# THÈSE

Présentée à l'Université de Lille 1

Sciences et Technologies

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

*Spécialité* : **Molécules et Matière Condensée**

Soutenue publiquement

par

**Daniel COILLOT**

le 29 Novembre 2010

# DÉVELOPPEMENT DU CONCEPT D'AUTOCICATRISATION POUR LE SCELLEMENT À HAUTE TEMPÉRATURE DE CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

devant le **Jury** composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Pr. A. Durán | Institut Céramiques & Verres, Madrid | Présidente |
| Pr. L. Montagne | UCCS, Université Lille 1 | Directeur de thèse |
| Dr. G. Matzen | CEMHTI, Orléans | Rapporteur |
| Dr. F. Teyssandier | LCTS, Université Bordeaux 1 | Rapporteur |
| Dr. H. Nonnet | DTCD/SECM/LDMC, CEA Marcoule | Examinateur |
| Dr. F. Méar | UCCS, Université Lille 1 | Examinateur |
| Dr. R. Podor | ICSM, CEA Marcoule | Invité |

# REMERCIEMENTS

Une thèse constitue, pour moi, l'aboutissement personnel d'un travail collectif. Il fait intervenir un grand nombre de personnes tout au long de ces années depuis la première prise de contact jusqu'à la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance. Il est difficile de se remémorer toutes les contributions à un tel travail. Aussi, je m'excuse si mes remerciements à chacune de ces personnes ne sont pas assez détaillés, ou si j'ai omis le nom de certaines autres.

Tout d'abord, je souhaite adresser un grand merci à M. Lionel Montagne de m'avoir donné la possibilité d'effectuer une thèse à l'UCCS. Il m'a proposé un travail innovant et passionnant qui m'a permis une production scientifique importante et de qualité. Je le remercie également d'avoir fait en sorte que mon apprentissage du monde de la recherche se déroule dans d'excellentes conditions.

Je souhaite particulièrement remercier M. François Méar pour son encadrement, son soutient et ses nombreux conseils durant la thèse. Il a constamment participé au projet de par la rédaction des publications scientifiques, la correction du manuscrit et les quotidiennes discussions qui ont permis de faire avancer le projet. Notre travail commun a été un succès et je souhaite retrouver par la suite des relations professionnelles similaires.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury d'avoir accepté d'y participer, autrement dit de lire, écouter et juger mon travail. J'ai été très heureux de pouvoir bénéficier de leurs remarques, réflexions et conseils. Je remercie notamment :

- Mme. Alicia Durán (Institut Céramiques & Verres, Madrid), présidente du jury, qui m'a accueilli durant un mois au sein de son laboratoire dans le cadre d'un projet PHC Picasso,
- M. Guy Matzen (CEMTHI, Orléans) et M. Francis Teyssandier (LCTS, Université Bordeaux 1) d'avoir été rapporteurs du manuscrit,
- Mme. Hélène Nonnet (DTCD/SECM/LDMC, CEA Marcoule) de m'avoir associé aux différents résultats obtenus et pour sa collaboration durant les trois années de thèse,
- et M. Renaud Podor (ICSM, CEA Marcoule) pour son aide, sa disponibilité et sa grande collaboration qui m'ont permis d'obtenir des résultats inestimables.

J'adresse de sincères remerciements à M. Gregory Tricot et M. Laurent Delevoye pour leur grande disponibilité, leur aide, leurs conseils toujours judicieux, leur gentillesse, et leur humour à la pointe de la recherche.

Je souhaite remercie l'ensemble du personnel de l'UCCS, du centre commun de mesures RMN de Lille1 et de l'IUT A que j'ai souvent sollicité et grâce à qui j'ai obtenu des nombreux résultats. Je pense à Edouard, Nora, Laurence, Maxence, Frédéric, Julien, Bertrand, Aurélie, Olivier, Caroline, Rose-Noëlle, Pascal, Houria, Marie, Annick, Nicole, Gérard, Françoise, …, et enfin particulièrement Véronique. A ces nombreuses personnes, je souhaite ajouter Francisco qui m'a beaucoup aidé lors de mon séjour madrilène.

En dehors du côté professionnel, je remercie les collègues doctorants et post-doctorants tels qu'Alex, Laurent, Rudy, JF, Nicolas, Chanapa, Jérome, Nina, Elodie, Sofia, Arvind, Sandra, Aline, Thomas, … pour la convivialité et leur bonne humeur. C'était un plaisir de partager ces années avec eux.

D'un point de vue personnel, je remercie Tchote grâce à qui je me suis lancé dans la thèse. Elle est pour moi à l'origine de tout ce travail en m'encourageant et me soutenant dans cette voie. Je ne la remercierai jamais assez pour ça…

Je remercie mes parents Brigitte et Denis qui ont été présents à chaque instant pour me soutenir à leur manière. Je ne trouve pas de mots assez forts pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Pour finir, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont été proches de moi durant cette période de ma vie. Ils m'ont supporté et ont permis de me divertir pour ne pas me focaliser sur le travail (sans forcément s'en rendre compte). Je pense notamment à JB, ma famille, et mes amis : Mars et Elodie, Luffy, Ben et Anne, Chad, Tiff et Guillaume, Ichigo, Tony, Frodon Sacquet, Tichou, Bill, Véro et les potes de la danse (Sab, Clotilde, Mag, Tiphaine, Florine, …), Jack Sparrow, Greg, Zhen Mian Mian et les pokerman (JoJo, Michou, GéGé, Mathieu, Laulent, David, Alphonse, GuiGui, …), Anakin Skywalker et les autres.

# SOMMAIRE


## INTRODUCTION GÉNÉRALE ..... 1

## CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 5

### 1. LE FUTUR SYSTÈME ÉNERGÉTIQUE BASÉ SUR LES TECHNOLOGIES SOECs ET SOFCs ..... 5

**1.1. LE DIHYDROGÈNE : ALTERNATIVE OU VECTEUR ÉNERGÉTIQUE ? ..... 5**
**1.2. PRODUCTION DE DIHYDROGÈNE PAR ÉLECTROLYSE ..... 8**
1.2.1. CONTEXTE ..... 8
1.2.2. PRINCIPE DE L'ÉLECTROLYSE ..... 9
1.2.3. TECHNOLOGIE DES ÉLECTROLYSEURS HAUTE TEMPÉRATURE (SOEC) ..... 10
**1.3. PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ À PARTIR DE DIHYDROGÈNE ..... 13**
1.3.1. PRINCIPE DES PILES À COMBUSTIBLE ..... 13
1.3.2. LA PILE À OXYDE SOLIDE (SOFC) ..... 16
1.3.3. LES DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES SOFCs ..... 17
**1.4. COMPARAISON ENTRE SOECs ET SOFCs DE TYPE PLANAIRE ..... 21**

### 2. LES JOINTS DE SCELLEMENT DANS LES SYSTÈMES pSOCs ..... 24

**2.1. LES DIFFÉRENTS TYPES DE JOINTS ACTUELLEMENT PROPOSÉS ..... 26**
2.1.1. LES JOINTS DE TYPE VITREUX ..... 26
*2.1.1.1. Application des matériaux vitreux en tant que scellement ..... 26*
*2.1.1.2. Les matériaux de scellements vitreux pour les applications pSOCs ..... 28*
2.1.1.2.1. Les verres ..... 31
2.1.1.2.1.1. La viscosité des verres ..... 32
2.1.1.2.1.2. Exemple de formulation de verre ..... 33
2.1.1.2.2. Les vitrocéramiques ..... 35
2.1.1.2.3. Les composites ..... 38
2.1.2. LES JOINTS RIGIDES MÉTALLIQUES BRASÉS ..... 41
2.1.3. LES JOINTS COMPRESSÉS ..... 42
2.1.4. COMPARAISON ET CONCLUSIONS SUR LES JOINTS DE SCELLEMENT ACTUELLEMENT DÉVELOPPÉS DANS LES SYSTÈMES pSOCs ..... 44
**2.2. LES JOINTS D'ÉTANCHÉITÉ ..... 45**

### 3. L'AUTOCICATRISATION ..... 48

**3.1. L'AUTICICATRISATION INTRINSÈQUE ..... 49**
3.1.1. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE DANS LES POLYMÈRES ..... 50
3.1.2. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE POUR LES MATÉRIAUX VITREUX ..... 52
**3.2. L'AUTICICATRISATION EXTRINSÈQUE ..... 54**
3.2.1. L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE DANS LES POLYMÈRES ..... 54
3.2.2. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE POUR LES BÉTONS ET CIMENTS ..... 57
3.2.3. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE POUR LES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES ..... 58

# CHAPITRE 2 : LES VERRES DE SCELLEMENTS DE TYPE PÂTEUX : AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE ..... 61


## 1. CAHIER DES CHARGES DES VERRES DE SCELLEMENT PÂTEUX ..... 62

## 2. SÉLECTION DE COMPOSITION VERRIÈRE À PARTIR DU CAHIER DES CHARGES ..... 63

**2.1. CALCUL DES PROPRIÉTÉS DU VERRE PAR ANALYSE STATISTIQUE ..... 63**

**2.2. DÉMARCHE DE FORMULATION DES VERRES ET SÉLECTION DES COMPOSITIONS ..... 65**

**2.3. SYNTHÈSE DES VERRES ..... 67**

## 3. ADÉQUATION DES VERRES SÉLECTIONNÉS AVEC LE CAHIER DES CHARGES.....68

**3.1. LES VERRES VSC1 À VSC5 ..... 69**

3.1.1. ANALYSES THERMIQUES ..... 69

3.1.2. ÉTUDE PAR DRX DE LA STABILITÉ DES VERRES À LA DÉVITRIFICATION ..... 70

3.1.3. BILAN ET CHOIX D'UNE COMPOSITION ..... 72

**3.2. LES VERRES DÉRIVÉS DE LA COMPOSITION VSC3 ..... 74**

3.2.1. ANALYSES THERMIQUES ..... 74

3.2.2. ÉTUDE PAR DRX DE LA STABILITÉ DES VERRES À LA DÉVITRIFICATION ..... 77

**3.3. CONCLUSIONS - CHOIX DES VERRES ET PRÉDICTION DES PROPRIÉTÉS ..... 80**

## 4. COMPORTEMENT DES VERRES EN CONDITIONS D'UTILISATION DES pSOCs ..... 81

**4.1. ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DES VERRES ..... 81**

4.1.1. ÉTUDE THERMIQUE D'UN VERRE DE RÉFÉRENCE, MESURE INDIRECTE DE LA VISCOSITÉ D'UN VERRE DE SCELLEMENT ..... 83

*4.1.1.1. Relation entre la morphologie de poudre de verre compactée et la viscosité ..... 83*

*4.1.1.2. Etude du verre de référence G1 ..... 84*

*4.1.1.3. Etude des compositions développées ..... 89*

4.1.2. INFLUENCE DU SUBSTRAT CROFER22APU ..... 90

4.1.3. MISE EN FORME DU JOINT A 900°C ..... 92

**4.2. RÉACTIVITÉ DES VERRES EN CONDITIONS D'UTILISATION DES pSOCs ..... 96**

4.2.1. TESTS SUR CROFER SOUS $H_2$ ET SOUS AIR ..... 97

4.2.2. TESTS SUR MACOR SOUS AIR ET $H_2$ ..... 101

4.2.3. TESTS SUR YSZ SOUS AIR ET $H_2$ ..... 104

4.2.4. DISCUSION SUR LES TESTS DANS LES CONDITIONS D'UTILISATION DES pSOCs ..... 104

## 5. AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE DES JOINTS PÂTEUX ..... 106

## CONCLUSIONS ..... 112

# CHAPITRE 3 : LES VERRES/VITROCERAMIQUES DE SCELLEMENT RIGIDE : AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE ..... 115


## 1. PRINCIPE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE DES VERRES ET VITROCÉRAMIQUES ..... 115

## 2. ÉTUDE DES PARTICULES ACTIVES À L'ORIGINE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE ..... 116

**2.1. CHOIX DES PARTICULES ACTIVES ..... 117**

**2.2. VALIDATION DU CHOIX DES PRÉCURSEURS D'OXYDES ..... 119**

2.1.1. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES OXYDES FORMÉS A 700°C ..... 119

2.2.2. ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DES PRÉCURSEURS ..... 127

## 3. SYNTHESE DES ÉCHANTILLONS ..... 130

## 4. VALIDATION DU PROCÉDÉ D'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE DANS LES VERRES/VITROCÉRAMIQUES ..... 136

**4.1. ÉTUDE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE SOUS ATMOSPHÈRE HUMIDE ..... 137**

**4.2. ÉTUDE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE SOUS ATMOSPHÈRE OXYDANTE (AIR) ..... 138**

4.2.1. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU BORE ..... 138

*4.2.1.1. La matrice Vsh1 ..... 138*

*4.2.1.2. La matrice Vsh2 ..... 140*

4.2.2. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU CARBURE DE BORE ..... 141

*4.2.2.1. La matrice Vsh1 ..... 141*

*4.2.2.2. La matrice Vsh2 ..... 143*

4.2.3. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU VANADIUM ..... 144

*4.2.3.1. La matrice Vsh1 ..... 144*

*4.2.3.2. La matrice Vsh2 ..... 146*

4.2.4. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU CARBURE DE VANADIUM ..... 148

4.2.5. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU BORURE DE VANADIUM ..... 150

*4.2.5.1. La matrice Vsh1 ..... 150*

*4.2.5.2. La matrice Vsh2 ..... 152*

4.2.6. COMPARAISON DE L'EFFET DE LA NATURE DES PARTICULES ACTIVES SUR LE MÉCANISME DE CICATRISATION ..... 154

## 5. ÉVOLUTION TEMPORELLE DE LA FISSURE CICATRISÉE ..... 158

**5.1. LES PARTICULES B ET $B_4C$ GÉNÉRATRICES DE $B_2O_3$ ..... 160**

5.2.1. LA MATRICE VSH1 ..... 160

5.1.2. LA MATRICE VSH2 ..... 162

**5.2. LES PARTICULES V ET VC GÉNÉRATRICES DE $V_2O_5$ ..... 164**

5.2.1. LA MATRICE VSH1 ..... 164

5.2.2. LA MATRICE VSH2 ..... 166

**5.3. LA PARTICULE VB GÉNÉRATRICE DE $B_2O_3$ ET $V_2O_5$ ..... 168**
5.3.1. LA MATRICE VSH1 ..... 168
5.3.2. LA MATRICE VSH2 ..... 170
**5.4. COMPARAISON ET CONCLUSIONS SUR LA RÉACTIVITÉ EN FONCTION DE LA NATURE DES PARTICULES ..... 172**

**6. MESURE DES PROPRIÉTÉS DU COMPOSITE – COMPARAISON AVEC LES VALEURS DU VERRE INITIAL ..... 174**
**6.1. INFLUENCE DE L'AJOUT DE PARTICULE ACTIVE SUR LES CETs ..... 175**
**6.2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE PARTICULE ACTIVE SUR LA RÉSISTIVITÉ ..... 177**

**7. UTILISATION DU COMPOSITE AUTOCICATRISANT EN CONDITION pSOC 182**

**CONCLUSIONS ..... 184**

**CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES ..... 187**

**ANNEXE A - Analyse thermique différentielle (ATD) ..... 191**

**ANNEXE B - Analyse thermogravimétrique (ATG) ..... 193**

**ANNEXE C - Analyse thermomécanique (ATM) ..... 196**

**ANNEXE D - Microscopie chauffante (HSM) ..... 199**

**ANNEXE E - Mesures de viscosité ..... 202**

**ANNEXE F - Spectroscopie d'impédance complexe ..... 205**

**ANNEXE G - Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ..... 207**

**ANNEXE H - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ..... 211**

**ANNEXE I - Microscopie électronique à balayage (MEB) et microsonde de Castaing ..... 217**

**ANNEXE J – Frittage flash (SPS) ..... 222**

**Bibliographie ..... 225**

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC : solid oxide fuel cell) et les électrolyseurs haute température (SOEC : solid oxide electrolyser cell), actuellement en cours de développement, sont considérés comme une alternative au système actuel basé sur les énergies fossiles. Ils sont potentiellement au cœur d'une nouvelle filière utilisant le dihydrogène comme vecteur énergétique. Les enjeux économiques sont importants, ce qui motive de nombreuses équipes de recherches privées et/ou publiques à travers le monde à élaborer des matériaux performants pour ces systèmes et à développer des prototypes.

Le dihydrogène est généré par la SOEC et alimente la SOFC pour produire de l'électricité et de la chaleur. Ces deux systèmes sont donc opposés par leur principe de fonctionnement mais sont composés des mêmes matériaux formant des cellules électrochimiques. L'empilement de cellules permet d'en augmenter les performances mais nécessite la présence de joints d'étanchéité résistants aux conditions d'utilisations contraignantes, telles que la température entre 700 et 900°C, ou encore les atmosphères oxydantes et réductrices. Différentes familles de matériaux ont été développées, mais les joints les plus efficaces à ce jour sont basés sur des verres ou vitrocéramiques.

Néanmoins, de nombreuses études mettent en évidence que les joints restent un point clé pour le développement des systèmes SOFC et SOEC. Nous nous intéresserons dans cette étude aux dégradations des joints de scellement liées aux cyclages thermiques entre la température ambiante et la température d'utilisation. Ces derniers soumettent le joint à des contraintes mécaniques, ce qui a pour conséquence de les fissurer et donc de causer des fuites de gaz rédhibitoires notamment pour le rendement de ces systèmes. La question de la durabilité des matériaux vitreux utilisés en tant que joint de scellement apparaît donc comme une donnée essentielle pour assurer le bon fonctionnement des SOEC et SOFC sur le long terme. Nous proposons dans ce mémoire d'évaluer si l'autocicatrisation pourrait constituer une solution permettant d'augmenter la longévité de ces systèmes.

La recherche de matériaux innovants présentant des propriétés d'autoréparation a fait l'objet d'un grand nombre de publications ces dix dernières années. Ces matériaux ont l'avantage de déclencher des mécanismes physico-chimiques permettant de restaurer leurs propriétés initiales lorsqu'ils se dégradent sous l'effet de la température, du temps ou des contraintes mécaniques… La stratégie pour obtenir cet effet autocicatrisant est spécifique à la nature du matériau et à

l'application souhaitée. Dans notre cas, elle doit être adaptée aux matériaux vitreux utilisés mais aussi aux conditions particulières de fonctionnement de ces systèmes électrochimiques.

Notre objectif est de rendre les joints de scellement vitreux pour SOEC et SOFC capables de s'autocicatriser en présence de fissures, c'est-à-dire sans interventions extérieures. Deux possibilités peuvent satisfaire à lever ce verrou technologique :

- L'élaboration d'un joint de verre dit "pâteux", c'est-à-dire ramolli à la température de fonctionnement. Ainsi, s'il subit des fissurations lors du refroidissement des systèmes, il s'autocicatrisera lors du chauffage par le ramollissement du verre.
- Il est possible aussi de rendre autocicatrisant un joint vitreux rigide sans intervention extérieure et sans action spécifique telle que l'augmentation de température. Cette méthode, développée pour des applications très diverses dans le domaine des polymères ou des céramiques, consiste à ajouter des agents cicatrisants à la matrice vitreuse.

L'objectif de ce travail de thèse est donc d'élaborer deux types de joints vitreux autocicatrisants : le premier correspondant à un joint pâteux possédant des propriétés autocicatrisantes basées sur un mécanisme que l'on nommera **intrinsèque**, le second correspond à un joint dit composite basé sur un mécanisme d'autocicatrisation que l'on nommera **extrinsèque**.

Chacun des mécanismes sera mis en évidence par diverses techniques expérimentales telles que des analyses thermiques (ATD/TG, ATM, HSM), des analyses structurales (RMN des solides, DRX), des microanalyses et des observations in situ par microscopie électronique à balayage environnementale.

Ce manuscrit de thèse se déclinera en trois chapitres.

Le premier chapitre est un état de l'art permettant de situer notre étude et d'en apprécier la pertinence. Tout d'abord, nous exposerons le contexte de cette étude en nous penchant sur la description des systèmes SOEC et SOFC. Ensuite, nous expliquerons l'importance des joints de scellement dans ces systèmes, leur cahier des charges, les différentes solutions proposées ainsi que les problèmes qu'ils rencontrent. Enfin, nous présenterons le principe d'autocicatrisation d'un point de vue général, c'est-à-dire quels sont les types de matériaux, les mécanismes et les applications visées.

Le deuxième chapitre décrit l'élaboration de différentes compositions de joints de verre pâteux. Plus exactement, il reprend la démarche employée depuis la formulation jusqu'aux analyses permettant de valider les verres en tant que joint de scellement pour les SOEC et SOFC. Nous présenterons nos résultats sur les caractérisations de l'autocicatrisation intrinsèque de ces verres.

Le troisième chapitre se base essentiellement sur la mise en évidence de l'autocicatrisation extrinsèque appliquée aux matériaux vitreux. En nous basant sur des compositions de verre issues de la bibliographie, notre objectif était d'établir la faisabilité de cette autocicatrisation sur des compositions de joints éprouvées. Tout en conservant au maximum les propriétés nécessaires à l'application (résistivité importante, coefficient d'expansion thermique élevé), nous avons adapté la formulation des verres afin d'augmenter leur $T_g$ au dessus de 700°C. Ceci dans le but de mettre en œuvre et d'observer l'effet autocicatrisant. Les analyses présentées nous permettront de valider le procédé dans l'optique d'une utilisation des composites dans les SOEC et SOFC. L'ensemble des caractérisations menées nous a permis de prouver le mécanisme de fonctionnement de l'autocicatrisation et de cerner les limites de son utilisation.

# CHAPITRE 1 :

# ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre présente une synthèse des avancées scientifiques et technologiques sur les joints de scellement pour les électrolyseurs haute température (SOEC : solid oxide electrolyser cell) et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC : solid oxide fuel cell).

Dans une première partie, nous allons présenter le contexte de ce travail en détaillant à la fois le principe de fonctionnement et les caractéristiques des SOECs et SOFCs. Nous exposerons également les principales différences de ces systèmes et si celles-ci ont des conséquences sur les joints d'étanchéité.

Nous décrirons, dans une seconde partie, l'ensemble des propriétés que doivent posséder les joints de scellement. Nous présenterons les solutions actuellement développées, leurs atouts et leurs inconvénients, en détaillant particulièrement les joints de type vitreux qui constituent l'objet de cette thèse.

A l'issue des deux premières parties, nous verrons que les verres ou vitrocéramiques sont une solution préconisée pour les joints de scellement des SOFCs et SOECs. Toutefois, il demeure des problèmes de fiabilité liés aux cyclages thermiques, qui se manifestent entre autres par des fissurations. Pour améliorer la fiabilité des matériaux de scellement vitreux, et au final augmenter les performances (durée de vie) des SOFCs et des SOECs, une des solutions envisagées est un concept d'autoréparation des joints par cicatrisation des fissures. Dans la seconde partie de cette étude bibliographique, nous détaillerons les différents mécanismes d'autoréparation existant et leurs principes. Nous distinguerons les mécanismes nécessitant une intervention extérieure qualifiés d'autoréparation intrinsèque, de ceux ne nécessitant pas d'intervention extérieure qualifiés d'autoréparation extrinsèque.

## 1. LE FUTUR SYSTÈME ÉNERGÉTIQUE BASÉ SUR LES TECHNOLOGIES SOECs ET SOFCs

### 1.1. LE DIHYDROGÈNE : ALTERNATIVE OU VECTEUR ÉNÉRGETIQUE ?

Depuis l'entrée dans l'ère industrielle, le besoin en énergie pour alimenter le développement est de plus en plus important. C'est pourquoi les ressources de notre planète ont été exploitées

jusqu'à présent sans limite : houille, pétrole, gaz naturel et autre énergie provenant de la fission de combustibles nucléaires. Aujourd'hui, nous sommes confrontés aux conséquences énergétiques et environnementales de ces actes:

- ressource en énergie fossile estimée à un demi-siècle,
- accumulation de déchets nucléaires,
- pollution atmosphérique,
- effet de serre contribuant au réchauffement de la planète.

Depuis ces dernières années, l'homme a pris conscience des problèmes environnementaux et énergétiques auxquels il est confronté. Malgré cela, l'augmentation de la demande en énergie se poursuit de manière permanente, accentuée par l'émergence des pays en voie de développement et la population mondiale croissante. Ainsi, la demande mondiale en énergie primaire (pétrole, charbon, gaz, nucléaire…), croît à un rythme voisin de 1,7 %/an (World Energy Outlook, 2007), conduisant au doublement de cette demande d'ici 2050. Plusieurs solutions sont possibles pour résoudre une telle contradiction entre le besoin croissant d'énergie, l'épuisement des combustibles fossiles, l'effet de serre et la pollution. Par exemple, il est toujours plausible et acceptable de diminuer les consommations ou encore d'utiliser des carburants mieux appropriés.

