donc que d'autres facteurs sont en cause. Si l'évolution n'est pas chimique, elle doit être microstructurale.

Lors des mesures, le faisceau de rayons X atteint la couche d'anode fonctionnelle ce qui permet d'avoir accès à la diffraction des pics de nickel. Nous avons ainsi pu constater que le nickel n'est pas contraint macroscopiquement. La courbe de la figure 4.5 représente la dilatation thermique du nickel pour le cycle 1 de température.

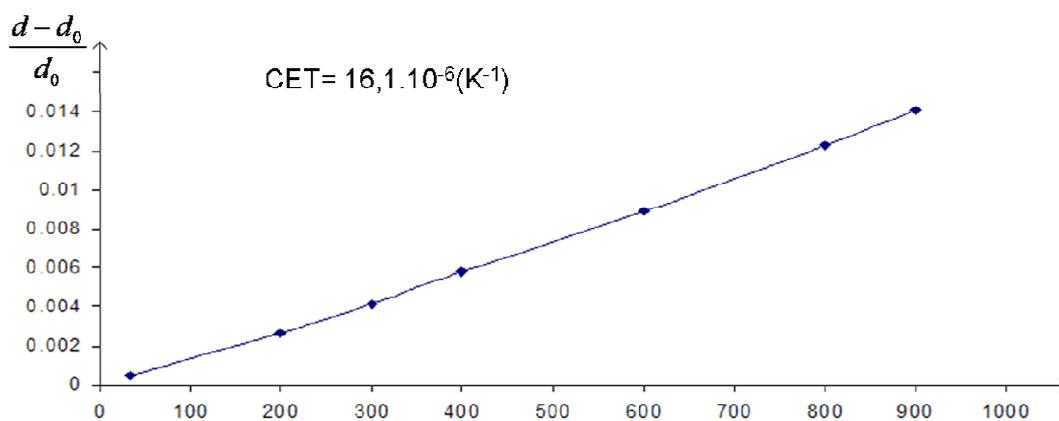


Figure 4.5: Dilatation de la distance interréticulaire du plan (420) en fonction de la température pour le nickel des couches anodiques d'une cellule réduite

Les valeurs obtenues sont identiques pour les cycles 2 et 3, et sont comparables aux données de la littérature. Il n'y a pas de discontinuité de la courbe qui traduirait une déformation du nickel et qui pourrait indiquer que le nickel est bloqué par le réseau de zircone yttrée de l'anode lors de sa dilatation. En effet, une des hypothèses avancées par la littérature sur le comportement irréversible des cellules SOFC lors des cycles d'oxydo-réduction est l'agglomération des particules de nickel [5-7]. On pourrait imaginer que ces particules agglomérées de nickel se dilatant plus que la zircone yttrée (et que l'oxyde de nickel tableau 1.2), croissent dans les pores et qu'à partir d'une certaine température, les particules de nickel remplissent les pores ce qui bloquerait leur dilatation.

Si la dilatation du nickel est normale et constante, la figure 4.6, indique que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de nickel varie en fonction de la température. La largeur de pic à mi-hauteur chute entre la température ambiante et 600°C. De plus, il est à noter que comme pour les contraintes, cette évolution est asymétrique pour le cycle 1 puisque la largeur de raie réaugmente de façon plus importante que lors de la montée en température. Pour les cycles suivants, cette évolution est réversible et reproductible (rmq : les valeurs à 35°C, en rouge sur la figure sont légèrement faussées car sur le diagramme, le pic de nickel est proche d'un pic de 8YSZ qui influe sur le calcul. Ce phénomène n'est plus vrai à partir de 200°C car le pic de 8YSZ se décale du fait de la baisse des contraintes. Les analyses seront donc faites à cette température.)

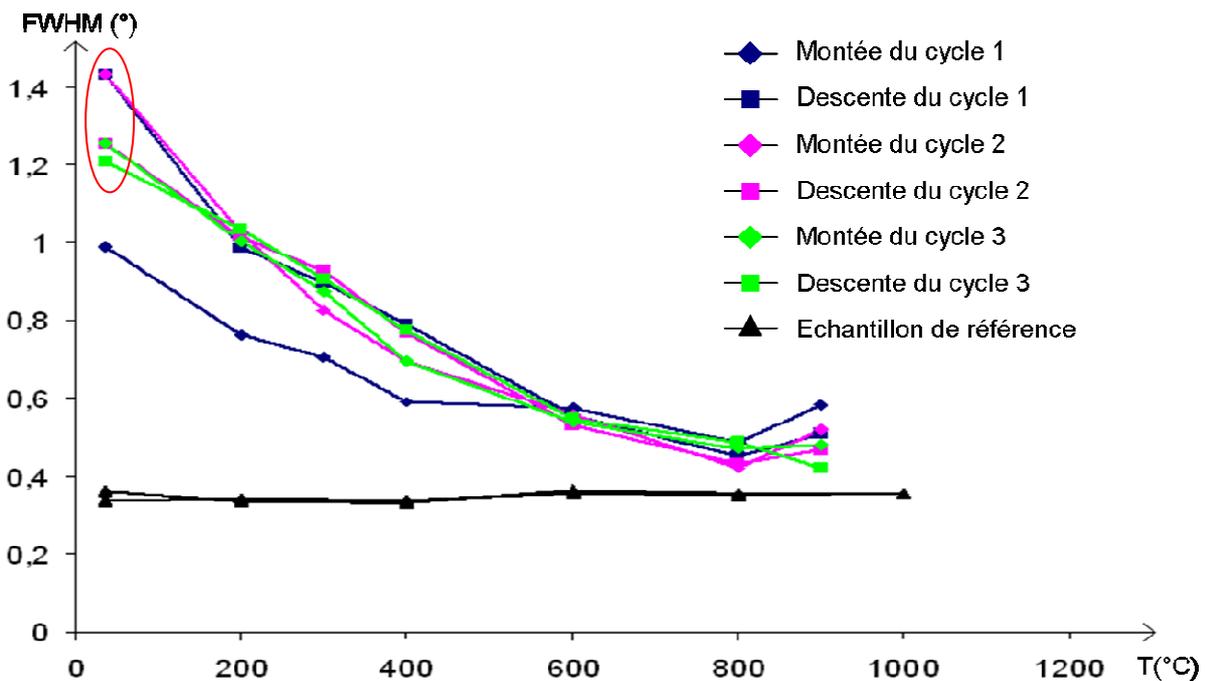


Figure 4.6: Courbes représentatives de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie 420 du nickel de la cellule réduite en fonction de la température et des cycles effectués

Il semble donc que l'augmentation de la contrainte de compression dans l'électrolyte après un cycle en température, soit liée à un phénomène intervenant dans la phase nickel et qui influe sur sa largeur de raie.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons donc essayer d'analyser ce qui se passe dans la phase nickel lors de ces cycles en température.

La largeur de raie (B) en diffraction de rayons X dépend de trois effets : de l'appareil de mesure (B_i), de la taille des grains (B_{grain}) et des microdéformations ($B_{\mu\text{def}}$). Selon que les pics aient des profils gaussiens ou lorentziens, la largeur à mi-hauteur de la raie est calculée différemment :

- Profils Gaussiens : $B^2 = B_i^2 + B_{\text{grain}}^2 + B_{\mu\text{def}}^2$ (4.2)

- Profils Lorentziens : $B = B_i + B_{\text{grain}} + B_{\mu\text{def}}$ (4.3)

Dans la pratique, les profils ne sont ni complètement Gaussiens, ni complètement Lorentziens mais un mélange des deux. Par ces deux calculs ont défini donc des bornes de valeurs.

La largeur de raie liée à l'instrument est évaluée dans la figure 4.6, grâce à des mesures sur un échantillon de référence à gros grains non contraint, à 0,3 °. Or, la largeur de raie à mi-hauteur du nickel après la réduction c'est-à-dire au début du premier cycle est largement supérieure à cette valeur (1°). Cette différence ne peut pas être expliquée par la taille des grains, de 1 μm (figure 4.2) qui n'influence pas la largeur de raie (<0.03°). Ainsi, même si le nickel a été trouvé macroscopiquement non contraint, il semble qu'il soit microdéformé. On peut estimer la microdéformation moyenne par le calcul. La largeur à mi-hauteur donnée par les microdéformations est donnée par :

$$B_{\mu\text{def}} = 2\varepsilon \tan \theta \quad (4.4)$$

En posant dans les équations (4.2) et (4.3) que $B_{\text{grain}}=0$ et que $B_i=0,3^\circ$, on obtient respectivement $\varepsilon= 1,79.10^{-3}$ et $\varepsilon=1,32.10^{-3}$, comme étant les valeurs extrêmes de la microdéformation moyenne. La largeur de la raie diminuant avec la température, cela indique que les microdéformations élastiques diminuent.

Or, comme cela est nettement observé à 200°C, lors du retour à température ambiante, la largeur à mi-hauteur est plus forte qu'avant le cycle en température. Lors des cycles suivants, la largeur à mi-hauteur a un comportement réversible. Nous proposons d'attribuer l'écart de largeur à mi-hauteur observé lors du premier cycle à une diminution de la taille des grains plutôt qu'à une variation de micro-déformation. Cette variation de la taille de grains peut en effet être observée sur la figure 4.7.

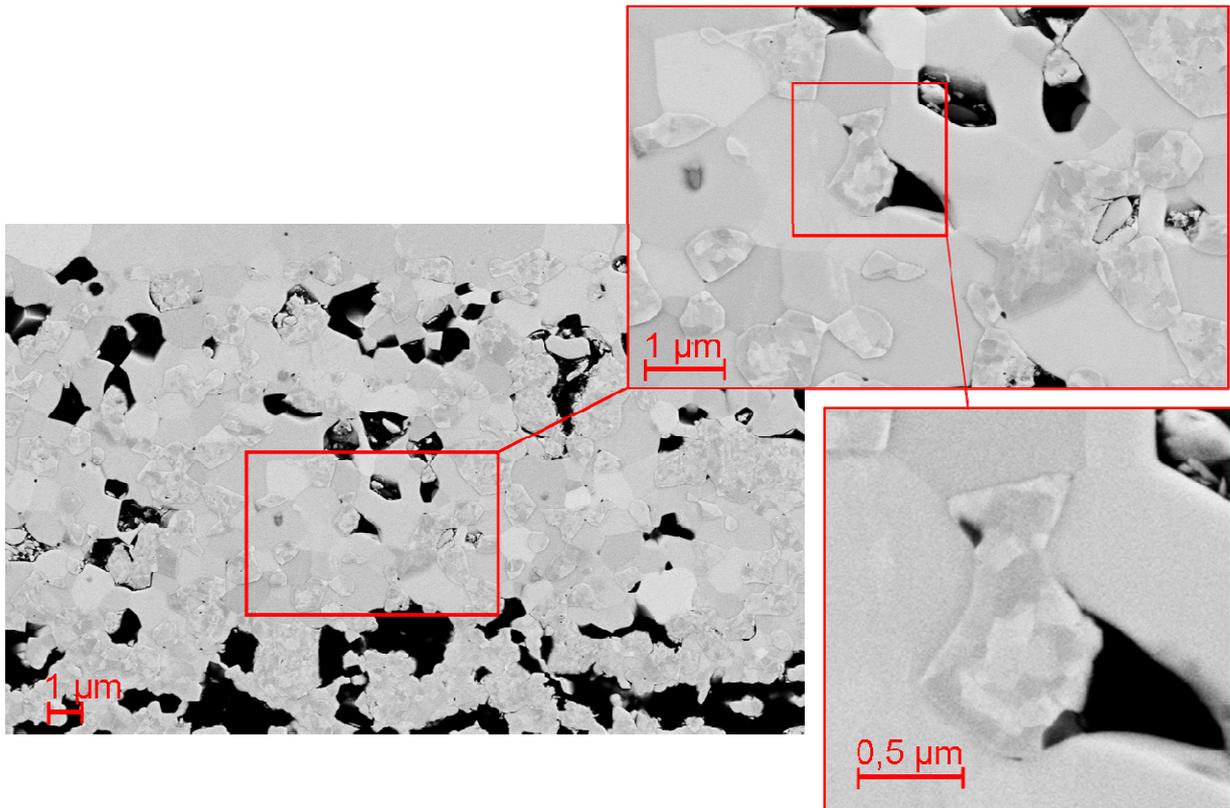


Figure 4.7: Observation MEB en mode rétrodiffusé de l'anode fonctionnelle d'une SOFC réduite ayant subi 3 cycles en température

Sur cette figure, les grains primaires de nickel sont des amas polycristallins présentant des macles, avec une taille de cristallites d'environ 100 nm. Afin de vérifier, la cohérence entre la taille des grains et l'écart observé, on utilise l'équation de Scherrer, avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X :

$$B_{\text{grain}} = \frac{0,9 * \lambda}{D \cos \theta} \quad (4.5)$$

Le calcul de la taille des grains en utilisant (4.5), à partir de la différence de largeur à mi-hauteur à 200°C entre la montée et la descente en température, en utilisant (4.2) et (4.3) donne respectivement des tailles de grain, $D=54$ nm et $D=138$ nm. La variation de la largeur de pic à mi-hauteur après un cycle en température est donc bien liée au changement de la taille des grains de nickel.

Ainsi, après réduction, le nickel est microdéformé : les grains se déforment différemment selon leur environnement local. Lors du premier cycle en température, il y a une recristallisation des grains de nickel découlant certainement de déformations plastiques présentes à température ambiante, le nickel a en effet une limite d'élasticité relativement basse (138 MPa [8]). Lors de cycles suivants, l'évolution de la largeur à mi-hauteur est uniquement due à des microdéformations au sein des amas polycristallins.

