HAL
open science

Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion

Camille Gazeau

▶ **To cite this version:**

Camille Gazeau. Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion. Autre. Université d'Orléans, 2014. Français. NNT : 2014ORLE2031 . tel-02918007

HAL Id: tel-02918007

https://theses.hal.science/tel-02918007

Submitted on 20 Aug 2020

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE PRISME

THÈSE présentée par :

Camille GAZEAU

soutenue le : **4 novembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Génie Mécanique

Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion

THÈSE dirigée par :

Eric BLOND	Maître de Conférences, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Jacques FOULETIER	Professeur des universités, Université Joseph Fourrier
J.-Claude GRANDIDIER	Professeur des universités, ISAE-ENSMA

JURY :

Jacques POIRIER	Professeur des universités, Université d'Orléans, Président du jury
Athanasios BATAKIS	Maître de Conférences, Université d'Orléans
Eric BLOND	Maître de Conférences, Université d'Orléans
Thierry CHARTIER	Directeur de Recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges
Jacques FOULETIER	Professeur des universités, Université Joseph Fourrier
Jean GILLIBERT	Maitre de Conférences, Université d'Orléans
J.-Claude GRANDIDIER	Professeur des universités, ISAE-ENSMA
Nicolas RICHET	Ingénieur de Recherche, Air Liquide, Jouy-en-Josas

« Tout va pour le mieux dans le meilleur des mondes possibles »
Voltaire, dans Candide, ou l'optimisme, 1759

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Éric Blond, pour nos longues discussions très enrichissantes, pour sa patience et surtout pour avoir décrypté mes écrits pendant ces trois années de thèses.

Je remercie mon encadrant Jean Gillibert, qui m'a permis d'appréhender un nouveau monde où la langue parlée n'est décryptable que par nous.

Je remercie Jacques Poirier, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, mais également m'avoir permis d'utiliser le matériel expérimental de son équipe au CEMHTI. Je rebondis pour remercier l'ensemble des personnes du CEMHTI qui m'ont aidée tout d'abord à y entrer, mais aussi lors de mes différentes cuissons pour aplanir ces membranes.

Pour avoir accepté d'être mes rapporteurs de thèse et pour avoir scrupuleusement analysé mes travaux, je remercie Messieurs les Professeurs Jean-Claude Grandidier et Jacques Fouletier.

Je souhaite remercier la société Air Liquide pour m'avoir permis d'étudier un thème très passionnant, plus particulièrement, Nicolas Richet, pour son soutien à chaque réunion de projet MECAO_2 et ses précieux conseils dans les méandres de la catalyse.

Je souhaite également remercier Athanasios Batakis, qui m'a permis de voir les phénomènes d'adsorption et désorption sous une autre dimension.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire SPCTS pour leurs agréables accueils lors de mes différents séjours. Plus spécialement, je souhaite remercier Thierry Chartier, pour ses remarques toujours pertinentes et éclairantes et m'avoir permis d'utiliser du matériel intergénérationnel pour les essais de « Ball and Ring ». Mais également, je remercie Pierre-Marie Geffroy pour ses discussions enrichissantes sur les échanges de surface et pour avoir essayé de répondre à nos demandes de données, impliquant de développer des essais peu communs. Je finirai par remercier Mickaël Reichmann, mon binôme dans le projet MECAO_2, qui a toujours répondu à mes questions couvrant le domaine des céramiques à « il y aura quelqu'un pour venir nous chercher à la gare ? »…

Je tiens à remercier les différentes personnes qui m'ont aidée dans ces travaux de thèse, mais pas seulement. Tout d'abord, je remercie Marie-Laure Bouchetou, pour son aide dans le quotidien, surtout pour ses conseils précieux en enseignement et nos discussions de poterie et émaillage… Je remercie Frédérique Savoie et Gilles Chalumeau, pour avoir prolongé notre histoire commune depuis mon stage au LPC2E.

Je remercie Marc François pour avoir répondu à mes différentes questions sur le programme DigImCo et plus généralement sur la corrélation d'images.

Je remercie l'ensemble des personnes me supportant dans le quotidien, plus particulièrement l'équipe MMH de Prisme et mes chers collègues doctorants ou post-doctorants surtout pour leur « code rouge ».

Pour conclure, je remercie ma famille et mes amis, qui m’ont soutenue pendant ces longues années d’étude et répondant toujours présent pour une relecture même tardive de mes écrits. Enfin, des immenses et infinis mercis à Anthony pour avoir accepté tous les sacrifices liés à la thèse et ma mauvaise humeur quotidienne.

Table des matières

Introduction générale _____ *1*

Chapitre 1 : Contexte et problématique _____ *3*

1. Contexte _____ **4**

1. a. Quelques chiffres sur la production d'oxygène _____ 4
1. b. Unités de séparation des gaz de l'air _____ 5
1. c. Réacteur catalytique membranaire _____ 7
1. d. Verrous scientifiques et technologiques _____ 8

2. Présentation des conducteurs mixtes ioniques et électroniques _____ **10**

2. a. Structure pérovskite _____ 10
2. b. Interaction des conducteurs mixtes avec l'atmosphère _____ 11
2. c. La déformation d'origine chimique _____ 14
2. d. Propriétés mécaniques _____ 17
2. e. Bilan _____ 24

3. Modélisation du comportement des conducteurs mixtes _____ **24**

3. a. Cadre théorique général _____ 24
3. b. Thermique _____ 27
3. c. Mécanique _____ 28
3. d. Le transport de l'oxygène _____ 34
3. e. Limites du modèle multiphysique _____ 39

4. Objectifs de la thèse _____ **41**

Chapitre 2 : Etat de l'art sur les échanges en surface _____ *43*

1. Description d'un réacteur membranaire _____ **44**

2. Modèles d'échanges en surface _____ **45**

2. a. Extension de la théorie de Wagner en surface _____ 46
2. b. Cinétique chimique _____ 49
2. c. Synthèse et discussion _____ 56

3. Moyens expérimentaux d'étude des phénomènes en surface _____ **60**

3. a. Mesure de flux de semi-perméation _____ 61
3. b. Échange isotopique ^{16}O-^{18}O _____ 66
3. c. Conductivité électrique par relaxation _____ 69
3. d. Analyse thermogravimétrie _____ 71
3. e. Comparaison des systèmes de mesure _____ 72

4. Influence de l'atmosphère et de la température _____ **74**

4. a. Sur les sauts de potentiel chimique d'oxygène _____ 74
4. b. Sur les échanges en surface en régime transitoire _____ 79

5. Conclusions _____ **85**

Chapitre 3 : Modèle d'échanges en surface _____ *89*

1. Description du modèle de transport d'oxygène proposé _____ **90**

1. a. Diffusion volumique 91
1. b. Échanges en surface 93
1. c. Lien entre le volume et la surface 99
1. d. Définition de l'état d'équilibre de la membrane 99
1. e. Implémentation 101

2. Identification des paramètres en régime permanent isotherme 102
2. a. Système d'électrodes 102
2. b. Paramètre de diffusion volumique 104
2. c. Paramètres du modèle d'échanges en surface 106
2. d. Résultats en régime permanent 107

3. Aptitude du modèle à reproduire le régime transitoire isotherme 109
3. a. Cinétiques 109
3. b. Essai de dilatométrie réalisé par Adler *et al.* 110
3. c. Proposition d'essai de validation du modèle en isotherme 113

4. Prise en compte de la température 115

5. Conclusion 117

Chapitre 4 : Caractérisation mécanique à haute température 119

1. Contexte 120

2. Essais de caractérisation mécanique sur disque 120
2. a. Flexion biaxiale 120
2. b. Rupture en extension 125
2. c. Conclusion 127

3. Présentation du dispositif expérimental 128
3. a. Protocole expérimental 129
3. b. Algorithme de post-traitement 135
3. a. Conclusion 145

4. Résultats de la campagne d'essai des conducteurs mixtes 146
4. a. Campagne à température ambiante 146
4. b. Campagne à 900°C 150

5. Conclusion 153

Conclusion générale 155

Bibliographie 159

Annexe A : Pression partielle d'oxygène pour les principales atmosphères 167

Annexe B : Notation de Kröger-Vink 169

Annexe C : Technique de corrélation d'image 171

Notations

Grandeurs scalaires		
I	[A]	Courant
V	[V]	Tension
t	[s]	Temps
T	[K]	Température
m	[g]	Masse
$P_{O_2}^{i}$	[atm]	Pression partielle d'oxygène de l'atmosphère *i*
$C_k^{i,l}$	[mol.m^{-3}]	Concentration molaire volumique de l'espèce chimique *k* pour le domaine *l* pour une atmosphère avoisinante *i*
$c_k^{i,s}$	[mol.m^{-2}]	Concentration surfacique de l'espèce chimique *k* en surface *i*
$a_k^{i,l}$	[mol.m^{-3}]	Activité de l'espèce chimique *k* pour le domaine *l* pour une atmosphère avoisinante *i*
δ	[-]	Concentration en lacunes
δ_0	[-]	Concentration de lacunes dans les conditions de référence
a_{ref}	[-]	Activité d'oxygène de référence
T_0	[K]	Température de référence
r_C	[J.m^{-3}.s^{-1}]	Terme source de chaleur
r_{O_2}	[mol.m^{-3}.s^{-1}]	Terme source de concentration d'oxygène
φ_α	[V]	Potentiel électrique de la phase α
$P_{Des}(\theta)$	[-]	Loi de probabilité de désorption
$P_{Ads}(\theta)$	[-]	Loi de probabilité d'adsorption
θ	[-]	Taux de recouvrement de la surface
Γ	[mol.m^{-2}]	Densité de sites actifs en surface
$\emptyset$	[-]	Ensemble vide
k_a	[mol.m^{-2}.atm^{-1}.s^{-1}]	Constante de cinétique d'adsorption
k_d	[atm^{-1}.s^{-1}]	Constante de cinétique de désorption
r_{RI}	[mol.m^{-2}.s^{-1}]	Vitesse de la réaction d'interface
k_{RI}	[m.s^{-1}]	Constante de cinétique d'incorporation
K'_{eq}	[m^{-1}]	Pseudo-constante d'équilibre de la réaction d'interface
e_i	[J.kg^{-1}]	Energie interne spécifique
Λ_j	[kJ.mol^{-1}]	Force motrice totale de la réaction j
ΔE_j	[kJ.mol^{-1}]	Energie apportée par un champ électrique ou une espèce non présente dans la réaction j
k_f	[m.atm$^{-1/2}$.s^{-1}]	Constantes de cinétique de la réaction globale à la surface dans le sens direct
k_r	[m^7.mol^{-2}.s^{-1}]	Constantes de cinétique de la réaction globale à la surface dans le sens inverse
d	[µm]	Taille des grains
e	[mm]	Epaisseur de la membrane
ϕ	[mm]	Diamètre de la membrane
A	[mm^2]	Section de l'échantillon
$\varepsilon_C^T\|_P$	[-]	Déformation chimique à pression partielle d'oxygène constante
$\varepsilon_C^P\|_T$	[-]	Déformation chimique à température constante
$\mathcal{F}$	[N]	Force
T_X	[m]	Translation de mouvement de corps rigide suivant l'axe x
T_Y	[m]	Translation de mouvement de corps rigide suivant l'axe y
R_z	[m]	Rotation de mouvement de corps rigide suivant l'axe z

Constantes			
R	8,314	[J.mol^{-1}.K^{-1}]	Constante des gaz parfaits
F	9,65.10^4	[C.mol^{-1}]	Constante de Faraday

Grandeurs complexes		
$\boldsymbol{U}$	[m]	Champ complexe des déplacements
$\boldsymbol{Z}$	[px]	Position du pixel dans le repère complexe ($x+\boldsymbol{i}y$)

Grandeurs tensorielles		
$\underline{J_k^{i,l}}$	[mol.m^{-2}.s^{-1}]	Flux de l'espèce chimique *k* pour le domaine *l* pour une atmosphère avoisinante *i*
$\underline{q}$	[mol.m^{-2}.s^{-1}]	Flux de chaleur
$\underline{\gamma}$	[m.s^{-2}]	Vecteur accélération
$\underline{f}$	[N.m^{-3}]	Densité volumique de forces exercées à distance
$\underline{n}$	[-]	Vecteur normal sortant
$\underline{U}$	[m]	Vecteur des déplacements
$\underline{\underline{\sigma}}$	[MPa]	Tenseur d'ordre 2 des contraintes
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	[-]	Tenseur d'ordre 2 de la déformation totale
$\underline{\underline{\varepsilon_e}}$	[-]	Tenseur d'ordre 2 des déformations élastiques
$\underline{\underline{\varepsilon_T}}$	[-]	Tenseur d'ordre 2 des déformations thermiques
$\underline{\underline{\varepsilon_c}}$	[-]	Tenseur d'ordre 2 des déformations d'origine chimique
$\underline{\underline{I}}$	[-]	Tenseur identité d'ordre 2

Propriétés physiques		
ρ	[kg.m^{-3}]	Masse volumique
M_k	[g.mol^{-1}]	Masse molaire de l'espèce k
E	[GPa]	Module d'Young
ν	[-]	Coefficient de Poisson
z_k	[-]	Charge de l'espèce k
s_k	[S.cm^{-1}]	Conductivité électrique de l'espèce k
λ	[W.m^{-1}.K^{-1}]	Conductivité thermique
C_p	[J.kg^{-1}.K^{-1}]	Chaleur spécifique
α_T	[K^{-1}]	Coefficient de dilatation thermique isotrope
β	[-]	Coefficient de dilatation chimique
α_{TC}	[K^{-1}]	Coefficient de dilatation thermique d'origine chimique
$T^{\times}$	[K]	Température d'activation de la déformation chimique d'origine thermique
ε_C^{max}	[-]	Valeur de stabilisation de la déformation chimique
$\widetilde{\mu_k}$	[kJ.mol^{-1}]	Potentiel électrochimique de l'espèce chimique k
μ_k	[kJ.mol^{-1}]	Potentiel chimique de l'espèce chimique k
$\Delta G_{f,j}^0$	[kJ.mol^{-1}]	Enthalpie libre standard de la réaction j
D_V	[mol.m^{-1}.s^{-1}]	Paramètre de diffusion volumique suivant la loi de Wagner
D_V^0	[mol.m^{-1}.s^{-1}]	Coefficient pré-exponentiel du paramètre de diffusion en volume
E_a^V	[J.mol^{-1}]	Energie d'activation de la diffusion volumique
D_δ	[m^2.s^{-1}]	Coefficient de diffusion des lacunes suivant la loi de Fick
D^Q	[m^2.s^{-1}]	Coefficient de diffusion chimique mesuré par relaxation électrique
D^*	[m^2.s^{-1}]	Coefficient de diffusion volumique mesuré par échanges isotopiques
D_{chem}	[m^2.s^{-1}]	Coefficient de diffusion chimique de l'oxygène
D_{auto}^v	[m^2.s^{-1}]	Coefficient d'autodiffusion en volume
D_{auto}^s	[m^2.s^{-1}]	Coefficient d'autodiffusion en surface
$k_{ex}^{i,s}$	[m.s^{-1}]	Coefficient d'échanges en surface *i* mesuré à l'aide d'un réacteur
k^Q	[m.s^{-1}]	Coefficient d'échanges en surface mesuré par relaxation électrique
k^*	[m.s^{-1}]	Coefficient d'échanges en surface mesuré par échanges isotopiques
k_{ATG}	[m.s^{-1}]	Coefficient d'échanges en surface mesuré par analyse thermogravimétrique
k_0	[m.s^{-1}]	Coefficient intrinsèque de diffusion à travers la surface

Indice de performance		
L_C	[m]	Longueur caractéristique défini par Bouwmeester *et al.*
B_C	[-]	Indice de performance pour identifier le mécanisme limitant
I_p	[-]	Indice de performance à partir des propriétés mécaniques

Introduction générale

La production actuelle d'oxygène pur est réalisée essentiellement par cryogénie. Or, de nombreux procédés industriels, comme le reformage du méthane ou l'oxycombustion, utilisent ce gaz à haute température. Il en résulte une perte énergétique importante. L'idée est de supprimer l'étape de cryogénie pour réduire les coûts énergétiques. Une des solutions envisagées est un réacteur membranaire céramique. Ce système est étudié depuis les années 1990.

La technologie des réacteurs membranaires consiste à séparer l'oxygène contenu dans l'air en utilisant une membrane céramique dense, à travers laquelle a lieu une diffusion d'oxygène. Pour que ce phénomène se produise, il doit exister un gradient de pression partielle d'oxygène entre les deux faces de la membrane à haute température.

À ce jour, les recherches s'orientent essentiellement vers la formulation des membranes et la caractérisation de leurs propriétés de semi-perméation à l'oxygène. Très peu d'études ont une approche théorique des phénomènes et des interactions chimio-thermo-mécanique. L'enjeu de cette thèse est d'obtenir un outil de simulation prédictif de la tenue mécanique de la membrane céramique, à l'aide d'une approche théorique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet : « MEmbrane Céramique à Architecture Optimisé pour l'Oxycombustion » (MECAO2) regroupant plusieurs partenaires : la société Air Liquide, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), la région Centre, le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR 7315 CNRS) de Limoges et le laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche Ingénierie des Systèmes, Mécanique, Energétique (PRISME EA 4229 d'Orléans). Il fait suite au projet « Project Catalytic Membrane Reactor » (PCMR) regroupant les mêmes partenaires qui avait pour objectif de réaliser un réacteur catalytique membranaire pilote pour le reformage du méthane. Ce projet a permis d'acquérir une compréhension globale des mécanismes, plus particulièrement des couplages thermo-chimio-mécaniques. Ceci a été réalisé grâce à une collaboration active entre la partie expérimentale réalisée au laboratoire SPCTS, au centre de recherche Claude Delorme d'Air Liquide et au Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC) à Limoges et la partie modélisation réalisée au laboratoire PRISME. Différentes architectures de membrane complexe et un moyen de mesurer le flux de semi-perméation et d'évaluer les propriétés d'échanges en surface ont été réalisés. Un modèle du comportement thermo-chimio-mécanique de la membrane a été développé intégrant les déformations dues aux phénomènes chimiques. Ce modèle a permis d'étudier le scellement de la membrane, les procédures de démarrage et d'arrêt.

Les simulations numériques, le savoir-faire et l'expérience d'Air Liquide, du laboratoire SPCTS et du centre CTTC ont abouti à la construction d'un réacteur pilote à l'échelle préindustrielle. Il a permis d'évaluer les verrous technologiques restants et la viabilité économique des réacteurs pour le reformage du méthane.

Les conclusions du projet PCMR ont mis en évidence que le principal verrou scientifique est la compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane céramique. De plus, l'application au reformage du méthane est apparue trop contraignante pour les membranes donc non viable industriellement.

Suite au bilan du projet « PCMR », le projet « MECAO2 » a été lancé dans l'objectif d'obtenir des membranes à architecture optimale. Cela passe par la compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène dans la membrane. L'application industrielle visée est l'oxycombustion. Comme la méthode de travail collaboratif a abouti à l'obtention de résultats rapides, elle a été conservée. Ainsi, deux thèses sont effectuées en parallèle au sein des laboratoires SPCTS et PRISME. La thèse effectuée au sein du laboratoire SPCTS par Mickaël Reichmann [Reichmann 2014] a pour enjeu la sélection d'un nouveau matériau et le développement d'une nouvelle architecture de membrane pour l'oxycombustion. La thèse effectuée au laboratoire PRISME, correspondant à ce travail, a pour objectif de compléter le modèle thermo-chimio-mécanique proposé lors du projet PCMR et de caractériser le comportement mécanique des conducteurs mixtes.

Ainsi, ce manuscrit s'organise en quatre chapitres qui présentent l'élaboration d'un modèle du transport de l'oxygène à travers la membrane et le développement d'un moyen de caractérisation des propriétés mécaniques des conducteurs mixtes à haute température.

Le chapitre 1 présente le cadre et les objectifs de la thèse. L'enjeu industriel de l'application des réacteurs catalytiques membranaires est exposé en s'appuyant sur quelques données économiques. Puis, le comportement des conducteurs mixtes en lien avec l'atmosphère environnante est détaillé. Finalement, la modélisation du comportement des conducteurs mixtes effectuée lors du projet PCMR est décrite.

Le chapitre 2 est un état de l'art des connaissances sur les échanges entre le matériau et l'atmosphère ayant lieu en surface. Dans un premier temps, les modélisations de ces phénomènes présentes dans la littérature sont détaillées et confrontées aux données expérimentales. Dans un deuxième temps, les différents moyens expérimentaux pour caractériser les propriétés de semi-perméation sont présentés et confrontés entre eux. Dans un dernier temps, les données expérimentales les plus pertinentes sont analysées.

Le chapitre 3 est consacré au développement du modèle d'échanges en surface proposé. Les différents résultats obtenus avec cette modélisation sont confrontés aux données expérimentales sélectionnées dans le chapitre précédent. Les apports et les limites de cette modélisation sont finalement détaillés.

Le chapitre 4 est dédié au développement d'un moyen d'essai original de caractérisation des propriétés mécaniques à haute température. En premier lieu, un état de l'art sur les essais mécaniques avec un échantillon en forme de disque est réalisé. Puis la présentation du dispositif mis en place est effectuée. Enfin, les résultats obtenus lors des campagnes d'essais à température ambiante et à 900°C sont exposés.

Chapitre 1 : Contexte et problématique

Les matériaux conducteurs mixtes, en particulier à structure pérovskite, trouvent des applications potentielles dans l'industrie en tant que membrane séparatrice de gaz. Leur propriété de semi-perméation permet une sélectivité infinie de l'oxygène. Cependant, plusieurs verrous technologiques et scientifiques limitent leur usage à une échelle industrielle. Les contraintes mécaniques notamment, induites par le couplage des phénomènes de semi-perméation et de déformation, sont à l'origine du problème de la tenue mécanique en service. Dans ce chapitre, ces phénomènes sont décrits. Le modèle multiphysique du comportement thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes issu de travaux précédents est présenté et ses limites sont soulignées.

1. Contexte 4

1. a. Quelques chiffres sur la production d'oxygène 4
1. b. Unités de séparation des gaz de l'air 5
1. c. Réacteur catalytique membranaire 7
1. d. Verrous scientifiques et technologiques 8

2. Présentation des conducteurs mixtes ioniques et électroniques 10

2. a. Structure pérovskite 10
2. b. Interaction des conducteurs mixtes avec l'atmosphère 11
2. c. La déformation d'origine chimique 14
2. d. Propriétés mécaniques 17
2. e. Bilan 24

3. Modélisation du comportement des conducteurs mixtes 24

3. a. Cadre théorique général 24
3. b. Thermique 27
3. c. Mécanique 28
3. d. Le transport de l'oxygène 34
3. e. Limites du modèle multiphysique 39

4. Objectifs de la thèse 41

1. Contexte

1. a. Quelques chiffres sur la production d'oxygène

L'oxygène est le troisième élément chimique le plus commun sur terre. Il est notamment présent sous la forme de dioxygène dans l'atmosphère terrestre ou encore en combinaison avec deux hydrogènes formant une molécule d'eau. C'est un élément indispensable pour de nombreuses réactions chimiques telles que la combustion, l'oxydation, mais aussi biologiques notamment dans les réactions enzymatiques. Par conséquent, il est utilisé dans de très nombreux secteurs industriels, comme représenté en figure 1-1.

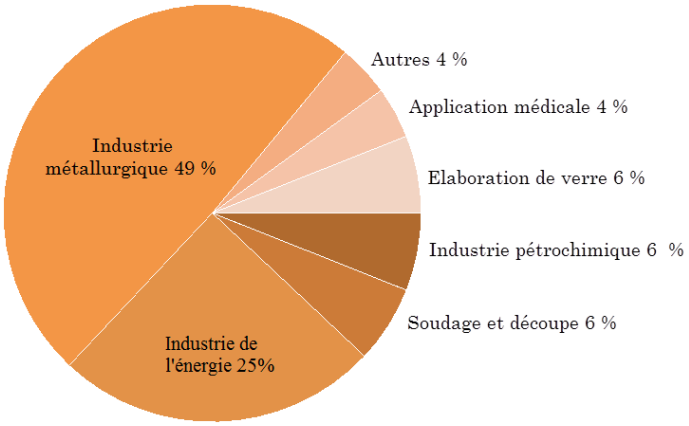


Figure 1-1 : Domaines d'utilisation de l'oxygène en 1998 selon [SRI Consulting 1998]

Le premier secteur utilisateur d'oxygène pur est l'industrie métallurgique, par exemple pour la fabrication de l'acier. Suite à la crise économique de 2009, la demande en acier a diminué de 7 à 8% entre l'année 2012 et 2013 entraînant également une baisse de la demande en oxygène dans ce secteur [IHS 2013].

Le deuxième secteur le plus consommateur d'oxygène est le secteur de l'énergie avec l'industrie gazière ou celle de la production d'électricité. De nombreux procédés tels que la transformation du gaz naturel en gaz de synthèse, ou la production d'électricité par les centrales au charbon, consomment une grande quantité d'oxygène pur. En raison du changement des consciences vis-à-vis des gaz à effets de serre et de la demande énergétique de plus en plus grande, le secteur de l'énergie est dans une approche d'amélioration de ces procédés afin qu'ils deviennent plus écologiques et moins énergivores.

Pour le secteur gazier, l'amélioration du reformage du méthane est un des enjeux majeurs pour le développement et l'utilisation du gaz naturel. D'ailleurs, une augmentation de 60 à 70 % entre 2013 et 2015 de la production du syngas était prévue [IHS 2013]. Cette augmentation induira une augmentation de la demande en oxygène pur.

Pour le secteur de la production d'électricité, suite aux problèmes nucléaires de la centrale de Fukushima en 2011 et à l'appauvrissement des ressources pétrolières, de nombreux pays ont fait le choix de recourir aux centrales à charbon pour garantir leur indépendance énergétique électrique. Afin de rendre cette production électrique viable, la diminution des rejets de dioxyde de carbone et l'amélioration des rendements sont au cœur du

renouvellement de ce secteur. Les évolutions sont liées à une optimisation de la réaction de combustion. Une des pistes envisagée est le procédé d'oxycombustion, qui consiste à enrichir l'air en oxygène ce qui permet de réduire la production de NOx de 70 %, d'augmenter le rendement de 30 % et de faciliter le captage du dioxyde de carbone [Leo 2009]. Cependant, actuellement, le coût énergétique de l'oxycombustion reste trop important.

Dans le futur, pour répondre aux nouveaux besoins du secteur de l'énergie, il est estimé qu'il faudra une augmentation de production de 200 mille tonnes d'oxygène pur par jour dans les prochaines années [IHS 2013].

Comme le montre la figure 1-1, les autres secteurs consommant de l'oxygène sont la pétrochimie, le soudage, l'élaboration de verres hautes performances... Un dernier secteur important est celui de la santé, avec des besoins en oxygène dans les hôpitaux, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Il est prévu que les besoins de ce secteur augmentent légèrement surtout dans les pays industrialisés avec le vieillissement de la population.

Pour satisfaire la demande en oxygène pur, en 2001, il aura fallu extraire 100 millions de tonnes d'oxygène de l'air [Emsley 2001]. Cela représente à peu près un milliard de bouteilles d'oxygène de 2 l. Aujourd'hui, si on interpole l'augmentation du nombre d'unités de séparation de l'air, la production est supérieure à 100 millions de tonnes. Par exemple, pour la société Air Liquide, l'augmentation a été de cinquante unités entre 2008 et 2013 [AirLiquide 2013]. Aujourd'hui, la répartition de chaque secteur utilisant l'oxygène pur doit être légèrement différente de celle présentée en figure 1-1, pour lesquelles les données datent de 1998. Cependant, il est très difficile d'obtenir des chiffres actuels sur la production d'oxygène, tant le secteur est concurrentiel et restreint. En 2013, 60 à 70 % de l'activité des gaz industriels dont l'oxygène pur est dominé par quatre entreprises : Air Products and Chemicals, Inc. (États-Unis); L'Air Liquide, S.A. (France); le Groupe Linde PLC (Allemagne); et Praxair, Inc. (États-Unis) [IHS 2013].

En conclusion, l'extraction de l'oxygène de l'air est un enjeu majeur de l'économie mondiale d'aujourd'hui et de demain. C'est un élément clef des changements énergétiques et environnementaux futurs de nos sociétés.

1. b. Unités de séparation des gaz de l'air

Aujourd'hui, 95 % du dioxygène commercialisé est extrait de l'air par des unités de liquéfaction de l'air. Ce procédé exploite la différence de température de condensation entre l'oxygène (-183°C) et l'azote (-196°C).

La séparation de l'air s'effectue en quatre étapes, schématisées en figure 1-2 :

- Premièrement, l'air est filtré afin d'éliminer les poussières, puis comprimé à 7 bars et maintenu à température ambiante.
- Deuxièmement, les molécules d'eau et de gaz carbonique sont éliminées afin d'éviter la formation de glace et glace carbonique lors du refroidissement. Cette élimination s'effectue par détentes successives pour condenser l'eau et le gaz carbonique. Pour éliminer les dernières impuretés telles que les hydrocarbures,

le gaz circule à travers différents catalyseurs, comme des charbons actifs, afin d'adsorber les molécules indésirables. À la fin de cette deuxième étape, l'air est purifié.

- La troisième étape est le refroidissement jusqu'à -173°C à l'aide de différents échangeurs. L'azote liquide produit lors de la dernière étape circule dans les échangeurs qui refroidissent l'air par échange thermique. À la fin de cette étape, l'air est déjà quasiment liquide.
- La dernière étape est la distillation. L'azote, le composé le plus volatil s'élève alors que l'oxygène descend dans la colonne. Une partie de l'azote liquide produite est utilisée dans la troisième étape. Pour l'oxygène, il est soit directement distribué aux grandes industries telles que les aciéries ou les centrales aux charbons à l'aide d'un réseau de canalisations, soit conditionné en bouteille.

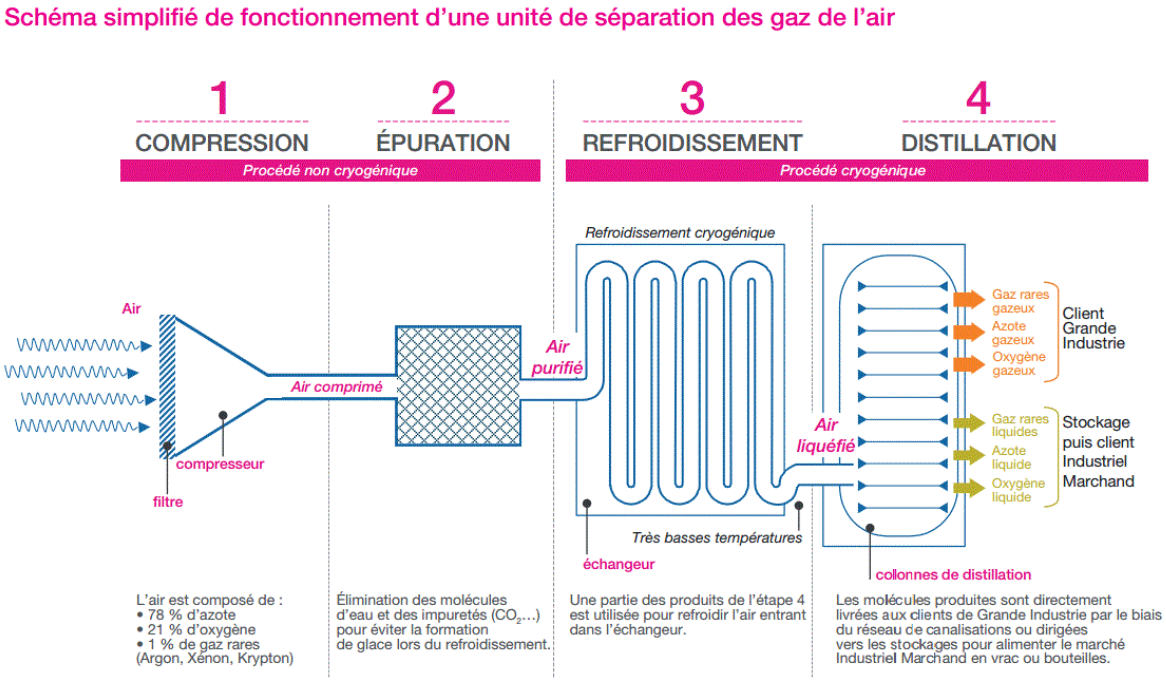


Figure 1-2 : Schéma simplifié d'une unité de séparation des gaz de l'air [AirLiquide 2013]

La capacité de production d'oxygène peut aller jusqu'à 7 000 tonnes par jour par train d'unités de séparation des gaz de l'air [AirLiquide 2014]. Le dioxygène obtenu par distillation est d'une pureté comprise entre 99,0 % et 99,5 %. L'impureté principale est la présence d'argon. Les unités de séparation de l'air sont très consommatrices d'électricité. Pour illustrer, l'énergie consommée par l'ensemble des unités de séparations d'air du groupe Air Liquide à chaque instant est équivalente à la production de deux tranches de centrale nucléaire, soit une puissance de 3000 MW [AirLiquide 2013]. Pour produire du dioxygène pur, la consommation est de l'ordre de 0,4 kW.h par mètre cube d'oxygène produit, ce qui représente entre 50 % et 60 % du coût de production.

Les 5 % d'oxygène non produits par distillation sont obtenus par différentes technologies d'adsorption telles que l'adsorption par modulation de pression (Pressure Swing

Adsorption- PSA), l'adsorption avec régénération sous vide (Vacuum Swing Adsorption – VSA) et l'adsorption modulée en pression avec régénération sous vide (Vacuum Pressure Swing Adsorption – VPSA). À une pression élevée, certains gaz sont plus facilement adsorbés comme l'oxygène ou l'hydrogène, puis désorbent lorsque la pression diminue. Ainsi l'utilisation d'une cascade d'adsorbants et de cycles de variation de pression permet la récupération du dioxygène. L'adsorption est réalisée à température ambiante. L'oxygène obtenu a une pureté standard de 90 % ou 93 %, suivant la technologie mise en place [AirLiquide 2014]. La capacité de production des technologies d'adsorption est de l'ordre de 150 tonnes par jour. Cette faible capacité de production et un niveau de pureté moindre expliquent la faible utilisation de cette technologie par rapport aux unités de liquéfaction.

1. c. Réacteur catalytique membranaire

Depuis les années 1980, une rupture technologique dans la production du gaz industriel est envisagée avec le concept des réacteurs membranaires. Un réacteur membranaire est constitué de deux chambres séparées par une membrane ne se laissant traverser que par une seule espèce chimique, comme schématisé en figure 1-3. Cette membrane est étanche à tout autre gaz ou fluide.

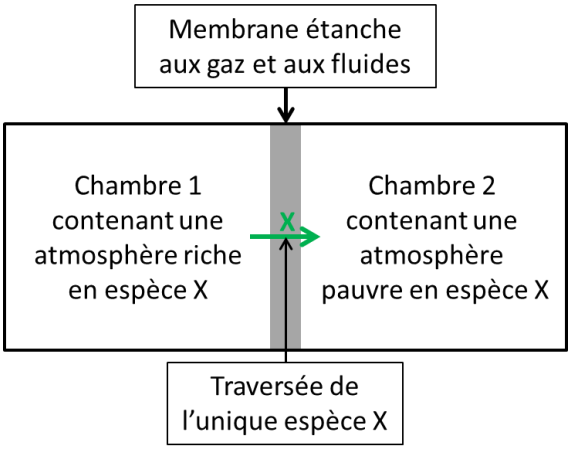


Figure 1-3 : Schéma de principe d'un réacteur membranaire

La membrane peut être dense ou poreuse. Si elle est poreuse avec des tailles de pores ouverts de l'ordre du nanomètre, la sélectivité s'effectue par perméation, c'est-à-dire par un écoulement de l'espèce chimique souhaitée à travers la porosité de la membrane. Si la membrane est dense, la sélectivité s'effectue par semi-perméation, c'est-à-dire par une diffusion lacunaire ou interstitielle de l'espèce chimique souhaitée à travers la membrane. La semi-perméation assure une sélectivité à 100% de l'espèce chimique contrairement à la perméation.

La diffusion lacunaire correspond à des déplacements élémentaires de l'espèce chimique X dans la maille cristallographique contenant des lacunes de cette espèce X comme défauts ponctuels. Ces déplacements correspondent à des sauts successifs de l'espèce de lacune en lacune [Quéré 1967]. La force motrice de la diffusion lacunaire est la différence de potentiel chimique de l'espèce X entre les deux chambres du réacteur. Si l'espèce chimique X est un hydrogène, alors la diffusion est protonique.

Les réacteurs membranaires sont principalement envisagés pour la production d'oxygène ou d'hydrogène. La différence principale entre ceux pour l'oxygène et ceux pour l'hydrogène est la nature de l'espèce diffusante. Cette différence de nature conduit à des choix différents de matériaux. Pour l'hydrogène, des membranes métalliques par exemple en alliage de palladium ou en polymère sont des solutions envisagées. Pour l'oxygène, les membranes céramiques de type oxydes conducteurs mixtes sont les plus prometteuses.

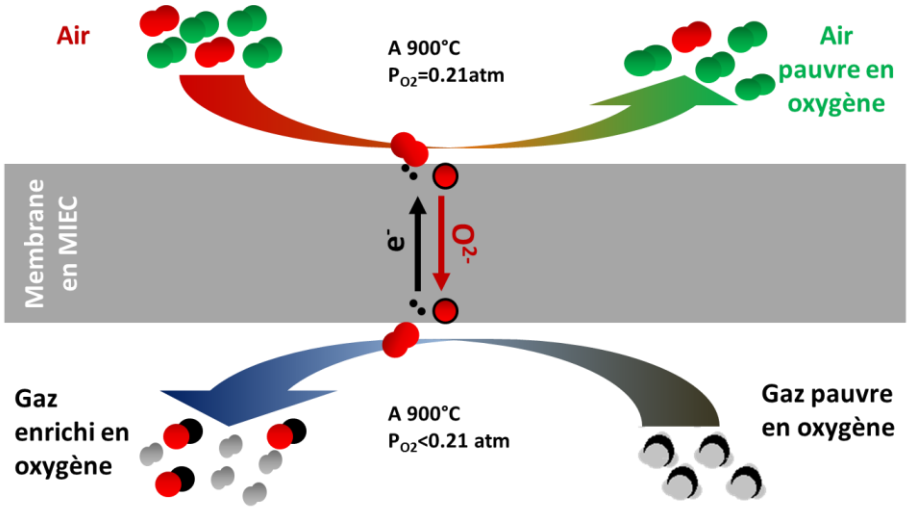


Figure 1-4 : Schéma d'un réacteur membranaire pour la séparation de l'oxygène de l'air à haute température (900°C)

Les conducteurs mixtes ioniques et électroniques (MIEC) ont la particularité d'être de très bons conducteurs électriques et conducteurs ioniques ceux qui leur permettent d'être électriquement neutres (au sens de l'électroneutralité locale). Par conséquent, la diffusion de l'oxygène à travers la membrane induit une diffusion des électrons en sens opposé, tel que représenté en figure 1-4. Cette technologie ne nécessite aucun système d'alimentation électrique extérieure. La seule force motrice est le gradient de potentiel chimique d'oxygène entre les deux chambres. En pratique, une différence de pression partielle d'oxygène entre les deux atmosphères est imposée, comme illustrée en figure 1-4. Généralement, l'atmosphère riche en oxygène est de l'air alors que celle pauvre en oxygène peut-être de l'azote, de l'argon ou un vide primaire pour des atmosphères non réactives, du méthane ou des fumées de combustion pour des atmosphères réactives. La plage de température de fonctionnement d'un réacteur est comprise entre 700°C et 1 000°C, afin d'activer la diffusion. Ces hautes températures correspondent aux températures des procédés de combustion ce qui devrait permettre la production d'oxygène in situ pour ces procédés.

1. d. Verrous scientifiques et technologiques

Depuis plus d'une trentaine d'années, la recherche et le développement autour de cette technologie se sont intensifiés. Cependant, de nombreux verrous technologiques et scientifiques, illustrés en figure 1-5, retardent le développement de réacteur membranaire industriel. La majorité des difficultés, telles que le problème du scellement céramique/métal, d'écoulements des gaz dans le réacteur…, est indépendante de l'espèce qui diffuse à travers le réacteur. Cependant, certaines difficultés sont inhérentes à l'application réacteur membranaire pour l'oxygène et pour le procédé gazier visé. Par exemple, le procédé d'oxycombustion est

considéré moins sévère pour la stabilité chimique des conducteurs mixtes que celui du reformage du méthane. Ces travaux de thèse portent sur l'application oxygène, la discussion suivante développe donc les verrous technologiques et scientifiques des réacteurs membranaires pour l'extraction de l'oxygène de l'air à haute température.

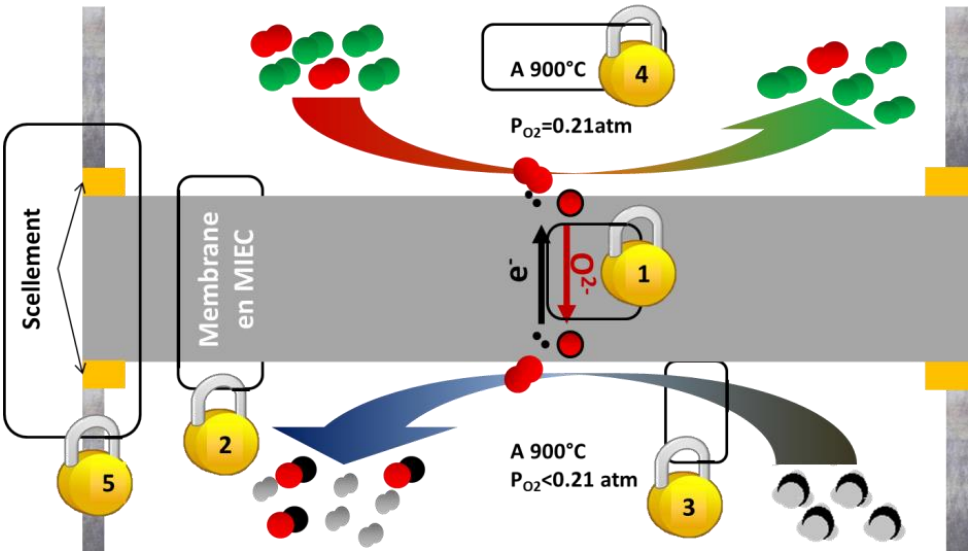


Figure 1-5 : Principaux verrous techniques et scientifiques

Pour la viabilité de la technologie, représentée par le verrou n°1 de la figure 1-5, le flux d'oxygène doit permettre une production d'au moins 5 à 10 $mL.cm^{-2}.min^{-1}$ pour les procédés d'oxycombustion [Reichmann 2014]. Aujourd'hui, le flux maximal est de l'ordre de 5 $mL.cm^{-2}.min^{-1}$ [Vivet 2011]. Ce flux est obtenu avec une membrane optimisée, c'est-à-dire qu'un dépôt poreux sur chaque surface est effectué. Actuellement, aucun matériau n'a permis d'obtenir les performances de flux visées. Ainsi, les travaux de développement de matériaux se poursuivent.

Le tableau 1-1 liste les principaux verrous avec les leviers possibles liés à la membrane.

Verrous	Leviers
• stabilité chimique sous atmosphère réactive et à haute température • réactivité avec d'autres matériaux • vieillissement du matériau • tenue mécanique • prix	• chimie du matériau • microstructure • architecture de la membrane : dense ou composite à gradient de lacune • utilisation d'un catalyseur en surface • forme géométrique

Tableau 1-1 : Liste non exhaustive des verrous et leviers possibles concernant la membrane

Un point crucial pour le développement industriel des membranes est le transfert technologique (verrou n°2). Beaucoup de difficultés résident dans la production à grande échelle de membrane avec une bonne reproductibilité.

Au niveau des chambres du réacteur, il y a deux facteurs majeurs : l'écoulement des gaz (verrou n°3) et l'homogénéité de la température (verrou n°4). Les gaz doivent venir lécher la surface de la membrane. La pression partielle d'oxygène dans la chambre doit être maîtrisée. Des modèles de mécanique des fluides (CFD) sont développés pour prédire le champ de

pression partielle de l'oxygène dans les atmosphères [Engels 2010, Hong 2012, Gozalvez 2011]. Dans le cas d'un gaz réactif, par exemple le méthane, l'écoulement est perturbé par les différentes réactions qui ont lieu. La maitrise de ces écoulements est primordiale lorsque le gaz réactif peut être explosif. Les réactions chimiques, du fait qu'elles sont soit endothermiques, soit exothermiques perturbent aussi l'homogénéité de la température. Pour le reformage du méthane, il y a à la fois des réactions endothermiques et exothermiques dans une même chambre.

Le verrou technologique n°5 est celui de l'étanchéité entre la membrane céramique et le bâti en acier pour des températures allant de 20°C à 1 000°C. Actuellement, un scellement permet de réaliser la liaison entre la membrane et le bâti en acier. Le matériau du scellement ne doit pas polluer la membrane lors du fonctionnement [Vivet 2011]. De plus, pour réaliser un bon scellement, la nature du matériau est tout aussi primordiale que la conception de la liaison encastrement ou la procédure de réalisation [Valentin 2010].

Le dernier verrou technologique non représenté en figure 1-5 est la fiabilité mécanique de l'ensemble du réacteur. En cas de rupture de la membrane ou de fuites dans le scellement, les risques d'explosion liés aux atmosphères réactives telles que le méthane ou les fumées de combustion sont réels. La tenue mécanique des membranes est donc capitale pour répondre aux normes de sécurité. Par conséquent, il est indispensable de savoir prédire leur réponse vis-à-vis des sollicitations thermo-chimiques rencontrées au cours de leur cycle de fonctionnement.

2. Présentation des conducteurs mixtes ioniques et électroniques

Le conducteur mixte utilisé pour la membrane doit répondre à différents critères, dont une performance élevée en flux d'oxygène, une grande stabilité sous atmosphère réactive et une très bonne tenue mécanique. La famille de conducteurs mixtes la plus prometteuse est celle à structure pérovskite [Geffroy 2008], qui est très stable chimiquement.

2. a. Structure pérovskite

La diffusion de l'oxygène à travers la membrane s'effectue par saut lacunaire. Ainsi, le flux d'oxygène est directement lié à la présence de lacunes. Cependant, un compromis doit être trouvé, car trop de lacunes conduisent à la ruine du matériau.

La structure pérovskite est une structure très stable même en présence de lacunes. La maille cristallographique idéale, présentée en figure 1-6, est composée de deux cations A^{m+} et B^{n+} et d'anions d'oxygène. Le cation A^{m+} occupe le centre de la maille cubique et les cations B^{n+} se situent aux sommets de la maille cubique. Les anions d'oxygène sont sur le milieu des arrêtes du cube. Le cation A^{m+} appartient à la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition. Les cations B^{n+} appartiennent à la famille des métaux de transition ou des terres rares. Le cation A^{m+} est moins encombrant que le cation B^{n+}. La formulation de la structure pérovskite idéale est ABO_3.

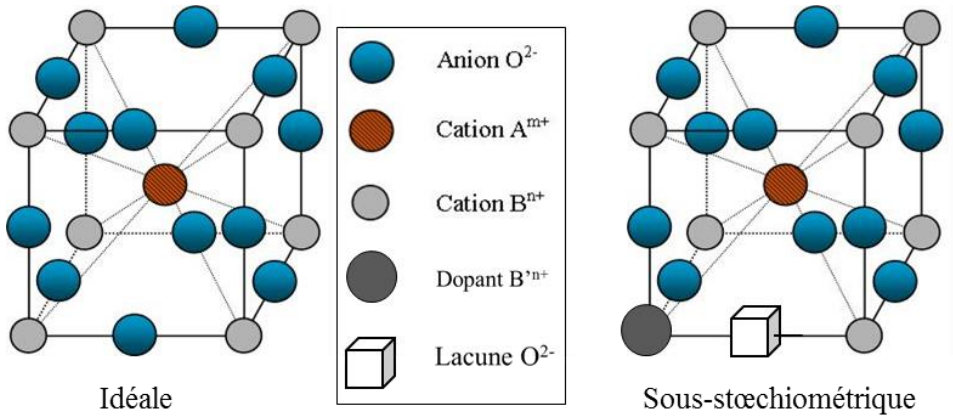


Figure 1-6 : Schéma d'une structure Pérovskite idéale ou avec dopage [Vivet 2011]

Pour obtenir un grand nombre de lacunes d'oxygène, le matériau est dopé, c'est-à-dire que l'on substitue des cations par d'autres cations, comme illustré en figure 1-6. La substitution des cations en sites A permet d'augmenter le nombre de défauts dans la maille cristalline, alors que la substitution en site B permet d'augmenter la stabilité du matériau. Ainsi un matériau à structure pérovskite dopée en sites A et B permet d'avoir un matériau avec beaucoup de lacunes et très stable chimiquement. La formulation d'une structure pérovskite dopée est alors $A_{1-X}A'_XB_{1-Y}B'_YO_{3-\delta}$ avec A', respectivement B', le cation de substitution en site A, respectivement B, avec le taux de dopage X, respectivement Y. δ représente l'écart à la stœchiométrie, δ étant proportionnel à la concentration en lacunes d'oxygène. Ces matériaux sont qualifiés de sous-stœchiométriques.

Dans ces travaux, les matériaux principalement étudiés sont des ferrites de lanthane, dopées en site A par du strontium et, en site B, par du gallium. Les notations pour désigner les matériaux sont soit $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$, soit LSFG8273 en écriture contractée.

2. b. Interaction des conducteurs mixtes avec l'atmosphère

Les conducteurs mixtes à structure pérovskite dopée ont une grande stabilité chimique sous atmosphères très réductrices. L'équilibre thermodynamique avec l'environnement extérieur induit une variation de la concentration en défauts ponctuels ioniques et électroniques. Ces défauts ponctuels sont à l'origine de la propriété de semi-perméabilité.

L'état d'équilibre thermodynamique est défini lorsque la membrane atteint un état stable après un temps suffisamment long, et est caractérisé macroscopiquement par des variables d'état intensives homogènes, telles que la température, la pression partielle d'oxygène ou les contraintes mécaniques.

Pour comprendre comment le matériau s'équilibre avec l'atmosphère qui l'entoure, prenons comme exemple une mesure de variation de masse d'une poudre LSFG8273 sous un cycle Air-Azote-Air à température constante, réalisée par Aurélie Julian lors de sa thèse [Julian 2008]. La figure 1-7 est la courbe de variation de masse de cette mesure. La pression partielle d'oxygène dans l'azote était de l'ordre de 10^{-4} atm durant l'expérience. L'ordre de grandeur des pressions partielles d'oxygène des principales atmosphères est indiqué en Annexe A.

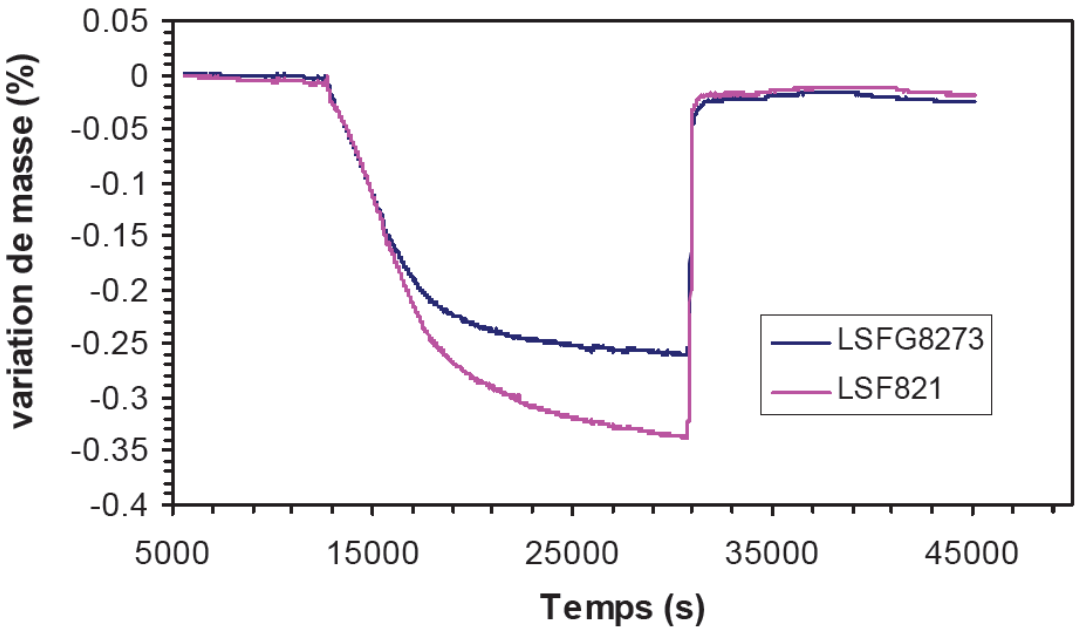


Figure 1-7 : Variation de masse LSFG8273 et LSF821 sous un cycle Air-Azote-Air à 950°C [Julian 2008]

Tout d'abord, la poudre est supposée en équilibre thermodynamique avec l'air, car le frittage de la poudre et la montée en température ont été effectués sous air. Cet état d'équilibre est défini comme l'état de référence pour le calcul de la variation de masse, en figure 1-7. Après deux heures de stabilisation, le flux d'air est remplacé par un flux d'azote. La variation de masse est négative, c'est-à-dire qu'il y a une perte de masse. Le matériau expire de l'oxygène pour s'équilibrer avec l'azote qui a une pression partielle plus faible que l'air. Après 6 h, le flux d'azote est remplacé par un flux d'air. Le matériau retrouve sa masse initiale. Pour s'équilibrer avec un environnement riche en oxygène, le matériau inspire de l'oxygène. Une forte différence de cinétique est observée entre les deux étapes. Les conducteurs mixtes ont donc la capacité de capter et de larguer l'oxygène.

Un écart à l'équilibre thermodynamique induit une variation de la quantité d'oxygène dans la maille et donc de lacunes au sein du conducteur mixte. Pour les ferrites de lanthane, l'équilibre thermodynamique est décrit par les équilibres de défauts proposés par Mizusaki *et al.* [Mizusaki 1985]. À l'aide des notations de Kröger-Vink [Kröger 1958] présentées en Annexe B, les équilibres de défauts pour un LSFG8273 s'écrivent en deux réactions. La réaction 1-1 a lieu dans des milieux riches en oxygène et la réaction 1-2 dans les atmosphères pauvres en oxygène [Valentin 2010].

$$2Fe_{Fe}^{\cdot} + O_O^{\times} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_{2(g)} + V_O^{\cdot\cdot} + 2Fe_{Fe}^{\times}$$ **Réaction 1-1**

$$2Fe_{Fe}^{\times} + O_O^{\times} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_{2(g)} + V_O^{\cdot\cdot} + 2Fe_{Fe}^{\prime}$$ **Réaction 1-2**

La variation de charge électronique induite par la variation de la quantité des anions d'oxygène et des lacunes entraîne un changement de valence des cations de fer au sein du matériau. Suivant la pression partielle d'oxygène, le changement de valence s'effectue entre l'état d'oxydation du fer 3+ vers 4+ ou entre l'état d'oxydation 3+ vers 2+.

Dans l'exemple précédent, un écart à l'équilibre thermodynamique entraîne une prise ou une perte d'oxygène dans le matériau. Le processus de semi-perméation qui conduit à rééquilibrer thermodynamiquement le matériau implique une transformation du dioxygène gazeux en anions d'oxygène solide ou inversement. La figure 1-8 schématise les phénomènes macroscopiques du processus de semi-perméation.

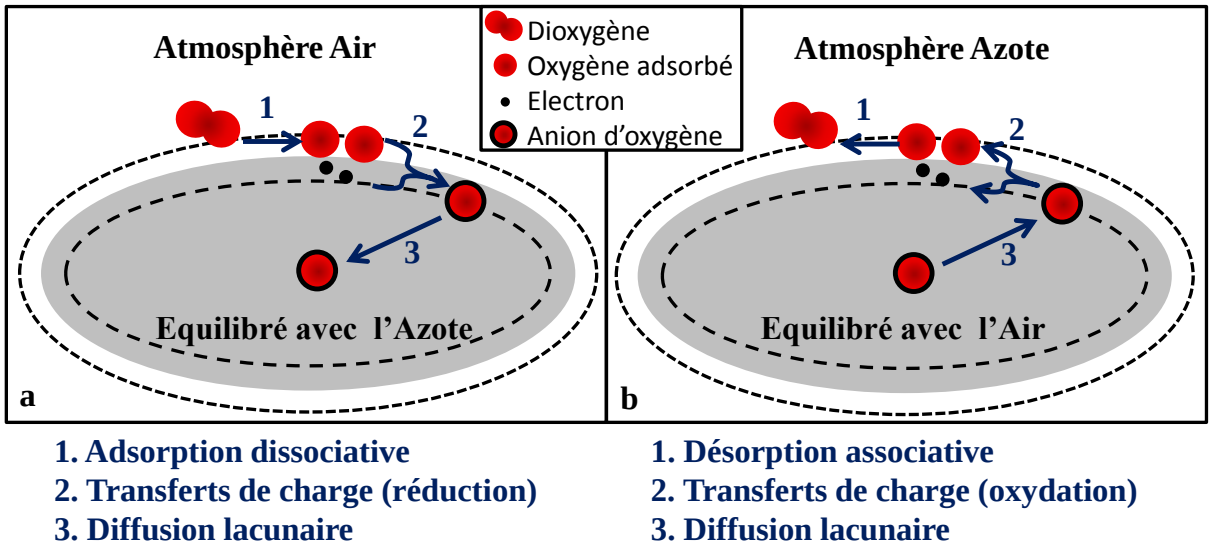


Figure 1-8 : Schéma des mécanismes de semi-perméabilité ayant lieu lorsqu'un conducteur mixte passe d'un état d'équilibre vers un autre

Pour un conducteur mixte équilibré avec une atmosphère pauvre en oxygène (Azote) placé dans une atmosphère riche en oxygène (Air), le dioxygène gazeux est adsorbé puis dissocié pour former deux atomes d'oxygène adsorbés présents en surface du matériau, correspondant à l'étape 1 de la figure 1-8 (a). Ensuite, les atomes d'oxygène adsorbés sont ionisés et incorporés dans le volume (étape 2). Enfin (étape 3), les anions d'oxygène diffusent de la surface vers le cœur du matériau.

Inversement, quand le matériau est équilibré avec une atmosphère riche en oxygène (Air) puis placé dans une atmosphère pauvre en oxygène (azote), deux oxygènes adsorbés en surface vont s'associer et désorber en dioxygène, correspondant à l'étape 1 de la figure 1-8 (b). La désorption des oxygènes induit un déséquilibre entre la surface et le volume. Pour se rééquilibrer, un anion d'oxygène va être oxydé et incorporé à la surface (étape 2). L'oxydation de l'anion d'oxygène entraîne dans le volume un gradient de concentration locale qui va engendrer une diffusion lacunaire du volume vers la surface (étape 3).

Cette description ne présente que les grandes étapes macroscopiques. Des descriptions plus fines des mécanismes ont été développées aux échelles microscopique et atomistique [Sunarso 2008], en prenant en compte les différents états d'oxydation de l'oxygène : O, O^-, O^{2-}. Elles permettent d'identifier les différentes barrières énergétiques du processus de semi-perméation.

Dans un réacteur membranaire, la membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, donc le conducteur mixte est en permanence hors équilibre thermodynamique, comme schématisé en figure 1-9. Pour la surface en contact avec

l'atmosphère riche en oxygène, le matériau cherche à s'équilibrer avec cette atmosphère. Il va donc adsorber et incorporer du dioxygène. Alors qu'en surface opposée, le matériau cherche à s'équilibrer avec l'atmosphère pauvre en oxygène. Il va donc désincorporer et désorber de l'oxygène. Entre les deux surfaces, il y a diffusion des anions d'oxygène dans le sens des fortes vers les faibles pressions partielles d'oxygène.

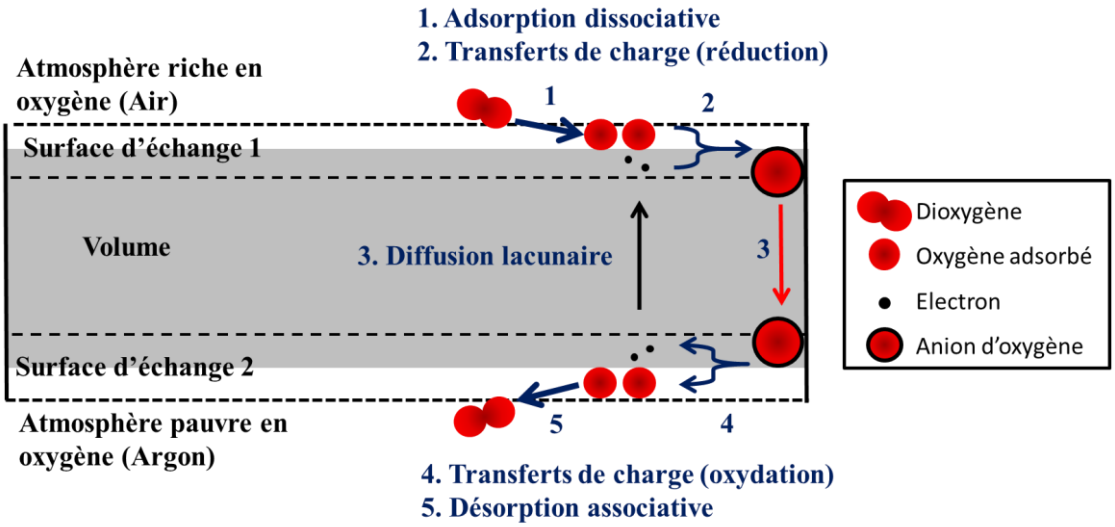


Figure 1-9 : Schéma des mécanismes de semi-perméation à travers la membrane sous gradient de pression partielle d'oxygène

Pour décrire ces différents mécanismes, un découpage de la membrane en trois parties est réalisé, comme illustré en figure 1-9. La première partie correspondant au volume où a lieu la diffusion volumique. Les deux autres parties correspondent aux surfaces où ont lieu les échanges.

2. c. La déformation d'origine chimique

La variation de la quantité de lacunes et les changements de valence des cations en site B, ceux du fer pour les ferrites de lanthane [Valentin 2010], induisent une variation des forces d'attraction et de répulsion au sein de la maille. Macroscopiquement, ces variations induisent une déformation, nommée « déformation chimique », car elle est due à une interaction du matériau avec l'atmosphère environnante. Cette déformation chimique est fonction de l'activité de l'oxygène au sein du matériau et de la température. Elle est du même ordre de grandeur que la déformation thermique [Valentin 2010].

Pour quantifier la déformation, un essai de dilatométrie sous air et sous azote a été effectué par Aurélie Julian [Julian 2008] sur le matériau LSFG8273. La déformation en fonction de la température est tracée en figure 1-10.

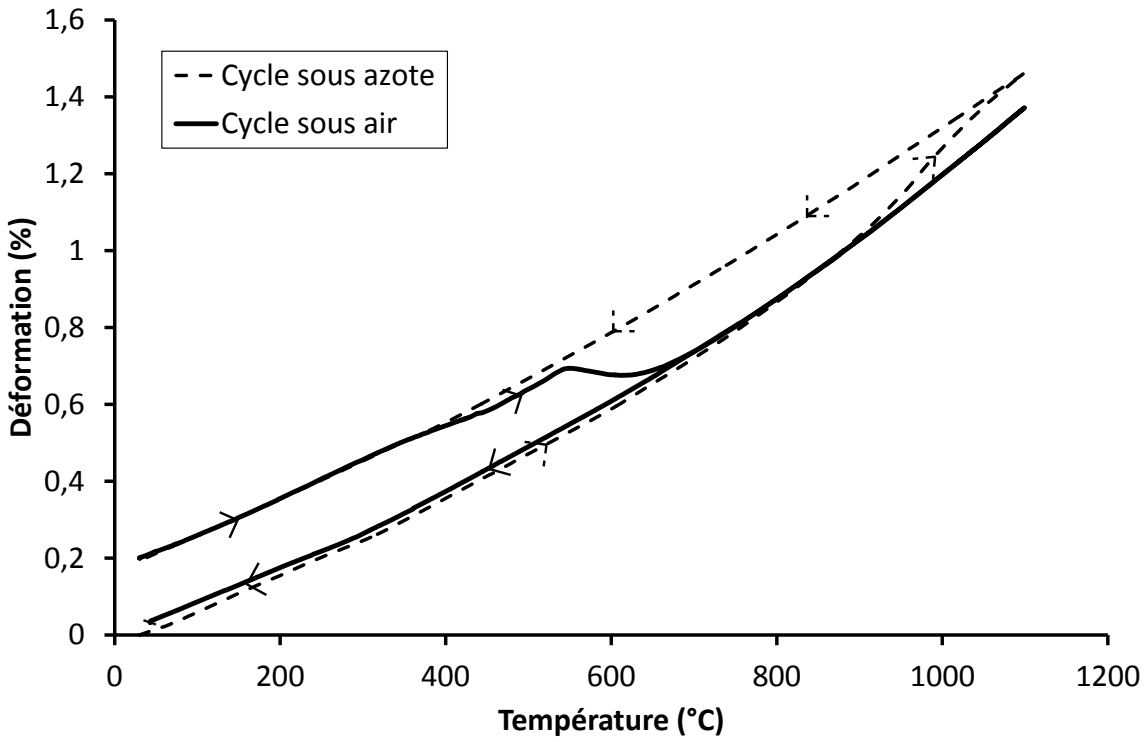


Figure 1-10: Essai de dilatométrie : 1er cycle sous azote, 2ème cycle sous air [Valentin 2009]

L'échantillon a été fritté sous air, il est donc supposé initialement en équilibre thermodynamique avec une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm. Un premier cycle de montée en température jusqu'à 1100°C et de descente est effectué sous azote. La déformation mesurée lors de la descente en température ne correspond pas à celle mesurée lors de la montée en température. À la fin du cycle, une déformation résiduelle de 0,2 % est observée. Un second cycle est réalisé sous air. La déformation mesurée au refroidissement est là aussi différente de celle mesurée lors du chauffage. En fin de cycle, le matériau retrouve l'état initial du premier cycle. La déformation résiduelle observée est donc réversible.

Lors des montées en température, la déformation devient non-linéaire à partir de 500°C. Cette non-linéarité est différente selon l'atmosphère. À 1100°C, l'écart entre les deux cycles est plus faible que celui observé à température ambiante. Au refroidissement, les non-linéarités de déformation sont moins importantes.

Ces observations s'expliquent à 500°C par l'activation de la déformation d'origine chimique. Les non-linéarités lors des montées en température correspondent à la déformation chimique lorsque le matériau s'équilibre avec la nouvelle atmosphère. Lors de la descente en température, le matériau est équilibré avec l'atmosphère donc les variations de déformation chimique sont faibles.

Ainsi, en dessous de 500°C, la déformation correspond seulement à la déformation thermique alors qu'au-dessus de 500°C, la déformation correspond à la somme des déformations thermique et chimique.

À 330°C, un très faible changement de pente est observé, qui est interprété comme un changement de structure cristalline de monoclinique à rhomboédrique [Julian 2008]. Pour

vérifier ce changement structural, des mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées. Cependant, sur les diffractogrammes obtenus, aucun dédoublement de pic n'a été constaté [Valentin 2010].

Pour observer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la déformation chimique, des essais de dilatométrie isotherme ont été effectués sous différentes atmosphères pour la composition LSFG8273 [Julian 2008]. Des mesures de variation de paramètres de maille par diffraction des rayons X (DRX) ont également été effectuées pour différentes atmosphères à température constante. À partir de la variation du paramètre de maille, il est possible de calculer la variation volumique de la maille élémentaire, puis d'en déduire la déformation linéaire isotrope équivalente [Valentin 2010].