Le monde scientifique s'est penché sur cette problématique depuis fort longtemps et a proposé des solutions telles que les énergies renouvelables et le développement de la technologie nucléaire vers la fusion. Certaines sources énergétiques alternatives envisagées comme par exemple les sources d'énergie géothermiques, éoliennes, hydrauliques ou encore solaires, sont souvent utilisées à petite échelle. Toutefois, elles présentent les inconvénients de nécessiter d'un environnement spécifique pour pouvoir fonctionner. De plus, elles produisent de l'électricité qui ne se stocke pas facilement. Une solution serait d'utiliser le dihydrogène puisqu'on sait transformer de l'électricité en ce gaz par électrolyse. $H_2$ est un gaz non toxique et très énergétique, capable de produire de la chaleur par combustion avec comme résidu de l'eau mais aussi des oxydes d'azote ($NO_x$) issus de l'azote contenu dans l'air. Cependant, il permet également de produire de l'électricité à partir des piles à combustible (PAC) avec comme seul résidu de l'eau. Les PACs ont l'avantage de s'adapter à tous les environnements (du milieu citadin jusqu'au désert) puisqu'elles ne nécessitent pas de beaucoup de ressources et produisent peu de déchets. De ce fait, le dihydrogène est pressenti comme un vecteur énergétique vers 2050/2060 [Can]. Sa consommation annuelle mondiale était de l'ordre 56,7 Mt en 2005 en tant que gaz industriel. Elle pourrait presque quadrupler d'ici 2030 avec le développement de la filière énergétique associée. Selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), les combustibles fossiles devraient rester la principale source d'énergie mondiale jusque 2030, répondant à plus de 90% de l'augmentation de la demande. Le creux d'une vingtaine

d'années entre les deux filières énergétiques incite donc à un développement plus rapide de la technologie dihydrogène.

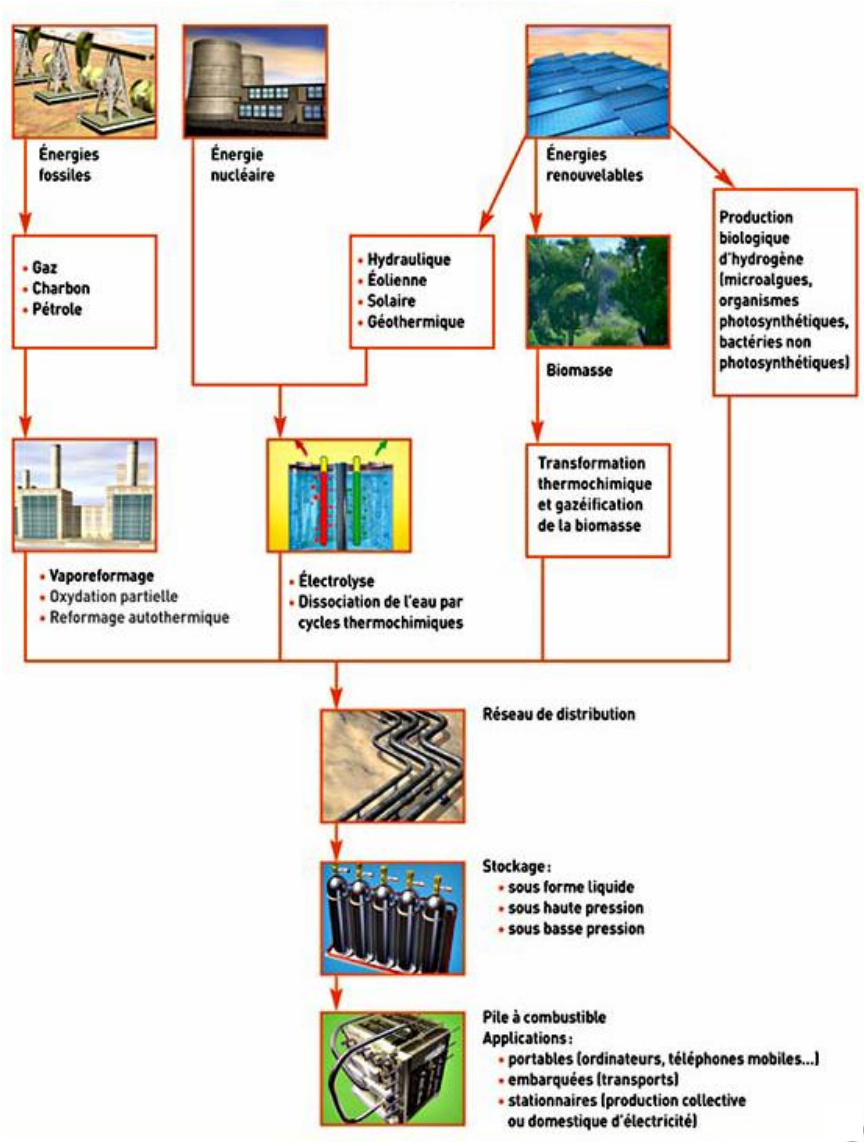



*Fig. 1.1 – Schéma représentant la filière dihydrogène de sa production à sa consommation [CEA].*

Dans ce cadre, nous nous intéresserons au dihydrogène qui présente la particularité d'être un vecteur d'énergie nomade pouvant donc viser, en plus d'applications stationnaires, des applications portables et aussi dans le transport. En comparaison, $H_2$ possède 20 à 30 fois la capacité de stockage de l'énergie d'une batterie au plomb et contrairement au pétrole ne produit pas de $CO_2$ lors de sa consommation. Cette filière énergétique pourrait donc concrétiser le "rêve" de disposer d'une énergie durable et propre. Les enjeux économiques sont par conséquent considérables. Pour autant, le dihydrogène présente les inconvénients d'être volatil, ce qui le rend difficile à stocker, et d'être un gaz inflammable dans l'air. Un autre point contraignant se situe au niveau de la production.

En effet, bien que l'élément hydrogène soit très abondant à l'état naturel, le dihydrogène n'est pourtant pas disponible. Il ne s'y trouve qu'à l'état combiné, surtout dans l'eau et les hydrocarbures. Il faut donc le produire ; en cela, il est un vecteur énergétique au même titre que l'électricité. La figure 1.1 montre l'ensemble des étapes de la filière de dihydrogène, c'est-à-dire de l'origine de l'énergie initiale nécessaire pour la production, la distribution puis le stockage et pour finir la consommation par l'intermédiaire des PAC disposées dans tous types d'applications.

Nous décrirons ci-après le principe et la technologie de l'électrolyse puis des PAC. Nous ferons ensuite une synthèse en comparant les points clés de ces deux technologies complémentaires à haute température.

## 1.2. PRODUCTION DE DIHYDROGENE PAR ÉLECTROLYSE

### 1.2.1. CONTEXTE

Pour que la filière dihydrogène soit viable, il faut produire $H_2$ de manière économique et écologique. Plusieurs modes de production sont possibles, ils peuvent être séparés en trois groupes de technologies (Fig. 1.1) :

- les technologies thermochimiques (vaporeformage du gaz naturel, reformage autotherme, gazéification du charbon, …);
- les technologies photolytiques (procédé photobiologique, photoélectrolyse, …);
- les technologies électrolytiques (électrolyse de l'eau).

Le choix de la filière de production sera fonction de la disponibilité des ressources, de la quantité de dihydrogène à produire et de la pureté souhaitée. La production de dihydrogène à partir de produits hydrocarbonés fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme de part la pollution et les ressources limitées des combustibles. Actuellement, 48% du dihydrogène mondial est produit à partir du gaz naturel, 30% à partir du pétrole, 18% à partir du charbon, les 4% restant provenant essentiellement de l'électrolyse de l'eau [His04].

Déjà industrialisée à basse température (Giovanola, Vandenborre Technologies, Proton Energy Systems, …), l'électrolyse paraît l'une des techniques susceptible d'être optimisée, en particulier à haute température et associée à un réacteur nucléaire [Jun04], [Les07a]. Des analyses de cycle de vie ont en effet été réalisées sur la filière hydrogène utilisée dans le domaine des transports (étude rendue en septembre 2002 par L-B-Systemtechnik GmbH [LBS02]) prenant en compte les pertes d'énergie et les émissions de gaz à effet de serre. Il apparaît clairement que la

production de dihydrogène par électrolyse de l'eau à haute température est le procédé le plus écologique.

En ce qui concerne le coût du dihydrogène obtenu par électrolyse à haute température, l'objectif visé est de 3 $/kg en 2015. Cet objectif de coût semble raisonnable compte tenu de l'augmentation des cours du pétrole et du gaz et des taxes probables liées à l'émission de $CO_2$ par le vaporeformage (environ 9 kg de $CO_2$ par kg de dihydrogène produit). Plusieurs types d'électrolyseurs sont développés à basse et haute températures. Ceux fonctionnant à des températures modérées (400 à 600°C) basés sur des conducteurs protoniques, permettent d'utiliser des matériaux de structure éprouvés pour la construction des usines d'électrolyse. Ceux fonctionnant à haute température (> 600°C), permettent d'atteindre un rendement énergétique plus important de l'ordre de 90 % mais impliquent des contraintes importantes sur les matériaux des électrolyseurs. Cette technologie d'électrolyseur sera détaillée dans la suite du manuscrit.

### 1.2.2. PRINCIPE DE L'ÉLECTROLYSE

D'un point de vue électrochimique, l'électrolyse est une réaction de dissociation de la molécule d'eau qui forme du dioxygène et du dihydrogène. Cette réaction se produit au sein d'une cellule électrolytique formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d'un électrolyte et d'un générateur de courant. L'électrolyte est une membrane soit de type polymère conductrice de protons soit de type céramique conductrice d'ions oxygène. Dans le cas d'une membrane conductrice de protons, les réactions sont les suivantes (R. 1.1 et R. 1.2) :

- à l'anode, les électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en dioxygène et en protons

$$H_2O \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^- + ½\ O_2 \qquad \text{(R. 1.1)}$$

- à la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner du dihydrogène

$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(R. 1.2)}$$

Ainsi, grâce au courant, l'eau est dissociée en dihydrogène et en dioxygène. Etant donné que l'enthalpie de dissociation ($\Delta H_d$) de l'eau est de 285,83 kJ/mol à 25°C et $10^5$ Pa [Cha98], il faut un apport d'énergie électrique de l'ordre de 1,48 V à 25°C, correspondant à des rendements de 80 à 85%.

La réaction électrochimique est décrite en termes thermodynamiques par trois grandeurs : l'enthalpie ($\Delta H$), l'enthalpie libre de Gibbs ($\Delta G$) et l'entropie ($\Delta S$). L'enthalpie est la quantité d'énergie totale à fournir pour que la réaction soit réalisée. L'enthalpie libre est le travail à fournir sous forme

électrique et l'entropie correspond à l'énergie à fournir sous forme thermique. Les trois grandeurs sont reliées par l'équation 1.1 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(E. 1.1)}$$

La figure 1.2 montre l'évolution de chacun des termes de cette équation en fonction de la température. On remarque que la quantité d'énergie totale à fournir pour dissocier la molécule d'eau dépend faiblement de la température en comparaison avec les autres termes. Par contre, une augmentation de la température diminue l'énergie électrique mais augmente considérablement l'énergie thermique nécessaire pour la dissociation. Pour l'électrolyse, les hautes températures peuvent donc être intéressantes puisqu'elles permettraient, en plus d'un meilleur rendement, de produire le dihydrogène par le recyclage de la chaleur issue des centrales nucléaires. Les recherches actuelles vont dans ce sens même si cela reste une idée "papier" en raison des problèmes de suretés causés par la proximité du dihydrogène et du réacteur nucléaire.

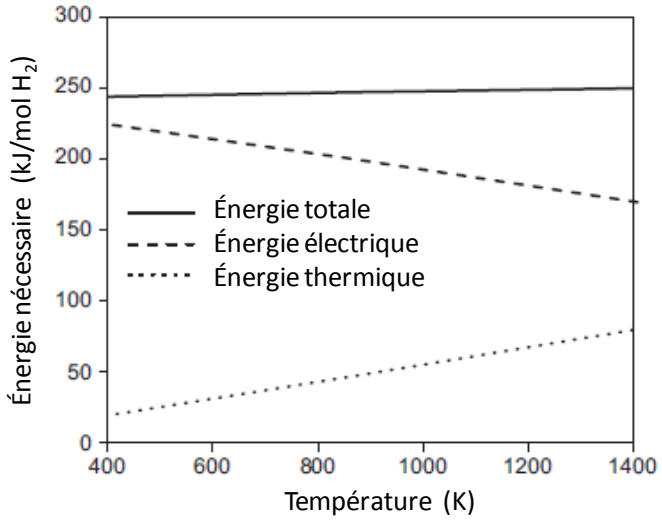



*Fig. 1.2 – Evolution des différents termes énergétiques intervenant dans l'électrolyse de l'eau en fonction de la température [NiM08].*

### 1.2.3. TECHNOLOGIE DES ÉLECTROLYSEURS HAUTE TEMPÉRATURE (SOEC)

Les recherches sur l'électrolyse haute température (Solid Oxide Electrolyser Cell : SOEC) se sont développées ces dernières années [Qua86], [Hin04], [Iwa04]. Le principe consiste à dissocier la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène à des températures comprises entre 700 et 1000°C (Fig. 1.3). La SOEC possède une membrane céramique dense conductrice d'ions oxygène (l'électrolyte), la plus utilisée étant $ZrO_2$ stabilisée à l'$Y_2O_3$ (YSZ) ou encore stabilisé à $Yb_2O_3$ (YbSZ) ou à $Sc_2O_3$ (ScSZ) [NiM08]. D'autres électrolytes à base de terres rares sont étudiés pour abaisser la température de fonctionnement (oxydes de cérium et gadolinium, gallates de lanthanides). Les réactions sont

différentes de celles de l'électrolyse basse température car ce sont des ions oxygène qui circulent à travers la membrane (R. 1.3 et R. 1.4) :

– à l'anode, recombinaison des ions $O^{2-}$ en dioxygène :

$$O^{2-} \rightarrow 2\,e^{-} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad \text{(R. 1.3)}$$

– à la cathode, dissociation de la vapeur d'eau en dihydrogène et en ion $O^{2-}$ :

$$H_2O + 2\,e^{-} \rightarrow O^{2-} + H_2 \qquad \text{(R. 1.4)}$$

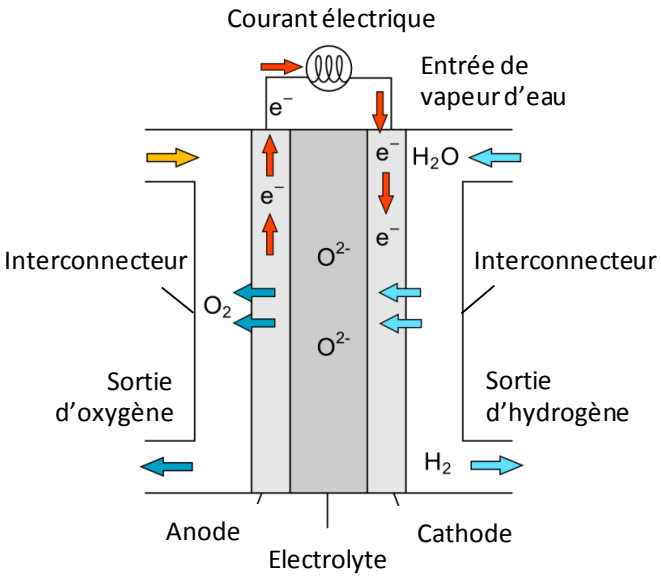



*Fig. 1.3 – Schéma de principe de la production d'hydrogène par une SOEC.*

De part et d'autre de l'électrolyte sont accolées les deux électrodes poreuses. Les matériaux d'électrode doivent être chimiquement et physiquement stables sous les environnements oxydant/réducteur de la SOEC et compatibles avec les autres composants. On utilise soit des métaux nobles tels que le platine [Lay09], ou encore un cermet Ni-YSZ pour la cathode et des céramiques conductrices d'électrons comme $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM), $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (LSF), and $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ (LSC) pour l'anode [NiM08].

L'énergie électrique nécessaire pour l'électrolyse est apportée par des interconnecteurs accolés à la cellule élémentaire. Ils doivent être denses, stables chimiquement sous les environnements oxydant/réducteur de la pile et avoir une conductivité électronique supérieure à 1 $S.cm^{-1}$ [Sin03]. Ces interconnecteurs ont aussi pour fonction de diriger et de séparer les gaz circulant jusqu'à la cellule. Ils peuvent être des alliages métalliques ou des céramiques. Les alliages, à l'origine développés pour les SOFCs, sont communément utilisés entre 700 et 850°C. Ils ont un coefficient de dilatation compris entre 11 et $13.10^{-6}$ $K^{-1}$ dans la gamme 20 à 800°C. Les principaux alliages, en grande partie commercialisés, sont à base de Co-Cr, Ni-Cr, Ni-Fe-Cr et Fe-Cr [Fer05]. Parmi ces métaux, le Crofer22APU, riche en chrome, de composition massique : 73,6-78,5% Fe, 20-24% Cr, 0,03% C, 0,30-0,80% Mn, 0,50% Si, 0,12% Al, 0,50% Cu, 0,05% P, 0,03-0,20% Ti et 0,04-0,20% La est le plus utilisé [Men05]. D'autres métaux ont été développés comme le SS410, le SS430, l'Ebrite, le Haynes ou le ZMG232, ils ont tous des compositions très proches du Crofer22APU [Les07b]. Pour les températures supérieures à 850°C, on utilise des interconnecteurs en céramique. Les plus utilisés sont deux perovskites $LaCrO_3$ et $YCrO_3$ dopées par des alcalino-terreux (Sr, Ca, Mg). Non dopé, $LaCrO_3$

est un semi conducteur qui a une conductivité électronique de 0,6 $S.cm^{-1}$ à 1000°C sous air [Min95]. Cependant, la conductivité de ces céramiques diminue fortement avec la pression partielle d'oxygène. Par conséquent, sous environnement réducteur, les performances sont plus faibles [Sin03].

Afin d'augmenter la quantité d'$H_2$ produite par l'électrolyseur, les développements actuels mettent en œuvre un empilement de cellules élémentaires. Cet empilement peut-être tubulaire ou planaire (Fig. 1.4). Des résultats de modélisation sur un empilement planaire de 60 cellules ont été reportés par Hawkes *et al.* [Haw09]. Ils présentent, entre autres l'influence de la composition des gaz à l'anode et la cathode, des profils détaillés de la température et discutent de la production d'$H_2$ selon différentes conditions d'opération. De même, dans plusieurs études récentes, des résultats de tests multicellulaires réels ont été documentés [O'Br06], [O'Br07], [O'Br09]. En terme de résultats, l'Idaho National Laboratory (INL) a développé un système de 15 kW comprenant trois modules d'électrolyse, composés chacun de quatre empilements de 60 cellules, ce qui donne 240 cellules par module soit 720 cellules au total (Fig. 1.4). Les études actuelles s'orientent sur les mécanismes de dégradation des éléments de l'électrolyseur en cours d'utilisation.

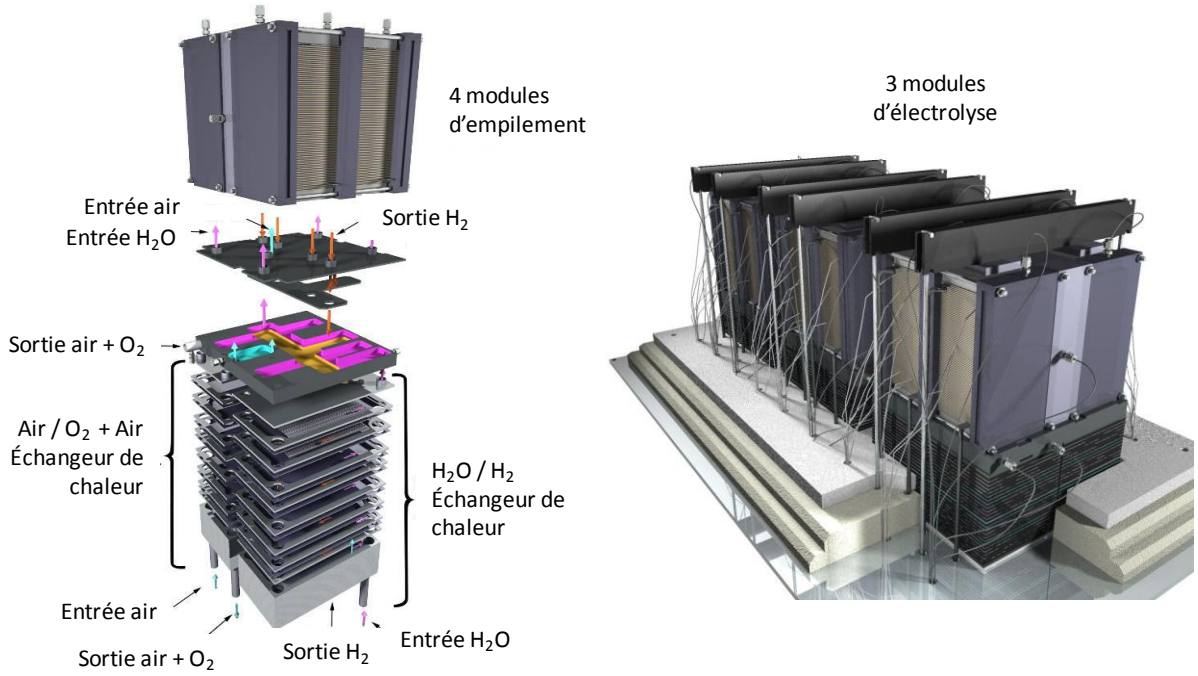



*Fig. 1.4 – Représentation schématique d'un système SOEC planaire développé par l'INL [O'Br09].*

Par rapport aux procédés classiques d'électrolyse de l'eau, la haute température présente trois principaux avantages :

- l'énergie totale à fournir est moins importante à haute température (3,1 kWh/$Nm^3$ sont nécessaires pour la SOEC contre 4,1 kWh/$Nm^3$ pour l'électrolyse conventionnelle),
- en matière de compacité, la SOEC haute température permet de travailler à forte densité de courant, d'où une forte capacité de production dans un volume réduit (de moitié),
- au niveau économique, l'apport d'une partie significative de l'énergie sous forme de chaleur au lieu d'électricité permet de diminuer le coût d'exploitation.

De par ces avantages, une production massive de dihydrogène est envisagée par association des SOECs avec les centrales nucléaires. En effet, l'utilisation de la chaleur et de l'électricité produite par les centrales, serait un avantage. Le dihydrogène produit permettrait de stocker l'électricité sous forme chimique pour une réutilisation ultérieure.

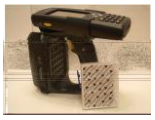
## 1.3. PRODUCTION D'ÉLECTRICITE À PARTIR DE DIHYDROGÈNE

### 1.3.1. PRINCIPE DES PILES À COMBUSTIBLE

Le dihydrogène permet de générer de l'électricité, de la chaleur et de l'eau à partir des piles à combustible (PAC). Cette technologie, potentiellement très intéressante présente les avantages d'être silencieuse, pratiquement exempte de pollution, et de nécessiter peu d'entretien. Elle touche une large gamme de puissance électrique allant de l'application portable (quelques Watts) à l'application stationnaire (plusieurs mégawatts) [Per02]. Les PAC, dont le principe a été inventé par l'électrochimiste britannique William Grove en 1839, fonctionnent selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau. Le cœur de la pile est composé d'une ou plusieurs cellules élémentaires qui comprennent une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative), séparées par un électrolyte (milieu bloquant le passage des électrons mais laissant circuler les ions). Des plaques bipolaires (interconnecteurs) sont accolées aux cellules élémentaires afin d'amener les fluides et de récolter le courant produit. La réaction entre le combustible à l'anode ($H_2$/$CH_4$) et l'oxygène à la cathode forme de l'eau souvent évacuée naturellement dans l'air sous forme de vapeur (avec formation de $CO_2$ dans le cas de la pile au méthanol). Il existe différents types de PAC qui se différencient par les matériaux qui les composent, les combustibles utilisés, les températures de fonctionnement ou encore leurs domaines d'applications. Les principales PAC sont reportées dans le tableau 1.1. Celles-ci peuvent intervenir dans une large gamme de températures, de 70°C à 1000°C. En élevant la température, les réactions sont plus rapides, ce qui accroît le débit de la pile, mais les problèmes techniques spécifiques liés aux hautes températures limitent ces aspects. En outre, les piles qui utilisent du dihydrogène pur comme combustible ne rejettent que de la vapeur d'eau, et

disposent d'un rendement élevé car elles assurent en une seule étape le passage de l'énergie chimique à l'énergie électrique. Enfin, le plus souvent, plusieurs cellules élémentaires sont regroupées pour former un assemblage (communément appelé “stack”). La surface totale des cellules détermine le courant électrique total. En multipliant la tension par le courant, on obtient l'énergie électrique totale produite, généralement mesurée en kilowatts (kW).