Il est à noter que le changement de taille des grains doit influencer sur le comportement mécanique de la phase nickel vis-à-vis des déformations impactant ainsi les déformations dans l'électrolyte.

1.2 Mesures en microdiffraction

Comme pour la cellule à l'état initial, les contraintes de l'électrolyte de la cellule réduite ont été mesurées grain par grain en utilisant la microdiffraction. Pour cet échantillon 10 grains ont été analysés. Pour chaque grain, 3 plans (hkl) ont été balayés en énergie. Les constantes élastiques utilisées, sont celles du monocristal de zirconium yttrique définies à l'équation 2.18. De la même manière qu'au chapitre III, nous avons éliminé les grains dont l'écart entre les différentes contraintes hydrostatiques, calculées à partir des mesures sur les différents plans (hkl), était supérieur à l'incertitude de ± 130 MPa. Les résultats des tenseurs moyens de déformation et de contrainte pour chaque grain, à l'exception des grains 2 et 10 éliminés, sont représentés dans le tableau 4.2.

	Matrice d'orientation des grains			Tenseur de déformations ($\times 10^{-3}$)			Tenseur des contraintes (MPa)		
Grain 1	0,784	0,500	-0,369	-1,7	-0,2	-0,5	-610	50	50
	-0,526	0,850	0,033	-0,2	-1,9	-0,2	50	-700	20
	0,330	0,168	0,929	-0,5	-0,2	1,6	50	20	40
Grain 3	0,717	0,435	-0,544	-2,4	-0,2	0,5	-650	60	20
	-0,462	0,882	0,097	-0,2	-1,8	-0,1	60	-710	0
	0,522	0,182	0,833	-0,5	-0,1	1,9	20	0	-70
Grain 4	0,658	0,339	0,673	-2,6	-0,6	0,1	-690	30	10
	-0,639	0,724	0,260	-0,6	-2,1	-0,3	30	-640	-90
	-0,399	-0,601	0,693	0,1	-0,3	2,3	10	-90	-80
Grain 5	0,900	-0,323	-0,293	-1,8	-0,2	-0,5	-640	30	-10
	0,096	0,802	-0,590	-0,2	-2,5	-0,4	30	-620	-40
	0,426	0,503	0,753	-0,5	-0,4	2,2	-10	-40	-90
Grain 6	0,798	0,591	-0,118	-1,5	0,4	-0,2	-450	-60	0
	-0,508	0,554	-0,660	0,4	-2,1	-0,5	-60	-450	-40
	-0,325	0,587	0,742	-0,2	-0,5	2,4	0	-40	120
Grain 7	0,713	0,583	-0,390	-1,6	0,2	-0,4	-520	50	-30
	-0,683	0,704	-0,196	-0,2	-1,8	-0,7	50	-510	20
	0,161	0,406	0,900	-0,4	-0,7	2,0	-30	20	130
Grain 8	0,884	0,458	-0,090	-1,9	0,3	-0,3	-810	-30	-50
	-0,425	0,709	-0,563	0,3	-2,9	-0,7	-30	-800	0
	-0,194	0,536	0,822	-0,3	-0,7	1,9	-50	0	-190
Grain 9	0,947	-0,125	-0,296	-2,1	-0,5	0,1	-780	-20	70
	-0,067	0,823	-0,564	-0,5	-2,5	-0,4	-20	-650	-30
	0,314	0,554	0,771	0,1	-0,4	2,1	70	-30	-140

Tableau 4.2 : Tableau comparatif des différents tenseurs de contraintes associés à chaque grain pour une cellule réduite

Les tenseurs moyens des grains sont représentatifs d'une contrainte de compression bi-axiale. En effet, les contraintes de cisaillement sont quasi nulles, σ_{11} et σ_{22} sont égaux (excepté pour le grain 9 où l'écart est égal à 130 MPa ce qui est supérieur mais proche de la valeur d'incertitude). Les σ_{33} sont plus élevés que lors des résultats des mesures à l'état initial mais restent faibles.

La moyenne de ces mesures sur les 8 grains étudiés donne un tenseur exprimé à l'équation 4.6, qui est cohérent avec les mesures macroscopiques.

$$\text{Moyenne de } \sigma = \begin{bmatrix} -640 & 12 & 8 \\ 12 & -633 & -21 \\ 8 & -21 & -35 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Comme à l'état initial, on observe des hétérogénéités de déformations et de contraintes entre les grains. Néanmoins, en regardant les valeurs données au tableau 4.3, on se rend compte que dans ce cas, les déformations surfaciques qui correspondent à la moyenne entre ε_{11} et ε_{22} , sont différentes d'un grain à un autre. En effet, en plus de l'origine thermique, la déformation est pilotée par le changement de microstructure de l'anode, la réduction du nickel conduisant à la création de porosités et donc à une relaxation locale des déformations.

Grain	Déformation surfacique ($\times 10^{-3}$)	Contrainte (MPa)	Angle minimum entre <111> et l'axe Oz	Angle minimum entre <001> et l'axe Oz
Grain1	-1,3	-650	39,8°	21,7°
Grain 3	-2,1	-680	31,6°	33,6°
Grain 4	-2,27	-665	20,2°	46,2°
Grain 5	-2,15	-630	19,2°	41,2°
Grain 6	-1,82	-450	28,7°	42,1°
Grain 7	-1,73	-515	30,9°	25,9°
Grain 8	-2,39	-805	31,7°	34,7°
Grain 9	-2,29	-715	19,7°	39,6°

Tableau 4.3: Déformations et contraintes surfaciques et angles entre les directions <111> et <001> et l'axe Oz pour différents grains de la cellule à l'état réduit

Comme l'indique la figure 4.8, les grains ont des orientations différentes. Pour les grains qui ont des contraintes équivalentes, on remarque que l'hétérogénéité de déformations est liée à l'orientation. Ainsi, d'après le tableau 4.3, plus le grain est orienté <111> selon la normale, plus la valeur absolue de la déformation surfacique augmente. A contrario, elle diminue lorsque le grain à sa direction <001> proche de la normale à l'échantillon.

Des hétérogénéités sont aussi observées entre les valeurs ε_{11} et ε_{22} des grains. Dans le cas de la cellule initiale cette différence était liée à la différence de rigidité entre les deux directions. Dans le cas d'une cellule réduite, cette corrélation est moins visible car d'autres causes comme la présence de pores sous-jacents peuvent modifier localement l'état de déformation. Ainsi, l'état de déformation des grains peut être fonction de la microstructure des couches anodiques et masquer l'effet de l'orientation.

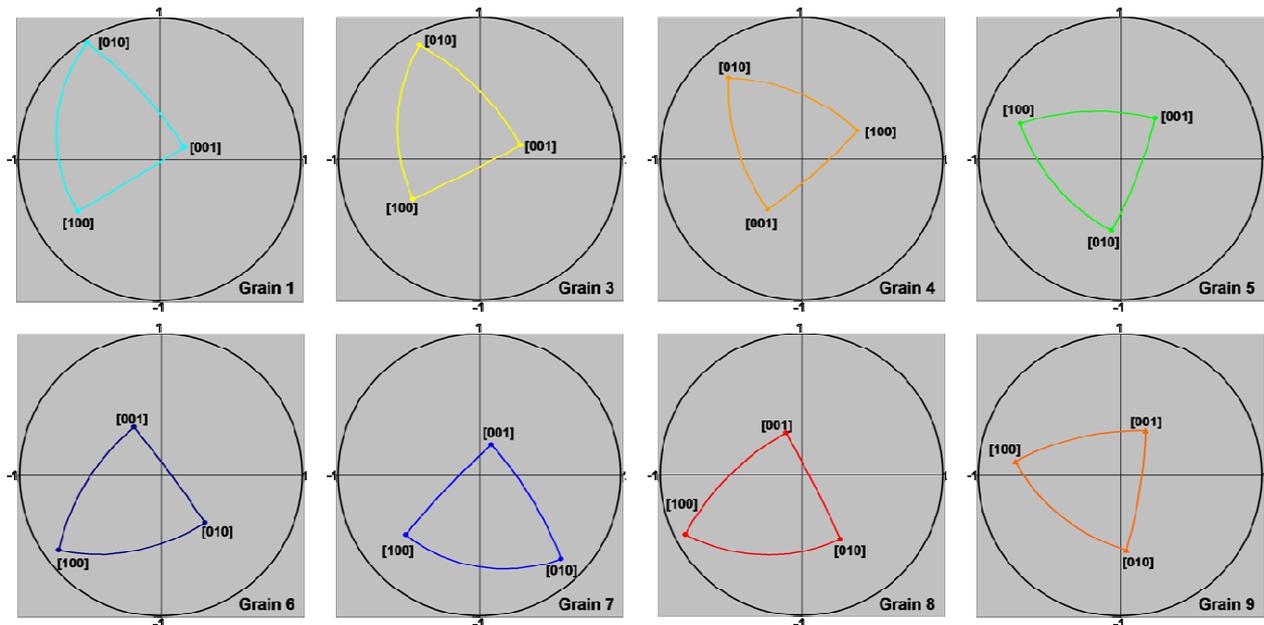


Figure 4.8 : Figures de pôle représentant l'orientation des grains étudiés par microdiffraction de rayons X dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 à l'état réduit

Comme au chapitre III, ces résultats pourraient permettre de valider un modèle polycristallin dans lequel une relaxation des contraintes serait appliquée.

1.3 Bilan

La réduction entraîne des variations de contraintes de l'ordre de 200 MPa dans l'électrolyte des cellules SOFC. Cette baisse des contraintes de compression est liée en partie au changement de propriétés mécaniques liées à l'augmentation de la porosité plutôt qu'au changement des propriétés thermiques de l'anode. Cependant, il a été montré que la variation des contraintes mesurée est différente de celle calculée en tenant compte des nouvelles propriétés mécaniques [9], laissant penser qu'un autre mécanisme est mis en jeu. Lors d'un cycle en température, les contraintes dans l'électrolyte d'une cellule réduite n'atteignent pas des valeurs qui pourraient causer la rupture de l'électrolyte. Néanmoins, lors de ce cycle en température, les cellules réduites n'ont pas un comportement réversible.

En effet, après un cycle à 900°C, la contrainte dans l'électrolyte réaugmente lors du retour à température ambiante pour atteindre une valeur comparable à celle trouvée pour la cellule à l'état initial. Lors des cycles en température suivant, le comportement de la cellule est réversible. Cette variation de contrainte est liée aux changements de microstructure de la phase nickel. D'autres études devraient être menées pour déterminer la cause exacte de ce phénomène qui a un effet bénéfique sur les contraintes de compression de l'électrolyte et donc sur la dégradation de la cellule. Les résultats de mesures de contraintes à l'échelle du grain sont cohérents avec les mesures macroscopiques. Des hétérogénéités de déformations et de contraintes sont observées grain à grain. L'orientation des grains influe sur les tenseurs mais son action est masquée par l'effet de la microstructure sous-jacente.

2. Ré-oxydation des couches anodiques

Comme cela est décrit dans le chapitre I, le nickel des couches anodiques peut se réoxyder ce qui induit des variations volumiques de ces couches provoquant la rupture de l'électrolyte. Pour étudier la ré-oxydation des cellules, nous avons effectué des traitements de ré-oxydation dans un four (contenance 5 litres) à 800°C, dont le protocole est schématisé à la figure 4.9. Les cellules préalablement réduites, sont montées en température dans un four sous atmosphère neutre d'azote à un débit de 0,15 L/min. Après stabilisation de la température à 800°C pendant au moins 10 minutes, le four est balayé par un flux d'air à un débit de 3 L/min pendant un temps déterminé au bout duquel un flux d'azote est introduit à 3 L/min. Après stabilisation de l'atmosphère (environ 10 minutes), l'échantillon est ramené à température ambiante sous atmosphère d'azote à 0,3 L/min.

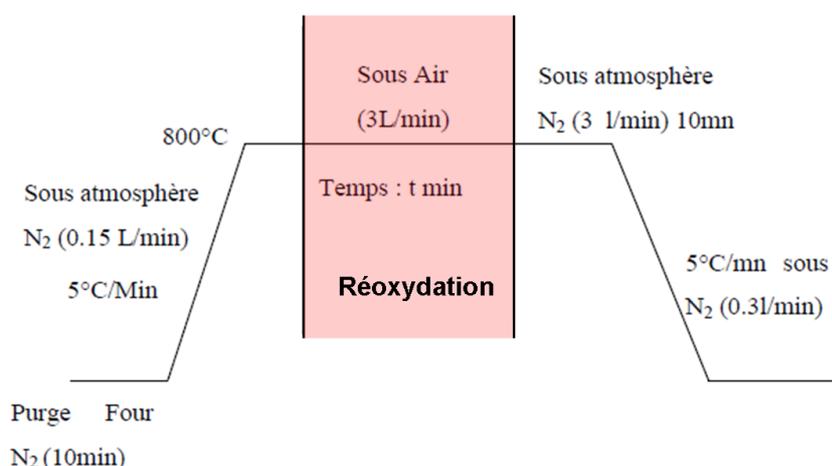


Figure 4.9: Protocole de ré-oxydation appliqué aux cellules préalablement réduites

Après la ré-oxydation, les cellules présentent une coloration verte liée à la formation de l'oxyde de nickel. Du fait de la méthode de ré-oxydation, il est difficile de contrôler la quantité d'air qui intervient dans la ré-oxydation de la cellule et donc la cinétique de réaction. Nous sommes néanmoins arrivés à obtenir des cellules avec des états de ré-oxydation différents :

- Une demi-cellule qui présente un taux de ré-oxydation de 50% molaire
- Une demi-cellule qui présente un taux de ré-oxydation de 80% molaire
- Deux demi-cellules qui présentent une ré-oxydation totale :
 - Une pour un temps de ré-oxydation très court (~2min)
 - Une pour un temps de ré-oxydation long (~30 min)

Les trois premières cellules étaient intègres et présentaient une courbure concave du côté de l'électrolyte comme cela est représenté à la figure 4.10. A contrario, la cellule qui a passé le plus de temps sous air était cassée en deux morceaux avec une courbure convexe du côté de l'électrolyte. Le changement de courbure ne semble pas lié à la rupture de la cellule. En effet, dans la littérature, lors de la ré-oxydation, l'étude de la courbure indique que la cellule est convexe du côté électrolyte comme cela est le cas pour la cellule réduite mais avec une augmentation de cette courbure en fonction du temps de ré-oxydation [10-13]. Nos résultats ne sont donc pas cohérents avec la littérature, néanmoins, les protocoles d'expérimentations sont différents. Sur la figure 4.10, la courbure apparait différente d'une cellule à une autre et selon les directions. Cette hétérogénéité est très probablement liée à des dissymétries non contrôlées du procédé de ré-oxydation.