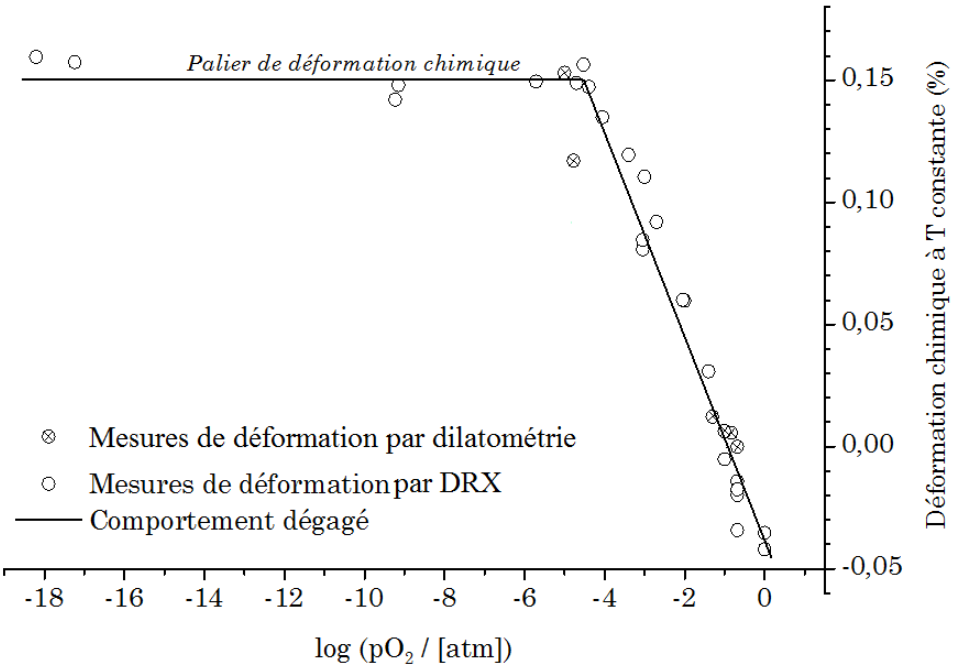


Figure 1-11: Déformation chimique à 900°C en fonction de la pression partielle de l'oxygène [Valentin 2010]

Les déformations chimiques mesurées par dilatométrie ou par diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée à 900°C sont représentées en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène, en figure 1-11. L'évolution est linéaire en échelle semi-logarithmique lorsque la pression partielle est comprise dans l'intervalle 10^{-5} à 1 atm. Puis, un palier de stabilisation de la déformation est observé pour les pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-5} atm.

À partir de mesures effectuées à 800°C pour un $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ et par interpolation des points de mesure, Hendriksen *et al.* [Hendriksen 2000] prédisent un palier de stabilisation de la déformation pour le même ordre de grandeur de pression partielle d'oxygène que les mesures effectuées à 900°C par Valentin *et al.*. La figure 1-12 représente l'estimation de la déformation par Hendriksen *et al.*.

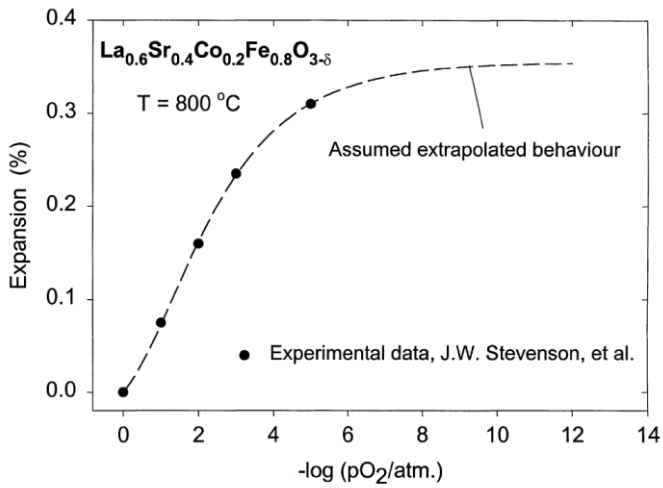


Figure 1-12: Estimation de la déformation à 800°C en fonction de la pression partielle de l'oxygène à partir de cinq mesures obtenues par dilatométrie isotherme [Hendriksen 2000]

Dans un réacteur membranaire en production au sein de la membrane, il existe un gradient d'activité de l'oxygène, donc aussi un gradient de déformation chimique, comme illustré en figure 1-13. Le côté en contact avec l'atmosphère pauvre en oxygène voudra se dilater plus que celui en contact avec l'atmosphère riche en oxygène. Ainsi le gradient de déformation chimique va induire un gradient de contrainte au sein du matériau.

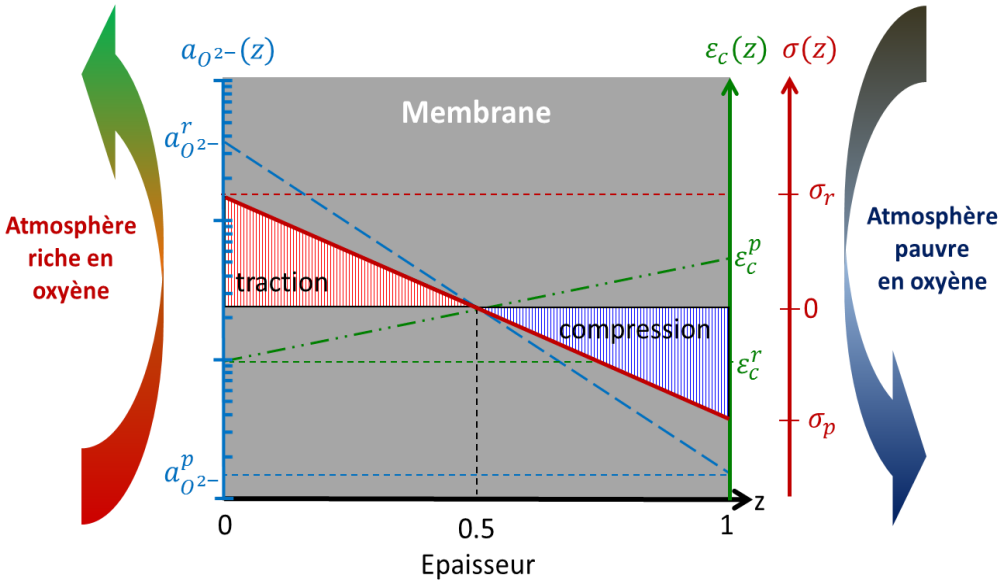


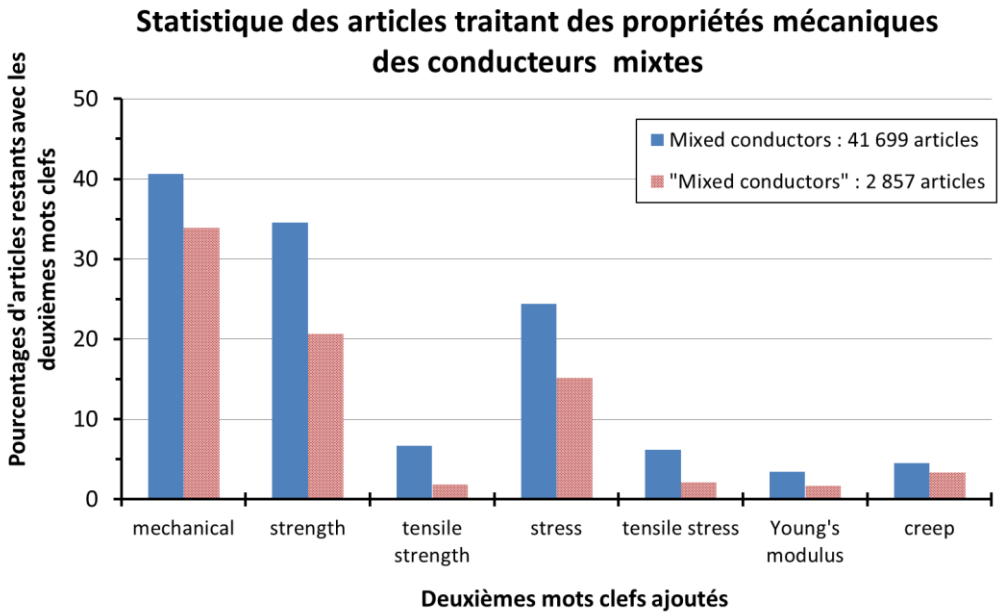
Figure 1-13: Profils des différents gradients : activité de l'oxygène $a_{O^{2-}}$, déformation chimique ε_c et contrainte σ à travers la membrane en régime permanent selon [Valentin 2010].

2. d. Propriétés mécaniques

Les conducteurs mixtes sont des céramiques denses. Leur comportement mécanique est donc classiquement considéré comme élastique fragile. Cependant, de plus en plus de travaux mettent en évidence le fluage de ces matériaux aux températures de fonctionnement des réacteurs membranaires [Lein 2006b, Yi 2009, Huang 2012, Nakajo 2012]. De plus, au vu de l'influence de l'activité de l'oxygène sur la déformation chimique, on peut se poser la question de son influence sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Il devient dès lors

essentiel de caractériser le comportement à haute température (entre 700°C et 1000°C) et sous différentes atmosphères, afin de prédire la tenue mécanique des membranes. La durée de vie visée pour une membrane dans un réacteur en fonctionnement est de plusieurs années. Par conséquent, le comportement en fluage doit être caractérisé et pris en compte lors de la conception de la membrane, car la moindre fissuration peut entraîner un défaut d'étanchéité et donc de non-sélectivité de l'espèce chimique.

Actuellement, il y a très peu de données sur les propriétés mécaniques des conducteurs mixtes. La figure 1-14 montre les résultats d'une étude statistique des articles traitant des propriétés mécaniques des conducteurs mixtes présents dans la base de données ScienceDirect. Le plus ancien article date d'octobre 1824 pour les mots clefs : « mixed conductors », mais il porte sur un sujet de médecine. 40 % des articles sur les conducteurs mixtes contiennent les mots mécaniques, cependant en utilisant des mots clefs tels que contrainte ou résistance, le nombre d'articles est divisé par deux. Si on cherche des données spécifiques sur le module d'Young ou le fluage, le choix se réduit drastiquement à 3 % des articles, ce qui représente 1500 articles avec les mots clefs : « Mixed conductors » et seulement 100 articles pour les mots clefs « "Mixed conductors" ». Après lecture, il y a environ une dizaine d'articles pertinents par rapport au matériau visé.



Source : ScienceDirect, consulté le 26/06/2014, article le plus ancien : 10/1824, article le plus récent : 08/2014

Figure 1-14: Statistiques sur les articles traitant des propriétés mécaniques des conducteurs mixtes

Ces statistiques s'expliquent par différents facteurs. Le premier facteur est que ces matériaux sont relativement récents et majoritairement étudiés par la communauté du génie des matériaux et des électrochimistes depuis seulement une trentaine d'années. Le deuxième facteur est qu'ils sont onéreux à fabriquer, donc la réalisation d'une série d'une vingtaine d'échantillons pour pouvoir effectuer une étude statistique des propriétés mécaniques est généralement limitée à une seule composition. Enfin, la mise en forme s'avère difficile pour certaines géométries telles que des barreaux pour des essais de flexion [Paupelin 2013]. Un autre facteur essentiel est qu'il est délicat de mettre en place un moyen d'essai sous

atmosphère contrôlée à haute température. De fait, la majorité des campagnes expérimentales présentes dans la littérature a été réalisée à température ambiante sous air.

2.d.i. Propriétés élastiques et contrainte à rupture

Le tableau 1-2 récapitule l'ensemble des propriétés élastiques et des contraintes à rupture mesurées sous air pour la famille des ferrites de lanthane, à la connaissance de l'auteur.

Avant 2010, l'évaluation des propriétés élastiques est réalisée généralement par des essais de flexion 4-points ou des mesures par ultra-sons. Actuellement de nouveaux moyens d'essai de type C-ring [Nagendra 2003, Valentin 2010, Nagendra 2011] ou flexion 4-points sur ½ tube [Kwok 2014] sont mis en place. Ces changements s'expliquent par le passage de membranes planaires pour réacteur de laboratoire à des membranes tubulaires pour des réacteurs préindustriel. La caractérisation par ultra-sons permet d'obtenir la borne supérieure du module d'Young et du coefficient de Poisson, car ce moyen d'essai mesure un module d'Young dynamique qui est supérieur au module d'Young statique [De Bilbao 2010]. Cependant, cette méthode a l'avantage de permettre un suivi de l'évolution du module d'Young en fonction de la température.

Matériau	Température [°C]	Module d'Young [GPa]	Coefficient de Poisson	Contrainte à rupture [MPa]	Méthodes/auteurs
$LaFeO_3$	Ambiante	213±14		202±10	Flexion 4-points [Fossdal 2005]
	800	206±24		235±38	
$La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$	Ambiante	88±12		138±9	C-ring [Valentin 2010]
	Ambiante	110			Ultra-sons [Julian 2008]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$	Ambiante			159±6	Flexion 4-points [Etchegoyen 2006]
$La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$	Ambiante			167	C-ring [Nagendra 2003]
$La_{0,7}Ca_{0,3}Fe_{0,85}Co_{0,15}O_{3-\delta}$	Ambiante	180		108	Flexion 4-points [Trunec 2006]
$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	Ambiante	116±10		121±7	Flexion 4-points [Lein 2006a]
	800	160±10		181±13	
$La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	Ambiante	161±2	0,32±0,04	165	Ball and ring : σ_r Ultra-sons :E [Chou 2000]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	Ambiante	152±3	0,32±0,01	155	
$La_{0,4}Sr_{0,6}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	Ambiante	167±9	0,32±0,02	50	
$La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	Ambiante	188±6	0,26±0,03	40	

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des propriétés élastiques et contraintes à rupture des ferrites de lanthane sous air

Le coefficient de Poisson a été évalué seulement par Chou *et al*. par ultra-sons. En général, la valeur est supposée égale à 0,3 valeur moyenne pour les céramiques [Pećanac 2014]. Cependant, les mesures de Chou *et al.* [Chou 2000] montrent que le coefficient de Poisson n'est pas constant et dépend de la composition du matériau.

Au cours du fonctionnement du réacteur, le matériau va être soumis majoritairement à un gradient de déformation chimique, comme représenté en figure 1-13. L'indice de performance le plus adapté à cette situation est :

$$I_p = \beta \frac{E}{\sigma_R} \quad \textbf{(1-1)}$$

Avec I_p l'indice de performance à partir des propriétés mécaniques, β le coefficient de dilatation chimique [Valentin 2010], E le module d'Young et $\sigma_R$la contrainte à rupture. Ainsi, les propriétés les plus adaptées à cette situation sont une contrainte à rupture la plus élevée possible, un module d'Young et une déformation chimique les plus faibles possible. Pour visualiser les données de la littérature, les contraintes à rupture en fonction du module d'Young ont été tracées en figure 1-15. Le meilleur rapport module d'Young sur la contrainte à rupture est celui du matériau LSFG8273.

D'après la figure 1-15, à température ambiante, pour les ferrites de lanthane dopées au strontium et cobalt, plus le dopage en strontium est faible, plus le matériau a une contrainte à rupture élevée. Le module d'Young semble évoluer avec le dopage en strontium. La tendance générale semble être une évolution de concert du module d'Young et de la contrainte à rupture.

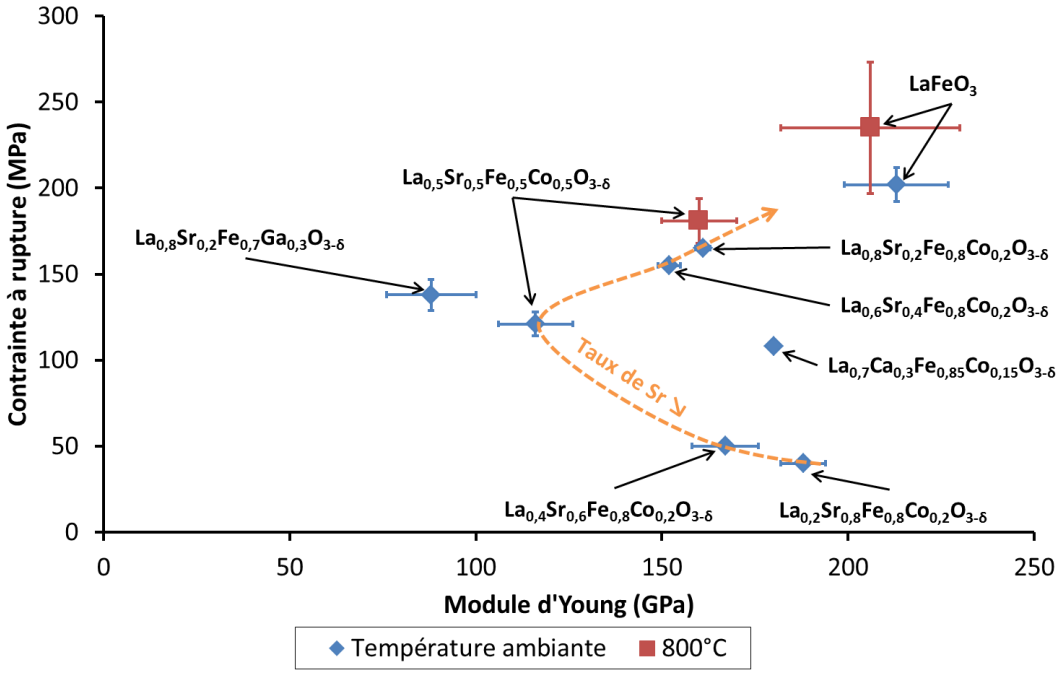


Figure 1-15: Contrainte à rupture en fonction du module pour les matériaux caractérisés dans la littérature, d'après les données récapitulées dans le tableau 1-2

Pour la composition $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$, le module d'Young et la contrainte à rupture augmentent avec la température. Pour la ferrite de lanthane non dopée, la contrainte à rupture augmente très légèrement avec la température tandis que son module d'Young diminue très faiblement. De plus, pour d'autres compositions comme $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$ [Baskaran 1999] ou $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ dopée à 3 %mol de zircone [Kwok 2014], le module d'Young et la contrainte à rupture diminuent avec la température. Aucune tendance

d'évolution de la contrainte à rupture ou du module d'Young avec la température ne peut donc être déterminée de manière fiable.

Ces comparaisons sont à relativiser, car les moyens de caractérisation utilisés ne sont pas identiques pour chaque composition. De plus, le procédé de fabrication des échantillons influence les propriétés mécaniques. La seule conclusion possible est que le dopage effectué pour les ferrites de lanthane influence les propriétés élastiques et la contrainte à rupture.

Une mesure du module d'Young du LSFG8273 a été effectuée par ultra-sons sous air et sous azote lors d'un cycle de température [Julian 2008], présentée en figure 1-16. Sous air lors de la montée en température, le module d'Young décroit de 33 % de la température ambiante à 260°C. Il se stabilise de 260°C à 450°C, puis augmente de 13 % de 450°C à 800°C et finalement diminue très légèrement de 3% de 800°C à 1100°C. Lors de la descente en température, le module d'Young diminue de 10% de 1100°C à 450°C, puis augmente très fortement jusqu'à la température ambiante. Il atteint une valeur supérieure à la valeur initiale de 10 GPa. Sous azote, le comportement est similaire à celui mesuré sous air. Cependant, le module d'Young en fin cycle de température correspond à celui en début de cycle. Pour la montée et la descente, le changement d'évolution du module d'Young s'effectue à 260°C. Ce changement peut être imputé au changement de structure monoclinique vers rhomboédrique supposé par Aurélie Julian [Julian 2008].

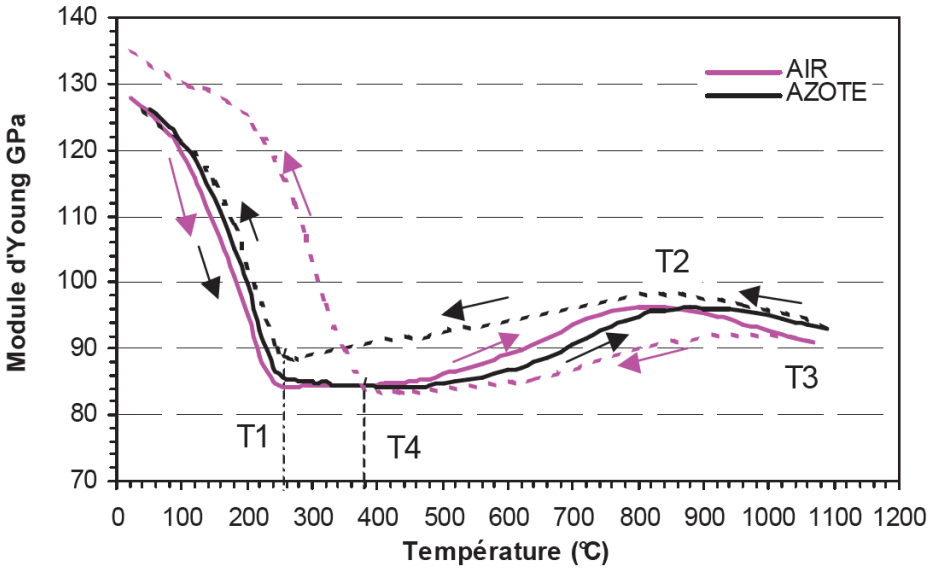


Figure 1-16 : Evolution du module d'Young en fonction de la température mesurée par ultra-sons pour un LSFG8273 [Julian 2008]

Nagendra *et al.* [Nagendra 2011] ont étudié l'influence de la nature de l'atmosphère, de la température et de la pression totale sur la contrainte à rupture pour une ferrite de lanthane dopée en strontium et chrome ($La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$). Pour caractériser la rupture, un test C-Ring a été effectué. Les échantillons ont été prélevés dans des membranes tubulaires frittées sous air avec une descente de température sous azote. Les atmosphères choisies pour l'étude sont un flux d'air, d'azote et un mélange de 90% de CO_2 et 10% de CO. La chambre environnementale a soit une pression totale de 1 atm, soit de 1,7 atm. Avant essais, un flux d'azote ultra pur circule afin d'éliminer les impuretés. Une montée en température à 10°C/min

s'effectue sous l'atmosphère du test. Sauf pour les essais sous CO_2/CO, le changement d'atmosphère est effectué à 100°C de moins que la température de l'essai. Un palier de 15 min avant le début de l'essai est appliqué, afin de s'assurer de l'homogénéité de la température. La contrainte à rupture normée en fonction de la température pour les différentes atmosphères est tracée en figure 1-17. La contrainte normée diminue lorsque la température augmente. Par contre, aucune tendance de l'influence de l'atmosphère sur la contrainte normée ne peut être émise.

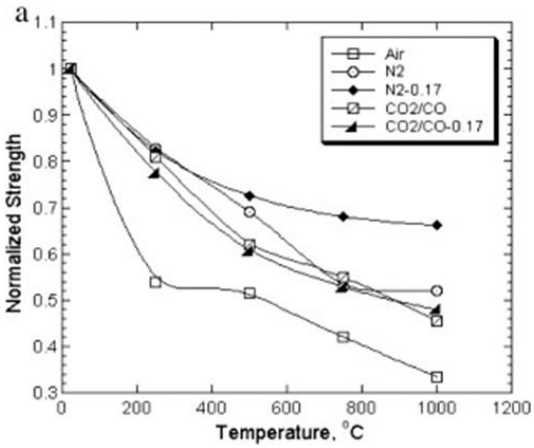


Figure 1-17 : Evolution de la contrainte à rupture normée d'une membrane tubulaire de composition $La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la température pour différentes atmosphères [Nagendra 2011].

D'après les données bibliographiques, les propriétés élastiques et la contrainte à rupture sont différentes suivant la nature et le taux de dopage pour la famille des ferrites de lanthane. Ces propriétés sont fortement influencées par la température. La nature de l'atmosphère influence également la contrainte à rupture, mais semble avoir un faible effet sur le module d'Young. Ces premières conclusions sont à relativiser en raison du faible nombre d'études ayant eu lieu.

2.d.ii. Fluage

Dans un réacteur membranaire, le matériau sera à haute température pendant de nombreuses heures. Ainsi, le fluage doit être caractérisé et pris en compte dans la conception du réacteur. Toutefois, ces phénomènes sont très peu étudiés (environ 1% des articles du domaine). À la connaissance de l'auteur, seulement quatre laboratoires (Forschungszentrum Julich Allemagne [Rutkowski 2011, Rutkowski 2011b, Huang 2012, Lipińska-Chwałek 2013, Araki 2013, Pećanac 2014], Université de Trondheim Norvège [Lein 2006b, Yi 2009], Université d'Houston USA [Majkic 2002, Majkic 2003] et Université de Californie USA [Wolfenstine 1996]) ont développé un dispositif expérimental d'évaluation du fluage sous compression pour étudier les conducteurs mixtes. Trois bancs d'essai [Huang 2012, Lein 2006b, Majkic 2002] permettent de réaliser des tests sous différentes pressions partielles d'oxygène.

Le fluage observé correspond à un glissement au niveau des joints de grains [Lein 2006b, Majkic 2002]. La vitesse de déformation quasi-statique est interpolée par la relation (1-2) proposée à l'origine par Bretheau *et al.* [Bretheau 1979] pour les oxydes :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\left(\frac{1}{d}\right)^{p}\left(P_{O_2}\right)^{m}\sigma^{n}\, exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \textbf{(1-2)}$$

Avec *A* une constante, *d* la taille des grains, *p* l'exposant inverse de la taille de grains, *m* l'exposant de la pression partielle d'oxygène, *n* l'exposant de contrainte, *σ* la contrainte appliquée, *Ea* l'énergie d'activation, *R* la constante des gaz parfaits et *T* la température absolue. Les paramètres *m*, *n*, *p* et *Ea* sont des paramètres matériaux.

Dans cette interpolation, la loi utilisée est basée sur la loi de Norton, dans laquelle la contrainte utilisée est la contrainte équivalente de Von Mises pour prendre en compte l'ensemble des directions de sollicitation. Les essais de fluage sont souvent effectués sous une sollicitation unidirectionnelle de compression et donc, par abus, dans la littérature, la contrainte de Von Mises est couramment remplacée par la contrainte macroscopique appliquée.

Pour les ferrites de lanthane, deux compositions ont été caractérisées sous différentes atmosphères à température constante. Le tableau 1-3 récapitule les valeurs des propriétés matériaux.

Matériau	P_{O2} (atm)	Ea (kJ.mol^{-1})	n	p	m	Auteurs
$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	0,21-10^{-4}	398±28	1,71±0,18	1,28±0,14	-0,31±0,05	[Trunec 2006]
$La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$	0,21	566±16	1,4±0,1	2,3±0,1		[Majkic 2002]
	10^{-1} à 10^{-7}	502±15,5			0 ,04±0,005	[Majkic 2003]
	10^{-8} à 10^{-13}	928±69			-0,51±0,04	

Tableau 1-3 : Tableau récapitulatif des propriétés matériaux de la loi de fluage évaluées par régression multilinéaire pour différentes atmosphères à température constante

D'après le tableau 1-3, l'exposant de la pression partielle d'oxygène est négatif pour $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$. Par conséquent, plus la pression partielle d'oxygène diminue, plus la vitesse de déformation quasi-statique augmente. Ainsi, la variation de concentration des défauts influence la vitesse de déformation. Les autres paramètres matériaux sont indépendants de la pression partielle d'oxygène.

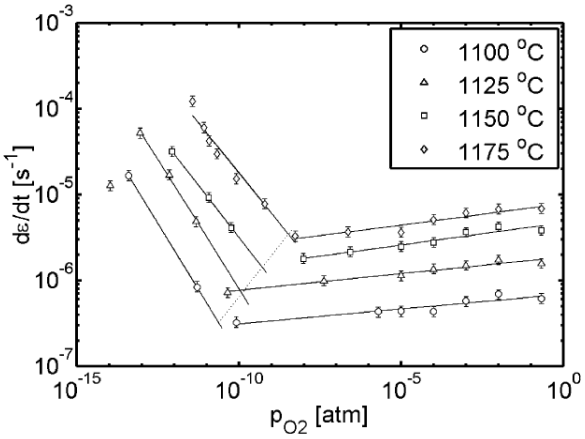


Figure 1-18 : Evolution de la vitesse de déformation quasistatique en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température [Majkic 2003].

Majkic *et al.* [Majkic 2003] observent une forte influence de la pression partielle d'oxygène sur le comportement en fluage. Il distingue deux comportements très différents, comme illustrés sur la figure 1-18.

Cette différence de comportement est interprétée comme une différence de glissement. Pour les pressions partielles d'oxygène faibles, le glissement s'effectuerait par diffusion lacunaire dans le volume et non aux joints de grain [Majkic 2003]. Pour les pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-7} atm, les mélanges gazeux utilisés contiennent du dihydrogène et du dioxyde de carbone alors que pour les pressions partielles supérieures, il est utilisé un mélange de dioxygène et d'argon. Au vu de la plage des pressions partielles d'oxygène lors du changement de comportement, on peut se demander quelle est l'influence de la réactivité du mélange gazeux sur la vitesse de déformation.

2. e. Bilan

Les conducteurs mixtes à structure pérovskite dopée admettent de nombreux défauts ponctuels dans leur structure cristalline, ce qui leur permet une grande stabilité chimique sous atmosphère réductrice. Grâce à la présence d'un grand nombre de lacunes d'oxygène, ces matériaux admettent un flux élevé de semi-perméabilité à l'oxygène.

La semi-perméation se décompose en deux mécanismes : les échanges en surface et la diffusion lacunaire en volume. Ces mécanismes de transport induisent une déformation chimique due à la variation de la concentration en lacunes et aux changements de valence des cations en site B. Cette déformation chimique est du même ordre de grandeur que la déformation d'origine thermique et dépend de l'activité de l'oxygène et de la température.

Les propriétés mécaniques des conducteurs mixtes seraient fortement dépendantes de la température et de la pression partielle d'oxygène. Une forte influence de l'atmosphère est observée sur la contrainte à rupture et le fluage. Par contre le module d'Young serait peu influencé par l'atmosphère. Ces conjectures issues des données de la littérature sont à valider par de nouvelles campagnes d'essais sur nos matériaux.

En conclusion, le comportement des conducteurs mixtes met en jeu un couplage fort entre des phénomènes thermiques, électrochimiques et mécaniques.

3. Modélisation du comportement des conducteurs mixtes

Afin de prédire la tenue mécanique des membranes, depuis 2004, le laboratoire PRISME développe un modèle multiphysique pour prévoir le champ des contraintes au sein de la membrane. Ce modèle phénoménologique est orienté ingénierie dans le but d'être intégré dans une modélisation globale d'un réacteur catalytique membranaire de taille industrielle.

3. a. Cadre théorique général

Le modèle multiphysique s'inscrit dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. Ce cadre est un instrument de détermination théorique de l'évolution d'un

système [Fer 1971]. Il permet d'expliciter clairement le couple flux-force thermodynamique des phénomènes physiques présents dans le système.

La première étape consiste à définir le système d'étude. Elle est primordiale et généralement basée sur une analyse des données disponibles. Dans ces travaux de thèse, l'objectif de la modélisation est de prédire la tenue mécanique de la membrane dans un réacteur membranaire en fonctionnement. Le système d'étude est donc la membrane, ce qui correspond à un milieu continu homogène ouvert.

La deuxième étape est l'identification des phénomènes physiques à prendre en compte et leurs interactions associées. Au vu de la description du comportement des conducteurs mixtes, réalisée précédemment, les phénomènes physiques à prendre en compte sont la thermique, le transport de l'oxygène dû à la semi-perméation et la mécanique. Les interactions entre les physiques sont non négligeables. La thermique interagit avec le transport par l'intermédiaire des températures d'activation. Elle interagit aussi avec la mécanique par l'intermédiaire des déformations d'origine thermique, de l'évolution des propriétés mécaniques et de l'énergie d'activation des déformations plastiques dues au fluage. Le transport de l'oxygène interagit avec la mécanique par l'intermédiaire des déformations d'origine chimique et de l'évolution des propriétés mécaniques. Par contre, le transport de l'oxygène n'étant ni endothermique, ni exothermique, son interaction est faible avec la thermique. Aucune interaction de la mécanique sur les autres physiques n'a été prise en compte actuellement. Le schéma de couplage proposé en figure 1-19 permet de synthétiser les phénomènes et les interactions actuellement prises en compte dans le modèle. Le couplage entre les physiques est considéré comme un couplage faible, car les interactions s'effectuent dans un seul sens.

La troisième étape correspond à l'identification des variables d'état utilisées pour modéliser l'évolution de chaque physique. Ces variables doivent être indépendantes entre elles. Les variables d'état qui ont été choisies pour les parties thermique et mécanique, correspondent aux variables classiques pour ces physiques. Ainsi la température est choisie pour la thermique et le tenseur des petites déformations pour la mécanique. Pour le transport de l'oxygène, le choix de la variable d'état est plus délicat, en raison de la discontinuité aux surfaces de la membrane et de l'écriture analytique de la déformation chimique. Dans une première approche, le choix de la concentration volumique du dioxygène a été fait.

La dernière étape est la définition des conditions aux bords sur le système pour chaque physique. Pour la thermique, les conditions aux bords choisies correspondent aux températures en surface de la membrane. La détermination de ces températures est complexe de par la réactivité des gaz [Alfonsi 2006]. Actuellement, les températures utilisées correspondent à celles mesurées en surface de la membrane du réacteur préindustriel développé par la société Air Liquide. Pour la partie mécanique, le chargement correspond à la pression totale qui est de 30 bar et la liaison entre le bâti et la membrane réalisée par le scellement. Pour le transport de l'oxygène, les conditions aux bords correspondent à la pression partielle de l'oxygène des atmosphères au voisinage de la membrane. La description des conditions aux bords est synthétisée en figure 1-19.

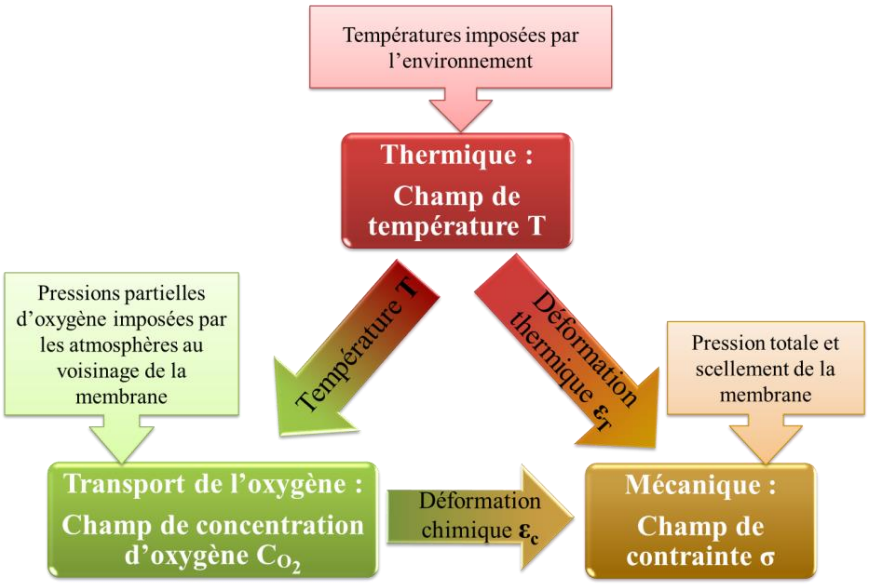


Figure 1-19 : Schéma du modèle multi-physique du comportement de la membrane

Pour simuler chaque physique, une loi de conservation d'une grandeur extensive est résolue. Tout d'abord, pour définir proprement le cadre théorique, la loi de conservation d'une grandeur extensive est rappelée.

Pour toute grandeur extensive et conservative A, la variation par unité de temps de la quantité de A contenue dans un volume Ω du domaine continu D est la somme du flux entrant moins le flux sortant de cette grandeur dans D par sa frontière et de la quantité de A produite dans le volume par unité de temps [Fer 1971].

Soit,

$$\frac{dA(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\int_{\Omega} a\, d\Omega = \int_{\partial\Omega} \underline{J_a}.\underline{n}\, dS + \int_{\Omega} r_a\, d\Omega \qquad \textbf{(1-3)}$$

Avec a la densité volumique associée à A, $\underline{J_a}$ le flux entrant de A à travers la frontière du système et r_a le terme source volumique de A dans le système.

Le terme de gauche de l'équation (1-3) se décompose de la manière suivante :

$$\frac{dA(t)}{dt} = \int_{\Omega} \frac{\partial a}{\partial t} + \underline{V_{R_0}^M}.\underline{grad}\Big|_M a\, d\Omega + \int_{\Omega} a\, div(\underline{V_{R_0}^M})(d\Omega) \qquad \textbf{(1-4)}$$

Avec $\underline{V_{R_0}^M}$ le champ des vitesses de la grandeur A dans le référentielle R au point M et $\underline{grad}\Big|_M$ le vecteur gradient au point M.

L'expression générale de la conservation d'une grandeur extensive A est donc :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial a}{\partial t}\, d\Omega + \int_{\Omega} \underline{V_{R_0}^M}.\overline{grad}\Big|_M a\, d\Omega + \int_{\Omega} a\, div(\underline{V_{R_0}^M})(d\Omega) = \int_{\partial\Omega} \underline{J_a}.\underline{n}\, dS + \int_{\Omega} r_a\, d\Omega \qquad \textbf{(1-5)}$$

En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski, la forme locale de la loi de conservation correspond à :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \underline{V_{R_0}^M}.\underline{grad}\Big|_M a + a\, div\left(\underline{V_{R_0}^M}\right) = -div(\underline{J_a}) + r_a \qquad \textbf{(1-6)}$$

Le premier terme de l'équation (1-6) correspond à l'évolution temporelle de la densité de la grandeur A. Le deuxième terme correspond au terme de transport convectif. Le troisième terme correspond à une évolution de la densité locale par fluctuation du volume local à quantité constante de A. Le quatrième terme représente le terme d'échange avec les proches voisins. Le dernier terme représente le terme de création de la grandeur A, appelé terme source.

L'équation locale de conservation (1-6) s'écrit également sous la forme condensée suivante :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + div\left(a\, \underline{V_{R_0}^M}\right) = -div(\underline{J_a}) + r_a \qquad \textbf{(1-7)}$$

3. b. Thermique

Pour la thermique, la variable d'état choisie est la température. L'équation de la chaleur sur un domaine D s'exprime sous la forme locale :

$$\rho \frac{de_i}{dt} = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - div(\underline{q}) + r_T \qquad \textbf{(1-8)}$$

Avec e_i l'énergie interne spécifique (J.kg^{-1}), ϱ la masse volumique (kg.m^{-3}), $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur d'ordre 2 des contraintes (Pa), $\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}$ la dérivée du tenseur d'ordre 2 des déformations sous l'hypothèse des petites perturbations, $\underline{q}$ le vecteur densité de flux de chaleur (J.m^{-2}.s^{-1}) et r_T un terme source de chaleur (J.m^{-3}.s^{-1}).

Dans le domaine fermé de la membrane, le terme source r_T est nul de par l'absence de phénomènes exothermiques ou endothermiques. De plus, le couplage thermomécanique est considéré faible donc le terme $\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}$ est négligeable.

Sous l'hypothèse d'isotropie des propriétés de conduction de la chaleur, d'après la loi de Fourier, le vecteur densité de flux de chaleur s'exprime sous la forme :

$$\underline{q} = -\lambda \underline{grad}\, T \qquad \textbf{(1-9)}$$

Avec λ la conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1})

En introduisant la notion de chaleur spécifique C_p, l'équation de la chaleur devient :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = div(\lambda \underline{grad}\, T) \qquad \textbf{(1-10)}$$

Les conditions aux bords en thermiques sont soit un flux de chaleur (type Neumann), soit une température (type Dirichlet), ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} \underline{q}.\underline{n} = q^d & sur\ \partial D_q \\ T^d & sur\ \partial D_T \\ avec\ \partial D_q \cap \partial D_T = \emptyset \end{cases} \quad \textbf{(1-11)}$$

Avec q^d l'intensité du vecteur densité de flux de chaleur imposée sur ∂D_q et T^d la température imposée sur ∂D_T.

Dans ces travaux, les conditions aux bords sont des conditions de Dirichlet correspondant aux températures mesurées par les thermocouples proches de la surface. Dans la majorité des cas, le champ de température est considéré homogène et les variations de température sont suffisamment lentes pour que la membrane soit toujours en équilibre thermique. Ainsi, les températures mesurées sont étendues à l'ensemble du volume.

3. c. Mécanique

3.c.i. Conservation de la quantité de mouvement

Pour la partie mécanique, le vecteur des déplacements est la variable d'état choisie. L'équation d'équilibre mécanique est une forme de la loi de conservation de la quantité de mouvement [Lemaitre 2009]. L'équilibre mécanique local en tout point M du domaine D est régi par :

$$\rho\underline{\gamma} = \underline{div}(\underline{\underline{\sigma}}) + \underline{f} \quad \textbf{(1-12)}$$

Avec $\underline{\gamma}$ le vecteur accélération [m.s^{-2}], ρ la masse volumique [kg.m^{-3}], $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur d'ordre 2 des contraintes [Pa] et $\underline{f}$ la densité volumique des forces extérieures exercées à distance [N.m^{-3}].

Le problème de mécanique est considéré en statique, car les vitesses de déformation sont suffisamment lentes pour être négligées. Les actions mécaniques exercées à distance se limitent à la force de gravitation, qui est ici négligeable. Le problème de l'équilibre mécanique local se ramène à :

$$\underline{div}(\underline{\underline{\sigma}}) = \underline{0} \quad \textbf{(1-13)}$$

Les conditions aux bords correspondent soit à des efforts imposés, soit à des déplacements imposés.

$$\begin{cases} \underline{\underline{\sigma}}.\underline{n} = \underline{T}(M,\underline{n}) & sur\ \partial D_\sigma \\ \underline{u}.\underline{n} = u^d & sur\ \partial D_u \\ avec\ \partial D_\sigma \cap \partial D_u = \emptyset \end{cases} \quad \textbf{(1-14)}$$

Avec $\underline{T}(M,\underline{n})$ le vecteur contrainte imposé sur ∂D_σ et $\underline{u}$ le vecteur déplacement imposé sur ∂D_u et $\underline{n}$ le vecteur normal à la surface considérée.

3.c.ii. Loi de comportement mécanique de la membrane

La loi de comportement de la membrane est choisie élastique linéaire et isotrope. Cela revient à négliger les phénomènes de fluage dans un premier temps. Le tenseur des contraintes de Cauchy est exprimé à l'aide de la loi de Hooke généralisée :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{E}{2(1+\nu)}\underline{\underline{\varepsilon_e}} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} tr\left(\underline{\underline{\varepsilon_e}}\right)\underline{\underline{I}} \qquad \textbf{(1-15)}$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon_e}}$ le tenseur d'ordre 2 des déformations élastiques, E le module d'Young [GPa], ν le coefficient de Poisson, *tr[ ]* l'opérateur trace et $\underline{\underline{I}}$ le tenseur identité d'ordre 2.

Les déformations mesurées lors des essais de dilatométrie sont inférieures à 2%, donc l'hypothèse des petites déformations peut être appliquée. Sous cette hypothèse, les déformations peuvent être linéarisées et partitionnées. Le tenseur d'ordre 2 des déformations totales s'écrit comme la somme des tenseurs d'ordre 2 de déformations élastiques, chimiques et thermiques.

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon_e}} + \underline{\underline{\varepsilon_T}} + \underline{\underline{\varepsilon_C}} \qquad \textbf{(1-16)}$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon}}$ le tenseur d'ordre 2 des déformations totales, $\underline{\underline{\varepsilon_T}}$ le tenseur d'ordre 2 des déformations thermiques et $\underline{\underline{\varepsilon_C}}$ le tenseur d'ordre 2 des déformations d'origines chimiques.

La déformation thermique est supposée isotrope, donc le tenseur des déformations thermiques est défini par :

$$\underline{\underline{\varepsilon_T}} = \alpha_T\,(T - T_0)\underline{\underline{I}} \qquad \textbf{(1-17)}$$

Avec T la température considérée, T_0 la température de référence, α_T le coefficient de dilatation thermique isotrope.

La déformation d'origine chimique est supposée isotrope, le tenseur de déformation est définit par :

$$\underline{\underline{\varepsilon_C}} = \varepsilon_c\underline{\underline{I}} \qquad \textbf{(1-18)}$$

Avec ε_c la déformation chimique.

Contrairement à la déformation thermique, la déformation chimique n'a pas de forme clairement prédéfinie dans la littérature.

3.c.iii. Déformation chimique

La déformation chimique peut être représentée à différentes échelles : soit microscopiques en s'appuyant sur l'étude des lacunes ou le changement de valence des cations, soit macroscopiques, à l'aide de la température et de la pression partielle. Pour les

conducteurs mixtes et ioniques, les modèles développés se regroupent en quatre approches différentes.

La première approche consiste à définir un coefficient de dilatation thermique apparent non constant, fonction de la température [Kharton 2003] :

$$\alpha_{ap} = \alpha_T + \alpha_c \frac{\langle T - T^{\times} \rangle}{T - T_0} \quad \textbf{(1-19)}$$

Avec α_{ap} le coefficient de dilatation thermique apparent, α_T le coefficient de dilatation thermique pure, α_c le coefficient de dilatation chimique pure. $T^{\times}$ correspond à la température d'activation de la déformation chimique et T_0 à la température de référence. La figure 1-20 illustre cette approche qui est simple d'un point de vue pratique.

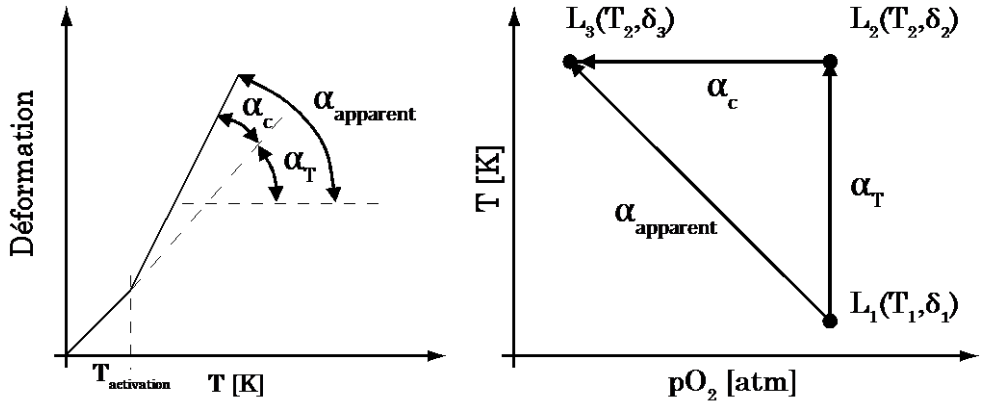


Figure 1-20 : Illustration de la définition du coefficient de dilatation apparent à partir de la déformation globale [Kharton 2003]

L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle ne permet pas de reproduire la déformation résiduelle à température ambiante après un cycle thermique. De plus, cette approche ne permet pas non plus de reproduire la variation des déformations lors de changements d'atmosphères en isotherme.

La deuxième approche utilise la variation de concentration en lacunes comme variable d'état. L'évolution de la concentration en lacunes en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère est décrite à l'aide de l'équilibre des défauts (réaction 1-1 et réaction 1-2). Expérimentalement, il est observé que la déformation chimique évolue linéairement avec la concentration de défaut [Kharton 2003, Lein 2006a]. La loi proposée dans la littérature est :

$$\varepsilon_C = B(\delta - \delta_0) \quad \textbf{(1-20)}$$

Avec ε_C la déformation chimique, δ la concentration en lacunes dans les conditions considérées, δ_0 la concentration en lacunes dans les conditions de référence et B le coefficient de déformation chimique.

Cette approche a le principal avantage d'introduire un critère simple ($B = \varepsilon_C/\Delta\delta$) pour comparer les différents matériaux.

Cependant, les équilibres de défauts proposés par Mizusaki *et al.* [Mizusaki 1985] ne sont respectés qu'à haute température. Pour des températures inférieures à 700°C, ces équilibres prévoient des stœchiométries qui seront atteintes après un temps infini [Valentin 2009]. Par conséquent, le modèle où la déformation chimique évolue linéairement avec la concentration de défaut n'est pas valable en dessous de 700°C. Or la déformation chimique est observable à partir de 500°C sur les essais de dilatométrie présentés en figure 1-10.

Pour éviter d'écrire les équilibres de défauts, une diffusion de Fick des lacunes est proposée [Zolochevsky 2012]. L'enjeu est alors de définir proprement les conditions aux bords. En plus de la question de la validité d'une diffusion Fickienne des lacunes, la question de la création de lacunes par excitation thermique n'est pas traitée par cette approche. On notera que dans un conducteur mixte, en théorie, la diffusion des défauts ne peut pas être « Fickienne » puisqu'il s'agit d'une diffusion « électrochimique » (i.e. transport couplé ions / électrons).

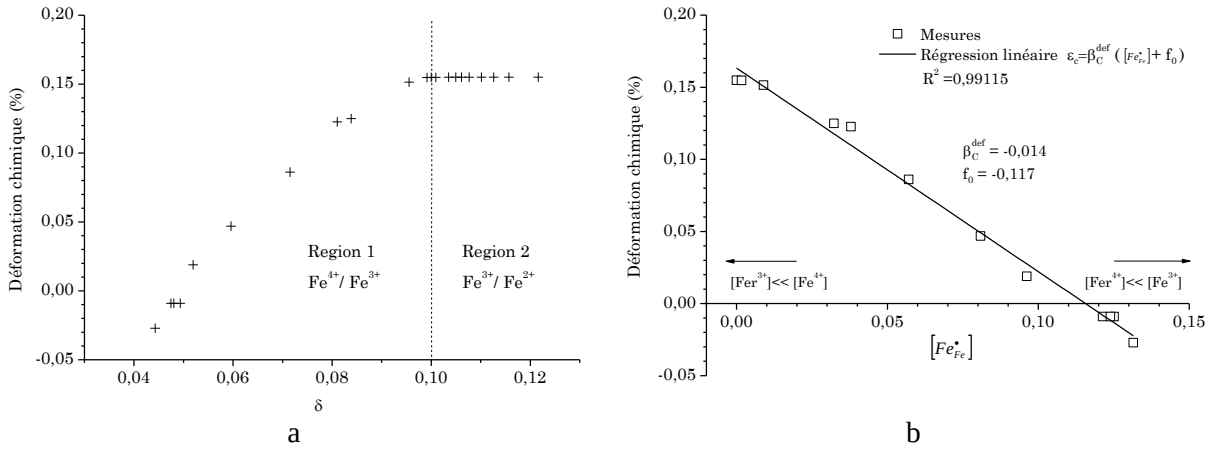
D'autres lois s'inscrivant dans le cadre de la thermodynamique ont été proposées par [Garikipati 2001, Adler 2001, Krishnamurthy 2004, Swaminathan 2007]. Garikipati *et al.* [Garikipati 2001] soulignent combien l'écriture avec comme variable d'état la concentration en lacunes s'avère délicate. Effectivement, l'utilisation de la concentration en lacunes en tant que variables d'état pose de nombreux problèmes, qui sont :

- Les lacunes sont non mesurables, car matériellement cela correspond à du vide.
- Elles sont non conservatives en volume, donc quelle loi physique permet de décrire leur évolution dans le temps ?
- En surface, comment décrire les phénomènes d'échange à partir des lacunes, espèces chimiques intrinsèquement volumiques ?

De fait, en général, un profil de concentration en lacunes en volume est supposé [Hendriksen 2000, Kwok 2014b] ou calculé à partir d'un profil d'activité d'oxygène en faisant l'hypothèse d'équilibre des défauts en chaque point lors du régime stationnaire [Yakabe 2003]. Ce type d'approche, qui repose sur l'hypothèse d'un profil de concentration de lacunes linéaire à travers la membrane (ou d'un champ d'activité), ne permet pas d'anticiper la répartition des lacunes au sein de la membrane en régime transitoire (ou le champ d'activité) puisque, de fait, la répartition est postulée.

Expérimentalement, Valentin *et al.* [Valentin 2010] montrent qu'à partir d'une certaine concentration en lacunes la déformation chimique stagne, comme présenté en figure 1-21(a). La stabilisation s'effectue dans la plage de 10^{-6} à 10^{-8} atm, correspondant à la transition du fer en Fe^{3+}/Fe^{2+}. De fait la relation linéaire (1-20) n'est alors pas respectée.

La figure 1-21(b) montre les mêmes mesures de déformations chimiques, mais en fonction de la concentration en Fe^{4+}, calculée à l'aide des données utilisées pour la concentration en lacunes en exploitant l'équilibre de défauts. Finalement, la déformation chimique est linéaire avec la concentration du cation changeant de valence en fonction de l'atmosphère et à haute température, comme présenté par Fossdal *et al.* [Fossdal 2004].



a b

Figure 1-21 : Déformation chimique du LSFG8273 à 900°C en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène (a) et en fonction de la concentration en Fe^{4+} (b). La plage des pressions partielles des atmosphères utilisées sont comprises entre 1 et 10^{-21} atm [Valentin 2010]

La déformation chimique est corrélée avec la concentration d'oxyde de fer Fe^{4+} par la relation :

$$\varepsilon_C = \varsigma([Fe_{Fe}^{\cdot}] - [Fe_{Fe}^{\cdot}]_0) \quad \textbf{(1-21)}$$

Avec ς le coefficient de déformation chimique issu du modèle Valentin, $[Fe_{Fe}^{\cdot}]$ la concentration de Fe^{4+} calculé par le modèle de défauts et $[Fe_{Fe}^{\cdot}]_0$ une concentration de référence.

Ce modèle est complexe en termes de mise en œuvre, notamment pour identifier les paramètres [Valentin 2010].

Un dernier modèle, macroscopique, prenant l'activité de l'oxygène et la température comme variable d'état a été développé par Blond *et al.* [Blond 2008] et complété par Olivier Valentin lors de sa thèse [Valentin 2010]. Le fait d'utiliser l'activité de l'oxygène comme variable d'état évite de nombreuses difficultés rencontrées précédemment avec les lacunes d'oxygène, car l'oxygène est une espèce chimique conservative. De plus, une observation distincte des effets de la température et de la pression partielle d'oxygène sur la déformation chimique, comme représentée en figure 1-11, peut être effectuée, car ces deux variables sont mesurables et contrôlables expérimentalement.

Dans ce modèle, la déformation chimique est partitionnée en deux termes. Le premier terme traduit l'influence de la pression partielle d'oxygène à température constante, noté $\varepsilon_c^p|_T$. Le second représente l'effet de la température à pression partielle d'oxygène constante, noté $\varepsilon_c^T|_P$.

La déformation chimique devient constante à partir d'un seuil de pression partielle ($<10^{-5}$ atm), comme observée en figure 1-11. Le schéma (figure 1-22) résume les contributions possibles de chaque terme de la déformation chimique.

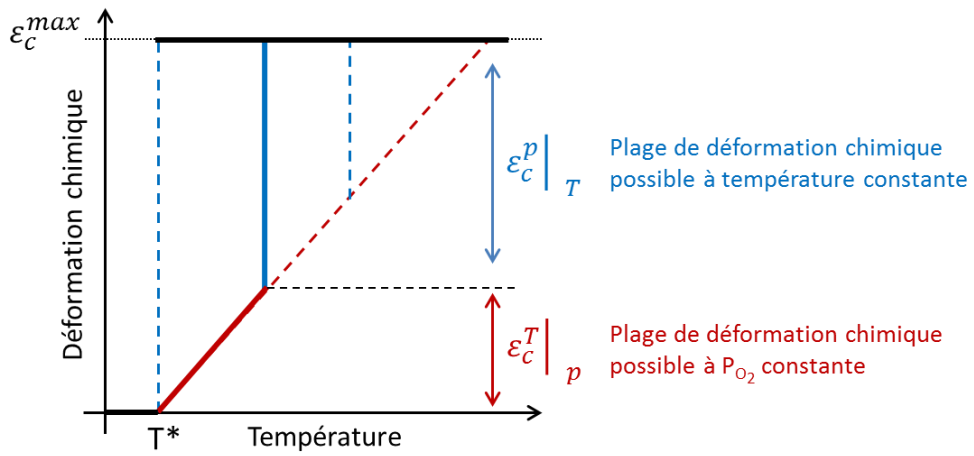


Figure 1-22 : Contributions possibles des différents paramètres sur la déformation chimique [Valentin 2010]

Le modèle macroscopique de déformation chimique proposé est défini par :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_c^p|_T + \varepsilon_c^T|_P \leq \varepsilon_c^{max}$$
$$avec\ \varepsilon_c^p|_T = \beta ln\left(\frac{a_{O_2}}{a_{ref}}\right)\ et\ \varepsilon_c^T|_P = \alpha_{TC}\langle T - T^{\times}\rangle \qquad \textbf{(1-22)}$$

où β est le coefficient de dilatation chimique, α_{TC} est le coefficient de dilatation thermique d'origine chimique, $T^{\times}$ est la température d'activation de l'équilibre de défauts et ε_c^{max} la valeur de stabilisation de la déformation chimique, a_{O_2} l'activité de l'oxygène et a_{ref} l'activité d'oxygène de référence pour un état de contrainte nulle.

La forme proposée distingue clairement la double origine des déformations chimiques. Le premier terme reproduit directement l'effet de la semi-perméation avec une évolution de l'activité. Le second terme concerne la déformation induite par la fluctuation du nombre de défauts résultant de l'effet de la température sur l'équilibre de défauts. Cependant, dans ce modèle macroscopique, les influences de la température et de la pression partielle d'oxygène sur la déformation chimique sont supposées distinctes et cumulatives.

Le terme de déformation chimique dépendant de la température a été choisi linéaire, par analogie avec la déformation thermique. Cependant, une étude plus approfondie de l'effet de la température reste à réaliser. En effet, il a été constaté que la relation linéaire proposée précédemment ne reproduit pas l'ensemble des essais [Valentin 2010].

La validation effective des lois proposées reste difficile dans la mesure où pour ce faire il faudrait disposer de résultats d'essais qui sollicitent le modèle selon des trajets de chargements différents de ceux ayant servi de base à la réflexion et à l'identification [Blond 2013]. Ne disposant pas de tels essais, une comparaison du modèle utilisant la concentration de Fe^{4+} et celui, macroscopique, réalisés au laboratoire PRISME ainsi qu'une confrontation avec des essais n'ayant pas servi à l'identification (mais reproduisant des trajets de chargements similaires) permettent de tester les capacités des lois proposées.

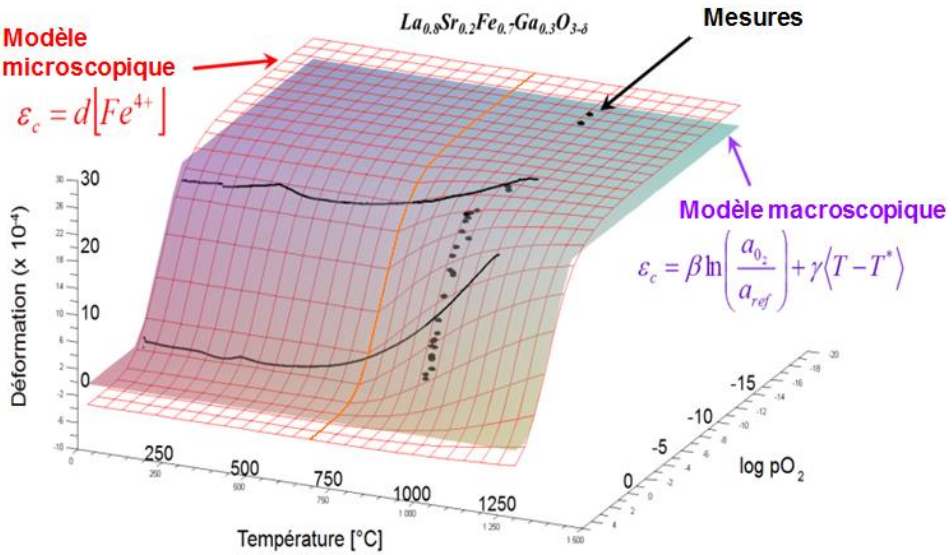


Figure 1-23 : Comparaison des prévisions des déformations par la loi microscopique écrite à partir de la concentration du Fe^{4+} et celle macroscopique développées au laboratoire PRISME [Blond 2013]

Les déformations prédites par le modèle microscopique écrit à partir de la concentration du Fe^{4+} et celles prédites par le modèle macroscopique sont comparées sur la figure 1-23. Le modèle utilisant la concentration de Fe^{4+} est valable pour la plage de température de validité des modèles de défauts. Donc pour les températures inférieures à 700°C, la déformation chimique est considérée figée. Les résultats obtenus par les deux modèles sont globalement similaires. Par contre, quantitativement, les valeurs obtenues présentent un écart maximal de près de 16 % avec les mesures isothermes obtenues par dilatométrie ou diffraction des rayons X et par dilatométrie anisotherme sous une seule atmosphère [Blond 2013].

En conclusion, les tendances prévues par les deux modèles sont semblables et les résultats quantitatifs sont proches. Le modèle utilisant les concentrations de Fe^{4+} permet de bien comprendre et appréhender les effets à l'origine de la déformation. Cependant, la loi macroscopique lui est préférée pour son domaine de validité plus étendu. De plus, il a une plus grande facilité de mise en œuvre. Cette loi macroscopique est implémentée dans la partie mécanique du modèle multiphysique et lie la mécanique au transport de l'oxygène par l'intermédiaire de l'activité de l'oxygène.

3. d. Le transport de l'oxygène

3.d.i. Loi de conservation de l'oxygène

Pour décrire le transport de l'oxygène, la variable d'état utilisée est la concentration volumique de dioxygène, qui est une grandeur intensive de la quantité de matière.

Pour le domaine ouvert de la membrane, la loi de conservation de l'oxygène s'écrit :

$$\frac{d}{dt} C_{O_2} = -div\left(\underline{J_{O_2}}\right) + r_{O_2} \qquad \textbf{(1-23)}$$

Avec C_{O_2} la concentration volumique du dioxygène, $\underline{J_{O_2}}$ la densité volumique de flux du dioxygène à travers la membrane et r_{O_2} le terme source.

Au sein de la membrane, le terme source r_{O_2} sera considéré nul en l'absence de réaction chimique qui entraînerait une création ou consommation d'oxygène. Les échanges d'oxygène avec le milieu extérieur ne s'effectuent qu'au niveau des surfaces de la membrane.

Dans les conducteurs mixtes, la diffusion de l'oxygène entraîne une diffusion des électrons en sens inverse pour la conservation de l'électroneutralité. Dans ce cas, la loi de diffusion ne suit pas une loi de Fick mais celle énoncée par la théorie de Wagner, présentée ci-après.

Les conditions aux bords sont des densités volumiques de flux de dioxygène (type Neumann) ou des concentrations d'oxygène (type Dirichlet), ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} \underline{J_{O_2}} \cdot \underline{n} = J_{O_2}^{surf} & sur\ \partial D_q \\ c_{O_2}^{s} & sur\ \partial D_T \\ avec\ \partial D_q \cap \partial D_T = \emptyset \end{cases} \quad \textbf{(1-24)}$$

Avec $J_{O_2}^{surf}$ l'intensité du vecteur flux de dioxygène imposée sur ∂D_q et $c_{O_2}^{s}$ la concentration imposée sur ∂D_T.

3.d.ii. Théorie de Wagner : Expression de la densité volumique de flux d'oxygène

À partir des années 1930, Wagner étudia la cinétique d'oxydation et la corrosion des métaux ([Wagner 1933], [Wagner 1966]). En se basant sur des observations expérimentales et en s'appuyant sur la thermodynamique des processus irréversibles, Wagner établit une loi de diffusion pour les phénomènes couplant un transport d'ions et d'électrons [Wagner 1975].

Dans le cas des conducteurs mixtes, il est considéré que seuls les anions O^{2-} et les électrons e^- sont mobiles dans le matériau. L'hypothèse de l'électroneutralité locale est faite, c'est-à-dire qu'il y a compensation localement des charges des électrons et des ions O^{2-} au sein du matériau, ce qui s'exprime par :

$$z_O \underline{J_{O^{2-}}} + z_e \underline{J_{e^-}} = \underline{0} \quad \textbf{(1-25)}$$

Avec $\underline{J_{O^{2-}}}$ la densité volumique de flux d'anions d'oxygène, $\underline{J_{e^-}}$ la densité volumique de flux d'électrons, z_O la charge des ions O^{2-} soit -2 et z_e la charge des électrons soit -1.

Dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles proches de l'équilibre, le postulat d'Onsager suppose que le potentiel dual des dissipations est une forme quadratique définie positive des variables duales. En d'autres termes, le potentiel peut être écrit comme une composition linéaire des produits des forces motrices (forces thermodynamiques qui provoquent les flux). De plus, le principe de symétrie de Pierre Curie impose que le tenseur des coefficients de transport soit symétrique [Haase 1968].

En supposant de faibles écarts à l'équilibre dans le volume du matériau et que les grandeurs varient suffisamment lentement dans le temps et l'espace, le postulat d'Onsager permet d'exprimer le flux de chaque espèce par [Wagner 1975]:

$$\begin{bmatrix} \underline{J_{O^{2-}}} \\ \underline{J_{e^-}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{OO} & L_{Oe} \\ L_{Oe} & L_{ee} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{grad}_T(\tilde{\mu}_{O^{2-}}) \\ \underline{grad}_T(\tilde{\mu}_{e^-}) \end{bmatrix} \quad \textbf{(1-26)}$$

Où $\underline{grad}_T$ est l'opérateur gradient à température homogène, les coefficients L_{ll} sont les coefficients phénoménologiques d'Onsager, avec $l=e$ ou O désignant respectivement l'électron ou l'anion oxygène et $\tilde{\mu}_k$ le potentiel électrochimique de l'espèce k, défini par :

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \varphi_\alpha \quad \textbf{(1-27)}$$

Avec μ_k le potentiel chimique de l'espèce k et φ_α le potentiel électrique de la phase α contenant l'espèce k.

Les déplacements des anions d'oxygène O^{2-} peuvent être supposés couplés avec les déplacements des électrons, en raison de l'hypothèse de l'électroneutralité locale. Le couplage des déplacements se traduit par le fait que les électrons libres ne se déplacent pas sans sollicitation dans la membrane, comme décrit par Wagner ([Wagner 1975], p.11, § VI.(1).(b)). Les électrons de conduction ne se déplacent sans sollicitation que si la relation (1-28) est vérifiée :

$$\underline{grad}_T(\tilde{\mu}_e) = 0 \quad \textbf{(1-28)}$$

La relation d'Onsager se simplifie alors et devient :

$$\begin{cases} \underline{J_{O^{2-}}} = L_{OO} \underline{grad}_T(\tilde{\mu}_{O^{2-}}) \\ \underline{J_{e^-}} = L_{Oe} \underline{grad}_T(\tilde{\mu}_{O^{2-}}) \end{cases} \quad \textbf{(1-29)}$$

L'opérateur gradient est linéaire, on a donc la relation suivante :

$$\underline{grad}_T(\tilde{\mu}_k) = \underline{grad}_T(\mu_k) + z_k F \underline{grad}_T(\varphi_\alpha) \quad \textbf{(1-30)}$$

On en déduit que l'expression du flux des anions d'oxygène est :

$$\underline{J_{O^{2-}}} = L_{OO} \left(\underline{grad}_T(\mu_{O^{2-}}) - 2\underline{grad}_T(\mu_e) \right) \quad \textbf{(1-31)}$$

En supposant la réaction chimique virtuelle :

$$O^{2-} - 2e^- = \frac{1}{2} O_2 \quad \textbf{Réaction 1-3}$$

La condition d'équilibre de cette réaction virtuelle est, si l'on suppose que $\Delta C_{O^{2-}} \ll C_{O^{2-}}$ dans la membrane :

$$\frac{1}{2}\underline{grad}_T(\mu_{O_2}) = \underline{grad}_T(\mu_{O^{2-}}) - 2\underline{grad}_T(\mu_e) \quad \textbf{(1-32)}$$

Avec μ_{O_2} le potentiel chimique du dioxygène

De plus, à l'équilibre, les flux de dioxygène et des anions d'oxygènes sont liés par :

$$\underline{J_{O^{2-}}} = 2\underline{J_{O_2}} \quad \textbf{(1-33)}$$

En supposant la réaction 1-3 est à l'équilibre, alors le flux du dioxygène correspond à :

$$\underline{J_{O_2}} = \frac{L_{OO}}{4}\underline{grad}_T(\mu_{O_2}) \quad \textbf{(1-34)}$$

D'après la relation de Nernst-Einstein, les coefficients d'Onsager sont reliés à la conductivité électrique et à la charge de l'espèce [Marucco 2004] :

$$L_{kk} = -\frac{s_k}{z_k^2 F^2} \quad \textbf{(1-35)}$$

Où s_k est la conductivité électrique de l'espèce k, z_k la charge de l'espèce k et F la constante de Faraday.

D'où,

$$\underline{J_{O_2}} = \frac{s_{O^{2-}}}{16F^2}\underline{grad}_T(\mu_{O_2}) \quad \textbf{(1-36)}$$

Par définition, le potentiel chimique du dioxygène est [Haase 1968]:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RTln(P_{O_2}) \quad \textbf{(1-37)}$$

Avec $\mu_{O_2}^0$ le potentiel standard de référence dépendant de la température, P_{O_2} la pression partielle du dioxygène dans l'atmosphère, T la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits.

Donc la densité volumique de flux de dioxygène s'exprime par :

$$\underline{J_{O_2}} = \frac{RTs_{O^{2-}}}{16F^2}\underline{grad}_T\left(ln(P_{O_2})\right) \quad \textbf{(1-38)}$$

En pratique, un coefficient de diffusion volumique D_V est défini tel que :

$$D_V = \frac{RT}{16F^2}s_{O^{2-}} \quad \textbf{(1-39)}$$

Plus couramment pour tenir compte de l'activation thermique de la diffusion en volume, le coefficient de diffusion volumique D_V est exprimé selon une loi d'Arrhenius :

$$D_V = D_V^0 exp\left(-\frac{E_a^V}{RT}\right) \quad \textbf{(1-40)}$$

Avec D_V^0 le coefficient pré-exponentiel du coefficient de diffusion en volume indépendant de la température et E_a^V l'énergie d'activation de la diffusion en volume.