*Tab. 1.1 – Les différents types de pile à combustible et leurs caractéristiques.*

| Type de pile | AFC | PEMFC | DMFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Nom** | Alkaline Fuel Cell | Polymer Exchange Membran Fuel Cell | Direct Methanol Fuel cell | Phosphoric Acid Fuel Cell | Molten Carbonate Fuel Cell | Solid Oxyde Fuel Cell |
| **Electrolyte** | Solution KOH | Membrane polymère conductrice de protons | Membrane polymère conductrice de protons | Acide phosphorique | $Li_2CO_3$ et $K_2CO_3$ fondu dans une matrice $LiAlO_2$ | $ZrO_2$ et $Y_2O_3$ |
| **Ions dans l'électrolyte** | $OH^-$ | $H^+$ | $H^+$ | $H^+$ | $CO_3^{2-}$ | $O^{2-}$ |
| **Niveau de température** | 60-80°C | 60-100°C | 60-100°C | 180-220°C | 600-660°C | 700°C-1000°C |
| **Combustible** | $H_2$ | $H_2$ | $CH_3OH$ | $H_2$ | $H_2$ | $H_2$ / $CH_4$ |
| **Oxydants** | $O_2$ (pur) | Air | Air | Air | Air | Air |
| **Puissance** | 10 à 100 kW | 0,1 à 500 kW | mW à 100 kW | jusqu'à 10 MW | jusqu'à 100 MW | jusqu'à 100 MW |
| **Rendement électrique** | 60–70 % | 50–70 % | 20–30 % | 55 % | 55 % | 60–65 % |
| **Domaines d'application** | Spatial | Stationnaire, transport, nomade | nomade | Stationnaire | Stationnaire | Stationnaire, transport, nomade |
| **Niveau de développement** | Utilisée | Prototypes | Prototypes | Technologie mûre | Prototypes | Prototypes |
| **Photo d'un système** | Astris Energi  | Alstom Ballard  | ZSW  | UTC Fuel Cells  | FCE / MTU  | Siemens  |

Le mode de fonctionnement sera différent selon le type de PAC considéré. Par exemple, dans le cas des piles fonctionnant avec les ions $H^+$ (PEMFC, …), les réactions sont (R. 1.5 et R. 1.6) :

- à l'anode, formation de protons et d'électrons à partir de la dissociation du dihydrogène (oxydation)

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad \text{(R. 1.5)}$$

- les protons se combinent avec l'oxygène à la cathode (réduction)

$$2\,H^+ + \tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \rightarrow H_2O \qquad \text{(R. 1.6)}$$

L'énergie totale disponible aux bornes de la pile en fonctionnement réversible est déduite, à une température donnée, de l'enthalpie et de l'entropie des produits et réactifs de la réaction globale :

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{(R. 1.7)}$$

Sous une atmosphère de gaz et à une température de 25 °C :

$\Delta H° = - 285,83$ KJ/mol,

$\Delta S° = S_{H2O} – ½ S_{O2} – S_{H2} = 70,2 – ½ \times 205,2 – 130,7 = - 163,1$ J/mol/K,

et $\Delta G° = - 237,23$ kJ/mol.

La relation de Gibbs (E. 1.1) montre d'une part, que la réaction est spontanée ($\Delta G < 0$) et d'autre part, que la cellule dégage de la chaleur ($\Delta H < 0$).

$$\Delta G = \Delta H – T\Delta S \qquad \text{(E. 1.1)}$$

La variation de l'enthalpie libre ΔG d'une réaction d'oxydoréduction dont le potentiel redox standard (sens oxydant → réducteur) est égal à la force électromotrice de la pile ($\Delta E$) et pour laquelle le nombre d'électrons échangé vaut n, est égale à :

$$\Delta G° = - nF\Delta E° \qquad \text{(E. 1.2)}$$

F est la constante de Faraday égale à 96500 C et n le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction. Avec $\Delta G < 0$, on déduit le potentiel thermodynamique de la pile dans ces mêmes conditions par :

$$\Delta E° = - \Delta G° / nF = (237 \times 10^3) / (2 \times 96500) = 1,23 \text{ V}$$

Les densités de courant que l'on peut obtenir (en $A/m^2$) varient en fonction du type de pile, de sa température de fonctionnement, du catalyseur utilisé, de la stœchiométrie de l'alimentation en gaz réactifs [Ste96]. A l'heure actuelle, on estime qu'une valeur de 0,5 $A/cm^2$ est une densité importante. Soit, en utilisant cette densité de courant et la tension théorique, une pile PEMFC de 500 kW fonctionnant à température ambiante doit avoir une surface utile de 81,3 $m^2$.

Au-delà des applications stationnaires (alimentation et chauffage d'immeubles par exemple), les piles à combustibles se positionnent comme une alternative au pétrole dans le domaine des transports. Le couple moteur et pile offre en effet un très bon rendement et l'absence de bruit. Dans le domaine des objets nomades, la PAC supplée le ralentissement des progrès réalisés sur les accumulateurs, doublant ou triplant l'autonomie de ces appareils. Il existe donc de nombreuses applications potentielles qui peuvent contribuer à diminuer les problèmes énergétiques. De ce fait, de nombreux organismes et sociétés français (Air Liquide, Alstom, EDF, GDF, Messier Bugatti, Renault, Thomson, ...), européens (Rolls Royce, Siemens, Volvo, Sulzer, ...) et mondiaux (Ford, General Motors, Hitachi, Toyota, ...) s'intéressent à ce mode de production d'énergie. La France est en retard dans ce domaine, ce qui s'explique en partie par l'absence de marché du fait de la structure très centralisée de la production française en électricité. La situation évolue néanmoins avec l'ouverture progressive du marché et la tendance générale à promouvoir une production décentralisée. Les coûts de distribution et de maintenance du réseau électrique dans les sites peu

peuplés et vulnérables aux conditions climatiques (tempêtes de décembre 1999 par exemple) conduisent également au développement des PAC.

### 1.3.2. LA PILE À OXYDE SOLIDE (SOFC)

Parmi les types de piles à combustible, la technologie à oxyde solide semble avoir un fort potentiel en termes de rendement et de diversité de ses applications. Cette filière est pourtant l'une des moins avancées techniquement et n'est pas économiquement rentable pour le moment.

La pile SOFC fonctionne entre 700 et 1000°C. Contrairement aux autres piles, on ne compte que deux phases en présence, solide et gazeuse, ce qui limite les problèmes dus à la corrosion. La SOFC est composée de cellules élémentaires comprenant un électrolyte solide conducteur par ions oxydes et des électrodes poreuses (anode et cathode). Accolés à la cellule élémentaire, on retrouve aussi des interconnecteurs métalliques. Le fonctionnement électrochimique d'une cellule unitaire de pile à combustible est schématisé figure 1.5. Les types de matériaux utilisés sont du même type que pour la SOEC. Les réactions chimiques sont (R. 1.8 et R. 1.9) :

- à l'anode, après avoir traversé l'électrolyte, les ions $O^{2-}$ réagissent avec le dihydrogène pour former de l'eau sous forme gazeuse :

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O\ (g) + 4\ e^- \qquad \text{(R. 1.8)}$$

- à la cathode, dissociation du dioxygène issu de l'air :

$$½\ O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \qquad \text{(R. 1.9)}$$

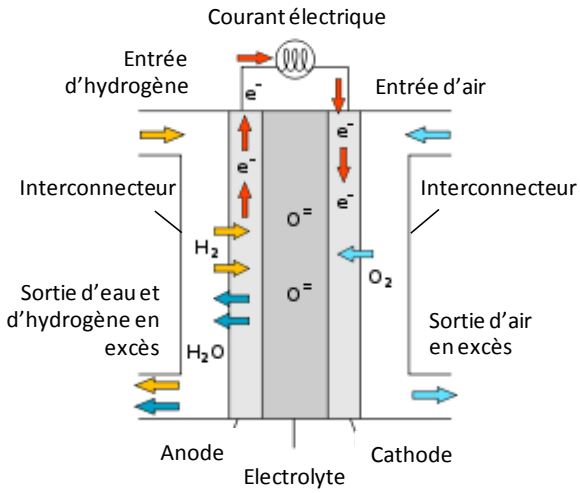



*Fig. 1.5 – Schéma de principe de la pile à combustible de type SOFC.*

Au final, il y a formation d'$H_2O$ évacuée sous forme de vapeur, d'électricité et d'énergie thermique. Grâce à la capacité de cogénération, ces systèmes présentent l'avantage d'optimiser l'efficacité globale. La chaleur produite par la SOFC, dans le cadre de la réaction électrochimique, peut être mise à profit afin de produire de la vapeur pour faire tourner les turbines et produire ainsi d'avantage d'électricité ou encore pour être utilisée en tant que chauffage d'installations.

### 1.3.3. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES SOFCs

Afin d'améliorer le rendement des SOFCs, les fabricants ont développé quatre types de configurations :

a) SOFC à géométrie tubulaire (Siemens-Westinghouse),

b) SOFC à géométrie planaire (Sulzer, Siemens-Dornier, FZJ),

c) SOFC à géométrie monolithique (ANL),

d) SOFC avec cellules segmentées disposées en série en forme de tube ou d'épis (Mitsubishi Heavy Industry, Rolls Royce).

a) La technologie à géométrie tubulaire a été développée depuis plus de vingt ans par le groupe Westinghouse qui a commercialisé en 2003 une SOFC tubulaire pour des générateurs de 250kW. Le principe consiste à placer des tubes, de longueur 1,5 m et de diamètre 22 mm, en parallèle et connectés entre eux par des plaques de nickel. Un tube est composé au centre d'un support en zircone poreuse sur lequel on vient déposer en couche concentrique la cathode, l'électrolyte puis l'anode (à l'extérieur) qui l'entourent sous forme de couches concentriques. L'air passe à l'intérieur du tube support tandis que le combustible passe à l'extérieur de la structure (Fig. 1.6).

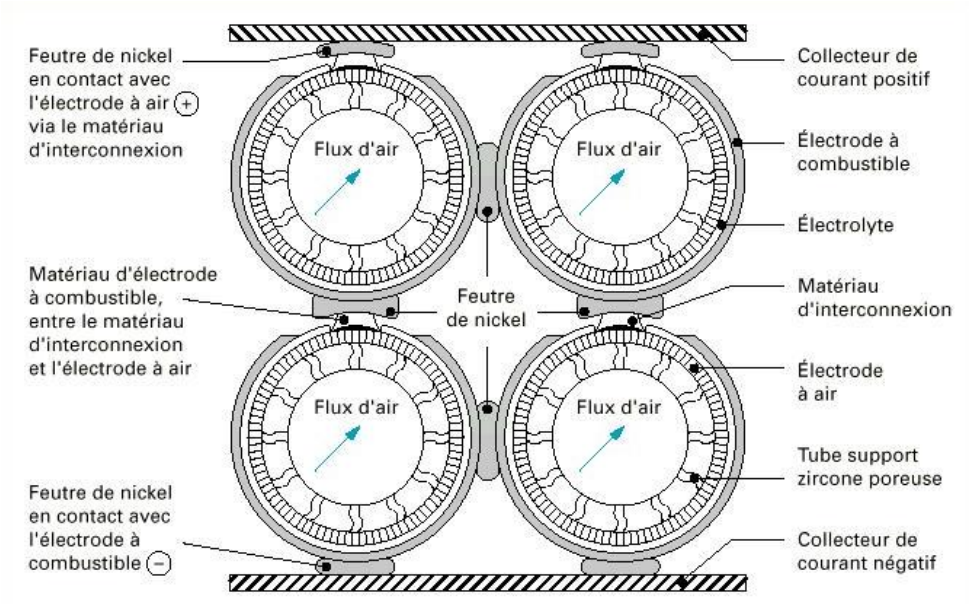



*Fig. 1.6 – Schéma représentant une SOFC de type tubulaire. Agencement des tubes dans le cœur de pile de Siemens-Westinghouse* [Tdi-d].

Le premier avantage de ce concept est la fiabilité puisqu'il a été testé sur 100.000 heures. La dégradation des performances est estimée à 0,2%/1000 heures pour une alimentation en air. Le

second avantage est de pouvoir mettre les joints d'étanchéité dans une zone à température plus basse, réduisant ainsi les conséquences des contraintes mécaniques et améliorant ainsi la fiabilité. Toutefois, les inconvénients majeurs de la technologie tubulaire sont la faible puissance spécifique, le coût élevé de fabrication et la difficulté technique à mettre en série plusieurs tubes consécutifs puisqu'une cathode (intérieur du tube) doit être reliée à une anode (extérieur du tube) dans l'empilement.

b) La SOFC à géométrie plane est toujours au stade du développement malgré la commercialisation de quelques modèles ces dernières années (Ceramic Fuel Cells, H.C. Starck Ceramics, Kerafol, Hexis). Plus compacte que la technologie tubulaire, elle offre de meilleures performances en termes de puissance spécifique. Son principe repose sur un empilement de cellules élémentaires (anode, électrolyte, cathode) connectées électriquement en série afin d'augmenter la surface de contact entre les fluides et les électrodes (Fig. 1.7). Chaque cellule est séparée de la suivante par un interconnecteur dont la fonction est de distribuer les réactifs sur chaque électrode, de séparer les compartiments anodique et cathodique de deux cellules consécutives, et d'acheminer le courant d'une cellule à l'autre. Ces interconnecteurs peuvent également être utilisés pour réguler thermiquement les piles, par addition dans l'épaisseur de la plaque d'un circuit de refroidissement.

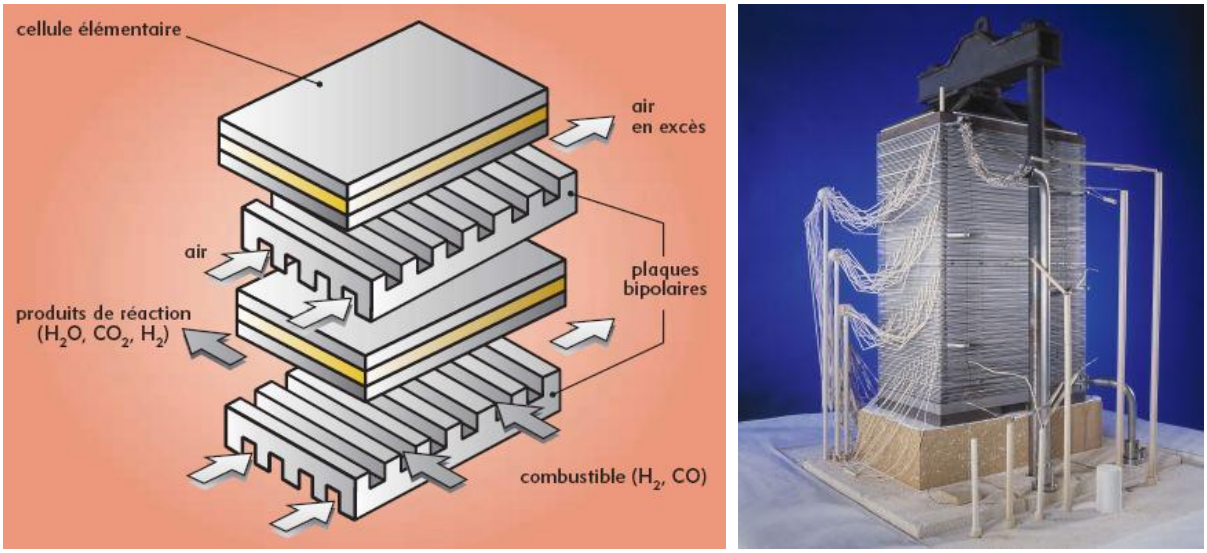



*Fig. 1.7 – Schéma et photographie représentant une SOFC planaire développé par le centre de recherche de Jülich en Allemagne.*

Il existe actuellement trois types de SOFC à configuration plane : supportée par l'électrolyte (Fig. 1.8 – A), supportée par l'anode (Fig. 1.8 – B) et avec support interconnecteur (Fig. 1.8 – C) [Lin09a]. Dans la première configuration, l'épaisseur de l'électrolyte (YSZ) est d'environ 150 µm et de

50 µm pour les électrodes. Dans ce type de pile, l'électrolyte a une résistance ohmique assez importante, ce qui impose l'utilisation de températures de travail élevées, de l'ordre de 900-1000°C, pour augmenter la conduction ionique par les ions $O^{2-}$. Cependant, avec les hautes températures, il survient des problèmes de corrosion des interconnecteurs métalliques qui diminuent les performances de la pile dans la durée. Pour minimiser cet effet, soit on utilise des interconnecteurs céramiques ($LaCrO_3$, $YCrO_3$), soit on diminue la température d'utilisation (700-900°C) en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 10 µm. On nomme ces dernières piles IT-SOFCs (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells). La spécificité provient de l'anode (Ni/YSZ) qui a une épaisseur de 1500 µm fournissant ainsi au système une plus grande conductivité thermique et électrique, une meilleure rigidité mécanique et une faible interaction chimique avec l'électrolyte. Pour un fonctionnement inférieur à 700°C, on utilise des métaux poreux, riches en fer et chrome, comme support. Les conductivités thermique et électrique sont ici maximisées et les coûts de fabrications sont relativement faibles. Cependant, pour les futurs développements, une attention particulière devra être mise sur la corrosion de ces métaux et sur les densités de puissance qui sont relativement faibles (~ 0,1 - 0,2 $W/cm^2$).

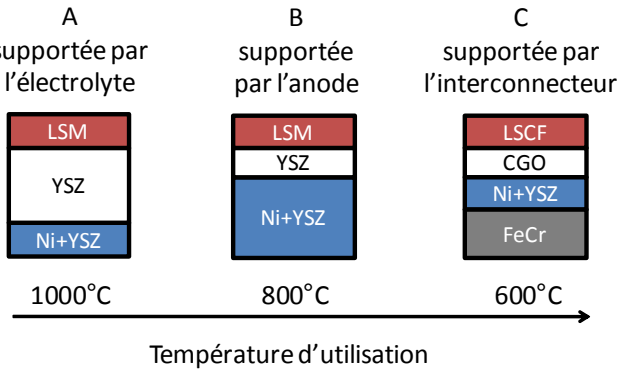



*Fig. 1.8 – Représentation des différents types de cellules élémentaires existant dans la technologie SOFC planaire.*

c) La SOFC à géométrie monolithique est une variante de la SOFC plane ; elle en diffère par le fait que les composants se supportent mutuellement. Elle permet une grande compacité et des densités de courant élevées [Ack84]. Peu d'informations sont disponibles sur l'état d'avancement de ce concept développé par le groupe Américain Honeywell sinon que la structure, ondulée, est formée de couches minces des différents composants (Fig. 1.9). L'essentiel des informations est tiré de brevets des années 80 [Her87], [McP87], [Poe84].

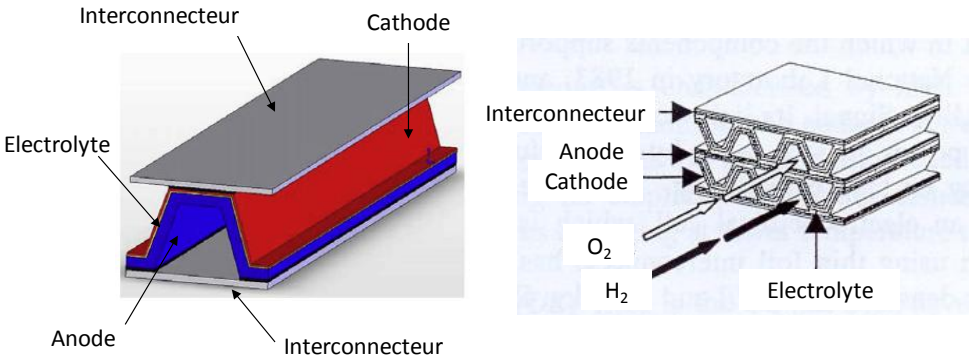



*Fig. 1.9 – Schéma représentant une SOFC de type monolithique [Sci09].*

d) La technologie SOFC avec cellules segmentées est en réalité une combinaison entre les géométries tubulaire et planaire. Ce concept cherche à garder les avantages de ces deux systèmes, c'est-à-dire, la conformité vis-à-vis des coefficients de dilatation pour la SOFC tubulaire et les faibles coûts pour la SOFC planaire [Gar99]. Ce type de SOFC, noté IP-SOFC, peut-être vu comme un ensemble de cellules élémentaires accolées bout à bout. Les cellules sont reliées entre elles par les interconnecteurs. Il existe deux géométries distinctes qui sont la forme tube et la forme épis (Fig. 1.10). Le principe est que le combustible passe à l'intérieur du tube et l'oxydant à l'extérieur.

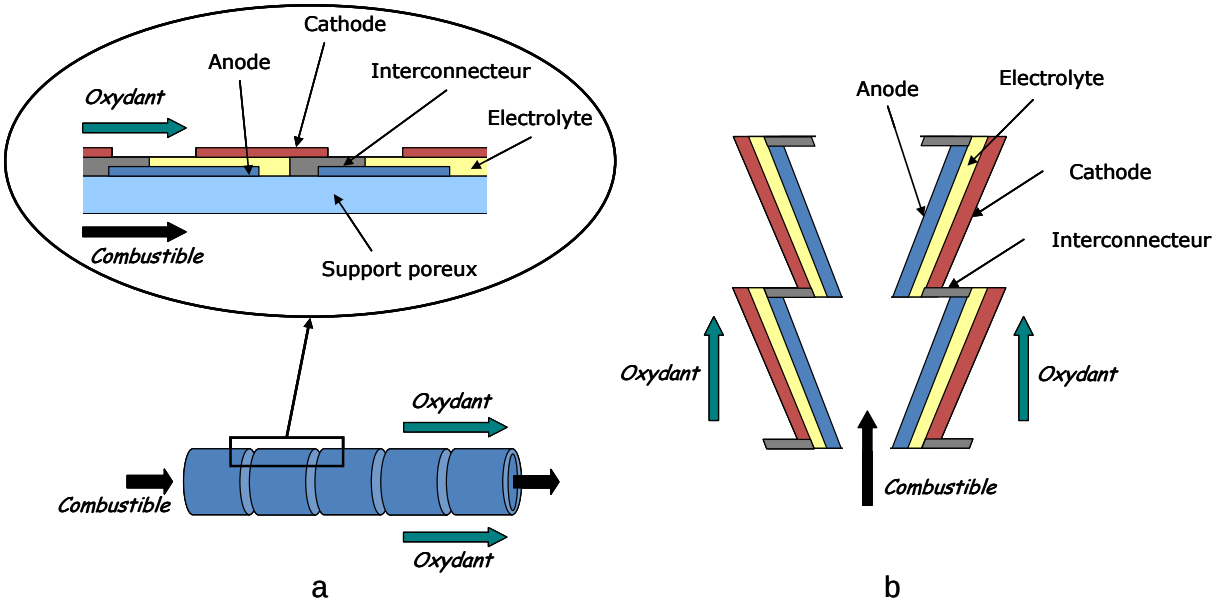



*Fig. 1.10 – Schéma représentant une SOFC avec cellules segmentées (a) disposées en série et (b) en forme d'épis.*

Les trois principales technologies (tubulaire, monolithique et planaire) offrent des performances différentes (Tab. 1.2). La technologie tubulaire est actuellement la plus mature mais ses caractéristiques (densité de puissance, rendement) sont faibles. A l'opposé, les deux autres

technologies, malgré leurs bons résultats, sont difficiles à mettre en place. La géométrie la plus prometteuse est la planaire en raison de sa puissance spécifique élevée, de sa faible résistance électrique et de son faible coût de fabrication [Web04]. La majorité des recherches actuelles dans le domaine se concentre sur ce type de SOFC. L'un de ses principaux problèmes est l'étanchéité qui influence directement le rendement des empilements.

*Tab. 1.2 – Performances potentielles des cellules SOFC fonctionnant à 1000°C [Tdi-d].*

| Configuration | Différence de potentiel (V) | Densité de puissance (W/cm²) | Rendement (%) |
|---|---|---|---|
| **Tubulaire** | 0.65 | 0.261 | 50 |
| **Plane** | 0.8 | 0.318 | 61 |
| **Monolithique** | 0.84 | 0.335 | 65 |

## 1.4. COMPARAISON ENTRE SOECs ET SOFCs DE TYPE PLANAIRE

Les technologies planaires des SOECs et des SOFCs sont au départ opposées par leurs principes de fonctionnement comme le montre la figure 1.11. La différence essentielle provient de la polarité qui est inversée [Her04], [O'Br03]. Ainsi, la cathode en mode SOFC agit comme anode en mode SOEC et l'anode en mode SOFC sert de cathode dans le mode SOEC [Mah10]. Pour les deux modes de cellule, cinq éléments sont essentiels : la cathode, l'anode, les interconnecteurs, l'électrolyte et le scellement. Les matériaux utilisés pour les deux modes de fonctionnement sont identiques. Sur la figure 1.11, la "couche bleue" correspond à l'électrode positive ($O_2$), la "couche blanche" à l'électrolyte, la "couche rouge" à l'électrode négative ($H_2$) et la "couche verte" au support.