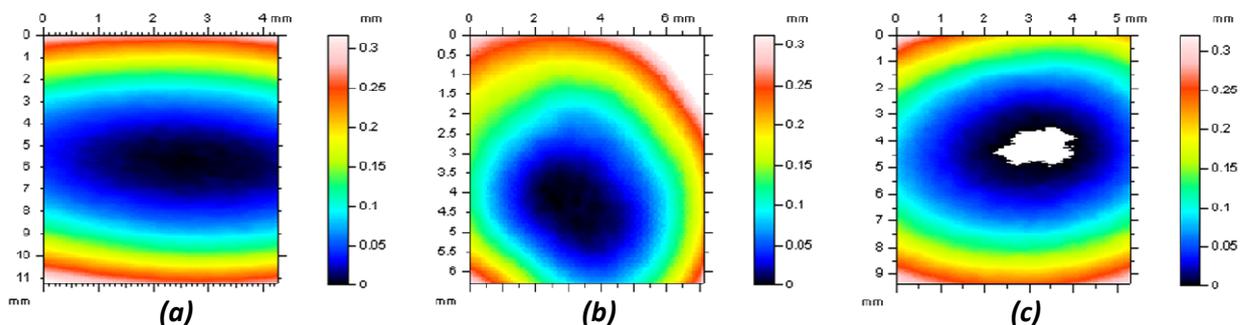


Figure 4.10: Cartographie de profilométrie sur la surface de l'électrolyte d'une cellule réoxydée (a) à 50% molaire, (b) à 80% molaire, (c) totalement

Ci-après, les contraintes dans l'électrolyte des cellules ré-oxydées vont être mesurées et commentées en fonction des constatations faites ci-dessus.

2.1 Ré-oxydation partielle

2.1.1 Etude macroscopique

Les contraintes dans l'électrolyte des cellules partiellement ré-oxydées ont été étudiées. La cellule ré-oxydée à 80 % molaire ne présente pas de contraintes macroscopiques dans la couche d'électrolyte puisqu'il est fissuré ce qui entraîne la relaxation des contraintes. Dans le cas de la cellule ré-oxydée à 50 % molaire, l'électrolyte est toujours sous contraintes de compression comme cela a été observé pour la cellule à l'état initial et à l'état réduit. Néanmoins, comme l'indique le tableau 4.4, cette contrainte de compression est plus faible.

Plan (hkl) étudié	ϵ_{11}	ϵ_{33}	σ_{11} (MPa)
(531)	$-1,4 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	-490
(600)	$-1,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	-530
(620)	$-1,3 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	-440

Tableau 4.4 Mesures de contraintes dans l'électrolyte de la cellule n°1 ré-oxydée à 50% molaire pour différents plans (hkl) étudiés. Calculs avec l'hypothèse $\sigma_{33}=0$

De précédentes études ont montré que la ré-oxydation du nickel dans les couches anodiques entraînait une expansion volumique de ces couches [14-15]. Cette expansion engendre une baisse des contraintes de compression dans l'électrolyte ce qui est préjudiciable pour sa tenue mécanique.

Sur la figure 4.11 sont exposées les observations MEB de différentes zones des couches anodique de la cellule ré-oxydée à 50% molaire. En haut de la figure, la zone analysée est située dans l'anode fonctionnelle, on voit des grains de nickel (en gris) très légèrement oxydés sur leur contour (en gris foncés) dispersés dans une matrice de zircone yttrée (en blanc). Les images suivantes correspondent à des zones successives dans l'anode selon la direction opposée à l'électrolyte. Plus on s'éloigne de l'électrolyte et plus le nickel est oxydé. La ré-oxydation n'est donc pas homogène dans la couche. De ce fait, l'expansion des couches anodiques est graduelle dans la couche suivant le front d'oxydation, ce qui engendre la forte courbure de la cellule.

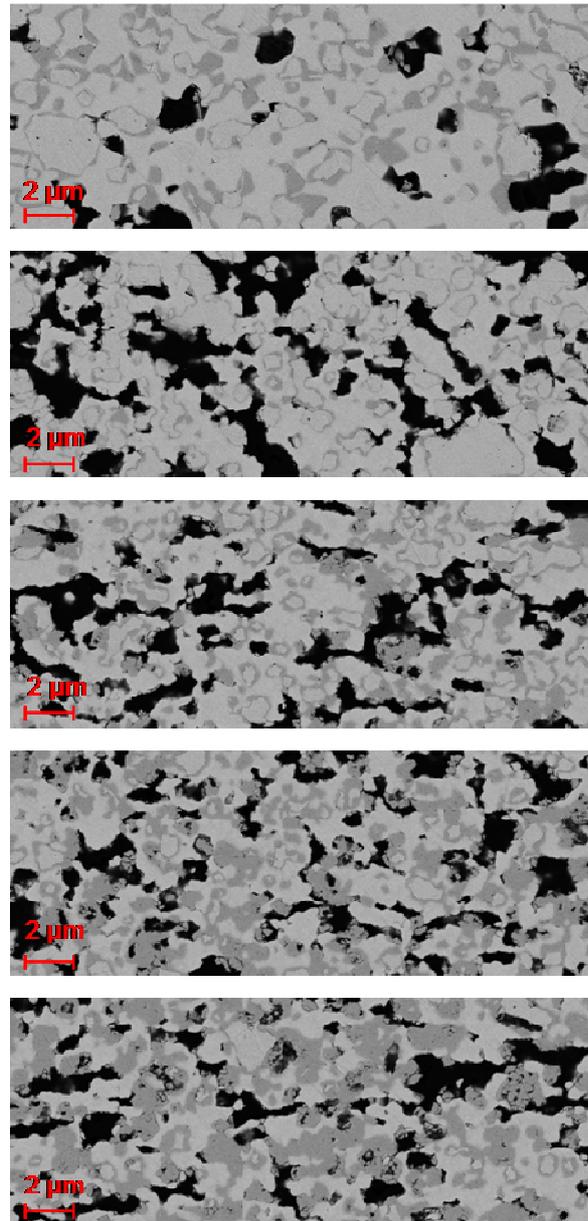


Figure 4.11: Observation au MEB de différentes zones le long de l'épaisseur des couches anodiques de la cellule ré-oxydée à 50% molaire : en haut, zone dans l'anode fonctionnelle et en bas anode côté opposé à l'électrolyte

Nous avons vu précédemment que la courbure n'est pas homogène pour deux directions perpendiculaires de l'échantillon. Des mesures macroscopiques pour différentes valeurs de ϕ seraient nécessaires pour relier la courbure à la contrainte.

L'analyse des contraintes de la cellule ré-oxydée à 50 % molaire en fonction de la température révèle que les contraintes diminuent en fonction de la température mais sont toujours dans le domaine de compression à 900°C. Dans notre étude, 50 % de ré-oxydation n'engendre pas de dégradation de la cellule ni à température ambiante, ni à 800°C. On peut noter sur la figure 4.12, représentant la contrainte en fonction de la température, que la contrainte de -240 MPa dans l'électrolyte au début du premier cycle en température n'est pas égale à la contrainte mesurée ci-dessus pour le plan (531). Les premières mesures sont intervenues tout de suite après la ré-oxydation tandis que les mesures en température ont eu lieu 8 mois après. Pendant ces 8 mois, la contrainte de compression de l'électrolyte s'est relaxée d'environ 250 MPa. Parmi les explications possibles, une serait de dire qu'il y a eu ré-oxydation lente de l'anode à température ambiante. Cette hypothèse peut être contestée puisqu'on n'observe pas de phénomène de ce genre pour les cellules réduites. Néanmoins, il est possible qu'une ré-oxydation lente intervienne à température ambiante lorsqu'elle a été amorcée à haute température.

Comme pour l'échantillon à l'état réduit, le comportement des contraintes en température est asymétrique. Pour le premier cycle, la contrainte baisse jusqu'à -40 MPa à une température de 300°C à partir de laquelle elle réaugmente pour atteindre une valeur stable de -130 MPa à 900°C. Le retour à température ambiante suit une fonction quasi linéaire pour atteindre la valeur de contrainte de -720 MPa qu'on atteint de la même manière avec l'échantillon réduit. Le second cycle ramène la contrainte à cette valeur mais la courbe des contraintes pour la montée et la descente en température ne sont pas similaires. La courbe des contraintes lors de la descente en température est identique à celle observée au premier cycle. A contrario, la courbe des contraintes pour la montée en température présente une rupture de pente vers 400°C.

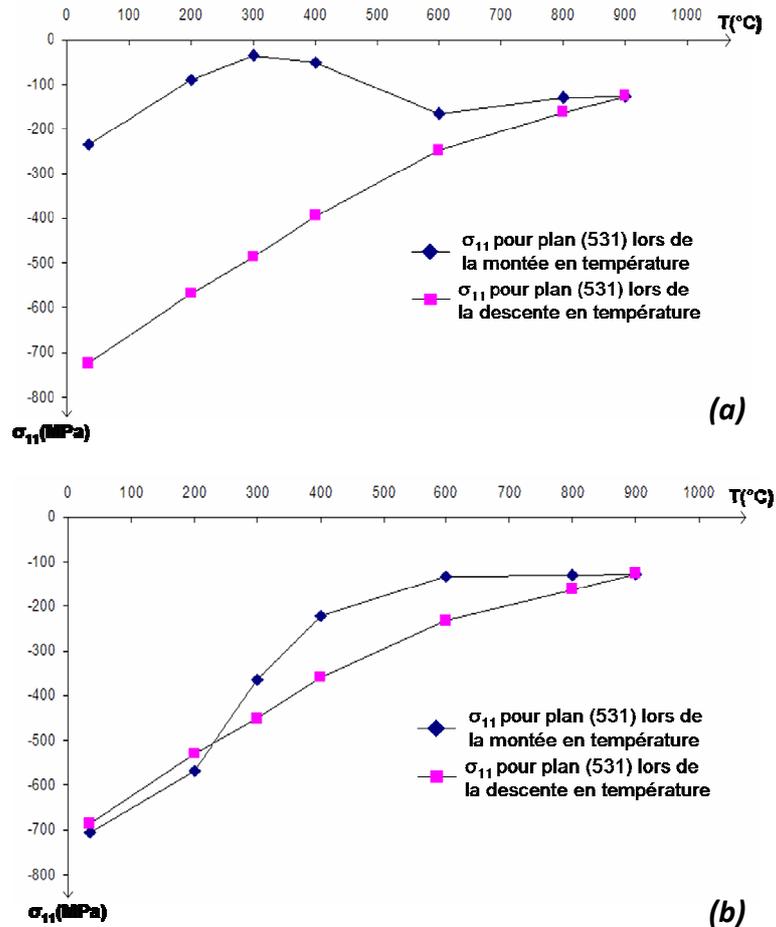


Figure 4.12: Courbe de la contrainte dans l'électrolyte d'une cellule ré-oxydée à 50 % en fonction de la température (a) cycle 1 $\phi=0^\circ$, (b) cycle 2 $\phi=90^\circ$

Les pics de nickel diffractés par transparence à travers l'électrolyte ont été étudiés (la cellule étant partiellement ré-oxydé, la couche d'anode fonctionnelle est constituée de zircone yttrée et de nickel (figure 4.10)). La largeur du pic correspondant au plan (420) a été analysée en fonction de la température. Les résultats sont présentés à la figure 4.13. On peut noter que les ruptures de pente des courbes de variation des contraintes en température observées ci-dessus correspondent aux ruptures de pente des courbes de la variation de la largeur à mi-hauteur du pic du nickel en fonction de la température. Les variations de contraintes dans l'électrolyte sont liées à des phénomènes se produisant dans l'anode. Précédemment, nous avons étudié séparément, lors de cycles en température, l'influence de l'anode à l'état oxydé et l'influence de l'anode à l'état réduit sur l'électrolyte, mettant en évidence deux phénomènes distincts. L'état de contrainte de l'électrolyte est impacté par la transition de phase de l'oxyde de nickel qui s'accompagne d'une dilatation volumique à 253°C et par le changement de microstructure de la phase nickel.

Dans le cas d'une demi-cellule ré-oxydée à 50% molaire, les résultats sont difficilement interprétables. Mais étant donné que l'anode est constituée de deux parties, une partie réduite et une partie oxydée, et que nous avons identifié séparément l'impact de chaque partie, nous pouvons conclure que les deux mécanismes cités sont présents. Néanmoins, une étude plus approfondie serait nécessaire afin de comprendre l'interdépendance des deux mécanismes dans ce cas.