3.d.iii. Conditions aux bords

L'écriture des conditions aux bords est délicate. Le domaine d'étude correspond à la membrane donc les conditions aux bords correspondent aux phénomènes présents en surface. Or en surface, il y a de l'adsorption dissociative, de la désorption associative et de l'incorporation de l'oxygène, comme présenté dans le paragraphe chap.1.2.b. Ces phénomènes induisent une interface de discontinuité.

En régime permanent, la loi de conservation du dioxygène se ramène à :

$$0 = -div\left(\underline{J_{O_2}}\right) = -div\left(D_V \underline{grad}_T\left(ln\left(P_{O_2}\right)\right)\right) \quad \textbf{(1-41)}$$

Pour écrire la loi décrivant le flux de diffusion du dioxygène, en accord avec la théorie de Wagner, la réaction 1-3 est considérée à l'équilibre. Cette hypothèse induit à supposer que les phénomènes présents en surface aient une constante de vitesse très élevé par rapport au coefficient de diffusion.

En supposant que les conditions aux bords sont de type Dirichlet, alors l'activité du dioxygène est supposée égale à la pression partielle du dioxygène des atmosphères. Cette hypothèse est équivalente à supposer que le coefficient de fugacité du dioxygène en surface soit unitaire.

Lorsque la membrane est soumise à un gradient de potentiel chimique unidirectionnel sur son épaisseur *e*, le flux du dioxygène, en régime permanent s'exprime par :

$$J_{O_2} = -\frac{1}{e}\int_0^e D_V \frac{\partial ln(P_{O_2})}{\partial z} dz \quad \textbf{(1-42)}$$

Avec *e* l'épaisseur de la membrane.

En effectuant, le changement de variable :

$$x = ln\left(P_{O_2}(z)\right) \quad \textbf{(1-43)}$$

Le flux volumique de dioxygène devient :

$$J_{O_2} = -\frac{D_V}{e}\int_{ln\left(P_{O_2}^{p,surf}\right)}^{ln\left(P_{O_2}^{r,surf}\right)} d\left(ln\left(P_{O_2}\right)\right) = -\frac{D_V}{e} ln\left(\frac{P_{O_2}^{p,surf}}{P_{O_2}^{r,surf}}\right) \quad \textbf{(1-44)}$$

Avec $P_{O_2}^{r,surf}$, respectivement $P_{O_2}^{p,surf}$, la pression partielle du dioxygène de l'atmosphère riche, respectivement pauvre, en oxygène au voisinage de la surface de la membrane.

Expérimentalement, la relation (1-44) n'est pas vérifiée lorsque la membrane est de très faible épaisseur [Dou 1985, Bouwmeester 1994]. De plus, des mesures de différence de potentiel chimique entre le dioxygène en surface par rapport au gaz montrent que la membrane n'est pas en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère en régime permanent [Dalslet 2007, Geffroy 2011]. Le flux peut donc être limité par la cinétique des échanges en surface. Par conséquent, les pressions partielles d'oxygène des atmosphères ne peuvent pas être prises comme conditions aux bords.

Au niveau de la surface, si les conditions aux bords de type Dirichlet sont conservées alors, il faut connaître l'activité de l'oxygène en surface. Sinon, les conditions aux bords peuvent être exprimées par des conditions de Neumann. Alors le flux de dioxygène aux bords peut être égal soit à la vitesse des réactions chimiques ayant lieu en surface, soit à une expression du flux d'oxygène à travers l'interface de discontinuité. Quoi qu'il en soit les échanges en surface doivent être modélisés pour pouvoir prédire le flux d'oxygène à travers la membrane. Cette problématique constitue un des enjeux majeurs de cette thèse.

3. e. Limites du modèle multiphysique

Dans les paragraphes précédents, le modèle multiphysique [Valentin 2010] décrivant le comportement de la membrane a été présenté. Ce modèle est implémenté via des routines « User-defined MATerial Heat Transfert » (UMATHT) et « User-defined MATerial » (UMAT) dans le logiciel éléments finis Abaqus. Pour tester ses limites, l'essai de dilatométrie sous azote puis sous air présenté au paragraphe chap1. 2. c. a été simulé.

Le champ de température de l'essai a été imposé. Pour le transport de l'oxygène, les conditions aux bords correspondent à la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère, comme fait initialement par [Valentin 2010] et [Wagner 1975]. La déformation chimique est modélisée par la loi macroscopique.

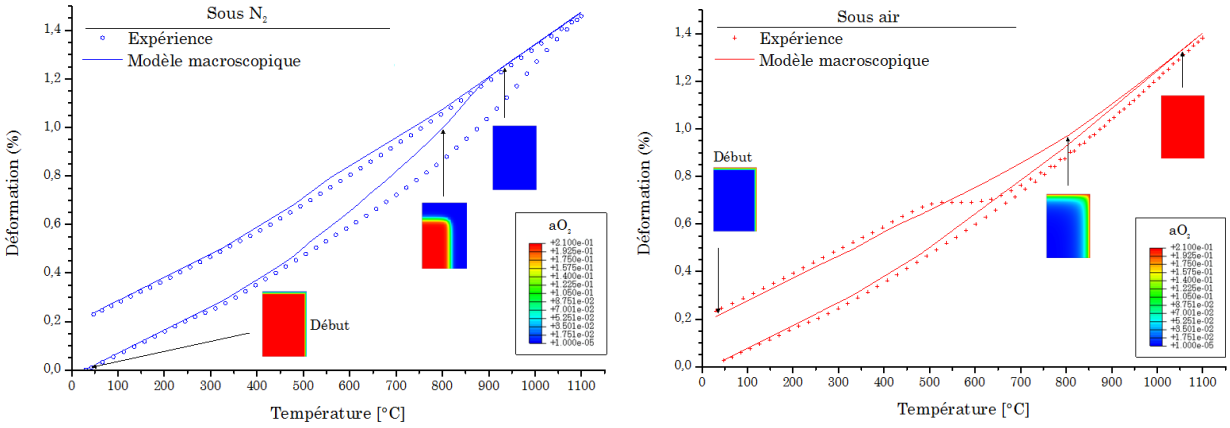


Figure 1-24 : Simulation d'un essai de dilatométrie pour un LSFG8273 fritté sous Air, avec un premier cycle sous azote (a) et un second cycle sous air (b) [Valentin 2010]

Les résultats de la simulation sont présentés en figure 1-24 et comparés avec les mesures. Quantitativement, la déformation chimique est bien reproduite lors de la descente en température, c'est-à-dire quand la membrane est en équilibre avec son atmosphère. Par contre, lors de la montée en température, la cinétique des changements d'atmosphère est très mal prise en compte. Cela est dû au fait que la cinétique des échanges en surface est supposée instantanée. Ces simulations montrent l'importance de définir proprement les échanges ayant lieu en surface en régime transitoire.

La tenue mécanique de la membrane lors d'un cycle de fonctionnement du réacteur membranaire préindustriel développé au centre de recherche et développement Claude Delorme de la société Air Liquide a été étudiée avec ce modèle multiphysique. Ces simulations ont permis de définir des cycles de chargements limitant les risques de rupture. De même que pour la simulation de l'essai de dilatométrie, le champ de température a été imposé égal aux températures mesurées expérimentalement. Les pressions partielles des atmosphères ont été imposées comme condition aux bords pour le transport de l'oxygène. La loi macroscopique a été utilisée pour représenter les déformations chimiques. La loi de comportement utilisée pour calculer les contraintes mécaniques est élastique isotrope.

L'évolution de la contrainte principale en traction en trois points de la membrane au cours du temps est tracée en figure 1-25. Pendant le refroidissement de l'étape de scellement de la membrane, une contrainte importante de traction se crée au niveau de la liaison, car le scellement se solidifie en refroidissant. La montée en température sous azote permet de diminuer la contrainte. Les étapes 3 et 4 ont été introduites afin de limiter les chocs chimiques induits par des changements d'atmosphère trop sévères. Pendant la production du syngas, la contrainte maximale en tête du tube devient très importante et très proche de la contrainte à rupture. Expérimentalement, des ruptures dans cette zone ont été constatées. Au niveau du scellement, la contrainte de traction dépasse la contrainte à rupture moyenne, lorsque les conditions d'arrêt d'urgence sont imposées. Expérimentalement, cette étape est effectivement dommageable.

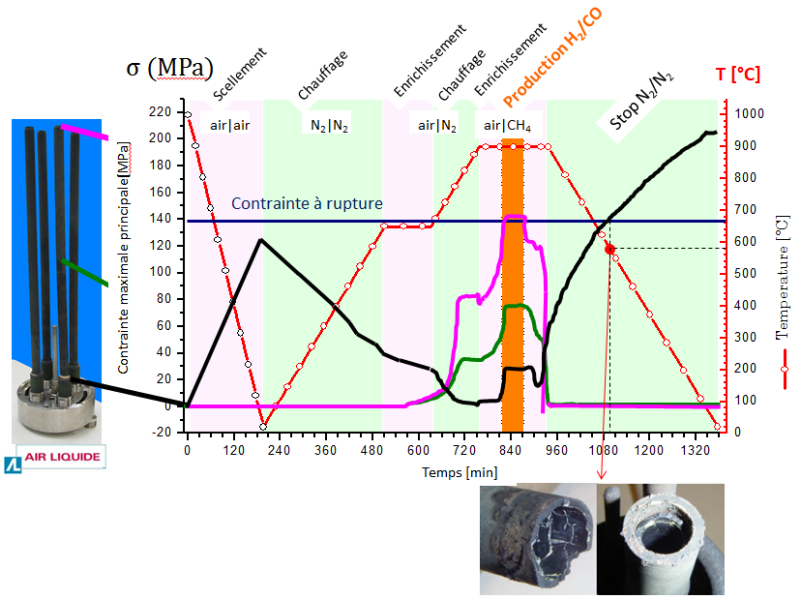


Figure 1-25 : Contrainte principale maximale simulée en trois points de la membrane en fonction du

temps lors d'un cycle de fonctionnement du réacteur préindustriel de la société Air Liquide [Valentin 2010]

Les contraintes prévues par le modèle sont en accord avec les observations expérimentales. Cependant, les régimes transitoires ayant lieu pendant les changements d'atmosphère sont mal reproduits d'après la simulation de l'essai dilatométrie. Par conséquent, l'optimisation des changements d'atmosphère ne peut pas être réalisée. De plus, l'étude de cycles de production de quelques jours à quelques années ne peut pas être effectuée car les phénomènes de fluage ne sont pas pris en compte.

4. Objectifs de la thèse

La technologie membranaire utilisant des conducteurs mixtes pour la production de l'oxygène pur à haute température est une rupture technologique potentielle dans le domaine de l'industrie gazière. Actuellement, elle n'est pas viable industriellement. De nombreux verrous technologiques doivent être levés, plus particulièrement au niveau du transfert de technologie entre l'échelle du laboratoire et celle de l'industrie. Pour cela, un modèle prédictif de la tenue mécanique de la membrane doit être développé en lien avec les outils de l'ingénierie.

Le principe du réacteur catalytique membranaire repose sur la propriété de semi-perméation à l'oxygène des conducteurs mixtes ioniques électroniques. Les matériaux à structure pérovskite offrent l'avantage d'avoir de très bonnes performances en flux et une très bonne stabilité chimique sous atmosphère réductrice. Ces capacités sont obtenues par dopage qui favorise la création de lacunes d'oxygène. Lorsque la membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, l'oxygène diffuse par sauts lacunaires de l'atmosphère riche vers celle pauvre en oxygène. Une diffusion électronique a lieu en sens inverse. Ainsi, il y a conservation de l'électroneutralité. Ces diffusions induisent une déformation du matériau.

Une modélisation multiphysique du comportement thermo-chimio-mécanique de la membrane a été développée au sein du laboratoire PRISME depuis dix ans. Ce modèle s'inscrit dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. Il permet de simuler les phénomènes de transport de l'oxygène et de déformation d'origine chimique. Les premières simulations ont permis d'évaluer la tenue mécanique des membranes dans le réacteur préindustriel de la société Air Liquide. Cependant, le régime transitoire lors des changements d'atmosphère est mal modélisé. Or, mécaniquement, c'est le régime transitoire qui est le plus critique.

La caractérisation mécanique des conducteurs mixtes doit également être améliorée. Les propriétés mécaniques des conducteurs mixtes évoluent en fonction de la température et de la pression partielle de l'oxygène. Le fluage doit également être étudié pour évaluer le temps de fonctionnement avant la ruine de la membrane.

L'objectif de cette thèse est de compléter le modèle thermo-chimio-mécanique proposé par Olivier Valentin [Valentin 2010] et de caractériser le comportement mécanique des conducteurs mixtes. Cette ligne directrice se décompose en deux sous-objectifs. Le premier

est de proposer un modèle de transport de l'oxygène à travers la membrane prenant en compte les échanges à la surface en régime transitoire. Cela a conduit au développement d'un nouveau modèle d'échanges en surface. Le second objectif est de développer un moyen d'essai de caractérisation mécanique adapté aux dimensions des membranes de laboratoire.

La base de données commune aux laboratoires SPCTS, PRISME et la société Air Liquide contenant, pour différents matériaux, les propriétés de semi-perméation, de conductivités électriques [Reichmann 2014] et les propriétés mécaniques sera enrichi par les résultats des caractérisations.

Pour comprendre les phénomènes ayant lieu lors des échanges en surface, une première étape fondamentale est une étude approfondie des données disponibles ainsi que des modèles existants. L'état de l'art, présenté en chapitre 2, propose un bilan des différents moyens expérimentaux développés ces trente dernières années pour caractériser les propriétés de semi-perméation à l'oxygène. Suite à ce bilan, un choix objectif des essais les plus pertinents pour la modélisation a été réalisé. Dans un second temps, les prévisions des différents modèles de la littérature sont comparées aux mesures issues des essais choisis. Ainsi les limites de chaque modèle sont détaillées.

Le chapitre 3 s'attache à présenter la construction d'un nouveau modèle d'échanges en surface, construit à partir des conclusions de l'état de l'art. Une confrontation des prédictions de ce modèle avec les mesures est présentée afin d'évaluer ses capacités. En dernier lieu, un cycle de chargement est proposé pour valider le modèle.

Le chapitre 4 est consacré au développement d'un moyen d'essai de caractérisation mécanique à haute température. Pour pouvoir y répondre de façon optimale, un état de l'art sur les méthodes de caractérisation pour des échantillons en forme de disque a été fait. Puis, le protocole expérimental mis en place et la méthode de post-traitement sont décrits. La validation de ce moyen d'essai est présentée ainsi que les propriétés élastiques et les contraintes à rupture obtenues pour les conducteurs mixtes.

Chapitre 2 : Etat de l'art sur les échanges en surface

Les échanges en surface résultent d'un ensemble de phénomènes : adsorption dissociative, désorption associative, oxydoréduction de l'oxygène, incorporation et désincorporation de l'oxygène dans la membrane. L'objectif de cet état de l'art est d'analyser les modèles actuels d'échanges en surface et de les confronter aux mesures expérimentales réalisées sur un réacteur catalytique membranaire de laboratoire. Pour l'identification des coefficients d'échanges en surface et de diffusion lacunaire en volume, il n'existe aucun standard. Les différents moyens expérimentaux développés pour mesurer les propriétés de semi-perméation des conducteurs mixtes sont détaillés. De plus, ils sont comparés entre eux afin d'identifier les mieux adaptés avec l'application industrielle visée. Une analyse des différents résultats expérimentaux est effectuée afin d'identifier l'influence de la température et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère sur les échanges en surface.

1. Description d'un réacteur membranaire _____ 44

2. Modèles d'échanges en surface _____ 45

2. a. Extension de la théorie de Wagner en surface _____ 46

2. b. Cinétique chimique _____ 49

2. c. Synthèse et discussion _____ 56

3. Moyens expérimentaux d'étude des phénomènes en surface _____ 60

3. a. Mesure de flux de semi-perméation _____ 61

3. b. Échange isotopique ^{16}O-^{18}O _____ 66

3. c. Conductivité électrique par relaxation _____ 69

3. d. Analyse thermogravimétrie _____ 71

3. e. Comparaison des systèmes de mesure _____ 72

4. Influence de l'atmosphère et de la température _____ 74

4. a. Sur les sauts de potentiel chimique d'oxygène _____ 74

4. b. Sur les échanges en surface en régime transitoire _____ 79

5. Conclusions _____ 85

1. Description d'un réacteur membranaire

Dans un premier temps, une description du réacteur membranaire est faite afin de définir le cadre de l'état de l'art.

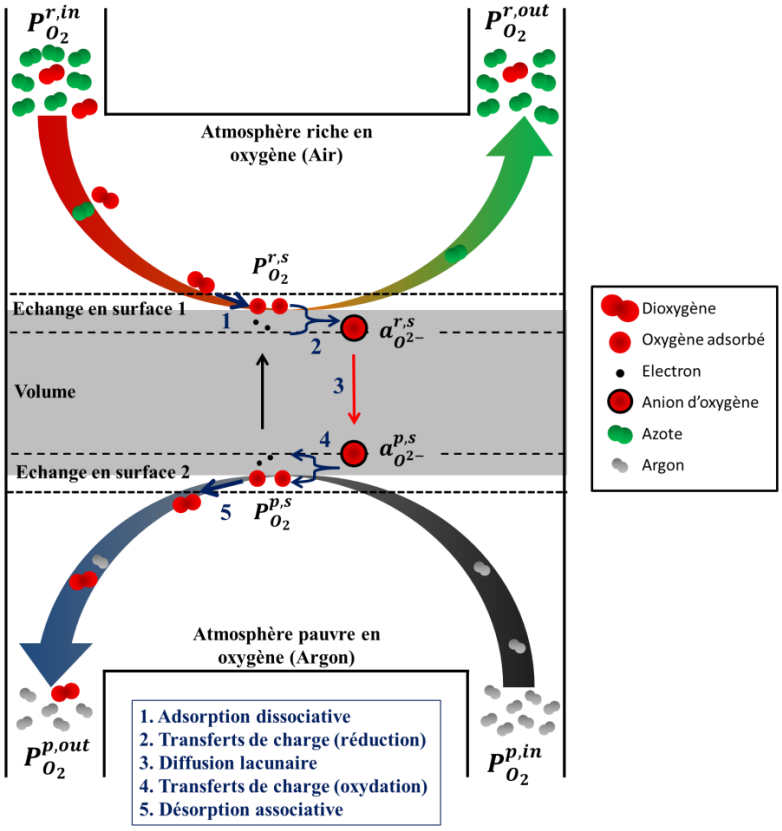


Figure 2-1 : Schéma d'un réacteur membranaire

Au niveau des deux chambres atmosphériques, un flux de gaz vient lécher la surface de la membrane. Le gaz s'appauvrit en oxygène dans l'atmosphère 1 et s'enrichit en oxygène dans l'atmosphère 2, avec les notations de la figure 2-1. Cela se traduit par :

$$P_{O_2}^{i,in} \neq P_{O_2}^{i,out} \tag{2-1}$$

Avec $P_{O_2}^{i,in}$ la pression partielle d'oxygène du gaz en entrée de chambre atmosphérique *i* et $P_{O_2}^{i;out}$ la pression partielle du gaz en sortie de chambre atmosphérique *i*.

De plus, si l'écoulement est non homogène, il peut y avoir un gradient de pression partielle d'oxygène à travers la chambre atmosphérique du réacteur [Gozalvez 2011, Hong 2012, Vivet 2011]. Donc la pression partielle d'oxygène en surface n'est égale ni à la pression partielle d'oxygène du gaz en entrée de chambre, ni à celle du gaz en sortie de chambre. Donc,

$$P_{O_2}^{i,in} \neq P_{O_2}^{i,out} \neq P_{O_2}^{i,s} \tag{2-2}$$

Avec $P_{O_2}^{i,s}$ la pression partielle d'oxygène du gaz proche de la surface de la membrane. Ces différences de pression partielle peuvent induire des écarts dans la comparaison des données de la littérature.

La membrane est virtuellement découpée en trois parties : 2 parties où ont lieu les échanges en surface et une partie où a lieu la diffusion volumique, comme présenté au chapitre 1 paragraphe 2.b.

Les échanges en surface permettent de transformer le dioxygène en anions d'oxygène et vice et versa. Globalement, ils peuvent être représentés par la réaction chimique suivante, avec les notations de Kröger-Vink [Kröger 1958] :

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + V_{\ddot{O}} \leftrightarrow O_O^{\times} + 2h^{\cdot}$$ **Réaction 2-1**

Pour le côté riche en oxygène, les phénomènes d'échanges en surface majoritaires sont de l'adsorption dissociative du dioxygène puis de la réduction afin d'obtenir des anions d'oxygène qui vont s'incorporer dans la membrane, comme présenté au chap.1.2.b et rappelé en figure 2-1. Pour le côté pauvre en oxygène, on a majoritairement de l'oxydation des anions d'oxygène, qui vont s'associer ensemble pour désorber en dioxygène.

Pour prédire le flux d'oxygène à travers la membrane, il faut modéliser l'ensemble des phénomènes en surface et en volume qui se produisent en série. La méthodologie consiste à déterminer le mécanisme limitant entre la diffusion volumique et les échanges en surface. Si aucun mécanisme limitant n'est déterminé alors le régime est dit mixte. Si le flux est limité par les échanges en surface alors l'étape limitante de la transformation est recherchée, car seul le mécanisme limitant est modélisé [Bouwmeester 1994].

2. Modèles d'échanges en surface

Les différents modèles de transport de l'oxygène à travers une membrane ont pour objectif de prévoir le flux d'oxygène en régime permanent. Ils sont basés sur la loi de conservation du dioxygène, présentée dans le chapitre 1 paragraphe 3.d.

Contrairement à la diffusion de l'oxygène en volume pour laquelle la théorie de Wagner fait l'unanimité, aucun modèle d'échanges en surface ne s'est distingué. L'ensemble des modélisations des échanges en surface s'effectue par l'intermédiaire des conditions aux bords de type Neumann pour chaque côté de la membrane. Pour cela, deux hypothèses sont exploitées : soit les échanges en surface sont limitants, soit les réactions chimiques transformant le dioxygène gazeux en anions d'oxygène sont limitantes. Après une présentation des différents modèles et de leurs hypothèses associées, une confrontation avec les données expérimentales obtenues avec le réacteur catalytique membranaire du laboratoire SPCTS [Geffroy 2011] est réalisée afin d'identifier les limites de chaque modèle.

2. a. Extension de la théorie de Wagner en surface

Pour modéliser les échanges en surface, une possibilité est d'étendre à la surface la loi en volume. Pour développer leur modèle, Bouwmeester *et al.* considèrent le cas où le régime est mixte. C'est-à-dire que les forces motrices de diffusion en volume et des échanges en surface sont égales [Bouwmeester 1994]. Donc,

$$\Delta\mu_{O_2}^{v} = \Delta\mu_{O_2}^{r,s} + \Delta\mu_{O_2}^{p,s} \quad \textbf{(2-3)}$$

Avec $\Delta\mu_{O_2}^{v}$ la différence de potentiel chimique du dioxygène à travers le volume, $\Delta\mu_{O_2}^{i,s}$ la différence de potentiel chimique du dioxygène à travers la surface côté *i*.

L'objectif de Bouwmeester *et al.* [Bouwmeester 1994] est d'identifier le mécanisme limitant le flux d'oxygène entre les échanges en surface et la diffusion en volume. Pour cela, ils font l'hypothèse que pour de faibles gradients d'oxygène à travers la membrane, les différences de potentiel chimique en surface sont égales de part et d'autre de la membrane, c'est-à-dire que :

$$\Delta\mu_{O_2}^{r,s} = \Delta\mu_{O_2}^{p,s} = \Delta\mu_{O_2}^{s} \quad \textbf{(2-4)}$$

Cette distribution de la force motrice entre les différentes régions est représentée schématiquement en figure 2-2 .

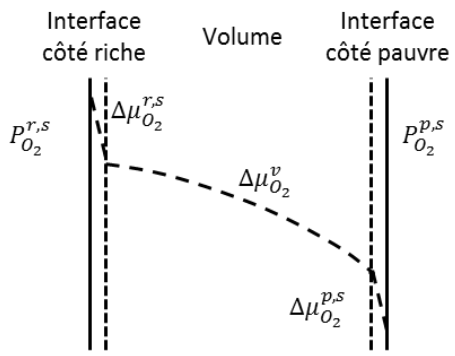


Figure 2-2 : Représentation schématique du gradient du potentiel chimique dans les différentes régions de la membrane en régime permanent [Bouwmeester1994]

Le régime permanent se traduit par :

$$J_{O_2} = J_{O_2}^{r,s} = J_{O_2}^{v} = J_{O_2}^{p,s} \quad \textbf{(2-5)}$$

Avec $J_{O_2}^{i,s}$ le flux de dioxygène à la surface côté *i* et $J_{O_2}^{v}$ le flux de dioxygène en volume.

En régime permanent, la force motrice des échanges en surface est de même nature que la force motrice de la diffusion volumique, c'est-à-dire :

$$J_{O_2}^{i,s} = -\frac{k_{ex}^{i,s}}{RT}\Delta\mu_{O_2}^{i,s} \quad \textbf{(2-6)}$$

Avec $k_{ex}^{i,s}$un coefficient de diffusion à travers la surface *i*, *R* la constante des gaz parfaits, *T* la température en Kelvin et $\Delta\mu_{O_2}^{i,s}$ la différence de potentiel chimique de part et d'autre de l'interface *i*.

Par analogie avec la diffusion thermique, cette forme représente une condition aux bords de type convectif en potentiel chimique.

Ce coefficient de diffusion à travers la surface $k_{ex}^{i,s}$ est relié par l'équation (2-7) à un coefficient de diffusion intrinsèque au matériau à travers la surface k_0. k_0 exprime le coefficient de diffusion à travers la surface normé par rapport à une concentration molaire $C_{O^{2-}}^{i,s}$ des ions d'oxygène en surface *i* à l'équilibre [Bouwmeester 1994].

$$k_{ex}^{i,s} = \frac{1}{2} k_0 C_{O^{2-}}^{i,s} \tag{2-7}$$

Bouwmeester *et al.* [Bouwmeester 1994] s'intéressent alors à l'identification du mécanisme limitant le flux d'oxygène. Ils ont établi que, selon l'épaisseur de la membrane, le mécanisme limitant est de nature différente. Pour de faibles épaisseurs de membrane, le flux est limité par les échanges en surface alors que pour des épaisseurs importantes, le flux est limité par la diffusion en volume. Il existe une épaisseur intermédiaire pour laquelle ni la diffusion en volume, ni les échanges en surface ne sont limitants l'un vis-à-vis de l'autre.

Pour anticiper le mécanisme limitant, une épaisseur caractéristique L_C de membrane peut être déterminée par :

$$L_c = \frac{D_V}{k_0} \tag{2-8}$$

Avec D_V le coefficient de diffusion volumique, k_o coefficient intrinsèque de diffusion à travers la surface.

Cette épaisseur caractéristique L_C permet d'anticiper l'importance des phénomènes de surface par rapport à la diffusion en volume pour une épaisseur donnée. Cependant, il ne faut pas oublier l'hypothèse faite pour construire ce critère. Elle stipule que les forces motrices en surface des deux côtés de la membrane sont égales à la moitié de celle en volume.

Lee *et al.* [Lee 1997] puis Kim *et al.* [Kim 1999] ont étendu cette approche au cas où le gaz n'est pas en équilibre thermique avec la membrane. Ce déséquilibre induit une discontinuité du potentiel chimique, comme schématisé en figure 2-3.

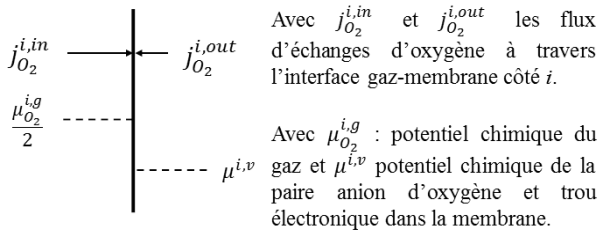


Figure 2-3 : Flux d'oxygène entre le gaz et la membrane avec une discontinuité du potentiel chimique [Kim 1999]

Il est alors supposé que le flux à l'interface *i* est défini par la différence entre le flux de dioxygène entrant $j_{O_2}^{i,in}$ dans le solide et le flux de dioxygène sortant $j_{O_2}^{i,out}$.

$$J_{O_2}^{i,s} = j_{O_2}^{i,in} - j_{O_2}^{i,out} \quad \textbf{(2-9)}$$

Pour évaluer le flux $J_{O_2}^{i,s}$, il faut connaître la dépendance entre les flux d'échanges à travers l'interface et les potentiels chimiques. Kim *et al.* [Kim 1999] ont supposé que le flux d'oxygène rentrant est seulement fonction du potentiel chimique du dioxygène gazeux et que celui sortant est seulement fonction du potentiel chimique de l'oxygène dans la membrane.

Le flux entrant s'exprime par [Kim 1999] :

$$j_{O_2}^{i,in} = k_0 C_{O^{2-}}^{i,s} \, exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{i,g}}{RT}\right) \quad \textbf{(2-10)}$$

Avec $\mu_{O_2}^{i,g}$ le potentiel chimique du dioxygène gazeux côté *i*, k_0 coefficient intrinsèque de diffusion à travers la surface, $C_{O^{2-}}^{i,s}$ la concentration molaire des anions d'oxygène à l'interface *i*.

La cinétique de la réaction globale à la surface est supposée d'ordre *n*, qui est prise en général égale à ½ pour les membranes de type pérovskite [Kim 1999]. Ce paramètre *n* est identifié à l'aide de mesures par échanges isotopiques.

Le flux sortant est supposé de la même forme que le flux entrant, mais dépendant seulement du potentiel chimique de la paire « anions d'oxygène et trou électroniques » [Kim 1999]. D'où,

$$j_{O_2}^{i,out} = k_0 C_{O^{2-}}^{i,s} \, exp\left(\frac{2n\mu^{i,v}}{RT}\right) \quad \textbf{(2-11)}$$

Avec $\mu^{i,v}$ le potentiel chimique de la paire « anions d'oxygène et trous électroniques ». La membrane est supposée à l'équilibre, ainsi le potentiel chimique de la paire « anions d'oxygène et trous électroniques » est égal à la moitié du potentiel chimique du dioxygène gazeux.

L'équation (2-9) devient [Kim 1999] :

$$J_{O_2}^{r,s} = -J_{O_2}^{p,s} = J_{O_2}^{i,in} - J_{O_2}^{i,out} = k_0 C_{O^{2-}}^{i,s}\left(exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{i,g}}{RT}\right) - exp\left(\frac{2n\mu^{i,v}}{RT}\right)\right) \quad \textbf{(2-12)}$$

Avec $J_{O_2}^{r,s}$ le flux de dioxygène à travers la surface côté riche en oxygène et $J_{O_2}^{p,s}$ celui côté pauvre en oxygène.

Pour le cas où il y a un faible saut de potentiel chimique à la surface [Kim 1999], c'est-à-dire

$$\Delta\mu_{O_2}^{i,s} = \frac{\mu_{O_2}^{i,g}}{2} - \mu^{i,v} \ll RT \quad \textbf{(2-13)}$$

Le flux $J_{O_2}^{i,s}$ d'échanges d'oxygène à la surface peut être approximé par [Kim 1999] :

$$J_{O_2}^{i,s} = \frac{1}{2} k_0 C_{O^{2-}}^{i,s} n \frac{\Delta\mu_{O_2}^{i,s}}{RT} \quad \textbf{(2-14)}$$

Si la cinétique de la réaction est supposée d'ordre 1 alors l'équation (2-14) correspond à l'extension de la théorie de Wagner en surface proposée par Bouwmeester *et al.* (voir équation (2-6)).

Le modèle proposé par Kim *et al.* [Kim 1999] permet de prendre en compte les sauts de potentiel chimique lorsque le matériau est hors équilibre thermique. Cependant, ces modèles sont construits avec l'hypothèse de la conservation du flux, qui n'est valable qu'en régime permanent.

Un indice de performance a été défini pour anticiper la nature du mécanisme limitant le flux d'oxygène. Cet indice est défini comme une épaisseur caractéristique L_C de la membrane. Pour autant, cet indice n'est valable que lorsque la membrane est soumise à de faibles gradients de pression partielle, afin que le potentiel chimique soit équiréparti entre les deux surfaces de la membrane et le volume [Bouwmeester 1994]. Pour étendre le domaine de validité du modèle proposé par Bouwmeester *et al.* [Bouwmeester 1994], l'hypothèse d'équirépartition peut être contournée à condition de connaître les sauts de potentiel chimique en surface.

En conclusion, la loi de diffusion proposée par Wagner peut être étendue aux échanges en surface. Cette extension suppose que la force motrice à travers la surface soit une différence de potentiel chimique. Ainsi, un flux d'oxygène à travers la surface est représenté en fonction de la différence de potentiel chimique à l'interface. Cette approche présente l'inconvénient qui est la difficulté de calculer ou mesurer le saut de potentiel chimique en surface ou en volume en fonction de la différence des pressions partielles d'oxygène imposées à travers la membrane.

2. b. Cinétique chimique

Les approches exploitant la cinétique des réactions chimiques poursuivent deux objectifs : décrire au plus près de la réalité les différentes réactions chimiques et proposer un modèle prédictif permettant de déterminer le flux maximal théorique d'oxygène. Les différentes descriptions des réactions chimiques se regroupent en deux catégories : celles utilisant une réaction globale et celles par mécanisme réactionnel.

2.b.i. Réaction globale

En surface, les réactions chimiques peuvent être décrites globalement par [Xu 1999] :

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + V_O^{\bullet\bullet} \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} O_O^{\times} + 2h^{\bullet}$$ **Réaction 2-2**

Avec $V_O^{\bullet\bullet}$ les lacunes d'oxygène, $O_O^{\times}$ les anions, $h^{\bullet}$ les trous d'électrons à l'aide des notations de Kröger-Vink [Kröger 1958], et k_f, k_r les constantes de cinétique.

En supposant que la cinétique de la réaction globale suit une loi d'ordre pseudo-zéro, la vitesse de réaction $r_{O_2}^{r,s}$ pour le côté riche en oxygène s'écrit :

$$r_{O_2}^{r,s} = J_{O_2}^{r,s} = k_f\left(P_{O_2}^{r,s}\right)^{\frac{1}{2}} C_{V_O}^{r,v} - k_r \quad \textbf{(2-15)}$$

Avec $J_{O_2}^{r,s}$ le flux d'oxygène à travers la surface, $P_{O_2}^{r,s}$ la pression partielle du dioxygène proche de la surface, $C_{V_O}^{r,v}$ la concentration des lacunes en volume proche de la surface.

Pour le côté pauvre en oxygène, en supposant que le mécanisme est inverse à celui du côté riche, la vitesse de réaction $r_{O_2}^{p,s}$ s'écrit :

$$r_{O_2}^{p,s} = J_{O_2}^{p,s} = k_r - k_f\left(P_{O_2}^{p,s}\right)^{1/2} C_{V_O}^{p,v} \quad \textbf{(2-16)}$$

Avec $J_{O_2}^{p,s}$ le flux d'oxygène à travers la surface, $P_{O_2}^{p,s}$ la pression partielle d'oxygène du gaz pauvre proche de la surface, $C_{V_O}^{p,v}$ la concentration de lacunes en volume proche de la surface.

Le flux d'oxygène volumique est alors exprimé en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène à l'aide d'une loi de Fick.

$$J_{O_2}^{v} = -\frac{1}{2}J_{V_O} = \frac{D_\delta}{2e}\left(C_{V_O}^{p,v} - C_{V_O}^{r,v}\right) \quad \textbf{(2-17)}$$

Avec $J_{O_2}^{v}$ le flux d'oxygène à travers le volume, J_{V_O} le flux de lacunes à travers le volume, D_δ coefficient de diffusion de lacunes et e l'épaisseur de la membrane.

En régime permanent, le flux de dioxygène est conservé. En combinant les équations (2-15), (2-16) et (2-17), le flux d'oxygène s'écrit [Xu 1999] :

$$J_{O_2} = \frac{\frac{k_r}{k_f}\left(P_{O_2}^{p,s^{-1/2}} - P_{O_2}^{r,s^{1/2}}\right)}{\frac{1}{k_f P_{O_2}^{r,s^{1/2}}} + \frac{2e}{D_\delta} + \frac{1}{k_f P_{O_2}^{p,s^{1/2}}}} \quad \textbf{(2-18)}$$

Ce modèle permet d'avoir une expression du flux d'oxygène où la cinétique d'adsorption dissociative et d'incorporation de l'oxygène est distincte de celle de désincorporation et de désorption associative. Cependant, l'hypothèse d'ordre pseudo-zéro néglige les phénomènes de transfert de charges en ne prenant pas en compte les

concentrations des anions d'oxygène et des trous électroniques. De plus, la construction de ce modèle considère la diffusion des lacunes d'oxygène, ce qui induit un problème de conditions aux bords, comme expliqué au chapitre 1 paragraphe 3.c.i. Enfin, l'hypothèse de régime permanent limite la description du flux proposée.

Pour prendre en compte l'ensemble des concentrations des espèces chimiques de la réaction globale, la vitesse de réaction globale (réaction 2-2) peut être supposée suivre une loi de Van't Hoff. Pour le côté riche en oxygène, la vitesse de réaction s'écrit alors :

$$r_{O_2}^{r,s} = J_{O_2}^{r,s} = k_f \left(P_{O_2}^{r,s}\right)^{1/2} C_{V_O}^{r,v} - k_r C_{O^{2-}}^{r,v} \left(C_h^{r,v}\right)^2 \quad \textbf{(2-19)}$$

Avec $C_{O^{2-}}^{r,v}$ la concentration des anions d'oxygène dans le volume proche de la surface riche en oxygène et $C_h^{r,v}$ la concentration des trous électroniques dans le volume proche de la surface riche en oxygène.

La vitesse de réaction peut aussi s'écrire à partir de l'affinité chimique de la réaction [Prigogine 1968].

$$r_{O_2}^{r,s} = k_{ex}^{r,s} \left(1 - exp\left(-\frac{\mathcal{A}^{r,s}}{RT}\right)\right) \quad \textbf{(2-20)}$$
$$\text{avec } k_{ex}^{r,s} = k_f \left(P_{O_2}^{r,s}\right)^{1/2} C_{V_O}^{r,v}$$

Avec $\mathcal{A}^{r,s}$ l'affinité chimique de la réaction globale, $k_{ex}^{r,s}$ une constante de cinétique représentant le taux d'échanges en surface riche en oxygène.

En supposant qu'en surface pauvre en oxygène, on a le mécanisme inverse de la surface riche en oxygène. La vitesse de réaction s'écrit par :

$$r_{O_2}^{p,s} = k_{ex}^{p,s} \left(1 - exp\left(-\frac{\mathcal{A}^{p,s}}{RT}\right)\right) \quad \textbf{(2-21)}$$
$$\text{avec } k_{ex}^{p,surf} = k_r C_{O^{2-}}^{p,v} \left(C_h^{p,v}\right)^2$$

Avec $\mathcal{A}^{p,s}$ l'affinité chimique de la réaction inverse de la réaction globale, $k_{ex}^{p,s}$ une constante de cinétique représentant le taux d'échanges en surface pauvre en oxygène, $C_{O^{2-}}^{p,v}$ la concentration des anions d'oxygène dans le volume proche de la surface pauvre en oxygène et $C_h^{p,v}$ la concentration des trous électroniques dans le volume proche de la surface pauvre en oxygène.

Pour des réactions proches de l'équilibre, la variation de l'affinité chimique est faible donc les vitesses de réaction peuvent s'approximer par [Prigogine 1968] :

$$r_{O_2}^{i,s} = k_{ex}^{i,s} \frac{\mathcal{A}^{i,s}}{RT} \quad \textbf{(2-22)}$$

Par définition, l'affinité chimique est la somme des potentiels chimiques des espèces réactives [Prigogine 1968]. La valeur absolue de la vitesse de réaction est :

$$\left|r_{O_2}^{i,surf}\right| = \left|J_{O_2}^{i,surf}\right| = \frac{k_{ex}^{i,s}}{RT}\left(\frac{1}{2}\mu_{O_2}^{i,s} + \mu_{V_O^{\bullet\bullet}}^{i,v} - \mu_{O^{2-}}^{i,v} - 2\mu_{h^{\bullet}}^{i,v}\right) \quad \textbf{(2-23)}$$

Si le potentiel chimique de la paire « anions d'oxygène et trous électroniques » défini par Kim *et al*. [Kim 1999] correspond à la somme des potentiels chimiques présentes en volume, alors l'expression du flux (2-23) correspond à l'expression du flux proposé par l'extension aux échanges en surface de la loi de diffusion proposée par Wagner en volume (2-14).

À la surface de la membrane du côté pauvre en oxygène, le saut de potentiel chimique mesuré expérimentalement est important [Geffroy 2011]. Par conséquent, l'affinité chimique de la réaction globale est grande. Ainsi, l'hypothèse d'ordre 1 ou d'ordre pseudo-zéro de la réaction globale n'est pas satisfaite [Prigogine 1968]. Afin de retrouver le cadre classique de la thermochimie, il convient alors de décomposer la réaction globale en plusieurs réactions élémentaires présentant chacune une affinité suffisamment petite pour justifier l'application de lois phénoménologiques linéaires [Prigogine 1968]. À l'aide de ces réactions élémentaires en série, l'ordre de la réaction globale peut être déterminé.

2.b.ii. Mécanisme réactionnel

À la connaissance de l'auteur, les différents mécanismes réactionnels proposés dans la littérature sont construits pour les réactions ayant lieu à la surface côté riche en oxygène. Pour l'autre face de la membrane, le mécanisme inverse est supposé.

Le mécanisme, décrit par Dou *et al.* [Dou 1985] et repris par Ishihara *et al.* [Ishihara 1998] prend en compte cinq réactions élémentaires.

$$O_{2(g)} + S_{(ad)} \overset{k_1}{\leftrightarrow} O_{2\,(ad)} \quad \textbf{Réaction 2-3}$$

$$O_{2\,(ad)} + e' \overset{k_2}{\leftrightarrow} O'_{2\,(ad)} \quad \textbf{Réaction 2-4}$$

$$O'_{2\,(ad)} + e' + S_{(ad)} \overset{k_3}{\leftrightarrow} 2O'_{(ad)} \quad \textbf{Réaction 2-5}$$

$$O'_{(ad)} + e' \overset{k_4}{\leftrightarrow} O''_{(ad)} \quad \textbf{Réaction 2-6}$$

$$O''_{(ad)} + V_O^{\bullet\bullet} \overset{k_5}{\leftrightarrow} O_O^{\times} \quad \textbf{Réaction 2-7}$$

Où $S_{(ad)}$ correspond à un site d'adsorption superficiel. Les k_i sont les constantes de réaction.

La réaction 2-3 représente l'adsorption de l'oxygène à la surface de la membrane. Les réactions 2-4 et 2-6 correspondent au transfert de charges. La réaction 2-5 est relative à l'étape de dissociation de l'oxygène. Enfin, la réaction 2-7 correspond à l'incorporation des anions O^{2-} dans le réseau de la membrane. On notera que, dans la dernière réaction proposée

par Dou et al. [Dou 1985], un site d'adsorption devrait être ajouté dans la partie droite sans quoi le mécanisme s'arrête. Dans ce mécanisme réactionnel, aucune réaction élémentaire n'est supposé prédominante par rapport aux autres.

L'adsorption est supposée être un phénomène de chimisorption décrit par le modèle proposé par Langmuir [Langmuir 1918]. Le nombre de sites d'adsorbant est supposé exceptionnellement très important afin d'être dans le domaine de validité du modèle de Langmuir qui correspond aux faibles taux de recouvrement. Suite à cela, à l'aide du mécanisme réactionnel où les réactions sont en série, le taux de formation des anions peut être exprimé par [Ishihara 1998] :

$$r_{O^{2-}}^{i} = k_5 k_4 (k_3 k_2 k_1)^{1/2} n^2 C_{V_O}^{i,v} {P_{O_2}^{i,s}}^{1/2} \quad \textbf{(2-24)}$$

Avec $C_{V_O}^{i,v}$ la concentration en lacunes d'oxygène dans la membrane côté *i*, *n* la concentration d'électrons et k_j la constante de la réaction élémentaire *j* du mécanisme réactionnel et $P_{O_2}^{i,s}$ la pression partielle de l'oxygène de l'atmosphère avoisinante *i*.

A l'aide de l'équation (2-24), la constante de réaction globale en fonction des constantes de réactions élémentaires s'identifie par :

$$k_{ex}^{i,s} = k_5 k_4 (k_3 k_2 k_1)^{1/2} \quad \textbf{(2-25)}$$

Ishihara *et al.* suggèrent que l'étape limitante est le transfert de charges ou la dissociation, car les résultats expérimentaux montrent que le coefficient d'échanges est fonction de la pression partielle d'oxygène en puissance ½ [Ishihara 1998].

Maier *et al.* [Maier 1998, Maier 2000] ont décrit rigoureusement des modèles utilisant la thermodynamique et la cinétique chimique pour le cas où le système est non idéal proche de l'équilibre. Adler *et al.* [Adler 2007] ont étendu cette approche de cinétique chimique au système hors équilibre thermodynamique, en introduisant une variation de l'énergie d'activation de la réaction, représentée en figure 2-4. Cette variation serait due à un apport d'énergie soit d'une espèce présente dans le milieu, mais n'intervenant pas dans la réaction, par exemple un catalyseur, soit d'un champ électrique sur une espèce ionique de la réaction.

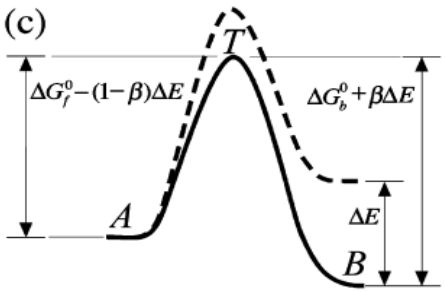


Figure 2-4 : Schéma d'un saut de potentiel chimique d'une réaction A↔B avec une variation de l'énergie d'activation due à un champ électrique sur l'espèce ionique B ou par une espèce chimique C non présente dans la réaction mais agissant sur l'espèce B.

Ainsi, le taux d'avancement r_j de cette réaction j est défini par [Adler 2007] :

$$r_j = k_j\, exp\left(-\frac{\Delta G^0_{f,j}}{RT}\right) exp\left(\frac{(1-\iota_j)\Delta E_j}{RT}\right)[1 - exp\left(-\frac{\Lambda_j}{RT}\right)]\prod_k C_k^j \quad \textbf{(2-26)}$$

Où k_j est la constante cinétique de la réaction j indépendante de la composition, $\Delta G^0_{f,j}$ est l'enthalpie libre standard de la réaction (évaluée à $\Delta E_j = 0$), ΔE_j est l'énergie apportée par un champ électrique ou une espèce non présente dans la réaction j, ι_j est un paramètre asymétrique de la barrière de potentiel analogue à ceux utilisés en cinétique électrochimique (en accord avec le formalisme de Butler-Volmer, car il y a transfert de charges à l'interface), Λ_j force motrice totale de la réaction j et C_k^j les concentrations des espèces réactives k de la réaction j.

Il suppose que l'adsorption et la dissociation s'effectuent en deux étapes successives du mécanisme réactionnel. Ainsi, l'adsorption du dioxygène O_2 requiert un seul site vacant en surface. La dissociation requiert un deuxième site vacant en surface qui interagit avec le dioxygène adsorbé. De plus, chaque état de charge du monoatomique oxygène en surface est considéré non stable [Adler 2007]. Finalement, Adler *et al.* supposent également que dans un matériau métallique avec une structure en bande conductrice, le rôle mécaniste de l'électron correspond à la compensation de charge et modifie l'énergie libre d'électrons [Adler 2007]. Par conséquent, le mécanisme réactionnel se limite à trois étapes cinétiquement déterminantes qui sont :

- L'étape d'adsorption du dioxygène

$$O_{2(g)} + V_{O_s}^{q_s\bullet} + q_{ads}e^- \leftrightarrow (O_2)_{O_s}^{q_{O2}\bullet} \quad \textbf{Réaction 2-8}$$

- L'étape de dissociation du dioxygène en oxygène

$$(O_2)_{O_s}^{q_{O2}\bullet} + V_{O_s}^{q_s\bullet} + q_{diss}e^- \leftrightarrow 2O_{O_s}^{q_O\bullet} \quad \textbf{Réaction 2-9}$$

- L'étape d'incorporation

$$O_{O_s}^{q_O\bullet} + V_{O_b}^{\bullet\bullet} + q_{incorp}e^- \leftrightarrow O_{O_b}^{\times} + V_{O_s}^{q_s\bullet} \quad \textbf{Réaction 2-10}$$

Avec *s* et *b* les indices désignant la surface et le volume respectivement, et les exposants q les charges électriques par rapport aux anions d'oxygène. q_{ads}, q_{diss} et q_{incorp} les charges transférées à chacune des trois étapes. La réaction globale du mécanisme correspond à la réaction 2-2. Les réactions 2-8 à 2-10 correspondent toutes à des réactions de transfert de charge.

À l'aide de ce mécanisme réactionnel et de la définition des taux d'avancement pour chaque réaction élémentaire, Adler *et al.* ont essayé d'interpréter l'influence de chaque état chimique élémentaire présent en surface à partir de mesures de cinétique d'échanges en surface obtenues par échanges isotopiques pour les compositions $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ et $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. Pour cela, quatre scénarios ont été étudiés de façon probabiliste. L'état

chimique élémentaire supposé limitant est différent pour chaque configuration. La figure 2-5 représente qualitativement la probabilité des différentes variations. Les phénomènes d'adsorption sont simulés suivant les deux types d'interaction possibles. La première est une interaction de chimisorption c'est-à-dire que l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes de type liaisons chimiques. La deuxième est une interaction de physisorption c'est-à-dire que l'adsorption met en jeu des liaisons faibles de type Van der Waals [Scacchi 2011]. Ces différents scénarios montrent que les phénomènes physisorption sont peu probables par rapport aux phénomènes de chimisorption. L'étape limitante serait l'adsorption et non la barrière énergétique de la dissociation du dioxygène [Adler 2007], du fait que l'adsorption serait limitée par le nombre de sites actifs favorables tels que la présence de lacunes en surface.

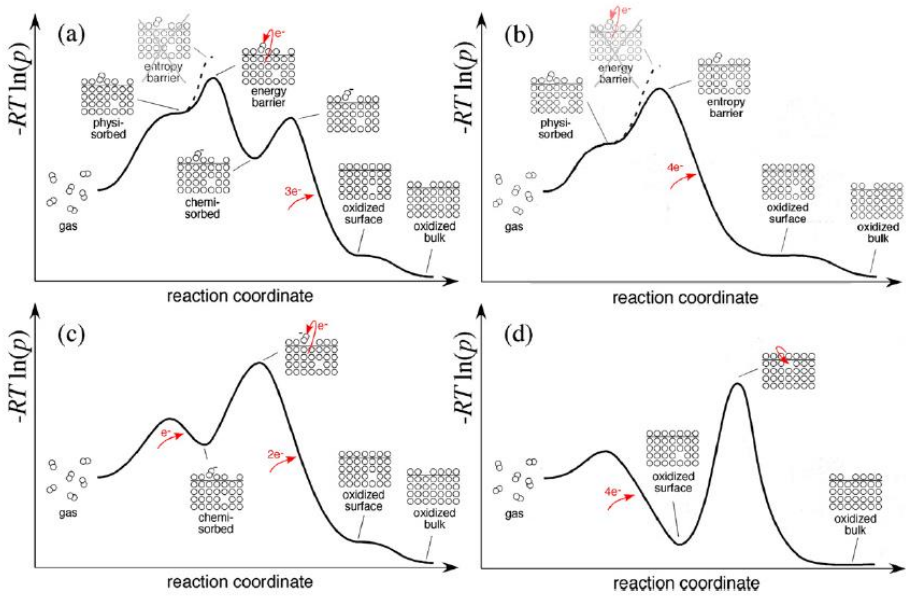


Figure 2-5 : Quatre scénarios probabilistes utilisés pour expliquer les mesures d'échanges en surface pour les compositions $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ et $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. Avec p pouvant représenter la fraction molaire, la pression partielle ou la densité atomique [Adler 2007]. Plus le terme –*RTln(p)* augmente moins les configurations sont probables. En (a), le mécanisme réactionnel est limité par l'étape de chimisorption du dioxygène. En (b), le mécanisme réactionnel est limité par les étapes de dissociation et de physisorption. En (c), le mécanisme réactionnel est limité par la dissociation du dioxygène. En (d) le mécanisme réactionnel est limité par l'incorporation du dioxygène.

En conclusion, l'étude rigoureuse à l'aide de la thermodynamique et de la catalyse hétérogène prenant en compte les phénomènes non linéaires hors équilibre aux surfaces permet d'obtenir différents scénarios possibles. Ces scénarios sont difficilement vérifiables expérimentalement, en raison de l'impossibilité de mesurer les différentes variables de l'étude [Adler 2007]. La conclusion est que l'étape d'adsorption serait l'étape limitante en raison du nombre limité de sites actifs tels que les lacunes en surface. Cependant les barrières énergétiques de la dissociation et de l'incorporation ne peuvent pas être totalement négligées. Ainsi dans une modélisation plus macroscopique, les phénomènes de l'adsorption et de l'incorporation ne devraient pas être représentés dans un même terme.

2. c. Synthèse et discussion

L'ensemble des modèles présentés utilise le dioxygène ou les lacunes d'oxygène comme espèce chimique pour décrire les échanges en surface. En pratique, deux espèces diffusent à travers la membrane en sens opposé : anion d'oxygène et deux électrons. Le choix de l'espèce chimique dioxygène s'explique par le fait que le flux de diffusion proposé par Wagner est généralement exprimé en fonction du potentiel chimique du dioxygène en faisant l'hypothèse que la réaction 1-3 est à l'équilibre.

$$O^{2-} \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \qquad \textbf{Réaction 1-3}$$

Les échanges en surface sont représentés comme des conditions aux bords de la membrane où s'applique une loi de conservation de l'oxygène. En régime permanent, le flux est conservé, ainsi les conditions de Neumann ont été préférées pour modéliser les échanges en surface.

En figure 2-6, les résultats de simulations effectuées avec les différents modèles proposés dans la littérature sont comparés avec les pressions partielles de dioxygène calculées en surface à partir d'une mesure de sauts de potentiel chimique [Geffroy 2011]. Ces mesures de sauts de potentiels sont réalisées sur une membrane soumise à un gradient de pression partielle dans le réacteur membranaire du laboratoire SPCTS. Le protocole expérimental est expliqué dans le paragraphe suivant. Les modèles choisis correspondent aux modèles généralement utilisés pour prédire le flux des réacteurs membranaires de laboratoire [Hong 2012, Dalslet 2007]. Cependant, la comparaison est effectuée au regard de la prédiction du champ d'activité de l'oxygène à travers la membrane et non par rapport au flux, car pour le modèle multiphysique présenté au chapitre 1, pour prédire correctement la tenue mécanique, il faut prédire le champ d'activité de l'oxygène à travers la membrane.

Lorsque la pression partielle d'oxygène est imposée en conditions aux bords, cela conduit à surestimer le gradient d'activité à travers la membrane, donc le flux d'oxygène.

Le modèle considérant une extension de la loi de Wagner à la surface proposé par Bouwmeester *et al.* [Bouwmeester 1994] ne peut pas être utilisé. L'hypothèse d'égalité de différences de potentiel chimique à travers chaque surface est invalidée par les mesures expérimentales [Geffroy 2011], comme illustrée en figure 2-6. De plus, la somme des différences de potentiel chimique à travers les surfaces n'est pas égale à celle à travers le volume. De fait, ce modèle moyenne le gradient d'activité à travers la membrane, donc moyenne le flux d'oxygène à travers la membrane.

Le dernier modèle testé est celui utilisant la cinétique de la réaction globale comme condition aux bords. Pour ce modèle, un jeu de paramètres a été identifié à partir des mesures effectuées sous gradient 0,19/0,0064 atm par Geffroy *et al.* [Geffroy 2011]. Avec ce même jeu de paramètres, un deuxième gradient de pression partielle a été simulé. Les résultats sont présentés en figure 2-2. Il est observé que le saut de potentiel chimique en surface riche en oxygène est de sens contraire à celui mesuré. En conclusion, ce modèle ne semble pas réellement prédictif.

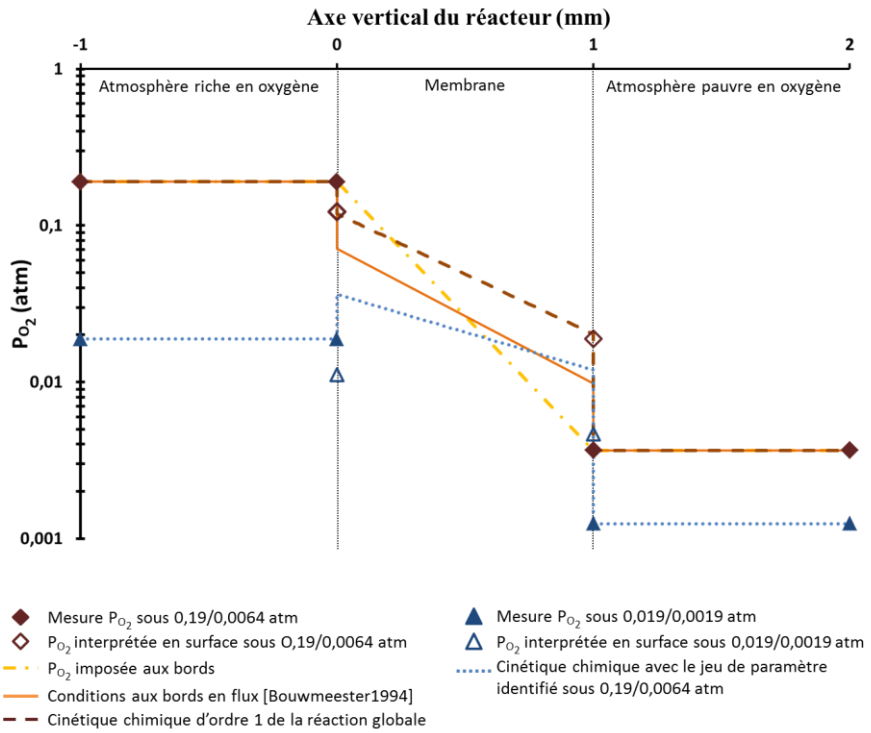


Figure 2-6 : Confrontation des différentes familles de modèles avec les mesures réalisées par Geffroy *et al.* [Geffroy 2011]

Les différentes approches considérant la cinétique chimique sont équivalentes, car les vitesses de réaction sont reliées aux affinités. Cependant, le domaine de validité des modèles diffère selon les hypothèses proposées. En général, plus le domaine de validité est grand, moins les variables utilisées sont mesurables comme par exemple le modèle d'Adler [Adler 2007]. Des hypothèses simplificatrices sont alors proposées afin de correspondre aux comportements empiriques observés [Adler 2007].

L'indice L_c appelé épaisseur caractéristique a été développé pour identifier le phénomène limitant entre la diffusion volumique et l'échange en surface. Il est rigoureusement valable pour le cas particulier où la membrane est soumise à un très faible gradient de pression partielle d'oxygène en raison des hypothèses du modèle de Bouwmeester [Bouwmeester 1994]. Le domaine de validité de cet indice peut être étendu s'il est identifié pour chaque surface de la membrane et que le coefficient d'échange utilisé n'est pas considéré comme un paramètre intrinsèque au matériau.

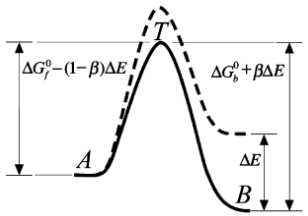
	[Bouwmeester1994]	[Lee1997, Kim1999]	[Xu1999]	[Dou1985, Ishihara1998]	[Adler2007]
Type d'approche	Extension de la théorie de Wagner en surface	Extension de la théorie de Wagner en surface	Cinétique chimique	Cinétique chimique	Cinétique chimique
Hypothèses communes	Conservation du flux d'oxygène en régime permanent $J_{O_2} = J_{O_2}^{r,s} = J_{O_2}^{v} = J_{O_2}^{p,s}$				
Hypothèses fondamentales du modèle	- Relation entre les différents sauts de potentiel chimique $\Delta\mu_{O_2}^{v} = \Delta\mu_{O_2}^{r,s} + \Delta\mu_{O_2}^{p,s}$ -Egalité des sauts de potentiel chimique d'oxygène $\Delta\mu_{O_2}^{r,s} = \Delta\mu_{O_2}^{p,s}$	- Moteur des échanges en surface est le non équilibre thermique	- Réaction globale $\frac{1}{2}O_{2(g)} + V_{\ddot{O}} \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} O_O^{\times} + 2h^{\cdot}$ - Cinétique chimique d'ordre 1	Mécanisme réactionnel en chaîne $O_{2(g)} + S_{(ad)} \overset{k_1}{\leftrightarrow} O_{2\,(ad)}$ $O_{2\,(ad)} + e' \overset{k_2}{\leftrightarrow} O'_{2\,(ad)}$ $O'_{2\,(ad)} + e' + S_{(ad)} \overset{k_3}{\leftrightarrow} 2O'_{(ad)}$ $O'_{(ad)} + e' \overset{k_4}{\leftrightarrow} O''_{(ad)}$ $O''_{(ad)} + V_O^{\bullet\bullet} \overset{k_5}{\leftrightarrow} O_O^{\times} + S_{(ad)}$	- Mécanisme réactionnel en chaîne $O_{2(g)} + V_{O_s}^{q_s\bullet} + q_{ads}\,e^- \leftrightarrow (O_2)_{O_s}^{q_{O2}\bullet}$ $(O_2)_{O_s}^{q_{O2}\bullet} + V_{O_s}^{q_s\bullet} + q_{diss}\,e^- \leftrightarrow 2O_{O_s}^{q_O\bullet}$ $O_{O_s}^{q_O\bullet} + V_{O_b}^{\bullet\bullet} + q_{incorp}\,e^- \leftrightarrow O_{O_b}^{\times} + V_{O_s}^{q_s\bullet}$ - Variation de l'énergie d'activation 
Expression du flux d'oxygène	$-\frac{k_0 C_{O^{2-}}^{i,s}}{2RT}\Delta\mu_{O_2}^{i,s}$	$k_0 C_{O^{2-}}^{i,s}\left(exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{i}}{RT}\right) - exp\left(\frac{2n\mu^{i}}{RT}\right)\right)$	$\frac{\frac{k_r}{k_f}\left(P_{O_2}^{p,s-1/2} - P_{O_2}^{r,s1/2}\right)}{\frac{1}{k_f P_{O_2}^{r,s1/2}} + \frac{2e}{D_\delta} + \frac{1}{k_f P_{O_2}^{p,s1/2}}}$	$K_5 K_4 (K_3 K_2 K_1)^{1/2} \times n^2 C_{V_O} P_{O_2}^{r,surf\,1/2}$	$k_j\, exp\left(-\frac{\Delta G_{f,j}^0}{RT}\right) \times exp\left(\frac{(1-\beta_j)\Delta E_j}{RT}\right) \times \left[1 - exp\left(-\frac{\Lambda_j}{RT}\right)\right]\prod_i C_k^j$

Tableau 2-1 : Tableau de synthèse des différents modèles d'échanges en surface.

Le tableau 2-1 propose une synthèse de tous les modèles proposés avec leurs hypothèses. Au vu de cette étude bibliographique et de l'objectif de modéliser macroscopiquement le champ d'activité au sein du matériau en régime transitoire, une approche par réaction globale est plus adaptée que celle par mécanisme élémentaire. L'étude probabiliste des mécanismes élémentaires réalisée par Adler [Adler 2007] montre que les phénomènes d'adsorption sont sans doute plus limitants que l'incorporation. De plus, cette limitation serait liée au nombre de sites en surface et non à une barrière énergétique. Pour tenir compte de la différence de nature entre les phénomènes d'adsorption et de désorption et ceux d'incorporation, une modélisation séparée de ces termes serait judicieuse.

L'ensemble de ces modèles est construit à partir d'une étude des phénomènes ayant lieu sur le côté riche en oxygène, alors qu'expérimentalement, la différence de potentiel chimique entre le gaz et la membrane est la plus élevée côté pauvre en oxygène [Geffroy 2011]. Une étude des phénomènes ayant lieu sur le côté pauvre en oxygène pourrait permettre de construire un nouveau modèle plus pertinent.

Pour pouvoir étendre les modèles au régime transitoire, il faudrait que la notion temporelle soit développée. À notre connaissance, aucun des modèles présentés n'a pu être étendu en régime transitoire [Valentin 2010].

La méthodologie proposée par Fer [Fer 1971] pour la modélisation d'une interface de discontinuité solide/gaz permet de prendre en compte le régime transitoire des espèces chimiques présentes uniquement en surface. Cette méthode consiste à supposer trois milieux continus différents correspondants à l'atmosphère, la surface et le volume.

La surface est vue comme une couche de matière d'épaisseur h très petite comprise entre deux surfaces, $\partial(\partial D)^g$ côté gaz et $\partial(\partial D)^s$ côté solide, encadrant le contour ∂D du solide, comme représenté sur la figure 2-7. Les grandeurs surfaciques, généralement considérées comme des fonctions discontinues peuvent alors être remplacées par des fonctions dérivables dans la couche.

En reprenant la méthodologie de Fer [Fer 1971] et ces hypothèses, la loi de conservation de l'oxygène dans les régions interfaces, donc en surface, s'exprime par :

$$\frac{d}{dt} c_{O_2}^s = div\left(\underline{J_{O_2}^s}\right) + r_{O_2}^s \qquad \textbf{(2-27)}$$

Avec $c_{O_2}^s$ la concentration surfacique du dioxygène à l'interface, $r_{O_2}^s$ le terme source de dioxygène et $\underline{J_{O_2}^s}$ le flux du dioxygène.

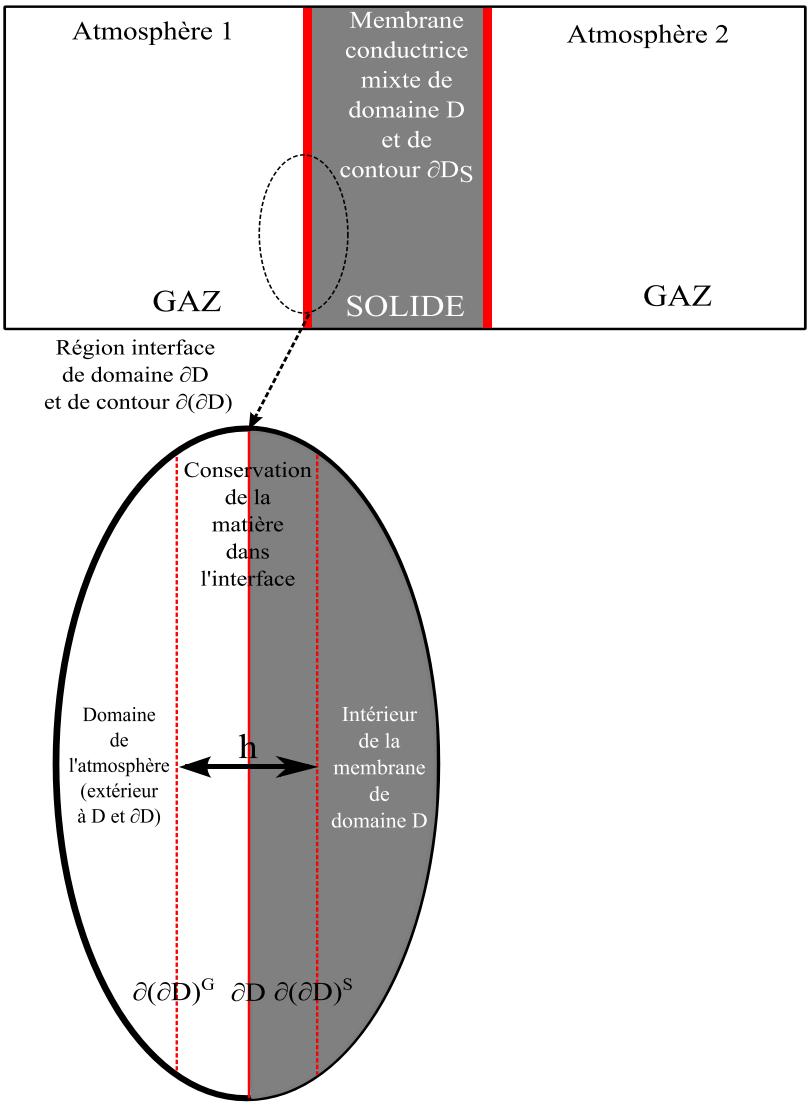


Figure 2-7 : Schéma d'interface de la membrane

Le terme source $r_{O_2}^{S}$ est lié aux réactions chimiques qui ont lieu au niveau de la surface. Le flux $\underline{J_{O_2}^{S}}$ représente la densité volumique de flux du dioxygène qui entre et sort de la surface. Rigoureusement, ce flux ne peut être exprimé en fonction du dioxygène, car les espèces sortantes du volume sont des anions d'oxygène. Avec cette méthodologie, la notion temporelle est représentée par la dérivée temporelle de la concentration de l'espèce chimique en surface.