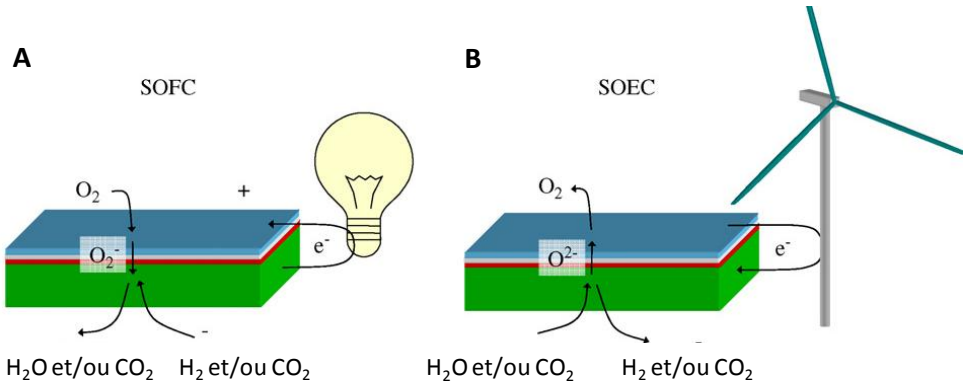



*Fig. 1.11 – Comparaison au niveau du principe de fonctionnement entre SOFC (A) et SOEC (B).*

Selon les conditions d'utilisations (l'application d'un courant électrique ou non, l'apport d'eau ou de dihydrogène) les ions $O^{2-}$ se déplaceront dans un sens ou dans l'autre au cœur de

l'électrolyte. La cellule élémentaire sera donc en fonctionnement électrolyse ou pile à combustible. Des chercheurs allemands ont d'ailleurs étudié des SOFCs inversées pour produire du dihydrogène et de l'oxygène dans les années 1980 [Doe80], [Doe82], [Doe85]. L'appellation cellule à oxyde solide planaire (pSOC : planar Solid Oxide Cell) rassemble tous les dispositifs électrochimiques basés sur un électrolyte céramique oxyde fonctionnant à moyenne ou haute température pour produire de l'énergie ou la stocker. Une micrographie MEB d'une coupe de pSOC typique est présentée figure 1.12.

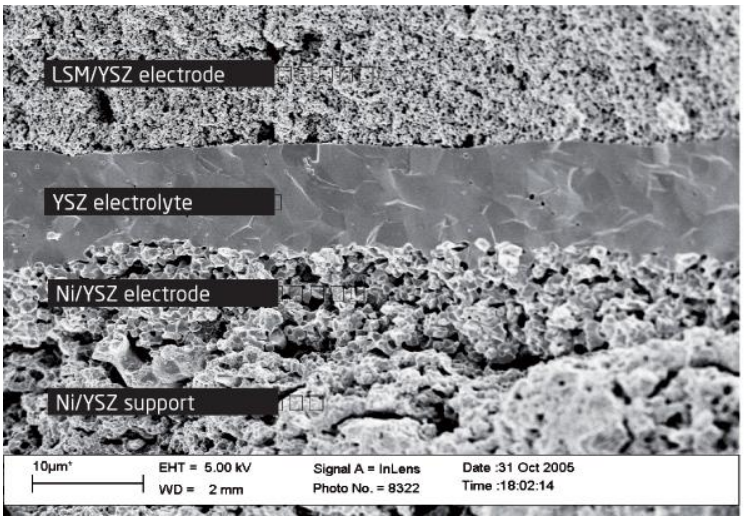



*Fig. 1.12 – Image MEB de la coupe d'une cellule typique de pSOC [Jen07].*

Plusieurs équipes de recherche comme le Risϕ National Laboratory (Danemark), le centre de recherche de Jülich (Allemagne), l'Idaho National Laboratory (Etats-Unis) ou encore le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA France), ont élaboré des empilements de cellules à oxyde solide. Bien qu'il y ait des différences entre ces empilements (design, matériaux utilisés, fluides utilisés, …) tous constatent que les dégradations des SOECs sont différentes voire plus importantes sur le long terme par rapport aux dégradations des SOFCs. En effet, la société Versa Power System a testé un empilement de manière réversible pendant 1600 h alternant les fonctionnements SOFC/SOEC (19 cycles au total). Les conclusions sont que la dégradation est plus importante avec ce mode de fonctionnement alternatif (entre 2 et 10 fois) en comparaison au fonctionnement en mode SOFC uniquement [Soh09].

L'une des différences majeures d'une SOEC avec une pile SOFC est le couplage avec une source de chaleur. Comme cela a déjà été expliqué (§ 1.2.2.), l'électrolyse nécessite en effet l'apport d'une certaine quantité d'énergie dont une partie peut-être apportée sous forme de chaleur. Il s'agit alors de coupler la source de chaleur avec l'électrolyseur. Ce couplage peut être plus ou moins complexe en fonction de la quantité de chaleur à apporter et de la température à laquelle cette

dernière doit être fournie. Par contre cet apport permet à la température d'être plus homogène dans l'ensemble de l'empilement SOEC réduisant ainsi les tensions thermiques dues aux différences de coefficient d'expansion thermique (CET) des matériaux [Soh09]. A l'opposé, le fonctionnement d'une SOFC est basé sur une réaction exothermique qui se produit au niveau de l'anode, augmentant localement la température.

Une autre différence se situe au niveau de la géométrie de ces systèmes : le fonctionnement est différent au niveau de l'apport et la formation des fluides, et également au niveau de l'utilisation ou de la récupération du courant électrique.

La société Ceramatec (Etats-Unis), qui a testé indépendamment des empilements SOFCs et SOECs, a constaté, sans pour autant l'expliquer, une diffusion du chrome (provenant des interconnecteurs métalliques) plus importante et de façon homogène dans l'ensemble de la cellule SOEC. Dans le cas d'une SOFC, le chrome se localise plus au niveau des interfaces entre les différents matériaux [Soh09].

Pour la SOEC, la cathode est exposée à un mélange de vapeur d'eau et de dihydrogène dont le rapport varie en fonction de la position dans la cellule et du sens de circulation des fluides. L'entrée est plus riche en vapeur d'eau. Par exemple, pour un rapport de 85% $H_2O$ / 15% $H_2$ à l'entrée, $H_2O$ étant consommé pour former $H_2$, le rapport au final serait plutôt de l'ordre de 15% $H_2O$ / 85% $H_2$. Ces ratios dépendent des paramètres d'opération de l'électrolyseur. Une certaine quantité d'$H_2$ est toujours maintenue dans le compartiment de la cathode et notamment à l'entrée pour éviter l'oxydation de Ni en NiO (oxyde non conducteur). En effet, la pression partielle en $O_2$ dans une SOEC est de manière générale plus importante que dans une SOFC, ce qui augmente les possibilités de corrosion des matériaux [Soh09]. L'anode (par exemple perovskite conductrice) est constamment alimentée en air pour balayer et extraire le dioxygène afin de diminuer la possible polarisation [Les07b] et recycler l'$O_2$ pour d'autres applications. Au final, les atmosphères aux électrodes ne sont pas exactement identiques pour la SOEC et la SOFC. Ces différences peuvent affecter la stabilité chimique des matériaux sur le long terme.

Pour la SOFC, les fuites en petites quantités ne provoquent pas une forte diminution de l'efficacité de la pile. L'électricité continue d'être produite mais le carburant n'est pas totalement converti ce qui diminue le rendement de la pile. Dans le cas de la SOEC, le dihydrogène est produit pour être récupéré. Pour un bon rendement, il faut récupérer au minimum 97% du dihydrogène produit. Les fuites sont alors beaucoup moins tolérées. De plus, elles seraient néfastes pour la pureté du dihydrogène sortant. Cependant, une SOEC couplée à un réacteur nucléaire fonctionnant en continue n'est pas censé être soumise à de nombreux cyclages thermiques souvent à l'origine des dégradations dans les SOFCs. Enfin, quel que soit le système, on peut considérer que des fuites de dihydrogène entrainent des problèmes de sécurité avec des risques d'explosion.

En conclusion, malgré ces différences, et puisque les conditions de fonctionnement sont très proches et que les matériaux utilisés sont identiques, les mêmes verrous technologiques se retrouvent, à savoir principalement la tenue aux cyclages thermiques, le maintien de l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique et la tenue au vieillissement en particulier pour les matériaux métalliques. Toutes ces problématiques sont étudiées actuellement pour l'application pile SOFC mais les solutions apportées peuvent être directement intégrées pour les SOECs.

## 2. LES JOINTS DE SCELLEMENT DANS LES SYSTÈMES pSOCs

Si l'oxydation apparaît comme un inconvénient majeur pour les plaques bipolaires, la tenue mécanique des joints est encore plus pénalisante. En effet, une étanchéité insuffisante des joints qui génère une perte de combustible supérieure à 1%, ne permettrait pas aux pSOCs d'avoir un rendement énergétique compétitif par rapport aux technologies matures à ce jour [Fle10]. La difficulté est d'autant plus grande en raison de la petite taille de la molécule de dihydrogène. L'absence de joint suffisamment étanche a fortement entravé le progrès des systèmes pSOC, ce qui a pour conséquence un développement important des études de recherche et développement sur les scellements à ce jour. En effet, pour éviter les fuites et le mélange des gaz réactifs qui conduirait à une combustion interne [Har96] et assurer l'isolation électrique, les systèmes pSOC sont contraints d'avoir des joints étanches dans les conditions d'utilisation des cellules. Ces scellements sont appliqués sur les bords de chaque cellule élémentaire, comme le montrent les figures 1.13 et 1.14, ainsi qu'entre chaque cellules individuelles pour former l'empilement.

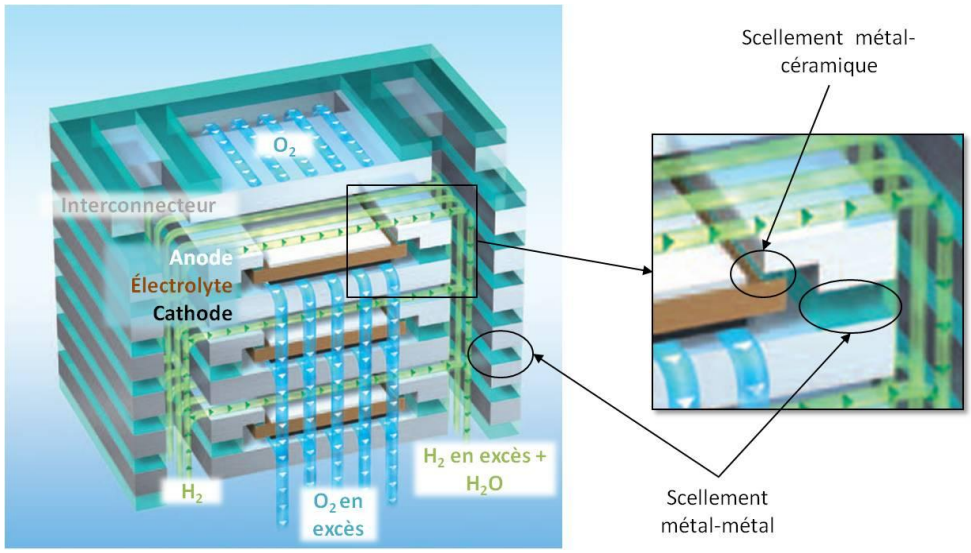



*Fig. 1.13 – Schéma représentant les joints de scellement nécessaires dans une SOFC de type planaire [Sch].*

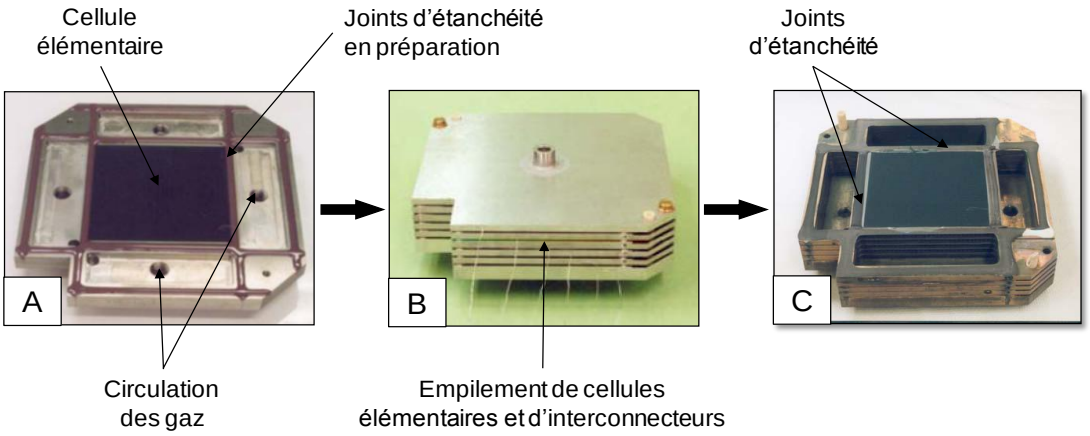



*Fig. 1.14 – Empilement SOFC développé par le centre de recherche Jülich. A : mise en forme de l'empilement à partir des joints, B : empilement, C : empilement après utilisation [Tie03].*

On peut aussi y voir que les scellements doivent se faire entre des contacts métal-métal et métal-céramique de l'empilement. Dans certaines géométries, il est possible d'avoir également des joints céramique-céramique [Fer05a]. Parmi ces trois types de joints, les scellements métal-céramique sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre en raison des exigences fonctionnelles différentes de chacun des matériaux, ce qui limite le choix des matériaux. Il est à noter que la quantité de scellement et l'emplacement de ceux-ci dépendent de la géométrie de la pSOC [Wei06a].

Pour qu'un matériau soit utilisé en tant que joint de scellement dans les pSOCs, ses caractéristiques doivent répondre aux critères suivants [Sin03], [Sin06], [Fer05a], [Rei06], [Wei06b] :

- une étanchéité aux gaz, c'est-à-dire un taux de fuite < 1% durant la durée de vie des systèmes (taux de fuite < $10^{-7}$ mbar.m$^3$.cm$^{-1}$.sec$^{-1}$).
- un coefficient d'expansion thermique (CET) compatible avec ceux des matériaux à sceller, notamment l'interconnecteur, pour éviter les tensions qui conduiraient à la rupture du joint. En général, on admet comme tolérable les tensions qui surviennent d'une différence entre les CETs de 0,5.$10^{-6}$ K$^{-1}$, bien que cette valeur dépende de l'épaisseur du scellement et de la nature des matériaux. Par exemple pour les verres, plus l'épaisseur du joint est petite, plus la différence entre les CETs sans dépasser la tension critique peut être grande. Les CETs acceptés pour ce type de scellement doivent être compris entre 9,5 et 12.$10^{-6}$ K$^{-1}$. Toutefois, ils dépendent fortement des matériaux utilisés au sein de la pile. Typiquement, l'électrolyte utilisé est la zircone yttriée (YSZ) mais elle est parfois substituée pour diminuer la température d'utilisation de la cellule par $CeO_2$ dopé au Gd (CGO) ou par un gallate de lanthane dopé au Sr et Mg (LSMG). Les coefficients d'expansion thermique de ces composés sont croissants selon YSZ<LSGM<CGO. Il faudra donc adapter le scellement au CET de l'électrolyte.

- une résistance aux cyclages thermiques lors du démarrage et de l'arrêt des assemblages. Pour avoir un ordre d'idée, on peut se baser sur les travaux de Weil *et al.* [Wei05] qui ont estimé qu'un joint obtenu par brasage d'un alliage 96% Ag - 4% CuO (mol %) de 100 µm d'épaisseur subit des tensions de 4 MPa à 800°C et 332 MPa à température ambiante.
- une faible réactivité chimique et donc une stabilité interfaciale par rapport aux autres composants du système plus particulièrement avec YSZ et l'acier de l'interconnecteur.
- une haute stabilité chimique du matériau à la température de travail (pas de volatilisation, pas de changement de composition), autant sous une atmosphère oxydante (air, $O_2$) que sous une atmosphère réductrice avec une pression partielle d'oxygène de $10^{-17}$ Pa et des rapports humidité/hydrocarbures différents.
- une résistance électrique élevée pour éviter les courants parasites qui diminuent les rendements ($\rho \geq 10^4\ \Omega$.cm) [Lar06].
- une résistance à des pressions différentielles de l'ordre de 14-35 kPa.
- une durée de vie minimum de 5000 h pour les applications mobiles et de 50000 h (> 5 ans) pour les applications stationnaires [Sol03].
- une résistance aux contraintes extérieures au cours du transport et/ou de l'exploitation.
- une facilité de mise en forme par l'utilisation de barbotine par exemple qui ne nécessite pas de traitement spécifique pouvant être à l'origine d'une détérioration des autres éléments présents dans les empilements.
- un faible coût.

Au cours des dix dernières années, les recherches ont porté essentiellement sur les scellements des SOFCs de type planaire. Différentes technologies de scellement ont été proposées : de type rigide ou en compression [Fer05a], nous les détaillons ci-après.

## 2.1. LES DIFFERENTS TYPES DE JOINTS ACTUELLEMENT PROPOSÉS

### 2.1.1. LES JOINTS DE TYPE VITREUX

#### *2.1.1.1. Applications des matériaux vitreux en tant que scellement*

A l'origine, dans l'ancienne Egypte, le verre était utilisé sur le métal en tant qu'émail dans un but purement esthétique pour les bijoux et les récipients culinaires notamment. Plus récemment, il a été appliqué sur les circuits imprimés (substrat métallique) pour prévenir des attaques acides et en tant que soudure [For67], [Ray73a], [Ray73b]. L'émaillage de matériaux permet également de former une barrière de diffusion à l'oxygène, ce procédé a été utilisé comme protection anti-oxydation sur

des composites à base de carbone ou de carbure de silicium pour des applications aéronautiques [The97], [Taw98], [Arn07].

Les verres et vitrocéramiques ont été fréquemment utilisés comme scellement étanche pour les métaux, les céramiques et les matériaux vitreux [Pat49], [Pas97]. Les principales raisons sont notamment la facilité à former des scellements quelle que soit la géométrie, l'éventuel caractère isolant électrique, la stabilité chimique sous des environnements corrosifs et l'élaboration aisée à faible coût. Traditionnellement, pour la mise en forme, le verre est chauffé au dessus de sa température d'écoulement puis refroidi pour former le joint. Ces dernières années, le développement de nouvelles compositions de verres/vitrocéramiques et des méthodes de scellements a été important [Don09].

On compte de nombreuses applications de scellements vitreux dans les secteurs médical, spatial, nucléaire, recherche pétrolière, militaire et industriel. Un exemple connu, qui reprend certaines des propriétés des joints vitreux, est le verre utilisé pour les ampoules des lampes électriques. Sa composition dépend énormément de la température de fonctionnement, de la nature chimique du remplissage gazeux, et de l'environnement de la source lumineuse. On emploie :

- des verres riches en sodium pour les lampes de faible puissance. La forte concentration de sodium permet un ramollissement de ces verres à faible température (~ 700°C), ce qui facilite les procédés de formage et de scellement des lampes mais ne permet pas une température élevée de fonctionnement de l'ampoule. Cela limite son utilisation aux lampes de faible puissance [Don09].
- des verres borosilicates et aluminosilicates pour les lampes à incandescence de forte puissance et les lampes à décharge de puissance moyenne. Ces verres ont une forte concentration en borate et en alumine qui leurs confèrent une plus forte résistance aux chocs thermiques (plus faible dilatation thermique) ainsi qu'un point de ramollissement plus élevé (>800°C). Les verres aluminosilicates sont particulièrement employés pour les lampes à décharges utilisées pour l'éclairage public, là où la pluie risque d'atteindre l'ampoule chaude, pour augmenter la durabilité et la résistance aux chocs thermiques.
- la silice amorphe (100% $SiO_2$) est utilisée pour les lampes halogènes et certaines lampes à décharge et à arc qui fonctionnent vers 1000°C. L'inconvénient est la recristallisation de la silice amorphe (dévitrification) à haute température (> 1100°C) et en présence d'impuretés. Ce matériau a un très faible coefficient de dilatation thermique, donc il est particulièrement résistant aux chocs thermiques mais ne permet pas de faire des scellements directs avec les autres matériaux qui ont des dilatations thermiques plus importantes [Don09].

D'autres études, visant des applications à température plus faible, ont été menées notamment par la société Corning Glass Work. Celles-ci visaient les scellements des panneaux avant des tubes TRC de téléviseurs. De ces études, les verres du système $ZnO$-$PbO$-$B_2O_3$ se sont démarqués

de par leurs bonnes propriétés de fluage autour de 500°C et leurs CETs adéquats [Sin84]. Ils sont toutefois actuellement en voie de remplacement en raison de la toxicité du plomb.

Enfin, plus proche de notre problématique, on peut citer comme exemple les scellements développés pour les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC). On peut citer Pascual *et al.* [Pas02a] qui ont développé des borosilicates d'alcalins présentant des CETs d'environ $8.10^{-6}$ $K^{-1}$ à 650°C, [Ked02]. Les verres sélectionnés du système $Na_2O$-$B_2O_3$-$SiO_2$ ont été renforcés par des fibres de zircone pour augmenter la résistance à la corrosion produite par les carbonates constituant l'électrolyte de ces piles [Pas02b].

### *2.1.1.2. Les matériaux de scellements vitreux pour les applications pSOCs*

Le verre est décrit par Zarzycki [Zar82] comme "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux.". C'est un matériau thermodynamiquement métastable généralement obtenu par refroidissement rapide (trempe). Ainsi, les verres conservent certaines propriétés des liquides dont notamment le désordre structural, ce sont des matériaux amorphes. Leurs structures microscopiques sont telles qu'il n'existe aucun ordre à grande distance. Un verre peut être vu comme un réseau tridimensionnel dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. À l'opposé les cristaux sont formés d'enchainements réguliers et périodiques.

En raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques. De ce fait, il peut inclure dans sa composition une très grande variété d'éléments et présenter parfois des formulations très complexes. Dans un verre d'oxydes, ces différents éléments sont sous une forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène $O^{2-}$. Les oxydes intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination (nombre d'atomes d'oxygène auquel est lié le cation) et les forces de liaison. Dans le cas d'une formulation, certains oxydes peuvent être ajoutés en petite quantité afin de moduler les propriétés du verre. Ils sont qualifiés d'additifs et peuvent tenir le rôle de modificateur ou d'intermédiaire au niveau structural (Fig. 1.15).

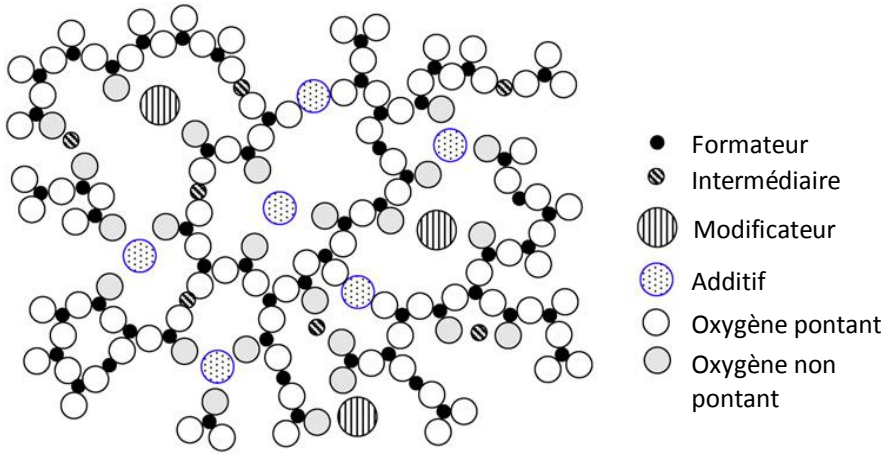



*Fig. 1.15 – Illustration schématique de la structure d'un réseau vitreux par Mahapatra et Lu [Mah10].*

Les matériaux vitreux semblent bien adaptés pour l'étanchéité des systèmes pSOCs. D'une manière générale, leurs caractéristiques sont [Fer05a], [Les07b] :

- Une application aisée sur des substrats variés, quelle que soit la géométrie, notamment grâce à la bonne mouillabilité (métallique, céramique).
- Une viscosité variable en fonction de la température. Cette dernière doit être suffisamment faible lors de la mise en œuvre, mais suffisamment élevée lors du fonctionnement du système. La viscosité idéale pour sceller les matériaux est de $10^5$ Poise mais pour éviter la réactivité avec les composants des pSOCs, on utilise de préférence une viscosité d'environ $10^7$ - $10^{11}$ Poise correspondant à l'intervalle viscoplastique du verre. Cette dernière permet de maintenir le scellement en place tout en relaxant les tensions internes produites par des différences de CET avec les parties céramiques et métalliques ou par des gradients de température au sein des pSOCs.
- A la différence des matériaux cristallisés, les verres n'ont pas de stœchiométrie fixe. La composition peut donc être modulée afin d'ajuster les propriétés en particulier le CET et la viscosité.
- Dans le cas des verres et de certaines vitrocéramiques avec une partie vitreuse importante, les fissures apparues pendant les cycles thermiques peuvent être réparées par un traitement thermique postérieur.
- Dans le cas des vitrocéramiques, durant le traitement thermique de cristallisation, il se produit une brusque augmentation de la viscosité du matériau suite à l'apparition de phases cristallines. Cette caractéristique peut-être utilisée de façon avantageuse durant la mise en forme. La basse viscosité du verre initial permet la mise en place du scellement ; le matériau se rigidifiant ensuite par cristallisation. Toutefois, un contrôle de la microstructure de la vitrocéramique est primordial pendant la mise en forme et le fonctionnement. En effet, l'apparition de phases cristallines non

désirées pourrait engendrer des changements de volume importants et nuisibles au bon fonctionnement des systèmes.