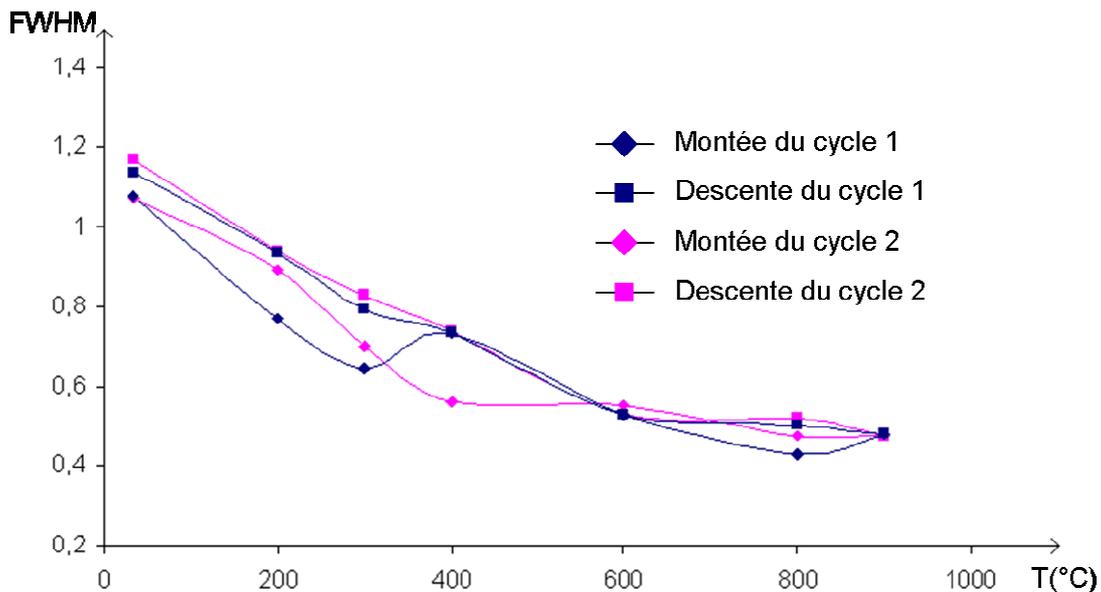


Figure 4.13: Courbes représentatives de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie 420 du nickel de la cellule réoxydée à 50% molaire en fonction de la température et des cycles effectués

La ré-oxydation des cellules se fait selon un front de ré-oxydation qui induit de forte courbure des cellules telles qu'elles sont concaves du côté de l'électrolyte. Pour 50 % de ré-oxydation, l'électrolyte de la cellule est intègre tandis que pour 80 % elle est fissurée. Les mesures de contraintes sur une cellule ré-oxydée à 50 % molaire indiquent que la contrainte de compression diminue avec la ré-oxydation. Comme pour la cellule à l'état réduit, les cycles en température ont pour effet de recomprimer l'électrolyte pour atteindre des contraintes comparables à celles de l'état initial. Si Sun et al. [4] émettent l'hypothèse, pour la cellule réduite, que ce phénomène est lié à la variation du coefficient d'expansion thermique de l'anode, ils supposent qu'un autre facteur est en cause. Des mesures sur la phase de nickel indiquent que la variation de contrainte de l'électrolyte est liée à des phénomènes se déroulant dans cette phase.

2.1.2 Mesures en microdiffraction

L'analyse des contraintes grain par grain grâce à la microdiffraction, dans l'électrolyte de la cellule ré-oxydée à 50 % molaire a été effectuée pour 3 pics de 7 grains différents. Le grain 1 a été éliminé suite à l'analyse des contraintes hydrostatiques. La moyenne des tenseurs moyens obtenus sur les 6 grains sélectionnés et présenté à l'équation (4.7), donne un tenseur de contraintes cohérent avec les mesures macroscopiques effectuées au début des cycles en température. Les mesures de contraintes ayant été effectuées 4 mois avant les mesures en température, nous pouvons affirmer que la relaxation des contraintes a eu lieu dans les 4 premiers mois après la ré-oxydation pour atteindre une valeur fixe de -230 MPa.

$$\text{Moyenne de } \sigma = \begin{bmatrix} -229 & -34 & 4 \\ -34 & -302 & -11 \\ 4 & -11 & 7 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

La comparaison des tenseurs moyens des grains, exposés dans le tableau 4.5, ne révèle pas, contrairement aux résultats obtenus précédemment, d'hétérogénéité de contraintes ou de déformations, ceci en dépit du fait que les grains ont des orientations différentes (figure 4.14). Le mécanisme qui relaxe les contraintes dans l'électrolyte est un mécanisme global de dilatation ce qui peut expliquer l'homogénéité des déformations. De plus, les valeurs, notamment de contrainte, se rapprochent des valeurs d'incertitude, ce qui peut masquer d'éventuelles hétérogénéités.

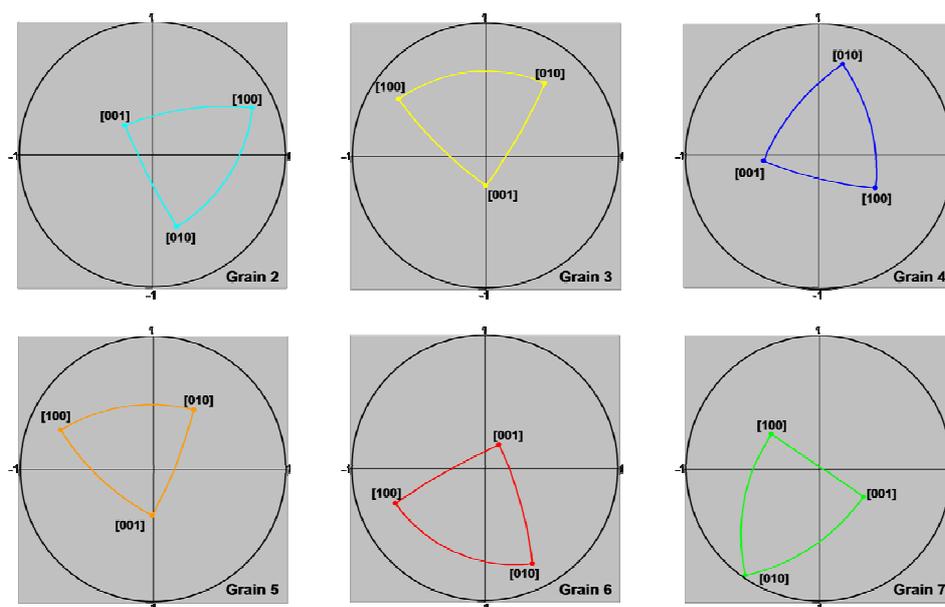


Figure 4.14 : Figures de pôle représentant l'orientation des grains étudiés par microdiffraction de rayons X dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 à l'état ré-oxydée à 50 % molaire

	Matrice d'orientation des grains			Tenseur de déformations ($\times 10^{-3}$)			Tenseur des contraintes (MPa)		
Grain 2	0,887	0,419	0,195	-0,5	-0,0	0,1	-210	-30	-20
	-0,273	0,815	-0,511	0,0	-1,2	-0,3	-30	-250	-10
	-0,373	0,400	0,837	0,1	-0,3	1,0	-20	-10	40
Grain 3	0,808	-0,532	-0,253	-0,5	0,0	-0,1	-250	0	-10
	0,589	0,732	0,342	0,0	-1,2	0,2	0	-290	-50
	0,003	-0,425	0,905	-0,1	0,2	0,9	-10	-50	60
Grain 4	0,678	-0,409	0,611	-0,7	-0,2	0,1	-180	-50	-10
	0,240	0,908	0,343	-0,2	-1,0	-0,1	-50	-340	-60
	-0,695	-0,086	0,714	0,1	-0,1	0,8	-10	-60	-30
Grain 5	0,882	-0,376	-0,283	-0,6	-0,2	0,0	-250	-20	0
	0,471	0,689	0,551	-0,2	-1,2	0,3	-20	-290	10
	-0,013	-0,620	0,785	0,0	0,3	0,9	0	10	-50
Grain 6	0,878	0,352	-0,324	-0,5	-0,3	0,1	-270	-30	50
	-0,432	0,875	-0,220	-0,3	-1,0	-0,1	-30	-300	50
	0,206	0,333	0,920	0,1	-0,1	0,7	50	50	20
Grain 7	0,595	-0,431	-0,678	-0,6	0,1	0,0	-220	-70	10
	0,564	0,825	-0,029	0,1	-1,2	-0,1	-70	-340	-10
	0,572	-0,365	0,734	0,0	-0,1	0,9	10	-10	10

Tableau 4.5: Tableau comparatif des différents tenseurs de contraintes associés à chaque grain pour cellule ré-oxydée à 50%

On remarque que les ϵ_{11} et ϵ_{22} des grains sont différentes, ainsi ϵ_{11} est toujours inférieur à ϵ_{22} quelles que soient les rigidités dans les 2 directions concernées. Ce phénomène apparaît donc lié à un mécanisme macroscopique, comme par exemple la courbure. En effet, le calcul des déformations induites par la dilatation et la courbure dans l'électrolyte à température ambiante, présenté en **Annexe 6**, indique que la déformation est de l'ordre de $-1,07 \times 10^{-3}$ pour un rayon de courbure de 60 mm et $-7,5 \times 10^{-4}$ pour un rayon de courbure de 85 mm. Ces deux valeurs de rayons de courbure étant le maximum et le minimum de courbure mesurés sur la cellule ré-oxydée à 50 % après les mesures en microdiffraction. La différence entre ces deux valeurs est de l'ordre de grandeur de la différence entre ϵ_{11} et ϵ_{22} .

2.2 Ré-oxydation complète

La ré-oxydation totale des couches d'une cellule entraîne sa dégradation, soit par rupture de l'électrolyte seul, c'est le cas pour la cellule qui a été ré-oxydée rapidement, soit par rupture complète de la cellule, c'est le cas pour la cellule qui a été ré-oxydée pendant un temps plus long. La fissuration de l'électrolyte relaxe les contraintes. Cela a été confirmé par les mesures de macro-contraintes par diffraction de rayons X qui donnent un résultat nul.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.15, la fissuration de l'électrolyte n'est pas aléatoire mais présente un réseau de fissures de type faïençage. Pour la cellule ré-oxydée à 80 % molaire, le réseau de fissure n'est pas identique selon les zones de la cellule. On peut voir sur la figure 4.15.c que les bords de la cellule présentent un réseau principal de grandes fissures parallèles écartées de 100-150 μm tandis que sur la figure 4.15.b, les zones au centre de la cellule révèlent en plus, un réseau secondaire de fissures plus petites d'écartement 150 μm , perpendiculaire au premier. Cette dernière configuration est identique à ce qui est observé pour l'électrolyte de la cellule complètement ré-oxydée (figure 4.15.a). On constate que les fissures sont perpendiculaires entre elles, leur orientation étant sans doute liée aux directions de courbure.

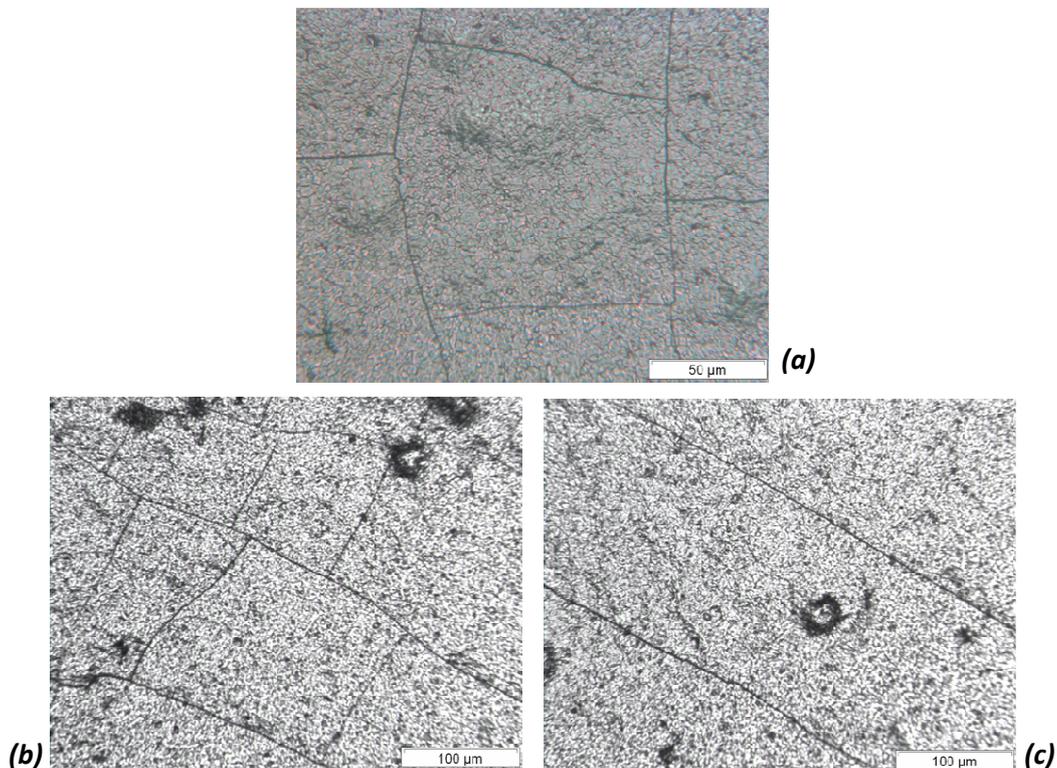


Figure 4.15: Observations au microscope optique de la fissuration en surface de l'électrolyte des cellules ré-oxydées (a) totalement, (b) à 80% molaire sur le bord de la cellule, (c) à 80% molaire au centre de la cellule

La contrainte macroscopique est mesurée nulle du fait du réseau de fissures. Le réseau étant large, comparé à la taille des grains, nous avons effectué des mesures de contraintes dans douze grains situés au centre d'un rectangle formé par la fissuration. Quatre grains ont été éliminés pour l'analyse du fait de la trop grande hétérogénéité de la contrainte hydrostatique mesurée sur différents plans pour chaque grain. Comme cela est représenté au tableau 4.6 et contrairement aux résultats obtenus par mesures macroscopiques, les grains sont contraints.