3. Moyens expérimentaux d'étude des phénomènes en surface

Expérimentalement, les phénomènes de diffusion volumique de l'oxygène et les échanges en surface ne peuvent être dissociés. Seule une mesure globale peut être effectuée. Plusieurs moyens expérimentaux, exploitant différentes propriétés des conducteurs mixtes, ont été développés pour mesurer les performances en flux des matériaux et déterminer le mécanisme limitant : soit la diffusion volumique, soit les échanges en surface. Les trois mesures principales effectuées sont :

- Mesure de flux de semi-perméation,
- Profil de concentration par échange isotopique ^{16}O-^{18}O,
- Conductivité électrique par relaxation,

Pour limiter l'influence du volume, l'étude des échanges en surface peut également être effectuée à partir de mesures de thermogravimétrie sur poudre. Cette démarche est peu courante, car généralement les mesures de thermogravimétrie sont utilisées pour quantifier la variation de concentration de lacunes.

Pour quantifier les phénomènes, les mesures sont post-traitées afin d'obtenir un coefficient de diffusion volumique et un coefficient d'échanges en surface. Actuellement, il n'existe pas de méthode standard pour identifier ces coefficients. Le post-traitement repose donc sur la modélisation des phénomènes adoptée par les différents auteurs.

Dans ce paragraphe, les différents moyens expérimentaux et leurs méthodes de post-traitement sont présentés. Puis une analyse critique des mesures est effectuée dans l'objectif de déterminer des mesures de référence.

3. a. Mesure de flux de semi-perméation

Pour évaluer les propriétés de semi-perméation des membranes sous gradient de pression partielle d'oxygène, des réacteurs membranaires à l'échelle du laboratoire ont été développés suivant les objectifs propres à chaque laboratoire. Par conséquent, aucun réacteur n'est standard. Cependant, ils peuvent être classés en deux grandes catégories :

- ceux où les pressions partielles d'oxygène en entrée des chambres du réacteur sont imposées et le flux d'oxygène à travers la membrane est mesuré.
- ceux où le flux d'oxygène à travers la membrane et la pression partielle d'oxygène d'une seule chambre sont imposés et la pression partielle de la deuxième chambre est mesurée.

3.a.i. Réacteur imposant les pressions partielles d'oxygène

Les réacteurs de la première catégorie ont pour objectif d'évaluer le flux d'oxygène à travers la membrane. En général, ils sont utilisés pour caractériser le flux d'oxygène de différents conducteurs mixtes sous un même gradient de pression partielle d'oxygène, afin de choisir le matériau ayant le plus grand flux. Les gaz utilisés sont généralement de l'air et de l'azote ou de l'argon. Ainsi la différence de pression partielle est suffisamment importante pour que le flux soit mesurable.

Pour mesurer le flux d'oxygène, deux méthodes sont utilisées :

- une mesure directe par chromatographie [Diethelm 2004] en mesurant l'enrichissement du gaz de sortie de la chambre pauvre en oxygène (différence entre le nombre de molécules de dioxygène en entrée et en sortie).

- une mesure indirecte par différence de pression partielle d'oxygène entre l'entrée $P_{O_2}^{in2}$ et la sortie $P_{O_2}^{out2}$ de la chambre pauvre en oxygène [Geffroy 2011, Hong 2012] correspondant à la chambre 2 de la figure 2-1.

L'instrumentation par des sondes à oxygène en entrée et sortie des chambres du réacteur permet une mesure de la pression partielle d'oxygène sans perturbation au sein du réacteur. Une mesure d'enrichissement par chromatographie est techniquement plus lourde à mettre en place et à post-traiter. En général, les réacteurs membranaires sont donc équipés de sondes à oxygène.

Les avantages de ce type de réacteur sont qu'ils reproduisent une configuration proche des réacteurs industriels.

3.a.ii. Réacteur imposant le flux d'oxygène

Les réacteurs de la deuxième catégorie ont pour objectif d'étudier les membranes à faible flux d'oxygène. Cette deuxième catégorie est plus difficile à réaliser techniquement et donc moins utilisée. À la connaissance de l'auteur, seulement deux réacteurs où le flux d'oxygène à travers la membrane est imposé ont été développés [Kharton 1999, Dalslet 2007]. Le flux d'oxygène est imposé à l'aide d'une pompe à oxygène situé côté pauvre en oxygène, comme représenté en figure 2-8. En régime permanent, la conservation du flux impose que le flux d'oxygène de la pompe soit égal au flux d'oxygène de la membrane.

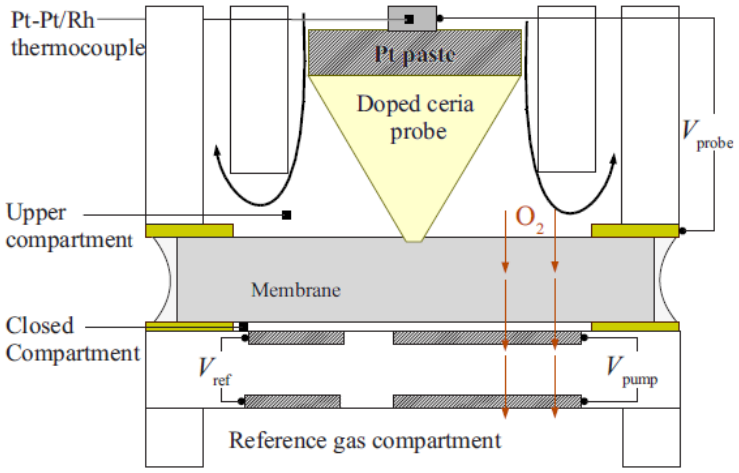


Figure 2-8 : Représentation schématique du moyen de mesure du Risø National Laboratory [Dalslet 2007]

L'avantage de ces réacteurs est qu'ils permettent de mesurer les propriétés des matériaux avec des performances en flux plus faibles, mais ayant d'autres propriétés intéressantes comme une bonne tenue mécanique. Donc, ce type de réacteur est utilisé comme un réacteur permettant des études complémentaires. L'inconvénient est que seul le régime permanent peut-être étudié. La pompe à oxygène peut venir perturber les mesures.

3.a.iii. Instrumentation en surface de la membrane

Pour comprendre et analyser les mécanismes limitants le flux d'oxygène à travers les membranes, les réacteurs doivent être instrumentés afin de pouvoir différentier les phénomènes ayant lieu en surface et ceux en volume. Actuellement, l'instrumentation utilisée est un système d'électrodes dites « de pointes ». Ce système électrochimique a été développé par l'équipe de Kleitz *et al.* [Fouletier 1976] pour évaluer les électrolytes solides, dans les années 1970.

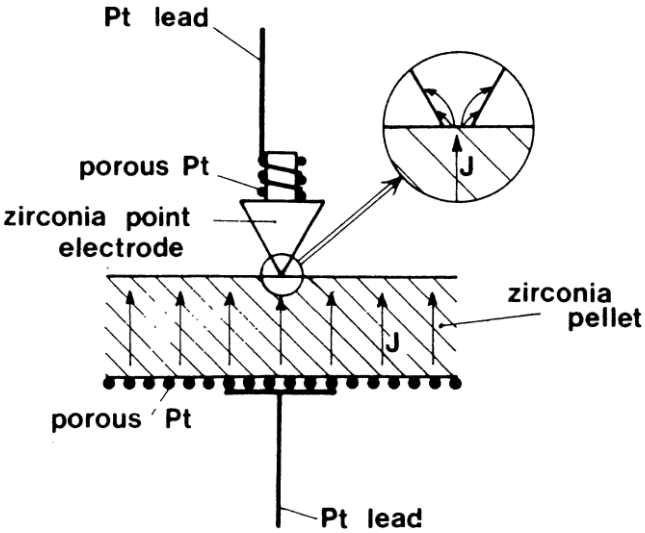


Figure 2-9 : Représentation schématique d'une pointe électrochimique de Zircone [Fouletier 1976]

Ce système est constitué d'une électrode munie d'une pointe en zircone et d'une seconde électrode métallique sphérique posée en appui ponctuel sur la surface non représentée sur la figure 2-9. La pointe de zircone est légèrement posée sur la membrane. L'extrémité pointue de l'électrode est en équilibre avec la surface de la membrane alors que l'autre extrémité est en équilibre avec le gaz extérieur. L'avantage de la forme conique est d'assurer un contact avec la surface sans perturber localement le flux d'oxygène à la surface et également d'empêcher le flux d'oxygène d'atteindre le sommet de la pointe en zircone. La différence de tension entre les deux électrodes est mesurée. La pression partielle du dioxygène en surface de la membrane est calculée à partir de la différence de tension entre les deux électrodes, définie par la relation (2-28) [Fouletier 1976, Hammou 2011, Mauvy 2012]. Le calcul complet est détaillé dans les références ci-jointes.

$$\Delta V^{i} = \frac{\Delta\mu_{O_2}^{i,s}}{4F} = \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{a_{O_2}^{i,s}}{P_{O_2}^{i,s}}\right) \quad \textbf{(2-28)}$$

Avec ΔV^{i} la différence de tension entre les deux électrodes (V), R la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}), T la température (K), F la constante de Faraday (C.mol^{-1}), $\Delta\mu_{O_2}^{i,s}$ le saut de potentiel chimique du dioxygène en surface, $P_{O_2}^{i,s}$ la pression partielle du dioxygène de l'atmosphère proche du haut de la pointe côté i (atm), $a_{O_2}^{i,s}$ l'activité du dioxygène interprétée en surface i (atm).

L'avantage de cette instrumentation est que le domaine limitant le flux de semi-perméation, volume ou surface, est identifiable. L'inconvénient principal de ce système est que c'est une mesure thermodynamique qui ne donne aucune information sur sa nature physique. Par conséquent, il est difficile de savoir si cette activité représente l'activité des atomes d'oxygène dissociés ou celle des molécules de dioxygène adsorbés,... De plus, la mesure de pointe est réalisée localement en surface de la membrane et, lors de l'interprétation, il faut postuler l'homogénéité de cette mesure sur l'ensemble de la surface.

À la connaissance de l'auteur, seulement trois réacteurs utilisent ce système de mesure de pointe. Le premier est celui développé par le laboratoire Risø National Laboratory [Dalslet 2007] où le flux est imposé à travers la membrane. Le système d'électrode de pointe est utilisé seulement en surface riche en oxygène comme représenté en figure 2-8. Les mesures sont interprétées à l'aide de la théorie proposée par Bouwmeester *et al.* [Bouwmeester 1994]. Le flux imposé étant faible, le domaine de validité du modèle proposé par Bouwmeester est respecté. L'inconvénient majeur de ce réacteur est qu'il y à interférences probable entre la pompe à oxygène et le capteur.

Les deux autres réacteurs sont ceux développé par le laboratoire SPCTS et par le laboratoire LEPMI. Le réacteur du SPCTS est instrumenté avec un système électrochimique de pointe de chaque côté de la membrane [Geffroy 2011], comme schématisé en figure 2-10.

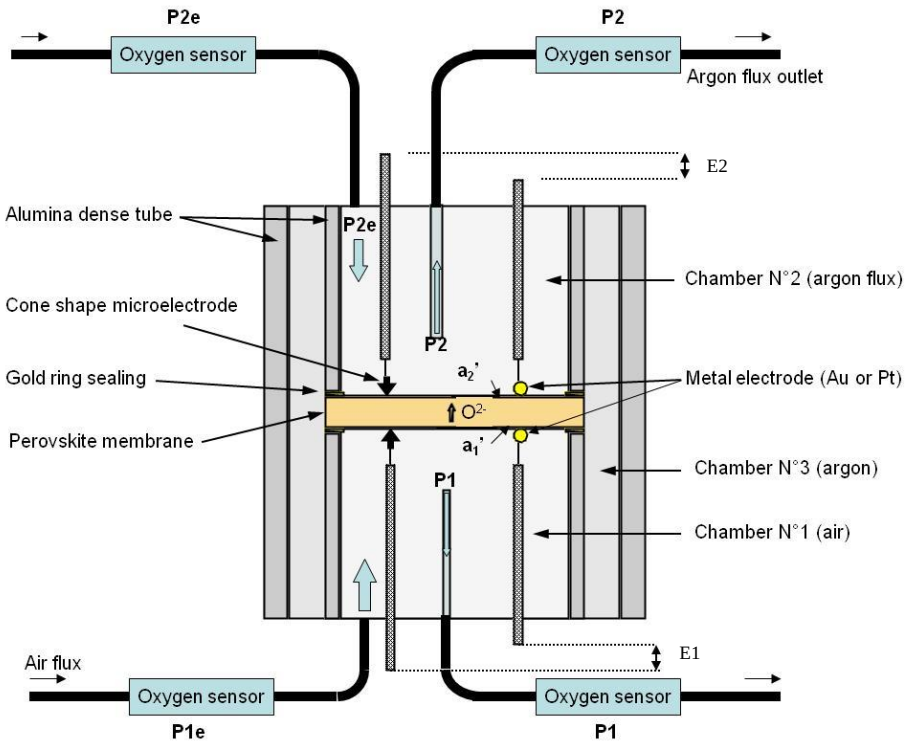


Figure 2-10 : Représentation schématique du moyen de mesure du laboratoire SPCTS [Geffroy 2013]

Ainsi, le profil de l'activité de l'oxygène à travers la surface peut être identifié, comme représenté en figure 2-11.

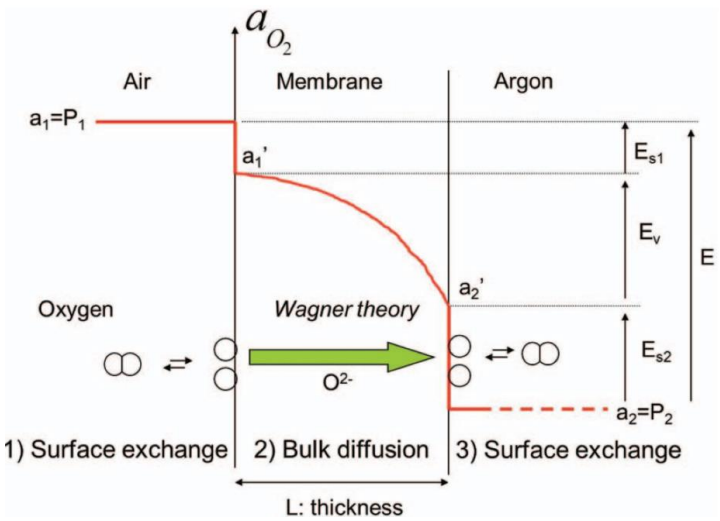


Figure 2-11 : Représentation schématique des mesures obtenues à l'aide du réacteur du laboratoire SPCTS instrumenté avec les électrodes de pointes [Geffroy 2013]

Les sauts de potentiel chimique mesurés de chaque côté de la membrane ne sont pas égaux. Le saut côté pauvre en oxygène est important, alors que celui du côté riche en oxygène est très faible.

À partir de ces mesures, un indice de performance B_C a été défini pour identifier le mécanisme limitant [Valentin 2010]. Cet indice B_C est défini par :

$$B_C = \frac{\Delta\mu_{O_2}^{s}}{\Delta\mu_{O_2}^{v}} \qquad \textbf{(2-29)}$$

Avec $\Delta\mu_{O_2}^{s}$ la différence de potentiel chimique à travers la surface de la membrane et $\Delta\mu_{O_2}^{v}$ la différence de potentiel chimique à travers le volume de la membrane.

Quand l'indice B_C est inférieur à 0,5 alors le mécanisme limitant est la diffusion en volume. Par contre quand B_C est supérieur à 1,5, le mécanisme limitant correspond aux échanges en surface. Pour B_C compris entre 0,5 et 1,5, il n'y a pas prédominance d'un mécanisme. Dans ce cas-là, on parle de régime mixte.

Les avantages du réacteur du SPCTS sont que :

- l'étude des membranes se fait dans les mêmes conditions que celle des réacteurs membranaires industriels.
- pas d'interférence des moyens de mesure.
- le domaine limitant le flux de semi-perméation volume ou surface est identifiable avec l'indice de performance B_C.

Les inconvénients sont que :

- le flux doit être suffisamment important pour obtenir une bonne précision de mesure au regard de l'incertitude propre au dispositif.
- La mesure est une mesure thermodynamique qui ne donne aucune information sur la nature chimique des activités des espèces mesurées.

3.a.iv. Conclusion sur les différents réacteurs membranaires

En conclusion, les réacteurs membranaires développés en laboratoire se séparent en deux catégories, ceux où les pressions partielles sont imposées et le flux mesuré et ceux où le flux est imposé et les pressions partielles mesurées. La majorité des réacteurs sont de la première catégorie. Ils permettent d'évaluer et de comparer les matériaux entre eux, afin de déterminer la composition ayant le flux de semi-perméation le plus élevé.

Pour comprendre les mécanismes limitant le flux d'oxygène, une instrumentation avec un système d'électrode dit de pointe permet de quantifier le saut de potentiel chimique de l'oxygène à l'interface membrane/gaz. Les mesures réalisées de chaque côté de la membrane du réacteur du laboratoire SPCTS montrent que le saut est très important côté pauvre en oxygène et très faible côté riche. Cette différence pourrait s'expliquer par des mécanismes limitant différents sur les deux surfaces. En d'autres termes, les phénomènes de réduction des anions d'oxygène et de désorption associative ne seraient pas exactement l'inverse des mécanismes d'adsorption dissociative et d'oxydation du dioxygène.

3. b. Échange isotopique ^{16}O-^{18}O

Lorsqu'une espèce chimique diffusante a différents isotopes, alors des mesures par échanges isotopiques peuvent être utilisées pour déterminer les propriétés de diffusion. L'oxygène a trois isotopes ^{16}O, ^{17}O et ^{18}O. Donc pour caractériser les phénomènes de semi-perméation des conducteurs mixtes, des mesures par échanges isotopiques ^{16}O-^{18}O sont employées. Cette technique est basée sur la mesure du profil de concentration de l'isotope ^{18}O, comme représenté en figure 2-12. Les paramètres de diffusion D* et d'échanges en surface k* sont quantifiés par identification inverse.

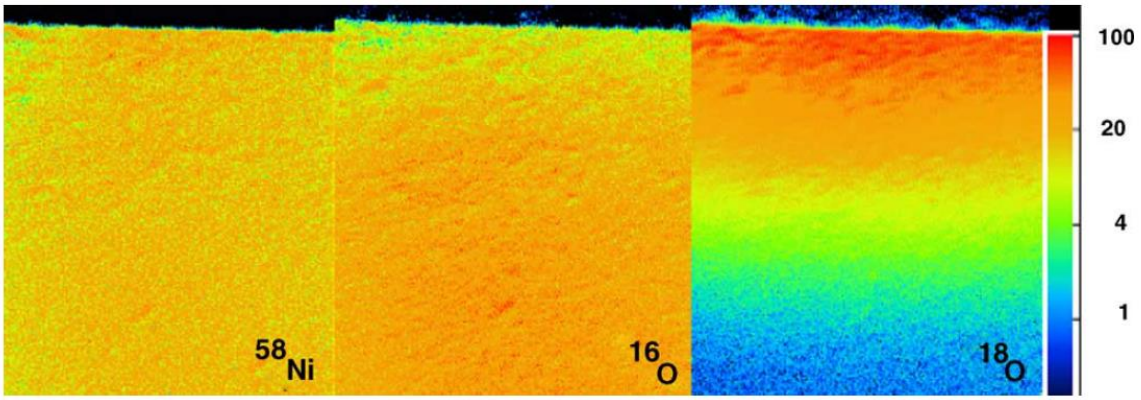


Figure 2-12 : Images SIMS des profils de concentration des isotopes ^{58}N, ^{16}O et ^{18}O mesurés après un recuit sous $^{18}O_2$ à 500°C pendant 2h pour un $La_2NiO_{4+\delta}$ réalisé par Bassat *et al.* [Bassat 2005]. Les concentrations varient entre 0% représenté par la couleur bleu et 100% représenté par la couleur rouge.

La procédure expérimentale est la suivante. En premier, la membrane est recuite sous oxygène $^{16}O_2$ sous conditions expérimentales souhaitées (température et pression), pour une période de temps 10 fois supérieure au temps d'échanges sous isotope traceur $^{18}O_2$. Ainsi, l'échantillon est en équilibre thermodynamique aux conditions de température et de pression partielle d'oxygène de travail. Après stabilisation en température, l'atmosphère est subitement

enrichie en isotope $^{18}O_2$ pendant une courte période. Pour arrêter les réactions et la diffusion, la membrane est trempée.

Le profil de pénétration de l'isotope est mesuré par la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) [Chater 1992]. Pour cela, l'échantillon est découpé en deux parties, puis les surfaces sont polies. Pour chaque échantillon, deux profils symétriques de pénétration de ^{18}O sont obtenus. La figure 2-13 représente un des deux profils de pénétration de ^{18}O.

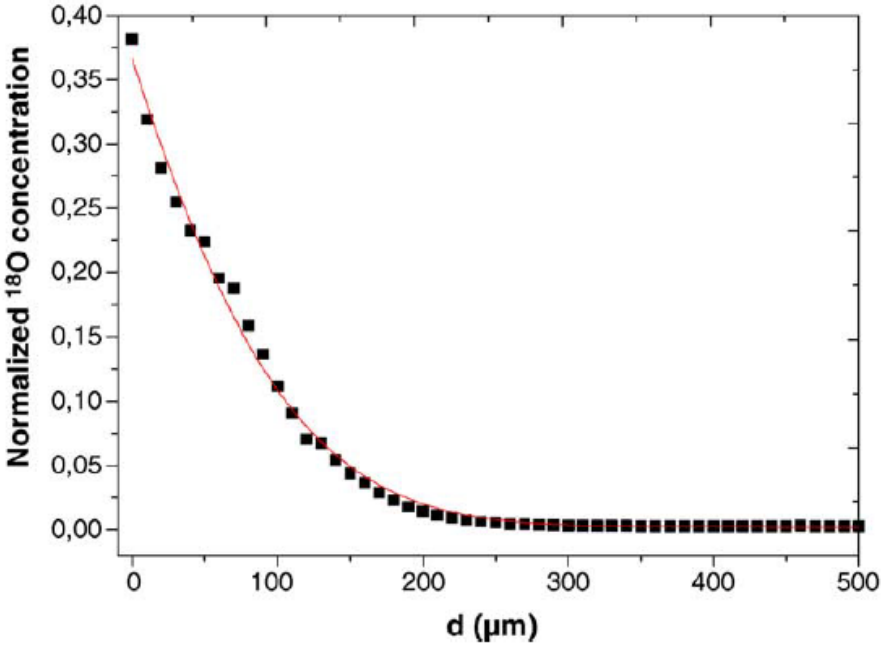


Figure 2-13 : Profils de concentration de l'isotope ^{18}O mesuré après un recuit sous $^{18}O_2$ à 600°C pendant 50 min pour un $La_2NiO_{4+\delta}$ réalisé par Bassat *et al.* [Bassat 2005].

La durée de la période où l'atmosphère est enrichie en isotope $^{18}O_2$ est déterminée à partir d'un coefficient de diffusion D^* approximé. Une estimation de la longueur de diffusion L_D est alors :

$$L_D = 2\sqrt{D^* t} \tag{2-30}$$

Avec t la durée pendant laquelle l'atmosphère est enrichie en isotope $^{18}O_2$. La valeur L_D doit être d'une dizaine de micromètres pour obtenir un bon raffinement des paramètres D^* et k^*.

Pour déterminer les coefficients de diffusion et d'échanges en surface, la concentration normée de l'oxygène ^{18}O dans le solide correspondant à la fraction d'isotope corrigée du rapport naturel isotopique (référant à $C_0 = 0.2\%$) et de l'enrichissement isotopique du gaz (référant à $C_{O^{18}}^g = 97\%$) est définie par :

$$C_{O^{18}}^n(x,t) = \frac{C_{O^{18}}(x,t) - C_0}{C_{O^{18}}^g - C_0} \tag{2-31}$$

Avec $C_{O^{18}}^{n}(x,t)$ la concentration normée de $^{18}O_2$ dans le solide, $C_{O^{18}}(x,t)$ la concentration de $^{18}O_2$ dans le solide.

Le flux de diffusion volumique unidirectionnel est représenté par une loi de Fick. La loi de conservation s'écrit:

$$\frac{dC_{O^{18}}^{n}}{dt} = -D^{*}\left.\frac{\partial C_{O^{18}}^{n}(x)}{\partial x}\right|_{x=0} \quad \textbf{(2-32)}$$

Avec $C_{O^{18}}^{n}$ la concentration normée de l'isotope ^{18}O.

En surface, les phénomènes d'échanges sont représentés par une loi de type convectif. Durant la trempe, le taux d'oxygène échangé à travers l'interface gaz/solide est donné par la différence de concentration de ^{18}O dans le gaz et dans le solide en surface. La condition aux bords correspond à :

$$D^{*}\left.\frac{\partial C_{O^{18}}^{n}(x)}{\partial x}\right|_{x=0} = -k^{*}\left(C_{O^{18}}^{g} - C_{O^{18}}^{s}\right) \quad \textbf{(2-33)}$$

Avec $C_{O^{18}}^{g}$ la concentration d'oxygène ^{18}O dans le gaz, $C_{O^{18}}^{s}$ la concentration d'oxygène ^{18}O à la surface et k^* le coefficient d'échanges en surface.

La solution de la loi de conservation est donnée par la relation de Crank [Crank 1975] décrite en équation (2-34) pour le cas unidimensionnel.

$$C'_{O^{18}}(x,t) = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{*}t}}\right) - exp\left(\frac{k^{*}}{D^{*}}x + \frac{k^{*2}}{D^{*}}t\right) erfc\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{*}t}}\right) + \left(\frac{k^{*}}{D^{*}}\sqrt{D^{*}t}\right)\right\} \quad \textbf{(2-34)}$$

Avec t le temps du recuit isotopique et erfc la fonction d'erreur complémentaire.

À partir de la relation de Crank, il est identifié par relation inverse, les paramètres de diffusion D^* et d'échanges en surface k^*.

De nombreux matériaux conducteurs mixtes ont été caractérisés par échanges isotopiques $^{16}O/^{18}O$ depuis les années 1990. Ainsi, il existe de nombreuses données de coefficients D^* et k^*. Cependant, les conditions opératoires ne sont pas toujours précisées. Par conséquent, ces données sont difficilement comparables. L'ordre de grandeur est entre 10^{-7} et 10^{-12} $cm^2.s^{-1}$ pour le coefficient de diffusion D^* et entre 10^{-5} et 10^{-8} $cm.s^{-1}$ pour le coefficient des échanges en surface k^*. La valeur de ces coefficients dépend très fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère d'essai. Le rapport des coefficients D^*/k^* correspond à l'épaisseur caractéristique proposée par [Bouwmeester1994]. Ce rapport permet d'identifier le mécanisme limitant du transport d'oxygène.

Le coefficient de diffusion D^* peut être relié par un facteur de corrélation avec le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène à travers la membrane sous gradient de pression partielle d'oxygène D_{chem} par l'équation (2-35) et le coefficient d'autodiffusion D_{auto}^{v} par l'équation (2-36), d'après Maier [Maier 1998, Maier 2000].

$$D^* = \mathfrak{f} D_{chem} \tag{2-35}$$

Avec $\mathfrak{f}$ = *0,69* pour une structure pérovskite idéale.

$$D^* = -\frac{1}{2}\mathfrak{f} D^v_{auto} \frac{\partial\, ln\left(P_{O_2}\right)}{\partial\, ln\left(C^{moy}_{V_O}\right)} \tag{2-36}$$

Avec $C^{moy}_{V_O}$ la concentration molaire moyenne de lacunes d'oxygène dans la phase pérovskite sous gradient de pression partielle d'oxygène et $\frac{\partial\, ln\left(P_{O_2}\right)}{\partial\, ln\left(C^{moy}_{V_O}\right)}$ le coefficient thermodynamique.

L'inconvénient majeur de cette méthode est que la force motrice de la diffusion correspond au gradient de concentration d'oxygène ^{18}O et non au gradient de potentiel chimique d'oxygène. Les coefficients de diffusion volumique et d'échanges en surface obtenus ainsi sont donc valides uniquement pour une diffusion de Fick avec des conditions de convection en surface ce qui ne correspondent pas exactement au cas d'une membrane sous gradient.

3. c. Conductivité électrique par relaxation

L'expérience consiste à mesurer par la méthode dite 4-points la conductivité électrique d'un barreau de pérovskite lors d'un changement de pression partielle d'oxygène ou de température. La méthode 4-points représentée en figure 2-14 consiste à imposer un courant continu connu au niveau des électrodes externes et à mesurer la tension aux bornes des électrodes internes.

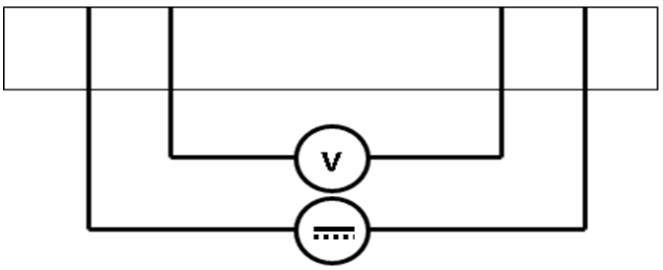


Figure 2-14 : Représentation schématique de la mesure la conductivité électrique

La conductivité totale *s* est calculée à partir de la loi d'Ohm.

$$s(t) = \frac{IL}{V(t)A} \tag{2-37}$$

Avec *I* le courant imposé (A), *L* la distance entre les électrodes (m), *V* la tension mesurée (V), A la section de l'échantillon (m²).

La figure 2-15 représente la variation de conductivité totale au cours du temps, lors d'un changement d'atmosphère entre air et azote.

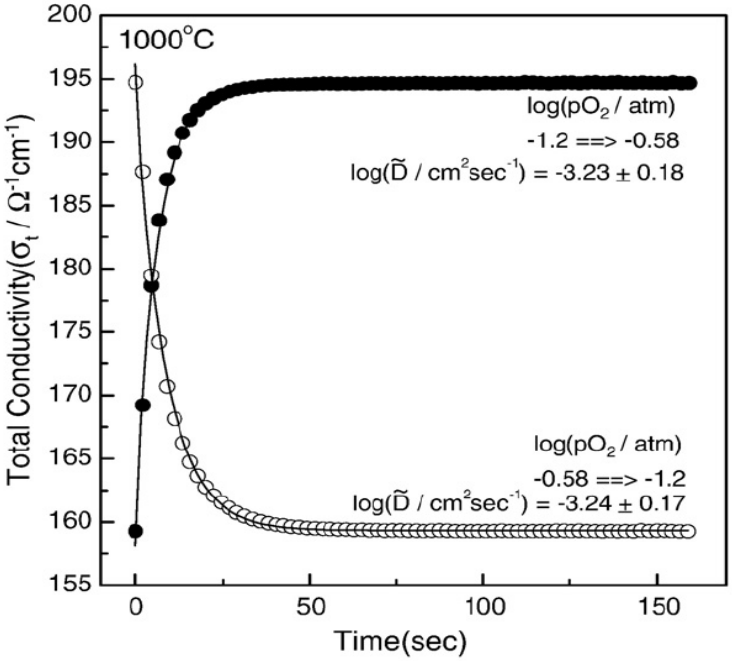


Figure 2-15 : Variation de la conductivité totale mesurée au cours du temps lors d'un changement d'atmosphère air vers P_{O2}=0,063 atm et inversement par Choi *et al.* [Choi 2011]

Quand l'atmosphère change, le matériau se rééquilibre avec la nouvelle atmosphère, ce qui modifie la stœchiométrie du matériau. Et cette modification de stœchiométrie induit une variation de conductivité. Cette variation est interprétée comme une diffusion de l'oxygène entre la surface et le cœur du matériau suivant une loi de Fick au sein du matériau. En surface, les échanges sont représentés par une condition aux bords de type convectif. À partir de la solution de Crank [Crank 1975] pour la diffusion Fickienne transitoire, la variation relative de conductivité totale au cours du temps est décrite par [Yasuda 1995] :

$$\left(\frac{s(t)-s(0)}{s(\infty)-s(0)}\right) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} \frac{2L_1^2\, exp\left(-\frac{\beta_m^2 D^Q(t-t_0)}{l_1^2}\right)}{\beta_m^2(\beta_m^2+L_1^2+L_1)} \frac{2L_2^2\, exp\left(-\frac{\beta_n^2 D^Q(t-t_0)}{l_2^2}\right)}{\beta_n^2(\beta_n^2+L_2^2+L_2)} \quad \textbf{(2-38)}$$

Avec *s(t)* la conductivité totale au cours du temps, *s(0)* la conductivité totale initiale et *s(∞)* la conductivité totale après relaxation. D^Q est le coefficient de diffusion chimique en $cm^2.s^{-1}$. Les dimensions de la section correspondent aux paramètres l_k. L_1 et L_2 sont des paramètres adimensionnés définis par :

$$L_k = l_k \frac{k^Q}{D^Q} \quad \textbf{(2-39)}$$

Avec k^Q le coefficient d'échanges en surface.

Les coefficients β_m et β_n sont les racines positives m-ièmes et n-ièmes des équations (2-40) et (2-41).

$$\beta_m tan(\beta_m) = L_1 \quad \textbf{(2-40)}$$

$$\beta_n tan(\beta_n) = L_2 \quad \textbf{(2-41)}$$

Le coefficient de diffusion chimique D^Q mesuré par relaxation électrique est relié au coefficient d'autodiffusion D^v_{auto} par [Ten Elshof 1997]:

$$D^Q = \frac{1}{2} D^v_{auto} \frac{\partial\, ln\left(P_{O_2}\right)}{\partial\, ln\left(C^{moy}_{V_O}\right)} \quad \textbf{(2-42)}$$

Avec $\frac{\partial\, ln\left(P_{O_2}\right)}{\partial\, ln\left(C^{moy}_{V_O}\right)}$ le coefficient thermodynamique.

L'avantage de cette méthode est que la mesure de la conductivité électrique est simple à mettre en place. De plus, la force motrice de diffusion correspond à un gradient de potentiel chimique d'oxygène. Par contre, le modèle utilisé pour le post-traitement utilise une diffusion de Fick. De plus, le post-traitement est complexe surtout au niveau de la résolution numérique de l'équation (2-38).

3. d. Analyse thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, de l'atmosphère et du temps. En connaissant l'origine de la variation de masse, il est possible de quantifier l'évolution de composition du matériau en fonction des conditions environnementales.

Les essais de thermogravimétrie s'effectuent sur poudres micrométriques. Par conséquent, la diffusion volumique peut être considérée négligeable par rapport aux échanges en surface pour des matériaux présentant une forte conductivité ionique et électronique, ce qui est le cas pour les conducteurs mixtes loin de la stœchiométrie. Dans les limites de cette hypothèse, cette mesure permet d'étudier les effets de surface sans prendre en compte les effets de volume.

En considérant que la variation de masse est due à la seule variation de la quantité d'oxygène, alors la variation de la quantité d'oxygène du conducteur mixte est donnée par :

$$\Delta n_{O^{2-}} = \frac{\Delta m}{M_O} \quad \textbf{(2-43)}$$

Avec Δm la variation de masse (mg) et M_O la masse molaire de l'oxygène (g.mol^{-1}).

La variation de masse est reliée à la variation de concentration de lacunes au sein du matériau, par la relation suivante [Valentin 2010]:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta m}{m} \frac{M_{MIEC}}{M_O} \quad \textbf{(2-44)}$$

Avec $\Delta\delta$ la variation de concentration de lacunes, m la masse initiale de l'échantillon et M_{MIEC} la masse molaire du conducteur mixte.

En se basant sur une loi de conservation des lacunes, Zeng et Lin [Zeng 1998] ont développé une méthode de post-traitement correspondant à l'identification des coefficients

d'échanges en surface. Ces paramètres correspondent à ceux du modèle de Xu et Thomson [Xu 1999]. En admettant que le taux de variation de la concentration de lacunes d'oxygène est égal à exactement deux fois le flux d'oxygène, le taux de variation de la concentration de lacunes s'écrit :

$$\frac{dC_{V_O}}{dt} = 2J_{O_2} = 2\phi k_{ATG}\left[C_{V_O}^{eq} - C_{V_O}(t)\right] \quad \textbf{(2-45)}$$

Avec ϕ le ratio entre l'aire de la surface extérieure et le volume de la poudre (m^{-1}), k_{ATG} le coefficient d'échanges en surface et C_{V_O} la concentration de lacunes d'oxygène.

Le coefficient de surface s'identifie par [Zeng 1998] :

$$\frac{\left[C_{V_O}(t) - C_{V_O}^{eq}\right]}{\left[C_{V_O}^{init} - C_{V_O}^{eq}\right]} = \frac{[m(t) - m(t = eq)]}{[m(t = 0) - m(t = eq)]} = exp(-2\phi k_{ADS} t) \quad \textbf{(2-46)}$$

Avec *m(t)* la masse de l'échantillon à l'instant t, *m(t=eq)* la masse de l'échantillon équilibré avec la nouvelle atmosphère et *m(t=0)* la masse initiale de l'échantillon.

Le coefficient d'échanges en surface identifié à partir des mesures thermogravimétriques est généralement plus faible que celui identifié par échanges isotopiques et égal à celui mesuré par relaxation électrique au facteur thermodynamique près [Zeng 1998]. Cependant, à ma connaissance, cette méthodologie est très rarement employée dans la littérature. D'ailleurs lorsque Maier [Maier 1998, Maier 2000] compare les différents coefficients d'échanges en surface identifiés dans la littérature, il ne prend pas en compte celui déterminé par mesures thermogravimétriques.

Les mesures par thermogravimétrie sont intéressantes pour étudier l'évolution des échanges en surface en régime transitoire, car la diffusion volumique peut être négligée en raison de la géométrie des échantillons. La force motrice des échanges de surface correspond à un gradient de potentiel chimique d'oxygène. De plus, cette méthode permet de distinguer les temps caractéristiques des phénomènes d'adsorption dissociative et d'incorporation de l'oxygène de ceux de désincorporation et de désorption associative.

3. e. Comparaison des systèmes de mesure

Chaque dispositif expérimental, compte tenu des conditions opératoires qui lui sont associées, donne accès à des paramètres matériaux subtilement différents. En effet, le moteur de la diffusion peut être : un gradient de potentiel chimique de l'oxygène, un gradient de concentration d'oxygène ^{18}O ou un gradient chimique de l'oxygène. De plus, le post-traitement des mesures expérimentales afin de déterminer les coefficients de diffusion volumique ou d'échanges en surface s'effectue avec des modèles différents selon le moyen utilisé. Les modèles utilisant la loi de Fick pour la diffusion ne sont pas en concordance avec les modèles de prédiction du flux qui utilisent la théorie de Wagner. De ce fait, les coefficients identifiés suivant les différents moyens de mesure ne peuvent pas être comparés directement entre eux. Le tableau 2-2 synthétise les différents moyens développés avec leurs

conditions expérimentales et leurs modèles de post-traitement permettant d'identifier les coefficients.

	Mesure des performances de semi-perméation	Echange isotopique ^{16}O-^{18}O	Conductivité électrique par relaxation chimique	Thermogravimétrie
Etat	Stationnaire	Transitoire	Transitoire	Transitoire
Nombre d'atmosphères différentes au contact de la membrane	2	1	1	1
Gradient volumique de pression partielle d'oxygène	Oui	Non	Oui	Oui
Nature de la force motrice	Gradient du potentiel chimique d'oxygène $\Delta\mu_{O2}$	Gradient de concentration d'oxygène ^{18}O	Gradient potentiel chimique d'oxygène $\Delta\mu_{O2}$	Gradient du potentiel chimique d'oxygène $\Delta\mu_{O2}$
Loi de diffusion associée en volume	Wagner	Fick	Fick	Fick
Coefficient de diffusion	Coefficient de diffusion de Wagner D_V ou D_δ	Coefficient de diffusion de ^{18}O $D*$	Coefficient de diffusion électrochimique D^Q	
Conditions aux bords	Flux du dioxygène	Concentration de l'oxygène ^{18}O	Conductivité électrique	Masse de l'échantillon
Loi utilisée pour les échanges en surface	Approche cinétique chimique	Convectif	Convectif	Convectif
Coefficient d'échanges en surface	Coefficient de réaction $k_{ex}^{i,s}$	Coefficient d'échanges $k*$	Coefficient d'échanges k^Q	Coefficient d'échanges k^{ADS}

Tableau 2-2 : Récapitulatif des conditions opératoires, lois utilisées pour le post-traitement, coefficients mesurés par les différentes expérimentations

J. Maier [Maier 1998, Maier 2000] propose des relations entre les différents coefficients d'échanges en surface k_{ex}, $k*$ et k^Q et ceux de diffusion en volume D_0, $D*$ et D^Q issus des différentes expérimentations. Cependant, ces coefficients restent difficilement comparables, car les forces motrices sont de natures différentes et, de fait, les modèles correspondants ne sont pas les mêmes.

Le choix des essais de référence pour la suite de la thèse a été basé sur la nature de la force motrice. Au vu de la synthèse, présentée dans le tableau 2-2, les mesures utilisées seront :

- les mesures des performances de semi-perméation instrumentées par deux systèmes d'électrodes de « pointes » réalisées par le laboratoire SPCTS ;
- les mesures de thermogravimétrie, en isotherme, en régime transitoire;

Les mesures des performances de semi-perméation permettent d'étudier l'ensemble des phénomènes lorsque la membrane est soumise à un gradient d'activité d'oxygène. De plus, l'instrumentation mise en place par le laboratoire SPCTS permet de connaître la pression

partielle de dioxygène en surface et ainsi de distinguer l'influence entre la diffusion de volume et les échanges en surface en régime permanent.

De manière complémentaire, les mesures de thermogravimétrie permettent d'étudier les phénomènes d'échanges en surface en régime transitoire lors d'un changement d'atmosphère. L'analyse thermogravimétrique permet, en changeant les atmosphères d'essais, d'étudier séparément les phénomènes d'adsorption dissociative et d'incorporation de l'oxygène de ceux de désincorporation et de désorption associative.

4. Influence de l'atmosphère et de la température

Une analyse fine des mesures des performances de semi-perméation et de thermogravimétrie est effectuée dans le but de déterminer les phénomènes dominants à prendre en compte dans le modèle des échanges en surface. Les mesures de semi-perméation effectuées par le laboratoire SPCTS en régime permanent permettent d'explorer l'influence du gradient de pression partielle à travers la membrane. Pour les échanges en surface, les mesures de variations de masse réalisées par thermogravimétrie isotherme permettent d'étudier le régime transitoire.

4. a. Sur les sauts de potentiel chimique d'oxygène

La figure 2-16 schématise le réacteur du laboratoire SPCTS avec l'instrumentation utilisée. Au niveau de l'instrumentation, il y a un système d'électrode de pointe de chaque côté de la membrane, comme cela a été présenté au paragraphe précédent. Une microjauge à référence interne a été ajoutée dans la chambre pauvre en oxygène afin d'évaluer la pression partielle d'oxygène proche de la surface [Vivet 2011]. Du fait que le réacteur est positionné verticalement, l'écoulement du gaz n'est pas homogène dans la chambre supérieure correspondant ici à l'atmosphère pauvre en oxygène [Geffroy 2013]. La distance entre la surface de la membrane et la microjauge est d'un millimètre. Cette distance correspond à la hauteur de la pointe de l'électrode, afin que la pression partielle d'oxygène mesurée par la microjauge corresponde à celle nécessaire pour le calcul de l'activité du dioxygène en surface à partir de la tension mesurée.

Pour l'atmosphère riche, une microjauge a été utilisée pour vérifier le gradient de pression partielle d'oxygène. Le gradient mesuré est très faible. Donc la pression partielle du dioxygène proche de la surface $P_{O_2}^{r,s}$ est approximativement égale à la pression partielle d'oxygène mesurée en sortie de chambre $P_{O_2}^{r,out}$.

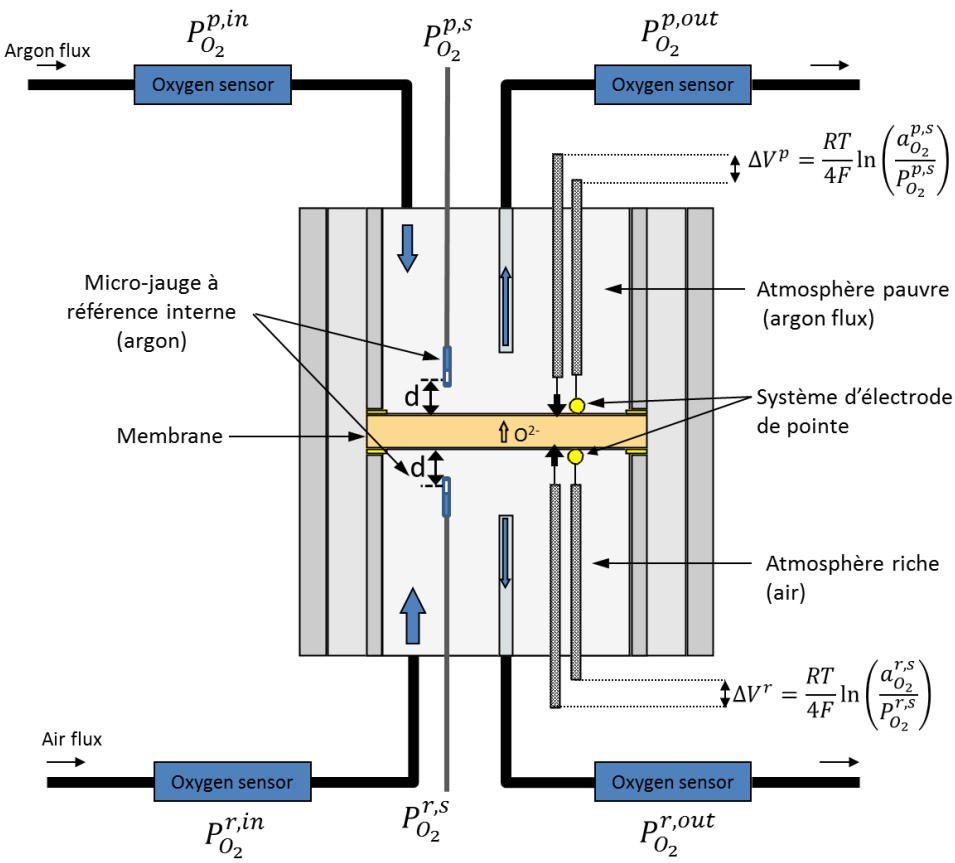


Figure 2-16 : Représentation schématique du moyen de mesure du laboratoire SPCTS [Geffroy 2013]

4.a.i. Influence du gradient de pression partielle d'oxygène

Pour étudier l'influence du gradient de pression partielle sur le flux de semi-perméation, une membrane de composition LSFCo5573 a été soumise à différents gradients de pression partielle d'oxygène à 900°C. L'essai a consisté à faire varier la pression partielle d'oxygène de la chambre riche en maintenant un flux d'argon constant dans la chambre pauvre. Entre chaque variation d'atmosphère, il est attendu suffisamment longtemps afin que le régime stationnaire s'établisse.

Pour valider que le régime stationnaire soit bien atteint, il a été vérifié que la relation de Wagner [Wagner 1975] soit respectée. Le flux d'oxygène à travers la surface en fonction du gradient des activités de surface est tracé en figure 2-17. La majorité des points de mesure est alignée, mais pour des faibles flux, cinq points de mesure ne respectent plus la relation de Wagner. Ces mesures ont été effectuées avec une pression partielle d'oxygène côté riche inférieure à 1.10^{-3} atm. Donc, pour ces atmosphères très pauvres en oxygène, le régime stationnaire n'est pas atteint ou l'imprécision de mesure est du même ordre de grandeur que la mesure. Comme la mesure de l'activité de l'oxygène est du type logarithmique, cette mesure n'est donc pas adaptée lorsque la membrane est soumise à de faibles gradients de pression partielle. Le dispositif actuel pourrait être modifié dans l'objectif de pallier cette difficulté.

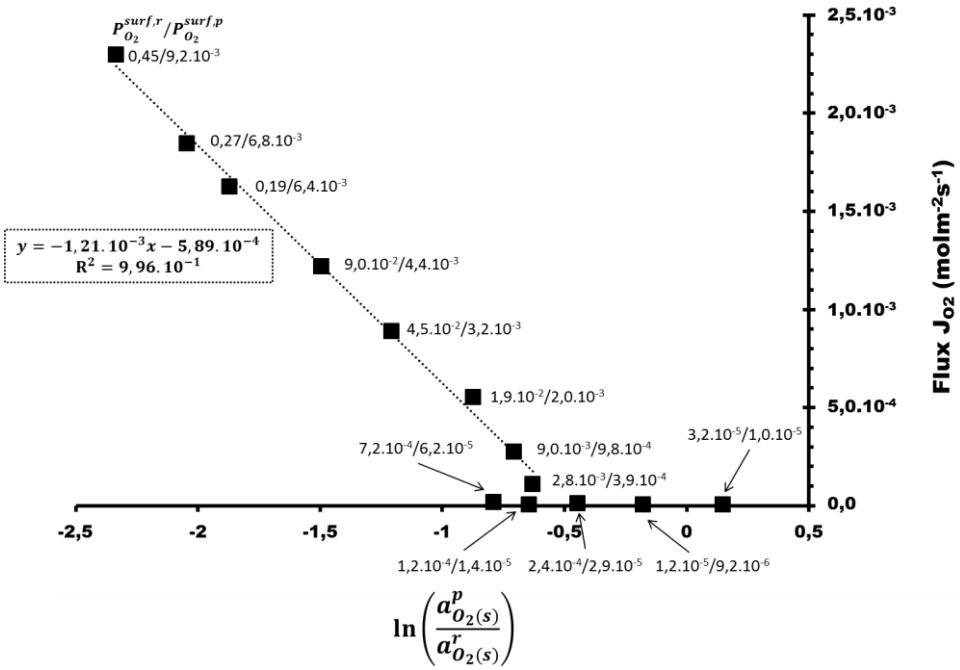


Figure 2-17 : Flux d'oxygène en fonction des activités du dioxygène en surface pour une membrane LSFG5573 en régime stationnaire à 900°C. Les étiquettes indiquent le gradient de pression partielle d'oxygène imposé.

Une régression linéaire passant par un maximum de points alignés a été tracée. Cette droite ne passe pas par l'origine. Ce décalage peut-être dû aux imprécisions de mesure ou à un faible débit de fuite. Ce décalage par rapport à l'origine permet d'estimer l'ordre de grandeur de précision de la mesure sur le flux. Le coefficient directeur de la droite correspond au coefficient de diffusion volumique issue de la loi de Wagner.

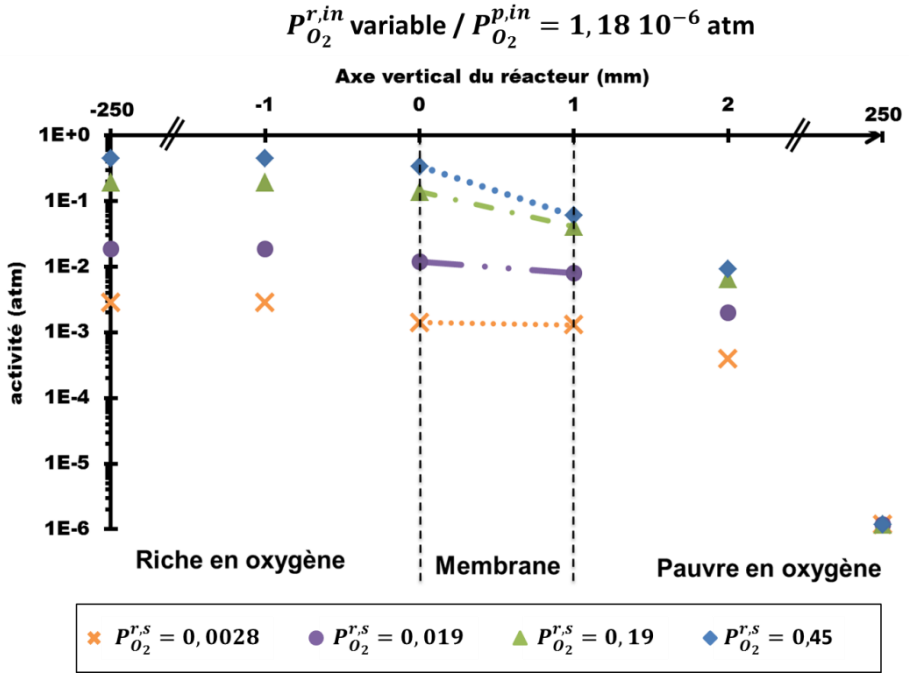


Figure 2-18 : Profils de pression partielle. Les pressions partielles d'oxygène en surface de la membrane correspondent aux pressions partielles de dioxygène interprétées en surface.

La figure 2-18 représente différents gradients à travers la membrane en régime stationnaire parmi les différents points de mesure alignés en figure 2-17. Quand le gradient entre les deux chambres diminue, les sauts d'activité d'oxygène ont tendance à :

- Augmenter côté riche en oxygène,
- Diminuer côté pauvre en oxygène.

Pour illustrer ces tendances, les différences de potentiel chimiques (les deux surfaces et global) pour les points mesures alignés sur la figure 2-17, sont calculées de la manière suivante et représentées en figure 2-19.

$$\Delta\mu_{O2}^{r,s} = 4F|\Delta V^r| = RTln\left(\frac{P_{O_2}^{r,s}}{a_{O_2}^{r,s}}\right) \quad \textbf{(2-47)}$$

$$\Delta\mu_{O2}^{p,s} = 4F|\Delta V^p| = RTln\left(\frac{a_{O_2}^{p,s}}{P_{O_2}^{p,s}}\right) \quad \textbf{(2-48)}$$

$$\Delta\mu_{O2}^{total} = \mu_{O_2}^{r,s} - \mu_{O_2}^{p,s} = RTln\left(\frac{P_{O_2}^{r,s}}{P_{O_2}^{p,s}}\right) \quad \textbf{(2-49)}$$

Avec $\Delta\mu_{O_2}^{l}$ différence de potentiel chimique du dioxygène suivant le volume, la surface ou à travers l'ensemble de la membrane (kJ.mol^{-1}), $\mu_{O_2}^{i,s}$ le potentiel chimique du dioxygène à l'interface du côté *i* (kJ.mol^{-1}), $P_{O_2}^{i,s}$ la pression partielle du dioxygène mesurée par la microjauge proche de la surface du côté *i* (atm) et $a_{O_2}^{i,s}$ l'activité du dioxygène interprétée en surface de la membrane du côté *i* (atm).

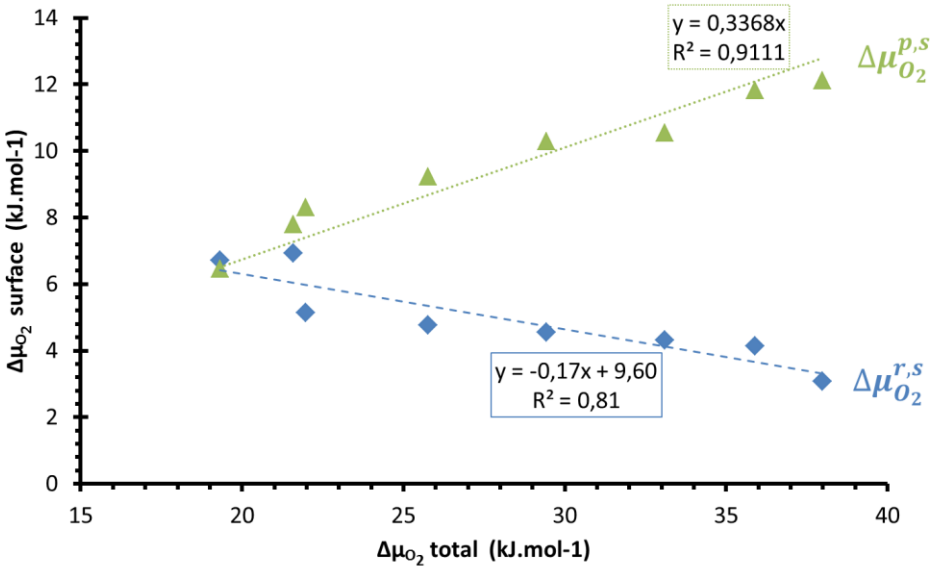


Figure 2-19 : Saut de potentiel chimique en fonction du gradient de P_{O2} à travers la membrane pour le matériau LSFG5573 en régime stationnaire à 900°C

La courbe de tendance du saut de potentiel chimique du dioxygène côté pauvre en oxygène passe par l'origine, d'après la figure 2-19. Ainsi lorsque la différence de potentiel

chimique totale à travers la membrane est nulle, le saut de potentiel chimique d'oxygène à la surface pauvre doit être nul. La surface est alors en équilibre avec l'atmosphère puisqu'il n'y a pas de gradient de potentiel chimique à travers la membrane.

Pour la surface riche en oxygène, la droite de tendance ne passe pas par l'origine, d'après la figure 2-19. De plus, la droite de tendance a un coefficient directeur légèrement négatif. Une interprétation possible est que la mesure de tension côté riche correspondrait à la limite de précision du dispositif liée aux bruits de la mesure (ex : perturbations électromagnétiques du four).

En conclusion, les données expérimentales ont permis de déterminer l'évolution du saut de potentiel chimique d'oxygène sur la surface pauvre en oxygène en fonction du gradient de pression partielle d'oxygène à travers la membrane à température constante. Ces mesures ont permis de confirmer que la diffusion en volume suit effectivement la loi de Wagner. Le saut de potentiels chimiques de l'oxygène sur la surface pauvre augmente lorsque le gradient à travers la membrane augmente. Les mesures permettent de confirmer que la membrane est en équilibre avec l'atmosphère lorsqu'elle n'est pas soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène. Il serait intéressant de reproduire ces mesures avec une membrane soumise à différent gradient afin de vérifier l'évolution du saut de potentiel chimique d'oxygène côté riche et en déduire ainsi la précision de mesure du système d'électrodes de ponctuelles.

4.a.ii. Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur les propriétés de semi-perméation, l'expérimentation consiste à faire varier la température sans effectuer de changement d'atmosphère [Reichmann 2014]. Une membrane de LSFCo5573 est soumise à un flux d'air pour la chambre riche en oxygène et un flux d'argon pour la chambre pauvre en oxygène.

La figure 2-20 représente l'évolution du flux d'oxygène à travers la membrane en fonction de la température. L'évolution du flux est exponentielle en fonction de l'inverse de la température, ce qui est en accord avec l'évolution du coefficient de diffusion en loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation du flux est de 135 kJ.mol^{-1}.

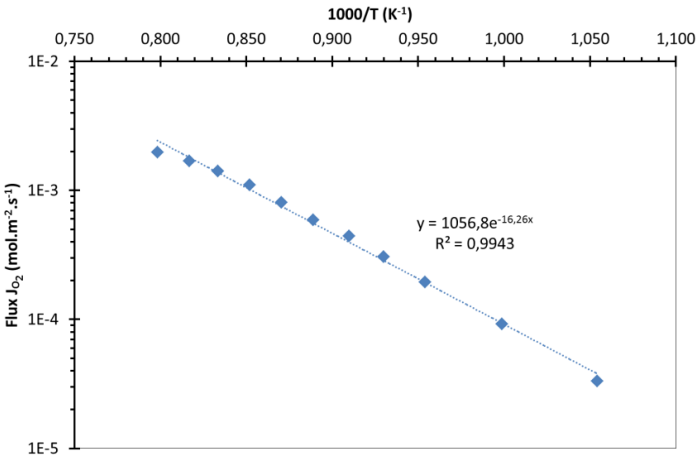


Figure 2-20 : Evolution du flux de semi-perméation en fonction de la température pour une membrane de LSFCo5573 soumise à un gradient air/argon

L'évolution des sauts de potentiel chimique calculés par les relations (2-47) et (2-48) en fonction de la température est représentée en figure 2-21.

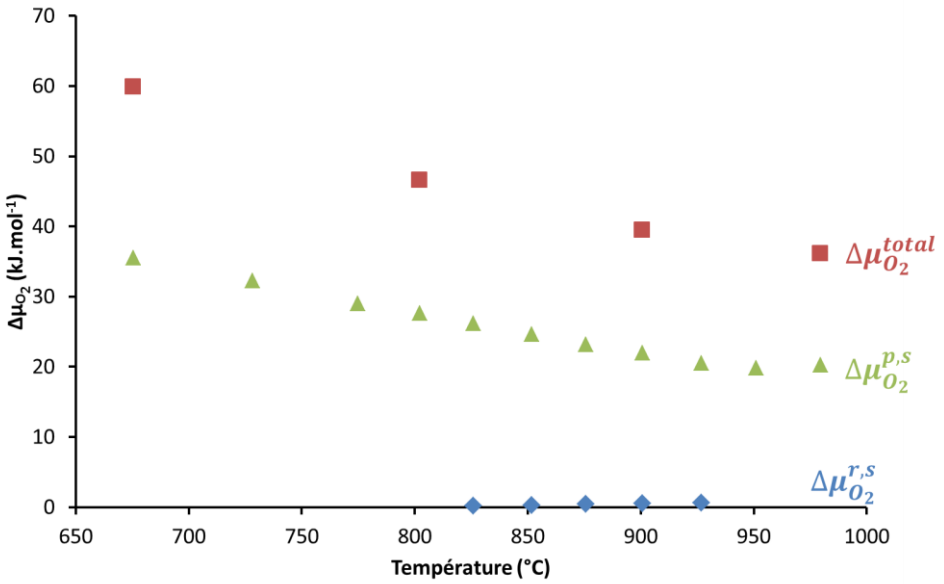


Figure 2-21 : Evolution des sauts de potentiel chimique du dioxygène en fonction de la température

D'après la figure 2-21, les sauts de potentiel chimique d'oxygène en surface pauvre augmentent lorsque la température décroit. Le saut de potentiel chimique en surface riche ne semble pas influencé par la température. Cependant, les sauts de potentiel chimique sur cette face sont très faibles et se situent probablement dans le bruit de mesure (soit +/- 2 à 3 kJ.mol^{-1})

La différence de potentiel chimique à travers la membrane augmente aussi lorsque la température décroit. Par contre, la différence de potentiel chimique en volume semble moins influencée par la température que le saut de potentiel chimique en surface côté pauvre en oxygène.

En conclusion, le flux d'oxygène à travers la membrane en régime permanent est principalement influencé par la diffusion en volume et par les échanges en surface côté pauvre en oxygène. Il a été vérifié que la diffusion volumique suit une loi de Wagner et que le coefficient de diffusion, une loi d'Arrhenius. Plus le gradient de pression partielle de dioxygène à travers la membrane est important, plus le saut de potentiel chimique de l'oxygène en surface côté pauvre en oxygène augmente. L'influence de la température est similaire à celle du gradient de pression partielle d'oxygène à travers la membrane pour la composition LSFCo5573.

4. b. Sur les échanges en surface en régime transitoire

4.b.i. Influence de la pression partielle d'oxygène

Une analyse thermogravimétrique isotherme a été effectuée pour différentes atmosphères par Rekas *et al.* [Rekas 2000]. L'évolution de la masse en fonction du temps est présentée en figure 2-22. L'échantillon de $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$ de diamètre 5 mm et d'épaisseur

comprise entre 0,8 et 3mm a été fritté sous air à 1300°C pendant 6h. La montée en température de l'essai de thermogravimétrie a été effectuée à 20°C/min sous argon (P_{O2} =18.5 kPa). La pression partielle a été mesurée en entrée de chambre par une jauge à oxygène en zircone. Un palier de stabilisation de 2h40 a été effectué afin d'assurer l'équilibre avec l'atmosphère. Puis, l'atmosphère a été alors enrichie en oxygène par palier jusqu'à atteindre une pression partielle d'oxygène de 0,21. De manière similaire, l'atmosphère a ensuite été appauvrie avec les mêmes paliers de pression partielle d'oxygène jusqu'à retrouver l'atmosphère initiale. Le balayage de la chambre est effectué avec un débit de 100 ml/min. La température varie de 0,5°C pendant l'essai. La variation de masse de l'échantillon est enregistrée pendant l'ensemble de l'essai et seule la variation pendant les cycles d'oxydation et de réduction est représentée en figure 2-22. La variation de masse est calculée de la façon suivante :

$$\Delta m = \frac{m(t)}{m_{init}} \qquad \textbf{(2-50)}$$

Avec m_{init} la masse à température ambiante et sous air de l'échantillon. La pression partielle de l'atmosphère est indiquée à chaque changement.

Pour estimer le régime transitoire, des tangentes horizontales passant par les cinq derniers points de mesures ont été tracées. La durée du régime transitoire est estimée comme la différence entre l'instant où l'atmosphère est changée et l'instant où il n'y a aucune différence visuellement entre la courbe et la tangente horizontale.

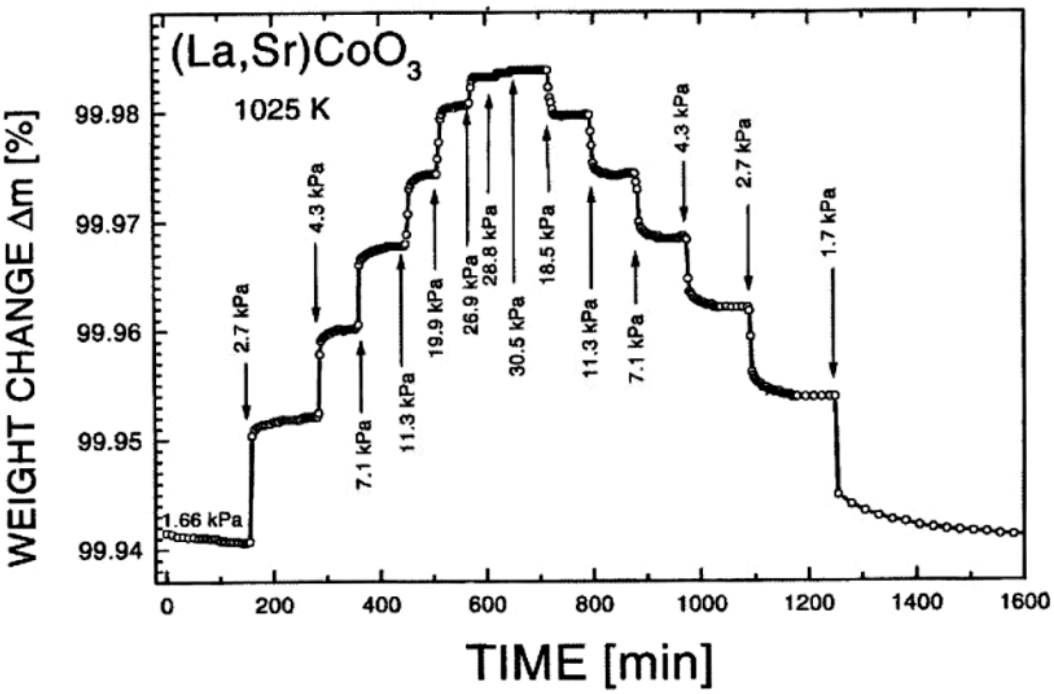


Figure 2-22 : Mesure de thermogravimétrie isotherme pour un matériau $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$ à 981±0,5°C [Rekas 2000]

$P_{O_2}^{init}$ atmosphère initiale (atm)	$P_{O_2}^{f}$ atmosphère finale (atm)	$ln\left(\frac{P_{O_2}^{f}}{P_{O_2}^{init}}\right)$	Δm (%)	$\Delta m(P_{O_2}^{f}) - \Delta m(P_{O_2}^{init})$ (%)	Durée du palier (min)	Durée du régime transitoire (min)	Remarques
0,016	0,016	0	99,941	-8,06E-4	155		Détermination de la précision de la mesure de variation de masse
0,016	0,027	0,52	99,9522	1,12E-2	129	98	
0,027	0,042	0,44	99,9603	8,12E-3	74	50	
0,042	0,07	0,51	99,9681	7,83E-3	86	50	
0,07	0,11	0,45	99,9745	6,39E-3	59	40	
0,11	0,19	0,55	99,981	6,50E-3	61	31	
0,19	0,27	0,35	99,9835	2,42E-3	50	9	
0,27	0,28	0,04	99,9837	2,88E-4	28	9	
0,28	0,3	0,07	99,984	2,88E-4	68	9	
0,3	0,18	-0,51	99,98	-4,03E-3	79	17	
0,18	0,11	-0,49	99,9745	-5,53E-3	84	41	
0,11	0,07	-0,45	99,9686	-5,87E-3	99	50	
0,07	0,042	-0,51	99,9623	-6,27E-3	117	59	
0,042	0,027	-0,44	99,9542	-8,12E-3	162	88	
0,027	0,017	-0,46	99,9416	-1,26E-2	353	353	Régime stationnaire ne semble pas atteint

Tableau 2-3 : Evaluations de la perte de masse pour les différents changements d'atmosphère identifiées à partir de la figure 2-22

D'après la figure 2-22 et le tableau 2-3, la perte de l'oxygène a un temps caractéristique plus long que le gain d'oxygène indépendamment des atmosphères. Si on néglige la diffusion en volume, cela entraîne que la désincorporation et la désorption associative sont des phénomènes ayant une constante de vitesse faible. Alors, qu'au contraire, l'adsorption dissociative et l'incorporation auraient une constante de vitesse élevée.