- Une résistivité généralement élevée si la composition n'est pas trop riche en cations alcalins.

Cependant, les verres et vitrocéramiques présentent également des inconvénients :

- une tendance à la dévitrification entrainant la formation de phases cristallisées non désirées.
- une fragilité à basse température : un verre est considéré comme un matériau cassant sous la $T_g$ ne résistant pas aux chocs.
- une faible résistance aux cycles thermiques essentiellement due aux incompatibilités des CETs.
- une forte réactivité chimique avec les autres composants des pSOCs, et notamment avec les interconnecteurs de type Crofer (alliage riche en chrome) pouvant entrainer trois problèmes distincts que sont :
    1. l'appauvrissement en chrome du métal qui le fragilise et entraine l'apparition de fissures,
    2. la formation locale de cristaux ayant des CET fortement différents comme par exemple $BaCrO_4$ [Yan03],
    3. une couche d'oxyde de chrome trop épaisse provoquant au final le décollement du scellement.

Parmi les nombreuses formulations de verres et vitrocéramiques développées pour les scellements de pSOC, aucune n'a montré de dégradation majeure en mode de fonctionnement pSOC pendant plus de 1000 h [Bar03]. Les formateurs de réseau vitreux communément employés (seuls ou en combinaison) sont $SiO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$ puisque les autres formateurs ont l'inconvénient d'être réduit par le dihydrogène à la température d'utilisation des pSOCs. Les modificateurs de réseau utilisés pour les scellements sont les oxydes d'alcalins ($Li_2O$, $Na_2O$ et $K_2O$) [Don93] bien qu'ils aient tendance à réagir avec les composants des systèmes pSOC [Bie00], [Ley96], [Nie04] et peuvent accroitre la volatilisation du chrome [Jia01], [Lah99]. C'est pourquoi, on utilise préférentiellement les oxydes alcalino-terreux (BaO, SrO, CaO et MgO). $Al_2O_3$ est l'oxyde intermédiaire généralement associé même si $Ga_2O_3$ peut parfois le remplacer. Enfin, les oxydes de métaux de transition comme ZnO, NiO, $TiO_2$, $Cr_2O_3$ sont des exemples d'additifs. Le tableau 1.3 résume les oxydes utilisés dans les scellements vitreux et leurs fonctions [Mah10], [Mei08], [Sch02], [Wei06b].

*Tab. 1.3 – Fonctions des différents oxydes utilisés dans les scellements pour pSOCs [Mah10].*

| Constituant du verre | Oxyde | Fonction |
|---|---|---|
| **Formateur de réseau** | $SiO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$ | Formateur de réseau vitreux |
| | | A l'origine des valeurs de $T_g$, $T_s$, CET |
| | | Déterminent l'adhésion et la mouillabilité avec les autres composants des pSOC |
| **Modificateur de réseau** | | Maintiennent la neutralité des charges |
| | $Li_2O$, $Na_2O$, $K_2O$ | Génèrent des oxygènes non pontant |
| | BaO, CaO, MgO, SrO | Modifient les propriétés des verres comme $T_g$, $T_s$, et CET |
| **Intermédiaire** | $Al_2O_3$, $Ga_2O_3$ | Retardent la dévitrification |
| | | Modifient la viscosité du verre |
| **Additif** | $La_2O_3$, $Nd_2O_3$, $Y_2O_3$ | Modifient la viscosité du verre |
| | | Augmentent le CET |
| | ZnO, PbO | Améliorent la fluidité du verre, |
| | NiO, CuO, CoO, MnO | Améliorent l'adhésion du scellement vitreux avec les autres composants des pSOC |
| | $Cr_2O_3$, $V_2O_5$ | Réduisent la tension de surface |
| | $TiO_2$, $ZrO_2$, SrO | Induisent la dévitrification |
| | $Sb_2O_3$ | Agent oxydant |

Nous allons décrire ci-après les scellements vitreux déjà proposés dans la littérature, leurs principales compositions et les avantages/inconvénients associés. Pour cela, nous distinguerons trois familles de joints vitreux : les verres simples, les verres cristallisés (vitrocéramiques) et les verres simples auquel on ajoute des particules céramiques (composites verre/céramique).

#### 2.1.1.2.1. Les verres

Les verres sont mis en forme par un simple traitement thermique au dessus de la température de ramollissement du verre permettant l'étalement de celui-ci. Ils ont ainsi été rapidement proposés comme solution pour les joints des pSOCs. Toutefois, ils doivent être stables sur le long terme et avoir des propriétés thermiques adéquates (§ 2). La plupart des verres utilisés pour ces joints se trouvent généralement sous une forme solide à la température d'utilisation. Ils sont qualifiés de joints "rigides" et présentent une viscosité supérieure à $10^{10}$ Poise. Certains auteurs ont proposé l'utilisation de verres dit "pâteux", c'est-à-dire présentant des viscosités plus faibles de l'ordre de $10^6$ Poise [Har92]. Cette solution n'est pour le moment pas très développée. La viscosité des verres est donc une propriété importante à considérer. Nous présentons ainsi quelques généralités sur ce point avant de détailler certaines formulations de verres spécialement développées pour les joints des pSOCs.

2.1.1.2.1.1. La viscosité des verres

La viscosité (notée η) est une propriété qui représente la contrainte de cisaillement nécessaire pour produire un gradient de vitesse d'écoulement d'une unité dans la matière [Bar05], [Sch80], [Zar85]. L'unité légale est le Pa.s toutefois nous utiliserons dans le manuscrit le Poise (10 Poise = 1 Pa.s). Aux températures inférieures à la transition vitreuse, les verres se comportent comme des solides élastiques tandis qu'aux dessus de la $T_g$ ils sont considérés comme des liquides visqueux.

Dans la pratique, les étapes d'élaboration correspondent à des valeurs particulières de viscosité (Fig. 1.16). Par exemple, entre $10^4$ et $10^8$ Poise se trouvent les étapes de mise en forme (soufflage, coulée, moulage, étirage), vers $10^2$ Poise, la fusion et l'affinage. Un verre est alors caractérisé au point de vue viscosité par les températures qui correspondent à ces valeurs particulières qu'on nomme points fixes (Tab. 1.4). Selon que l'intervalle de température entre ces viscosités est plus ou moins important, on parle de verres "longs" ou "courts".

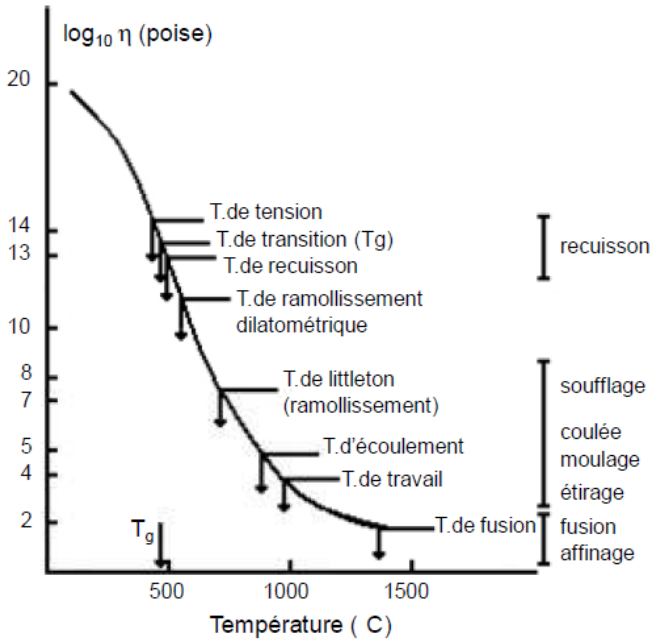



*Fig. 1.16 – Logarithme de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel en fonction de la température [Zar82].*

Il convient de définir ici la température de Littleton ($T_L$) aussi appelée température de ramollissement. Cette température est déterminée par un essai d'allongement de fibre sous son propre poids. A cette température, une fibre de 285 mm de long, de diamètre 0,5 à 0,75 mm, suspendue verticalement dans un four s'allongera par gravité à raison de 1 mm par minute.

De nombreuses méthodes permettent de mesurer ou d'estimer des gammes de viscosité (Annexe E). Dans cette étude, nous nous sommes limités à des mesures par :

- viscosimètre à rotation (10-$10^4$ Poise) pour les mesures à haute température,
- microscopie de chauffage ($10^3$-$10^{10}$ Poise) apportant une estimation des points fixes entre $10^3$ et $10^{10}$ Poise,
- analyse thermomécanique qui donne la température de ramollissement dilatométrique $T_d$ ($10^9$-$10^{11,3}$ Poise),
- analyse thermique différentielle qui donne la $T_g$ ($10^{13\text{-}13,3}$ Poise).

Nous nous sommes basés sur les mesures citées ci-dessus pour évaluer la $T_L$ de nos verres. Les courbes de viscosité ont été obtenues à partir de ces données et par affinement aux moindres carrés suivant la loi Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (E. 1.3):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \qquad \text{(E. 1.3)}$$

où T est la température en Kelvin et A, B, $T_0$ sont des constantes calculées à partir des valeurs de viscosité.

*Tab. 1.4 – Désignation des points fixes et de leurs viscosités correspondantes [Zar82].*

| Points Fixes | log η (Poise) |
|---|---|
| Fusion | 2 |
| Travail | 4 |
| Enfoncement | 4,22 |
| Ecoulement | 5 |
| Ramollissement (température de Littleton $T_L$) | 7,6 |
| Ramollissement dilatométrique ($T_{rd}$) | 9 – 11 |
| Recuit | 13 |
| Transition vitreuse ($T_g$) | 13 – 13,3 |
| Tension | 14,5 |

2.1.1.2.1.2. Exemple de formulation de verre

Larsen [Lar98] a reporté les problèmes de l'utilisation des verres exclusivement à base de phosphates comme formateurs du réseau vitreux. Il a particulièrement étudié le comportement des verres du système $Al_2O_3$-$Cr_2O_3$-CaO-MgO-$B_2O_3$-$P_2O_5$ comme matériaux de scellement avec l'électrolyte YSZ et l'interconnecteur $La_{0,8}Ca_{0,22}CrO_3$ (LCC). Bien que certaines compositions présentent une bonne union avec le LCC sans réactions préjudiciables à l'interface scellement-interconnecteur et des CETs adéquates, ces verres ont une volatilisation très importante. Pour certaines compositions, la perte de masse peut aller jusqu'à 34%, conduisant à un matériau poreux

qui ne permet pas de maintenir l'étanchéité. De plus, à la température d'utilisation des pSOCs, les phosphates réagissent avec le cermet Ni-YSZ à l'anode pour former des phosphures de nickel (NiP) et des oxyphosphates de zirconium. Enfin, les verres de phosphate cristallisent couramment pour former des pyrophosphates métalliques qui peuvent facilement se décomposer à haute température sous environnement humide.

Des études ont également été faites sur l'utilisation de $B_2O_3$ comme formateur de verre. Celle-ci est limitée comme pour $P_2O_5$. En effet, le bore réagit avec l'atmosphère pour former des espèces gazeuses dans la gamme de température 700-1000°C. En présence d'une atmosphère sèche, il se forme du $BO_2$ (g) et en présence d'une atmosphère humide $H_2/H_2O$, il se forme des espèces telles que $B_2(OH)_2$ (g) et $B_2(OH)_3$ (g). Zhang *et al.* [Zha08a] annoncent une perte de masse dix fois plus importante dans un verre contenant 20% de $B_2O_3$ par rapport à un verre contenant 2% $B_2O_3$. Les borates montrent également d'importantes réactions avec les interconnecteurs LCC à la fois en atmosphères oxydante et réductrice. Il a été proposé d'ajouter des alcalino-terreux et de petites quantités de $P_2O_5$ [Lar95], ceci entraine une meilleure capacité de mouillage mais n'améliore pas la stabilité.

La communauté est en accord sur le fait que les meilleurs résultats sont obtenus principalement avec le formateur de verre $SiO_2$. A titre non exhaustif, le tableau 1.5 présente quelques compositions de verres à base silicate développées pour être employées en tant que scellement dans les pSOCs fonctionnant entre 800 et 1000°C. On remarque que la plupart des compositions développées ne contiennent pas d'alcalin. En effet, ils ont tendance à réagir avec les interconnecteurs pour former des espèces gazeuses très volatiles du type $R_2CrO_4$ (R = Li, Na, K) diminuant l'efficacité des pSOCs car le chrome bloque les sites actifs des électrodes [Les07b].

*Tab. 1.5 – Exemples de systèmes de verres utilisés comme scellement dans les pSOCs.*

| Formateur de verre | Intermédiaire | Autres oxydes | Référence |
|---|---|---|---|
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SrO – La_2O_3$ | [Blo95], [Ley96] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | RO (R = Ba, Ca) | [Yan03b] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $BaO – SrO – As_2O_3$ | [Lah02] |
| $P_2O_5 – SiO_2$ | $Al_2O_3$ | MgO | [Lar99a] |
| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Na_2O$ | [Lar99b] |

La faible réactivité vis-à-vis des autres composants des cellules électrochimiques est un point qui rend les scellements vitreux à base de $SiO_2$ avantageux par rapport à ceux cités précédemment. Larsen *et al.* [Lar96] ont étudié ce point et ont montré qu'il n'y avait pas de réaction préjudiciable notamment à l'anode. En outre, la perte de masse observée à 1000°C était inférieure à 1%. Les systèmes utilisés par ces auteurs étaient un verre de silice pure et deux verres à base de $SiO_2$, l'un

avec une viscosité faible et l'autre avec une viscosité élevée. De même, Harufuji [Har92] a caractérisé deux verres sodocalciques avec des $T_g$ différentes, l'un rigide et l'autre fluide à 1000°C dans les conditions d'une SOFC. Il a mis en évidence que lorsque le scellement est solide, il ne peut tolérer les tensions générées par les différences de CET des matériaux à sceller et lorsque le scellement est liquide, il s'infiltre dans les pores des électrodes causant la diminution des performances de celles-ci. De plus, ces verres contiennent de grandes quantités de sodium qui migrent facilement et provoquent des réactions indésirables avec le reste des composants. D'autres compositions ont été développées à partir du système $SrO\text{-}La_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ pour être utilisées entre 800 et 1000°C [Ley96], [Blo95]. Les CETs de ce système peuvent atteindre $13.10^{-6}$ $K^{-1}$, ils sont donc appropriés pour sceller les interconnecteurs (LSC ou alliages Cr-Fe) et l'électrolyte (YSZ). A la température de fonctionnement des pSOCs, ces scellements ont une viscosité comprise entre $10^5$ et $10^7$ Poise, ce qui permet une tolérance d'environ 20% sur la différence des CETs des matériaux à sceller. L'ensemble des compositions présente une bonne stabilité chimique sous les atmosphères oxydante et réductrice. Les auteurs ont également étudié l'adhérence du scellement sur les différents substrats (YSZ, Ni/YSZ, LSM, alliage Cr-Fe). Celle-ci est dans tous les cas idéale avec d'un côté, pour les céramiques, la migration d'espèces chimiques provenant des céramiques vers le verre, et d'un autre côté, l'augmentation du chrome à l'interface verre-métal. Cependant, la viscosité à la température de fonctionnement est trop basse, autour de $10^5$ Poise, ce qui entraine le suintement avec la pression et provoque l'amincissement du scellement au cours du temps.

#### 2.1.1.2.2. Les vitrocéramiques

Les matériaux vitrocéramiques, initiés par la cristallisation contrôlée des verres, furent développés par la société Corning Glass Works dans les années 50 [Str79]. Ces matériaux gagnent en importance dans de nombreux domaines avec beaucoup d'applications en perspectives. Ils sont formés à partir de verres soumis après élaboration à un processus de cristallisation contrôlé (vitrocéramisation) par un traitement thermique. La cristallinité des vitrocéramiques peut excéder 90%, bien que la taille des cristaux soit rarement supérieure à 1 µm. Les phases cristallines formées, leurs proportions et leurs microstructures, dépendent de la composition du verre initiale, du traitement thermique appliqué et de la présence ou non d'agent nucléant. La nature du nucléant, par exemple $TiO_2$, permet d'initier la cristallisation dans tout le volume du verre produisant au final une microstructure fine. Le processus de transformation des verres en vitrocéramiques peut être ou non contrôlé. Il peut également intervenir lors du refroidissement (cristallisation), du chauffage ou encore

lors de traitements isothermes (dévitrification) [Bar05], [Sch80], [Zar85]. Tout ceci est directement à l'origine des propriétés finales du matériau (CET, conductivité, réactivité, …).

Les vitrocéramiques semblent être un bon matériau pour les joints de scellement dans les pSOCs puisqu'elles sont plus résistantes chimiquement et mécaniquement que les verres. Elles tirent avantage du côté vitreux avant cristallisation pour la mise en forme et du côté cristallisé pour leur solidité et leur stabilité lors du fonctionnement. Le procédé de mise en forme se fait en deux étapes : la première à une température permettant d'obtenir une fluidité suffisante pour la mise en forme du joint et la seconde à une température plus faible correspondant au processus de cristallisation (nucléation et croissance). La littérature sur les vitrocéramiques de scellement est abondante. Les systèmes borosilicates [Loe02], [Mei03], [Oha01], [Soh02], [Soh04], [Yan03a], [Yan03b], [Yan04], [Zhe04], silicates d'alcalino-terreux [Lar04b] et phophosilicates [Lar98], [Lar99a] ont été suggérés pour être utilisés comme joint dans les pSOCs. Dans ce manuscrit, l'accent sera mis sur les silicates et les borosilicates.

Le tableau 1.6 résume les principaux systèmes vitrocéramiques développés dans la bibliographie. Le tableau 1.7 reprend les phases cristallisées formées dans ces systèmes et leurs CETs associés. Les propriétés finales des vitrocéramiques dépendent essentiellement de ces phases et de leurs proportions. Il est donc essentiel de connaître les types de cristaux formés, leur cinétique de formation et leur quantité relative à la fois pendant la mise en forme du joint et sur le long terme.

*Tab. 1.6 – Exemples de systèmes vitrocéramiques utilisés comme scellement dans les pSOCs.*

| Formateur de verre | Intermédiaire | Autres oxydes | Référence |
|---|---|---|---|
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $BaO – La_2O_3/ZrO2/NiO$ | [Ble01] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | RO (R = Ba, Ca, Mg) | [Lah00] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $BaO – As_2O_3/MgO – As_2O_3$ | [Eic99] |
| $SiO_2$ | - | BaO – RO (R = Mg, Zn) | [Lar04a] |
| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | BaO – RO (R = Ca, Mg, Zn) | [Lar04b] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | SrO | [Ley96] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | - | SrO, $CaO – Y_2O_3$ | [Cho07b], [Cho07c] [Cho08a] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | - | $MgO/SrO – A_2O_3$ (A = Y, La, Al) | [Kum08] |
| ε $SiO_2 – B_2O_3$ | ε $Al_2O_3$ | $BaO – ZrO_2$ | [Lao09] |
| $SiO_2 – B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SrO – La_2O_3$ | [Mah08] |
| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $CaO – Na_2O$ | [Sme08], [Sme09] |
| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $CaO – Na_2O – MgO/ZnO/La_2O_3$ | [Sme10] |
| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | BaO – CaO | [Bat05], [Gho08], [Yan03a] |

Le système $BaO–CaO–Al_2O_3–SiO_2$ (+ additifs) a été largement étudié [Bat05], [Gho08], [Yan03a]. Cependant, Batfalsky *et al.* [Bat06] ont constaté une incompatibilité de ces compositions avec les interconnecteurs métalliques, à l'origine de la limitation des performances des piles SOFCs [Haa05]. Plusieurs réactions indésirables se produisent en effet dans les conditions d'utilisation des pSOCs et accélèrent la corrosion des métaux pour finalement former des oxydes conducteurs ($Fe_3O_4$, FeO) provoquant des courts-circuits.

*Tab. 1.7 – Composés cristallisés généralement présents dans les vitrocéramiques de scellement et leurs CETs associés [Mah10].*

| Phases dévitrifiés | Formule | $\alpha$ / $10^{-6}$ $K^{-1}$ |
|---|---|---|
| Quartz | $SiO_2$ | 11,2-23,3 |
| Enstatite | $MgSiO_3$ | 9,0-12,0 |
| Clinoenstatite | $MgSiO_3$ | 7,8-13,5 |
| Protoenstatite | $MgSiO_3$ | 9,8 |
| Forsterite | $Mg_2SiO_4$ | 9,4 |
| Wollastonite | $CaSiO_3$ | 9,4 |
| Orthosilicate de calcium | $Ca_2SiO_4$ | 10,8-14,4 |
| Silicate de barium | $BaSiO_3$<br>$Ba_2Si_3O_8$ | 10,5-12,5<br>12,6 |
| Borate de barium | $BaB_2O_4$ | $\alpha_a$ = 4,0<br>$\alpha_c$ = 36,0 |
| Zirconate de barium | $BaZrO_3$ | 7,9 |
| Hexacelsian | $BaAl_2Si_2O_8$<br>$SrAl_2Si_2O_8$ | 6,6-8,0<br>7,5-11,1 |
| Monocelsian | $BaAl_2Si_2O_8$<br>$SrAl_2Si_2O_8$ | 2,3<br>2,7 |
| Celsian orthorhombique | $BaAl_2Si_2O_8$<br>$SrAl_2Si_2O_8$ | 4,5-7,1<br>5,4-7,6 |
| Cordiérite | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ | 2,0 |

Les systèmes les plus développés sont principalement des vitrocéramiques borosilicatées contenant des alcalino-terreux, en particulier Ba et Sr. En effet, la plupart de ces compositions sont prometteuses car elles cristallisent des phases avec des CETs relativement élevés. Il existe cependant des phases indésirables telles que le monocelsian ($BaAl_2Si_2O_8$, $\alpha = 2{,}3.10^{-6}$ $K^{-1}$; $SrAl_2Si_2O_8$, $\alpha = 2{,}7.10^{-6}$ $K^{-1}$) ou la cordiérite ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$ $\alpha = 2{,}0.10^{-6}$ $K^{-1}$). Ces vitrocéramiques possèdent de bonnes propriétés de scellement et montrent en général une bonne stabilité sous $O_2$ et sous $H_2$ [Jin07]. Geasse et Conradt [Gea01], [Gea03] ont particulièrement étudié ces systèmes au début des années 2000. En se basant sur le diagramme ternaire $BaO-CaO-SiO_2$. Ils ont déterminé une plage de composition donnant des vitrocéramiques avec au final des caractéristiques thermiques très intéressantes. Le principal inconvénient des boroaluminosilicates de baryum et/ou strontium vient

de la réactivité avec les interconnecteurs et notamment avec le chrome formant à l'interface du $BaCrO_4$ et $SrCrO_4$ [Pen09]. Ces composés ont des CETs d'environ 22-23.$10^{-6}$ $K^{-1}$ supérieurs au CET du Crofer22APU conduisant à la formation de fissures à l'interface [Yan03a], [Cho08a], [Cho08b]. Partant de ce constat, Lara *et al.* [Lar04a], [Lar06] ont développé en 2004 des compositions $SiO_2$-BaO-RO (R = Mg, Zn) sans $Al_2O_3$ qui montrent d'excellentes propriétés de scellement comme une résistivité élevée et des caractéristiques thermiques adéquates.