	Matrice d'orientation des grains			Tenseur de déformations ($\times 10^{-3}$)			Tenseur des contraintes (MPa)		
Grain 1	0,871	-0,489	0,044	1,7	0,8	-0,2	220	60	-20
	0,485	0,843	-0,232	0,8	-1,6	0,2	60	-180	30
	0,076	0,224	0,972	-0,2	0,2	-0,2	-20	30	-30
Grain 2	0,868	-0,384	-0,314	1,3	1,1	0,1	190	140	20
	0,174	0,828	-0,533	1,1	-0,8	-0,5	140	-10	-60
	0,465	0,408	0,786	0,1	-0,5	-0,1	20	-60	60
Grain 3	0,699	-0,454	0,552	1,6	0,9	0,0	250	70	-50
	0,269	0,883	0,386	0,9	-0,8	-0,5	70	-120	-100
	-0,662	-0,121	0,739	0,0	-0,5	-0,6	-50	-100	10
Grain 4	0,638	-0,483	0,600	1,3	0,1	-0,2	140	-30	-10
	0,426	0,870	0,248	0,1	-0,4	-0,7	-30	-90	-110
	-0,642	0,097	0,761	-0,2	-0,7	-1,1	-10	-110	-120
Grain 6	0,860	0,032	0,509	0,8	0,4	-0,1	130	60	30
	-0,243	0,904	0,353	0,4	-0,3	-0,1	60	-110	-30
	-0,448	-0,427	0,785	-0,1	-0,1	-0,6	30	-30	-60
Grain 8	0,965	-0,136	0,224	0,5	1,1	0,6	90	100	100
	0,045	0,927	0,372	1,1	-0,8	0,0	100	-230	-20
	-0,258	-0,349	0,901	0,6	0,0	-0,2	100	-20	-120
Grain 11	0,955	-0,295	-0,018	0,6	0,4	-0,2	30	20	-50
	0,233	0,786	-0,572	0,4	-1,1	-0,5	20	-230	-120
	0,183	0,543	0,820	-0,2	-0,5	-0,1	-50	-120	-180
Grain 12	0,953	-0,113	-0,280	1,0	0,3	-0,3	250	-10	-100
	0,211	0,913	0,350	0,3	-0,9	-0,5	-10	-250	-100
	0,216	-0,393	0,894	-0,3	-0,5	-0,2	-100	-100	-60

Tableau 4.6 : Tableau comparatif des différents tenseurs de contraintes associés à chaque grain pour une cellule réoxydée totalement

Les tenseurs moyens obtenus ne sont pas représentatifs d'une compression bi-axiale. En effet, quel que soit le grain, la contrainte σ_{11} est toujours positive tandis que la contrainte σ_{22} est négative. La figure 4.15 montre que la fissuration se produit d'abord dans la direction perpendiculaire à σ_{11} , ce qui permet de relâcher cette contrainte à une valeur inférieure à la limite à la rupture en traction (230 MPa [16]). On peut supposer que la fissuration dans l'autre direction (σ_{22}) se produit ensuite sous l'effet de contrainte de traction à haute température. Le réseau de fissures ainsi créé présente une anisotropie qui peut expliquer une variation différente des contraintes dans les 2 directions lors du refroidissement.

Il existe également de faibles hétérogénéités de contraintes entre les grains qu'il est difficile d'interpréter par l'orientation des grains (figure 4.16) à cause de la configuration complexe du système après fissuration.

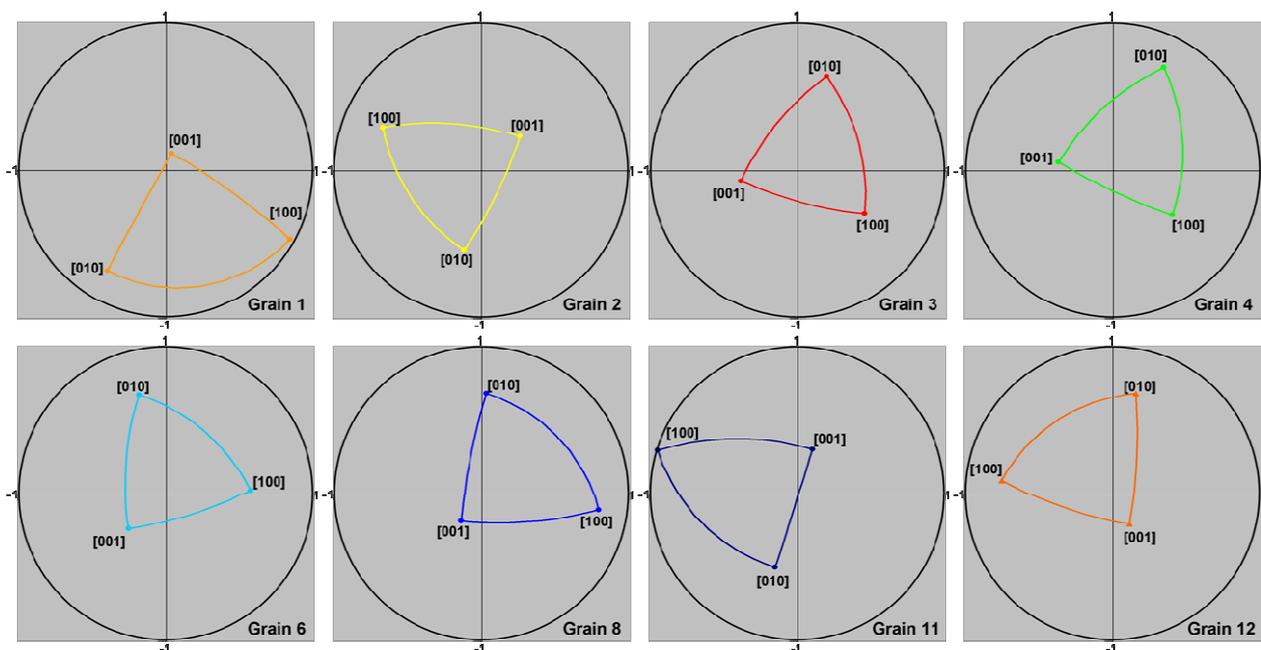


Figure 4.16 : Figures de pôle représentant l'orientation des grains étudiés par microdiffraction de rayons X dans l'électrolyte de la demi-cellule n°1 à l'état ré-oxydé totalement

3. Conclusion

Comme cela a été vu dans la littérature, les cycles d'oxydo-réduction ont un fort impact de dégradation sur les cellules SOFC. Dans cette étude, les cellules ré-oxydées partiellement à 80% molaire et totalement, présentent une rupture de l'électrolyte. L'analyse des contraintes dans l'électrolyte indique que la réduction abaisse le niveau de contrainte de compression d'environ 200 MPa. Cette évolution des contraintes est étroitement liée à l'augmentation de porosité dans les couches anodiques qui intervient lors de la formation du cermet et qui abaisse les constantes élastiques de l'anode. La ré-oxydation de la cellule n'est pas un phénomène réversible, les contraintes mesurées dans l'électrolyte d'une cellule ré-oxydée partiellement à 50 % molaire ne sont pas comparables aux contraintes mesurées à l'état initial. Au contraire, la ré-oxydation entraîne une chute de ces contraintes de compression. Plus la ré-oxydation est importante et plus les contraintes chutent, aboutissant au passage en traction de ces contraintes ce qui se traduit par la rupture de l'électrolyte. Dans la littérature, la ré-oxydation est associée à une augmentation de volume de l'anode [14-15]. Il existe deux principales hypothèses pour expliquer cette variation de volume observée : l'agglomération des particules de nickel à haute température [17-18] et la croissance externe de l'oxyde de nickel sur le grain de nickel [19]. Dans notre étude, nous ne nous sommes pas penchés sur cet aspect de la ré-oxydation. Nous avons néanmoins constaté la dilatation de l'anode. En effet, la ré-oxydation de l'anode s'effectue selon un front d'oxydation. Ainsi, la ré-oxydation de la partie de l'anode opposée à l'électrolyte entraîne la dilatation de cette zone qui se traduit par la création d'une forte courbure concave du côté de l'électrolyte. La courbure que nous avons observée pour nos cellules et qui est la plus logique étant donné l'évolution des contraintes et le mécanisme de ré-oxydation, est contraire à celle observée dans la littérature. Cette différence peut être due à la différence de protocole expérimental. Il semble que la courbure joue un rôle sur les directions de fissuration. En effet, les mesures en microdiffraction sur la cellule ré-oxydée à 50 % présentent des hétérogénéités de déformation entre ϵ_{11} et ϵ_{22} qui d'après le calcul sont cohérentes avec des valeurs de rayons de courbure différents ; on a ϵ_{11} inférieure à ϵ_{22} .

L'électrolyte se fissure d'abord selon un réseau de grandes fissures parallèles espacées de 100-150 μm puis selon un second réseau perpendiculaire, de fissures plus petites. En effet, les mesures grain par grain effectuées dans l'électrolyte fissuré de la cellule ré-oxydée totalement, donnent des tenseurs moyens de contraintes par grain, non nuls. Les grains ne sont plus en compression bi-axiale mais présentent des contraintes opposées pour σ_{11} et σ_{22} . En examinant ces contraintes et la fissuration nous pouvons constater que la contrainte de traction est associée à la direction parallèle au réseau des petites fissures et que la contrainte de compression est parallèle à la direction des grandes fissures. L'état de contrainte est donc lié à l'anisotropie du réseau de fissures.

Deux nouveaux phénomènes ont pu être observés sur les cellules lors de cycles d'oxydo-réduction. Tout d'abord, on constate une relaxation des contraintes en fonction du temps. Des études complémentaires seraient nécessaires pour déterminer le mécanisme responsable. Ensuite, un deuxième phénomène a été observé lors des cycles en température des cellules. Lors de l'étude de la cellule à l'état initial, nous avons vu que les cycles en température n'altéraient pas l'état de contrainte de l'électrolyte induisant que son comportement mécanique en température était réversible. Ici, pour les cellules réduites et ré-oxydée partiellement avec un électrolyte intègre, ce constat n'est plus vrai. Dans chaque cas, le premier cycle en température reconstruit l'électrolyte pour atteindre un niveau de contrainte à température ambiante comparable à celui de l'état initial. Cette variation de la contrainte est liée à la recristallisation de la phase nickel de l'anode. Le mécanisme responsable de ce changement microstructural n'a pas été clairement identifié mais il pourrait être lié à des déformations plastiques et doit avoir une influence sur les microdéformations élastiques identifiées dans la phase nickel. Il serait intéressant de mener d'autres études sur ce processus qui a un effet bénéfique sur les contraintes de compression de l'électrolyte donc vis-à-vis de la dégradation de la cellule.

Les mesures grain par grain effectuées par microdiffraction donnent des résultats cohérents avec les mesures macroscopiques pour lesquelles on mesure une contrainte non nulle. Des hétérogénéités de contraintes sont observées. Il est à noter que lorsque le niveau de contrainte baisse, les hétérogénéités observées ont des valeurs proches de l'incertitude définie au chapitre II. Malgré le caractère non statistique des mesures, des tendances

semblent se dessiner quand à la relation entre l'orientation et les déformations/contraintes. Ainsi, la direction $\langle 111 \rangle$ du cristal proche de la normale à l'échantillon abaisse le niveau de contrainte et augmente le niveau de déformation. A contrario, la direction $\langle 001 \rangle$ du cristal proche de la normale à l'échantillon abaisse le niveau de déformation. Il est à noter que l'origine des contraintes a un fort impact sur l'hétérogénéité des déformations dans les grains. Ces mesures semblent donc pouvoir apporter des réponses précises sur les déformations et les contraintes locales. Une des limitations de la méthode est la non-localisation spatiale des grains étudiés.

Références bibliographiques

- [1] M. Radovic, E. Lara-Curzio, *Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen*, Acta materiala, 52 (2004), 5747-5756.
- [2] M. Radovic, E. Lara-Curzio, *Elastic properties of nickel-based anodes for solid fuel cells as a function of fraction of reduces NiO*, J. Am. Ceram. Soc., 87(12) (2004), 2242-2246.
- [3] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, *Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling*, Journal of European Ceramic Society, 29(2009), 1657-1664.
- [4] B. Sun R.A. Rudkin, A. Atkinson, *Effect of thermal cycling on residual stress and curvature of anode-supported SOFCs*, Fuel Cells, 6 (2009), 805-813.
- [5] A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C.G. Vayenas, J. Van Herle, *Nickel-Zirconia anode degradation and triple pahse boundary quantification from microstructural analysis*, Fuel Cells, 6 (2009), 841-851.
- [6] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stover, *Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 132 (2000), 241-251.
- [7] P. Tanasini, M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, C. Comninellis, *Experimental and theoretical investigation of degradation mechanisms by particle coarsening in SOFC electrodes*, Fuel Cells, 5 (2009), 740-752.
- [8] W. D. Callister, *Materials Science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons, Seventh edition (2007), Chapter 6, p148.
- [9] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefevre-Joud, M. Dupeux, *A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: case of the planar cell configuration*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008), 1857-1869.
- [10] A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser, D. Dubois, A. Brisse, S. Modena, J. Van Herle, *Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources, 193 (2009), 55-64.
- [11] J. Malzbender, W. Fischer, R.W. Steinbrech, *Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 182 (2008), 594-598.
- [12] W. Li, K. Hasinska, M. Seabaugh, S. Swartz, J. Lannutti, *Curvature in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 138 (2004), 145-155.
- [13] G. Delette, H. Giraud, *Investigation of the electrolyte robustness Real-SOFC project-W.P.1.5.4*, Rapport technique CEA Grenoble/DRT/LITEN/DTH/LEV, n°35 (2008).