D'après les données présentées dans le tableau 2-3, pour les différences de pression partielle d'oxygène sensiblement constantes entre l'atmosphère initiale et celle finale, le temps de stabilisation augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. En isotherme, le temps de stabilisation dépend donc à la fois du gradient de pression partielle d'oxygène et de la gamme de pression partielle d'oxygène de l'atmosphère.

De plus, la variation de la masse est plus importante lorsque la gamme de pression partielle d'oxygène de l'atmosphère diminue pour des gradients de pression partielle d'oxygène constants.

Adler *et al.* [Adler 2001] ont mesuré la déformation d'un échantillon parallélépipédique (5×5×42 mm^3) d'un LSFCo6428 à 792°C en faisant varier l'atmosphère par palier à l'aide d'une pompe à vide. Pour chaque palier, la différence des logarithmes des pressions partielles

d'oxygène entre l'atmosphère initiale et finale est constante. Cependant, lorsque la pression partielle diminue, la durée du régime transitoire augmente, comme l'illustre le tableau 2-4.

Si l'on accepte que la déformation chimique à température constante dépende linéairement du logarithme de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère, comme présenté au chapitre 1, alors sur les essais de dilatométrie isotherme, tels que celui présenté en sur la figure 2-23, on observe les mêmes influences de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère sur la durée du régime transitoire, estimée par la même méthodologie que pour les essais de thermogravimétrie.

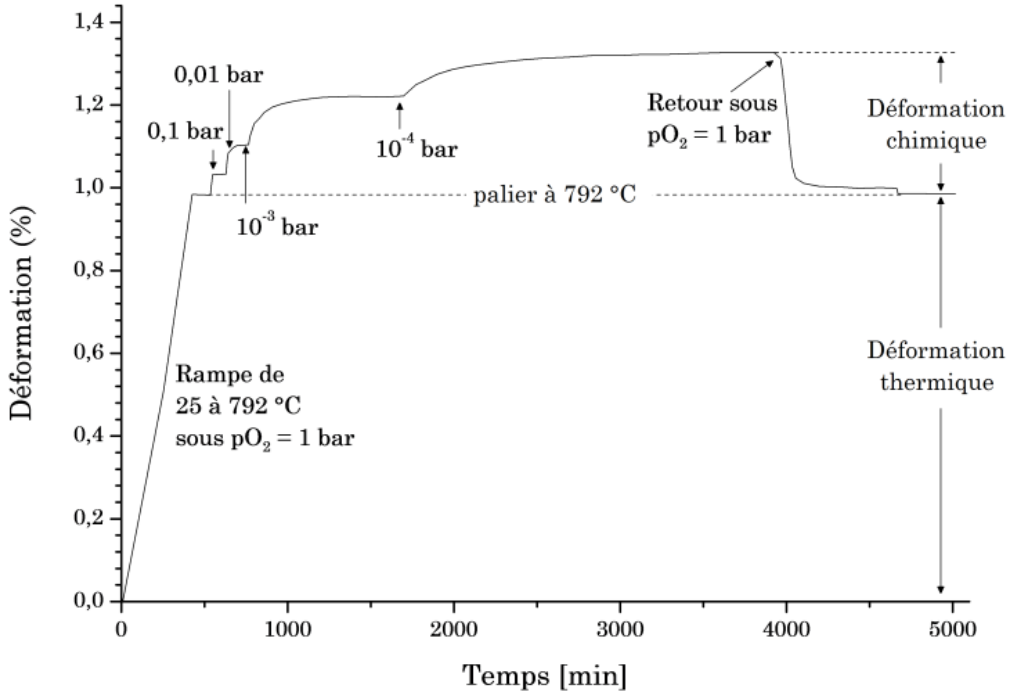


Figure 2-23 : Déformation au cours du temps pour LFSCo6428 pour différentes atmosphères à 792°C.

Durée du palier (min)	$P_{O_2}^{init}$ atmosphère initiale (atm)	$P_{O_2}^{f}$ atmosphère finale (atm)	$\varepsilon_C^P\big\|_T\left(P_{O_2}^f\right) - \varepsilon_C^P\big\|_T\left(P_{O_2}^{init}\right)$	Durée du régime transitoire (min)	Remarques
92	1	0,1	0	22	
138	0,1	0,01	0,05	76	
934	0,01	0,001	0,07	520	
2224	0,001	0,0001	0,12	1430	Permanent atteint ?
712	0,0001	1	0,10	472	

Tableau 2-4 : Tableau récapitulatif des durées des régimes transitoire d'atmosphère identifiées à partir de la figure 2-23

Au vu des mesures de thermogravimétrie isotherme et de dilatométrie isotherme, la durée du régime transitoire dépend de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère extérieure. L'obtention des mêmes observations pour des échantillons de tailles différentes confirme que le régime transitoire est principalement influencé par les échanges en surface lors des changements d'atmosphère.

4.b.ii. Influence de la variation de la température

Des mesures de thermogravimétrie sous une même atmosphère pour différentes températures permettent de quantifier l'effet de la température sur la variation de masse. De la même manière que précédemment, une montée en température sous atmosphère constante est effectuée. Un palier de stabilisation de 5 h est effectué pour assurer l'équilibre de l'échantillon avec l'atmosphère. Ensuite, la température extérieure est diminuée à 600°C, puis remontée jusqu'à 1200°C par paliers. Cette expérience a été effectuée pour trois atmosphères différentes pour pouvoir observer une interaction éventuelle entre la température et la pression partielle d'oxygène. La figure 2-24 illustre la variation de masse en fonction du temps pour les trois atmosphères.

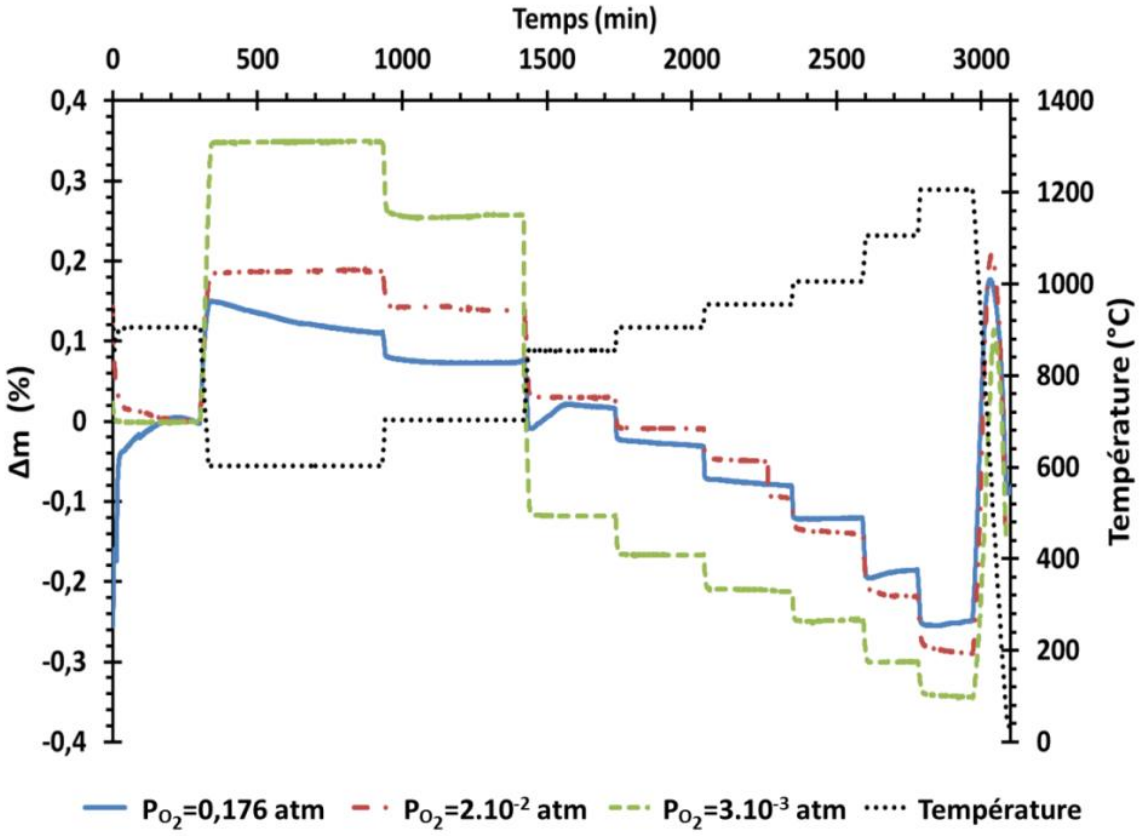


Figure 2-24 : Mesure de thermogravimétrie isobare pour un LSFG8273 [Valentin 2010]

Température initiale	Température finale	$P_{O_2} = 0{,}176\ atm$		$P_{O_2} = 2.10^{-2}\ atm$		$P_{O_2} = 3.10^{-3}\ atm$	
		Durée du régime transitoire (min)	Variation de masse (%)	Durée du régime transitoire (min)	Variation de masse (%)	Durée du régime transitoire (min)	Variation de masse (%)
905	603	629	0,11	56	0,184	43	0,349
603	703	99	-0,035	48	-0,044	72	-0,094
703	855	145	-0,054	46	-0,11	32	-0,159
855	905	305	-0,047	14	-0,038	19	-0,048
905	955	304	-0,049	19	-0,038	22	-0,042
955	1005	15	-0,041	63	-0,041	35	-0,037
1005	1106	149	-0,066	87	-0,078	23	-0,054
1106	1206	21	-0,068	121	-0,07	86	-0,043

Tableau 2-5 : Evaluations de la perte de masse pour les différents changements de températures identifiées à partir de la figure 2-24

Le tableau 2-5 récapitule les variations de masse induites par les changements de température et l'estimation de la durée du régime transitoire. La durée du régime transitoire est, plus souvent, plus longue lorsque la variation de température est plus importante. Cependant, ces mesures sont très dispersées. Le niveau de température a peu d'influence sur la durée du régime transitoire. Ces effets sont contre-intuitifs, car les phénomènes de transport sont thermoactivés. Généralement, pour ces phénomènes, la durée du régime transitoire diminue quand la température augmente.

L'influence de la température sur la durée du régime transitoire est du même ordre de grandeur que de faibles diminutions de pressions partielles d'oxygène tant que celles-ci restent supérieures à 0,05 atm.

4.b.iii. Influence de la température lors d'un changement d'atmosphère

Hu *et al.* [Hu 2006] s'intéressent à l'influence de la température sur la variation de masse lors des changements d'atmosphère. Pour cela, ils effectuent des mesures de variation de masse sous un cycle de changement d'atmosphère air-azote-air à différentes températures sur des poudres de différentes compositions de matériaux pérovskites. Les variations de masse pour les différentes compositions sont représentées en figure 2-25. L'augmentation de la température induit une augmentation de l'amplitude de la variation relative de masse. Donc plus la température sera importante plus la membrane cédera de l'oxygène pour s'équilibrer avec son environnement. La perte de masse entre 600°C et 900°C est deux fois plus importante pour les compositions SFCo et BSCFo. Pour la composition BCFCo, la perte de masse est quatre fois plus importante à 900°C qu'à 600°C.

L'équilibre avec l'atmosphère argon ne semble pas atteint. Le régime transitoire est long lorsque la membrane perd de l'oxygène et bref lorsqu'elle gagne de l'oxygène, ce qui est en accord avec les mesures précédentes. Cependant, lorsque la température augmente, la durée totale du régime transitoire semble augmenter. Cette augmentation de la durée du régime transitoire est peut être liée à la variation relative de masse plus importante avec l'élévation de la température. Pour les compositions LSFCo et BCFCo, le retour à la masse initiale lors du deuxième changement d'atmosphère est beaucoup plus lent à 900°C qu'à 600°C. Ces effets sont inattendus, car la semi-perméation est un phénomène thermoactivé.

En conclusion, au vu des mesures réalisées par Hu *et al.* [Hu 2006], la température influence la cinétique de la variation de masse quel que soit le sens du changement d'atmosphère. Suivant la composition du matériau, l'influence de la température sur l'amplitude de la variation de masse peut être très importante.

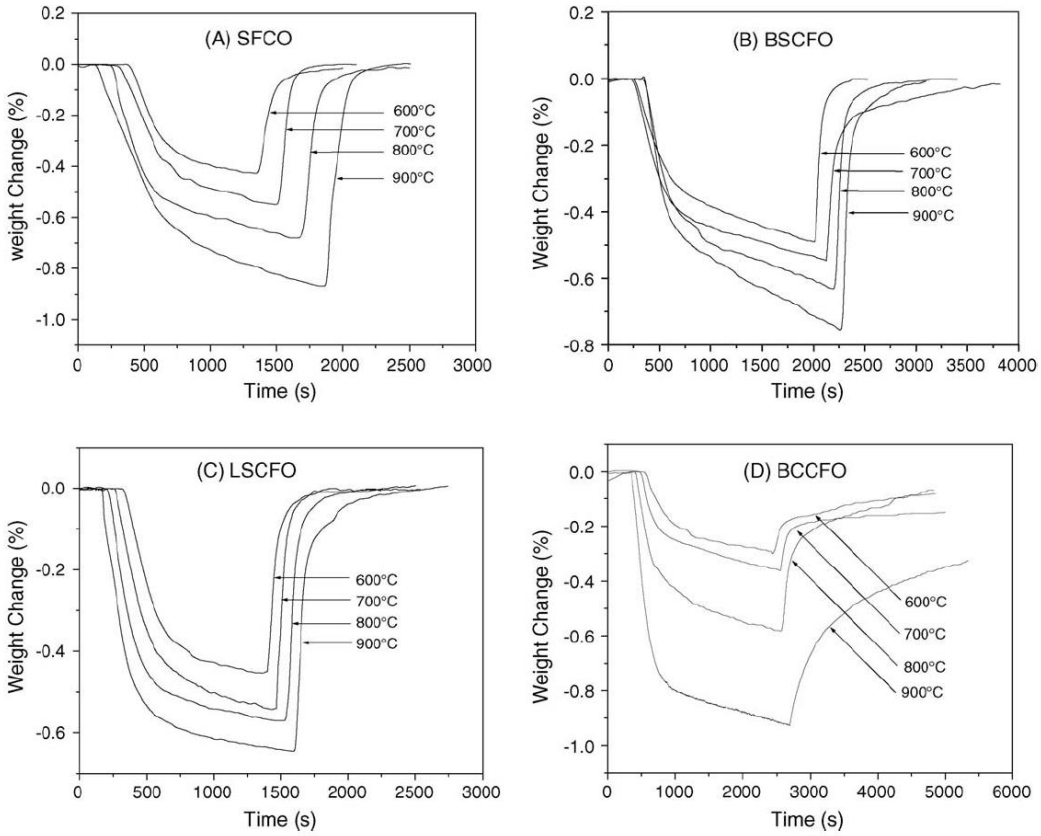


Figure 2-25 : Mesure de thermogravimétrie sous différentes températures avec un cycle de changement d'atmosphère air-azote-air [Hu 2006] (A) $SrFeCo_{0.5}O_{3-\delta}$ (SFCO), (B) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCFO), (C) $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCFO) et (D) $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCCFO)

4.b.iv. Conclusion sur le régime transitoire des échanges en surface

En conclusion, le régime transitoire dépend principalement des échanges en surface, car les mêmes observations ont pu être réalisées sur des mesures de thermogravimétrie sur poudre et sur des mesures de dilatométrie isotherme sur des échantillons denses. La durée du régime transitoire est plus fortement influencée par un changement de pression partielle de l'oxygène de l'atmosphère que par la température. Cependant, l'influence de la température sur la cinétique de la variation de masse lors d'un changement d'atmosphère est non négligeable.

Lorsque la membrane capte de l'oxygène pour s'équilibrer avec une atmosphère riche, le régime transitoire est bref et très peu influencé par la pression partielle d'oxygène et la température. Inversement, lorsque le matériau relâche de l'oxygène pour s'équilibrer avec une atmosphère pauvre, le régime transitoire est lent et influencé par la température et la pression partielle d'oxygène...

5. Conclusions

Les modèles d'échanges en surface se répartissent en deux catégories qui sont soit une extension de la loi de diffusion de Wagner à l'interface, soit une approche de type cinétique chimique. Ils sont construits pour prédire le flux en régime permanent. Aucun modèle ne fait consensus à travers la communauté scientifique. Les modèles les plus adaptés à l'ingénierie

sont ceux qui utilisent une description globale des échanges en surface. Cependant, Adler [Adler 2007] met en lumière que deux propriétés seraient dominantes dans les échanges en surface : le nombre de sites actifs en surface lors de l'adsorption et la barrière énergétique de l'incorporation de l'oxygène. Ainsi les phénomènes d'adsorption et de désorption et ceux de transfert de charges lors de l'incorporation et désincorporation doivent être modélisés de façon distincte pour prendre en compte leur différence de nature.

L'ensemble des modèles est construit pour les échanges entre l'atmosphère riche et la membrane. Cependant, le saut de potentiel chimique d'oxygène mesuré en surface est plus important côté pauvre en oxygène [Geffroy 2011]. De plus, les variations de masse mesurées par analyse thermogravimétrie indiquent une différence de cinétique importante lors de la mise en équilibre de l'échantillon suivant le sens de variation du changement d'atmosphère. La durée du régime transitoire est beaucoup plus longue lorsque le matériau s'équilibre avec une atmosphère pauvre. La désorption associative et la désincorporation ne doivent donc pas être modélisées comme les mécanismes inverses de l'adsorption dissociative et l'incorporation de l'oxygène.

Pour modéliser l'interface, l'approche proposée par Fer [Fer 1971] consiste à supposer une loi de conservation à l'interface de discontinuité pour rendre continue la grandeur et ainsi rester dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. Cependant, cette approche oblige à déterminer une espèce chimique conservative et représentative des mécanismes d'échanges ayant lieu à l'interface.

Différents moyens expérimentaux ont été développés pour étudier les propriétés de semi-perméation à l'oxygène. Ils permettent l'identification des paramètres de la diffusion lacunaire en volume et ceux des modèles linéaires des échanges en surface proposés par Bouwmeester *et al.* [Bouwmeester 1994], Kim *et al.* [Kim 1999] et Xu *et al.* [Xu 1999]. Suivant les moyens expérimentaux, la force motrice de diffusion est soit :

- un gradient de concentration d'isotope ^{18}O,
- un gradient de potentiel chimique

Or les réacteurs membranaires ont un gradient de potentiel chimique comme force motrice de diffusion. Seulement deux moyens expérimentaux ayant comme force motrice de diffusion une différence de potentiel chimique de l'oxygène permettent d'identifier séparément les phénomènes d'échanges en surface et ceux de diffusion lacunaire en volume. Le premier est le réacteur membranaire développé par le laboratoire SPCTS [Geffroy 2011] qui est instrumenté de deux électrodes de pointes permettant de mesurer une différence de potentiel chimique de l'oxygène entre la surface et l'atmosphère environnante. Le second correspond à l'analyse thermogravimétrique sur poudre, qui permet d'étudier les échanges en surface, en supposant que la diffusion en volume est négligeable, en raison de la géométrie de l'échantillon. De plus, elle permet d'étudier le régime transitoire, car l'évolution de la variation de masse en fonction du temps est enregistrée.

L'analyse des différents résultats expérimentaux a permis de souligner les limites des modèles proposés dans la littérature. Il apparaît donc nécessaire de construire un nouveau

modèle des échanges en surface. Celui-ci devra notamment reproduire les observations suivantes :

- Le saut de potentiel chimique d'oxygène est plus important du côté pauvre en oxygène que du côté riche.
- Lorsque le gradient de potentiel chimique de l'oxygène imposé à travers la membrane augmente alors :
    - le saut de potentiel chimique de l'oxygène côté pauvre en oxygène augmente.
    - le saut de potentiel chimique de l'oxygène côté riche en oxygène est trop faible pour être quantifié. Il sera donc supposé ne pas être influencé.
- Lorsque la température augmente:
    - le saut de potentiel chimique de l'oxygène côté pauvre en oxygène diminue.
    - le saut de potentiel chimique de l'oxygène côté riche en oxygène est trop faible pour être quantifié. Il sera donc supposé ne pas être influencé.

Le régime transitoire est principalement influencé par les échanges en surface. La perte d'oxygène a une constante de vitesse faible. Par contre, l'incorporation de l'oxygène à une constante de vitesse élevée. Plus la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère est faible, plus la cinétique est lente.

Chapitre 3 : Modèle d'échanges en surface

L'étude bibliographique et les données expérimentales disponibles ont permis de mettre en évidence que les échanges en surface ne peuvent pas être négligés. Pour pouvoir prédire le champ d'activité de l'oxygène au sein de la membrane, un nouveau modèle décrivant le transport d'oxygène prenant en compte l'ensemble des phénomènes observés, est proposé. La méthodologie pour identifier les paramètres de ce modèle est détaillée dans un deuxième temps. Une confrontation des prévisions issues du modèle avec les mesures disponibles en régime transitoire est présentée à la fin de ce chapitre.

1. Description du modèle de transport d'oxygène proposé _____ 90

1. a. Diffusion volumique _____ 91
1. b. Échanges en surface _____ 93
1. c. Lien entre le volume et la surface _____ 99
1. d. Définition de l'état d'équilibre de la membrane _____ 99
1. e. Implémentation _____ 101

2. Identification des paramètres en régime permanent isotherme _____ 102

2. a. Système d'électrodes _____ 102
2. b. Paramètre de diffusion volumique _____ 104
2. c. Paramètres du modèle d'échanges en surface _____ 106
2. d. Résultats en régime permanent _____ 107

3. Aptitude du modèle à reproduire le régime transitoire isotherme _____ 109

3. a. Cinétiques _____ 109
3. b. Essai de dilatométrie réalisé par Adler *et al.* _____ 110
3. c. Proposition d'essai de validation du modèle en isotherme _____ 113

4. Prise en compte de la température _____ 115

5. Conclusion _____ 117

1. Description du modèle de transport d'oxygène proposé

L'analyse des données expérimentales a montré que les phénomènes de désincorporation et de désorption associative ne peuvent pas être modélisés comme les mécanismes inverses des phénomènes d'adsorption dissociative et d'incorporation.

Le dioxygène s'incorpore en surface côté riche en oxygène et les anions diffusent aléatoirement dans le matériau et non par la présence de canaux de lacunes. La migration des anions à travers la membrane (sous l'action du gradient de concentration de lacunes d'oxygène) peut être symbolisée par un flux d'anions d'oxygène. Sur la surface côté pauvre en oxygène, l'oxygène ne peut désorber que s'il peut s'associer avec un autre oxygène. Pour cela, il faut qu'il ait un proche voisin. Ainsi, l'oxygène ne pourra désorber que s'il incorpore la surface en un lieu proche d'un oxygène déjà présent en surface ou si un second oxygène intègre simultanément la surface dans son voisinage immédiat. Il est également envisageable que l'oxygène adsorbé réagisse et s'associe avec un composé du gaz en contact avec la surface côté pauvre en oxygène. Dans ce travail de thèse, seul le cas d'une atmosphère composée d'un gaz neutre sera considéré, ainsi l'oxygène ne peut pas s'associer à l'un des éléments du gaz constituant l'atmosphère. De fait, la désorption nécessitera la présence de deux oxygènes voisins tandis que l'adsorption dissociative nécessitera la présence de deux sites libres voisins.

L'analyse, ici proposée, des phénomènes en surface est en accord avec les simulations probabilistes réalisées par Adler [Adler 2007] indiquant que le nombre de sites actifs en surface et la barrière énergétique de l'incorporation de l'oxygène seraient les deux mécanismes dominants en surface.

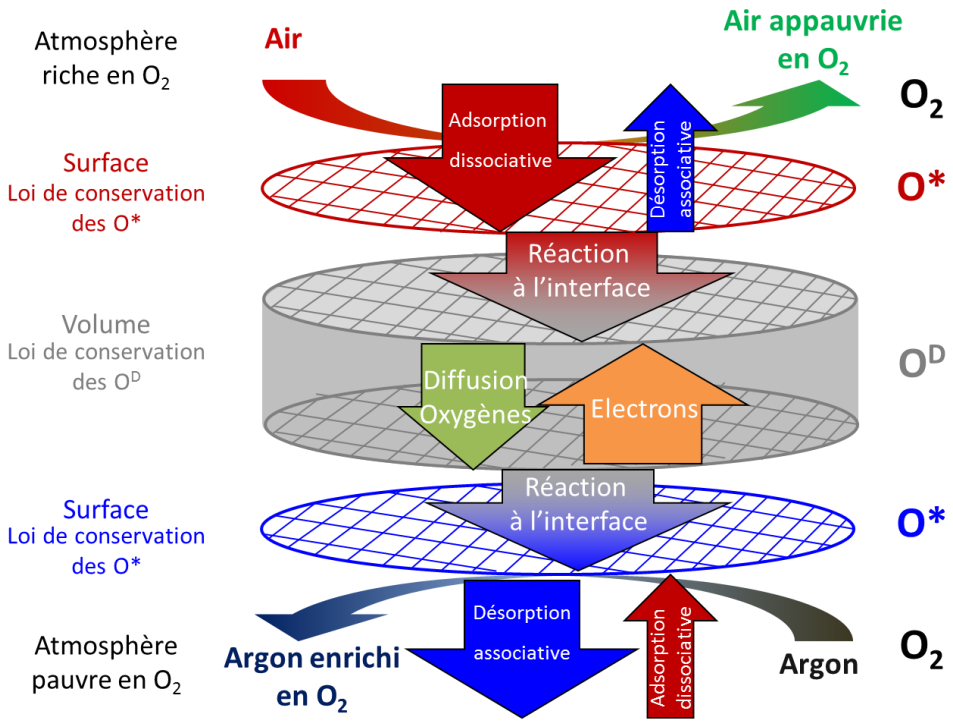


Figure 3-1 : Vue éclatée de la membrane en trois parties : volume et 2 surfaces

Pour tenir compte de la différence de nature des phénomènes en présence, l'approche proposée par Fer [Fer 1971], consistant à supposer une loi de conservation à l'interface de discontinuité pour rendre continu les grandeurs à travers l'interface, a été adoptée. Le domaine où s'applique la loi de conservation est la surface de la membrane. L'ensemble des phénomènes d'échanges en surface est pris en compte, aucun n'est supposé dominant par rapport à l'autre. Par contre, ils sont supposés dissociés en trois phénomènes distincts qui sont l'adsorption dissociative, la désorption associative et une réaction à l'interface surface / volume correspondant aux phénomènes d'incorporation et de désincorporation dans le volume, comme schématisé en figure 3-1.

Le modèle se décompose donc en deux parties : une volumique et l'autre surfacique, comme décrit en figure 3-1. Pour la partie volumique, la loi de conservation de la matière est décrite à l'aide d'une concentration volumique. L'espèce chimique choisie correspond au couplet diffusant, noté O^D, qui représente simultanément un anion d'oxygène O^{2-} susceptible de se mouvoir dans la membrane et les deux électrons diffusant dans le sens inverse (électroneutralité locale). Cette notion est similaire à celle de « neutral building-units » proposée par Adler [Adler 2007], ou encore à celle de « particule diffusante » proposée par Besson [Chassagneux 1986].

L'intérêt de cette notion est que cette entité « couplet diffusant » a un potentiel chimique bien défini indépendamment du degré d'oxydation des espèces associées à ce couplet dans le matériau de membrane. Ceci évite de devoir définir l'activité des espèces chargées dans les relations de conservation.

Pour la partie surfacique, la loi de conservation est écrite avec une concentration surfacique pour tenir compte de la différence de dimension avec le volume. Il est introduit, pour le besoin du modèle, une espèce chimique transitoire supposée électriquement neutre nommée O*, pour représenter les oxygènes adsorbés et dissociés en surface. Les deux parties, volumiques et surfaciques, sont liées par une réaction d'interface.

1. a. Diffusion volumique

La partie volumique du modèle consiste à représenter la diffusion des couplets diffusants (anions d'oxygène / électrons) au sein de la membrane. Le domaine est le volume de la membrane. L'espèce chimique considérée est le couplet diffusant O^D. La loi locale de conservation des couplets s'écrit :

$$\frac{dC_{O^D}^{v}}{dt} = -div\left(\underline{J_{O^D}^{v}}\right) + r_{O^D}^{v} \qquad \textbf{(3-1)}$$

Avec $C_{O^D}^{v}$ la concentration volumique de couplet diffusante, $\underline{J_{O^D}^{v}}$ la densité volumique de flux et $r_{O^D}^{v}$ le terme source dû aux réactions chimiques.

Au sein de la membrane, différents équilibres sont présents [Mizusaki 1985] mais aucun ne crée de couples ion / électrons, par conséquence, le terme source $r_{O^D}^{v}$ est supposé nul.

Durant tout le processus, la force motrice de la diffusion volumique est le gradient de potentiel chimique d'oxygène. L'expression du flux de diffusion est celle décrite par la théorie de Wagner [Wagner 1975], présentée au chapitre 1 :

$$\underline{J^{v}_{O^{2-}}} = L_{OO}\left(\underline{grad|_T}(\mu_{O^{2-}}) - 2\underline{grad|_T}(\mu_{e^-})\right) \quad \textbf{(1-31)}$$

Avec L_{OO} le coefficient phénoménologique d'Onsager, $\mu_{O^{2-}}$le potentiel chimique des anions d'oxygène en volume et μ_{e^-} le potentiel chimique des électrons.

Il est possible de définir le potentiel chimique μ_{O^D} associé au couplet diffusant, tel que :

$$\mu_{O^D} = \mu_{O^{2-}} - 2\mu_{e^-} \quad \textbf{(3-2)}$$

Ce potentiel chimique peut être interprété comme le travail d'insertion du couplet dans la maille. Comme les flux des ions oxygènes et des électrons ne peuvent pas avoir lieu l'un sans l'autre, il semble donc raisonnable de considérer l'énergie nécessaire au déplacement de l'ensemble du couple, même si, in fine, les deux se déplacent en sens opposé.

Par définition, le flux de couplet diffusant est égal au flux d'anions, donc, de par la linéarité de l'opérateur gradient, le flux de diffusion du couplet diffusant au sein du volume de la membrane s'exprime par :

$$\underline{J^{v}_{O^D}} = L_{OO}\underline{grad|_T}(\mu_{O^D}) \quad \textbf{(3-3)}$$

Ainsi, en utilisant l'expression classique du potentiel chimique, le flux de couplet diffusant s'exprime en fonction de l'activité du couplet diffusant suivant la relation 3-5.

$$\underline{J^{v}_{O^D}} = L_{OO}RT\underline{grad|_T}\left(ln\left(a^{v}_{O^D}\right)\right) \quad \textbf{(3-4)}$$

Avec $a^{v}_{O^D}$ l'activité du couplet diffusant dans le volume.

La concentration en couplet diffusant peut être reliée à l'activité de ces couplets dans le volume par la concentration à l'état standard et le coefficient d'activité [Déportes 1994], tel que :

$$\frac{C^{v}_{O^D}}{C^{0}_{O^D}}\gamma_{O^D} = a^{v}_{O^D} \quad \textbf{(3-5)}$$

Avec $C^{0}_{O^D}$ la concentration volumique des couplets diffusant à l'état standard, γ_{O^D} le coefficient d'activité et $a^{v}_{O^D}$ l'activité.

La concentration à l'état standard est supposée constante au cours du temps. Le coefficient d'activité sera ici supposé unitaire.

La loi de conservation des couplets diffusants se réécrit alors sous la forme :

$$\frac{dC_{O^D}^{v}}{dt} = -div\left(L_{OO}RT\underline{grad|_T}\left(ln\left(C_{O^D}^{v}\right)\right)\right) \quad \textbf{(3-6)}$$

Le paramètre de diffusion volumique dans ce modèle est alors défini par :

$$D_V = L_{OO}RT \quad \textbf{(3-7)}$$

Avec D_V le paramètre de diffusion volumique en mol.m^{-1}.s^{-1}. Ce paramètre est supposé suivre une loi d'Arrhenius définie par :

$$D_V = D_V^0\, exp\left(-\frac{E_a^V}{RT}\right) \quad \textbf{(3-8)}$$

Avec D_V^0 le paramètre pré-exponentiel de diffusion volumique en mol.m^{-1}.s^{-1} et E_a^V l'énergie d'activation en J.mol^{-1}.

Les conditions aux bords du volume sont des conditions en flux (dite de Neumann) qui représentent la transformation du couplet diffusant en oxygène adsorbé en surface O*. Ce flux est directement proportionnel à la vitesse de la réaction ayant lieu à l'interface volume / surface. C'est donc cette réaction qui fait le lien entre le volume et la surface. L'expression de cette condition sera détaillée après la présentation du modèle d'échanges en surface.

1. b. Échanges en surface

Les échanges en surface comprennent les phénomènes d'adsorption/désorption, de dissociation/association et d'incorporation/expulsion dans la membrane. Pour décrire ces phénomènes, une espèce transitoire électroniquement neutre présente uniquement en surface est introduite, nommée O*. Cette espèce transitoire se crée lors de l'adsorption dissociative du dioxygène et également lors de la désincorporation d'un couplet diffusant. Elle disparait par désorption associative et également par la transformation en un couplet diffusant lors de l'incorporation dans le volume.

Durant tout le processus, la conservation locale de l'espèce transitoire O* est donnée par :

$$\frac{dc_{O^*}^{s}}{dt} = -div\left(\underline{J_{O^*}^{s}}\right) + r_{O^*}^{s} \quad \textbf{(3-9)}$$

Avec $\underline{J_{O^*}^{s}}$ la densité surfacique locale de flux d'autodiffusion de l'oxygène adsorbé O* et $r_{O^*}^{s}$ le terme source dû aux phénomènes d'adsorption dissociative, de désorption associative et de la réaction à l'interface.

1.b.i. Autodiffusion

La diffusion en surface correspond à la mobilité des molécules adsorbées O* qui peuvent diffuser d'un site à un site voisin. Elle correspond à la définition de l'autodiffusion [Quéré 1967]. L'autodiffusion d'un site à l'autre ne nécessite pas une énergie d'activation aussi grande que pour les phénomènes de désorption [Scacchi 2011].

La densité surfacique de flux $\underline{J^s_{O^*}}$ est décrite par une loi de Fick [Quéré 1967], telle que :

$$\underline{J^s_{O^*}} = D_{auto}\underline{grad|_T}(c^s_{O^*}) \quad \textbf{(3-10)}$$

Avec D_{auto} le coefficient d'autodiffusion.

Vu que la diffusion volumique est supposée aléatoire, l'hypothèse d'une répartition homogène en surface des oxygènes adsorbés O* est privilégiée. De ce fait, l'autodiffusion doit être faible et localisée, ce qui justifie de négliger cette diffusion dans ce travail de thèse.

1.b.ii. Réaction d'interface

A l'interface volume / surface, il y a des phénomènes d'incorporation / désincorporation et de transfert de charge. Ces phénomènes sont généralement représentés à l'aide de la réaction globale 3-1 :

$$O_o + * + 2h^{\cdot} \rightarrow O^* + V_O^{\cdot\cdot} \quad \textbf{Réaction 3-1}$$

Avec O_o les anions d'oxygène, $h^{\cdot}$ les trous électroniques, $V_O^{\cdot\cdot}$ les lacunes d'oxygène, O^* l'atome d'oxygène sans charge électronique adsorbée et * les sites libres d'adsorption.

Usuellement, la cinétique de ces phénomènes ayant lieu à l'interface est modélisée à l'aide du formalisme dit de Butler-Volmer. Ce formalisme permet de prendre en compte le courant à travers l'interface lors du déséquilibre de la réaction 3-1.

Or, les espèces choisies comme variables d'état dans le modèle proposé, à savoir l'oxygène adsorbé O* sur la surface et le couplet diffusant O^D dans le volume, sont des espèces électriquement neutres. Ainsi dans ces travaux de thèse, la réaction considérée à l'interface surface / volume est une réaction d'incorporation, ou encore une réaction de surface, modélisée par la réaction 3-2.

$$O^D \xrightarrow{k_{RI}} O^* \quad \textbf{Réaction 3-2}$$

Avec O^D les couplets diffusants dans le volume, très proches de la surface.

Ce choix d'une réaction de surface sans transfert de charge « explicite » permet que la vitesse de réaction d'interface soit écrite avec le formalisme des lois d'action de masse. Cette approche (essentiellement thermodynamique) est très différente de celle classiquement proposée en électrochimie, basée sur la réaction 3-1.

Par ailleurs, nous supposons dans le cadre de notre étude que le système est très proche de l'équilibre, et par conséquent qu'une relation linéaire pour décrire la vitesse de réaction d'interface est une approximation raisonnable. La réaction 3-2 est donc supposée suivre une loi cinétique simplifiée, directement liée à l'écart à l'équilibre :

$$r_{RI} = k_{RI}\left(C^v_{O^D} - \frac{1}{K_{eq}}\frac{c^s_{O^*}}{h}\right) \quad \textbf{(3-11)}$$

Avec r_{RI} vitesse de la réaction d'interface en mol.m^{-2}s^{-1}, k_{RI} la constante cinétique d'incorporation en m.s^{-1}, $C_{O^D}^{v}$ la concentration volumique des couplets diffusants proche de la surface, $c_{O^*}^{s}$ la concentration surfacique des oxygènes adsorbés en surface, h l'épaisseur de la couche de transition en surface, K_{eq} une constante d'équilibre sans dimension.

La couche de transition en surface est supposée d'épaisseur constante et infiniment petite de l'ordre de quelques libres parcours moyens des particules [Fer 1971]. D'où :

$$r_{RI} = k_{RI}\left(C_{O^D}^{v} - \frac{c_{O^*}^{s}}{K_{eq}^{'}}\right) \quad \textbf{(3-12)}$$

Avec $K'_{eq} = K_{eq}h$ une pseudo-constante d'équilibre en m^{-1}.

La relation (3-12) propose une cinétique simplifiée du passage en volume de l'oxygène adsorbé O* par transformation en couplet diffusant O^D lors de la réaction d'interface avec une contrainte d'électroneutralité locale. Ainsi, la constante cinétique k_{RI} caractérise la cinétique d'ensemble de l'incorporation de l'oxygène adsorbé en volume.

1.b.iii. Phénomènes de désorption associative

Les phénomènes d'adsorption et de désorption correspondent à une réaction avec le matériau. Dans ces phénomènes, la notion de site actif en surface est essentielle, comme décrit par Adler et al. [Adler 2007]. La nature de site actif n'est pas déterminée. Ils pourraient correspondre aux cations vu que l'oxygène s'adsorbe facilement sur les métaux de transition ou à la présence de lacunes en surface.

Pour décrire les phénomènes d'adsorption et de désorption, les notations utilisées correspondent à celles utilisées dans le domaine de la catalyse. La réaction globale d'adsorption et de désorption en surface s'écrit [Scacchi 2011] :

$$2O^* \rightarrow O_{2(g)} + 2* \quad \textbf{Réaction 3-3}$$

Avec * représentant un site actif libre en surface.

Dans les modèles standard de catalyse tels que celui de Langmuir [Langmuir 1918], la désorption est considérée être le mécanisme opposé de l'adsorption [Scacchi 2011]. Or, comme décrit au début de ce chapitre, les phénomènes de désorption associative sont supposés ne pas correspondre pas exactement à l'inverse des mécanismes d'adsorption dissociative. Pour tenir compte de la différence possible entre ces mécanismes, une approche probabiliste a été développée.

Cette approche probabiliste est basée sur la notion de localisation des oxygènes O* en surface et non sur une approche en loi d'action de masse. La désorption associative ne peut avoir lieu que si deux oxygènes s'associent pour former du dioxygène. Il est supposé que lorsque deux oxygènes peuvent s'associer alors ils désorbent instantanément.

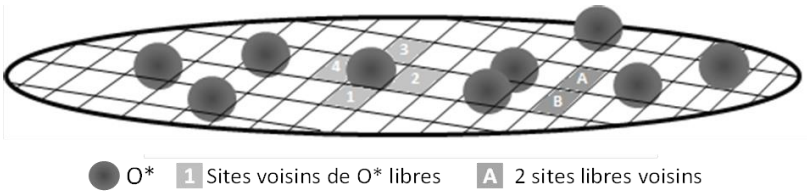


Figure 3-2 : Schéma de la surface

Pour s'associer, il faut que deux oxygènes O* soient voisins. Par exemple, un oxygène doit intégrer un des sites 1 à 4 de la figure 3-2 pour qu'il puisse s'associer avec un oxygène O* déjà présent. La probabilité que O* désorbe directement lorsqu'il intègre la surface correspond donc à la probabilité que O* ait un voisin déjà présent.

La structure cristalline des membranes est une structure pérovskite en phase monoclinique ou rhomboédrique [Julian 2008]. Ainsi, le réseau de sites actifs en surface est supposé carré, comme présenté en figure 3-2. Mathématiquement, la probabilité qu'un oxygène intègre un site libre en surface s'exprime alors par :

$$P_{libre}(\theta) = 1 - \theta \qquad \textbf{(3-13)}$$

Où θ représente le taux de recouvrement de la surface, qui est défini comme le ratio du nombre d'oxygènes adsorbés en surface sur le nombre total de sites actifs en surface.

Un oxygène O* a quatre sites voisins (sites 1 à 4 représentés en figure 3-2) sur lesquels il est susceptible d'avoir un voisin. Par conséquent, la probabilité qu'un oxygène O* ne soit pas voisin lorsqu'il intègre la surface, s'exprime par:

$$P_{sans\ voisin}(\theta) = \left(P_{libre}(\theta)\right)^4 = (1-\theta)^4 \qquad \textbf{(3-14)}$$

La probabilité pour qu'un oxygène ait au moins un voisin est le complémentaire de « ne pas avoir de voisin ».

$$P_{avec\ voisin}(\theta) = 1 - P_{sans\ voisin}(\theta) = 1 - (1-\theta)^4 \qquad \textbf{(3-15)}$$

La désorption étant supposée instantanée, la probabilité de désorption est égale à la probabilité d'avoir un voisin, d'où :

$$P_{Des}\left(\theta = \frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right) = 1 - \left(1 - \frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right)^4 \qquad \textbf{(3-16)}$$

Avec Γ la densité de sites actifs en surface en mol.m^{-2}.

Pour définir la densité surfacique de désorption, il faut multiplier la probabilité qu'un oxygène désorbe par la densité des O* présents en surface. Enfin, l'ajout d'une constante de cinétique permet de construire un taux de désorption.

En l'absence de gradient de pression, de mouvement des gaz et dans le cas particulier, où le taux de recouvrement est supposé proche de 1, le modèle présente une singularité mathématique. Dans ce cas, le terme source d'adsorption devient nul, tandis que la probabilité

de désorption est égale à 1 et que la concentration des oxygènes adsorbés est égale à la densité de site totale en surface. Pour éviter cette singularité, le taux de désorption est modulé par le terme $\left(1 - a_{O_2}\right)$. Il serait intéressant à l'avenir de confirmer / infirmer / affiner la pertinence de ce terme en confrontant cette expression à de nouvelles données expérimentales,

En conclusion, le terme source proposé pour décrire le phénomène de désorption associative est :

$$r_{Des} = k_d c_{O^*}^s (1 - a_{O_2}) P_{Des} \left(\frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right) \quad \textbf{(3-17)}$$

Avec k_d une constante de cinétique de désorption en atm^{-1}.s^{-1}, a_{O_2} l'activité du dioxygène dans l'atmosphère.

1.b.iv. Phénomène d'adsorption dissociative

Une molécule de dioxygène peut se dissocier en surface si deux sites libres en surface sont l'un à côté de l'autre, comme illustré par les sites A et B de la figure 3-2. Si on fait l'hypothèse, que la seule condition nécessaire pour qu'une molécule de dioxygène s'adsorbe, soit la présence de deux sites libres adjacents quand elle rentre en contact avec la surface. Alors la probabilité d'adsorber correspond à la probabilité d'avoir deux sites libres adjacents en surface. Mathématiquement, la probabilité d'adsorber correspond alors à la probabilité que les sites A et B soient libres.

$$P_{ads} = P(A_{libre} \cap B_{libre}) \quad \textbf{(3-18)}$$

Avec $P(A_{libre} \cap B_{libre})$ la probabilité que A union B soit libre

Précédemment, lors de la construction de la loi de probabilité de désorption, il a été supposé que lorsque deux oxygènes sont voisins sur les sites horizontaux ou verticaux, ils désorbent instantanément. En raison de cette hypothèse, pour un taux de recouvrement supérieur à la moitié de la grille, il n'y a aucun double site libre adjacent en surface.

Par contre pour un taux de recouvrement inférieur à la moitié de la surface, la probabilité que A union B soit libre est égale à :

$$\begin{aligned} P(A_{libre} \cap B_{libre}) &= 1 - \overline{P(A_{libre} \cap B_{libre})} \\ &= 1 - P\left(A_{libre} \& B_{occupé}\right) - P\left(A_{occupé} \& B_{libre}\right) - P\left(A_{occupé} \& B_{occupé}\right) \end{aligned} \quad \textbf{(3-19)}$$

L'hypothèse, que si deux oxygènes sont sur deux sites adjacents alors ils désorbent ensemble instantanément, induit que :

$$P\left(A_{occupé} \& B_{occupé}\right) = 0 \quad \textbf{(3-20)}$$

Pour la grille carrée, la probabilité qu'un site libre soit adjacent à un site occupé correspond au taux de recouvrement θ. Ainsi, on a :

$$P(A_{libre}\&B_{occupé}) = P(A_{occupé}\&B_{libre}) = \theta \quad \textbf{(3-21)}$$

La probabilité que A union B soit libre est donc égale à :

$$P(A_{libre} \cap B_{libre}) = 1 - 2\theta \; si\, \theta \in [0; 0{,}5] \quad \textbf{(3-22)}$$

La probabilité d'adsorber une molécule de dioxygène s'exprime par :

$$P_{Ads}\left(\frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right) = \begin{cases} 1 - 2\frac{c_{O^*}^s}{\Gamma} & si\; 0 \leq \frac{c_{O^*}^s}{\Gamma} \leq 0.5 \\ 0 & sinon \end{cases} \quad \textbf{(3-23)}$$

La probabilité d'adsorber correspond à la fraction des molécules de dioxygène susceptible de s'adsorber. Cette probabilité doit donc être multipliée par la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère. Par analogie avec les lois d'action de masse, une constante de cinétique est ajoutée.

Le terme source représentant l'adsorption dissociative est donc :

$$r_{Ads} = k_a a_{O_2} P_{Ads}\left(\frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right) \quad \textbf{(3-24)}$$

Avec k_a une constante de cinétique d'adsorption en mol.m^{-2}.atm^{-1}.s^{-1}.

1.b.v. Conclusion

En conclusion, l'équation locale de conservation de l'espèce transitoire O* en surface s'écrit sous la forme

$$\frac{dc_{O^*}^s}{dt} = k_a a_{O_2} P_{Ads}\left(\frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right) + k_{RI}\left(C_{O^D}^v - \frac{c_{O^*}^s}{K_{eq}'}\right) - k_d c_{O^*}^s (1 - a_{O_2}) P_{Des}\left(\frac{c_{O^*}^s}{\Gamma}\right) \quad \textbf{(3-25)}$$

Le tableau 3-1 rassemble les différents paramètres du modèle proposé. Ils sont au nombre de cinq, dont trois constantes de cinétique : incorporation, désorption associative et adsorption dissociative, une pseudo-constante d'équilibre et la densité de sites actifs en surface.

Symboles	Unités	Descriptions
k_{RI}	[m.s^{-1}]	Constante de cinétique d'incorporation
K'_{eq}	[m^{-1}]	Pseudo-constante d'équilibre d'incorporation
k_d	[atm^{-1}.s^{-1}]	Constante de cinétique de désorption
k_a	[mol.m^{-2}.atm^{-1}.s^{-1}]	Constante de cinétique d'adsorption
Γ	[mol.m^{-2}]	Densité de sites actifs en surface

Tableau 3-1 : Liste des paramètres du modèle d'échange en surface

1. c. Lien entre le volume et la surface

Les échanges entre le volume et la surface se font lors de l'incorporation / désincorporation des couplets diffusants. Cela représente le passage de l'oxygène adsorbé O* en couplet diffusant dans le volume, par l'intermédiaire de la réaction d'interface 3-2.

En surface, les échanges volume / surface sont modélisés dans l'expression de la conservation des O* par un flux exprimé sous la forme du terme source r_{RI} qui produit ou consomme des O* selon la relation (3-12)

Le lien est fait avec le volume, par l'intermédiaire d'un flux à la frontière volume / surface (condition dite de type Neumann) décrit par la relation :

$$\underline{J_{O^D}^{v\to s}}(z) = -r_{RI}\underline{n_v} = -k_{RI}\left(C_{O^D}^{v} - \frac{c_{O^*}^{S}}{K_{eq}^{'}}\right)\underline{n_v} \qquad \textbf{(3-26)}$$

Avec $\underline{J_{O^D}^{v\to s}}(z)$ le flux des couplets diffusants correspondant aux échanges du volume vers la surface, r_{RI} la vitesse de la réaction d'interface et $\underline{n_v}$ le vecteur normal sortant du volume.

1. d. Définition de l'état d'équilibre de la membrane

Pour vérifier que le modèle respecte les principes fondamentaux de la thermodynamique à chaque instant, la relation d'équilibre thermodynamique global de la membrane impose une relation supplémentaire.

L'équilibre thermodynamique global de la membrane dans son ensemble correspond à l'homogénéité du potentiel chimique des couplets diffusants dans le volume de la membrane. Cela induit un flux nul à travers la membrane et, par conséquent, un taux d'incorporation / désincorporation des couplets diffusants également nul. De par l'équation (3-26), la relation entre la concentration volumique des couplets diffusants O^D et celle surfacique des oxygènes adsorbés O* est alors :

$$C_{O^D}^{v\,eq} = \frac{c_{O^*}^{s\,eq}}{K_{eq}^{'}} \qquad \textbf{(3-27)}$$

Où l'indice *eq* se réfère aux valeurs à l'équilibre thermodynamique globale. D'autre part, dans cet état d'équilibre thermodynamique global, en surface, la variation de la quantité d'oxygènes adsorbés O* doit être nulle. De par l'équation (3-25), cela induit une égalité entre les taux d'adsorption dissociative et de désorption associative. Ainsi la relation entre l'activité du dioxygène et la concentration surfacique des oxygènes adsorbés à l'équilibre est déterminée par :

$$\begin{cases} k_a a_{O_2}^{eq}\left(1-2\frac{c_{O^*}^{s\,eq}}{\Gamma}\right)-k_d c_{O^*}^{s\,eq}\left(1-a_{O_2}^{eq}\right)\left(1-\left(1-\frac{c_{O^*}^{s\,eq}}{\Gamma}\right)^4\right)=0\ si\ 0\leq\frac{c_{O^*}^{s\,eq}}{\Gamma}\leq 0.5 \\ k_d c_{O^*}^{s\,eq}\left(1-a_{O_2}^{eq}\right)\left(1-\left(1-\frac{c_{O^*}^{s\,eq}}{\Gamma}\right)^4\right)=0\ sinon \end{cases} \quad \textbf{(3-28)}$$

En injectant la relation (3-27) dans l'équation (3-28), on obtient la relation qui doit relier les paramètres du modèle d'échanges en surface et les conditions extérieures pour que l'équilibre thermodynamique global puisse exister pour l'atmosphère considérée :

$$\begin{cases} k_a a_{O_2}^{eq}\left(1-2\frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma}\right)-k_d K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}\left(1-a_{O_2}^{eq}\right)\left(1-\left(1-\frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma}\right)^4\right)=0\ si\ 0\leq\frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma}\leq 0.5 \\ k_d K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}\left(1-a_{O_2}^{eq}\right)\left(1-\left(1-\frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma}\right)^4\right)=0\ sinon \end{cases} \quad \textbf{(3-29)}$$

L'équation (3-29) est donc la relation que les coefficients du modèle doivent respecter pour constituer un jeu admissible (au sens thermodynamique) de paramètre. Il est alors possible de :

- Utiliser l'équation (3-29) pour définir le lien entre la concentration des couplets diffusants et la pression partielle du dioxygène à l'équilibre thermodynamique connaissant les coefficients du modèle.

Ou

- utiliser l'équation (3-29) pour définir un des paramètres du modèle en fonction des autres connaissant la relation entre la pression partielle du dioxygène et la concentration en couplet diffusant.

Il a été décidé d'utiliser l'équation (3-29) pour déterminer la densité de sites actifs en surface en fonction des autres paramètres. Ce choix a été fait, car la nature des sites actifs n'est pas connue.

Compte tenu du fait qu'il est couramment admis qu'à l'équilibre les potentiels chimiques des anions d'oxygène, des électrons et du dioxygène respectent la relation suivante [Geffroy 2013] :

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2}=\mu_{O^{2-}}-2\mu_{e^-} \quad \textbf{(3-30)}$$

Compte tenu de la définition du potentiel chimique du couplet diffusant, la relation (3-30) entraîne la relation suivante entre les potentiels chimiques du dioxygène et du couplet diffusant à l'équilibre :

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2}=\mu_{O^D} \quad \textbf{(3-31)}$$

L'expression du potentiel chimique et la relation (3-31) permettent alors d'exprimer la relation entre l'activité des couplets diffusants et la pression partielle d'oxygène, pour une membrane à l'équilibre thermodynamique globale avec son atmosphère :

$$a_{O_2}^{eq} = \left(a_{O^D}^{v\,eq}\right)^2 \tag{3-32}$$

Or, le coefficient d'activité du couplet diffusant a été supposé unitaire. Ainsi, en injectant la relation (3-32) dans la relation (3-29), un polynôme de degré quatre de la densité de sites actifs en fonction de la concentration de couplet diffusant et des autres paramètres pour une atmosphère est obtenu :

$$\begin{cases} A_1 + A_2\frac{1}{\Gamma} + A_3\left(\frac{1}{\Gamma}\right)^2 + A_4\left(\frac{1}{\Gamma}\right)^3 + A_5\left(\frac{1}{\Gamma}\right)^4 = 0 \; si \; 0 \leq \frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma} \leq 0.5 \\ Avec\; A_1 = \frac{k_a}{k_d}\left(C_{O^D}^{v\,eq}\right)^2 \\ A_2 = 2K'_{eq}\left(C_{O^D}^{v\,eq}\right)^2\left(2K'_{eq}\left(\left(C_{O^D}^{v\,eq}\right)^2 - 1\right) - \frac{k_a}{k_d}C_{O^D}^{v\,eq}\right) \\ A_3 = -6\left(K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}\right)^3\left(\left(C_{O^D}^{v\,eq}\right)^2 - 1\right) \\ A_4 = 4\left(K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}\right)^4\left(\left(C_{O^D}^{v\,eq}\right)^2 - 1\right) \\ A_5 = -\left(K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}\right)^5\left(\left(C_{O^D}^{v\,eq}\right)^2 - 1\right) \\ \left(1 - \frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma}\right)^4 = 0 \; sinon \end{cases} \tag{3-33}$$

Pour déterminer la densité de sites actifs, les racines du polynôme sont calculées à l'aide du logiciel Scilab. Dans le domaine de validité du polynôme correspondant à $0 \leq \frac{K'_{eq}C_{O^D}^{v\,eq}}{\Gamma} \leq 0.5$, il y a unicité de la racine réelle.

Il est important de noter qu'ainsi défini, le nombre de sites actifs correspond toujours au nombre de sites pour une membrane à l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère. Ainsi, tout changement d'atmosphère entraîne un changement du nombre de sites actifs en surface.

1. e. Implémentation

La modélisation du transport de l'oxygène est implémentée dans le logiciel éléments finis COMSOL Multyphysics. Le module « Partial Differential Equation (PDE) » est utilisé pour implémenter les lois de conservation. Pour la partie volumique, le module PDE est volumique, alors que pour les échanges de surface, le module PDE surfacique est utilisé. Le lien entre les deux modules s'effectue par les conditions aux bords de Neumann du module PDE volumique.

Le solveur est un solveur de résolution directe des équations en couplage fort. L'algorithme utilise une méthode de Newton pour les problèmes non linéaires.

2. Identification des paramètres en régime permanent isotherme

Le modèle précédemment décrit comporte cinq paramètres à identifier (tableau 3-1) :

- un paramètre de diffusion volumique,
- trois constantes de cinétiques (adsorption, désorption et incorporation/désincorporation),
- une pseudo-constante d'équilibre (réaction d'interface volume/surface).

Ces paramètres sont identifiés à partir des mesures de semi-perméation réalisées avec le réacteur membranaire du laboratoire SPCTS en régime permanent sous différents gradients de pression partielle d'oxygène. Ce dispositif expérimental est détaillé dans le paragraphe 3 du chapitre 2.

2. a. Système d'électrodes

Le réacteur membranaire du laboratoire SPCTS est instrumenté de deux systèmes d'électrodes de pointe de chaque côté de la membrane, comme décrit au chapitre 2. Cette instrumentation, représentée en figure 3-3, permet de mesurer la tension correspondante au saut de potentiel chimique de l'oxygène en surface. Le post-traitement des mesures doit donc être adapté pour tenir compte de l'introduction du couplet diffusant O^D. Effectivement l'introduction de cette espèce chimique ne permet plus de considérer la présence du dioxygène adsorbé O_2^* qui permet de remonter à la pression partielle d'oxygène équivalente en surface [Fouletier 1976]. De plus, la mesure est une mesure thermodynamique indépendante de la nature d'une espèce chimique. Par conséquent, les mesures sont post-traitées différemment afin de remonter à la concentration en couplet diffusant O^D à la place de la pression partielle d'oxygène équivalente en vue d'identifier les paramètres du modèle.

Le système d'électrodes de pointe est schématisé en figure 3-3. La pointe de l'électrode est réalisée en zircone yttriée, qui est un bon conducteur ionique. Le bout de la pointe est légèrement enfoncé dans le volume. À l'interface entre la pointe et la membrane, il est supposé qu'il y ait seulement un échange d'anions d'oxygène compte tenu de la conductivité ionique de la zircone. En haut de la pointe, un fil de platine entoure la zircone, afin qu'il y ait un échange d'électrons. Au niveau de la boule d'or de la contre-électrode, il est supposé qu'il y ait seulement un échange d'électrons, car l'or est un conducteur électronique.

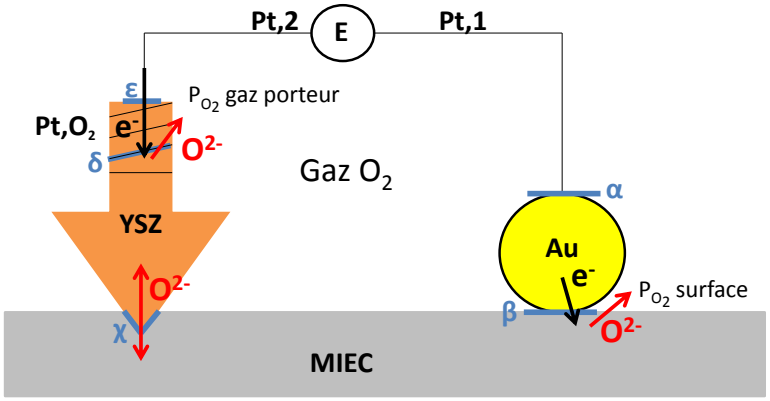


Figure 3-3 : Représentation schématique des échanges des électrodes avec la membrane

La chaine électrochimique avec les interfaces considérées, comme représenté sur la figure 3-3, [Hammou 2011] est exprimée par :

$$\underset{\alpha}{Pt,1\ /}\underset{\beta}{Au/}\underset{\chi}{MIEC/}\underset{\delta}{YSZ/}\underset{\varepsilon}{Pt,O_2/}Pt,2 \qquad \textbf{(3-34)}$$

Avec $\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon$ les noms de chaque interface entre chaque matériau. *Pt,i* représente le fil *i* de platine utilisé. Pt,O_2 correspond à la désorption de l'oxygène sous le courant induit par le fil de platine. *Au*, *MIEC* et *YSZ* correspondent respectivement à la boule en or de la contre électrode, au conducteur mixte de la membrane et à la zircone yttriée de l'électrode de pointe.

La tension mesurée correspond à :

$$\Delta V = \varphi^{Pt,1} - \varphi^{Pt,2} \qquad \textbf{(3-35)}$$

Avec ΔV la tension mesurée expérimentalement, φ^i le potentiel électrique des électrons dans le matériau i.

Pour relier la tension mesurée au potentiel chimique du dioxygène et à la concentration volumique des anions d'oxygène au sein du conducteur mixte, les équilibres à chaque interface sont exprimés.

- Équilibre électronique à l'interface α entre le fil de platine et la boule en or

$$\tilde{\mu}_e^{Pt,1} = \tilde{\mu}_e^{Au} \qquad \textbf{(3-36)}$$

Avec $\tilde{\mu}_i^k$ le potentiel électrochimique de l'espèce i dans le matériau k.

- Équilibre électronique à l'interface β entre la boule en or et le conducteur mixte

$$\tilde{\mu}_e^{Au} = \tilde{\mu}_e^{MIEC} \qquad \textbf{(3-37)}$$

- Équilibre ionique à l'interface χ entre le conducteur mixte et la zircone

$$\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{MIEC} = \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{YSZ} \qquad \textbf{(3-38)}$$

- Équilibre électronique à l'interface δ entre la zircone, le fil de platine et l'atmosphère

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e_{Pt} \leftrightarrow O_{YSZ}^{2-} \qquad \textbf{Réaction 3-4}$$

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2}^{gaz} + 2\tilde{\mu}_e^{Pt,O_2} = \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{YSZ} \qquad \textbf{(3-39)}$$

Avec $\mu_{O_2}^{gaz}$ le potentiel chimique du dioxygène au niveau du haut de la pointe.

- Équilibre électronique à l'interface ε entre le fil de platine qui entoure la zircone et celui relié au voltmètre

$$\tilde{\mu}_e^{Pt,O_2} = \tilde{\mu}_e^{Pt,2} \quad \textbf{(3-40)}$$

La combinaison des relations (3-36) et (3-37) permet d'obtenir :

$$\tilde{\mu}_e^{Pt,1} = \tilde{\mu}_e^{MIEC} \quad \textbf{(3-41)}$$

Soit,

$$\mu_e^{Pt,1} - F\varphi^{Pt,1} = \mu_e^{MIEC} - F\varphi^{MIEC} \quad \textbf{(3-42)}$$

Et, la combinaison des relations (3-38), (3-39) et (3-40) donne :

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2}^{gaz} + 2\tilde{\mu}_e^{Pt,2} = \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{MIEC} \quad \textbf{(3-43)}$$

Soit,

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2}^{gaz} + 2\mu_e^{Pt,2} - 2F\phi^{Pt,2} = \mu_{O^{2-}}^{MIEC} - 2F\phi^{MIEC} \quad \textbf{(3-44)}$$

Donc,

$$\Delta V = \frac{1}{2F}\left(\mu_{O^{2-}}^{MIEC} - 2\mu_e^{MIEC} - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^{gaz} + 2\mu_e^{Pt,1} - 2\mu_e^{Pt,2}\right) \quad \textbf{(3-45)}$$

Le potentiel chimique de l'électron libre dépend du niveau d'énergie de Fermi. Ici, les deux fils de platine proviennent de la même bobine donc les potentiels chimiques de leurs électrons peuvent être considérés égaux.

De par la définition du potentiel chimique du couplet diffusant (équation (3-2)), la tension mesurée par le système d'électrodes peut donc être exprimée comme suit:

$$\Delta V = \frac{1}{2F}\left(\mu_{O^D} - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^{gaz}\right) \quad \textbf{(3-46)}$$

Soit,

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{{a_{O^D}^v}^2}{P_{O_2}}\right) \quad \textbf{(3-47)}$$

Avec $a_{O^D}^V$ l'activité des particules diffusantes O^D aux bords de la membrane et P_{O_2}la pression partielle du dioxygène au niveau du haut de la pointe de l'électrode.

La différence de potentiel ΔV entre les pointes correspondant à l'équation (3-47) est obtenue dans le cadre du concept du "couplet diffusant", qui est électriquement neutre. Cette relation est tout à fait compatible avec la relation (2-28) qui a été obtenue en considérant qu'il y a un transfert électrochimique à l'interface entre les ions O^{2-} et les espèces O* adsorbées sur la surface.

2. b. Paramètre de diffusion volumique

Pour identifier les paramètres du modèle, l'essai consiste à faire varier la pression partielle d'oxygène par palier côté riche en oxygène. Le cas d'un LSFCo5573 à 900°C est ici

considéré. Cet essai a été présenté au chapitre 2 et a permis d'observer l'influence du gradient de pression partielle sur les sauts de potentiel chimique en surface. Les mesures de tension ont été post-traitées à l'aide de la relation (3-47) afin de calculer les activités des couplets diffusants. L'hypothèse d'égalité entre concentration et activité sera faite dans ce qui suit.

Pour identifier le paramètre de diffusion volumique, le flux de semi-perméation est tracé en fonction du gradient des logarithmes des activités des particules diffusantes, en figure 3-4.

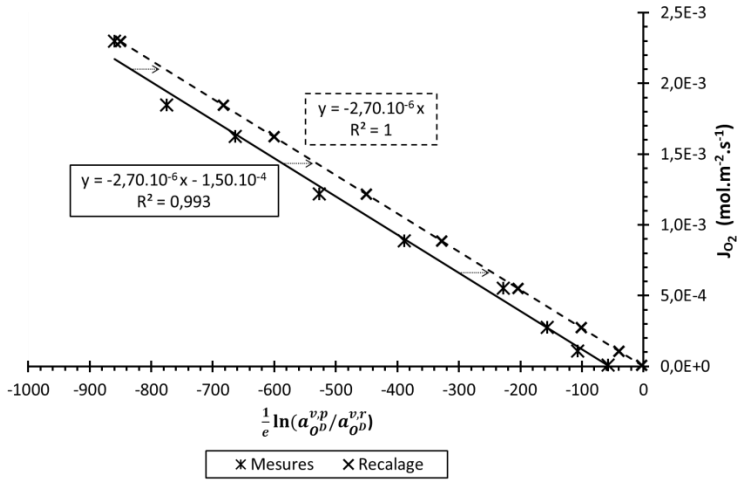


Figure 3-4 : Identification du paramètre de diffusion volumique à 900°C pour la membrane LSFG5573 en régime permanent

La relation de Wagner est bien vérifiée dans le volume. On vérifie ici que la modification de l'exploitation de la tension mesurée par le système des électrodes n'induit aucune non-linéarité et qu'il y a bien équivalence entre le flux du couplet diffusant et le flux des anions. Le coefficient directeur de la droite d'interpolation correspond au coefficient de diffusion volumique D_v à 900°C pour un LSFCo5573. Il vaut $2{,}7.10^{-6}$ mol.m^{-1}.s^{-1}. La coordonnée à l'origine de la droite d'interpolation ne correspond pas à un flux nul, mais vaut environ $1{,}5.10^{-4}$ mol.m^{-2}.s^{-1}. Ce flux pourrait correspondre à un défaut d'étanchéité entre la membrane et les chambres, ou bien à la limite de précision des mesures. Un stockage du dioxygène dans les volumes morts de la chambre pauvre en oxygène peut également avoir lieu [Geffroy 2013]. La répétition de cette expérimentation permettrait de savoir si la coordonnée à l'origine est répétable.