Dans le but de limiter la réaction avec le métal, l'ajout de $P_2O_5$ en petite quantité permet d'atténuer la formation de chromates sans nuire à la durabilité de la vitrocéramique [Ana10]. Très récemment, des vitrocéramiques issues du système SrO-CaO-$Y_2O_3$-$B_2O_3$-$SiO_2$-ZnO ont été testées par Chou [Cho10] sur Crofer22APU recouvert ou non par une couche de spinelle $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$. Des tests ont permis de montrer une bonne résistivité de ces systèmes. La couche de spinelle qui au départ doit limiter les interactions vitrocéramique/métal est attaquée par le scellement vitreux et est complètement dégradée sur le long terme. Elle ne convient donc pas pour ces applications. Quant à la vitrocéramique seule, des études complémentaires seront nécessaires pour la valider en tant que scellement pour pSOC.

Pour finir, on peut citer les quelques travaux réalisés sur des vitrocéramiques de mica (famille de minéraux, de structure lamellaire du groupe des phyllosilicates) avec des compositions du type $SiO_2$-$B_2O_3$-$Al_2O_3$-$K_2O$-MgO-F [Yam97], [Boe98]. Cependant, ces études sont très limitées car les réactions de ces systèmes avec les interconnecteurs métalliques sont trop importantes. Les auteurs ont effectivement observé des diffusions importantes du chrome et du fer dans le scellement ainsi que des réactions à l'interface provoquant la formation de composés cristallisés comme $Mg(Cr,Al)_2O_4$ limitant l'adhésion du joint.

A court terme, il conviendrait de diminuer la teneur en $B_2O_3$ (< 10 mol%) dans les formulations de vitrocéramique pour avoir une meilleur stabilité tout en maintenant une température de densification du verre initial pas trop élevé (900°C maximum) et un CET autour de 12.$10^{-6}$ $K^{-1}$.

#### 2.1.1.2.3. Les composites

Le concept de matériaux composite pour joint de scellement a été abordé dans le passé pour les lampes halogènes fonctionnant à haute température [Tho88]. Le principe repose sur l'association d'un verre avec un composé réfractaire. Le verre est utilisé au dessus de sa $T_g$ et les ajouts permettent de contrôler les caractéristiques thermiques, ce qui confère au composite un caractère

déformable et permet d'obtenir à la fois l'adhésion et l'étanchéité. L'ajout du composé réfractaire, souvent sous forme de poudre, aide à moduler les propriétés thermomécaniques telles que la viscosité, le CET ou la conductivité thermique et ceci en jouant sur le type d'additif, la fraction volumique et la granulométrie [Bro06a], [Bro06b]. Au final, le composite doit être à la fois déformable lors de l'élaboration et rigide lors de l'utilisation en tant que joint de scellement.

Ce genre de matériaux composites a été développé pour les joints de scellement dans les pSOCs. Larsen *et al.* [Lar99c] ont été parmi les précurseurs en visant comme application des SOFCs fonctionnant à 1000°C. Ils ont ajouté à un aluminosilicate de sodium des particules céramiques telles que $(Mg,Ca)SiO_3$, $Mg_2SiO_4$, $CaSiO_3$, $CaZrO_3$, $TiO_2$, $MAlSi_2O_8$ avec M = Ca, Sr ou Ba.

Loehman *et al.* [Loe05] ont également élaboré des composites de scellements en associant un verre du système $BaO\text{-}CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3$ avec des poudres comme YSZ. Ils ont notamment constaté une réaction entre le BaO du verre et les particules de YSZ pour former $BaZrO_3$ ($\alpha$ = 7,9.$10^{-6}$ $K^{-1}$). Pour compenser le faible CET, ils ont ajouté de l'argent ($\alpha$ = 20,1.$10^{-6}$ $K^{-1}$). En parallèle, au centre de recherche de Jülich, des composites à base de verre $BaO\text{-}CaO\text{-}SiO_2$ et de 10 à 30% en masse de $ZrO_2$ ont été étudiés thermiquement et testés avec succès [Gro06]. Ces dernières années, d'autres études similaires ont été menées sur des composites de scellement en associant des céramiques à des systèmes vitreux : 10 à 20% vol. d'$Al_2O_3$ [Sme08a], 7 à 30% vol. de MgO [Nie07], 1 à 60% de fibres de YSZ et d'$Al_2O_3$ [Sub09] et de 35 à 45% vol. de fibres poreuses d'$Al_2O_3$ [Lee07].

D'autres approches originales ont été étudiées par l'association de fibres céramiques commerciales (48% $Al_2O_3$ – 52% $SiO_2$) à un composite YSZ-boroaluminosillicate de baryum [Tan00]. Ce dernier a été testé en tant que scellement dans un empilement SOFC (Fig. 1.17). Il permet l'étanchéité alors que les fibres, placées entre le scellement composite et l'électrolyte, permettraient de supprimer la fissuration du joint par assouplissement des contraintes au cours des cycles thermiques. Autrement dit les fibres absorbent la dilatation des autres composants sans affecter le scellement vitreux.

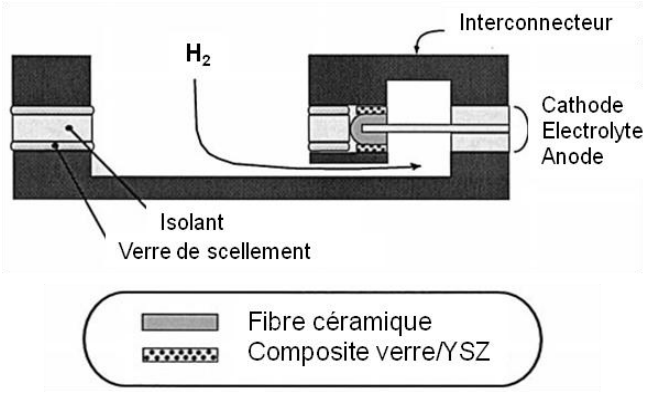



*Fig. 1.17 – Schéma représentant l'association d'un composite de scellement verre/YSZ avec des fibres de $Al_2O_3$-$SiO_2$ [Tan00].*

Des études industrielles menées par NexTec ont reporté l'utilisation d'un verre du système $BaO\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ associé à des poudres de mica, de talc, d'alumine ou des fibres de zircone afin d'augmenter la viscosité. Les taux de fuite ont été minimisés pour des compositions ne contenant que 15 à 25% vol. de verre avec les différentes poudres céramiques. Dans cette approche, il est nécessaire de chauffer le composite à une température suffisante pour obtenir l'étanchéité par écoulement du verre. Ceci peut être un inconvénient vis-à-vis des autres composants des pSOCs en particulier pour les interconnecteurs métalliques. Ce type de composite à forte proportion en céramique a aussi été développé au CEA [Bia05] ; l'originalité provient de la mise en forme par projection plasma du verre sur de la zircone, elle-même projetée. Pour des raisons intrinsèques au procédé, la céramique a une microstructure lamellaire fissurée présentant donc une porosité ouverte de l'ordre de 10%. Lors d'un traitement thermique suivant la projection thermique du verre, celui-ci migre par capillarité au sein du réseau poreux avec le double effet d'apporter l'étanchéité dans le volume et de napper la matrice céramique pour permettre l'adhésion.

D'autres résultats encourageants ont été obtenus avec l'addition de nanotube de nitrure de bore à un verre du système $BaO\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ [Cho07a]. Effectivement, les auteurs ont reporté l'augmentation de la ténacité (résistance d'un matériau à la rupture par fissuration) d'environ 30% par rapport au verre de base. De plus, les auteurs ont reporté que l'addition de petites quantités de nitrure de bore influe peu sur la viscosité des échantillons.

De manière générale, les composites verre/céramique montrent de bonnes capacités de scellement pour les pSOCs avec une amélioration des propriétés thermiques. En effet, la céramique joue un rôle de charpente réfractaire tandis que le verre apporte les propriétés d'étanchéité et d'adhésion. Le principal inconvénient provient de la réactivité entre la céramique et le verre entrainant des cristallisations secondaires comme le montre la figure 1.18 représentant la microstructure d'un composite verre $BaO\text{-}CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3$ avec des particules YSZ traité thermiquement à 900°C [Bro06b]. Cette cristallisation a pour conséquence d'augmenter la viscosité du verre et ainsi de limiter l'étalement du composite lors de sa mise en forme. Elle peut aussi, lors d'une réaction importante, conduire à des variations du CET.

De ce fait, une autre approche consiste à élaborer des composites à base de verre et de particules non réactives telles que des métaux [Loe05]. En effet, le laboratoire national de Sandia a expérimenté un composite à base d'un verre (vitrocéramique) $ZnO\text{-}CaO\text{-}SrO\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ et de poudre de nickel métallique (5-30% vol.). L'ajout de nickel permet d'ajuster le CET du composite tout en limitant la réactivité avec le verre. Story *et al.* [Sto08] ont associé au verre des particules d'un alliage métallique à mémoire de forme (TiNiHf). Cet alliage a l'avantage d'être déformable et ainsi de pouvoir relaxer les contraintes que subit le verre lors des cycles thermiques. On peut toutefois se

demander si la conductivité électrique de ces composites verre/métal n'est pas trop importante mais ce point n'a pas encore été abordé dans la littérature.

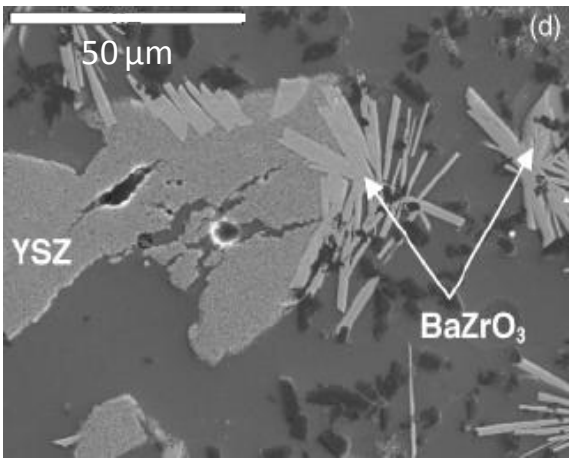



*Fig. 1.18 – Microstructure d'un composite verre borate/YSZ après traitement thermique à 900°C [Bro06b].*

### 2.1.2. LES JOINTS RIGIDES MÉTALLIQUES BRASÉS

Le brasage métallique permet d'obtenir des joints rigides étanches dans les conditions spécifiques des pSOCs [Fer05b], [Wei06c]. Le brasage consiste à assembler deux pièces entre elles au moyen d'un métal d'apport. Celui-ci doit être à la fois de composition différente vis-à-vis des pièces à assembler et de température de fusion moins élevée. Cette technique repose sur le principe de la capillarité, dont la propriété est, pour un liquide, sa facilité à se répandre entre deux corps solides jointifs. Le scellement est au final formé par refroidissement sous la température de fusion de l'alliage métallique pour former un joint rigide. Les matériaux métalliques présentent généralement les avantages d'avoir une bonne rigidité et une déformation plastique. Ceci permet de réduire les tensions thermomécaniques produites par une différence de CET entre les différents matériaux utilisés au sein des systèmes pSOCs. Pendant le fonctionnement, le joint doit être stable aux conditions d'utilisations environnementales de la cellule, le métal doit donc être résistant à l'oxydation. C'est pourquoi on emploie en général des alliages à base de métaux nobles tels que l'or ou le platine [Wei03]. Toutefois, les inconvénients majeurs de ce type de joint sont la conductivité électrique élevée pouvant provoquer des courts-circuits et la non résistance sur le long terme aux environnements spécifiques des pSOCs [Kha03]. Un autre point négatif provient de la faible mouillabilité du métal sur les céramiques entrainant une mauvaise adhérence du joint. L'enjeu est d'améliorer cet aspect par ajout de petite quantité de métal réactif (Ti, Hf, Zr, …) [Wei04] ou par l'ajout d'oxydes métalliques (CuO, $Al_2O_3$, $AlTiO_5$, …) [Wei05]. La présence d'eutectiques dans les

diagrammes de phase de ces alliages améliore la mouillabilité. C'est le cas du système Ag-CuO [Nis98], [Rot01], qui est utilisé pour braser l'alumine [Sch00] et des perovskites [Ers02]. L'addition d'oxyde métallique peut aussi être utilisée pour ajuster le CET des joints brasés car le CET de la plupart des brasures est de l'ordre de 16 - 21.$10^{-6}$ $K^{-1}$, beaucoup plus élevé que ceux de YSZ et d'autres composants SOFC.

### 2.1.3. LES JOINTS COMPRESSÉS

Le concept des joints compressés consiste à comprimer axialement un matériau déformable pour que celui-ci "épouse" les parois à la manière d'un joint torique. Le principe minimise l'importance de la différence des coefficients de dilatation des matériaux à sceller, le scellement en compression n'étant pas directement lié aux composants adjacents. Ainsi, les différents composants de l'empilement sont libres de se dilater pendant les cycles thermiques. Pour une bonne efficacité, ce scellement doit se déformer sous la pression appliquée pour remplir totalement l'emplacement qui lui est réservé. Les joints compressés font appel à deux types de matériaux : les métaux et les micas.

Certains métaux ductiles comme par exemple les métaux nobles Au [Web01], [Bra03] et Ag [Duq04], [Cho03a] sont de bons candidats. Ces derniers ont en effet la capacité de résister à l'atmosphère oxydante présente dans les pSOCs et d'éviter ainsi la formation, lors de l'utilisation, d'une couche superficielle d'oxyde qui diminuerait l'efficacité du joint. Certains de ces joints sont intégrés dans les entretoises séparant les cellules élémentaires dans un assemblage. On peut citer le brevet de Meacham [Mea05] qui présente un empilement de cellules à combustible dans lequel l'anode d'une cellule et la cathode de la cellule adjacente sont séparées par des entretoises métalliques jouant le rôle de joint d'étanchéité. Chaque entretoise agissant en compression axiale est réalisée selon un procédé d'estampage et par roulage des bords. L'inconvénient de ce type de joint reste cependant la conductivité électrique élevée.

L'autre type de joint compressé, plus largement étudié, est basé sur l'utilisation de micas comme la muscovite ou la phlogopite [Bram04], [Cho02a], [Cho03a], [Cho05a], [Cho05b]. Les micas font partie d'un sous-groupe de minéraux appartenant aux phyllosilicates ou silicates lamellaires. Ils sont composés de feuilles de tétraèdres de silicate et leur formule générale est $AB_3(X,Si)_4O_{10}(O,F,OH)_2$ avec dans la majorité des cas A = K ; B = Al, Li, Fe, Zn, Cr, V, Ti, Mg et/ou Mn ; C = Al, Be, B et/ou Fe. Ces composés sont généralement connus pour leur résistivité élevée et pour la stabilité de leur constante diélectrique, ils sont par conséquent largement adoptés dans les dispositifs électroniques [Sim01]. Les scellements à base de micas seuls présentent toutefois des taux de fuite important, supérieurs de plusieurs ordres de grandeur par rapport à ceux des verres de

scellement [Cho02b]. Par conséquent, il est nécessaire de les combiner avec d'autres matériaux tels que de l'argent ou du verre afin de réduire le taux de fuite. Ce concept, présenté figure 1.19, revient à introduire une couche intermédiaire entre le mica et le matériau à sceller. La figure 1.20 montre l'influence de ces ajouts aux micas sur le taux de fuite en fonction de la force de compression [Cho03b]. Il est clairement visible que les taux de fuite diminuent avec l'augmentation des forces de compression. De plus, l'utilisation d'un verre, comme couche intermédiaire pour les joints mica est plus efficace qu'une couche intermédiaire d'argent. Le verre comble par fluage les défauts de surface des fuites. L'argent ne comble ces défauts que par déformation avec la force de compression, ce qui semble moins efficace. Chou *et al.* [Cho05a] ont démontré également que la qualité du joint augmente avec la quantité de verre.

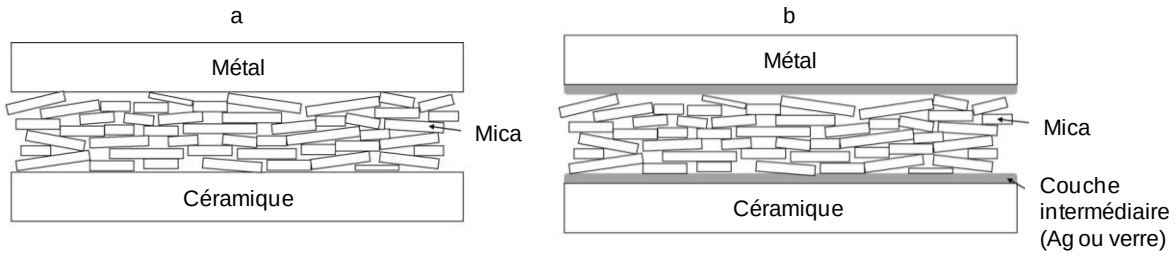



*Fig. 1.19 – Joints compressés à base de Mica, a) sans couche intermédiaire, b) avec couche intermédiaire [Fer05a].*

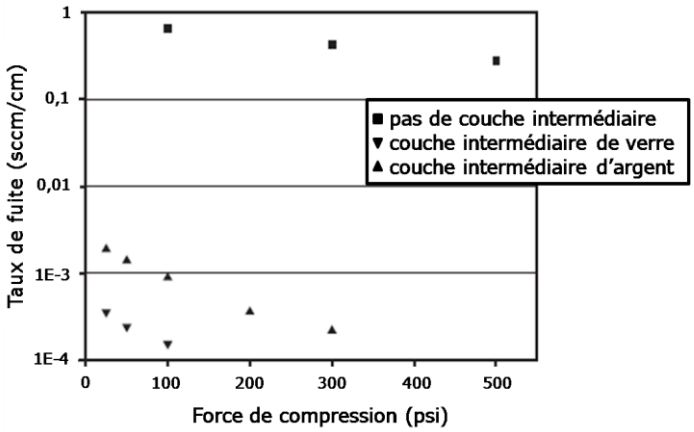



*Fig. 1.20 – Variation du taux de fuite d'un joint de mica muscovite monocristallin avec et sans couche intermédiaire fonctionnant à 800°C en fonction de la force de compression appliquée (sccm.cm$^{-1}$: centimètre cube standard par minute par unité de longueur du joint, psi: livre par pouce carrée, 1 psi = 6 894 N/m² = 6 894 Pa).*

D'un point de vue général, les solutions d'étanchéité à base de joints en compression permettant d'obtenir des performances suffisantes nécessitent l'application d'une force de serrage

importante et constante (> 20 N/cm). Or, dans les pSOCs, une cellule électrochimique est constituée d'un empilement tri-couche en céramique, dont l'un des principaux inconvénients est la fragilité [Lin09b]. Ainsi, les études actuelles cherchent à élaborer des joints à plus faible force de compression. Malgré cela, leur taux de fuite et leur coût restent trop élevés. Au final, bien que présentant de bonnes propriétés, les joints compressés seront difficilement adaptable à l'architecture des systèmes d'empilements.

### 2.1.4. COMPARAISON ET CONCLUSIONS SUR LES JOINTS DE SCELLEMENT ACTUELLEMENT DÉVELOPPÉS DANS LES SYSTÈMES pSOCs.

Nous avons présenté une synthèse des nombreux travaux de recherche effectués dans le domaine des joints de scellement pour les pSOCs. Le cahier des charges est très complexe, et aucune solution ne répond à l'ensemble des contraintes. Au final, il semble néanmoins que les joints rigides à base vitreuse sont préférés aux joints compressés ou aux joints brasés. Ils sont directement liés par une couche d'oxyde adhérente au métal et montrent des performances supérieures notamment au niveau de l'étanchéité comme le montre le tableau 1.8. Néanmoins, des inconvénients subsistent. En effet, les matériaux vitreux présentent l'inconvénient de se fissurer. Il a été montré que la durée de vie des empilements pSOCs était limitée par la présence de ces fissures se formant durant l'utilisation [Zhu07].

*Tab. 1.8 – Avantages et inconvénients des différents types de scellements.*

| Type de scellement | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| Joints compressés | Remplacement facile du joint lorsqu'il est défectueux<br>Résistant aux cycles thermiques | Application d'une charge extérieure<br>Conception complexe et coût élevé<br>Taux élevé de fuite de gaz<br>Incompatible avec les applications mobiles<br>Faible stabilité<br>Conducteur électrique lorsqu'ils ne sont pas associés au verre |
| Joints brasés | Déformable donc résistant aux tensions | Mauvaise mouillabilité avec les céramiques des pSOC<br>Faible résistance à l'environnement oxydant<br>Fragilisé par l'hydrogène<br>Conduteur électrique |
| Joints à base vitreuse | Scellement étanche à haute température<br>Propriétés modulables avec la composition<br>Haute résistance électrique<br>Adéquat pour les applications stationnaires et mobiles<br>Flexibilité dans la conception et la fabrication | Cassant à base température<br>Faible résistance aux cyclages thermiques<br>Réactif chimiquement avec les autres composants des pSOC<br>Processus de cristallisation difficile à contrôler sur le long terme |

Plusieurs raisons sont à l'origine de ces fissures à la fois dues au verre et aux conditions d'utilisation :

- De manière générale, les verres et vitrocéramiques sont des matériaux fragiles à basse température. Ils se fracturent facilement lorsqu'on leur impose des contraintes mécaniques dans le domaine élastique, ils ne sont pas ductiles.
- Lors du cyclage thermique, en particulier lorsque la température descend sous la température de ramollissement, si les CET des deux matériaux ne sont pas proches dans un intervalle de température étendu, il peut se former des fractures par suite de l'apparition de contraintes différentielles. Le joint situé entre les parties métalliques ($\alpha_{Crofer}$ = 11,9.$10^{-6}$ $K^{-1}$ [Thy]) et céramiques ($\alpha_{YSZ}$ = 10,1.$10^{-6}$ $K^{-1}$ [Hay05]) est fortement sujet à ce problème.
- Les verres possédant de nombreux oxygènes pontants tel que le verre de silice ont des CETs faibles, ce qui leurs confèrent une meilleure résistance aux chocs thermiques. Or pour l'application, il faut des CETs voisins de 12.$10^{-6}$ $K^{-1}$, ce qui correspond à des CETs élevés pour des verres. Les matériaux vitreux utilisés comme joint de scellement sont donc intrinsèquement des verres avec peu d'oxygènes pontants donc plus fragiles.
- Pour les verres et les vitrocéramiques, des problèmes de stabilité peuvent subsister sur le long terme par des cristallisations incomplètes ou non désirées (cinétique lente). En effet, la dévitrification, pendant le fonctionnement de la pSOC, peut générer des contraintes thermiques dans le joint qui peuvent avoir des effets négatifs sur ses performances mécaniques (fissuration).

Il semble donc difficile de limiter voire d'éliminer totalement l'apparition de fissures dans les joints de scellement à base vitreuse. Des faibles taux de fuite sont acceptés dans les SOFCs mais ils diminuent le rendement et la longévité. Ces fuites sont rédhibitoires dans le cas des SOECs car elles affectent la pureté du dihydrogène.

L'objectif premier de ce travail sera donc de proposer des solutions pouvant limiter ces problèmes de fissuration dans les verres et vitrocéramiques, sans pour autant en affecter les avantages. Les solutions proposées reposent sur le principe d'autocicatrisation des matériaux, que nous développerons dans la seconde partie de ce chapitre.

## 2.2. LES JOINTS D'ÉTANCHÉITÉS

Les études sur les joints de scellement se concluent généralement par des tests d'étanchéité pour attester de leurs bonnes performances. Ceci est d'autant plus vrai pour les joints des pSOCs en raison des conditions d'utilisation spécifiques de ces systèmes. La pression absolue des gaz couramment utilisée est comprise entre 1050 et 1200 mbar [Bra04]. Cette surpression interne et les possibles fuites des joints peuvent entrainer de fortes diminutions de rendement voire des

dysfonctionnements des pSOCs. Cependant, les pSOCs étant encore au stade du développement, les taux de fuite admissibles ne sont pas fixés. De plus, chaque concepteur a une géométrie de pSOC qui lui est propre, n'entrainant pas les mêmes tensions sur les joints et donc ne permettant pas de donner une valeur de fuite maximale commune. Il existe malgré tout des études traitant de ce sujet en utilisant des tests d'étanchéité parfois rudimentaires. Par exemple, le laboratoire de Sandia a développé un test à température ambiante qui consiste à immerger l'ensemble joint et éléments à sceller dans de l'eau, à exercer d'un côté une pression sur le joint avec un gaz pour détecter les éventuelles fuites de l'autre côté par l'apparition de bulles dans l'eau.

Des tests d'étanchéité plus élaborés sont particulièrement utilisés pour les joints fonctionnant en compression et notamment les micas [Bra04], [Cho04], [Le06], [San08], [Sim01]. Ils consistent à placer un joint compressé entre deux pièces au centre d'un four et de mesurer les taux de fuite en fonction de la charge appliquée sur le joint (Fig. 1.21). Généralement, la limite inférieure de détection de ce genre de test est de $1.10^{-4}$ sccm.cm$^{-1}$. Les unités mL.min$^{-1}$ et sccm.cm$^{-1}$ employées sont équivalentes, la seconde prenant en compte la longueur du joint.