- [14] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey, *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*, Solid State Ionics, 176 (2005), 847-859.
- [15] M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall, *The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes*, Journal of Power Sources, 61 (1996), 189-192.
- [16] J. Kondoh, H. Shiota, K. Kawachi, T. Nakatani, *Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia*, Journal of alloys and compounds, 365 (2004), 253-258.
- [17] T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen, M. Morgensen, *The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs*, Journal of The electrochemical Society, 152(11) (2005), 2186-2192.
- [18] T. Klemenso, C.C. Appel, M. Mogensen, *In situ observations of microstructural changes in SOFC anodes during redox cycling*, Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (9) (2006), 403-407.
- [19] M. L. Volpe, N. L. Peterson, and J. Reddy, *Isotope Effect for Cation Self-Diffusion in Single Crystals of NiO*, Physical Review B, 3(4) (1971), 1417-1421.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de recherche était d'analyser la dégradation mécanique des piles à combustible de type SOFC via la mesure de l'évolution des contraintes résiduelles de l'électrolyte en fonction des sollicitations du système. La détermination expérimentale des contraintes a été envisagée à différentes échelles de mesures du fait de l'anisotropie élastique de la zircone yttrée constitutive de l'électrolyte.

Différentes méthodes de mesures ont été mises en place afin de couvrir les 3 ordres de contraintes. Les mesures à l'échelle macroscopique ont été effectuées par diffraction de rayons X par la méthode des $\sin^2\psi$. Pour un matériau polycristallin anisotrope, il a été vu que la difficulté de la méthode réside dans le choix des constantes élastiques pour le calcul des macro-contraintes à partir des déformations. Plusieurs modèles théoriques sont disponibles pour le calcul des constantes élastiques du polycristal à partir de celles du monocristal. Dans notre cas, nous avons travaillé avec l'hypothèse de Voigt. Il est à noter que la valeur de la contrainte calculée dans la couche est dépendante du plan (hkl) choisi pour la mesure.

La microdiffraction permet par le couplage de techniques de diffraction en faisceau blanc et en faisceau monochromatique, de déterminer les tenseurs complets de déformations et de contraintes dans un grain. Lors de notre étude, un important travail d'amélioration des mesures et des analyses a été effectué afin d'obtenir des résultats quantitatifs. La méthode a été vérifiée et validée avec deux échantillons tests, ce qui a aussi permis de mettre en place une méthodologie pour déterminer l'incertitude de mesure. La déformation est mesurée avec une précision de $2,4 \times 10^{-4}$, ce qui est proche de l'incertitude des équipements de laboratoire (1×10^{-4}) tandis que les contraintes sont données à 130 MPa près.

Les déformations intragranulaires ont été évaluées par la technique EBSD qui permet la caractérisation relative du déviateur de déformation dans un grain. Une méthodologie de préparation d'échantillon a été élaborée afin d'obtenir des clichés de Kikuchi convenables pour la corrélation d'images sur laquelle est basée la méthode.

L'électrolyte d'une cellule SOFC plane à anode support est sous forte compression bi-axiale de l'ordre de -700 MPa. Les contraintes sont créées à cause de la différence du coefficient d'expansion thermique entre la couche d'électrolyte et les couches anodiques. Cette contrainte qui est bénéfique pour la tenue mécanique de la cellule évolue fortement lors d'un cycle d'oxydo-réduction du nickel des couches anodiques. La réduction entraîne une diminution de ces contraintes de l'ordre de 200 MPa. Cette baisse est attribuée à la baisse de rigidité des couches anodiques liée à la création de porosité lors de la réduction du nickel. La ré-oxydation du nickel ne restaure pas le niveau de contrainte dans l'électrolyte. En effet, le cycle d'oxydo-réduction n'est pas réversible. La ré-oxydation s'accompagne d'une dilatation de l'anode liée à l'expansion volumique de NiO/Ni dont le mécanisme n'a pas été étudié dans ce travail mais qui modifie considérablement l'état de contrainte de l'électrolyte. La contrainte de compression dans l'électrolyte diminue jusqu'à passer en traction entraînant la fissuration de l'électrolyte. L'électrolyte est très sensible aux variations volumiques de l'anode. Les études in-situ ont révélé que les cycles en température sont bénéfiques pour les contraintes dans l'électrolyte lors des cycles d'oxydo-réduction car cela entraîne une recompression de l'électrolyte. Ce phénomène est corrélé au changement de microstructure du nickel dans les couches anodiques. Ce phénomène semble être étroitement lié à la microdéformation de la phase nickel. Enfin, dans notre étude on constate un front de ré-oxydation entraînant une courbure de la cellule qui retarde la mise en traction de l'électrolyte.

Les conclusions apportées ci-dessus sur la dégradation de la cellule sont, pour la plupart, basées sur l'analyse des contraintes macroscopiques. Les résultats obtenus par microdiffraction sont cohérents avec ces derniers. Les mesures ont permis d'obtenir pour chaque grain étudié, ses tenseurs complets de déformations et de contraintes ainsi que son orientation. Des hétérogénéités de déformations et de contraintes entre grains ont été observées. Malgré le caractère non statistique de l'étude, une relation entre l'orientation des grains et les hétérogénéités semble se dégager. De plus, les analyses grain par grain ont permis de déterminer l'origine des contraintes et des déformations. Par exemple, nous pouvons citer l'échantillon ré-oxydé à 50% molaire, pour lequel, les valeurs de déformations dans les deux directions du plan de la couche, sont reliées aux courbures principales.

Les mesures intragranulaires effectuées ont confirmé l'existence d'un gradient de déformation dans la couche d'électrolyte. L'étude des grains de la surface de l'électrolyte montre que le déviateur de déformation est relativement homogène au sein d'un grain. Les variations observées sont de l'ordre de l'incertitude de mesure de la microdiffraction. Néanmoins, des hétérogénéités de déformations aux joints de grain par rapport au reste du grain ont été mises en évidence. Des études plus poussées seraient nécessaires pour relier ces variations à l'endommagement du matériau.

Ce travail de thèse a donc permis de valider expérimentalement les variations de contraintes de la couche d'électrolyte en fonction des sollicitations du système, confirmant que les phénomènes microstructuraux des couches anodiques avaient une forte influence sur l'état de contrainte de l'électrolyte. La preuve a été faite que la phase nickel avait une forte répercussion sur ces variations. Il serait donc intéressant de se pencher sur les transformations et les déformations de la phase nickel au sein de ces cellules.

Les techniques de mesures présentées dans ce manuscrit, devraient permettre de mesurer les variations de déformations et de contraintes dans les couches anodiques. En effet, les deux phases en présence que sont Ni/NiO et la zircone yttrée semblent exemptes de contraintes macroscopiques mais il ne fait pas de doute qu'il existe des micro-déformations locales. La compréhension des mécanismes de dégradation des cellules semble passer par une étude approfondie des contraintes locales des deux phases en présence et de leur impact sur la microstructure.

Des effets bénéfiques pour la cellule ont été dégagés, notamment la recompression de l'électrolyte pour une cellule réduite c'est-à-dire en configuration de fonctionnement, lors du premier cycle en température. Ces constatations peuvent permettre de travailler sur des procédés d'utilisation des piles afin d'améliorer la tenue mécanique de ces dernières.

Les mesures en microdiffraction ouvrent la voie aux validations expérimentales de modèles mécaniques polycristallins. En effet, la mise en évidence expérimentale d'une relation entre orientation et déformation/contrainte a été faite. Néanmoins, la technique ne permet pas la localisation spatiale des grains afin de prendre en compte son environnement proche. Des travaux sont en cours pour cela. Bien que limités à l'obtention du tenseur déviateur des

Conclusion générale

contraintes, ils permettront de compléter ces résultats afin de mieux prendre en compte les effets de l'environnement local du grain. Enfin, il est évident que la méthodologie qui a été développée peut s'appliquer à d'autres types de matériaux.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques des cellules	149
Annexe 2 : Mesure de dilatation thermique dans un matériau de zircone yttrée à 8% molaire polycristallin	151
Annexe 3 : Calcul des constantes élastiques en fonction de la température	153
Annexe 4 : Détail de la totalité des tenseurs obtenus lors des mesures de contraintes par microdiffraction à l'état initial	155
Annexe 5 : Construction d'une figure de pôle	159
Annexe 6 : Calcul de la déformation de réoxydation	161

Annexe 1 : Caractéristiques des cellules

		Cellule n°1	Cellule n°2 Demi-cellule	Cellule n°3
Cathode	Epaisseur	~ 40 µm	/	~ 60µm
	Composition	LSM	/	LSM
	Microstructure	Couche poreuse qui s'effrite facilement	/	Couche poreuse qui s'effrite facilement
CFL	Epaisseur	~ 20µm	/	~ 15µm
	Composition	LSM (50% massique) 8YSZ (50% massique)	/	LSM 8YSZ
	Microstructure	Couche poreuse possédant une microstructure fine	/	Couche poreuse possédant une microstructure fine
Electrolyte	Epaisseur	~ 5-7 µm	~ 7µm	~ 10µm
	Composition	8YSZ	8YSZ	8YSZ
	Microstructure	Dense avec des grains de 3 à 5 µm	Couche dense	Dense avec des grains de ~ 5 µm
AFL	Epaisseur	~ 10µm	/	~ 12µm
	Composition	NiO 8YSZ	/	NiO 8YSZ
	Microstructure	Dense avec des grains de ~ 1µm	/	Dense avec des grains de ~ 1µm
Anode	Epaisseur	~ 530µm	~ 230µm	~ 1.5mm
	Composition	NiO (45% massique) 3YSZ (55 % massique)	NiO 6YSZ	NiO 8YSZ
	Microstructure	Structure poreuse ~14%	Structure assez dense ~3% de porosité	Structure poreuse ~ 30%

LSM : $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ Rhomboédrique tel que $a=5.51915 \text{ \AA}$ et $c=13.3676 \text{ \AA}$
(Powder Diffraction File (PDF) :01-070-8690)

8YSZ : Zircone yttriée à 8% molaire $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ Cubique tel que $a=5.13780 \text{ \AA}$
(01-070-4436)

NiO : Oxyde de Nickel Rhomboédrique tel que $a=2.95520 \text{ \AA}$ et $c=7.22750 \text{ \AA}$ (00-044-1159)

3YSZ : Zircone Yttriée à 3% molaire Quadratique tel que $a=3.60550 \text{ \AA}$ et $c=5.17970 \text{ \AA}$
(01-072-2743)

Les caractéristiques des cellules sont été obtenues par observations MEB, par analyses chimiques dans le MEB (EDS) et par mesures de diffraction de rayons X.

Annexe 2 : Mesure de dilatation thermique dans un matériau de zircone yttrée à 8% molaire polycristallin

Mesure de l'angle de diffraction et calcul de la distance interréticulaire pour les plans (531), (600), (620) d'une zircone yttrée non contrainte en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées dans un goniomètre 4 cercles PANalytical X'pert de Philips dans lequel a été montée une chambre en température à atmosphère contrôlée d'hélium. Les valeurs données ici sont celles mesurées pour $\Psi=0$, étant donné que les valeurs ne varient pas en fonction de Ψ , ce qui était prévisible étant donné que le matériau est non contraint.

	531		600		620	
	2θ	d	2θ	d	2θ	d
Température ambiante littérature	124,993	0,86845	128,202	0,85630	142,965	0,81236
35°C	124,966	0,86855	128,167	0,85643	142,932	0,81244
200°C	124,639	0,86985	127,817	0,85770	142,416	0,81367
400°C	124,94	0,87164	127,346	0,85944	141,749	0,81530
600°C	123,741	0,87347	126,854	0,86128	141,055	0,81703
800°C	123,262	0,87543	126,345	0,86319	140,333	0,81887
1000°C	122,757	0,87753	125,816	0,86524	139,596	0,82079

Annexe 3 : Calcul des constantes élastiques en fonction de la température

Calcul des constantes élastiques du polycristal de zircone yttrée à 8% molaire en fonction de la température. Ces constantes ont été calculées telles que :

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0(1 - k(T - T_0))$$

Où C_{ij}^0 est la valeur de la constante élastique à température ambiante et $k = 0,15 \cdot 10^{-6}$. k a été déterminé à partir des courbes de variations des constantes élastiques en fonction de la température données dans de l'article de suivant :

P. J. Botha, J.C.H. Chiang, J.D. Comins, P.M. Mjwara, P.E. Ngoepe, *Behavior of elastic constants, refractive index, and lattice parameter of cubic zirconia at high temperatures*, J. appl. Phys., 73(11) (june 1993), 7268-7274.

T(°C)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
20	328	146	91
35	327	146	91
45	327	145	91
140	322	143	89
160	321	143	89
180	320	142	89
200	319	142	89
220	318	142	88
240	317	141	88
260	316	141	88
280	315	140	87
300	314	140	87
320	313	139	87
340	312	139	87
360	311	139	86
380	310	138	86
400	309	138	86
600	299	133	83
800	290	129	80
900	285	127	79
1000	280	125	78

Annexe 4 : Détail de la totalité des tenseurs obtenus lors des mesures de contraintes par microdiffraction à l'état initial

Les mesures ont été effectuées dans 10 grains de l'électrolyte de la demi-cellule n°1 à l'état initial. Les analyses en faisceau polychromatique permettent d'obtenir le déviateur des tenseurs de déformations et de contraintes de chaque grain. Dans chaque grain, des mesures en faisceau monochromatique ont été effectuées pour trois plans (hkl) différents (cinq plans pour le grain 1). On obtient donc pour chaque grain trois tenseurs complets de déformations et de contraintes.