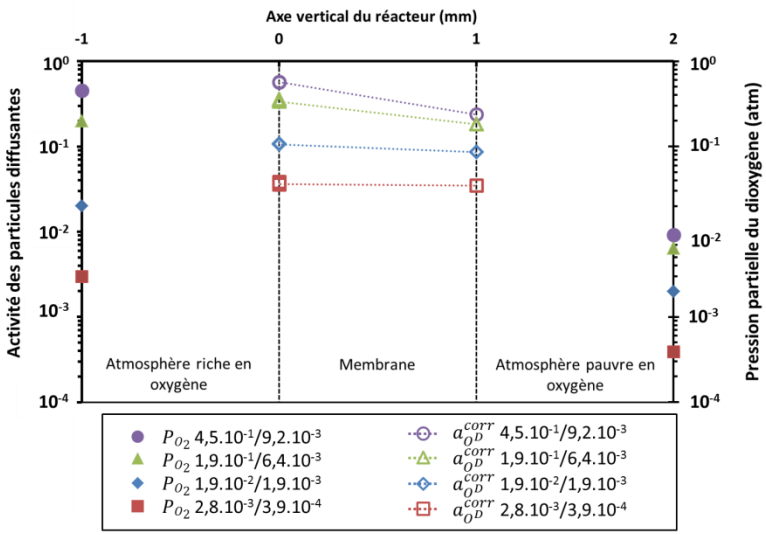


Figure 3-5 : Gradient des activités des couplets diffusants avec les corrections apportées (essais à 900°C)

Afin d'utiliser ces mesures pour identifier les paramètres du modèle d'échanges en surface, les activités des couplets diffusants côté riche en oxygène sont recalées afin d'avoir un flux nul à l'origine, comme illustré en figure 3-4. Le côté riche a été choisi, car il a été montré au chapitre précédent que la mesure de tension de ce côté est dans le bruit de mesure.

Les gradients corrigés sont tracés en figure 3-5. La pression partielle de dioxygène mesurée par les sondes à oxygène à 1 mm de la surface est étendue jusqu'à la surface de la membrane.

2. c. Paramètres du modèle d'échanges en surface

La densité de sites actifs en surface en fonction de la concentration des couplets diffusants peut-être déterminée à partir de la racine réelle du polynôme (3-33). L'évolution de la densité de sites actifs avec la concentration des couplets diffusants à l'équilibre thermodynamique est approximée par un polynôme de degré 3, représenté en figure 3-6.

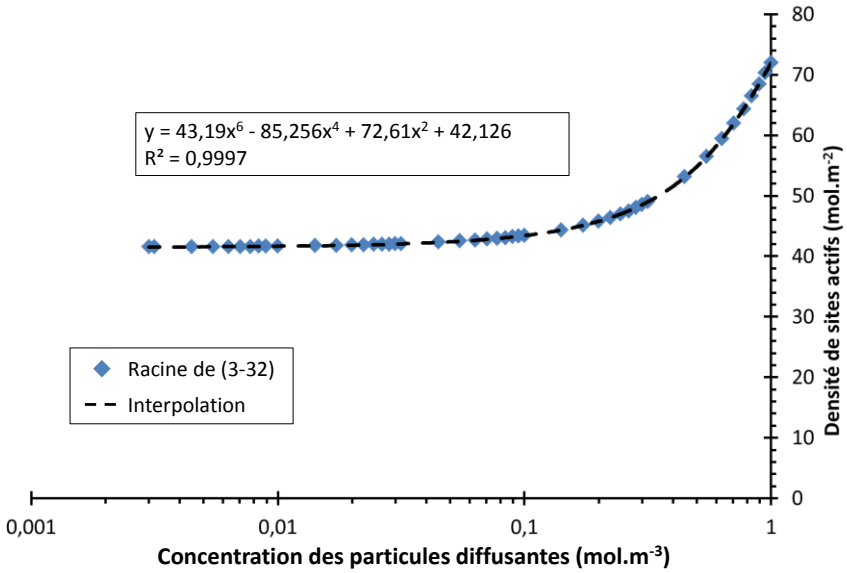


Figure 3-6 : Evolution de la densité de sites actifs en surface en fonction de la concentration des couplets diffusants en volume

Le tableau 3-2 récapitule le jeu de paramètres identifiés pour une membrane LSFCo5573 à 900°C sous un gradient de pression partielle 0,19/6,4.10^{-3} atm.

	Symboles	Unités	Valeurs
Volume	D_V	[mol.m^{-1}.s^{-1}]	2,7.10^{-6}
Incorporation /désincorporation	k_{TC}	[m.s^{-1}]	2,2.10^{-2}
	K_{eq}'	[m^{-1}]	36
Désorption	k_d	[m^{-1}.s^{-1}]	3,2.10^{-3}
Adsorption	k_a	[mol.m^{-2}atm^{-1}.s^{-1}]	0,4

Tableau 3-2 : Jeu de paramètres identifiées pour une membrane LSFCo5573 à 900°C sous un gradient P_{O2} 1,9.10^{-1}/6,4.10^{-3} atm

2. d. Résultats en régime permanent

La validité des paramètres identifiés est ici testée en simulant une série d'essais issus de la même expérimentation que l'essai ayant servi pour identifier les paramètres. Les différents essais ont été choisis pour tester le modèle sur une plage relativement large de pression partielle d'oxygène. Les deux gradients de pressions partielles de dioxygène choisis pour tester le jeu de paramètres identifiés sont : 4,5.10^{-1}/9,2.10^{-3} atm et 1,9.10^{-2}/1,9.10^{-3} atm.

Le premier gradient est légèrement supérieur à celui qui a permis l'identification, alors que le deuxième est inférieur au gradient utilisé pour l'identification. Ce choix permettra de quantifier l'influence de la variation du gradient de pression partielle et aussi de la valeur des pressions partielles du dioxygène du gaz. Avec le jeu de paramètres identifiés et l'hypothèse d'égalité entre l'activité et la concentration des couplets diffusants, les activités des couplets diffusants et les flux d'oxygène à travers la membrane sont tracés en figure 3-7.

Pour le gradient de P_{O2} 0,19/6,4.10^{-3} atm, l'activité des couplets diffusants côté riche en oxygène, soit à 0 mm d'épaisseur, est très légèrement sous-estimée (environ 0,5%). Par contre, pour le côté pauvre en oxygène, soit à 1 mm d'épaisseur, l'activité des couplets diffusants correspond exactement à celle mesurée. La sous-estimation induit une surestimation du flux d'oxygène à travers la membrane de 1%. Cependant, celle-ci reste dans l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure de plus ou moins 1,5.10^{-4} mol.m^{-2}.s^{-1} déterminé à partir de l'abscisse à l'origine de la courbe en figure 3-4.

Le deuxième gradient de pression partielle d'oxygène simulé (P_{O_2} 0,45/9,2.10^{-3} atm) est légèrement plus important que celui utilisé pour identifier les paramètres. La gamme des pressions partielles est du même ordre de grandeur que précédemment. Les activités des couplets diffusants sont sous-estimées de l'ordre de 8 % côté riche en oxygène et de 3,5 % côté pauvre en oxygène. Celles-ci induisent une sous-estimation de l'ordre de 3 % du flux d'oxygène.

Le dernier gradient de pression partielle d'oxygène simulé (P_{O2} 1,9.10^{-2}/1,9.10^{-3} atm) est plus faible que celui utilisé pour identifier les paramètres. La gamme des pressions partielles est légèrement plus basse que celle utilisée pour l'identification. Les activités des couplets

diffusants sont sous-estimées de l'ordre de 2 %, pour le côté riche et pauvre. Le flux est surestimé de 2 %, ce qui reste inférieur à l'erreur de mesure.

a.

b.

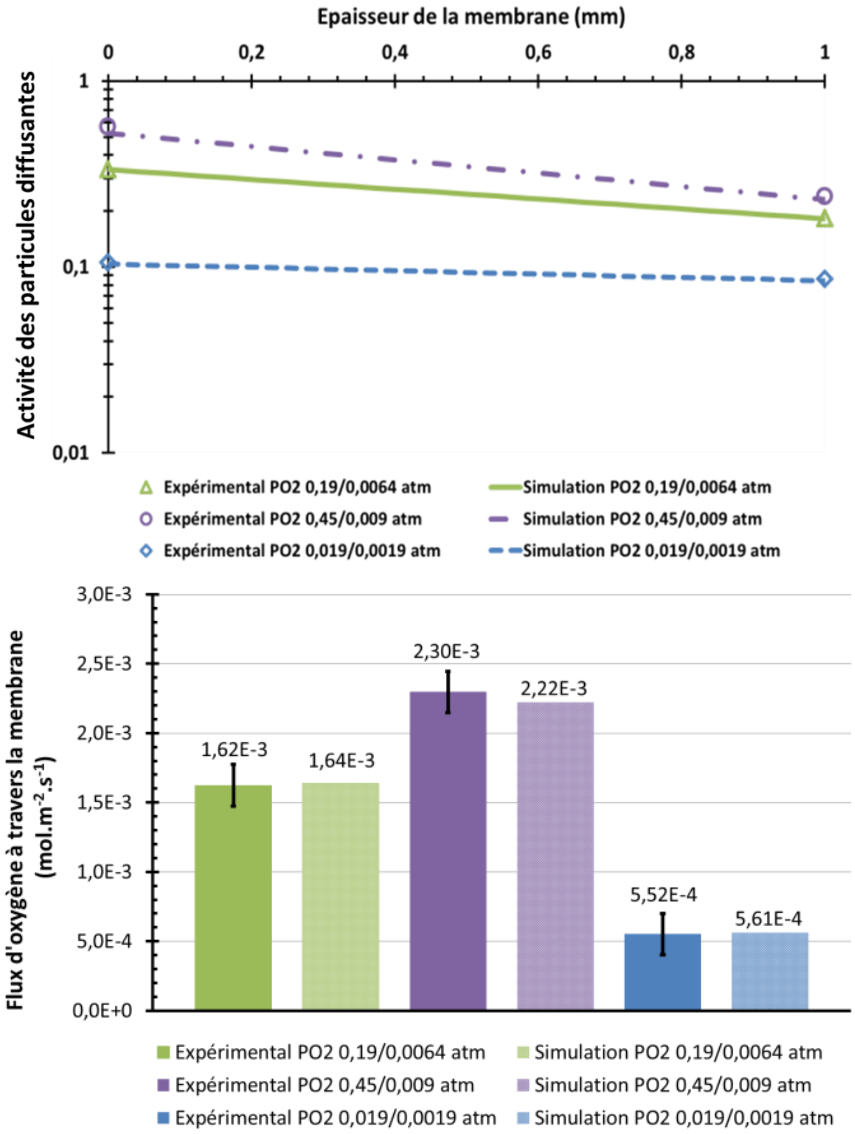


Figure 3-7 : Comparaison entre les résultats de simulation et les mesures pour différents gradients de pression partielle d'oxygène. (a) Activités des couplets diffusants en fonction de l'épaisseur de la membrane. (b) Flux d'oxygène à travers la membrane

Ainsi, il ressort de ces simulations que le modèle donne une bonne estimation de l'activité des couplets diffusants avec un écart de moins de 8 % avec les mesures. Ces activités sont globalement sous-estimées. Les résultats sont meilleurs pour le côté pauvre avec un écart de 2 % avec les mesures, contre 8 % pour le côté riche. Les flux sont correctement estimés. Ces résultats valident le jeu de paramètres.

En conclusion, le modèle donne une bonne estimation quantitative des différents sauts de potentiel chimique et du flux d'oxygène à travers la membrane avec une erreur inférieure à $1{,}5.10^{-4}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$. Cette erreur est principalement due à une sous-estimation de l'activité des couplets diffusants pour le côté riche en oxygène. Le jeu de paramètres déterminé sera donc conservé pour la suite de ce travail.

3. Aptitude du modèle à reproduire le régime transitoire isotherme

L'aptitude du modèle à reproduire les différents phénomènes observés en régime transitoire est testée en deux temps.

Le premier test permet d'observer la différence de cinétique entre le gain et la perte d'oxygène, ainsi que l'influence de la gamme de pression partielle d'oxygène lors d'un changement d'atmosphère.

Le second test est une confrontation avec l'essai de dilatométrie isotherme réalisé par Adler *et al.* [Adler 2001]. Les mesures de dilatométrie ont été préférées afin de reproduire les effets de la diffusion en volume d'un échantillon dense.

3. a. Cinétiques

Pour observer l'aptitude du modèle à reproduire les différences de cinétique, une simulation supposant une membrane soumise à la même atmosphère des deux côtés a été réalisée. Un cycle de variation de l'atmosphère est imposé, tel que représenté en figure 3-8. L'échantillon est supposé être initialement en équilibre avec une atmosphère ayant une pression partielle d'oxygène égale à 0,1 atm. Puis, la pression partielle de l'oxygène est diminuée par décade jusqu'à 0,001 atm. Ensuite, elle est augmentée par décade afin d'observer la différence de cinétique entre le gain et la perte d'oxygène, mais aussi l'influence de la gamme de pression partielle sur la cinétique.

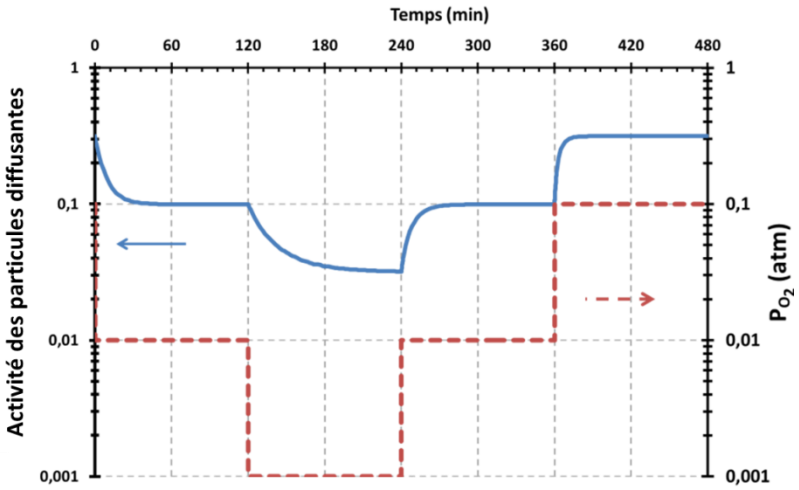


Figure 3-8 : Cycle de variation de l'atmosphère

L'évolution de l'activité des couplets diffusants au cours du temps en un point sur la surface de la membrane est représentée en figure 3-8.

Cette simulation présente un gain d'oxygène plus rapide que la perte d'oxygène. De plus, lorsque la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère diminue, la cinétique est plus lente. Ces résultats sont en accord avec les observations à partir des mesures thermogravimétriques réalisées par Rekas *et al.* [Rekas 2000].

3. b. Essai de dilatométrie réalisé par Adler *et al.*

En l'absence de mesures de pointes en régime transitoire, un essai de la bibliographie sur un matériau proche, mais de composition différente a été choisi pour comparer le modèle aux données expérimentales. De fait, cette comparaison ne pourra être que qualitative. L'essai correspond à celui de dilatométrie isotherme réalisé par Adler et al. [Adler 2001]. Les données nécessaires à l'identification du jeu de paramètres pour la composition LSFCo6482 à 792°C ne sont pas disponibles.

L'essai de dilatométrie a été effectué avec un barreau de 42×5×5 mm^3 de LSFCo6482 qui est une composition très proche de celle utilisée pour l'identification du jeu de paramètres. Il est réalisé verticalement à 792°C sous différentes atmosphères ayant une pression partielle d'oxygène de 1 bar à 10^{-4} bar. La température est inférieure de 100°C à celle de l'essai de semi-perméation isotherme utilisé pour identifier le jeu de paramètres. Cependant, au vu de l'analyse des données, l'influence de la température ne devrait pas trop modifier l'ordre de grandeur des cinétiques d'adsorption et de désorption de l'oxygène. Les variations d'atmosphères sont effectuées par tirage à vide. Les déformations mesurées sont tracées en figure 3-9.

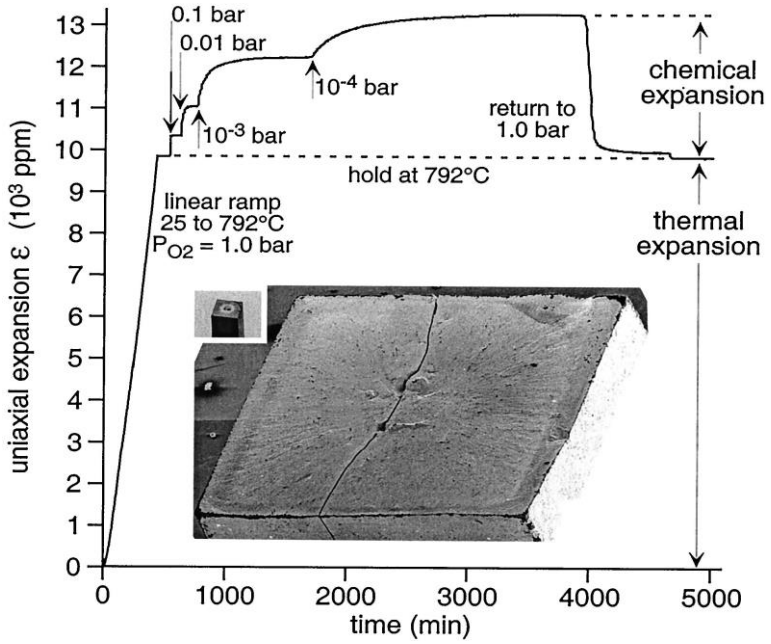


Figure 3-9 : Déformation uni-axiale mesurée par Adler *et al.* lors d'un essai de dilatométrie isotherme pour un échantillon LSFCo6482 [Adler 2001].

Pour la simulation, la géométrie représentée correspond à un quart du barreau de par les symétries. Le jeu de paramètres identifiés précédemment à 900°C est utilisé. L'échantillon est supposé initialement en équilibre avec une atmosphère de pression partielle d'oxygène de 1 bar. La simulation considère que l'essai commence lors du premier changement d'atmosphère entre 1 et 0,1 bar. Puis, le cycle de pression partielle d'oxygène imposé correspond à celui de l'essai.

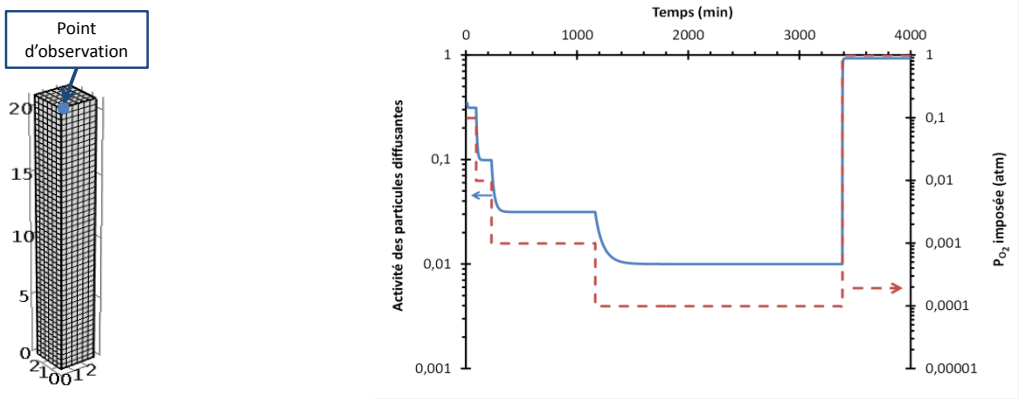


Figure 3-10 : Activité des couplets diffusants au cours du temps avec le cycle de variation d'atmosphère de l'essai de dilatométrie isotherme réalisée par Adler et al. [Adler 2001]

Avec l'hypothèse d'égalité entre l'activité et la concentration des couplets diffusants, l'évolution de l'activité de ces couplets est suivie au centre de l'échantillon au cours du temps, comme représenté en figure 3-10. L'évolution de l'activité des couplets diffusants est plus lente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. La reprise d'oxygène est presque instantanée.

Pour comparer la simulation avec les mesures, les déformations chimiques dues à la variation de pression partielle de l'atmosphère à température constante sont calculées. Pour cela, l'état initial de référence considéré correspond à la fin du palier de température à 792°C sous une atmosphère d'oxygène pur ($P_{O_2} = 1$ bar).

De ce fait, la déformation chimique pendant l'essai est :

$$\varepsilon_C^P\big|_T = \varepsilon - \varepsilon(P_{O_2} = 1\,) \qquad \textbf{(3-48)}$$

Avec $\varepsilon(P_{O_2} = 1\,)$ la déformation mesurée au palier de stabilisation sous 1 bar et ε la déformation mesurée au cours du temps lors des changements d'atmosphère à température constante.

Le modèle macroscopique présenté au chapitre 1 paragraphe 3.c est utilisé pour calculer les déformations chimiques à température constante à partir des concentrations simulées. La loi déformation est adaptée à la notion de particules diffusantes. Ainsi, la déformation chimique peut s'exprimer par :

$$\varepsilon_C^P\big|_T = \beta\, ln\left(\frac{a_{O^D}^v}{a_{ref}}\right) \qquad \textbf{(3-49)}$$

Avec β le coefficient de dilatation chimique. L'activité est supposée égale à la concentration des particules diffusantes. L'activité de référence est égale à la racine carrée de la pression partielle de l'état choisi de référence, soit unitaire.

Pour déterminer le coefficient β de déformation chimique, il est supposé que l'équilibre est atteint avant chaque changement d'atmosphère. Il est tracé en figure 3-11 la déformation chimique en fonction de la concentration des couplets diffusants à l'équilibre avec

l'atmosphère avant chaque changement d'atmosphère. À l'équilibre, l'activité des couplets diffusants est calculée à l'aide de la relation (3-32). De plus, le coefficient de fugacité d'oxygène est considéré unitaire. Et la pression totale est de 1 bar. Ainsi l'activité du dioxygène est égale à la pression partielle d'oxygène. D'après la figure 3-11, le coefficient β est estimé à -6,91.10^{-4}.

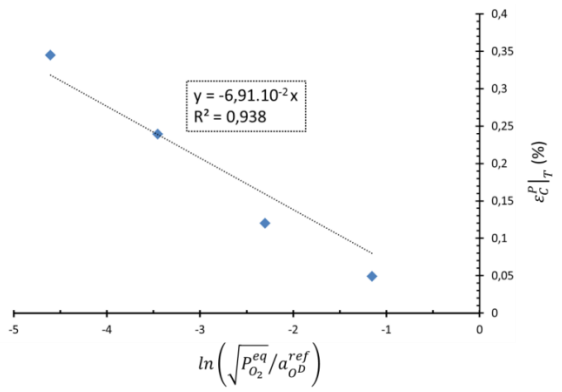


Figure 3-11 : Déformation chimique à température constante en fonction de l'activité des couplets diffusants à l'équilibre.

L'essai est simulé et comparé aux mesures en figure 3-12. Les cinétiques de la perte d'oxygène sont plus rapides que celles mesurées. Et pour le gain d'oxygène, la simulation est très rapide comparée à l'essai. Le fait que la cinétique soit plus rapide est en accord avec la différence de température entre l'essai de dilatométrie et les essais utilisés pour l'identification des paramètres. De plus la composition du matériau est légèrement différente entre les deux essais.

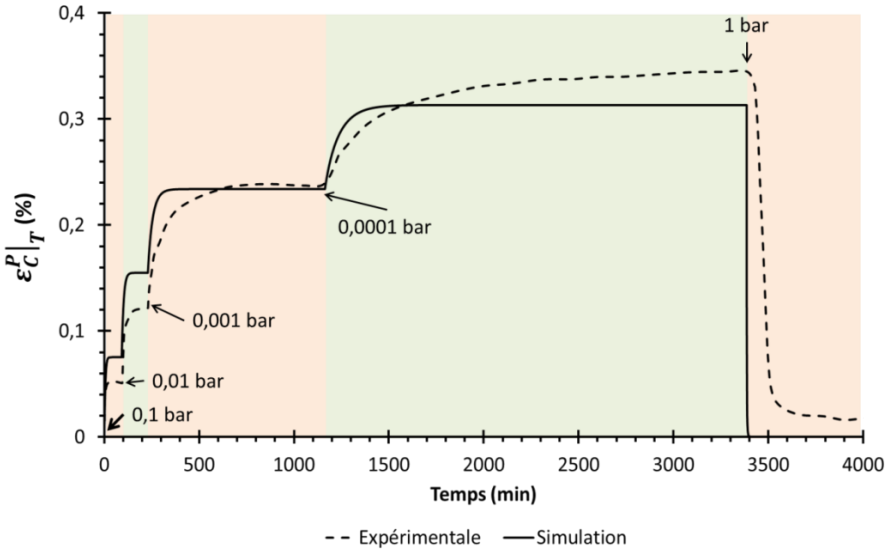


Figure 3-12 : Comparaison de la déformation chimique à température constante [Adler 2001].

D'après la figure 3-12, les amplitudes de variation de la déformation chimique sont mal reproduites. L'amplitude de variation de la déformation chimique simulée reste constante pour chaque changement d'atmosphère. Alors qu'expérimentalement, celle-ci augmente lorsque la pression partielle de l'atmosphère diminue. Plusieurs hypothèses pour expliquer cette différence d'amplitude peuvent être émises :

- La pression partielle aux bords de l'échantillon n'est pas égale à celle mesurée. Cependant, d'après la description du protocole expérimental, ce point a été vérifié par des mesures complémentaires par sonde à oxygène [Adler 2001].
- Dans cet essai, l'équilibre entre la membrane et l'atmosphère n'est pas atteint avant le changement d'atmosphère. Ainsi, la relation d'équilibre (3-32) entre la pression partielle et l'activité des couplets diffusants ne serait pas vérifiée. En conséquence, l'expression de la densité de sites actifs en fonction de l'activité des couplets diffusants ne serait pas valide.
- Le choix d'exprimer la densité de sites actifs en fonction de l'activité des couplets diffusants et des autres paramètres physiques ne permet pas de reproduire les amplitudes. Effectivement, lors de l'identification de la densité de site, il est imposé la relation (3-32) qui induit un écart constant à l'équilibre entre le logarithme de la pression partielle de l'atmosphère et celui de l'activité des particules diffusantes.
- La loi macroscopique de déformation chimique écrite avec les pressions partielles de dioxygène à l'origine n'est pas transposable à l'activité des particules diffusantes.

Des mesures complémentaires doivent être effectuées afin de comprendre l'origine de cette différence d'amplitude. Une première vérification pourra être un essai de validation de la relation (3-32).

En conclusion, le modèle de transport de l'oxygène avec le nouveau modèle d'échanges en surface permet de reproduire qualitativement la cinétique en régime transitoire. La différence de cinétique entre le gain et la perte d'oxygène est bien reproduite. De plus, l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique est en accord avec les observations. Par contre, sans mesure du régime transitoire sur le même matériau et à la même température que celle utilisée pour identifier le jeu de paramètres, il est impossible de conclure quant à la validité des paramètres identifiés.

3. c. Proposition d'essai de validation du modèle en isotherme

Deux essais sur le réacteur membranaire du laboratoire SPCTS pourraient être effectués afin de valider le modèle en régime transitoire.

La première expérimentation consiste à soumettre une membrane à la même atmosphère des deux côtés et à faire varier cette atmosphère. La seconde expérimentation consisterait à soumettre la même membrane à différents gradients de pression partielle d'oxygène.

Le réacteur devra être instrumenté de chaque côté de la membrane du système d'électrodes de pointe et d'une microjauge proche de la surface pauvre en oxygène. L'acquisition des tensions s'effectuera avec une fréquence comprise entre 1 Hz et 0,1 Hz dans les vingt premières minutes après changement d'atmosphère. Ensuite la fréquence pourra être diminuée à 0,01 Hz voire moins.

Le régime permanent du premier essai permettra de vérifier que l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère se traduit bien par la relation (3-32), qui est utilisée pour calculer la densité de sites actifs en surface.

$$a_{O_2}^{eq\,s} = \left(a_{O^D}^{eq\,v}\right)^2 \qquad \textbf{(3-32)}$$

La relation (3-32) est vérifiée si en régime permanent, la tension mesurée par le système d'électrodes de pointe est nulle.

Après vérification de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique, les mesures en régime permanent lors de la seconde expérimentation permettront de déterminer le jeu de paramètres adéquat pour le modèle. Après identification du jeu de paramètres, les régimes transitoires seront simulés afin de valider les cinétiques lors des changements d'atmosphère.

Il serait intéressant que cet essai soit effectué pour une composition LSFG8273 à 900°C, car pour cette composition et cette température, des essais de dilatométrie isotherme et de thermogravimétrie isotherme ont déjà été effectués. Le cycle de pressions partielles d'oxygène de la première expérimentation pourrait être le cycle présenté en tableau 3-3.

Temps initial du palier	Temps final du palier	Atmosphère imposée
0	1h	P_{O_2}=0,21 atm (air)
1h	2h	P_{O_2}=0,15 atm
2h	3h	P_{O_2}=0,10 atm
3h	5h	P_{O_2}=0,05 atm
5h	20h	P_{O_2}=10^{-6} atm (argon)
20h	21h	P_{O_2}=0,05 atm
21h	22h	P_{O_2}=0,21 atm (air)

Tableau 3-3 : Description d'un cycle de pression partielle à imposer à une membrane soumise à une même atmosphère sur les deux côtés pour valider le modèle

Pour le premier essai avec le jeu de paramètres actuellement identifié pour la composition LSFCo5573, la variation de l'activité des couplets diffusants prévue est représentée en figure 3-13.

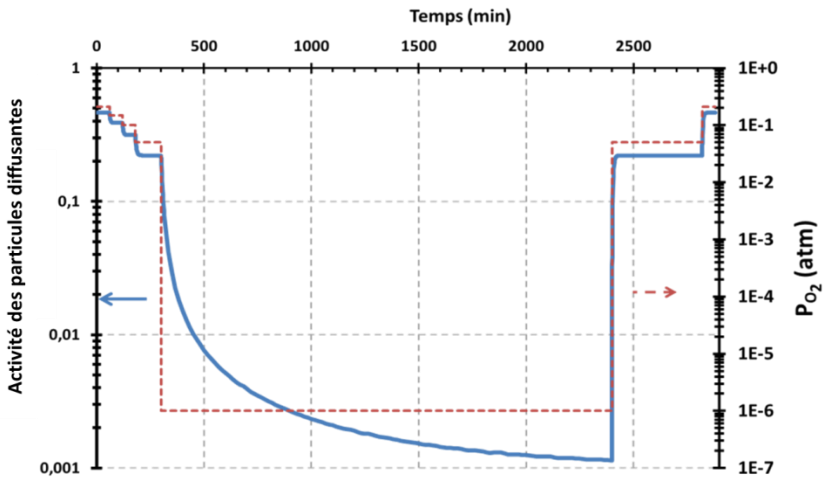


Figure 3-13 : Simulation des activités des couplets diffusants pour le cycle des pressions partielles de la première expérimentation pour la validation du modèle

Pour la seconde expérimentation, la pression partielle d'oxygène en entrée de chambre côté riche sera imposée constante à 0,21 atm, car il n'y a pas de gradient d'oxygène dans la chambre. Le cycle de pressions partielles à imposer côté pauvre est décrit dans le tableau 3-4.

Temps initial du palier	Temps final du palier	Pression partielle imposée côté pauvre (atm)
0	1h	0,21
1h	2h	0,1
2h	3h	0,05
3h	4h	10^{-6}

Tableau 3-4 : Description d'un cycle de pression partielle à imposer en entrée de chambre côté pauvre en oxygène pour la deuxième expérimentation

Pour ce second essai avec le jeu de paramètres actuellement identifié pour la composition LSFCo5573, les variations prévues de l'activité des couplets diffusants de chaque côté de la membrane sont représentées en figure 3-14.

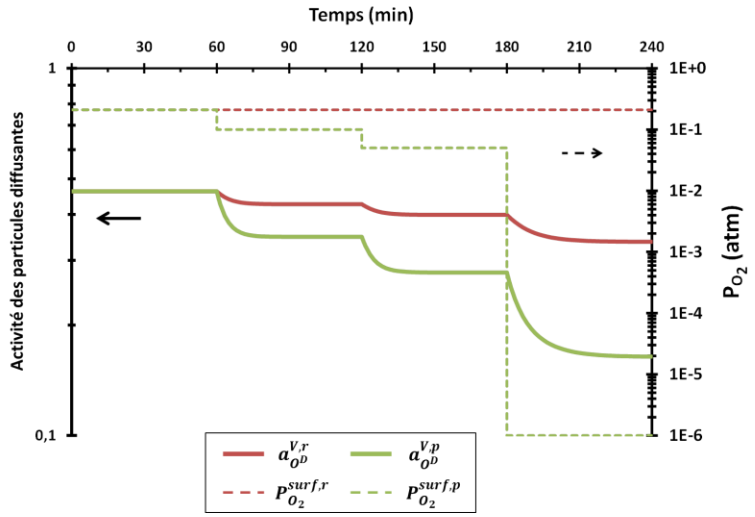


Figure 3-14 : Simulation des activités des couplets diffusants pour le cycle des pressions partielles de la première expérimentation pour la validation du modèle

En conclusion, les deux expérimentations proposées permettront de valider le modèle en régime isotherme.

4. Prise en compte de la température

Pour évaluer l'apport de la prise en compte des échanges en surface dans le transport de l'oxygène, l'essai de dilatométrie sous cycle air et azote présenté au chapitre 1 est simulé [Valentin 2010]. Actuellement, le modèle d'échanges en surface a été développé sans prendre en compte l'effet de la température. En première approximation, la prise en compte de la température est faite par l'intermédiaire des constantes de cinétique en supposant une évolution suivant une loi d'Arrhenius.

Dans un premier temps, l'énergie d'activation de la diffusion volumique et des échanges de surface est supposée égale à celle du flux, déterminé au chapitre 2 paragraphe 4.a.ii. Cette

hypothèse grossière a été effectuée par manque de données. L'énergie d'activation du flux vaut 135 kJ.mol^{-1} en accord avec la figure 2-20 rappelée ci-dessous.

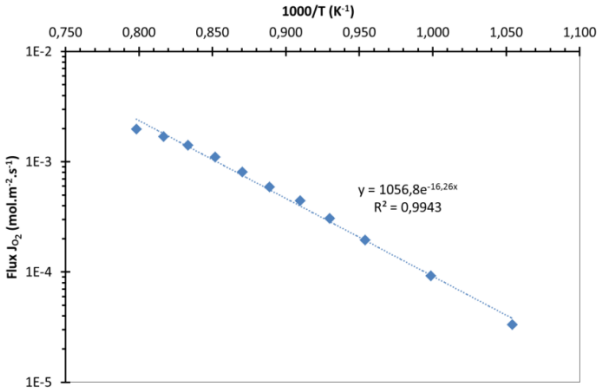


Figure 2-20 : Evolution du flux de semi-perméation en fonction de la température pour une membrane de LSFCO5573 soumise à un gradient air/argon

Les coefficients pré-exponentiels sont déterminés à partir des valeurs des constantes de cinétique et du paramètre de diffusion identifiés à 900°C et sont résumés dans le tableau 3-5. Le rapport des constantes de cinétique d'adsorption et de désorption k_a/k_d est supposé rester constant. Par conséquent, la densité de sites actifs est aussi supposée rester constante.

	Symboles	Unités	Valeurs
Volume	D_V^0	[mol.m^{-1}.s^{-1}]	2,77
Réaction d'interface	k_{TC}^0	[m.s^{-1}]	2,26.10^4
Désorption	k_d^0	[m^{-1}.s^{-1}]	3,28.10^3
Adsorption	k_a^0	[mol.m^{-2}atm^{-1}.s^{-1}]	4,10.10^5

Tableau 3-5 : Jeu de paramètres identifié pour une membrane LSFCo5573 à 900°C sous un gradient P_{O2} 0,19/6,4.10^{-3} atm

L'essai de dilatométrie sous air et azote présenté au chapitre 1 est simulé avec le jeu de paramètres identifié et pour l'énergie d'activation constante de 135 kJ.mol^{-1} pour LSFCo5573, rappelé au tableau 3-5. Les paramètres de la loi d'évolution de la déformation chimique correspondent à ceux de la composition LSFG8273 identifiés par Valentin *et al.* [Valentin 2010].

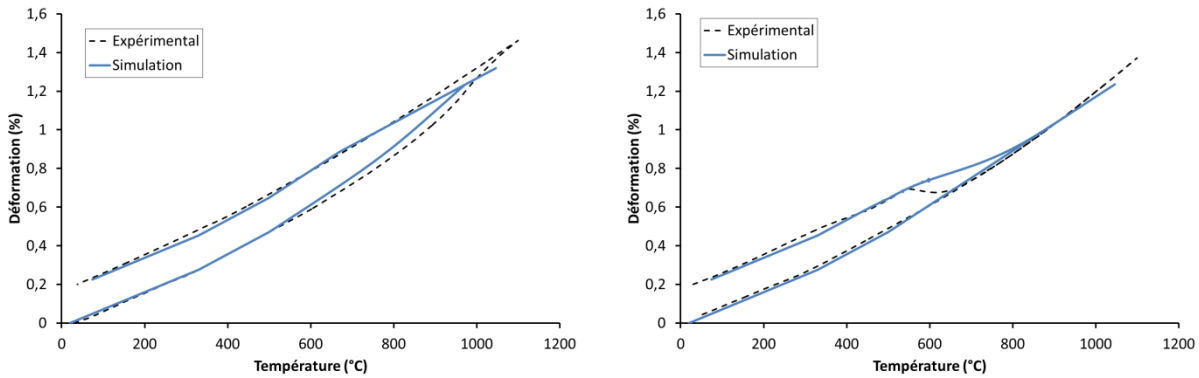


Figure 3-15 : Simulation de l'essai de dilatométrie LSFG8273 fritté sous air, avec un premier cycle sous azote (a) et un second cycle sous air (b)

L'évolution de la déformation est représentée en figure 3-15. Pour le premier cycle sous azote, la cinétique est un peu trop rapide. Par contre pour le second cycle, la cinétique est trop lente. Les formes des non-linéarités sont correctement reproduites. Par conséquent, l'énergie d'activation de l'adsorption doit être plus faible, pour que la cinétique soit plus rapide. L'énergie d'activation de la désorption doit être légèrement plus élevée, pour que la cinétique soit plus lente.

En conclusion, l'effet de la température est actuellement mal pris en compte. L'énergie d'activation des constantes de cinétique ne doit pas être prise égale. De plus, la pseudo-constante d'équilibre est sûrement variable en fonction de la température. Afin d'étudier l'effet de la température, les cycles proposés pour la validation de ce modèle pourraient être effectués à différentes températures.

5. Conclusion

Un nouveau modèle d'échanges en surface a été construit en considérant une loi de conservation en surface de l'oxygène adsorbé O*, qui est une espèce chimique transitoire supposée électroniquement neutre. Les phénomènes d'adsorption dissociative, de désorption associative et d'incorporation dans le volume sont modélisés séparément à l'aide de termes sources dans la relation de conservation. La désorption dissociative n'est pas considérée comme le phénomène inverse de l'adsorption. Pour les phénomènes d'adsorption et de désorption, une approche probabiliste a été utilisée pour construire la forme des termes sources. Cette approche permet de prendre en compte la notion de sites actifs en surface et la topologie de leur agencement. Les phénomènes d'incorporation font le lien entre la diffusion en volume et les phénomènes d'échanges en surface.

Les mesures de saut de potentiel chimique d'oxygène en surface réalisé par Geffroy *et al.* [Geffroy 2011] sont reproduites correctement en régime permanent pour les différents gradients de pressions partielles d'oxygène testés. Les différences de cinétique lorsque la membrane gagne ou perd de l'oxygène lors des variations de pression partielle d'oxygène sont en accord avec les observations [Rekas 2000], mais restent à valider quantitativement par des mesures dédiées.

Ces résultats devront être confrontés à des expérimentations en régime isotherme avec le réacteur membranaire du laboratoire SPCTS. Deux expérimentations sont proposées pour valider quantitativement le modèle proposé.

Actuellement, le modèle est en accord avec les observations de variation de masse et de déformation lors des changements d'atmosphère en régime isotherme. La prise en compte de la température nécessitera la réalisation des essais proposés pour la validation à toutes les températures afin de valider ou infirmer l'hypothèse d'une évolution de type d'Arrhenius des constantes de cinétiques du modèle.

Chapitre 4 : Caractérisation mécanique à haute température

Un des objectifs du projet MECAO2 est de proposer des critères de choix pour un matériau optimisé pour l'application industrielle. Par conséquent, différentes compositions doivent pouvoir être caractérisées. Les propriétés mécaniques les plus importantes pour l'application visée sont le module d'Young, le coefficient de Poisson, la contrainte à rupture (en traction de préférence) et les paramètres de la loi de comportement en fluage. Toutes ces propriétés doivent être caractérisées pour différentes températures comprises entre 20°C et 900°C et pour différentes atmosphères gazeuses telles que l'air, l'azote, l'argon, l'argon hydrogéné ou le méthane.

Tout d'abord, une revue des tests mécaniques est effectuée afin de choisir le test le plus adapté. Puis, une phase de développement de l'essai choisi a été réalisée. Enfin, une campagne de caractérisation des conducteurs mixtes a pu être menée.

1. Contexte _____ **120**

2. Essais de caractérisation mécanique sur disque _____ **120**

2. a. Flexion biaxiale _____ 120

2. b. Rupture en extension _____ 125

2. c. Conclusion _____ 127

3. Présentation du dispositif expérimental _____ **128**

3. a. Protocole expérimental _____ 129

3. b. Algorithme de post-traitement _____ 135

3. a. Conclusion _____ 145

4. Résultats de la campagne d'essai des conducteurs mixtes _____ **146**

4. a. Campagne à température ambiante _____ 146

4. b. Campagne à 900°C _____ 150

5. Conclusion _____ **153**

1. Contexte

Les propriétés mécaniques des conducteurs mixtes sont peu caractérisées dans la littérature. Le chapitre 1 résume l'ensemble des propriétés mécaniques disponibles pour les ferrites de lanthane. Cette rareté des données mécaniques s'explique par différents facteurs. Le premier facteur est qu'il est difficile de réaliser des échantillons massifs tels que des barreaux [Paupelin 2013]. Par conséquent, les essais de flexion quatre ou trois points très utilisés pour la caractérisation mécanique des céramiques ne peuvent pas, ici, être réalisés. Le second facteur est la difficulté de réaliser des essais sous atmosphère contrôlée à haute température (900°C). Le problème récurrent étant l'étanchéité du four installé sur la machine d'essai mécanique.

Les céramiques sont des matériaux pour lesquels le procédé de fabrication influence très fortement les propriétés mécaniques. Actuellement, le procédé de fabrication des membranes est le coulage en bande suivi d'une étape de thermocompression. Les membranes sont actuellement des disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur 1 mm. Cela induit donc de mettre en place un essai original, car cette forme d'échantillon n'est pas standard.

2. Essais de caractérisation mécanique sur disque

Dans la littérature, pour les échantillons en forme de disque, deux grandes familles de tests existent : les tests de flexion biaxiale et ceux de fendage.

2. a. Flexion biaxiale

Différents tests de flexion biaxiale ont été développés pour caractériser la contrainte à rupture. Ils ont été mis en place pour répondre à la problématique de trouver un essai pouvant être réalisé sur des échantillons de forme cylindrique avec un diamètre très grand devant l'épaisseur. L'origine de ce besoin est due en partie à la difficulté de réaliser des échantillons massifs, mais également afin d'économiser de la matière.

2.a.i. « Anneau sur anneau »

Ce test est inspiré du test de flexion quatre points. En anglais, ce test s'appelle « *Ring on Ring* ». Il consiste à réaliser de la flexion biaxiale en « quatre points », pour cela deux anneaux sont utilisés. Le plus grand des anneaux sert de support alors que le second est utilisé comme poinçon, comme illustré en figure 4-1. La contrainte maximale est située en face opposée du poinçon au centre du disque.

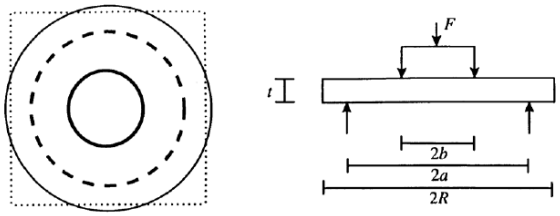


Figure 4-1 : Schéma du test anneau sur anneau pour un échantillon circulaire ou carré. [Morrell 1998]

Ce test est normalisé pour l'alumine ISO 6474 et pour la zircone ISO 13356 dans le domaine de la chirurgie. Dans ces normes, les échantillons ont un diamètre de 36 mm et une épaisseur de 1 mm. L'anneau support a un diamètre de 30 mm, l'anneau utilisé comme poinçon a lui un diamètre de 12 mm.

Pour limiter les frottements, les anneaux peuvent être remplacés par des anneaux à billes comme dans les butées à billes [Godfrey 1986], illustré en figure 4-2. Les billes peuvent rouler sur elles-mêmes et ainsi permettre un mouvement tangentiel.

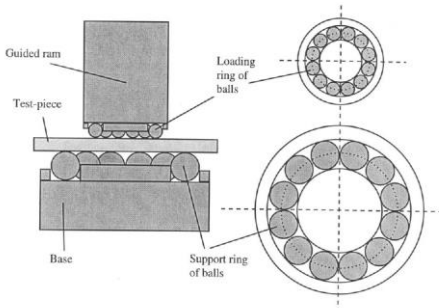


Figure 4-2 : Schéma d'un montage avec un anneau à bille [Godfrey 1986]

L'état de surface et la planéité des échantillons influencent fortement la répartition des pressions de contact des billes, donc les contraintes obtenues, ce qui est à l'origine d'une grande dispersion des résultats [Morrell 1998]. Par conséquent d'autres systèmes plus complexes ont été utilisés afin d'améliorer la répétabilité [Marshall 1980]. L'introduction d'une gorge remplie de liquide, comme illustré en figure 4-3, permet d'obtenir une pression de contact identique sous chaque bille. Cependant, les défauts locaux sous le contact de chaque bille influencent la contrainte à rupture.

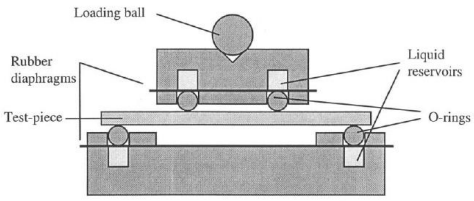


Figure 4-3 : Schéma d'anneaux à billes avec un léger déplacement vertical autorisé pour limiter l'influence de la planéité de l'échantillon. [Marshall 1980]

A l'aide de la théorie des plaques mince sous une sollicitation en flexion, une expression analytique permet d'estimer la contrainte maximale à rupture [Fessler 1984]:

$$\sigma_r = \sigma_t = \frac{3(1+\nu)\mathcal{F}}{2\pi e^2}\left[ln\frac{\phi_a}{\phi_b} + \frac{(1-\nu)(\phi_a^2-\phi_b^2)}{(1+\nu)2\phi^2}\right] \quad \textbf{(4-1)}$$

Avec σ_r la contrainte radiale, σ_t la contrainte tangentielle, ν le coefficient de Poisson de l'échantillon, ϕ le diamètre de l'échantillon, e l'épaisseur de l'échantillon, $\mathcal{F}$ la force, ϕ_a le diamètre de l'anneau support et ϕ_b le diamètre de l'anneau poinçon.

Cette approximation est valide pour les hypothèses suivantes :

- une épaisseur très faible comparée au diamètre de l'échantillon ($\frac{R}{e} \geq 4$);

- des petites déformations (inférieur à 5%) ;
- les frottements aux points de contact sont négligeables.

Si ces hypothèses ne sont pas respectées alors les résultats calculés avec la relation (4-1) sont erronés de façon importante. Il est alors préférable d'utiliser une identification inverse à l'aide d'un modèle éléments finis [Manahan 1986].

L'avantage de ce système est que le dispositif est simple à mettre en place avec un support anneau. Cependant, seule la contrainte à rupture est évaluée dans ce cas. L'ajout d'une instrumentation en vue de remonter au module d'Young n'est pas aisé. En effet, il faudrait par exemple mesurer la flèche par un capteur de déplacement ou la déformation pure par une jauge extensométrique. La difficulté serait le placement de ces capteurs au centre de l'échantillon. Puis, à l'aide des relations analytiques ou par identification inverse, les propriétés élastiques pourraient être déterminées.

2.a.ii. « Bille sur anneau »

Le test « bille sur anneau » est appelé dans la littérature « *Ball on Ring* » ou « *Miniaturized Disk Bend Test* » suivant les dimensions de l'échantillon. Ce test, schématisé en figure 4-4, est analogue au test de flexion trois points en uniaxial. Comme pour le test précédent, la planéité des échantillons et l'état de surface ont beaucoup d'influence sur les résultats. De plus, la taille de la bille influe sur le niveau de contrainte sous le contact de la bille avec l'échantillon, en accord avec la théorie de Hertz [François 1995]. Pour éviter une rupture par cisaillement, il faut que le diamètre de la sphère soit le plus grand possible. Lors de ce test, un faible volume de l'échantillon est exposé aux contraintes maximales, comparé au test précédent [Morrell 1998]. Par conséquent, la contrainte à rupture identifiée est une borne supérieure, car la probabilité d'avoir un défaut important dans le volume sollicité est plus faible.

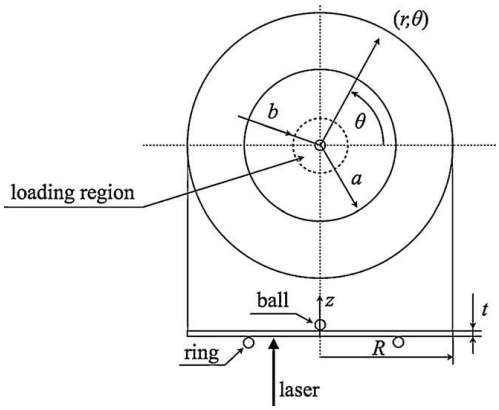


Figure 4-4 : Schéma du test bille sur anneau [Porporati 2011]

Comme pour le test précédent, une expression analytique obtenue à l'aide de la théorie des plaques permet d'estimer la contrainte maximale à rupture [Shetty 1980]:

$$\sigma_{max} = \frac{3(1+\nu)\mathcal{F}}{4\pi t^2}\left[1 + 2ln\frac{\phi_a}{\phi_b} + \frac{(1-\nu)\phi_a^2}{(1+\nu)\phi^2}\left(1 - \frac{\phi_b^2}{2\phi_a^2}\right)\right] \quad \textbf{(4-2)}$$

Avec σ_{max} la contrainte à rupture, ν le coefficient de Poisson de l'échantillon, ϕ le diamètre de l'échantillon, t l'épaisseur de l'échantillon, $\mathcal{F}$ la force, ϕ_a le diamètre de l'anneau support et ϕ_b le diamètre du disque correspondant à la contrainte uniforme.

Ce rayon est approximé par la formule proposée par Westergaard [Westergaard 1926]:

$$\begin{aligned} \frac{\phi_b}{2} &= t && pour\ Z > 1{,}724t \\ \frac{\phi_b}{2} &= \sqrt{1{,}6z^2 + t^2} - 0{,}675t && pour\ Z < 1{,}724t \\ \frac{\phi_b}{2} &= 0{,}325t && pour\ z \to 0 \end{aligned} \qquad \textbf{(4-3)}$$

Avec Z le rayon de contact de la bille, lequel est calculé par la théorie de Hertz [François 1995]:

$$Z = \left(\frac{3\mathcal{F}\phi_{bille}}{8E'}\right)^{1/3} \quad avec\ \frac{1}{E'} = \left[\frac{1-\nu_d^2}{E_d}\right] + \left[\frac{1-\nu_b^2}{E_b}\right] \qquad \textbf{(4-4)}$$

Où ϕ_{bille} est le diamètre de la bille, ν_d le coefficient de Poisson de l'échantillon, ν_b le coefficient de Poisson de la bille, E_d et E_b le module d'Young de l'échantillon et de la bille respectivement.

Dans la théorie de Hertz, la relation (4-4) est obtenue avec l'hypothèse que le solide est semi-infini [François 1995]. Au vu du rapport de l'épaisseur sur le diamètre de l'échantillon, cette hypothèse n'est pas respectée. Par conséquent, les contraintes maximales calculées avec la relation (4-4) sont peu fiables. Comme pour l'essai précédent, pour pouvoir accéder aux propriétés élastiques, une instrumentation au niveau de la flèche serait à réaliser.

2.a.iii. Test d'une bille sur trois billes (B3B)

Ce test a été développé pour diminuer l'influence de la planéité des échantillons sur la répartition des pressions de contact en prenant un système d'appui isostatique. Ainsi, le support choisi a seulement trois points d'appui réalisés par trois billes, comme représenté en figure 4-5.

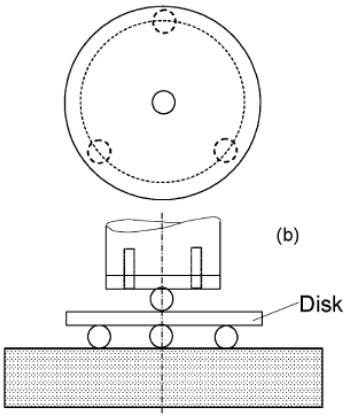


Figure 4-5 : Schéma du test bille sur trois billes [Fett 2007]

Ce test est normalisé pour les substrats céramiques ATSM F 394-78. Il a pour avantage d'être peu influencé par la planéité de l'échantillon. Par contre l'inconvénient majeur reste le faible volume de l'échantillon exposé aux contraintes maximales. Börger *et al.* détaillent précisément les avantages et inconvénients ainsi que les incertitudes de mesure de ce test dans les articles suivants : [Börger 2002] [Börger 2004].

L'expression analytique permettant d'estimer la contrainte maximale à rupture est la même que celle du test bille sur anneau [Kirstein 1967]. Cependant, cette approximation peut aussi être exprimée de la façon suivante :

$$\sigma_{max} = \frac{\mathcal{F}}{t^2} f\left(\frac{t}{\phi}, \frac{\phi_a}{\phi}, \nu\right) \quad \textbf{(4-5)}$$

Avec σ_{max} la contrainte à rupture, ν le coefficient de Poisson de l'échantillon, ϕ le rayon de l'échantillon, t l'épaisseur de l'échantillon, $\mathcal{F}$ la force en N, ϕ_a le rayon de l'anneau support, $f\left(\frac{t}{\phi}, \frac{\phi_a}{\phi}, \nu\right)$, un facteur géométrique. Ce facteur géométrique peut être approximé à l'aide d'un modèle éléments finis [Börger 2004].

Les contraintes maximales estimées avec ce test sont très dispersées en raison du contact local au niveau des billes.

2.a.iv. Disque sous pression supporté par un anneau

Pour augmenter le volume exposé au maximum de contrainte, les anneaux ou billes servant de poinçon peuvent être remplacés par une pression hydraulique sur la surface, comme illustré en figure 4-6.

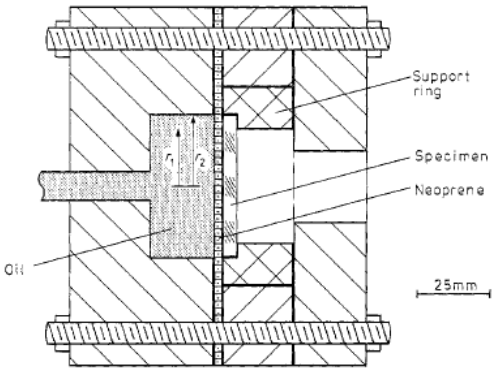


Figure 4-6 : Schéma du disque sous pression supporté par un anneau [Matthewson 1980]

Pour protéger la surface de l'échantillon, une membrane en néoprène peut être placée entre le fluide et l'échantillon.

Le dimensionnement du disque support est important pour éviter une rupture à ce niveau. Matthewson *et al.* [Matthewson 1980] décrivent la méthode pour dimensionner la zone de pression à partir de l'expression du déplacement en fonction de la déformée décrite par Timoshenko [Timoshenko 1940].

Pendant le test, la pression du fluide est imposée. La contrainte à rupture est déterminée à l'aide de la pression et des caractéristiques géométriques de l'échantillon et du support. Pour exprimer analytiquement la contrainte à rupture, l'expression suivante est utilisée [Morrell 1998] :

$$\sigma_{max} = \sigma_r sin^2\gamma_0 + \sigma_\theta cos^2\gamma_0 \quad \textbf{(4-6)}$$

Avec γ_0 l'angle entre l'origine de la rupture et le vecteur radial, σ_r la contrainte radiale et σ_θ la contrainte tangentielle.

$$\sigma_r = \frac{3p\phi_a^2}{32t^2}\left[2(1-\upsilon) + (1+3\upsilon)\left(\frac{\phi^2}{\phi_a^2}\right) - 4(1+\upsilon)\left(\frac{\phi^2}{\phi_a^2}\right) ln\left(\frac{\phi}{\phi_a}\right) - (3+\nu)\left(\frac{\phi_r^2}{\phi_a^2}\right)\right] + \frac{1+3\upsilon}{4(1-\upsilon)}p \quad \textbf{(4-7)}$$

$$\sigma_t = \frac{3p\phi_a^2}{32t^2}\left[2(1-\upsilon) + (1+3\upsilon)\left(\frac{\phi^2}{\phi_a^2}\right) - 4(1+\upsilon)\left(\frac{\phi^2}{\phi_a^2}\right) ln\left(\frac{\phi}{\phi_a}\right) - (3+\nu)\left(\frac{\phi_r^2}{\phi_a^2}\right)\right] + \frac{1+3\upsilon}{4(1-\upsilon)}p \quad \textbf{(4-8)}$$

Avec ν le coefficient de Poisson de l'échantillon, ϕ le diamètre du disque, t l'épaisseur du disque, p la pression en Pa, ϕ_a le diamètre de l'anneau support et ϕ_r^2 le rayon de l'origine de la rupture.

Cette expression demande une étude post-mortem des échantillons pour déterminer précisément l'origine de la rupture. Cela induit une incertitude élevée.

Ce dispositif expérimental n'est pas simple à réaliser, car il faut une étanchéité entre la membrane et le support. Comme les tests précédents, la flèche doit être instrumentée pour avoir accès aux propriétés élastiques.

2. b. Rupture en extension

L'essai brésilien, très utilisé dans le domaine du génie civil pour la caractérisation du béton utilise un échantillon cylindrique [NF-P 18-408]. Le test consiste à mettre en compression diamétralement l'échantillon [Lemaitre 2009], comme illustré en figure 4-7.

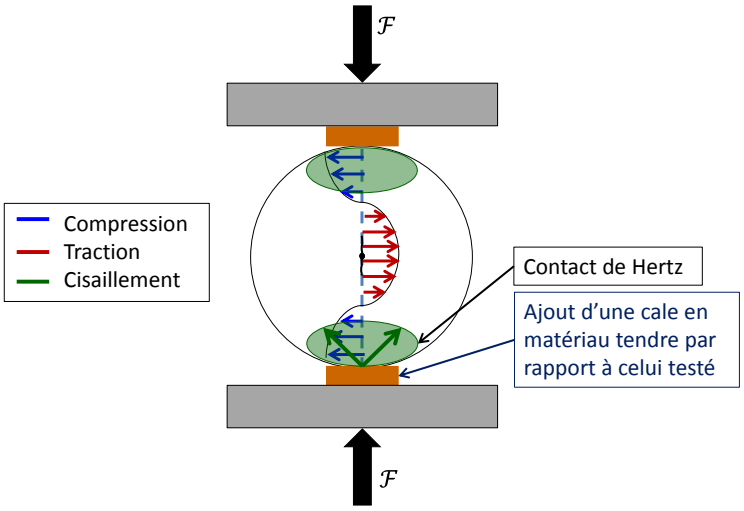


Figure 4-7 : Représentation de l'essai brésilien

L'échantillon est soumis à une sollicitation en extension au centre. Au niveau des contacts, d'après la théorie de Hertz [François 1995], la contrainte la plus importante est une

contrainte de cisaillement. Pour éviter que le matériau ne s'écaille à cet endroit, des cales en matériau plus tendre que le matériau testé sont ajoutées. Par exemple, pour le béton, des cales en bois sont généralement utilisées [NF-P 18-408].

Pendant le test, la force de compression est mesurée. La contrainte maximale à rupture pour des échantillons dont l'épaisseur est supérieure au double du diamètre (conditions de déformations planes) s'estime à l'aide la formule suivante [Lemaitre 2009]:

$$\sigma_{max} = \frac{2}{\pi}\frac{\mathcal{F}}{\phi e} \qquad \textbf{(4-9)}$$

Avec σ_{max} la contrainte à rupture en MPa, ϕ le diamètre en mm, e l'épaisseur de l'échantillon en mm, $\mathcal{F}$ la force de compression à rupture en N.

Pour pouvoir identifier les propriétés élastiques, il faut instrumenter l'essai afin de mesurer la déformation de l'échantillon. Trois instrumentations sont possibles :

- Un capteur de déplacement placé diamétralement et perpendiculairement à la sollicitation. En général, deux capteurs de déplacement sont placés de chaque côté de l'échantillon pour réaliser une mesure moyenne. Avec ce dispositif, le déplacement est mesuré suivant une seule direction. La précision de mesure est très influencée par la mise en position des capteurs de déplacement.
- Une rosette de déformation collée au centre d'une surface. L'avantage est que la mesure de déformation peut être effectuée dans trois directions du plan de sollicitation. De plus, la précision de mesure des rosettes de déformation est en moyenne de l'ordre de 10^{-6}. Cette mesure est locale, ainsi le positionnement de la rosette étant manuel peut induire une forte dispersion dans la mesure de la déformation.
- La surface extérieure est filmée au cours de l'essai. Grâce à la technique de corrélation d'images, le champ de déformation de l'ensemble de la surface est calculé à partir des images. Son avantage est l'obtention de l'ensemble du champ de déformation dans le plan de sollicitation. L'inconvénient majeur est que la précision de la mesure dépend fortement du positionnement de la caméra par rapport au plan de la surface. La précision de la mesure des déformations est en moyenne de l'ordre de 10^{-4}, ce qui est plus faible que celle obtenue avec les rosettes de déformation.

À l'aide de la mesure des déformations et de la force imposée, les propriétés élastiques peuvent être déterminées à partir des relations analytiques proposées par Muskhelishvili *et al.* [Muskhelishvili 1954] ou par identification inverse à l'aide de simulation par éléments finis [Hild 2006]. De même, le fluage semblerait observable.

Ce test peut à priori être réalisé à haute température et sous atmosphère contrôlée. Il semble offrir un accès à l'ensemble des caractéristiques mécaniques recherchées. La contrainte à rupture en traction peut être estimée si la rupture s'effectue au centre des échantillons et non au niveau du contact entre les plateaux de compression et l'échantillon.

Les déplacements sont compris dans le plan de sollicitation, ainsi la mesure optique du champ de déplacement est facilement accessible à température ambiante. L'inconvénient majeur est qu'à haute température et sous atmosphère contrôlée, le flux optique ne doit pas être perturbé.

2. c. Conclusion

L'ensemble des avantages et inconvénients des différents tests est regroupé dans le tableau 4-1 afin de pouvoir les comparer et envisager l'essai répondant au mieux au cahier des charges.

D'après les avantages et inconvénients listés dans le tableau 4-1, l'essai le plus adapté est l'essai brésilien avec une mesure optique. Par contre, pour les hautes températures (500-1000°C), la mesure optique est difficile à effectuer en raison du flux de chaleur et du rayonnement pouvant abîmer la caméra. Le second essai très intéressant est celui où le disque est sous pression et supporté par un anneau. Cependant à haute température, il y a un risque d'inflammation ou de vaporisation du fluide. De plus, l'étanchéité à haute température risque d'être un point limitant. Cet essai ne semble donc pas envisageable à haute température. Les autres essais biaxiaux ont une très mauvaise répétabilité due à la forte influence des contacts du poinçon ou des billes sur l'échantillon [Glandus 1986].

Test	Avantages	Inconvénient
Essai brésilien avec mesure optique [Hild 2006]	- Déformation dans le plan. - Essai pouvant permettre d'observer le fluage.	- Requiert un échantillon plat et des faces parallèles -Difficulté de réaliser une mesure optique à haute température. -Échantillon avec des dimensions $\phi/e \geq 0,5$ -Influence des cales au point de contact
Anneau sur anneau [Fessler 1984, Godfrey 1986, Marshall 1980]	- Contrainte équibiaxiale et approximativement constante sous le poinçon. - Test normalisé.	- Requiert un échantillon plat et des faces parallèles. - Difficulté à contrôler les frottements.
Bille sur anneau [Shetty 1980, Porporati 2011, Morrell 1998]	- Contrainte équibiaxiale. - Autoalignement.	- Requiert un échantillon plat. - Faible volume sous contrainte. - Hypothèses sur la surface de contact entre la bille et l'échantillon. - Forte influence du rayon de la bille sur les contraintes.
Bille sur trois billes [Börger 2002, Börger 2004, Fett 2007]	- Faibles défauts de planéité acceptables. - Faible frottement sous les billes d'appui.	- Faible volume sous contrainte. - Hypothèses sur la surface de contact entre la bille et l'échantillon. - Forte influence du rayon des billes sur les contraintes.
Disque sous pression supporté par un anneau [Matthewson 1980, Morrell 1998]	- Faibles défauts de planéité acceptables.	- Forte influence du rayon du support sur les contraintes. - Requiert un système hydraulique.

Tableau 4-1 : Récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque essai

En conclusion, l'essai brésilien a été choisi avec une instrumentation optique. Avec les progrès technologiques dans le domaine de l'optique, la mesure de champ commence à être utilisée à haute température [Pan 2011, Leplay 2012]. Cependant, en raison des dimensions des échantillons, l'essai mis en place est un essai pseudo-brésilien, car les conditions sont celles des contraintes planes et non des déformations planes. La mise en place présente de nombreuses difficultés telles que la mise en position de l'échantillon. De plus, la réalisation de cet essai à 900°C induit des difficultés supplémentaires telles qu'une mesure optique exploitable ou le choix des matériaux pour les cales. Ainsi, le développement du moyen d'essai a été divisé en plusieurs étapes. La première étape est la mise en place de l'essai brésilien à température ambiante, puis à haute température. Pendant ces étapes, seules les propriétés élastiques et la contrainte à rupture sont évaluées. La troisième étape est la caractérisation du fluage. La dernière étape est la mise en place d'une atmosphère contrôlée. Dans le cadre de cette thèse, les deux premières étapes ont été effectuées. Les autres étapes seront effectuées dans le cadre de la thèse de M. Kaligora débutant en octobre 2014.

3. Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental développé a pour objectif de caractériser les propriétés élastiques et la contrainte à rupture à 900°C des conducteurs mixtes. L'essai développé est un essai « pseudo-brésilien », en raison du rapport épaisseur sur diamètre de l'échantillon.

En raison, des dimensions des échantillons, les difficultés suivantes doivent être envisagées :

- Écaillement au niveau de contact, car la zone de contact est très faible,
- Mouvements de corps rigides, car il y a peu de frottement au niveau des contacts,
- Mise en position délicate de l'échantillon,
- Risque de fendre les cales lors de l'essai (indentation des cales),
- Flambement de l'échantillon.

De plus, la réalisation à 900°C de l'essai ajoute les difficultés suivantes :

- Comportement des cales (variation de rigidité, fluage…),
- Rayonnement des résistances du four,
- Mouvement de convection de l'air.

L'instrumentation choisie est une mesure optique, qui semble le meilleur compromis entre précision de mesure et réalisation de l'essai à haute température. De plus, la mesure de champ est une mesure globale de la déformation de l'échantillon et des mouvements de corps rigides. Les mouvements de corps rigides sont des translations et des rotations, donc la forme de ces déplacements est connue. Par conséquent, ils sont identifiables à partir de la mesure de champ global. Ainsi, il est possible de s'affranchir de ces mouvements par correction du champ de déplacements mesuré.

Le dispositif expérimental développé à température ambiante puis validé à haute température utilise différents leviers pour résoudre les différentes difficultés envisagées. La validation de l'ensemble du dispositif a été réalisée avec des échantillons en acier et en alumine.

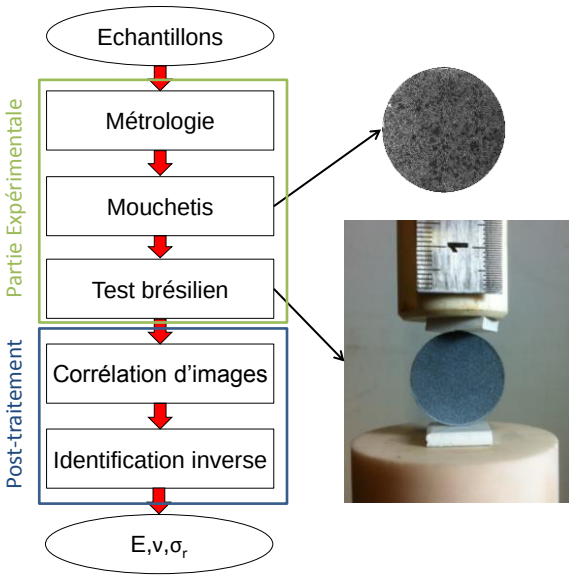


Figure 4-8 : Protocole complet

Le protocole complet est divisé en cinq étapes, comme représenté en figure 4-8. Les deux dernières étapes sont les étapes de post-traitement avec la procédure de corrélation d'image et d'identification inverse.

3. a. Protocole expérimental

La partie expérimentale se décompose en trois étapes distinctes. Ces trois étapes sont identiques à température ambiante et à 900°C.