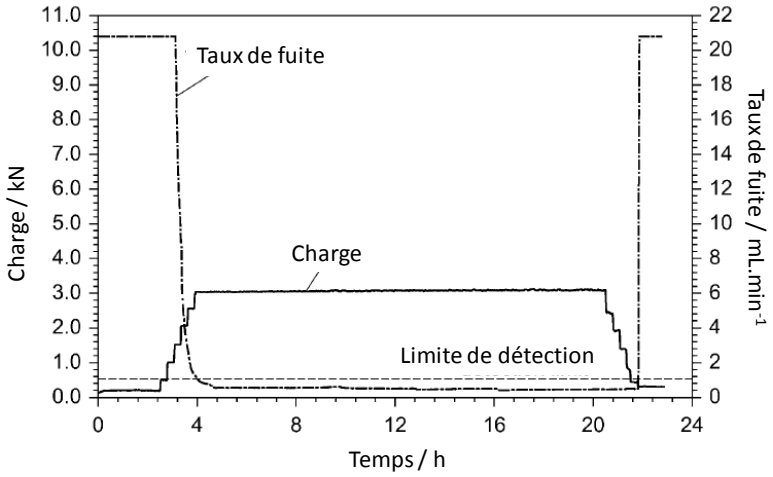



*Fig. 1.21 – Evolution du taux de fuite d'un joint compressé en fonction du temps de la charge appliquée [Bra04].*

Dans le cas des scellements de type vitreux, d'autres tests d'étanchéité ont été proposés. Certains sont développés à température ambiante tel que le test de Sakuraji *et al.* [Sak08] basé sur des mesures précises de pression partielle d'hélium. D'autres simulent particulièrement les conditions d'une pSOC, le joint étant compris entre du YSZ et une plaquette de Crofer22APU [Cho07c]. Pour caractériser l'effet du cyclage thermique, Singh [Sin07] a mis en place un test, schématisé sur la figure 1.22, dont le but est d'observer les variations de pression entre deux chambres séparées par un joint de scellement. L'une des chambres est à pression atmosphérique

tandis que la pression de la seconde chambre peut être régulée. La différence de pression utilisée pour ces tests est de 200 mbar à température ambiante et entre 10 et 50 mbar pour les hautes températures.

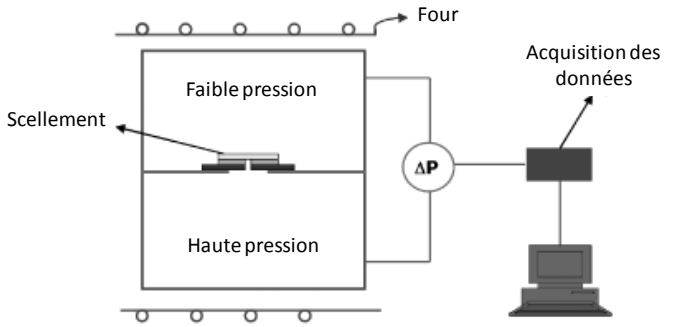



*Fig. 1.22 – Schéma représentant le principe du test d'étanchéité développé par Singh [Sin07].*

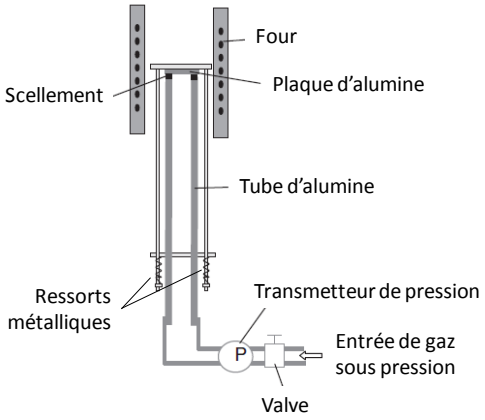



*Fig. 1.23 – Schéma représentant le principe du test d'étanchéité développé par Deng et al. [Den07].*

Nous pouvons citer un dernier test d'étanchéité schématisé sur la figure 1.23 [Den07]. Le principe est de placer un joint à base vitreuse entre un tube et une plaquette d'alumine et de compresser le joint avec un système de ressort métallique. Cet assemblage, relié à une arrivée de gaz, est ensuite placé dans un four. Les mesures de diminution de pression sont reliées à un taux de fuite par la loi des gaz parfaits (E. 1.4).

$$\Delta P = P_f - P_i = (n_f - n_i)RT/V \qquad \text{(E. 1.4)}$$

$$\Delta n = n_f - n_i = \Delta PV/(RT)$$

où $P_f - P_i$ est la différence de pression entre les mesures finale et initiale, $V$ est le volume total du réservoir, $R$ est la constante des gaz parfaits, $T$ est la température en Kelvin et $n$ est le nombre de moles de gaz. Le volume de gaz perdu par unité de temps peut être normalisé aux conditions standards :

$$\Delta V = (n_f - n_i)RT°/P° \qquad \text{(E. 1.5)}$$

où $T°$ et $P°$ sont les température et pression standards. En remplaçant, nous obtenons :

$$\Delta V = \Delta P(T°/T)(V/P°) \qquad \text{(E. 1.6)}$$

Le taux de fuite en sccm.cm$^{-1}$ est donc :

$$\Delta V/\Delta t = (\Delta P/\Delta t)(T°/T)(V/P°) \qquad \text{(E. 1.7)}$$

Les tests précédemment cités détectent généralement des fuites dont les valeurs sont rédhibitoires pour les applications pSOCs. Les joints à base vitreuse sont donc prometteurs mais présentent le principal inconvénient de se fissurer. Singh [Sin06] a toutefois proposé une alternative pour améliorer la longévité des joints basée sur l'autocicatrisation. Nous développerons ce concept dans la partie suivante.

## 3. L'AUTOCICATRISATION

Il est reporté que la durée de vie des systèmes SOFCs est limitée par la fissuration des joints de scellement [Mah10]. Même si peu de travaux ont été effectués à ce jour sur les SOECs, on peut s'attendre à ce que la problématique soit similaire. Une solution envisageable serait d'adapter le concept d'autocicatrisation à la problématique des joints vitreux pour les pSOCs.

Ces dernières années, une nouvelle stratégie en recherche et développement de matériaux innovants se base sur la gestion des dommages, permettant ainsi la production de matériaux plus fiables. Ces matériaux ont la capacité d'autoréparer des dégradations se produisant pendant leur utilisation tout en conservant leurs propriétés initiales. En effet, lorsqu'un dommage d'origine thermique, mécanique ou chimique se produit, le matériau a la capacité de cicatriser et de retrouver son état d'origine. Nous utiliserons indifféremment les termes autoréparation et autocicatrisation dans ce qui suit. Un effet autocicatrisant doit avoir les caractéristiques suivantes [Li98] :

- efficacité (faculté à récupérer ses propriétés initiales) ;
- répétabilité (autoréparation des dommages pour des évènements multiples) ;
- longue durée de vie (capacité à rester opérationnel plusieurs années) ;
- fiabilité (capacité d'autocicatrisation dans de multiples environnements) ;
- économique (économiquement réalisable en tenant compte des coûts d'élaboration).

Les développements dans ce domaine sont considérables, comme le témoigne une augmentation importante du nombre de publications ces dix dernières années. En effet, on retrouve l'autocicatrisation dans toutes les classes de matériaux et dans de nombreuses applications telles que les polymères pour les revêtements, les emballages micro-électroniques [And07], et autres usages médicaux [Li98]; les bétons ou ciments structurés [Li98]; ou encore les matériaux composites pour des applications dans l'aérospatiale [Gou01], [Gou99].

Une des applications marquantes au niveau du grand public provient d'une peinture pour voiture commercialisée par Nissan Motor Co. qui a la possibilité de cicatriser ses rayures par exposition aux rayons UV [Gho09a].

Selon Wilson et Case [Wil97], pour les céramiques, il existe trois mécanismes d'autocicatrisation des fissures reportés dans la bibliographie : la cicatrisation thermique axée sur la diffusion, la cicatrisation à partir des forces intermoléculaires et la cicatrisation par réaction chimique à la pointe de la fissure. Pour notre part, nous classerons l'autocicatrisation de manière générale en deux principes distincts qui seront détaillés par la suite: intrinsèque et extrinsèque.

## 3.1. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE

Par l'utilisation du terme intrinsèque ou non autonome, on entend une autocicatrisation physique ou chimique qui est propre aux matériaux et qui sera initiée par la modification d'un des paramètres extérieurs environnant le matériau. C'est-à-dire qu'elle ne se produit pas seule lors de l'apparition d'un dommage. En effet, la réparation de type intrinsèque ne peut intervenir qu'après constat du dommage par une intervention extérieure généralement humaine ou automatisée. On peut donc considérer qu'elle n'est pas immédiate, ce qui est l'un de ses principaux inconvénients. Par exemple, pour les céramiques densifiées, un simple traitement thermique permet d'obtenir la cicatrisation de fissure, celui-ci correspondant à un second frittage [Lan70a], [Rob73], [Gup76].

Nous ne détaillerons pas ici l'ensemble des procédés d'autocicatrisation intrinsèque et notamment ceux associés à la déformation plastique des polymères [Bay] et alliages à mémoire de forme [Liu99]. Nous nous intéresserons plutôt aux procédés chimiques des polymères et au ramollissement des matériaux vitreux permettant également d'obtenir ce type d'autocicatrisation.

### 3.1.1. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE DANS LES POLYMÈRES

La réticulation des matériaux polymères correspond à la formation irréversible de réseaux tridimensionnels qui procure aux polymères d'excellentes propriétés mécaniques. Cependant, la forte réticulation peut rendre les polymères fragiles et cassants. Pour y remédier, une nouvelle approche cherche à rendre la réticulation polymérique réversible [Adh00], [Ber08]. Toutefois, pour que cette réversibilité donne aux matériaux des propriétés autocicatrisantes, il faut une activation extérieure. Ce type de polymères réversibles est généralement basé sur la réaction de Diels-Alder [Che03]. En effet, cette réaction est réversible par une augmentation de la température. Un des exemples de cette catégorie concerne la réticulation des polymères furaniques avec des polymères contenant la fonction maleimide (Fig. 1.24).

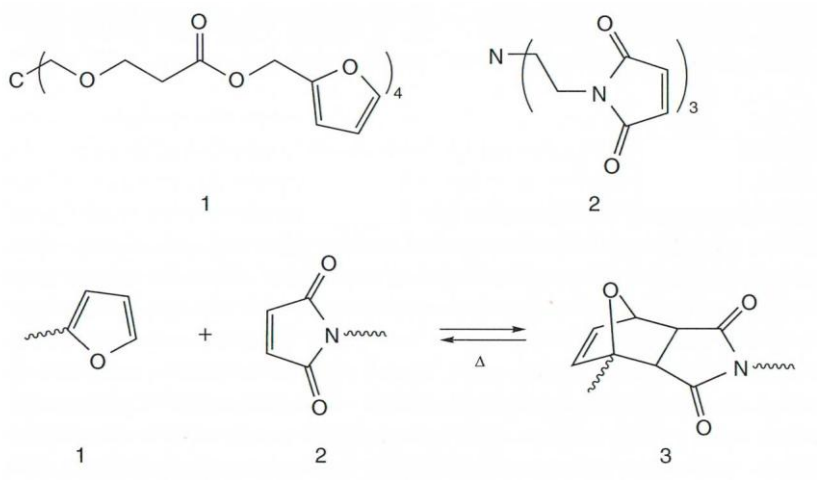



*Fig. 1.24 – Schéma montrant la polymérisation/dépolymérisation des polymères furaniques avec des polymères maleimide selon la réaction de Diels-Alder [Che02].*

Liu *et al.* [Liu04] ont repris ce procédé et ont observé le phénomène d'autocicatrisation par microscope électronique à balayage (MEB) (Fig. 1.25). La micrographie a présente le polymère initial sur lequel une fissure est générée (micrographie b). L'échantillon est ensuite chauffé à 120°C pendant 20 min pour dépolymériser le réseau puis traité thermiquement à 50°C pendant 10 h (micrographie c). La cicatrisation finale est obtenue après 24 h à 50°C (micrographie d). Pour ce principe, le paramètre extérieur qui active la cicatrisation est donc la température.

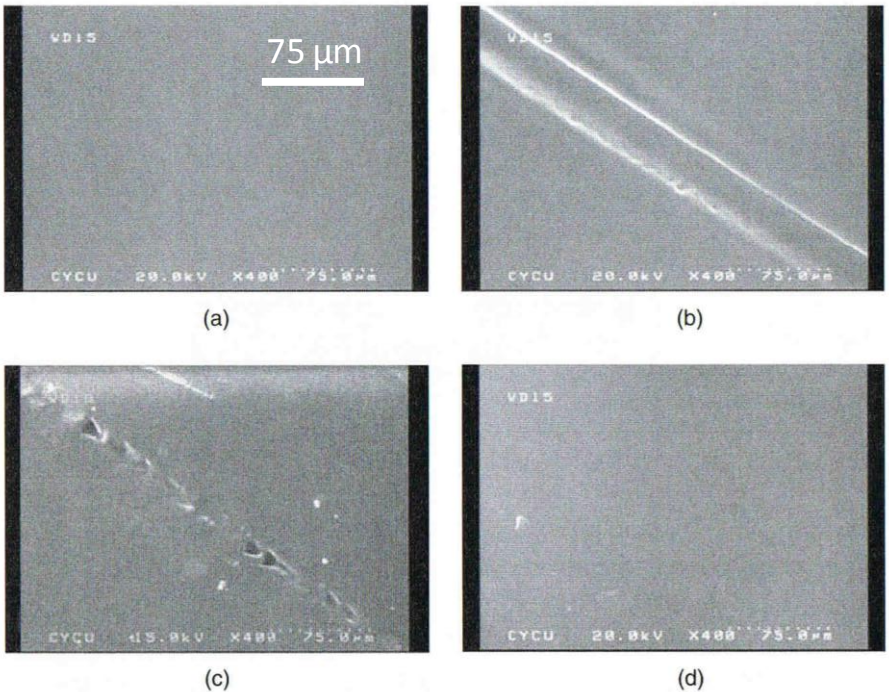



*Fig. 1.25 – Micrographies MEB montant l'autocicatrisation intrinsèque d'un polymère par la réaction réversible de Diels-Alder [Liu04].*

Les ionomères font partie d'une autre classe de polymère qui montre également des propriétés autocicatrisantes par effet de la température [Kal07a], [Kal07b], [Sei96]. Ils possèdent, en plus d'avoir de longues chaines polymériques, une réticulation supplémentaire par des pontages ioniques. Dans un ionomère, une faible proportion (de 1 à 15 %) des motifs de répétition porte des groupements de type ionique. Le pontage ionique entre chaînes est formé par des groupements carboxylates, sulfonates ou encore par des cations bivalents tels que $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$. La nature réversible de ces liaisons ioniques présentes dans le polymère permet la cicatrisation par une légère variation de la température.

La variation de température n'est pas le seul paramètre permettant d'obtenir l'autocicatrisation. D'autres études ont reporté pour la première fois une cicatrisation de fissure induite par une énergie lumineuse [Chu04], celle-ci se produisant rapidement sans additifs ni traitement thermique. Ils ont pour cela utilisé une cycloaddition photochimique de groupements cinnamoyl schématisé sur la figure 1.26. Les auteurs ont montré la capacité d'autocicatrisation de ces polymères par la mesure de la résistance à la rupture des échantillons fissurés et cicatrisés. La réaction a quant à elle été confirmée par spectroscopie infrarouge.

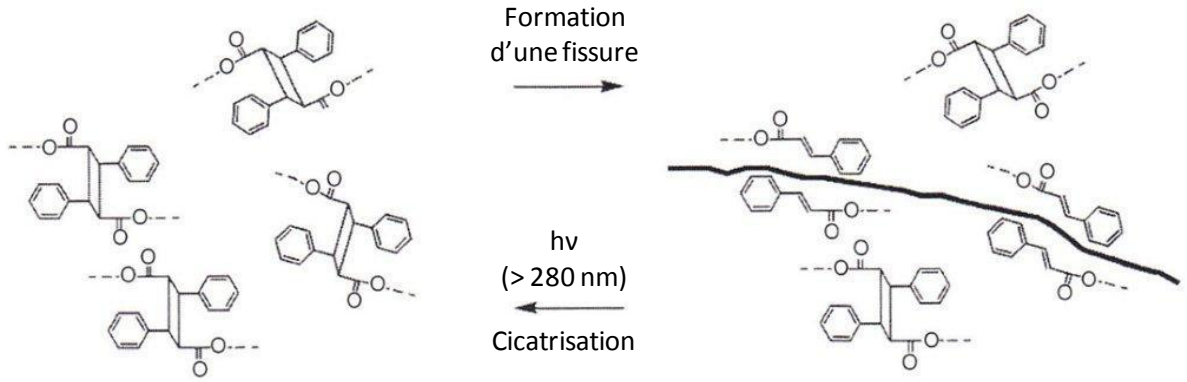



*Fig. 1.26 – Autocicatrisation basée sur une cycloaddition obtenue par énergie lumineuse [Chu04].*

D'autres polymères organométalliques conducteurs électriques, élaborés notamment par Williams *et al.* [Wil07], montrent également des propriétés d'autocicatrisation intrinsèque. Le principe est schématisé sur la figure 1.27. Quand une microfissure se forme dans le système, elle diminue les chemins de percolation des électrons et donc augmente la résistance électrique. Si une source électrique est connectée au polymère, la hausse de la résistance provoque une augmentation de la température au niveau de la microfissure qui peut forcer celle-ci à s'autoréparer.

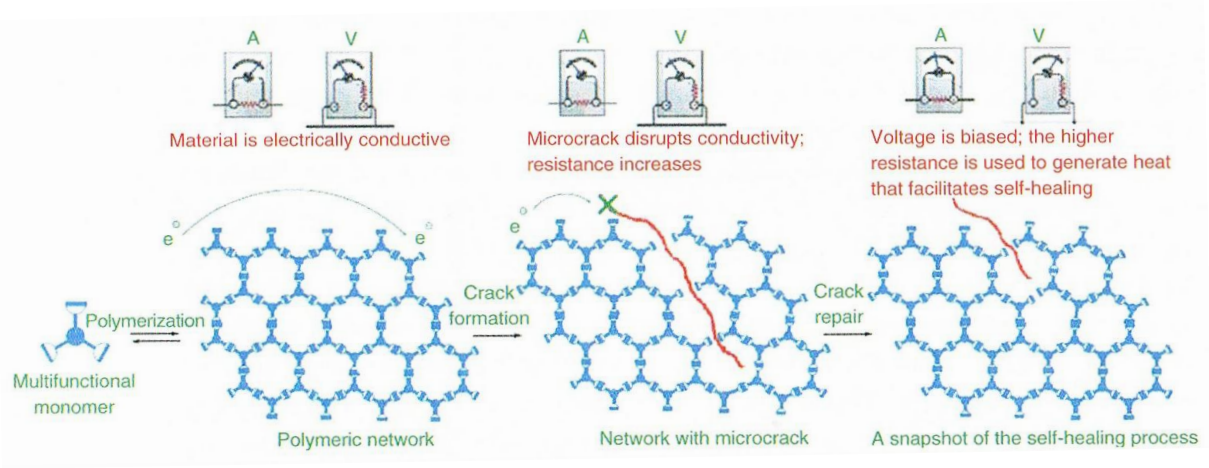



*Fig. 1.27 – Schéma montrant le principe de l'autocicatrisation des polymères conducteurs [Pla03].*

### 3.1.2. L'AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE POUR LES MATÉRIAUX VITREUX

L'autocicatrisation intrinsèque dans les verres et autres vitrocéramiques a été abordée depuis de nombreuses années. Elle a notamment été étudiée sur des verres du système $Na_2O$-CaO-$SiO_2$ [Hol89], les auteurs obtenant une autocicatrisation sous la $T_g$ du verre grâce à l'action de l'eau. Effectivement, ils décrivent un mécanisme d'autocicatrisation basé sur l'absorption d'eau au niveau de la fissure formant ainsi une couche de gel refermant la fissure. Le gel est ensuite séché par un traitement thermique adapté. Ceci a été confirmé par Lehman *et al.* [Leh89] sur des verres au fluor. Cependant, la cinétique est très lente et ne permet pas une autocicatrisation réalisable dans un cadre industriel notamment. Pour obtenir une cicatrisation de bonne qualité à court terme (< 1 h) des traitements thermiques au dessus de la $T_g$ sont privilégiés. D'après Moreira *et al.* [Mor08], les verres métalliques ont cette faculté s'ils possèdent un large écart de température entre la $T_g$ et la $T_x$ (température de début de cristallisation). L'observation de la cicatrisation d'une fissure par ce type de traitement a été réalisée sur un borosilicate de sodium par MEBE (Microscopie électronique à balayage environnementale) [Wil97]. En chauffant directement l'échantillon dans le microscope, les auteurs ont pu visualiser in situ la cicatrisation de l'échantillon. Ils ont relevé l'importance de la température en indiquant que plus elle était élevée plus la cicatrisation était complète (Fig. 1.28). De plus, ils ont montré la diminution de la longueur de la fissure avec le temps pour une même température. L'accent a également été mis sur l'importance des débris créés lors de la fracture de l'échantillon et présents dans la fissure qui diminuent la vitesse de cicatrisation.

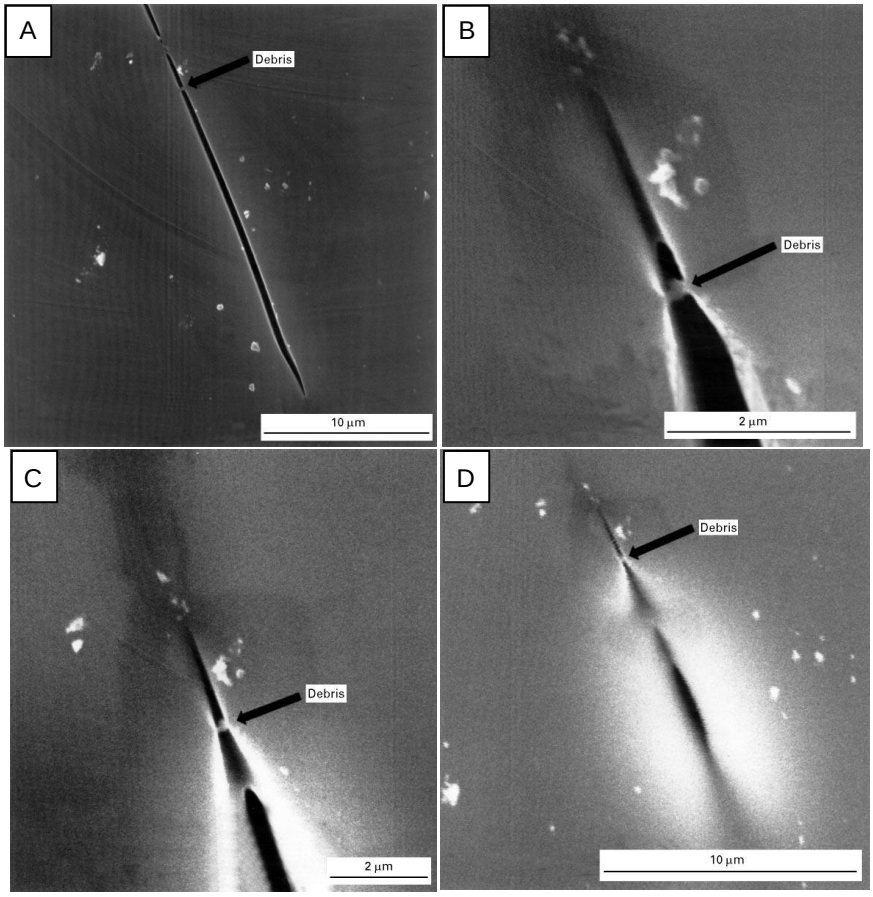



*Fig. 1.28 – Micrographies MEBE montrant la cicatrisation d'une fissure d'un verre en fonction de la température. A = 550°C, B = 575°C, C = 600°C, D = 610°C [Wil97].*

L'autocicatrisation par traitement thermique au dessus de la température de ramollissement du verre a été abordée dans le domaine des vitrocéramiques dentaires [Den99] et des joints de verre pour les piles à combustible de technologie SOFC (solid oxide fuel cell, § 1.3.2.) [Sin07], [Den07], [Gov09]. En effet, pour cette dernière application, il a été montré que la durée de vie des systèmes était limitée par la présence de fissures se formant dans le scellement entre les pièces électro-actives en céramique et la structure métallique [Zhu07]. L'autocicatrisation des joints permet ainsi une augmentation de la durée de vie. Cet effet fonctionne également avec les joints vitrocéramiques à condition que la quantité de verre résiduel soit suffisante pour permettre la cicatrisation comme nous le montre les micrographies de la figure 1.29 [Liu08], [Liu10]. La composition, reprise par les auteurs (56,4% BaO, 22,1% $SiO_2$, 5,4% $Al_2O_3$, 8,8% CaO, 7,3% $B_2O_3$, $T_g$ < 700°C), avait été spécialement développée par Meinhardt *et al.* [Mei02] pour des applications en tant que scellement rigide. La quantité des phases cristallines formées après 1000 h à 750°C est estimée à 72% en volume.