Le tableau ci-dessous, regroupe la totalité des différents tenseurs obtenus. Dans la colonne de gauche apparaît le grain concerné, le plan de diffraction étudié, l'angle de diffraction correspondant et la valeur de la contrainte hydrostatique calculée par microdiffraction de rayons X en faisceau monochromatique.

	Tenseur de déformation (x 10 ⁻³)			Tenseur de contraintes (MPa)			Matrice d'orientation du cristal dans l'échantillon		
Grain 1									
(317)	-2,40	-0,25	0,30	-674	-53	-111	0,88	0,09	0,47
2θ=114°	-0,25	-2,21	-0,65	-53	-837	-5	-0,00	0,98	-0,18
α=-380 MPa	0,30	-0,65	2,23	-111	-5	13	-0,48	0,15	0,86
(3-15)	-2,52	-0,25	0,30	-749	-53	-111			
2θ=80	-0,25	-2,33	-0,65	-53	-911	-5			
α=-575 MPa	0,30	-0,65	2,11	-111	-5	-61			
(117)	-2,36	-0,25	0,30	-650	-53	-111			
2θ=106°	-0,25	-2,17	-0,65	-53	-812	-5			
α=-475 MPa	0,30	-0,65	2,27	-111	-5	37			
(1-15)	-2,61	-0,25	0,30	-805	-53	-111			
2θ=72°	-0,25	-2,41	-0,65	-53	-967	-5			
α=-630 MPa	0,30	-0,65	2,02	-111	-5	-117			
(006)	-2,46	-0,25	0,30	-713	-53	-111			
2θ=84°	-0,25	-2,27	-0,65	-53	-875	-5			
α=-538 MPa	0,30	-0,65	2,17	-111	-5	-26			

Annexe 4 : Mesures par microdiffraction

Grain 2									
(-135)	-2,23	-0,20	0,12	-827	64	20	0,90	-0,41	-0,16
2θ=79°	-0,20	-2,31	0,37	64	-641	-88	0,43	0,74	0,51
α=-490 MPa	0,12	0,37	2,20	20	-88	-1	-0,09	-0,53	0,85
(024)	-2,04	-0,20	0,12	-709	64	20			
2θ=63°	-0,20	-2,12	0,37	64	-523	-88			
α=-372 MPa	0,12	0,37	2,39	20	-88	117			
(-155)	-2,19	-0,20	0,12	-807	64	20			
2θ=103°	-0,20	-2,28	0,37	64	-621	-88			
α=-470 MPa	0,12	0,37	2,24	20	-88	19			

Grain 3									
(-204)	-1,79	0,01	-0,30	-490	-4	123	0,90	0,29	-0,33
2θ=57°	0,01	-1,52	0,15	-4	-547	-21	-0,24	0,96	0,17
α=-256 MPa	-0,30	0,15	2,09	123	-21	271	0,37	-0,07	0,93
(-335)	-1,91	0,01	-0,30	-565	-4	123			
2θ=104°	0,01	-1,63	0,15	-4	-622	-21			
α=-331 MPa	-0,30	0,15	1,97	123	-21	196			
(026)	-2,36	0,01	-0,30	-850	-4	123			
2θ=102°	0,01	-2,09	0,15	-4	-907	-21			
α=-616 MPa	-0,30	0,15	1,51	123	-21	-89			

Grain 4									
(2-24)	-2,11	-0,21	0,26	-731	102	71	0,77	-0,62	0,14
2θ=69°	-0,21	-2,40	-0,11	102	-671	115	0,57	0,58	-0,59
α=-467 MPa	0,26	-0,11	2,28	71	115	2	0,29	0,53	0,80
(1-35)	-2,21	-0,21	0,26	-796	102	71			
2θ=85°	-0,21	-2,50	-0,11	102	-736	115			
α=-532 MPa	0,26	-0,11	2,18	71	115	-63			
(1-33)	-2,11	-0,21	0,26	-733	102	71			
2θ=59°	-0,21	-2,40	-0,11	102	-673	115			
α=-469 MPa	0,26	-0,11	2,28	71	115	0			

Annexe 4 : Mesures par microdiffraction

Grain 5									
(-422)	-2,99	0,47	-0,39	-699	146	73	0,75	0,12	-0,66
2θ=68°	0,47	-1,84	-0,15	146	-812	-59	-0,06	0,99	0,10
α=-500 MPa	-0,39	-0,15	2,44	73	-59	11	0,66	-0,03	0,75
(-204)	-3,05	0,47	-0,39	-737	146	73			
2θ=60°	0,47	-1,90	-0,15	146	-850	-59			
α=-539 MPa	-0,39	-0,15	2,38	73	-59	-28			
(-444)	-2,95	0,47	-0,39	-672	146	73			
2θ=106°	0,47	-1,79	-0,15	146	-785	-59			
α=-473 MPa	-0,39	-0,15	2,49	73	-59	38			

Grain 6									
(-2-24)	-2,44	-0,36	0,13	-714	38	117	0,83	0,26	-0,50
2θ=69°	-0,36	-2,43	-0,31	38	-705	117	-0,44	0,85	-0,28
α=-451 MPa	0,13	-0,31	2,72	117	117	66	0,35	0,46	0,82
(-402)	-2,19	-0,36	0,13	-556	38	117			
2θ=59°	-0,36	-2,18	-0,31	38	-547	117			
α=-293 MPa	0,13	-0,31	2,97	117	117	224			
(-406)	-2,68	-0,36	0,13	-864	38	117			
2θ=105°	-0,36	-2,67	-0,31	38	-855	117			
α=-602 MPa	0,13	-0,31	2,48	117	117	-85			
Grain 7									
(-402)	-2,42	-0,35	0,09	-367	-28	90	0,75	0,12	-0,66
2θ=59°	-0,35	-1,53	-0,10	-28	-557	-38	-0,06	0,99	0,10
α=-232 MPa	0,09	-0,10	2,85	90	-38	229	0,66	-0,03	0,75
(-513)	-2,72	-0,35	0,09	-557	-28	90			
2θ=80°	-0,35	-1,83	-0,10	-28	-747	-38			
α=-422 MPa	0,09	-0,10	2,54	90	-38	40			
(-315)	-2,93	-0,35	0,09	-688	-28	90			
2θ=87°	-0,35	-2,04	-0,10	-28	-878	-38			
α=-553 MPa	0,09	-0,10	2,34	90	-38	-91			

Annexe 4 : Mesures par microdiffraction

Grain 8									
(-444)	-2,20	0,40	-0,36	-553	5	9	0,86	-0,16	-0,48
2θ=112°	0,40	-2,01	0,37	5	-511	-43	0,37	0,84	0,39
α=-329 MPa	-0,36	0,37	2,64	9	-43	78	0,34	-0,52	0,79
<hr/>									
(024)	-2,14	0,40	-0,36	-515	5	9			
2θ=59°	0,40	-1,95	0,37	5	-472	-43			
α=-290 MPa	-0,36	0,37	2,71	9	-43	117			
<hr/>									
(-424)	-2,23	0,40	-0,36	-575	5	9			
2θ=82°	0,40	-2,05	0,37	5	-533	-43			
α=-351 MPa	-0,36	0,37	2,61	9	-43	56			

Grain 9									
(335)	-2,12	0,17	0,28	-784	53	-44	0,96	0,13	0,26
2θ=93°	0,17	-2,28	0,20	53	-723	-150	-0,22	0,89	0,39
α=-495 MPa	0,28	0,20	2,04	-44	-150	22	-0,18	-0,43	0,88
<hr/>									
(135)	-2,01	0,17	0,28	-717	53	-44			
2θ=92°	0,17	-2,17	0,20	53	-656	-150			
α=-429 MPa	0,28	0,20	2,14	-44	-150	89			
<hr/>									
(155)	-1,97	0,17	0,28	-689	53	-44			
2θ=118°	0,17	-2,12	0,20	53	-627	-150			
α=-400 MPa	0,28	0,20	2,19	-44	-150	118			

Grain 10									
(044)	-1,82	0,14	0,39	-572	23	-1	0,94	-0,04	0,33
2θ=86°	0,14	-2,88	0,51	23	-563	52	-0,18	0,78	0,60
α=-355 MPa	0,39	0,51	3,01	-1	52	72	-0,28	-0,63	0,73
<hr/>									
(244)	-1,82	0,14	0,39	-566	23	-1			
2θ=89°	0,14	-2,87	0,51	23	-557	52			
α=-349 MPa	0,39	0,51	3,02	-1	52	77			
<hr/>									
(264)	-2,09	0,14	0,39	-742	23	-1			
2θ=112°	0,14	-3,15	0,51	23	-733	52			
α=-524 MPa	0,39	0,51	2,74	-1	52	-98			

Annexe 5 : Construction d'une figure de pôle

Le principe de la figure de pôle est de représenter des données en 3 dimensions sur un plan en 2 dimensions. Pour ce faire on utilise la projection stéréographique qui est une méthode qui permet de représenter une sphère privée d'un point (le pôle de projection) sur un plan (le plan de projection). Cette technique est utilisée pour construire les mappemondes.

Dans notre cas, nous voulons représenter les vecteurs [001], [010] et [100] dans le repère du cristal.

Nous devons tout d'abord obtenir les coordonnées de chaque vecteur dans le repère de l'échantillon. Par exemple, [001] est défini par les coordonnées (a, b, c) dans le repère de l'échantillon. Soit M le point d'intersection entre le vecteur [001] et la sphère de rayon $r=1$. Comme on peut le déduire de la Figure A5.1b, on a :

$$\begin{aligned} a &= \cos \varphi \times OM' \\ b &= \sin \varphi \times OM' \\ c &= \cos \psi \times OM \end{aligned} \quad \text{Avec } OM = \sin \psi \times r$$

$$\text{On a donc } \tan \varphi = \frac{b}{a} \text{ et } \cos \psi = c$$

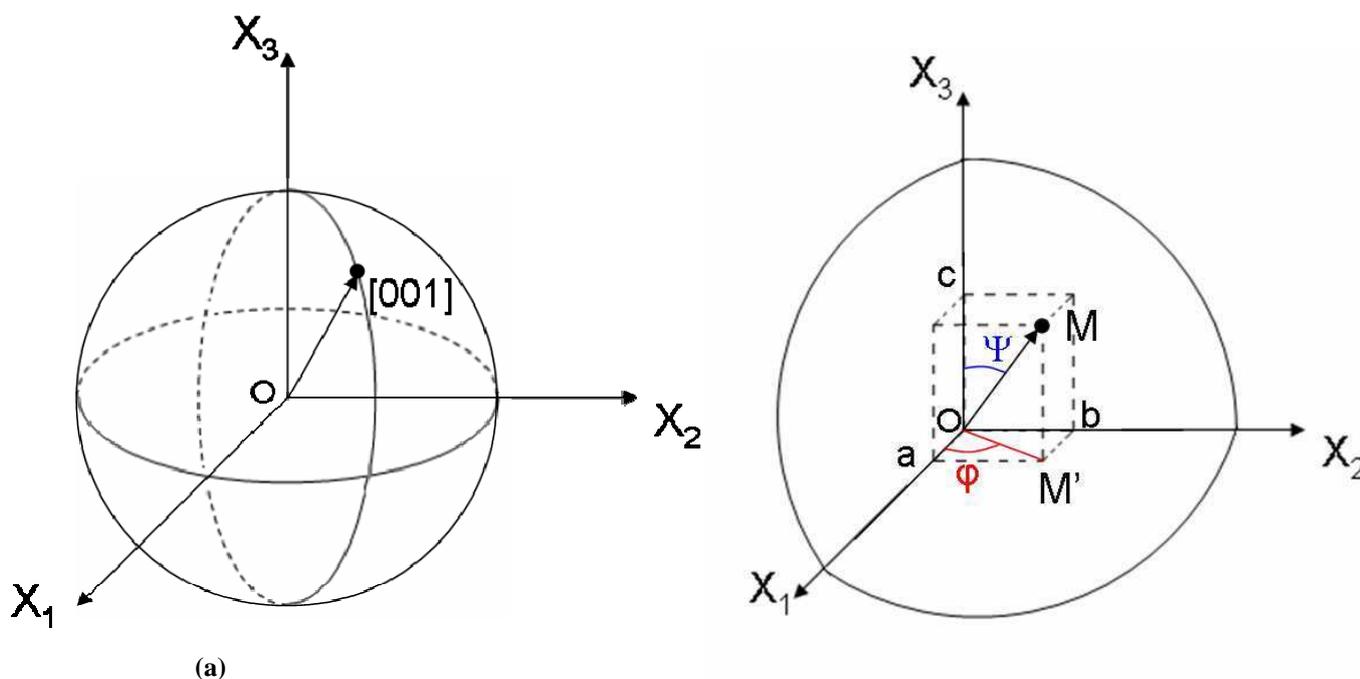


Figure A5.1: Représentation du vecteur [001] dans le repère au cristal et au point M intersection de ce vecteur avec la sphère de rayon $r=1$ (a) Représentation complète (b) Définition des coordonnées du vecteur [001]

Annexe 5 : Construction d'une figure de pôle

La projection stéréographique consiste à projeter le point M sur le plan équatorial de la sphère par rapport à un pôle, on obtient alors le point P. Sur la Figure A5.2 le plan de projection équatorial est défini en bleu. Le pôle utilisé est noté S et le point P projeté est défini tel que A et B sont les coordonnées du point P dans le plan (X_1, X_2) . On a alors :

$$A = \cos \varphi \times OP \text{ et } B = \sin \varphi \times OP$$

$$\text{Avec } OP = \tan \frac{\psi}{2}$$

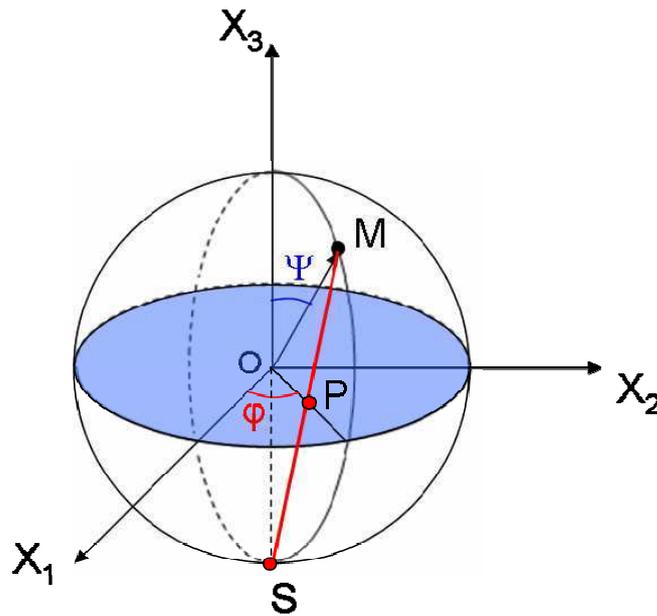


Figure A5.2: Projection stéréographique P du point M sur le plan équatorial de la sphère par rapport au pôle S

On calcul donc aisément A et B, qui nous permettent de représenter la position du vecteur [001] dans la figure de pôle comme cela est représenté Figure A5.3.