3.a.i. Métrologie

Classiquement, la première étape consiste à mesurer l'échantillon. Une des particularités de l'essai « pseudo-brésilien » est que le défaut de planéité doit être le plus faible possible sinon la rupture de l'échantillon risque de s'effectuer en flexion.

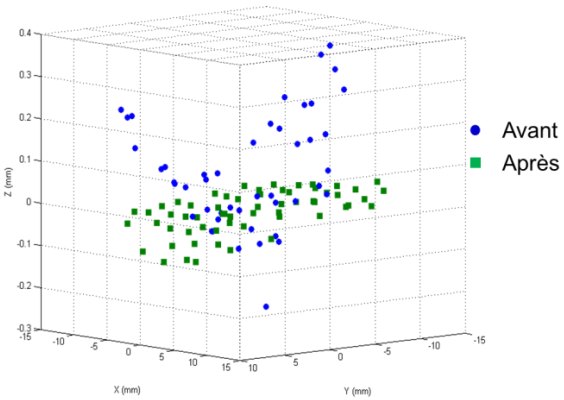


Figure 4-9 : Mesures du défaut de forme d'une membrane LSFG9173 avant et après aplanissement

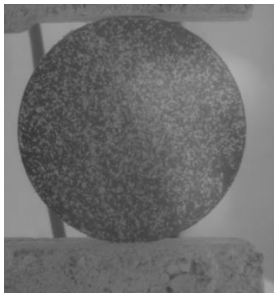
Pour les céramiques, des défauts de formes apparaissent lors du frittage, ce qui induit une non-planéité des échantillons minces. Une étape d'aplanissement des membranes est donc nécessaire. Pour cela, les membranes sont mises sous une charge proche de leur température de frittage. Ce recuit a été effectué au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI UPR 3079 CNRS) avec l'aide de Mme Marie-Laure Bouchetou. Pour quantifier le défaut de forme, des mesures tridimensionnelles avant et après aplanissement ont été effectuées au Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E UMR 6115 CNRS) avec l'aide de M. Frédéric Savoie et M. Gilles Chalumeau. Ces mesures sont représentées en figure 4-9. Après avoir testé différentes charges et temps de recuit, le défaut de forme maximal obtenu est inférieur ou égal à 100µm**.**

3.a.ii. Mouchetis

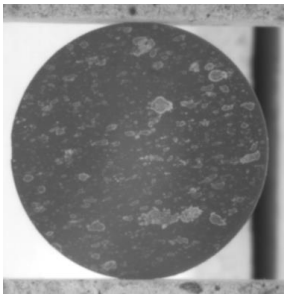
La deuxième étape consiste à réaliser un mouchetis aléatoire qui doit être contrasté et avec des motifs fins pour obtenir une bonne précision lors du calcul des champs de déplacement par corrélation d'image.

A température ambiante, ce mouchetis est réalisé classiquement en peinture. Par contre à 900°C, la peinture ne peut être utilisée, car elle se volatilise. Avec l'aide de Mme Marie-Laure Bouchetou travaillant au laboratoire CEMHTI, un mouchetis en émaux noirs a été développé sur des échantillons en alumine, comme photographié en figure 4-10(a). Pour cela, les émaux ont été déposés par spray, puis cuits à 1200°C pour les fixer.

a) Alumine avec un mouchetis en émaux noirs



b) LSFG8273 avec un mouchetis en mortier blanc déposé au tamis



c) LSFG8273 avec un mouchetis en mortier blanc projeté

Figure 4-10 : Exemple d'échantillons mouchetés pour les essais à haute température

Les conducteurs mixtes sont de couleur noire et réagissent chimiquement avec certains émaux. Après plusieurs tests non concluants avec les émaux, l'expérience acquise dans le milieu des réfractaires au laboratoire a réorienté les recherches vers l'utilisation de mortier de couleur blanche, comme photographié en figure 4-10. Deux méthodes ont été développées pour déposer le mortier. La première méthode consiste à déposer le mortier à l'aide d'un tamis de 500 µm sur la surface mouillée de l'échantillon. Cette méthode permet de réaliser un mouchetis très fin, comme illustré en figure 4-10(b), par contre le dépôt au tamis est délicat. La deuxième méthode consiste à diluer le mortier dans de l'eau et à le projeter par spray sur un échantillon chauffé à 100°C. Cette seconde méthode permet d'avoir une répartition aléatoire de gouttelettes de mortier de taille grossière, comme photographié en figure 4-10(c). Le mortier adhère à la surface lors du séchage. Pendant l'essai, le mortier reste collé à l'échantillon. Cependant, cette adhérence est très fragile car le mortier s'enlève au moindre contact avec les doigts.

3.a.iii. Test brésilien

L'essai brésilien est réalisé à l'aide d'une machine de traction/compression uniaxiale électromécanique de marque Instron 4507. La cellule de charge est une cellule de 10kN de classe 0,5. Les plateaux de compression sont en alumine correspondant à ceux prévus par la société Instron pour les essais de compression à haute température. Ils sont aussi utilisés à température ambiante afin d'avoir une homogénéité dans le protocole entre les essais à température ambiante et ceux à 900°C. La vitesse de traverse est imposée à 0,1 mm.min^{-1}. Le chargement est cyclé afin d'évaluer la charge et la décharge. Une précharge de l'ordre de 20 à 50 N est imposée afin d'assurer le maintien en position de l'échantillon lors du début d'essais.

Pour les essais à 900°C, un four tubulaire de la société AET est installé sur la machine de traction. Lorsque le four est fermé, seulement deux ouvertures permettent l'utilisation des plateaux de compression, sinon il est totalement clos. Un dispositif contenant une fenêtre a été créé et ajouté afin de pouvoir filmer l'intérieur du four, comme illustré en figure 4-11. Au niveau de l'ouverture, une vitrocéramique a été mise en place pour limiter les déperditions thermiques et éviter l'effet de cheminée. Pour contrôler la température, un thermocouple de type K est positionné proche de l'échantillon.

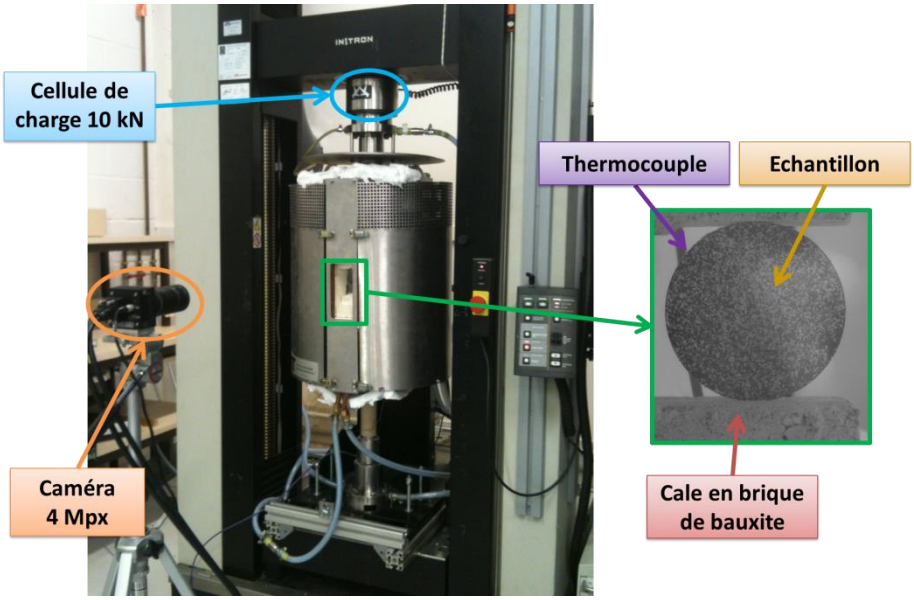


Figure 4-11 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais à 900°C

Le régulateur de température du four est programmé à 5°C.min^{-1} jusqu'à 900°C. Cependant avec les modifications apportées, la montée en température est légèrement plus rapide pour les températures inférieures à 250°C. Un palier de stabilisation de 30 min est réalisé. Pendant cette montée en température, une précharge de 50 N est imposée à l'échantillon afin qu'il ne bascule pas. Durant la montée en température la machine est asservie sur le signal de force est non en position. Cet asservissement permet de maintenir la charge constante et ainsi d'éviter l'augmentation des efforts dus à la dilatation thermique et chimique du conducteur mixte ainsi qu'aux différences de dilatation thermique des éléments du montage.

Les cales utilisées sont en briques réfractaires (bauxite) d'épaisseur 20 mm d'épaisseur. L'avantage de ces briques est qu'elles sont moins rigides à 900°C que les conducteurs mixtes testés grâce à leur taux de porosité élevé. Néanmoins, des grains massiques ayant une rigidité élevée peuvent perturber localement le contact. Ainsi le positionnement des membranes sur les briques est primordial.

Au niveau de l'instrumentation, une caméra de type, « Complementary Metal Oxyde Semi-conductor » (CMOS) filme l'échantillon au cours de l'essai. Le choix d'une caméra CMOS plutôt qu'une caméra « Charge Couple Device » (CCD) a été fait en vue des essais à 900°C. À cette température, le rayonnement des résistances du four est intense et de couleur rouge. Or, les caméras CMOS permettent une prise d'image avec un plus faible temps d'exposition que les caméras CCD. De plus, avec les caméras CCD, un risque de Blooming peut apparaître. La caméra a une résolution de 2048×2048 pixels. La fréquence d'acquisition est fixée à 1 Hz. En raison des essais à 900°C, une distance d'un mètre entre la caméra et l'échantillon a été fixée afin que la caméra ne chauffe pas. Ainsi, un objectif de 75 mm a été choisi. À température ambiante, deux bagues allonges de 10 mm sont utilisées afin d'obtenir une plus grande image de l'échantillon et à 900°C deux de 10 et 5 mm. L'acquisition des images s'effectue sur un ordinateur dédié. Par conséquent, un convertisseur analogique numérique reliant la commande de la machine de traction à l'ordinateur d'acquisition est ajouté afin de pouvoir synchroniser les deux ordinateurs, comme schématisé en figure 4-12. Cette synchronisation entre l'enregistrement de la force et les images est importante pour l'identification des propriétés élastiques.

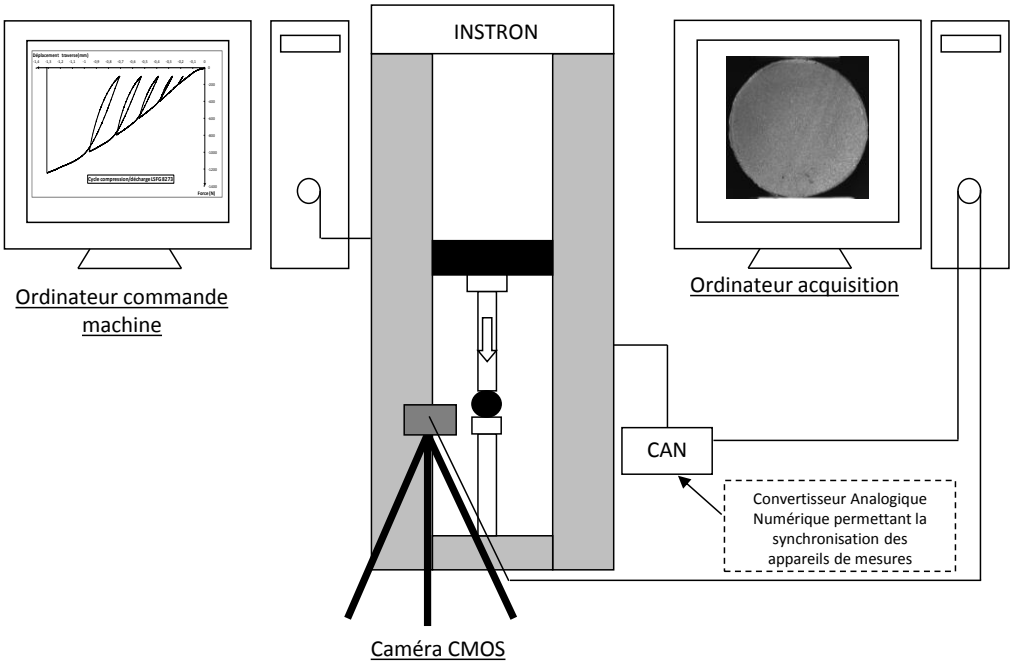


Figure 4-12 : Schéma du dispositif expérimental

Pour ne pas être perturbé par le flux convectif de l'air à 900°C, des déflecteurs en Superwool® Plus™ ont été ajoutés dans le bas du four. Ces déflecteurs permettent de dévier le flux d'air chaud derrière l'échantillon.

3.a.iv. Validation du protocole expérimental

La mise au point la procédure de post-traitement et la validation du protocole expérimental sont effectuées en deux temps. Tout d'abord, des essais avec des échantillons en acier ont été réalisés pour valider le protocole à température ambiante. Puis, pour valider ce protocole pour 900°C, un échantillon en alumine a été testé à température ambiante et à 900°C, car les propriétés élastiques de ce matériau sont invariantes en dessous de 1200°C.

Les échantillons en acier ont pour dimension : 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. L'épaisseur a dû être augmentée, car pour une épaisseur de 1 mm l'échantillon flambait. Le barreau en acier, dans lequel les échantillons ont été découpés, a été testé en traction uniaxiale avec une rosette de déformation afin de déterminer le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau.

Pour tester l'influence de la nature des cales et des mouvements de corps rigides dans la procédure de post-traitement, chaque échantillon en acier a été testé avec un jeu de cale de différentes natures. Tout d'abord, les cales en briques réfractaires ont été testées pour permettre de valider le protocole. Les deuxièmes cales testées sont en aluminium, car ce matériau est bien adapté aux échantillons en acier. Ainsi, les mouvements de corps rigides sont très faibles. Le dernier jeu de cales testées est en PVC pour maximiser les mouvements de corps rigides. De plus, le PVC a un comportement viscoplastique qui peut être similaire à celui d'un matériau fluant. Les essais n'ont pas été effectués jusqu'à rupture pour rester dans le domaine élastique de l'acier.

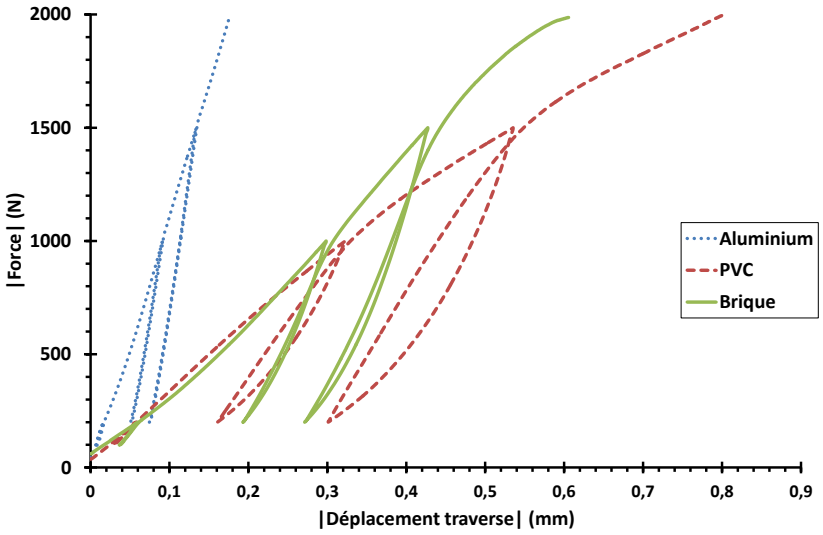


Figure 4-13 : Déplacement traverse en fonction de la force pour les échantillons en acier avec trois types de cales : brique, aluminium et PVC.

Les mesures de déplacement traverse en fonction de la force mesurée par la machine de traction sont représentées en figure 4-13. L'influence du comportement des cales est importante. Pour l'essai effectué avec les cales en PVC et en brique, des non-linéarités sont observées lors des décharges. L'origine de ces non-linéarités est surement la forte indentation des cales créant des frottements importants. Alors que pour celui effectué avec les cales en aluminium, aucun cycle d'hystérésis n'est présent lors des cycles de charge/décharge. De

plus, le déplacement traverse est quatre fois plus faible que celui réalisé avec les cales PVC. Cela correspond à la faible indentation des cales en aluminium. Donc, les échantillons testés avec les cales en PVC et en brique ont un fort risque d'être sollicités linéiquement et non ponctuellement. Les conditions aux bords de la solution analytique de l'essai brésilien risquent alors de ne plus être respectées.

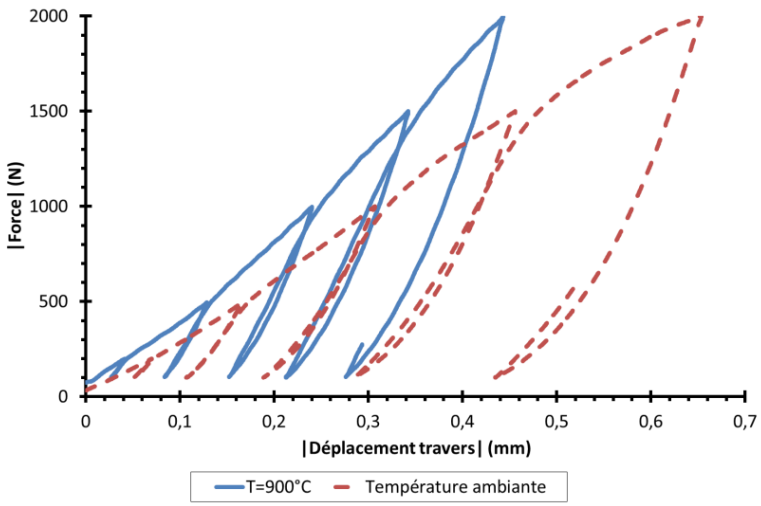


Figure 4-14 : Déplacement traverse en fonction de la force pour l'essai brésilien avec échantillon d'alumine à 900°C et température ambiante

Pour valider le protocole expérimental à 900°C, un échantillon en alumine est testé à température ambiante et à 900°C avec des cales en brique comme décrit dans le protocole expérimental. Les essais sont arrêtés avant rupture. La figure 4-14 représente les mesures de la force en fonction des déplacements de la traverse lors des essais. Le déplacement traverse est plus important lors de l'essai à température ambiante. Par conséquent, les briques s'indentent moins à 900°C qu'à température ambiante. Donc les mouvements de corps rigides sont moins importants.

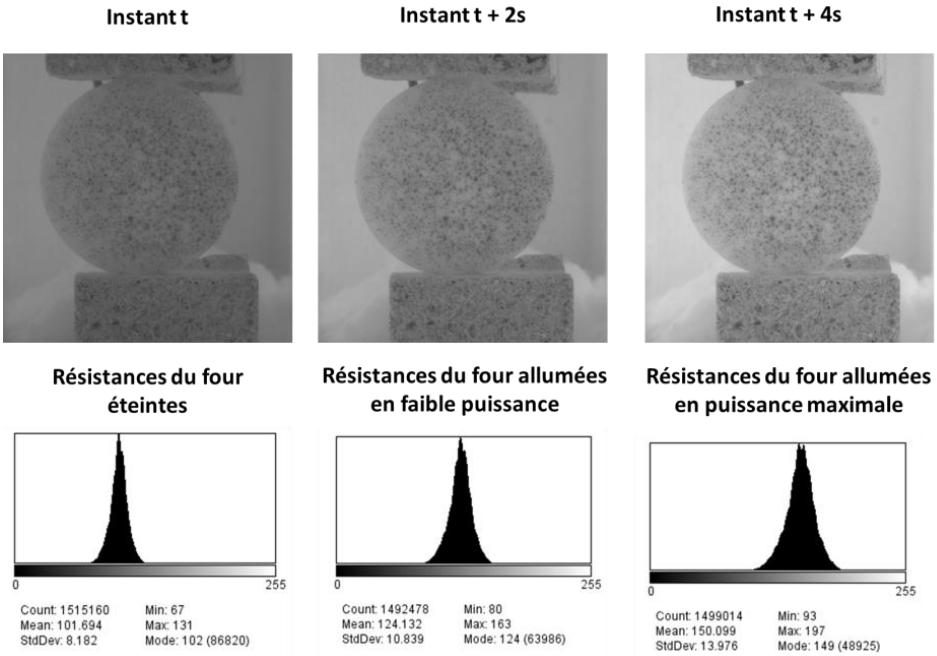


Figure 4-15 : Différence d'intensité lumineuse entre les images d'un cycle marche/arrêt du four et l'histogramme des niveaux de gris correspondant à l'échantillon.

Les images, présentées en figure 4-15, ne sont pas perturbées par le flux thermique ni par le rayonnement des résistances. Par contre, il y a une forte variation d'intensité lumineuse entre les images. Cette variation est due au cycle de marche arrêt des résistances du four. L'alimentation du four est régulée en « tout ou rien ». Pour limiter ces différences de luminosité, une lampe UV peut être installée [Leplay 2012].

3. b. Algorithme de post-traitement

Pour identifier les propriétés élastiques des matériaux à partir des images prises pendant l'essai, la méthode classiquement utilisée consiste à coupler de la corrélation d'image avec une méthode d'identification inverse [Grédiac 2013]. La figure 4-16 résume le problème général de l'identification des propriétés mécaniques des matériaux à partir de mesures de champ.

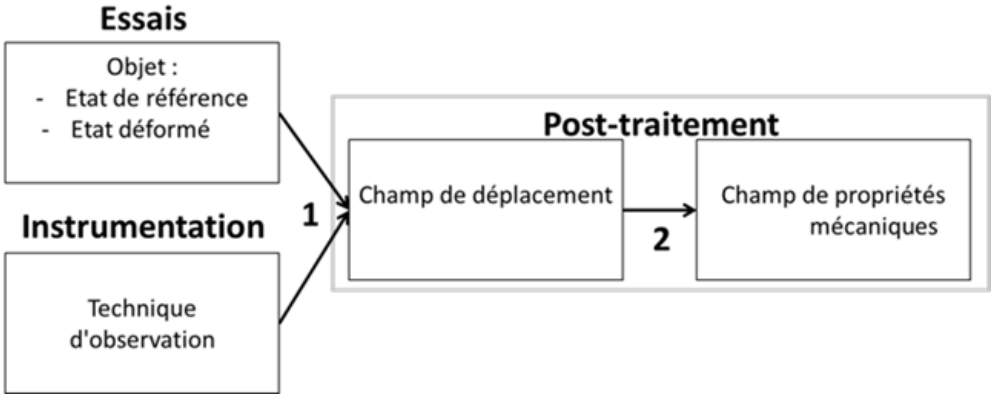


Figure 4-16 : Schéma du problème d'identification des propriétés mécaniques

Le post-traitement d'une mesure de champ se décompose en deux étapes. La première correspond à un problème direct et d'instrumentation, alors que la seconde est un problème inverse. Dans le problème direct, l'objet mécanique étudié est connu et des données doivent être recueillies. Traditionnellement, les données recueillies sont les champs de déplacement par la technique de corrélation d'images. Cette technique consiste à comparer deux images de la même vue prises à deux instants différents de déformations [Sutton 1999]. La méthode est décrite en Annexe C.

Dans le problème inverse, des grandeurs indirectement observables doivent être estimées postulant connu une loi de comportement. Pour identifier les propriétés mécaniques à partir des mesures de champ de déplacement, plusieurs méthodes ont été développées [Grédiac 2013], qui sont :

- le recalage par éléments finis,
- la méthode de l'erreur en relation de comportement,
- la méthode de l'écart à l'équilibre,
- la méthode de l'écart à la réciprocité,
- La méthode des champs virtuels (MCV).

Toutes ces techniques font appel à des formulations variationnelles particulières. Le principe de toutes ces méthodes et leurs limites sont présentés dans le livre écrit par M. Grédiac et F. Hild [Grédiac 2013].

3.b.i. Utilisation de la corrélation d'images locale (DIC)

Pour évaluer le champ de déplacement dû à la déformation, à différents instants, d'un cycle de charge, la corrélation d'images est effectuée avec le logiciel 7D d'analyse d'images afin d'obtenir le champ de déplacement total. Puis un algorithme corrigeant les mouvements de corps rigides est utilisé. La mise en place de cet algorithme a été effectuée sur les essais avec les échantillons en acier à température ambiante.

La première étape consiste à évaluer la précision de mesure de la corrélation d'images. Pour cela, une corrélation entre deux images prises à une seconde d'écart avec le même état de chargement est réalisée [Haddad 2008]. La précision est évaluée à 10^{-1} pixel soit à 2 µm.

L'image de référence choisie correspond à la précharge de 20 N. Les images déformées sont choisies en début de décharge du cycle à 1500 N. La décharge est choisie, car généralement, l'influence des autres éléments du système est la plus faible sur la mesure. Le cycle de 1500 N est choisi, car c'est le cycle où la force est la plus importante donc les déformations aussi. La figure 4-17 montre les champs de déplacement obtenus avec le logiciel 7D. Ces champs ne correspondent pas à ceux attendus, car ils sont bruités par les mouvements de corps rigide.

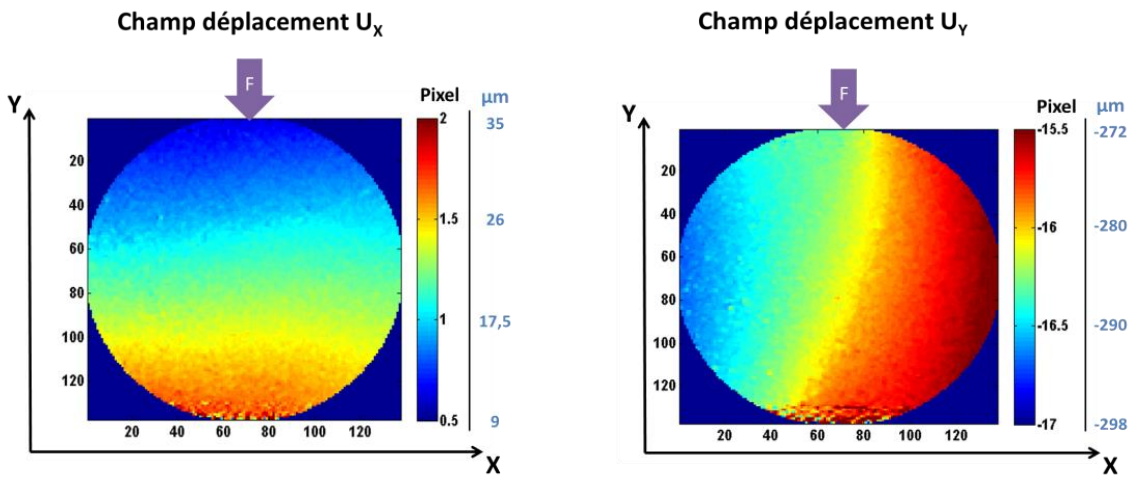


Figure 4-17 : Champs de déplacement pour l'essai avec un échantillon en acier avec des cales en PVC

Pendant l'essai, sous l'effet de la sollicitation mécanique, l'échantillon se translate dans le plan (X, Y) de l'image, comme illustré en figure 4-18 (a). Il peut également tourner sur lui-même suivant l'axe Z, figure 4-18 (b) et suivant l'axe passant par les deux points de contact, figure 4-18 (c). Cette rotation de précession induit des mouvements hors plan. Tous les autres mouvements de corps rigide hors plan seront par la suite supposés nuls, car au vu de l'épaisseur de la membrane, l'échantillon tomberait.

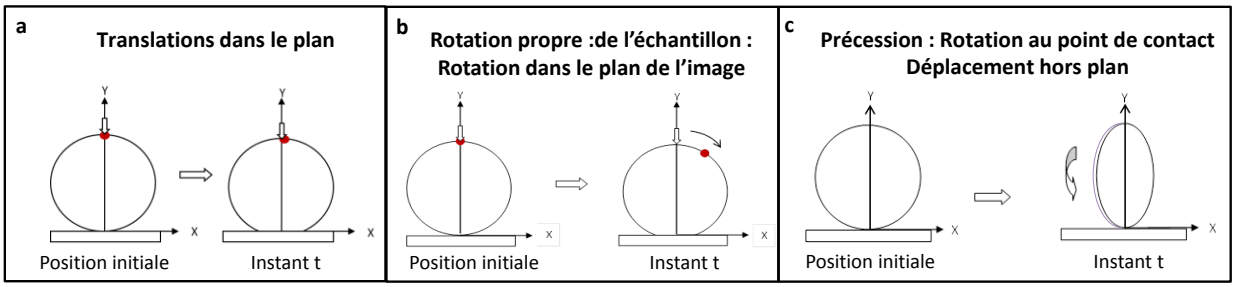


Figure 4-18 : Mouvement de corps rigides

Une procédure sous le logiciel Matlab a été développée pour identifier et corriger ces mouvements de corps rigides. En raison des symétries, les translations de corps rigides dans le plan correspondent au déplacement moyen. Pour la rotation dans le plan, les relations analytiques sont obtenues à l'aide des relations trigonométriques avec l'hypothèse des petits déplacements.

$$U_x = -(y - y_C)r_z \tag{4-10}$$

$$U_Y = (x - x_C)r_z \tag{4-11}$$

Avec U_x et U_y le déplacement suivant l'axe X et Y, x et y les coordonnées, x_C et y_C les coordonnées du centre de rotation et r_z l'angle de rotation suivant l'axe z.

Pour la rotation de précession, les relations analytiques (4-12) et (4-13) proposées par Sutton et al. [Sutton 2006] sont implémentées.

$$U_X = -\frac{L_{LC}}{L_{LO}} y \left(\frac{x sin\theta}{L_{LO}}\right) \tag{4-12}$$

$$U_Y = \frac{L_{LC}}{L_{LO}} x \left(cos\theta - 1 + \frac{x sin\theta cos\theta}{L_{LO}}\right) \tag{4-13}$$

Avec L_{LC} la distance entre le capteur de la caméra et la lentille de l'objectif, L_{LO} la distance entre la lentille et l'object et θ l'angle de la rotation de précession. Les angles r_z et θ sont identifiés par méthode inverse.

Après correction des mouvements de corps rigides, les champs de déplacement obtenus sont représentés en figure 4-19.

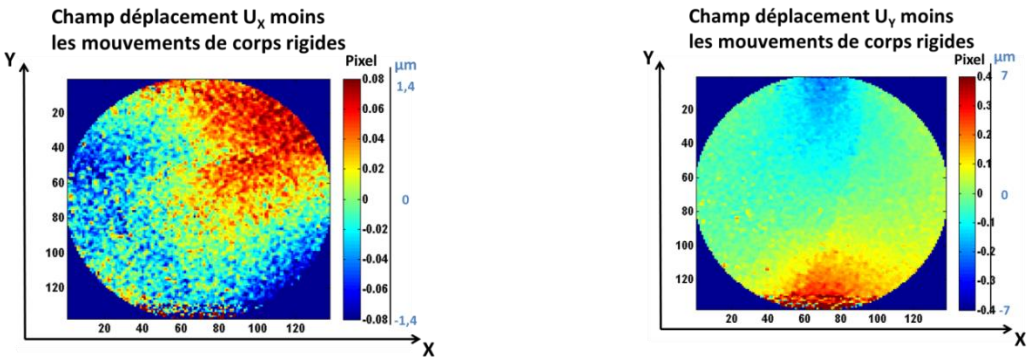


Figure 4-19 : Champs de déplacement obtenus après correction des mouvements de corps rigides pour un échantillon en acier avec des cales en PVC

Le champ des déplacements suivant l'axe Y de compression correspond à la forme attendue. Au niveau des points de contact, les déplacements sont verticaux et orientés vers le centre de l'échantillon, et les déplacements au centre de l'échantillon sont nuls. L'estimation des déplacements au niveau des points de contact est bruitée en raison du frottement et de l'indentation des cales. Par contre, le champ des déplacements suivant l'axe X ne correspond pas à celui attendu. L'ordre de grandeur des déplacements correspond aux bruits de mesure estimée. Donc, le champ de déplacement suivant l'axe X n'est pas accessible avec la caméra CMOS de 4MPx, équipé d'un objectif de 75 mm et de deux bagues allonges de 10 mm. Pour remédier à ce problème, cinq solutions sont envisageables:

- Augmenter les déplacements,
- Augmenter le grossissement,
- Augmenter le nombre de pixels,
- Réduire le bruit de mesure
- Changer l'algorithme de corrélation d'images.

Pour augmenter les déplacements, la solution porte sur la forme de l'échantillon : réaliser un évidement au centre de l'échantillon, pour obtenir un anneau. Cette solution n'a pas été explorée, en raison des difficultés techniques d'usinage. Effectivement, les échantillons avaient été transmis frittés. De plus, la coaxialité du perçage avec l'échantillon est primordiale.

Le grossissement peut être légèrement augmenté, car actuellement, l'ensemble de l'échantillon correspond à un cercle de diamètre 1500 Px et la translation dans l'axe de la sollicitation est au maximum de 50 Px. Donc, il y a actuellement un contour de 400 Px non utilisé sur le bord des images. Pour utiliser ce contour, un nouvel objectif plus grossissant devrait être acheté.

Pour augmenter le nombre de pixels, il faut changer de caméra. Actuellement, la précision de mesure est de 10^{-1} Px soit 2 µm avec une caméra de 4 MPx. Or les déformations sont de l'ordre de 10^{-6} mm/mm. Donc il faudrait une précision de l'ordre de $2{,}5.10^{-2}$ µm pour les échantillons de 25 mm. Il faut alors une précision cent fois plus élevée, soit une caméra de 200 MPx. Une caméra avec une résolution de 259 MPx vaut environ 30 000 €. Cette solution demande un investissement important.

La réduction du bruit de mesure semble difficilement envisageable. La taille du mouchetis peut être affinée. Cependant à haute température, de nouvelles perturbations, comme le flux thermique, vont venir s'ajouter à celles évaluées à température ambiante.

La dernière solution consiste à changer de méthode de corrélation d'images. Une méthode de corrélation basée sur l'ensemble de l'échantillon et non sur des zones d'intérêt a été développée par Hild *et al.* [Hild 2006]. La méthode est basée sur la connaissance des champs de déplacements soit par relation analytique, soit par simulation par éléments finis. Ainsi, la recherche du champ de déplacement s'effectue suivant la forme connue et sur l'ensemble de l'échantillon. Cette méthode s'appelle Integrated Digital Image Correlation (I-DIC) [Hild 2006]. Elle est plus précise d'un ordre de grandeur que la méthode de corrélation

par zone d'intérêt [Grédiac 2013]. Par contre, cette méthode repose sur l'hypothèse d'homogénéité du champ. Dans le cadre de cette thèse, la solution retenue est de mettre en place un algorithme de post-traitement basé sur la méthode I-DIC.

3.b.ii. Algorithme de corrélation d'image globale (I-DIC)

Le programme DigImCo développé par Marc François [François 2011] avec le logiciel Maltab permet de proposer une cinématique correspondant à l'essai brésilien en fonction du coefficient de Poisson donné par l'utilisateur. À partir de cette cinématique, le module d'Young peut être évalué à condition de connaître l'évolution du chargement au cours de l'essai. Ce programme, qui est open source, a été choisi comme algorithme de post-traitement. Cependant, des modifications ont été réalisées afin que le module d'Young et le coefficient de Poisson puissent être évalués simultanément.

L'algorithme de post-traitement développé à partir du programme DigImCo [François 2011] est représenté en figure 4-20. En raison de la différence d'ordre de grandeur entre les déplacements de corps rigide et ceux dus à la déformation du matériau, la recherche des déplacements a été séparée en deux temps pour diminuer le temps de calcul, mais surtout le risque de divergence de l'algorithme d'optimisation.

Dans un premier temps, les mouvements de corps rigides dans le plan sont évalués pour l'ensemble des images déformées sélectionnées. Les mouvements hors plan ne sont pas considérés actuellement, car ils sont négligeables par rapport à ceux dans le plan. Pour cela, l'échantillon sur l'image de référence est déplacé et déformé par les translations suivant les axes X, Y et la rotation suivant l'axe Z qui sont calculées numériquement avec des formules analytiques (4-10) et (4-11). Ces formules correspondent à celles utilisées lors de la correction des déplacements obtenus par corrélation d'images locale. L'image déformée numériquement est alors comparée à l'image déformée réelle. L'amplitude du champ des mouvements de corps rigides est optimisée jusqu'à obtenir le plus faible résidu, comme schématisé en figure 4-20. L'algorithme d'optimisation correspond à une minimisation des moindres carrés implémentée initialement dans le code DigImCo.

Dans un second temps, les propriétés élastiques sont évaluées pour l'ensemble des images déformées sélectionnées. Pour cela, l'image de référence est déformée numériquement par le mouvement de corps rigides identifié dans un premier temps et par un champ de déformation postulé. Pour calculer les déplacements dus à la déformation, la formulation analytique des déplacements de l'essai brésilien en contrainte plane proposée par Muskhelishvili [Muskhelishvili 1954] est implémentée. La formulation est définie pour le plan complexe de l'échantillon :

$$\boldsymbol{U}(\boldsymbol{Z}) = -\frac{\mathcal{F}}{2\pi E e}\left(4(1-\nu)\frac{\boldsymbol{Z}}{\phi} + (\nu-3)\,log\left(\frac{\phi+2\boldsymbol{Z}}{\phi-2\boldsymbol{Z}}\right) + (1+\nu)\left(\frac{\phi+2\boldsymbol{Z}}{\phi+2\overline{\boldsymbol{Z}}} - \frac{\phi/2-\boldsymbol{Z}}{\phi/2-\overline{\boldsymbol{Z}}} - log\left(\frac{\phi+2\overline{\boldsymbol{Z}}}{\phi-\overline{2\boldsymbol{Z}}}\right)\right)\right) \quad \textbf{(4-14)}$$

Avec $\boldsymbol{U} = u_x + \boldsymbol{i}u_y$ le champ complexe de déplacement à la position $\boldsymbol{Z} = x + \boldsymbol{i}y$, u_x, respectivement u_y, le champ de déplacement suivant l'axe x, respectivement y. $\mathcal{F}$ est la force appliquée (N), e l'épaisseur de l'échantillon (mm) et ϕ le diamètre de l'échantillon (mm). E

est le module d'Young (GPa) et ν le coefficient de Poisson. L'écriture en gras représente une grandeur complexe. Le surlignage correspond au conjugué de la grandeur complexe.

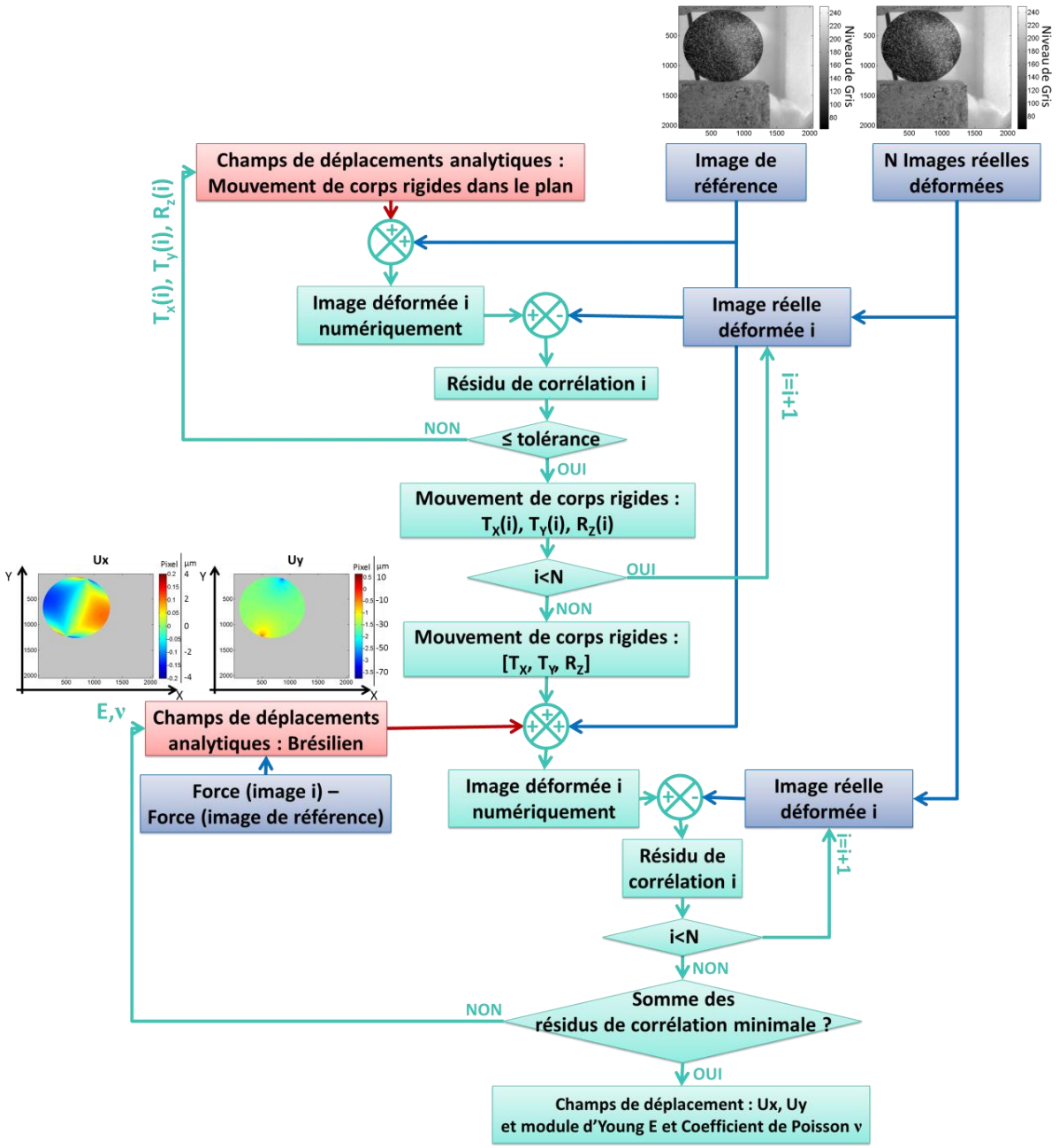


Figure 4-20 : Algorithme de post-traitement basé sur le programme DigImCo [François 2011] pour évaluer les propriétés élastiques par I-DIC

Pour chaque image, le résidu de corrélation est calculé. La somme des moindres carrés de l'ensemble des résidus est calculée et minimisée en optimisant les paramètres matériaux E et ν. L'algorithme d'optimisation utilisé est celui implanté dans le logiciel Matlab pour des fonctions non linéaires dans un domaine de recherche restreint par l'utilisateur. Cet algorithme correspond à l'algorithme à régions de confiance proposé par Coleman *et al.* [Coleman 1994, Coleman 1996]. Cet algorithme d'optimisation a été préféré à celui initialement implémenté dans DigImCo, car le coefficient de Poisson a un domaine physique borné.

Pour valider ce post-traitement, des images ont été créées numériquement à partir d'une image de référence d'un essai réalisé à température ambiante. Le module d'Young a été imposé à 210 GPa et le coefficient de Poisson à 0,29. Différents mouvements de corps rigides ont été simulés. La précision d'estimation du module d'Young pour des images sans mouvement de corps rigide est de ±5% soit ±10,5 GPa. Par contre pour le coefficient de Poisson, l'estimation est précise à ±20% soit ±0,06. Cette estimation indique que le coefficient de Poisson n'est pas accessible avec la taille actuelle des échantillons sur les images. En effet, la précision demandée pour estimer le coefficient de Poisson est de l'ordre de 10^{-2} pixel voire inférieure. En conclusion, la méthode de corrélation globale a permis d'améliorer la précision du champ de déplacement par rapport à la méthode de corrélation locale. Cependant cette amélioration n'est pas suffisante pour identifier les déplacements très faibles suivant l'axe x. Pour le futur, il faudrait envisager de recourir à une des solutions proposées précédemment qui sont la modification de la forme des échantillons pour augmenter les déplacements ou l'achat d'un objectif permettant un plus gros grossissement ou l'achat d'une caméra avec une résolution plus importante et un encodage de plus de 8 bits.

Les tests réalisés ont montré que l'algorithme d'optimisation est très influencé par les valeurs initiales postulées. La convergence est meilleure lorsque les valeurs initiales sont inférieures ou égales aux jeux de paramètres identifiés. Pour un coefficient de Poisson initial supérieur ou égal à 0,36, l'algorithme a tendance à diverger. Une amélioration du programme de post-traitement est à envisager pour le futur.

3.b.iii. Essais avec échantillons en acier

Pour valider le protocole expérimental et étudier l'influence des mouvements de corps rigides induits par le comportement des cales, les essais réalisés avec les échantillons en acier ont été post-traités. Deux post-traitements ont été réalisés :

- le coefficient de Poisson est libre,
- le coefficient de Poisson est imposé à 0,29.

Les résultats des évaluations du module d'Young sont représentés en figure 4-21. La ligne horizontale à 210 GPa correspond à la valeur du module d'Young mesuré lors de l'essai de traction uniaxiale sur le barreau dont sont issus les échantillons. Les lignes horizontales en pointillé correspondent au 5% de précision obtenue lors de la validation de l'algorithme de post-traitement.

Plus la force imposée est grande, plus l'identification est précise. Pour l'essai avec les cales en brique et en aluminium, l'évaluation du module d'Young est dans l'ordre de grandeur de la précision de l'algorithme de post-traitement. Cependant, cette quantification correspond à la borne supérieure de l'ordre de grandeur. Par contre pour les cales en PVC, l'évaluation a tendance à sous-estimer le module d'Young.

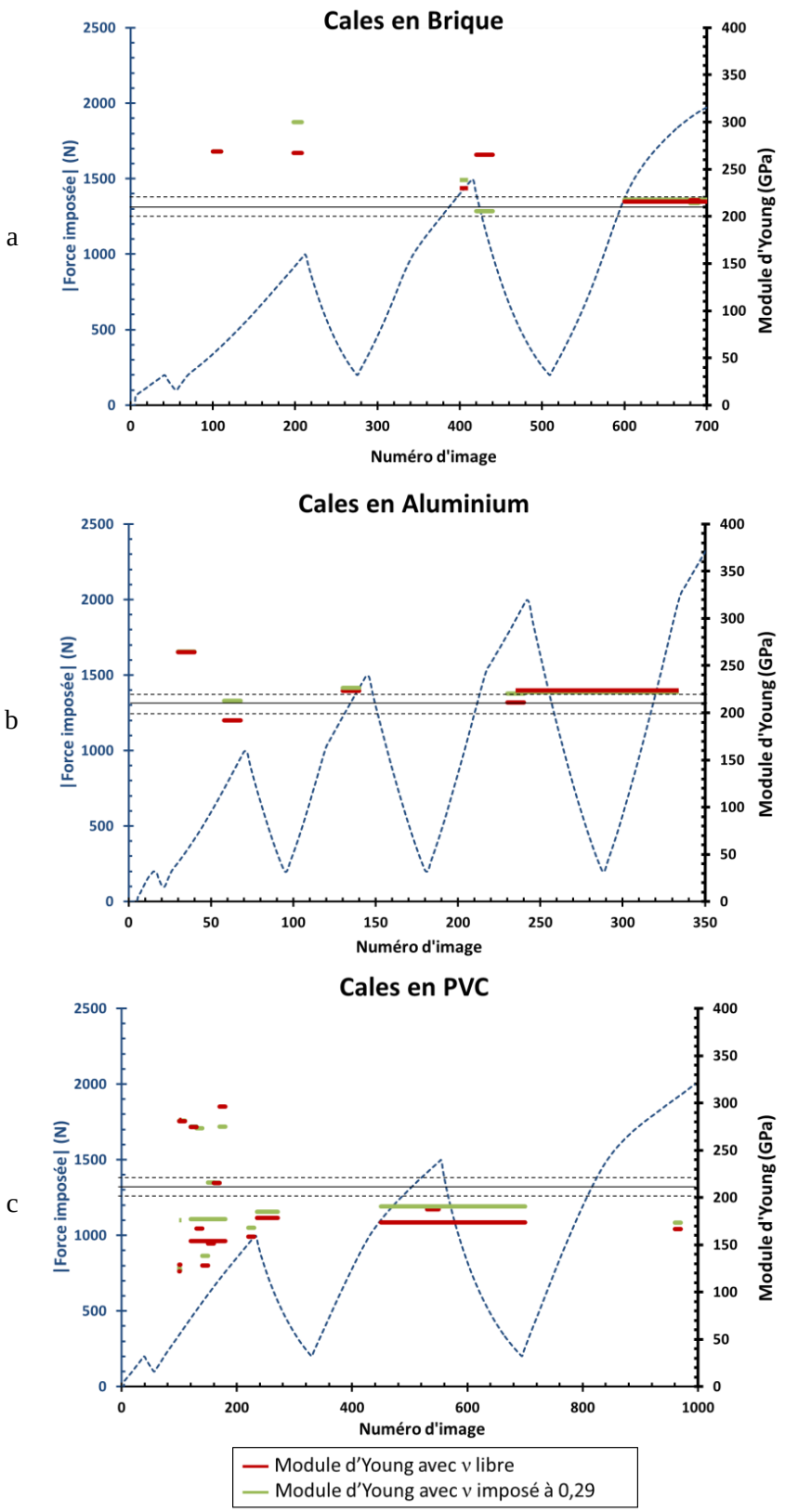


Figure 4-21 : Evaluation des modules d'Young des essais réalisés sur des échantillons en acier avec différentes cales

Ces écarts peuvent s'expliquer par une étude simpliste uniaxiale suivant l'axe de compression des raideurs du système contenant les deux cales et l'échantillon. Le déplacement dû à la déformation correspond à :

$$U_{def} = U_{tot} - U_{CR} \tag{4-15}$$

Avec U_{def} le déplacement dû à la déformation de l'échantillon, U_{tot} le déplacement total et U_{CR} les déplacements de corps rigides. Le déplacement total, respectivement celui du à la déformation correspond au rapport de la force sur la raideur totale, respectivement la raideur de l'échantillon. Donc, la raideur estimée de l'échantillon correspond à :

$$k_{def} = \left(\frac{1}{k_{tot}} - \frac{U_{CR}}{\mathcal{F}}\right)^{-1} \tag{4-16}$$

Avec k_{def} la raideur estimée de l'échantillon, k_{tot} la raideur totale contenant la raideur des cales.

D'après la relation (4-16), quand la force augmente et que la raideur des cales est importante, alors la raideur de l'échantillon est surestimée. Ce cas correspond aux essais avec les cales en brique et en aluminium. Par contre, quand les mouvements de corps rigides augmentent avec des cales de faible raideur alors la raideur de l'échantillon est sous-estimée. Ce cas correspond à l'essai réalisé avec les cales en PVC.

Il est à noter que l'indentation des cales conduit à s'éloigner des conditions aux bords utilisées pour déterminer l'expression analytique du champ de déplacement de l'essai brésilien. À 2000 N de sollicitation, le déplacement de corps rigide dans l'axe de la sollicitation est de 80 µm pour les cales en aluminium, 250 µm pour les briques et 450 µm pour les cales en PVC, comme représenté en figure 4-22. Or pour cette force, l'algorithme a tendance à s'éloigner de la solution pour les cales en PVC, l'ordre de grandeur d'indentation toléré pour respecter les conditions aux bords de la solution analytique est compris entre 250 et 450 µm d'après les essais avec les cales en briques et en PVC.

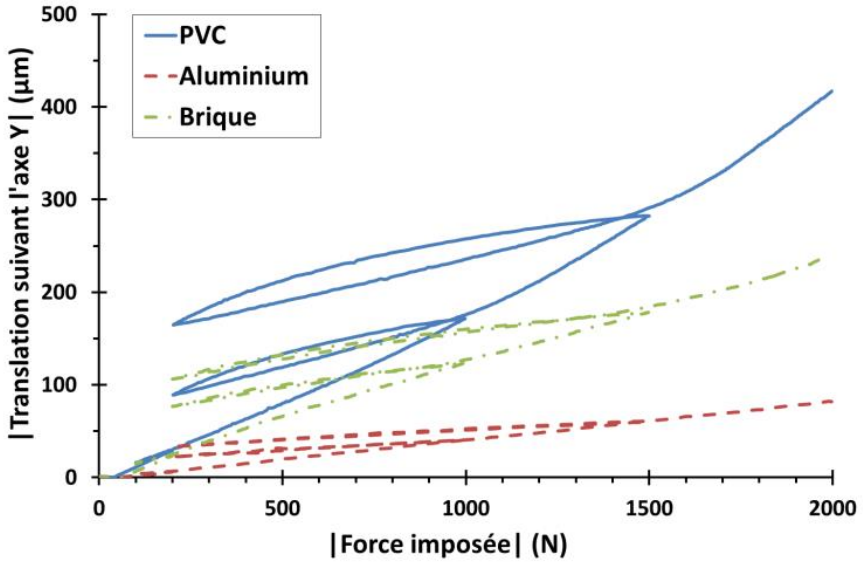


Figure 4-22 : Evaluation de la translation de corps rigides suivant dans le sens de sollicitation pour les essais en acier avec trois types de cales : aluminium, PVC et brique en bauxite.

Une identification avec le coefficient de Poisson libre induit globalement une erreur plus importante sur le module d'Young. Cependant, lorsque les conditions aux bords de

l'essai brésilien sont propres, comme avec les cales en aluminium, le fait de laisser le coefficient de Poisson libre induit une erreur inférieure à 10 GPa soit 5 % sur le module d'Young. Pour confirmer ces observations, des identifications avec le coefficient de Poisson imposé à 0,23 et 0,36 ont été effectuées pour les images 600 à 700 pour les cales en brique et 235 à 334 pour les cales en aluminium. Lorsque le coefficient de Poisson est égal à 0,23, alors le module d'Young est sous-estimé de 1%. Par contre lorsque le coefficient de Poisson est imposé à 0,36, l'identification du module d'Young pour les cales en brique a divergé. Pour les cales en aluminium, le module d'Young est surestimé de 1%. Sauf divergence de l'algorithme, le coefficient de Poisson a peu d'influence sur l'identification du module d'Young.

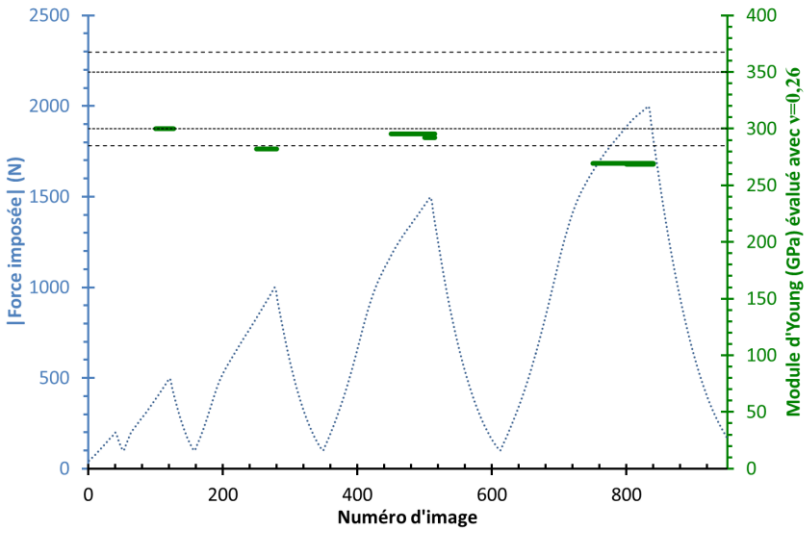
En conclusion, l'algorithme de post-traitement permet d'identifier le module d'Young avec une précision de l'ordre de 5% pour des forces élevées. Des cales raides induisent une tendance à la surestimation du module d'Young, inversement des cales souples entraînent une sous-estimation. De plus, tant que le déplacement de corps rigides suivant l'axe de sollicitation est inférieur à 250µm, les conditions aux bords de l'essai brésilien sont respectées. Donc le choix des cales est un point délicat. L'identification du coefficient de Poisson avec une erreur raisonnable (environ 6 %) n'est pas possible avec les moyens optiques mis en œuvre à ce jour au laboratoire.

3.b.iv. Essais avec l'échantillon en alumine à 900°C

Pour valider le protocole expérimental à 900°C, des essais ont été réalisés avec des échantillons en alumine et des cales en brique à température ambiante et à 900°C. L'origine de l'alumine utilisée est inconnue, car l'échantillon a été réalisé avec des chutes de tubes au laboratoire SPCTS. Dans la littérature, le module d'Young pour de l'alumine dense n'est pas influencé par la température tant qu'elle reste inférieure à 1200°C environ [Gitzen 1970]. L'ordre de grandeur du module d'Young pour une alumine dense à 99,9% vaut entre 300 et 350 GPa. Le coefficient de Poisson vaut entre 0,25-0,26 [Gitzen 1970].

La figure 4-23 montre le module d'Young en fonction des images sélectionnées et du cycle de charge. À température ambiante, le module d'Young moyen de l'alumine testé est de 285 GPa. La variation est de plus ou moins 5,5 %. Cette valeur correspond à la fourchette basse de la littérature [Gitzen 1970]. À 900°C, le module d'Young est de 290 GPa en moyenne avec une variation à plus ou moins 4 %. Donc à température ambiante et à 900°C, le module d'Young est constant, ce qui est en accord avec l'évolution des propriétés élastiques de l'alumine donnée dans la littérature [Gitzen 1970]. Donc le protocole est validé à 900°C aussi.

(a) Température ambiante



(b) 900°C

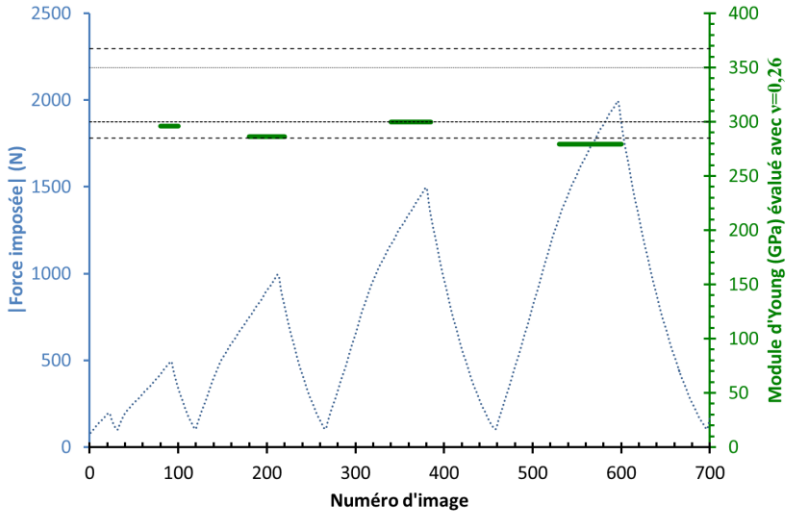


Figure 4-23 : Evaluation du module d'Young pour l'essai avec l'alumine à température ambiante et à 900°C

3. a. Conclusion

En conclusion, l'essai « pseudo-brésilien » sur des échantillons ayant une géométrie non conventionnelle permet de mesurer le module d'Young avec une précision de plus ou moins 5% à température ambiante et à 900°C. La mesure optique doit être améliorée afin de pouvoir quantifier le coefficient de Poisson.

À 900°C, la mesure optique n'est perturbée ni par le flux thermique, ni par le rayonnement des résistances. L'intensité lumineuse est suffisante pour avoir un bon contraste sans utilisation de source lumineuse extérieure. Cependant, la variation d'intensité assez importante liée à la régulation thermique du four peut induire des imprécisions dans la corrélation d'images.

La procédure de post-traitement développée à partir du programme DigImCo permet une bonne identification des mouvements de corps rigides. Par contre, la procédure induit une surestimation du module d'Young, lorsque les cales ont une raideur importante et une sous-estimation de celui-ci lorsque la raideur des cales est faible. Quoi qu'il en soit, ces sous et

surestimations restent très faibles, de l'ordre de 5%. Par contre, l'algorithme d'optimisation a tendance à diverger lorsque le coefficient de Poisson imposé en valeur initiale est surestimé. Cet algorithme devra être amélioré pour résoudre cela et réduire le temps de calcul.

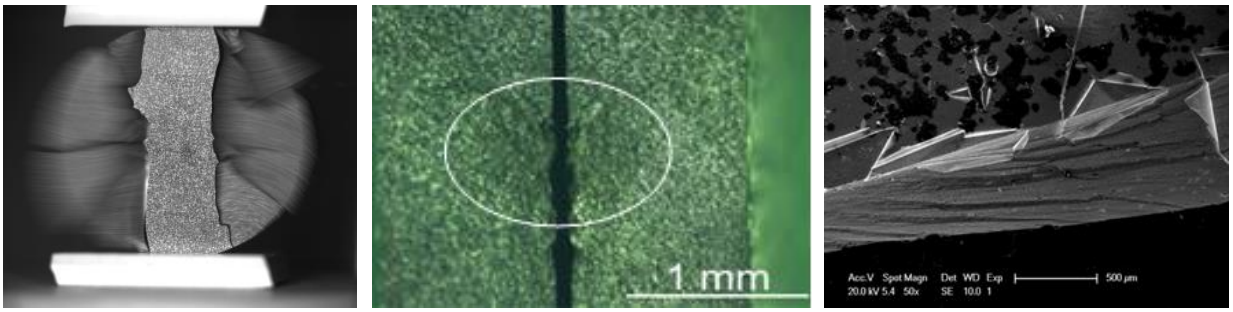
4. Résultats de la campagne d'essai des conducteurs mixtes

Dans l'objectif de sélectionner un matériau pérovskite pour la membrane du réacteur catalytique membranaire pour l'oxycombustion, un préchoix de sept nuances a été effectué par le laboratoire SPCTS. Ce préchoix est basé sur les performances de semi-perméation [Reichmann 2014]. Les sept nuances appartiennent à la famille des ferrites de lanthane.

4. a. Campagne à température ambiante

Pour la campagne à température ambiante, trois échantillons par composition ont été évalués, soit un total de 21 essais. Le protocole utilisé correspond à celui décrit précédemment. Les essais ont été effectués avec des cales en PVC, qui sont pour le moment le seul matériau permettant une rupture en extension des membranes à température ambiante.

Tous les échantillons, sauf deux de $La_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$, se sont cassés avec un faciès de rupture correspondant à une rupture fragile induite par l'extension, telle que photographié en figure 4-24 (a) . Pour les deux échantillons $La_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$, les essais ont dû être arrêtés avant la rupture, car les cales de PVC étaient trop indentées. Les cales de PVC n'ont pas pu être enlevées sans abîmer ces échantillons et les essais n'ont donc pas pu être refaits avec des cales plus adaptées.



a b c

Figure 4-24 : (a) Image de la rupture d'un échantillon LSFG2873, (b) Observation au microscope optique du point de rupture pour un LSFG5573 (c) Observation par microscope à balayage électronique d'une rupture pour un échantillon LSFG8273.

L'observation post-mortem des échantillons par microscope optique et à balayage électronique met en évidence deux modes de rupture. Le premier mode correspond à une rupture par présence de défaut en surface, comme photographié en figure 4-24(b). Le second est une rupture par délaminage des bandes réalisées lors de la fabrication par coulage en bandes, représenté en figure 4-24(c). Ce dernier type de ruine souligne l'importance de la maîtrise du procédé d'élaboration.

L'identification des propriétés élastiques a été réalisée sur une dizaine d'images prises au niveau du cycle de charge de 600 N pour chaque essai. Ce cycle a été choisi, car c'est le cycle de charge le plus élevé atteint par l'ensemble des compositions et l'indentation des cales

reste inférieure à 200 µm afin d'être sûre de rester dans les conditions aux bords de la relation analytique de l'essai brésilien. Le tableau 4-2 récapitule l'ensemble des résultats obtenus.

	Module d'Young avec coefficient de Poisson libre (GPa)	Module d'Young moyen avec coefficient de Poisson libre (GPa)	Module d'Young avec coefficient de Poisson imposé à 0,26 (GPa)	Module d'Young moyen avec coefficient de Poisson imposé à 0,26 (GPa)	Coefficient de Poisson identifié	Coefficient de Poisson moyen	Contrainte à rupture (MPa)	Contrainte à rupture moyenne (MPa)
LBFCo5573_6	90,2	145,2	90,4	142,7	0,26	0,26	17,1	17,6
LBFCo5573_7	228,0		218,4		0,26		19,3	
LBFCo5573_8	117,3		119,2		0,26		16,3	
LSFG 2873_3	233,0	196,5	233,5	217,5	0,21	0,22	38,4	30,8
LSFG 2873_4	214,3		267,8		0,20		23,4	
LSFG 2873_5	142,1		151,2		0,25		30,7	
LSFG 5573_Ma_6	102,3	104,2	131,0	116,0	0,29	0,27	58,6	42,4
LSFG 5573_Ma_7	103,8		104,0		0,26		35,8	
LSFG 5573_Ma_8	106,6		113,1		0,27		32,9	
LSFG 5537_5	123,7	124,5	126,7	126,4	0,22	0,23	60,0	66,2
LSFG 5537_6	125,4		126,1		0,25		72,5	
LSFG 8273_4	138,7	141,6	135,0	144,8	0,22	0,23	72,1	76,4
LSFG 8273_5	124,2		124,7		0,24		80,2	
LSFG 8273_6	162,1		174,6		0,21		76,8	
LSFG 9173_6	260,2	239,5	266,0	240,2	0,25	0,26	71,7	93,9
LSFG 9173_8	166,7		164,0		0,30		116,2	
LSFG 9173_9	291,8		290,5		0,22		93,6	
LCaFCo5573_3	125,7	121,5	130,7	120,0	0,27	0,27		99,0
LCaFCo5573_4	107,4		107,6		0,27		99,0	
LCaFCo5573_5	131,5		121,7		0,26			

Tableau 4-2 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de la campagne d'essai des ferrites de lanthane à température ambiante

Lorsque le module d'Young est faible, le coefficient de Poisson est évalué avec une bonne répétabilité. La précision semble inférieure à 20% comme estimé avec les échantillons en acier. De plus, le choix d'imposer un coefficient de Poisson à 0,26 induit une variation de 20 GPa soit 10 % au maximum du module d'Young par rapport à un coefficient de Poisson libre.

La figure 4-25 reproduit la contrainte à rupture moyenne en fonction du module d'Young moyen évalué avec un coefficient de Poisson égale à 0,26. Les barres d'erreurs représentent la plage de variation obtenue sur l'ensemble des trois échantillons.

L'influence du taux de substitution du strontium pour les échantillons $La_{1-X}Sr_XFe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ est en accord avec l'évolution des données $La_{1-X}Sr_XFe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ évalués par Chou *et al.* [Chou 2000]. L'augmentation du taux de substitution du gallium induit une augmentation de la contrainte à rupture et n'influence pas le module d'Young. La composition $La_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ serait la composition ayant les propriétés mécaniques les plus adaptées au vu des sollicitations mécaniques identifiées par Olivier Valentin lors de sa thèse [Valentin 2010], c'est-à-dire une contrainte à rupture la plus grande possible et le module d'Young le plus faible possible.

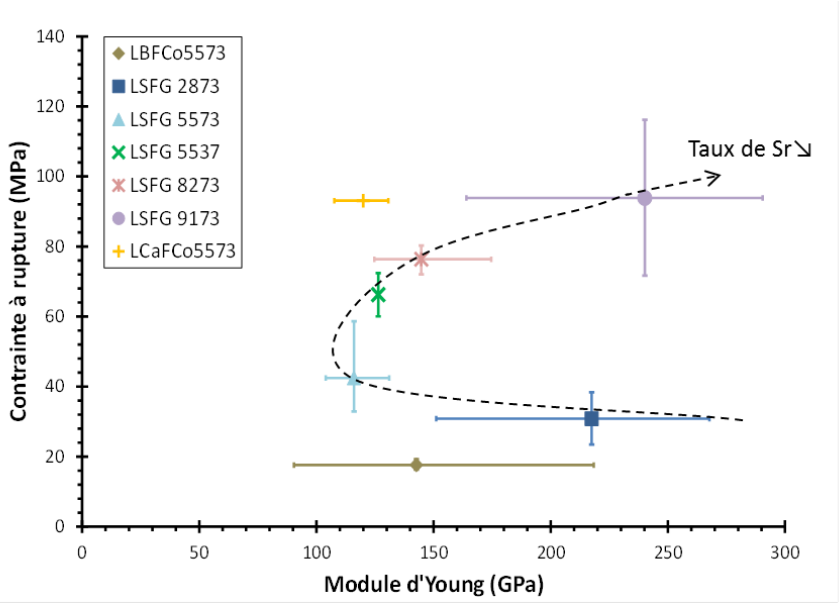


Figure 4-25 : Représentation graphique de la contrainte à rupture en fonction du module d'Young mesuré lors de la campagne à température ambiante

Pour la composition $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$, les résultats sont confrontés aux mesures obtenues lors des essais C-Ring réalisés par Olivier Valentin [Valentin 2010] et à la valeur du module d'Young obtenue par Ultra-Son par Aurélie Julian [Julian 2008] en figure 4-26. Le module d'Young évalué avec l'essai brésilien est plus important que celui mesuré par ultra-sons. Ce résultat ne semble pas cohérent, car les mesures par ultra-sons donnent habituellement une mesure du module d'Young en dynamique plus élevée que celui mesuré en statique [De Bilbao 2010]. La seule explication est que le procédé de fabrication, qui est différent entre les échantillons des essais brésilien et ultra-son, influence fortement les propriétés élastiques. De même, le module d'Young évalué par les essais brésiliens est plus élevé que celui évalué par les essais C-Ring. Par contre pour la contrainte à rupture, elle est plus importante pour les membranes évaluées en C-Ring que par les essais brésiliens. Comme avec les mesures par ultra-sons, le procédé de fabrication est encore différent. Et, de façon générale, pour les céramiques, le procédé de fabrication peut influencer très fortement les propriétés mécaniques des matériaux.