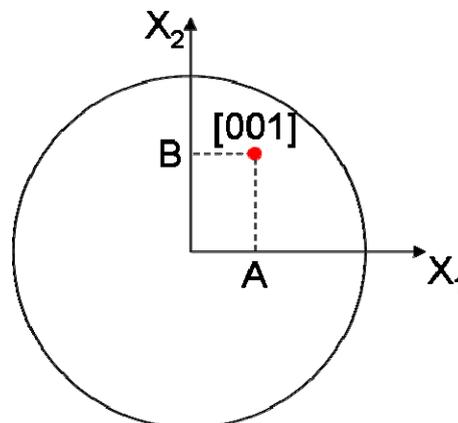


Figure A5.3: Représentation dans une figure de pôle du vecteur [001] du cristal

Annexe 6 : Calcul de la déformation de ré-oxydation

Le calcul présenté ci-dessous, permet de déterminer les déformations induites à la surface de la couche réduite par la réaction de ré-oxydation et par la courbure de la cellule que cela entraîne. Cette déformation est ensuite assimilée comme étant celle de l'électrolyte. Cette réaction se passe à haute température, on ne tient donc pas compte ici des déformations qui sont induites par le refroidissement. Les résultats du calcul ne nous servent pas à avoir des valeurs absolues mais d'évaluer la différence de déformation pour deux rayons de courbure différents qui correspondent aux directions 1 et 2 de nos cellules.

Comme cela est illustré à la figure A6.1, on définit l'anode comme deux couches distinctes, celle du bas correspond à la partie ré-oxydée et celle du haut à la partie réduite. Chacune ayant pour épaisseur $e = 250 \mu\text{m}$. En effet, on estime la ré-oxydation à 50% soit la moitié de l'anode réoxydée.

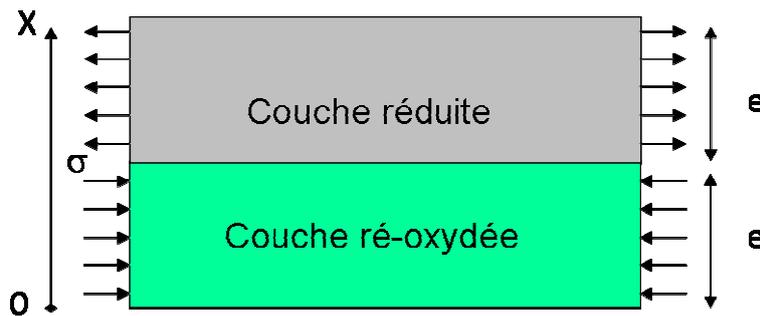


Figure A6.1: Schématisation du système

La contrainte dans les deux couches est respectivement notée :

$$\sigma_{0Red} = E_{Red} \varepsilon \quad \text{pour la couche réduite} \quad (A6.1)$$

$$\sigma_{0Reox} = E_{Reox} (\varepsilon - \varepsilon_{dil}) \quad \text{pour la couche ré-oxydée} \quad (A6.2)$$

ε étant la déformation globale de l'ensemble des couches et ε_{dil} correspondant à la déformation liée à la dilatation de l'anode.

La somme des forces sur le système donne :

$$\sigma_{0Red} e + \sigma_{0Reox} e = 0 \quad (A6.3)$$

Annexe 6 : Calcul de la déformation de ré-oxydation

La somme des moments n'est pas égale à 0 et peut être exprimée d'après (A6.3) telle que :

$$\int_0^e \sigma_{0\text{Re ox}} x dx + \int_e^{2e} \sigma_{0\text{Re d}} x dx = \sigma_{0\text{Re d}} e^2 \quad (\text{A6.4})$$

Prendre en compte la courbure, revient à retrancher une déformation définie par $\frac{x - x_n}{r}$, où x_n définit la position de l'axe neutre (figure A6.2) et r est le rayon de courbure.

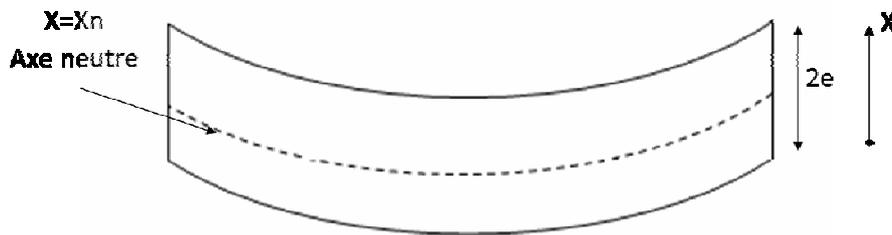


Figure A6.2: Définition de l'axe neutre

En tenant compte de la courbure, les nouvelles contraintes dans les couches s'écrivent telles que :

$$\sigma_{\text{Re d}} = E_{\text{Re d}} \varepsilon - E_{\text{Re d}} \frac{x - x_n}{r} \quad (\text{A6.5})$$

$$\sigma_{\text{Re ox}} = E_{\text{Re ox}} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{dil}}) - E_{\text{Re ox}} \frac{x - x_n}{r} \quad (\text{A6.6})$$

Dans cette configuration, on a alors :

$$\int_0^e \sigma_{\text{Re ox}} dx + \int_e^{2e} \sigma_{\text{Re d}} dx = 0$$

$$\int_0^e (\sigma_{0\text{Re ox}} - E_{\text{Re ox}} \frac{x - x_n}{r}) dx + \int_e^{2e} (\sigma_{0\text{Re d}} - E_{\text{Re d}} \frac{x - x_n}{r}) dx = 0 \quad (\text{A6.7})$$

On en déduit x_n tel que :

$$x_n = \frac{e}{2} \frac{3E_{\text{red}} + E_{\text{reox}}}{E_{\text{red}} + E_{\text{reox}}} \quad (\text{A6.8})$$

Dans notre cas, on a $E_{reox} = 2E_{red}$, x_n s'écrit alors :

$$x_n = \frac{5e}{6} \quad (A6.9)$$

La somme des moments est égale à zéro telle que :

$$\int_0^e \sigma_{Reox} x dx + \int_e^{2e} \sigma_{Red} x dx = 0$$

$$\int_0^e (\sigma_{0Reox} - E_{Reox} \frac{x - x_n}{r}) x dx + \int_e^{2e} (\sigma_{0Red} - E_{Red} \frac{x - x_n}{r}) x dx = 0 \quad (A6.10)$$

On obtient alors une relation de ε_{dil} en fonction de r , telle que pour $E_{reox} = 2E_{red}$, on obtient grâce à (A6.2):

$$\varepsilon_{dil} = -\frac{1}{r} * 1.375 * e \quad (A6.11)$$

Pour $e=250 \mu\text{m}$, $E_{Red}= 70 \text{ MPa}$ et $E_{reox}=140 \text{ MPa}$, on a comme déformation liée à la dilatation, ε_{dil} :

- Pour $r=60000 \mu\text{m} \rightarrow \varepsilon_{dil} = 5,73 \times 10^{-3}$
- Pour $r=85000 \mu\text{m} \rightarrow \varepsilon_{dil} = 4,04 \times 10^{-3}$

On calcule facilement la déformation créée par la courbure à la surface de la zone réduite ($x=2e$) :

- Pour $r=60000 \mu\text{m} \rightarrow \varepsilon_c = -4,87 \times 10^{-3}$
- Pour $r=85000 \mu\text{m} \rightarrow \varepsilon_c = -3,44 \times 10^{-3}$

Enfin, en utilisant les équations (A6.2), (A6.3) et (A6.6), la déformation totale en surface de la couche réduite est donnée par :

$$\varepsilon_{tot} = \frac{E_{reox}}{E_{Reox} + E_{Red}} \varepsilon_{dil} + \varepsilon_c \quad (A6.12)$$

En assimilant cette déformation à celle subie par l'électrolyte, on trouve :

- Pour $r=60000 \mu\text{m} \rightarrow \varepsilon_{tot} = -1,07 \times 10^{-3}$
- Pour $r=85000 \mu\text{m} \rightarrow \varepsilon_{tot} = -7,5 \times 10^{-4}$

N° d'ordre : 2010 EMSE 0587

Julie Villanova

DETERMINATION OF RESIDUAL STRESSES IN CERAMIC MATERIALS OF SOFC:
MULTI-SCALE MEASUREMENTS AND OXIDO-REDUCTION INFLUENCE

Speciality: Materials Science

Keywords: SOFC, X-Ray Diffraction, Synchrotron Radiation, Residual Stresses, EBSD, Yttria-Stabilized Zirconia

Abstract:

The Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are high-performance electrochemical devices for energy conversion. A single cell is composed of layers made of different ceramic materials and metal. The mechanical integrity of the cell is a major issue during its lifetime. Damage of the cells is mainly due to the high operating temperature, the "redox" behavior of the anode and the brittleness of the involved materials.

In this work, residual stresses in the electrolyte of a planar anode-supported SOFC have been experimentally measured for different treatments of the cell. In situ analysis at various temperatures has been performed. A multi-scale approach has been developed to study the expected strain-stress heterogeneities in the electrolyte due to the strong elastic anisotropy of the involved material (yttria-stabilized zirconia). Different techniques have been used to determinate stresses at the 3 different orders. Macroscopic stresses were studied using the $\text{Sin}^2\psi$ method on a laboratory X-ray goniometer. The complete strain and stress tensors of individual grains in the electrolyte have been determinate, after various improvements in the technique, by combining the diffraction of white and monochromatic micro beams produced by synchrotron source. Strain variation into grains has been evaluated using EBSD.

This study has identified the main phenomena that control the stresses variation in the electrolyte layer. Stresses heterogeneities from grain to grain have been found and linked to the crystallographic orientation. Beyond SOFC's considerations, the techniques that have been developed should permit an experimental validation of mechanical modeling to polycrystalline materials.

N° d'ordre : 2010 EMSE 0587

Julie VILLANOVA

DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LES MATERIAUX
CERAMIQUES POUR SOFC : MESURES MULTI-EHELLES ET INFLUENCE DES
CYCLES D'OXYDO-REDUCTION

Spécialité: Science des matériaux

Mots clefs : SOFC, Diffraction de Rayons X, Rayonnement Synchrotron, Contraintes Résiduelles, EBSD, Zircon Yttrée

Résumé :

Les piles à combustible Solid Oxide Fuel Cell sont des systèmes de production d'électricité. Une cellule élémentaire est un multicouche constitué de matériaux céramiques et de métal. Elles sont très sensibles aux contraintes mécaniques générées lors des cycles thermiques et d'oxydo-réduction, limitant leur durée de vie.

Ce travail a porté sur la détermination expérimentale des contraintes résiduelles dans des cellules SOFC à anode support en fonction des sollicitations du système. Parallèlement à des mesures in-situ en température, une approche multi-échelles a été développée pour évaluer les hétérogénéités de contraintes dans l'électrolyte liées à la forte anisotropie élastique de la zircon yttrée qui le constitue. Différentes techniques ont été mise en œuvre afin de couvrir les 3 ordres de contraintes. Les mesures à l'échelle macroscopique ont été effectuées par diffraction de rayons X de laboratoire (méthode des $\sin^2(\Psi)$). La microdiffraction de rayonnement synchrotron en mode faisceau blanc et monochromatique a permis, après un important travail d'amélioration du protocole de mesure et d'analyse, de déterminer les tenseurs complets de contraintes et déformations grain à grain dans l'électrolyte. Les déformations intra-granulaires ont été évaluées par une technique d'EBSD.

Les résultats obtenus ont permis d'analyser les mécanismes principaux qui régissent les évolutions de contraintes dans l'électrolyte. Des hétérogénéités de contraintes entre grains liées à leurs orientations cristallographiques ont été mises en évidence. Au-delà du problème des SOFC, les techniques mises en œuvre ouvrent la voie aux validations expérimentales des modèles mécaniques poly-cristallins.