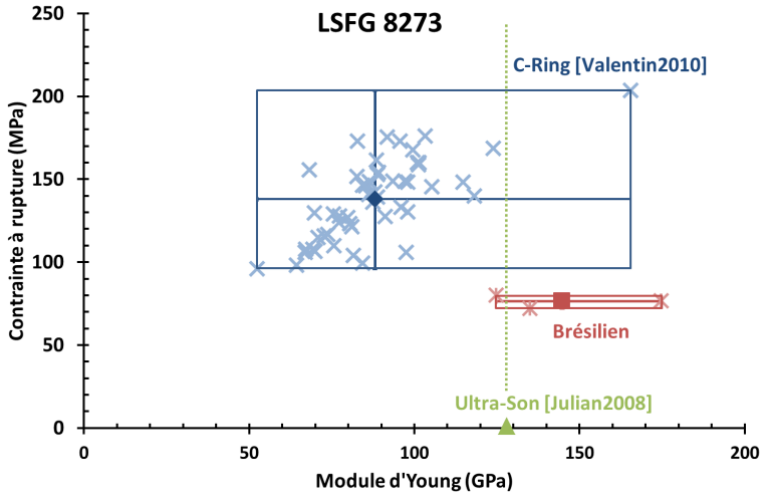


Figure 4-26 : Confrontation des résultats pour la composition $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$,

Des essais biaxiaux Ball on Ring, représentés en figure 4-27 ont été effectués pour trois compositions avec des membranes fabriquées avec le même protocole (par la même personne) que celles utilisées pour les essais brésiliens. Ces essais ont été effectués au laboratoire SPCTS avec l'aide de M. Thierry Chartier. Une machine de traction électromécanique de marque Instron avec une cellule de charge 50 kN a été utilisée. La vitesse de charge est de 0,02 mm/min.

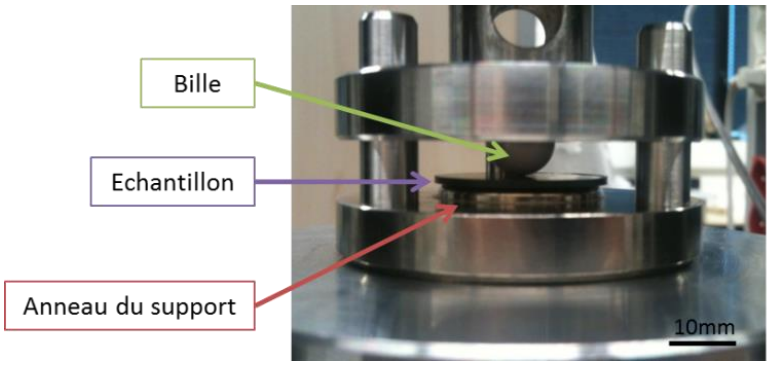


Figure 4-27 : Essai biaxiaux Ball on Ring

Pour post-traiter les essais, la contrainte à rupture a été calculée à l'aide de la formule (4-2). Le coefficient de Poisson a été supposé égal à 0,26 pour pouvoir comparer les valeurs de contrainte à rupture avec ceux de l'essai brésilien. Les résultats sont illustrés en figure 4-28.

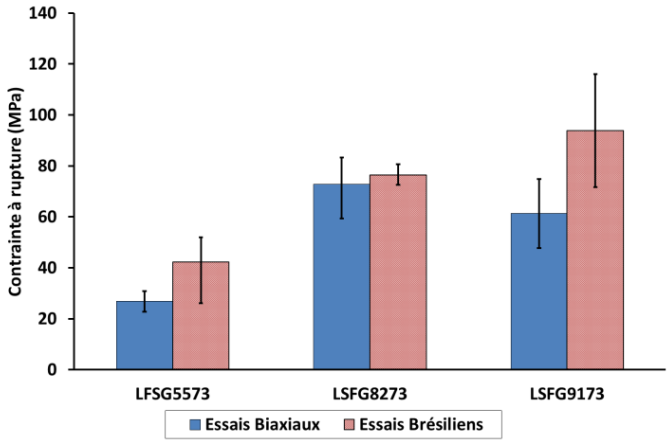


Figure 4-28 : Comparaison des contraintes à rupture obtenues par l'essai brésilien et Ball and Ring

La contrainte à rupture mesurée par les essais biaxiaux est plus faible que celle évaluée par les essais brésiliens, sauf pour un échantillon de LSFG8273. Cet écart est dû à la différence de sollicitation [Morrell 1998]. Au vu du faible nombre d'échantillons testés, les résultats obtenus par ces deux tests sont cohérents.

En conclusion, lors de cette campagne, le module d'Young et la contrainte à rupture de sept nuances de ferrite de lanthane ont été caractérisés. L'influence du taux de substitution du strontium sur la contrainte à rupture en fonction du module d'Young correspond à celle observée dans la littérature. Au vu de cette étude, la composition $La_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ serait la plus adaptée aux sollicitations au sein d'un réacteur membranaire.

4. b. Campagne à 900°C

Une campagne d'essai à 900°C a été réalisée avec les sept mêmes nuances de ferrite de lanthane que la campagne à température ambiante. Pour chaque nuance, trois échantillons ont été testés avec des cales en brique suivant le protocole expérimental décrit précédemment. Seul un essai de cette campagne a pu être entièrement post-traité, en raison de différents aléas et par manque de temps.

À partir des mesures brutes, les forces à rupture obtenues lors des deux campagnes d'essai sont représentées en figure 4-29. Les nuances se séparent en deux catégories qui sont :

- Celles où la force à rupture, qui est faible à température ambiante, augmente à 900°C. Cette augmentation est comprise entre 20 et 45% par rapport à la force à rupture à température ambiante.
- Celles où la force à rupture, qui est élevée à température ambiante, diminue à 900°C. Cette diminution est comprise entre 50 et 120% par rapport à la force à rupture à température ambiante.

À 900°C, la nuance avec la force à rupture la plus importante reste LCaFCo5573. Cependant, la nuance LSFG5573 est très proche. De plus, cette nuance a l'avantage que sa force à rupture augmente avec la température. Si les tendances sont extrapolées pour des températures supérieures à 900°C, la nuance LSFG5573 pourrait avoir une force à rupture plus importante que celle de LCaFCo5573. Donc le conducteur mixte LSFG5573 semble le plus intéressant.

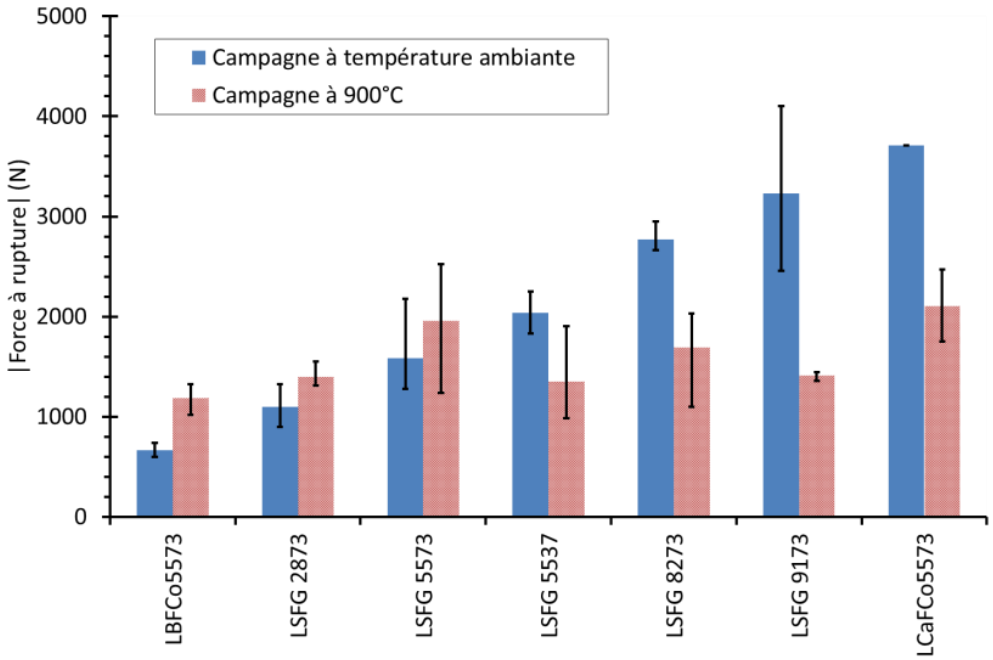


Figure 4-29 : Comparaison des forces à rupture entre la campagne à température ambiante et à 900°C

Un essai entièrement post-traité a été réalisé avec un échantillon de composition LSFG8273. Entre autres aléas, un comportement inattendu s'est manifesté à partir de 300°C, rendant plus complexes que prévu la réalisation et le post-traitement de l'essai. Ce

comportement est observable sur l'enregistrement de la force en fonction du temps lors de la montée en température, représenté en figure 4-30. Après 30 min de montée en température, les oscillations de la charge augmentent jusqu'à atteindre une amplitude d'environ 20N. L'augmentation des oscillations peut s'interpréter comme une variation de la rigidité du matériau. Au bout de 30 min, la température mesurée par le thermocouple au niveau de l'échantillon correspond à 300°C environ. Or, les mesures du module d'Young par ultra-sons réalisées par [Julian 2008] et présentées en figure 1-16 page 21, présentent un changement de pente à 300°C. De plus, au niveau des mesures de dilatométrie sous cycle air et azote, présentées en figure 1-10 page 15, un changement de pente de la déformation est aussi observé à 300°C. Ces variations de pentes sont interprétées comme un changement de structure monoclinique vers rhomboédrique par Aurélie Julian [Julian 2008].

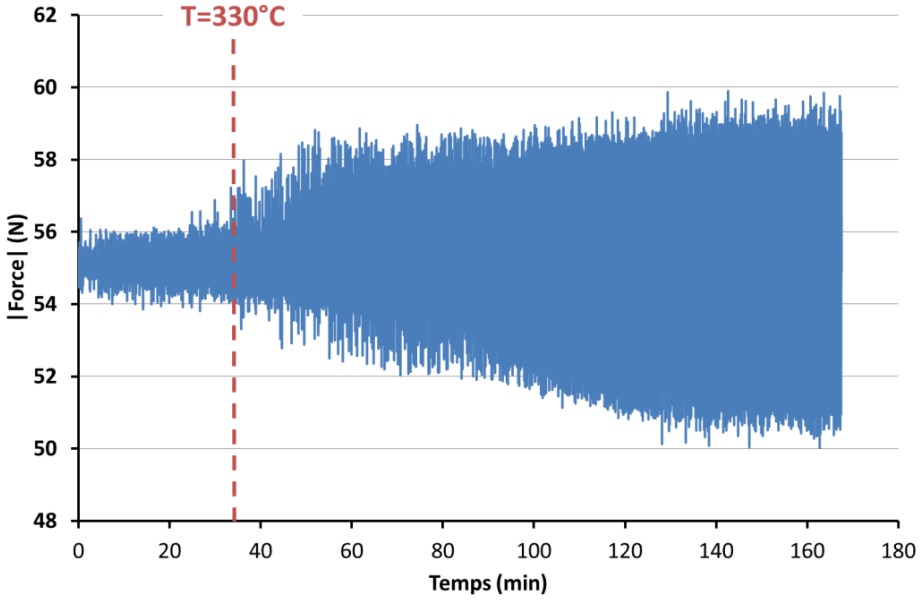


Figure 4-30 : Evolution de la charge lors de la montée en température et du palier de stabilisation à 900°C

À 900°C, la vitesse de traverse reste imposée à 0,1 mm.min^{-1}. Le chargement reste cyclé afin d'évaluer la charge et la décharge. La figure 4-31 représente l'évolution de la force en fonction du déplacement de la traverse. De faibles oscillations sont observées, alors qu'elles n'étaient nullement observées avec l'échantillon en alumine, en figure 4-14. Compte tenu du fait que la seule différence de protocole entre l'essai sur alumine et l'essai sur les membranes est la réalisation du mouchetis, il est plus que probable que ces oscillations soient liées au comportement du conducteur mixte. En effet, la très faible liaison mouchetis/membrane (part avec le doigt) plaide pour une absence d'effet mécanique du mouchetis. Lors des essais, ces oscillations ont pu être reliées visuellement à la variation de l'intensité de lumière des images de la caméra. Ainsi, pour confirmer que l'origine des variations de la force appliquée viendrait des cycles marche/arrêts des résistances du four, la régulation du four a été également enregistrée, comme indiqué sur la figure 4-31. Quand les résistances du four sont allumées, une baisse de la force est observée. Quand les résistances s'éteignent, une reprise de la force a lieu, plus facilement observable sur les cycles de décharges.

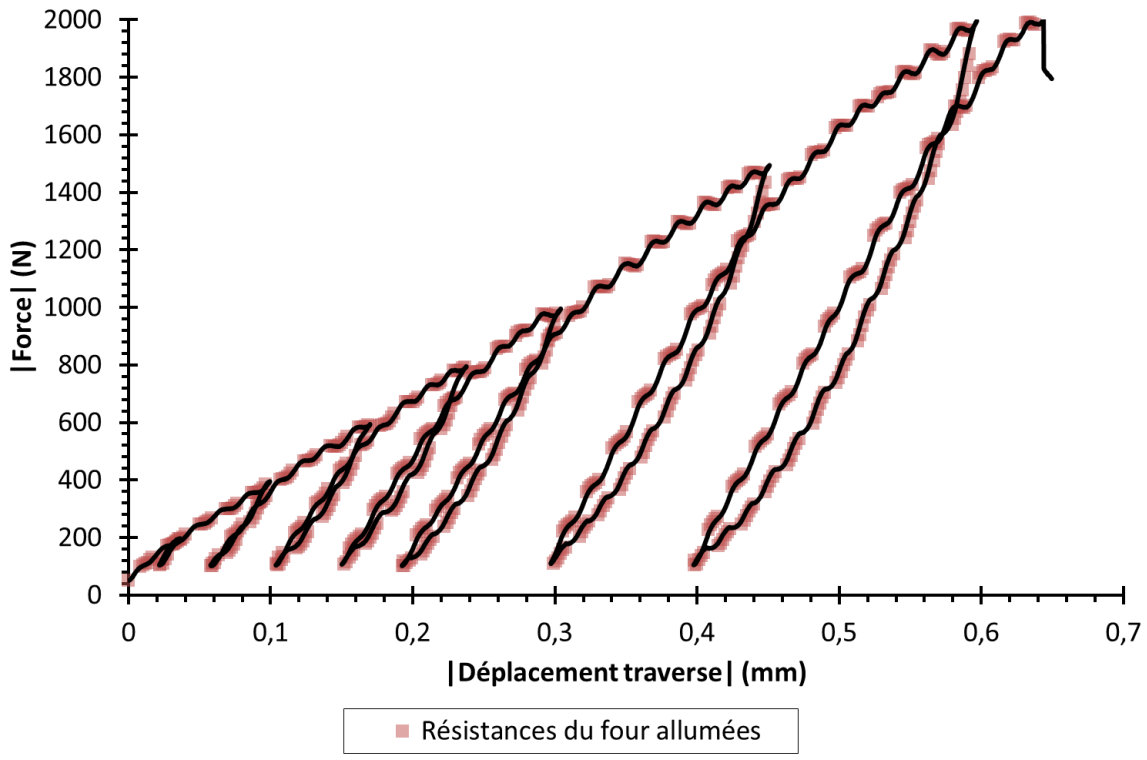


Figure 4-31 : Force en fonction du déplacement traverse pour un LSFG8273 à 900°C

Le temps moyen d'un cycle d'alimentation des résistances du four à 900°C est de 10s lors de l'essai brésilien. Les oscillations de la force lors du plateau de stabilisation de la température, c'est-à-dire pour un temps supérieur à 140 min sur la figure 4-30, ont une période moyenne de 10s également. Donc l'origine des oscillations de la force observées pendant la montée en température est la même que celle des oscillations lors de l'essai brésilien. Ces oscillations sont synchronisées avec les cycles d'alimentation des résistances du four.

Les résistances du four sont reliées en série à l'alimentation. Elles sont équiréparties tout autour de la zone utile du four tubulaire. Par conséquent quand les résistances sont allumées, un faible champ magnétique se créé à l'intérieure du four, comme dans une bobine. Il semble que le matériau réagit avec ce champ magnétique.

Dans la littérature, de tels effets du champ magnétique sur les propriétés matériau sont observés pour les matériaux dits ferroélastiques. La composition LSFG8273 serait donc ferroélastique. Il est intéressant de noter que cette propriété a été observée sur des ferrites de lanthane non dopées $LaFeO_3$ par Fossdal *et al.* [Fossdal 2005].

Ces oscillations sont observables sur l'ensemble des nuances testées. Cependant, la température d'activation des oscillations de la force varie suivant les compositions. De plus, l'amplitude de ces oscillations est plus ou moins importante selon les nuances. Ainsi, le dopage effectué sur les ferrites de lanthane semblerait influencer les propriétés de ferroélasticité.

L'essai sur LSFG8273 a été post-traité avec le programme DigImCo modifié. Les images ont été sélectionnées en fonction de l'alimentation des résistances pour des cycles de chargement. L'évaluation du module d'Young pour la décharge de 800 N est représentée en

figure 4-32. Le coefficient de Poisson a été fixé à 0,26, comme pour la campagne à température ambiante. En moyenne, le module d'Young obtenu est de 91 GPa. Ce résultat correspond à celui obtenu par ultra-sons de 93 GPa, comme présenté en figure 1-16.

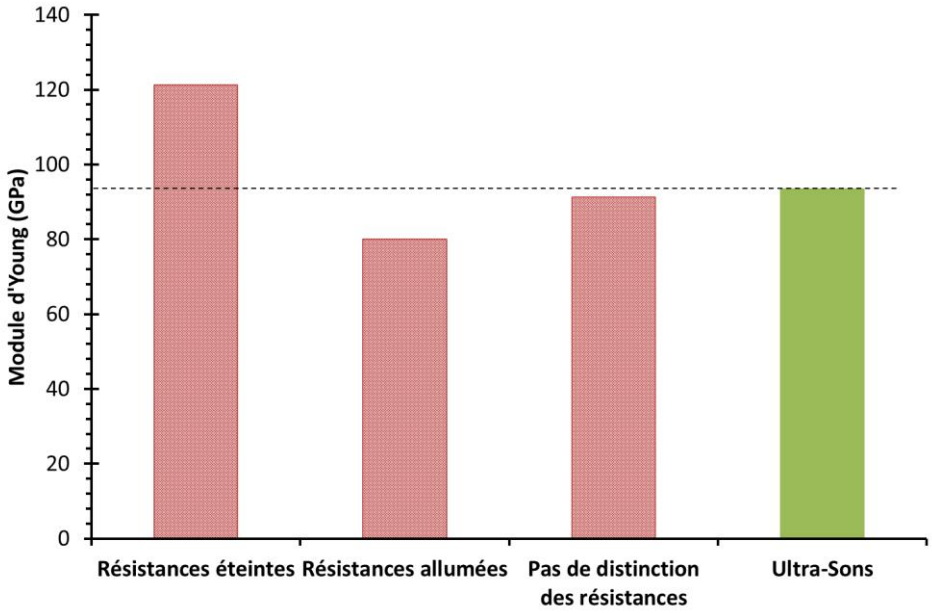


Figure 4-32 : Evaluation du module d'Young à 900°C

La variation du module d'Young en fonction de l'alimentation des résistances est d'environ 40 GPa. L'hypothèse que la nuance LSFG8273 est ferroélastique semble confirmée. Cependant, une étude approfondie doit être effectuée pour éliminer d'éventuels artéfacts et confirmer le rôle du champ magnétique.

En conclusion, cette campagne à 900°C met en évidence deux catégories de conducteurs mixtes : ceux où la force à rupture augmente avec la température et ceux où elle diminue. Par conséquent, la force à rupture évaluée à température ambiante, quel que soit l'essai, n'est pas représentative de celle à 900°C.

Le post-traitement de l'essai LSFG8273 à 900°C permet de caractériser le module d'Young. Le résultat présente une très bonne adéquation avec celui mesuré par ultra-sons. De plus, cet essai a pu mettre en évidence un effet des cycles de chauffe qui semble correspondre à de la ferroélasticité. Il est intéressant de souligner que ce comportement avait déjà été remarqué sur les ferrites de lanthane non dopées [Fossdal 2005]. Cette propriété s'activerait à environ 300°C pour les LSFG8273. Cela pourrait expliquer les différents changements de pente observés dans les essais réalisés par Aurélie Julian [Julian 2008].

5. Conclusion

Un dispositif expérimental « pseudo brésilien » a été mis en place pour pouvoir mesurer les propriétés mécaniques des membranes à 900°C. Ce dispositif est instrumenté d'une caméra pour permettre l'identification des propriétés élastiques et en déduire la contrainte à rupture. Actuellement, l'erreur sur le module d'Young est de l'ordre de 5%. Cet ordre de grandeur est très bon vis-à-vis de la géométrie non conventionnelle des échantillons qui induit

d'importants mouvements de corps rigides et des très faibles déformations. De plus, l'évaluation des champs de déplacement à haute température reste une difficulté à l'heure actuelle.

Le post-traitement de l'essai brésilien s'effectue par une méthode « Integrated Digital Image Correlation ». Cette méthode de corrélation globale permet d'améliorer la précision de l'évaluation du champ de déplacement, en effectuant une recherche de celui-ci en supposant sa forme connue. Cependant, la précision des mesures actuelles ne permet pas d'évaluer le coefficient de Poisson.

Pour l'essai brésilien, l'influence des cales est importante, car elle modifie les conditions aux bords de l'essai. Il faut un matériau moins rigide que le matériau testé, mais suffisamment dur pour qu'il soit peu indenté. Actuellement, des cales en PVC et en brique réfractaire sont utilisées, cependant ces matériaux s'indentent trop au cours de l'essai. Des matériaux mieux adaptés doivent être identifiés à l'avenir.

La campagne expérimentale à température ambiante a permis de caractériser le module d'Young et la contrainte à rupture. L'évolution de la contrainte à rupture et du module d'Young avec l'évolution du taux de substitution du strontium correspond à celle observée pour des ferrites de lanthane dopées au strontium et au cobalt par Chou et al. [Chou 2000].

Pour les essais à chaud, la mesure optique n'a pas été perturbée par le flux thermique et le rayonnement des résistances du four. Cependant, une variation importante de la luminosité due à l'alimentation des résistances induit une perturbation dans la corrélation.

La campagne d'essai à 900°C montre que la contrainte à rupture évaluée à température ambiante n'est pas représentative de celle à 900°C. Le post-traitement de l'essai sur une membrane LSFG8273 indique que ce matériau réagit au champ magnétique produit par les résistances du four. Par conséquent, le matériau est probablement ferroélastique. Cette propriété doit être vérifiée par de nouveaux essais. Si elle est confirmée, son influence sur les propriétés mécaniques doit être évaluée.

En conclusion, le développement du dispositif actuel doit être poursuivi afin de finaliser la caractérisation des conducteurs mixtes. Pour cela, la précision de la mesure doit être améliorée, soit par un investissement matériel, soit par une modification de la forme des échantillons. Sans cette modification, les variations de déformation induites par le fluage ne seront pas observables

Conclusion générale

L'utilisation des conducteurs mixtes à haute température est une rupture technologique potentielle dans le domaine de la production d'oxygène pur. Le principe du réacteur catalytique membranaire repose sur la propriété de semi-perméation à l'oxygène des conducteurs mixtes ioniques et électroniques. Les matériaux à structure pérovskite offrent l'avantage d'avoir de très bonnes performances en flux et une très bonne stabilité chimique sous atmosphère réductrice. Lorsque la membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, l'oxygène diffuse par saut lacunaire de l'atmosphère riche vers celle pauvre en oxygène. Une diffusion électronique a lieu en sens inverse. Ainsi, il y a conservation de l'électroneutralité. Ces diffusions induisent une déformation chimique du matériau. Actuellement, de nombreux verrous technologiques doivent être levés pour que cette technologie devienne économiquement viable. Un modèle prédictif de la tenue mécanique de la membrane est développé au sein du laboratoire PRISME depuis dix ans.

Une modélisation multiphysique du comportement thermo-chimio-mécanique de la membrane permet de simuler les phénomènes de transport de l'oxygène et de déformation d'origine chimique. Les premières simulations ont permis d'évaluer la tenue mécanique des membranes dans le réacteur préindustriel de la société Air Liquide. Cependant, le régime transitoire lors des changements d'atmosphère était mal reproduit. Or, mécaniquement, c'est le régime transitoire qui est le plus critique.

L'objectif de cette thèse était de compléter cette modélisation. Pour cela, le régime transitoire devait être reproduit et les propriétés mécaniques des conducteurs mixtes à haute température devaient être mesurées.

Le régime transitoire est piloté par le transport de l'oxygène à travers la membrane plus particulièrement par les échanges entre l'atmosphère et la membrane ayant lieu en surface. Les échanges en surface comprennent les phénomènes d'adsorption/désorption, de dissociation/association et d'incorporation/expulsion dans la membrane. Traditionnellement, le transport de l'oxygène est divisé plusieurs étapes : la diffusion à travers le volume et les échanges en surface entre l'atmosphère et la membrane. La diffusion volumique de l'oxygène est décrite par la théorie de Wagner [Wagner 1975]. Aucun modèle d'échanges en surface proposé dans la littérature ne fait consensus.

L'analyse comparative des modèles existants et leurs confrontations avec les mesures de sauts de potentiel chimique obtenues par le laboratoire SPCTS ont montré les limites de chaque modèle. La majorité de ces modèles propose un comportement linéaire des échanges en surface et est construite pour reproduire le flux de dioxygène ou de lacune en régime permanent. De plus, les phénomènes de désorption associative sont considérés comme le mécanisme inverse de l'adsorption dissociative. Or, les mesures de sauts de potentiel chimique de chaque côté de la membrane sont très différentes [Geffroy 2011]. Cela laisse à supposer que les mécanismes limitants ne semblent pas de mêmes natures sur chaque surface de la membrane. Qui plus est, les variations de masse mesurées par analyse

thermogravimétrique indiquent une différence de cinétiques importante lors de la mise en équilibre de l'échantillon suivant le sens du changement d'atmosphères. La perte de l'oxygène est lente alors que le gain de l'oxygène est rapide. Et plus la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère est faible, plus la cinétique est lente. Cette analyse amène à conclure que les mécanismes de désorption associative et de désincorporation ne sont pas les mécanismes inverses de l'adsorption dissociative et de l'incorporation de l'oxygène.

Suite à ces observations, un nouveau modèle d'échanges en surface est proposé en considérant la conservation de l'oxygène adsorbé O*, espèce chimique virtuelle transitoire et supposée électroniquement neutre. Les phénomènes d'adsorption dissociative, de désorption associative et d'incorporation/ désincorporation sont modélisés séparément à l'aide d'un terme source dans l'expression de la conservation des oxygènes adsorbés.

Pour ne pas considérer la désorption comme le phénomène inverse de l'adsorption, une approche probabiliste a été préférée plutôt que l'utilisation des modèles de catalyse. Cette approche prend en compte la localisation des sites actifs en surface et les interactions des oxygènes adsorbés avec l'atmosphère. Les phénomènes d'incorporation sont modélisés par une réaction d'interface simplifiée qui transforme l'oxygène adsorbé en couplet diffusant. Cette réaction d'interface fait le lien entre la diffusion en volume et les phénomènes d'échanges en surface.

Avec cette modélisation, les mesures de saut de potentiel chimique d'oxygène en surface sont reproduites en régime permanent pour différents gradients de pressions partielles d'oxygène à travers la membrane. Les durées du régime transitoire lorsque la membrane gagne ou perd de l'oxygène lors de variation de pression partielle d'oxygène sont qualitativement reproduites. De plus, lorsque la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère diminue, la cinétique est plus lente, ce qui est en accord avec les observations de variations de masse [Rekas 2000]. Cependant, ce nouveau modèle d'échange de surface doit être validé par des expérimentations en régime isotherme avec le réacteur membranaire du laboratoire SPCTS.

Actuellement, l'effet de la température sur les cinétiques des échanges en surface est mal pris en compte. Ce point doit être étudié et développé dans le futur, car cet effet n'est pas négligeable. Pour y parvenir, la méthodologie proposée pour construire le modèle d'échanges en surface pourrait être reprise en s'appuyant sur davantage de résultats expérimentaux. Par exemple, les expérimentations proposées pour valider le modèle d'échanges en surface en isotherme pourraient être répétées à différentes températures.

Pour compléter le modèle thermo-chimio-mécanique des membranes, la caractérisation des propriétés mécaniques des conducteurs mixtes à différentes températures et sous différentes atmosphères doit pouvoir être effectuée. Dans ce travail de thèse, un dispositif expérimental « pseudo brésilien » a été mis en place pour pouvoir mesurer les propriétés mécaniques des membranes à 900°C sous atmosphère ambiante. Ce dispositif est instrumenté d'une caméra pour permettre l'identification des propriétés élastiques et en déduire la contrainte à rupture. Pour post-traiter les images, une méthode « Integrated Digital Image Corrélation » a été préférée en raison des très faibles déformations. Actuellement, seul le

module d'Young peut être mesuré avec une précision de plus ou moins 5 %. Ces mesures sont très bonnes vis-à-vis de la géométrie non conventionnelle des échantillons qui induit d'importants mouvements de corps rigides et de très faibles déformations de l'échantillon. De plus, l'évaluation des champs de déplacement à haute température reste un défi à l'heure actuelle. Cependant, la précision des mesures n'est pas suffisante pour permettre de déterminer le coefficient de Poisson. Pour poursuivre la caractérisation mécanique (fluage), la précision de mesure devra être améliorée et le programme de post-traitement devra être adapté pour intégrer les phénomènes non linéaires. En perspective à long terme, le protocole expérimental mis en place dans cette thèse pourrait être exploité pour la caractérisation mécanique d'autres matériaux à haute température.

Dans cette thèse, le module d'Young et la contrainte à rupture de sept nuances de Ferrite de Lanthane ont été caractérisés lors de campagne d'essai à température ambiante et à 900°C. L'évolution de la contrainte à rupture et du module d'Young à température ambiante correspond à celle observée dans la littérature ou celle mesurée par des essais *ball and ring*. La contrainte à rupture à température ambiante n'est pas représentative de celle à 900°C.

La campagne d'essai à 900°C a montré que les conducteurs mixtes réagissent au champ magnétique généré par les résistances du four. Par conséquent, cette interaction confirme que les ferrites de lanthane sont ferroélastiques, comme indiquer dans la littérature. Cette propriété nécessite une étude complémentaire afin d'évaluer ces conséquences sur la tenue mécanique.

Le développement du modèle multiphysique destiné à prévoir la tenue mécanique des membranes en service nécessite d'être continué pour prendre en compte les effets de la température sur la cinétique des échanges en surface, mais également sur la déformation chimique et le comportement mécanique (fluage). La caractérisation des propriétés mécaniques doit d'être poursuivie pour pouvoir intégrer les phénomènes non linéaires tels que le fluage ou la ferroélasticité dans la modélisation mécanique. Enfin, le dimensionnement d'un réacteur membranaire à l'aide de ce modèle multiphysique permettrait de concrétiser industriellement l'ensemble de ces travaux scientifiques.

Bibliographie

[Adler 2001] S. B. Adler, *Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2001, vol. 84, no. 9, pages 2117–2119.

[Adler 2007] S. B. Adler, X. Y. Chen et J. R. Wilson, *Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces*. Journal of Catalysis, 2007, vol. 245, pages 91-109.

[AirLiquide 2013] Air Liquide, *Document de référence 2013*, rapport de communication, 2013.

[AirLiquide 2014] Site internet de la société Air Liquide, page : http://www.engineering-solutions.airliquide.com, consulté le 23 juin 2014.

[Alfonsi 2006] J. Alfonsi, *Bibliographical review Ceramic Membrane- Oxygen conduction modelling, gas dynamics, catalyst kintetics year 2005*. Rapport interne Air Liquide CRCD/GGCG RR, 004, 2006.

[Araki 2013] W. Araki et J. Malzbender, *Mechanical behavior of* $Br_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *under uniaxial compression*. Scripta Materialia, 2013, vol.69, pages 278-281.

[Baskaran 1999] S. Baskaran, C. A. Lewinsohn, Y-S. Chou, M. Qian, J. W. Stevenson et T. R. Armstrong, *Mechanical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate*. Journal of Materials Science, 1999, vol. 34, no. 16, pages 3913–3922.

[Bassat 2005] J. M. Bassat, M. Petitjean, J. Fouletier, C. Lalanne, G. Caboche, F. Mauvy et J.-C. Grenier, *Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxide*. Applied Catalysis A: General, 2005, vol. 289, pages 84–89.

[Blond 2008] E. Blond et N. Richet, *Thermomechanical modelling of ion-conducting membrane for oxygen separation*. Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, no. 4, pages 793–801.

[Blond 2013] E. Blond, O. Valentin et C. Gazeau, *Etude et modélisation du comportement thermo-chimio-mécanique des oxydes conducteurs mixtes*. Colloque Mécamat, Aussois, 2013.

[Börger 2002] A. Börger, P. Supancic et R. Danzer, *The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc*. Journal of the European Ceramic Society, 2002, vol. 22, pages 1425–1436

[Börger 2004] A. Börger, P. Supancic et R. Danzer, *The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination*. Journal of the European Ceramic Society, 2004, vol. 24, pages 2917–2928.

[Bouwmeester 1994] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides*. Solid States Ionics, 1994, vol. 72, pages 185-194.

[Brémand 2011] F. Brémand, M. Cottron, P. Doumalin, J.-C. Dupré, A. Germaneau et V. Valle, *Mesures en mécanique par méthodes optiques*. Techniques de l'Ingénieur, 2011, R 1 850 v2.

[Bretheau 1979] T. Bretheau, J. Castaing, J. Rabies et P. Veyssière, *Summary Dislocation motion and high temperature plasticity of binary and ternary oxides.* Advances in Physics, 1979, vol.28, pages 829-834.

[Chassagneux 1986] E. Chassagneux, *Corrosion du nickel en presence de* V_2O_5, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble et Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint –Etienne, 1986.

[Chater 1992] R. J. Chater, S. Carter, J. A. Kilner et B. C. H.Steele, *Development of a novel SIMS technique for oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in oxides of high diffusivity.* Solid State Ionics, 1992, vol. 53-56, part. 2, pages 89-97.

[Choi 2011] M.-B. Choi, S.-Y. Jeon, J.-Y. Park, H.-S. Yang et S.-J. Song, *High-temperature transport properties of* $La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Solid State Ionics, 2011, vol. 192, pages 269–274.

[Chou 2000] Y.-S. Chou, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong et L. R. Pederson, *Mechanical Properties of* $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ *Mixed-Conducting Perovskites Made by the Combustion Synthesis Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 2000, vol. 83, no. 6, pages 1457–1464.

[Coleman 1994] T.F. Coleman et Y. Li, *On the Convergence of Reflective Newton Methods for Large-Scale Nonlinear Minimization Subject to Bounds.* Mathematical Programming, 1994, vol. 67, n°2, pages 189-224.

[Coleman 1996] T.F. Coleman et Y. Li, An Interior, *Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds.* SIAM Journal on Optimization, 1996, vol. 6, pages 418–445.

[Crank 1975] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition ed. 1975 : Oxford University.

[Dalslet 2007] B. T. Dalslet, M. Søgaard, et P. V. Hendriksen, *Determination of oxygen transport properties from flux and driving force measurements*. Journal of The Electrochemical Society, 2007, vol.154, no.12, pages B1276-B1287.

[De Bilbao 2010] E. De Bilbao, E. Blond, C. Michel, T. Cutard, N. Schmitt et J. Poirier, *A New Method to Determine the Young's Modulus of Refractory Materials.* Interceram, 2010, vol. 59, no. 1, pages 34–38.

[Déportes 1994] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J.L. Souquet, *Electrochimie des solides*, EDP Sciences, Presses Universitaire de Grenoble, 1994, pages 212-227.

[Diethelm 2004] S. Diethelm, J. Sfeir, F. Clemens, J. Van Herle et D. Favrat, *Planar and tubular perovskite-type membrane reactors for the partial oxidation of methane to syngas*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004, vol. 8, no.9, pages 611-617.

[Dou 1985] S. Dou, C. R. Masson et P. D. Pacey, *Mechanism of oxygen permeation through lime-zirconia*. Journal of the Electrochemical Society, 1985, vol.132, no. 8, pages 1843-1849.

[Emsley 2001] J. Emsley, *"oxygen". nature's building blocks: An a-z guide to the elements.* Oxford University Press, 2001

[Engels 2010] S. Engels, F. Beggel, M. Modigell et H. Stadler, *Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties.* Journal of Membrane Science, 2010, vol. 359, pages 93-101.

[Etchegoyen 2006] G. Etchegoyen, T. Chartier et P. Del-Gallo, *An architectural approach to the oxygen permeability of a* $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ *perovskite membrane.* Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, no. 13, pages 2807–2815.

[Fer 1971] F. Fer, *Thermodynamique macroscopique*, Gordon & Breach, Paris, 1971, TomeII, chap.VIII, pages 114.

[Fessler 1984] H. Fessler et D. C. Fricker, *A theoretical analysis of the ring-on-ring loading disk test.* Journal of the American Ceramic Society, 1984, vol. 67, no. 9, pages 582-588.

[Fett 2007] T. Fett, G. Rizzi, E. Ernst, R. Müller et R. Oberacker, *A 3-balls-on-3-balls strength test for ceramic disks*. Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, pages 1–12.

[Fossdal 2004] A. Fossdal, M. Menon, I. Woernhus, K. Wiik, M.-A. Einarsrud et T. Grande. *Crystal Structure and Thermal Expansion of* $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ *Materials.* Journal of the American Ceramic Society, 2004, vol. 87, no. 10, pages 1952–1958.

[Fossdal 2005] A. Fossdal, M.-A. Einarsrud et T. Grande, *Mechanical properties of LaFeO3 ceramic.* Journal of the European Ceramic Society, 2005, vol.25, pages 927–933.

[Fouletier 1976] J. Fouletier, P. Fabry, et M. Kleitz, *Electrochemical semipermeability and the electrode microsystem in solid oxide electrolyte cells.* Journal of The Electrochemical Society, 1976, vol.123, no. 2, pages 204-213.

[François 1995] D. François, A. Pineau et A. Zaoui, *Comportement mécanique des matériaux*, ed. Hermes, 1995, chap. 4, pages 402-437.

[François 2011] M. François, H. Auradou et B. Semin, *Accurate measurement of curvilinear shapes by Virtual Image Correlation*. The European Physical Journal - Applied Physics, 2011, vol. 56, pages 1-10.

[Garikipati 2001] K. Garikipati, L. Bassman et M. Deal, *A lattice-based micromechanical continuum formulation for stress-driven mass transport in polycrystalline solids*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2001, vol. 49, no. 6, pages 1209–1237.

[Geffroy 2008] P.-M. Geffroy, *Bibliographies sur les conducteurs mixtes*. Rapport technique interne du laboratoire commun SPCTS-Air Liquide, Mai 2008.

[Geffroy 2011] P.-M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, N. Richet, P. Del Gallo et T. Chartier, *Influence of oxygen surface exchanges on oxygen semi-permeation through* $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ *dense membrane.* Journal of The Electrochemical Society, 2011, vol. 158, no. 8, pages 1-9.

[Geffroy 2013] P.-M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, C. Steil, E. Blond, N. Richet, P. Del Gallo et T. Chartier, *The Impact of Experimental Factors on Oxygen Semi-Permeation Measurements.* Journal of Electrochemical Society, 2013, vol. 60, no.1, pages F1-F9.

[Gitzen 1970] W. H. Gitzen and Alcoa Research Laboratories, *Alumina as a ceramic material*. The American Ceramic Society, Inc., 1970, Special Publication N°4, pages 43-62.

[Glandus 1986] J. C. Glandus, *Meaning of the biaxial flexure tests of discs for strength measurements*. Journal de Physique, Colloque C1, supplement au n°2, Tome 47, 1986, pages C1-595 - C1-600.

[Godfrey 1986] D. J. Godfrey et S. John, *Disc flexuretests for evaluation of ceramic strength*. In Proceedings 2nd International Conference of Ceramic materials and Components for Engines. Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, Lübeck-Travemünde, 14-17 April 1986, pages 657-665.

[Gozalvez 2011] J. M. Gozalvez-Zafrilla, A. Santafé-Moros, S. Escolastico et J. M. Serra, *Fluid dynamic modeling of oxygen permeation through mixed ionic-electronic conducting membranes*. Journal of Membrane Science, 2011, vol. 378, pages 290-300.

[Grédiac 2013] M. Grédiac et F. Hild, *Full-Field Measurements and Identification in Solid Mechanics*. Wiley, 1ère edition, 2013.

[Haase 1968] R. Haase, *Thermodynamics of irreversible processes.* Addison-Wesley Publishing Company, 1968.

[Haddad 2008] H. Haddad et S. Belhabib, *Use of rigid-body motion for the investigation and estimation of the measurement errors related to digital image correlation technique*. Optics and Lasers in Engineering, 2008, vol.46, pages 185–196.

[Hammou 2011] A. Hammou et S. Georges, *Electrochimie des solides : exercices corrigés avec rappels de cours*, EDP Sciences, 2011, pages 45-89.

[Hendriksen 2000] P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, F. W. Poulsen et K. Wiik, *Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes*. Catalysis Today, 2000, vol.56, pages 283–295.

[Hild 2006] F. Hild et S. Roux, *Digital Image Correlation: from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties – a Review*. Strain, 2006, vol.42, pages 69–80.

[Hong 2012] J. Hong, P. Kirchen et A.F. Ghoniem, *Numerical simulation of ion transport membrane reactors: oxygen permeation and transport and fuel conversion.* Journal of Membrane Science, 2012, vol. 407– 408, pages 71– 85.

[Hu 2006] J. Hu, H. Hao, C. Chen, D. Yang et X. Hu, *Thermogravimetric study on perovskite-like oxygen permeation ceramic membranes*. Journal of Membrane Science, 2006, vol.280, pages 809–814.

[Huang 2012] B.X. Huang, R.W. Steinbrech, S. Baumann et J. Malzbender, *Creep behavior and its correlation with defect chemistry of* $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$. Acta Materialia, 2012, vol. 60, pages 2479–2484.

[IHS 2013] IHS Chemical Economics Handbook, *Air Separation Gases*, Résumé du Rapport, décembre 2013, http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/air-separation-gases.aspx

[Ishihara 1998] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa et Y. Takita, *Oxygen surface exchange and diffusion in* $LaGaO_3$ *based perovskite type oxides*. Solid States Ionics, 1998, vol.113-115, pages 593-600.

[Julian 2008] A. Julian, *Elaboration par coulage en bande et cofrittage de Réacteurs Catalytiques Membranaires multicouches – Performances*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.

[Kharton 1999] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, et P. F. Kerko, *Perovskite-type oxides for high-température oxygen separation membranes*. Journal of Membrane Science, 1999, vol. 163, pages 307-317.

[Kharton 2003] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich et F. M. B. Marques, *Thermal and chemical induced expansion of* $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ *ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2003, vol. 23, pages 1417–1426.

[Kim 1999] S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson et B. Abeles, *Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes*. Solid State Ionics, 1999, vol.121, pages 31-36.

[Kirstein 1967] A. F. Kirstein et R. M. Woolley, *Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports*. Journal of research of the National Bureau of Standards, Section C, 1967, vol. 71, pages 1-10.

[Krishnamurthy 2004] R. Krishnamurthy et B. W. Sheldon, *Stresses due to oxygen potential gradients in non-stoichiometric oxides*. Acta Materialia, 2004, vol. 52, pages 1807–1822.

[Kröger 1958] F. A. Kröger et H. J. Vink, *Relations between the concentrations of imperfections in solids*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958, vol. 5, no. 3, pages 208–223.

[Kwok 2014] K. Kwok, L. Kiesel, H. L. Frandsen, M. Søgaarda et P. V. Hendriksen, *Strength characterization of tubular ceramic materials by flexure of semi-cylindrical specimens*. Journal of the European Ceramic Society, 2014, vol. 34, no. 5, pages 1423-1432.

[Kwok 2014b] K. Kwok, H.L. Frandsen, M. Søgaard et P.V. Hendriksen, *Stress analysis and fail-safe design of bilayered tubular supported ceramic membranes*. Journal of Membrane Science, 2014, vol. 453, pages 253–262.

[Langmuir 1918] I. Langmuir, *The adsorption of gases on plane surfaces of Glass, Mica and Platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918, vol. 40, no. 9, pages 1361-1403.

[Lee 1997] T.H. Lee, Y.L. Yang, A.J. Jacobson, B. Abeles et M. Zhou, *Oxygen permeation in dense SrCo0.8Fe0.2O3-δ membranes: Surface exchange kinetics versus bulk diffusion*. Solid State Ionics, 1997, vol.100, pages 77-85.

[Lein 2006a] H. L. Lein, O. Andersen, P. Vullum, E. Lara-Curzio, R. Holmestad, M.-A. Einarsrud et T. Grande, *Mechanical properties of mixed conducting* $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ *(0<x<1) materials*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, vol. 10, no. 8, pages 635–642.

[Lein 2006b] H. L. Lein, K. Wiik, M.-A. Einarsrud et T. Grande, *High-Temperature Creep Behavior of Mixed Conducting $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (0.5≤x≤1) Materials.* Journal of the American Ceramic Society, 2006, vol.89, no. 9, pages 2895–2898.

[Lemaitre 2009] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, A. Benallal et R. Desmorat, Mécanique des matériaux solides. Edition Dunod, 3ème édition, 2009, chap 2, pages 40-74.

[Leo 2009] A. Leo, S. Liu et J. C. Diniz da Costa, *Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery*, International Journal of Greenhouse Gas Control. 2009, vol. 3, pages 357-367.

[Leplay 2012] P. Leplay, J. Réthoré, S. Meille et M.-C. Baietto, *Identification of asymmetric constitutive laws at high temperature based on Digital Image Correlation.* Journal of the European Ceramic Society, 2012, vol.32, pages 3949–3958.

[Lipińska-Chwałek 2013] M. Lipińska-Chwałek, G. Pećanac et J. Malzbender, *Creep behaviour of membrane and substrate materials for oxygen separation units*. Journal of the European Ceramic Society, 2013, vol. 33, pages 1841-1848.

[Maier 1998] J. Maier, *On the correlation of mascroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry*. Solid State Ionics, 1998, vol. 112, pages 197-228..

[Maier 2000] J. Maier, *Interaction of oxygen with oxides: How to interpret measured effective rate constants?* Solid State Ionics, 2000, vol.135, pages 575-588.

[Majkic 2002] G. Majkic, L.T. Wheeler et K. Salama, *High-temperature deformation of $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-\delta}$-mixed ionic-electronic conductor*. Solid State Ionics, 2002, vol. 146, pages 393–404.

[Majkic 2003] G. Majkic, L.T. Wheeler et K. Salama, *Stress-induced diffusion and defect chemistry of $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-\delta}$ Part 1—creep in controlled-oxygen atmosphere.* Solid State Ionics, 2003, vol. 164, pages 137– 148.

[Manahan 1986] M. P. Manahan, A. E. Browing, A.S. Argon et O. K. Harling, *Miniaturized Disck Bend Test Technique Development and Application*, in: W. R. Corwin et G. E. Lucas, *The Use of Small-Scale Specimens for Testing Irradiated Material*, ASTM STP 888, Eds American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, pages 17-49.

[Marquardt 1963] D. Marquardt, *An Algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. SIAM Journal on Applied Mathematics, 1963, vol.11 pages 431-441.

[Marshall 1980] D. B. Marshall, *An improved biaxial flexure test for ceramics*. American Ceramics Society Bulletin, 1980, vol. 59, pages 551-553.

[Marucco 2004] J.F. Marucco, *Chimie des solides*, EDP Sciences, 2004, chap. 13, pages 481-528.

[Matthewson 1980] M. J. Matthewson et J. E. Field, *An improved strength measurement technique for brittle materials*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1980, vol.13, pages 355-359.

[Mauvy 2012] F. Mauvy et J. Fouletier, Determination of Thermodynamic and Transport Properties of Non-Stoichiometric Oxides, INTECH, ED. A. Innocenti et N. Kamarulzaman, 2012, pages 175-202.

[Mizusaki 1985] J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi et K. Fueki, *Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$.* Journal of Solid State Chemistry, 1985, vol. 58, no. 2, pages 257–266.

[Morrell 1998] R. Morrell, *Biaxial Flexure Strength Testing of Ceramic Materials*, Measurements Good Practice Guide No. 12, ISSN 1368-6550, 1998, updated 2007.

[Muskhelishvili 1954] N.I. Muskhelishvili, *Some Basic Problems of the Mathematical Theory of Elasticity*, Noordholl International Publishing, 4ème edition, 1954, Chap 15, pages 338-342.

[Nagendra 2003] N. Nagendra et S. Bandopadhyay, *Room and elevated temperature strength of perovskite membrane tubes.* Journal of the European Ceramic Society, 2003, vol. 23, no. 9, pages 1361–1368.

[Nagendra 2011] N. Nagendra, S. Biswas et S. Bandopadhyay, *Evaluation of mechanical properties of tubular LSFCO perovskite membranes at elevated temperatures in reactive environments*. Solid State Ionics, 2011, vol. 195, pages 16–24.

[Nakajo 2012] A. Nakajo, J. Kuebler, A. Faes, U. F. Vogt, H. J. Schindler, L.-K. Chiang, S. Modena, J. Van herle et T. Hocker, *Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells.* Ceramics International, 2012, vol. 38, pages 3907–3927.

[NF-P 18-408] NF-P 18-408, Norme Française, Essais de fendage, décembre 1981.

[Pan 2011] B. Pan, D. Wu, Z. Wang et Y. Xia, *High-temperature digital image correlation method for full-field deformation measurement at 1200 °C.* Measurement Science And Technology, 2011, vol.22:015701, pages 1-11.

[Paupelin 2013] M. Paupelin, *Elaboration et caractérisation mécanique de membranes céramiques pour les procédés d'oxycombustion.* Rapport de projet de fin d'études d'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, avril 2013.

[Pećanac 2014] G. Pećanac, L. Kiesel, R. Kriegel et J. Malzbender, *Comparison of thermo-mechanical characteristics of non-doped and 3 mol% B-site Zr-doped* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Ceramics International, 2014, vol. 40, no.1, pages 1843-1850.

[Porporati 2011] A. A. Porporati, T. Miyatake, K. Schilcher, W. Zhu et G. Pezzotti, *Ball-on-ring test in ceramic materials revisited by means of fluorescence piezospectroscopy*. Journal of the European Ceramic Society, 2011, vol.31, pages 2031–2036.

[Prigogine 1968] I. Prigogine, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Dunod, Paris, 1968.

[Quéré 1967] Y. Quéré, *Défauts ponctuels dans les métaux*, Masson et Cie (Ed.), Paris, 1967, chap. V, pages 77-92.

[Reichmann 2014] M. Reichmann, *Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014.

[Rekas 2000] M. Rekas, T. Bak, J. Nowotny, C. C. Sorrell, Y. Zhao, K. Foger, et E. R. Vance, *Chemical diffusion of* $(La,Sr)CoO_3$ *and* $(La,Sr)FeO_3$. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, vol. 11, pages 691-696.

[Réthoré 2009] J. Réthoré, T. Elguedj, P. Simon et M. Coret, *On the use of previous termnurbs functions for displacement derivatives measurement by digital image correlation.* Experimental Mechanics, 2009.

[Rutkowski 2011] B. Rutkowski, J. Malzbender, T. Beck, R.W. Steinbrech et L. Singheiser, *Creep behaviour of tubular* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *gas separation membranes.* Journal of the European Ceramic Society, 2011, vol. 31, pages 493–499.

[Rutkowski 2011b] B. Rutkowski, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, T. Beck et H.J.M. Bouwmeester, *Influence of thermal history on the cubic-to-hexagonal phase transformation and creep behaviour of* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *ceramics.* Journal of Membrane Science, 2011, vol. 381, pages 221– 225.

[Scacchi 2011] G. Scacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, O. Zahraa et R. Fournet, Cinétique et catalyse, Editions TEC & DOC, Lavoisier, 2e édition, 2011, chap. 8, pages 339-421.

[Shetty 1980] D. K. Shetty, A. R. Rosenfield, P. McGuire, G. K. Bansal et W. H. Duckworth, *Biaxial flexure tests for ceramics*. The Bulletin of the American Ceramic Society 1980, vol. 59, no. 12, pages 1193-1197.

[SRI Consulting 1998] SRI Consulting. *The Changing Structure of the Chemical Industry*. SRI International CEH, L. A. Carmichael, November 1998.

[Sunarso 2008] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra,W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin et J.C. Diniz da Costa, *Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation.* Journal of Membrane Science, 2008, vol.320, pages 13–41.

[Sutton 1999] M. A. Sutton et C. McFadden, *Development of a methodology for non-contacting strain measurements in fluid environments using computer vision*. Optics and Lasers in Engineering, 1999, vol. 32, issue 4, pages 367-377.

[Sutton 2006] M.A. Sutton, J.H. Yan, V. Tiwari, H.W. Schreier et J.J. Orteu, *The effect of out-of-plane motion on 2D and 3D digital image correlation measurements*. Optics and Lasers in Engineering, 2006, vol.46, pages 746– 757.

[Swaminathan 2007] N. Swaminathan et J. Qu, *Interactions Between Non-Stoichiometric Stresses and Defect Transport in a Tubular Electrolyte*. Fuel Cells, 2007,vol. 7, n° 6, pages 453 – 462.

[Ten Elshof 1997] J. E. Ten Elshof, M. H. R. Lankhorst et H. J. M. Bouwmeester, *Oxygen exchange coefficients of Strontium-Doped Lanthanum Ferrites by electrical conductivity relaxation.* Journal of The Electrochemical Society, 1997, vol.144, pages1060-1066.

[Timoshenko 1940] S. Timoshenko, *Theory of Plates and Shells*, New York : McGraw-Hill, 1940.

[Trunec 2006] M. Trunec, J. Cihlar, S. Diethelm et J. Herle, *Tubular* $La_{0.7}Ca_{0.3}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ *Perovskite Membranes, Part I: Preparation and Properties.* Journal of the American Ceramic Society, 2006, vol. 89, no. 3, pages 949–954.

[Vacher 2002] P. Vacher, *Strain measurement in tests on fibre fabric by image correlation method*. Advanced Composites Letters, 2002, vol.11, n°1, pages 15-20.

[Valentin 2009] O. Valentin, E. Blond, A. Julian et N. Richet, *Loading path effect on the chemical expansion in substoichiometric LSF based perovskite*. Computational Materials Science, 2009, vol. 46, no. 4, pages 912–920.

[Valentin 2010] O. Valentin, *Modélisation thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes : application à la production de* H_2/CO. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.

[Vivet 2011] A. Vivet, *Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse – Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène.* Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.

[Wagner 1933] C. Wagner, *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen.* Zeitschrift für Physikalische Chemie (B), 1933, vol. 21, pages 25.

[Wagner 1966] C. Wagner, *Interaction of Metals and Gases*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1966, vol. 49, no. 6, pages 343-343.

[Wagner 1975] C. Wagner, *Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals*. Progress in Solid State Chemistry, 1975, vol.10, pages 3-16.

[Westergaard 1926] H. M. Westergaard, *Stresses in concrete pavements computed by theoretical analysis*. Public Roads, 1926, vol. 7, no. 2, pages 25-35.

[Wolfenstine 1996] J. Wolfenstine, K.C. Goretta, R.E. Cook et J.L. Routbort, *Use of diffusional creep to investigate mass transport in (La, Sr)*MnO_3. Solid State Ionics, 1996, vol.92 pages 75-83.

[Xu 1999] S. J. Xu et W. J. Thomson, *Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes*. Chemical Engineering Science, 1999, vol. 54, pages 3839-3850.

[Yakabe 2003] H. Yakabe et I. Yasuda, *Model analysis of the expansion behavior of* $LaCrO_3$ *interconnector under solid oxide fuel celle operation.* Journal of The Electrochemical Society, 2003, vol.150, pages A35-A45.

[Yasuda 1995] I. Yasuda et M. Hishinuma, *Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum chromites*. Solid State Ionics, 1995, vol.80, pages 141-150.

[Yi 2009] J.X. Yi, H.L. Lein, T. Grande, S. Yakovlev et H.J.M. Bouwmeester, *High-temperature compressive creep behaviour of the perovskite-type oxide* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Solid State Ionics, 2009, vol. 180, pages 1564–1568.

[Zeng 1998] Y. Zeng et Y.S. Lin, *A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane.* Solid State Ionics,1998, vol. 110, pages 209–221.

[Zolochevsky 2012] A. Zolochevsky, L. Parkhomenko, A. Kühhorn, *Analysis of oxygen exchange-limited transport and chemical stresses in perovskite-type hollow fibers.* Materials Chemistry and Physics, 2012, vol. 135, issues 2–3, pages 594–603.

Annexe A : Pression partielle d'oxygène pour les principales atmosphères

Atmosphère	Ordre de grandeur des pressions partielles d'oxygène associée (atm)
Air	0,21
Azote	10^{-4}
Argon	10^{-6}
Argon hydrogéné	10^{-22}
Méthane	10^{-24}

Annexe B : Notation de Kröger-Vink

La notation de Kröger-Vink correspond à la nomenclature couramment utilisée pour décrire les défauts ponctuels atomiques et les défauts électroniques.

Les éléments de structure possibles pour un cristal composé des éléments A et B sont selon les notations suivantes :

- A_A , B_B : A ou B présents sur leurs sites normaux;
- V_A , V_B : A ou B absents de leurs sites normaux (lacunes);
- A_i , B_i : A ou B présents sur des sites normalement vides (interstitiels);

Les défauts possibles sont représentés par :

- A_B : A est sur un site normalement occupé par à l'atome B (défaut d'antisite);
- e : un électron libre;
- h : un trou électronique;

Les charges électriques *effectives* en unités de |e| par rapport à la charge normale du site considéré sont indiquées à partir des notations suivantes :

- M^x : neutre (x = 0) ;
- M•, M•• : charge positive, doublement positive, … (• = +1);
- M', M'' : charge négative, doublement négative, … (' = -1).

Pour ces défauts, les équations traduisant les équilibres chimiques peuvent être exprimées de la même façon que pour les espèces usuelles si les règles suivantes sont respectées :

- la neutralité électrique, vérifiée en sommant les exposants indiquant la charge électrique ;
- la conservation des sites. Le rapport des espèces sur les sites A et B est égal au rapport donné par la stœchiométrie, i.e. par les formules des composés (e.g. $A_\alpha B_\beta$).

Annexe C : Technique de corrélation d'image

La corrélation d'image est une technique permettant de mesurer des déplacements à partir d'une comparaison entre deux images de la même vue prises à deux instants différents de déformation [Sutton 1999]. Une des images est dite de « référence » alors que les autres sont dites déformées, comme illustre en figure C-1.

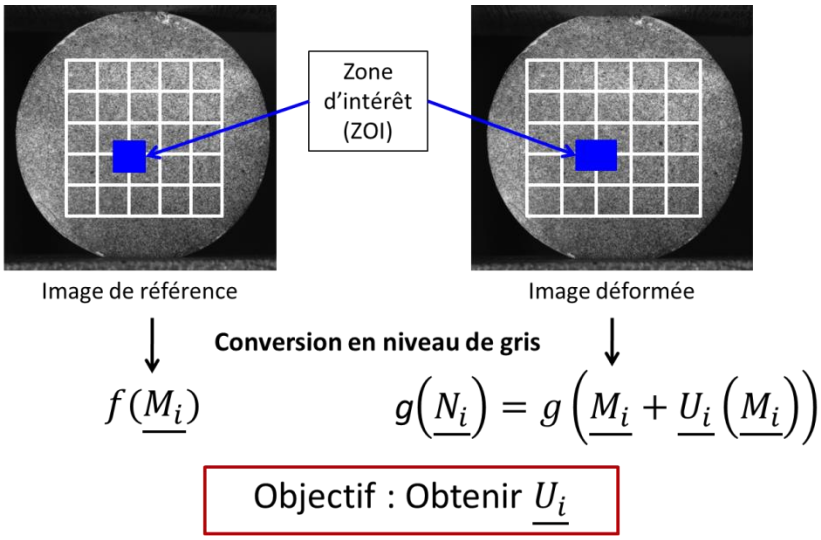


Figure C-1 : Principe de la corrélation d'image

L'image est séparée en sous-domaine formant une grille virtuelle d'extensomètre. Au niveau des intersections, une zone d'intérêt (ZOI) est définie, comme indiqué en figure C-1. Cette zone contient plusieurs pixels ayant chacun un niveau de gris indépendant. Le centre de la zone d'intérêt a une position $\underline{M}(X,Y)$ sur l'image de référence et $\underline{N}(x,y)$ sur l'image déformée. L'objectif est de retrouver la position de la zone d'intérêt sur l'image déformée en comparant les niveaux de gris de chaque zone d'intérêt. La zone d'intérêt est déplacée et également déformée pour obtenir la meilleure correspondance. La procédure de corrélation calcule un vecteur déplacement $\underline{U}(u,v)$ du centre de la zone d'intérêt, représentant son mouvement entre les deux images. Ce mouvement est modélisé par la transformation matérielle φ qui s'écrit :

$$\underline{N} = \varphi(\underline{M}) = \underline{M} + \underline{U}(\underline{M}) \qquad \textbf{(C-1)}$$

Avec $\underline{N}$ la position de la zone d'intérêt dans l'image déformée, $\underline{M}$ la position de la zone d'intérêt dans l'image de référence, et $\underline{U}$ le vecteur déplacement exprimé dans le repère de l'image de référence.

L'ensemble des zones d'intérêt forme un champ discret de déplacement de la matière. Les déformations sont obtenues par dérivation numérique de ce champ de déplacement. Pour obtenir une bonne précision dans la corrélation, il est nécessaire de disposer d'un motif, appelé mouchetis, présentant des variations spatiales de niveaux de gris dans chaque zone

d'intérêt. Dans la majorité des cas, ce motif situé sur la surface de l'échantillon est fabriqué par projection d'une peinture.

La comparaison entre les deux images se base sur l'hypothèse de la conservation du flux optique, donc de l'intensité des niveaux de gris pendant l'expérience [Sutton 1999].

$$f(\underline{M}) = g(\underline{N}) = g\left(\varphi(\underline{M})\right) \quad \textbf{(C-2)}$$

Avec $f(\underline{M})$ et $g(\underline{N})$ représentant les niveaux de gris à l'état de référence et à l'état déformé.

En réalité, l'égalité n'est pas vérifiée en raison du bruit du capteur ou de la variation de l'éclairage par exemple. Pour déterminer le vecteur de déplacement $\underline{U}$, une minimisation de la quantité $\mathcal{E}$ est donc effectuée [Brémand 2011].

$$\mathcal{E} = \sum_{X \in ZOI} f(\underline{M}) - g\left(\varphi(\underline{M})\right) \quad \textbf{(C-3)}$$

Cette quantité $\mathcal{E}$ est appelée le coefficient de corrélation. Par un développement limité d'ordre 1, le niveau de gris de l'image de référence correspond à :

$$g(\varphi(M)) = g\left(\underline{M} + \underline{U}(\underline{M})\right) = g(\underline{M}) + \underline{grad}(g).\underline{U}(\underline{M}) \quad \textbf{(C-4)}$$

Il n'y a pas unicité du coefficient de corrélation. Ainsi d'autres formulations de celui-ci existent dans la littérature. Elles sont regroupées en deux familles : l'une utilisant la relation des moindres carrés : $\left(f(\underline{M}) - g\left(\varphi(\underline{M})\right)\right)^2$ [François 2011] et l'autre le produit scalaire : $f(\underline{M}).g\left(\varphi(\underline{M})\right)$ [Vacher 2002]. Généralement, ce coefficient de corrélation est normé afin d'être indépendant des variations d'intensité lumineuse. La formulation du coefficient de corrélation en moindres carrés est mieux adaptée aux petites déformations alors que celle en produit scalaire est mieux adaptée pour les grandes déformations ou les milieux discontinus tels que les renforts tissés de composite.

Numériquement, la recherche du minimum du coefficient de corrélation est réalisée à l'aide d'une approximation des moindres carrés ou par un algorithme d'optimisation tel que la méthode de Newton-Raphson ou de Levenberg-Marquardt [Brémand 2011]. La variable d'optimisation est le vecteur déplacement $\underline{U}$.

Une image numérique est un ensemble de valeurs discrètes correspondant au niveau de gris pour chaque pixel. Le niveau de gris est un entier compris entre 0 et 255 avec une caméra codée en 8 bits. Pour obtenir un déplacement sub-pixel, une interpolation permet d'obtenir les valeurs des niveaux de gris entre deux pixels. Plusieurs interpolations existent qui permettent un niveau de précision différent. Par ordre croissant dans la précision, les méthodes d'interpolation sont : l'interpolation bilinéaire, l'interpolation bicubique et l'interpolation par

B-splines [Réthoré 2009]. En raison du temps de calcul, l'interpolation bilinéaire est souvent préférée.

En conclusion, la corrélation d'image permet d'obtenir une évaluation locale du champ de déplacement sur l'ensemble de l'échantillon, puis par dérivation numérique de celui-ci, le champ de déformation. Cette technique est implantée dans différents codes commerciaux ou propres à certains laboratoires.

Camille GAZEAU

Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion

Résumé :

Les conducteurs mixtes (MIECs) sont des matériaux prometteurs pour la réalisation de membranes séparatrices de l'oxygène de l'air à haute température. Cette séparation s'effectue par semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane. Ce phénomène induit un gradient de potentiel chimique à l'origine de la rupture de certaines membranes. La prévision des gradients en service et la connaissance des propriétés mécaniques sont essentielles pour la prévision de la fiabilité des futurs sites de production.

La semi-perméation suit la théorie de Wagner en volume, mais aucun consensus n'excite pour les échanges en surface. En outre, les modèles d'échanges en surface décrivent l'état stationnaire, et ne peuvent être étendus au régime transitoire. Dans cette thèse, un nouveau modèle d'échange de surface est proposé. Il prend en compte l'association / dissociation de l'oxygène et le coût énergétique élevé de réduction / oxydation de l'oxygène par l'introduction de la conservation d'une espèce chimique transitoire seulement présente à la surface. Ce modèle permet de reproduire les états stationnaires et transitoires.

En parallèle, un dispositif expérimental de caractérisation des propriétés mécaniques des MIECs a été développé à 900°C. L'essai mis en place est un essai « pseudo brésilien » instrumenté par une mesure optique. Le post-traitement s'effectue par une méthode « Integrated Digital Image Correlation ». Les propriétés élastiques de sept nuances de conducteurs mixtes ont pu ainsi être caractérisées.

Mots clés : Conducteur mixte, Semi-perméation à l'oxygène, Couplages multiphysiques, Modélisation d'échanges en surface, Propriétés mécaniques à chaud, Essai Brésilien, I-DIC

Development of Numerical Tools to Select and Optimize the Mixed Conductors for Oxycombustion

Abstract:

Mixed Conductors (MIECs) are promising membrane materials for oxygen separating from air at high temperature. The oxygen semi-permeation is the most important property of the membrane. This property induces a chemical potential gradient, which is the origin of some membrane ruptures. Forecasting gradients in service and the knowledge of MIECs mechanical properties are necessary for predict the reliability of future power plants.

While the diffusion is well described by the Wagner theory, no consensus has yet emerged regarding the surface exchange models proposed in the literature. Furthermore, these models describe the stationary state, and cannot be extended to the transient stage. In this thesis, a new surface exchange model is proposed. This model takes into account the association/dissociation of oxygen and the high energetic cost of oxygen reduction/oxidation thanks to the balance of a transient species only present at the surface. This model can reproduce stationary state and transient stage.

In parallel, a test device for characterizing the mechanical properties of the MIECs has been developed at 900 ° C. The test is "pseudo-Brazilian test" instrumented by an optical measurement. Post-processing is carried out by a "Integrated Digital Image Correlation" method. The elastic properties of seven mixed conductors have been characterized.

Keywords: Mixed conductors, Oxygen semi-perméation, Multi-physics coupling, Exchange Surface Modelling, Mechanical properties at high temperature, Brazilian test, I-DIC

Laboratoire PRISME
8 rue Léonard de Vinci
45072 Orléans Cedex 2