On notera qu'une telle autocicatrisation n'est possible qu'en chauffant l'ensemble de la pile SOFC au-delà de sa température de fonctionnement afin d'obtenir le fluage du verre résiduel

contenu dans la vitrocéramique. Ceci peut induire des dégradations majeures de la structure métallique et des parties électro-céramiques des pSOCs.

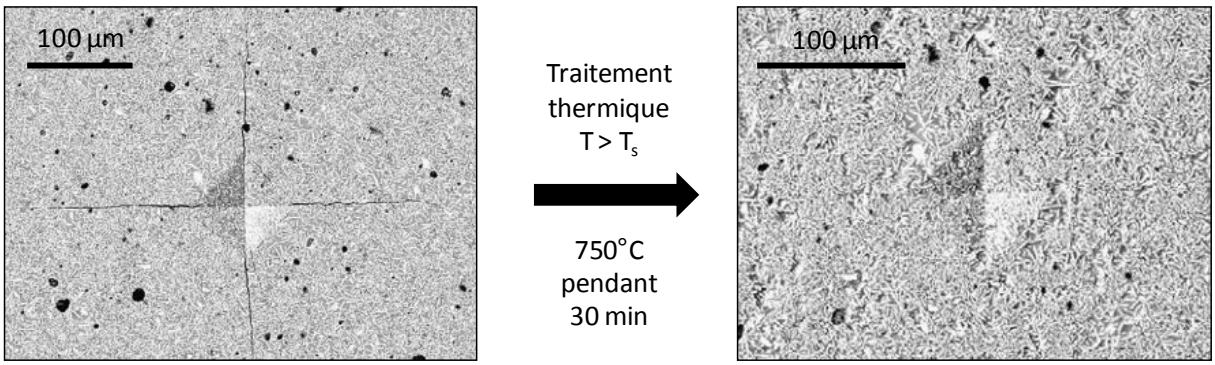



*Fig. 1.29 – Micrographie MEB montrant la cicatrisation intrinsèque d'une vitrocéramique [Liu08]*

## 3.2. L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE

La modification d'un paramètre externe, tel que la température, n'est pas toujours réalisable sans conséquence avec par exemple la dégradation des composants environnants le matériau cicatrisé. L'idéal serait d'obtenir une autocicatrisation spontanée et autonome sans intervention extérieure. Dans ce cas, l'autocicatrisation se fait par l'ajout d'un agent cicatrisant : on appelle ce mécanisme autocicatrisation extrinsèque ou autonome. Cet agent, ajouté au matériau lors de sa conception, reste inactif jusqu'à l'apparition du dommage. Dès lors, il s'active de différente manière en fonction du type de matériau, de la température d'utilisation, de l'atmosphère… et ceci dans le but de réparer le dommage. Le principe est donc spécifique selon l'application. La difficulté de ce genre de mécanisme provient de la quantité d'ajout en agent cicatrisant qui influe sur les propriétés physiques initiales du matériau. Dans le cas de l'autocicatrisation, l'objectif est donc d'avoir une cicatrisation sans pour autant modifier les propriétés initiales du matériau. Il faut donc connaître la limite maximum de l'ajout ou prendre en compte l'influence de celui-ci et élaborer un composite avec les propriétés désirées en plus des propriétés cicatrisantes.

### 3.2.1. L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE DANS LES POLYMÈRES

De nombreux travaux sont consacrés au développement de matériaux polymères autocicatrisants de manière extrinsèque. Le procédé consiste à intégrer lors de l'élaboration des agents actifs à la matrice polymérique. Ces agents, contenus dans des microcapsules, des fibres de verres creuses ou des canaux, peuvent être des monomères, des agents durcisseurs ou encore des

colorants. L'apparition d'une fissure entraine une rupture de la paroi du contenant permettant à l'agent actif de s'écouler dans la fissure grâce aux forces capillaires. Ils se solidifient ensuite au contact d'agents catalytiques également ajoutés au polymère pour cicatriser la fissure.

Parmi les premiers travaux, on peut citer ceux de Dry *et al.* [Dry92] qui ont utilisé des capillaires de verre insérés dans la matrice polymère pour apporter une résine liquide dans la région endommagée. Le principe est schématisé sur la figure 1.30 [Gho09]. L'avantage de cette méthode est le grand volume d'agent cicatrisant assurant de multiples réparations. Cependant, l'élaboration du composite n'est pas simple et l'utilisation des fibres de verre modifie fortement les propriétés physiques du polymère et notamment le coefficient d'expansion thermique.

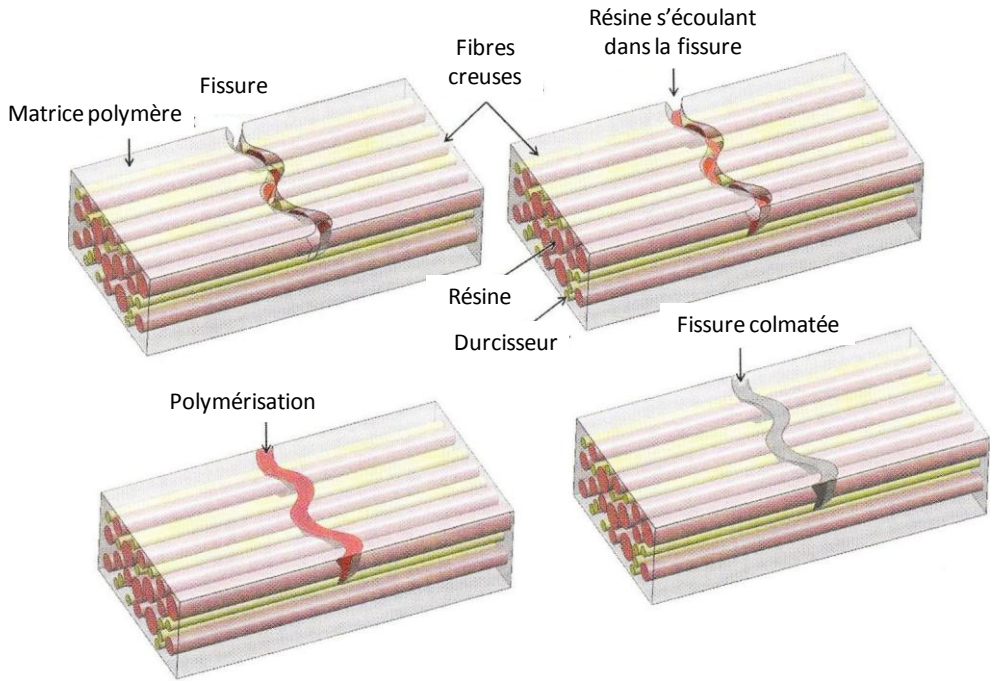



*Fig. 1.30 – Schématisation du concept d'autocicatrisation utilisant des fibres de verre creuse [Gho09].*

Dry [Dry96] a donc proposé le principe de microencapsulation des agents cicatrisants sans pour autant en démontrer son efficacité. La première démonstration pratique de ce type d'autocicatrisation a été faite en 2001 par White *et al.* [Whi01]. Comme le montre la figure 1.31, des microcapsules contenant des monomères liquides (dicyclopentadiène) et des catalyseurs (Grubbs) sont ajoutés à la matrice polymère [Cho09]. De nombreuses études ont été développées à partir de ce principe en étudiant différents monomères et catalyseurs [Cho06], ou encore l'influence de la taille des microcapsules [Rul07]. White *et al.* ont reporté dans un but économique la synthèse d'un polymère autocicatrisant ne nécessitant pas l'ajout de catalyseur [Sci].

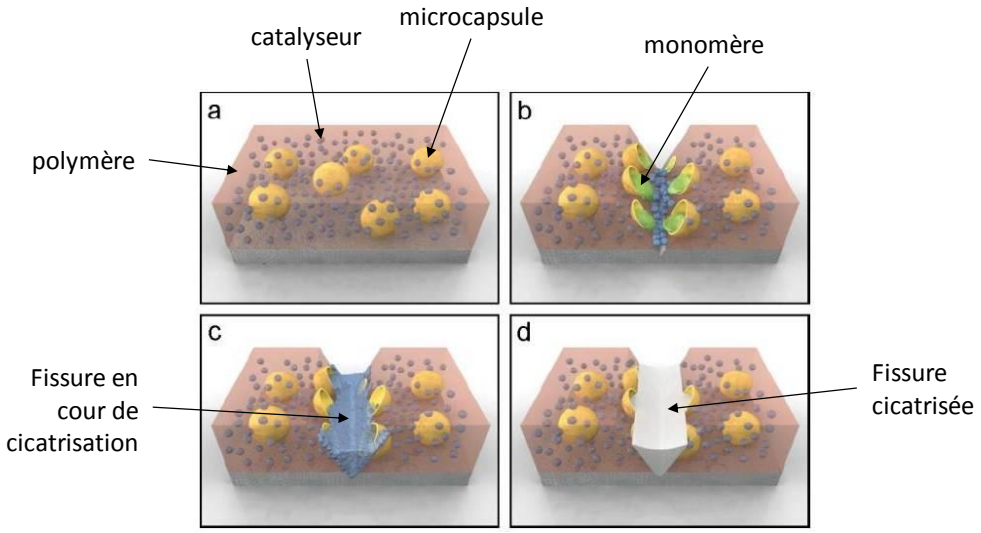



*Fig. 1.31 – Représentation schématique du concept d'autocicatrisation par encapsulation [Cho09].*

L'approche de l'autocicatrisation par encapsulation présente toutefois l'inconvénient majeur de ne pas pouvoir se répéter après une première cicatrisation, une fois la capsule craquée et le liquide entièrement consommé.

De ce fait, une autre approche, similaire au système vasculaire biologique des plantes et des animaux a été développé [The03], [Too07]. Ce procédé, inspiré des capillaires de verre, repose sur un réseau centralisé qui assure une alimentation en agent cicatrisant dans tout le polymère. Cela dit, l'élaboration de ce type de matériau est très complexe et nécessite d'être optimisée pour espérer une future application industrielle.

En février 2008, la société Arkema a commercialisé un caoutchouc autocicatrisant, à partir d'études réalisées en collaboration avec le laboratoire Matière Molle et Chimie de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (ESPCI) [Cor08]. Ces matériaux présentent la particularité de comporter des liaisons intermoléculaires dites "réversibles" (non permanentes), à la différence des polymères issus de la chimie traditionnelle qui repose sur des liaisons dites "irréversibles" (permanentes). Pour cela, des agents cicatrisants sont ajoutés au polymère (monomères, acides gras, complexes métalliques) et se lient à ce dernier par des interactions non-covalentes. Cette caractéristique de réversibilité donne naissance à toute une famille de matériaux de haute performance qui se distingue par des propriétés autocicatrisantes en rupture complète par rapport à celles des matériaux traditionnels. Elle s'applique notamment à des élastomères en leur conférant la faculté d'autocicatrisation : une fissure ou une cassure survenant dans ces matériaux peut être réparée par simple contact sous une légère pression des deux surfaces de fracture, en récupérant en grande partie la résistance initiale et sans qu'il soit nécessaire d'intervenir par collage ou chauffage (Fig. 1.32).

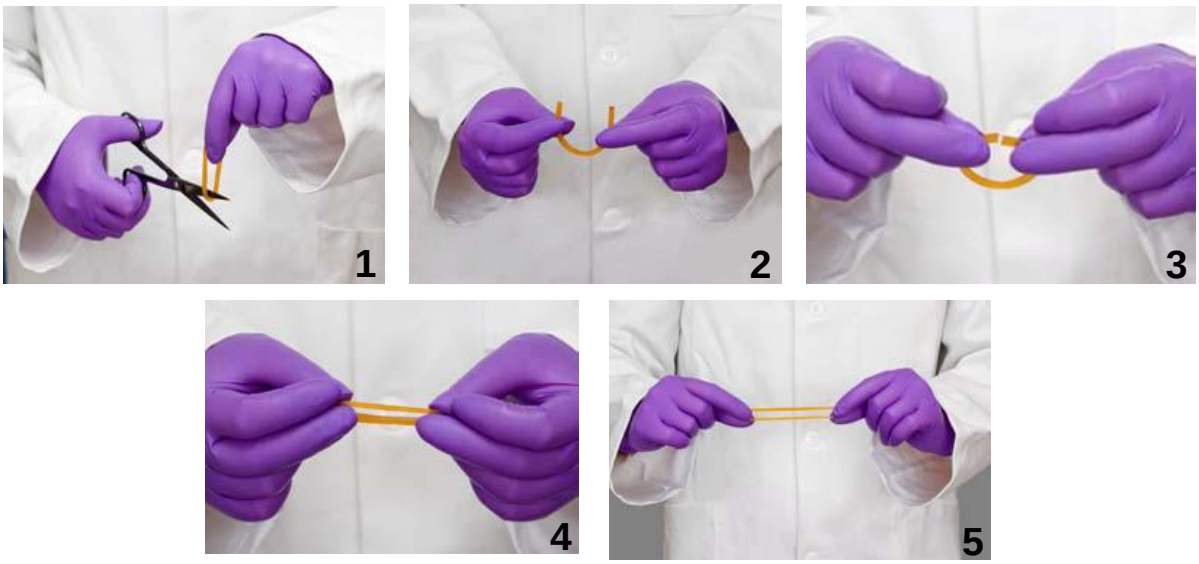



*Fig. 1.32 – Autocicatrisation d'un élastomère supramoléculaire [Ark]*

### 3.2.2. L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE POUR LES BÉTONS ET CIMENTS

Ce type d'autocicatrisation a également été développé pour les composites à base de ciment par Li *et al.* [Li98]. Le processus est basé sur le principe développé dans les polymères (§ 3.2.1.) [Dry97]. Des fibres de verre creuses sont ajoutées au ciment, celles-ci contiennent des substances adhésives puissantes (le 2-cyanoacrylate de méthyle par exemple) comme agent de guérison. La figure 1.33(a) montre un test de fissuration d'un bloc de ciment puis une cicatrisation instantanée dés la rupture des fibres de verre visible sur la photographie et donc l'écoulement de la colle dans la fissure (Fig. 1.33(b)).

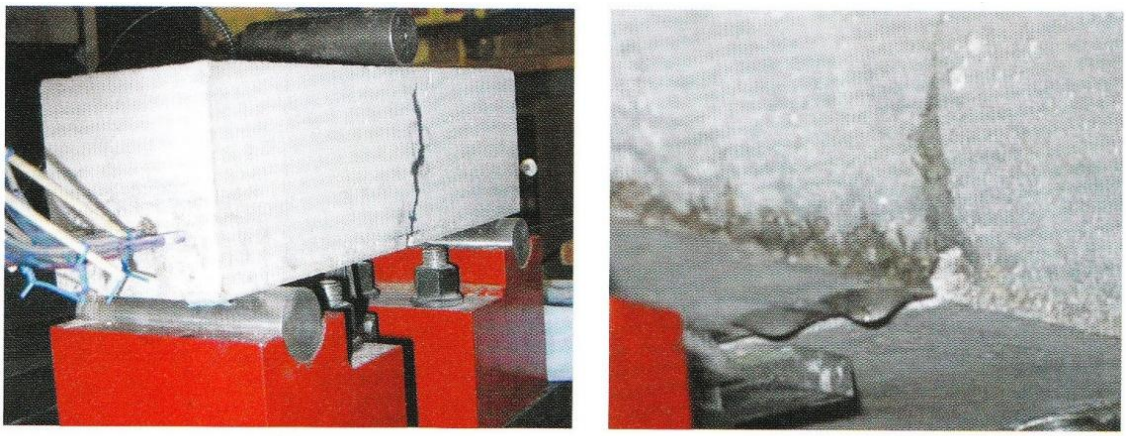



*Fig. 1.33 – Photographies d'un test de cicatrisation d'un ciment [Gho09].*

### 3.2.3. L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE POUR LES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES

Pour obtenir l'autocicatrisation extrinsèque dans les céramiques lors de leur utilisation à haute température, on utilise essentiellement des phases vitreuses. En effet, la fluidité du verre permet de remplir facilement les fissures. L'adhésion entre la céramique et la phase vitreuse se fait par réaction formant ainsi localement au niveau de la fissure un nouveau verre. Par exemple, dans le domaine des biocéramiques et notamment des prothèses dentaires en alumine, on applique du verre en petite quantité sur la surface de la céramique [Fis08]. Cet émaillage du verre, obtenu par un traitement thermique adapté, permet la cicatrisation de fissures initiées lors de la fabrication et donne un meilleur aspect esthétique à la prothèse.

L'objectif était donc de trouver un précurseur de verre inerte avec la céramique avant l'apparition des dommages. Des études sur les SiC [Lan70b] et les $Si_3N_4$ [Eas82] ont montré qu'avec un traitement thermique sous air la surface des composés s'autocicatrisait de façon intrinsèque par oxydation et formation d'une couche de $SiO_2$ vitreux. Au départ, l'ajout de particules de SiC à une céramique avait pour but d'augmenter la résistance mécanique [Nii93]. Cependant, certains auteurs ont observé une cicatrisation de surface par oxydation des particules de SiC lors de traitement thermique sous air [Tho95], [Cho98]. Ces découvertes ont donné lieu au procédé d'autocicatrisation extrinsèque des céramiques qui peut être schématisé par la figure 1.34. Les particules de SiC sont intégrées à la céramique densifiée lors de l'élaboration. A haute température, elles restent inertes avec la matrice céramique par absence d'atmosphère oxydante. La formation de silice vitreuse ne peut se produire que pour les particules en surface du composite ou par la formation d'une fissure selon les réactions R. 1.10 et R. 1.11.

$$SiC + 2\ O_2(g) \rightarrow SiO_2(l) + CO_2(g) \qquad \text{(R. 1.10)}$$

$$SiC + 3/2\ O_2(g) \rightarrow SiO_2(l) + CO(g) \qquad \text{(R. 1.11)}$$

A une température élevée, la silice vitreuse s'écoule dans la fissure. Dans certain cas, elle peut réagir avec la matrice céramique formant localement un verre cicatrisant. Ce procédé est employé pour de multiple matrices de céramique: nitrure de silicium [Yao01], alumine [Tak03], mullite [Chu95]. Toutefois, il n'est possible qu'à partir de 1000°C, température à laquelle le SiC s'oxyde et où $SiO_2$ commence à être fluide. Le pourcentage volumique en SiC est généralement inférieur à 20%.

L'ajout de particule SiC a pour effet d'augmenter les performances de la céramique. Par exemple, pour un composite avec une matrice en alumine, on constate que la résistance à la rupture augmente avec la teneur en SiC pour un échantillon cicatrisé (Fig. 1.35) [Gho09]. La résistance maximum est obtenue pour un composite contenant 7,5% en volume de SiC. En comparaison, on

remarque que la résistance à la rupture d'un échantillon non cicatrisé ne varie pas quelque soit le pourcentage en particule active dans le composite.

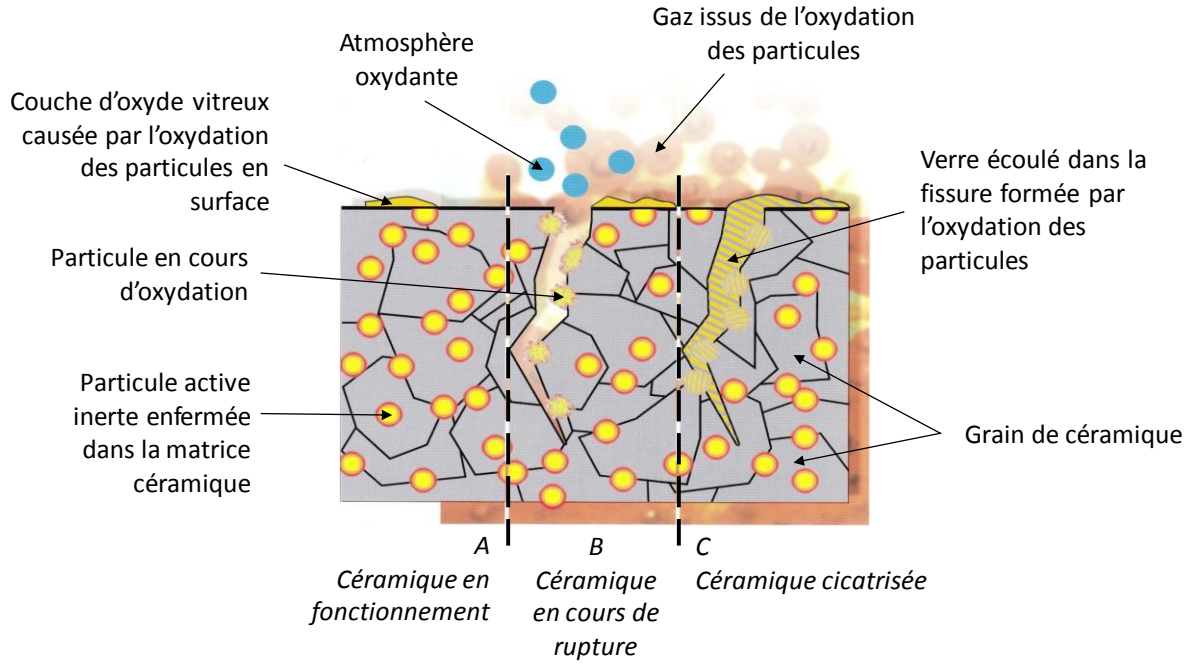



*Fig. 1.34 – Mécanisme d'autocicatrisation intrinsèque d'une céramique [Gho09].*

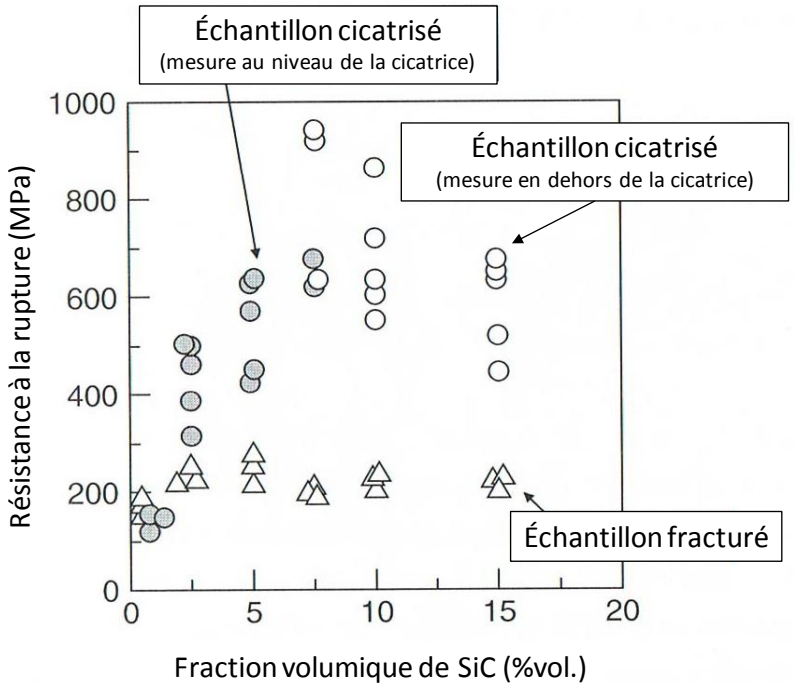



*Fig. 1.35 – Mesures de résistance à la rupture en fonction de la teneur en SiC dans une matrice en alumine pour des échantillons fracturés et cicatrisés.*

Le principe avec les particules de SiC a été décliné pour les matériaux composites à matrice céramique. Par exemple, les composites à matrice et renforts de carbone (composites C/C) sont très utilisés comme matériaux de structure dans l'aéronautique et le spatial en raison de leur légèreté et de leurs remarquables propriétés mécaniques à haute température. Ces composites C/C sont protégés par des revêtements anti-oxydation. Cependant, en raison des différences de coefficient de dilatation entre le substrat et le revêtement, des fissures apparaissent, d'où le recours au procédé d'autocicatrisation. Certains auteurs ont donc étendu le procédé en intégrant aux composites C/C des agents cicatrisants tels que $B_4C$, BN, $ZrB_2$ ou $HfB_2$ qui génèrent du $B_2O_3$ par oxydation [Nas04], [Que07], [Zha08b], [Osa09].

La principale différence de l'utilisation de $B_2O_3$ à la place de $SiO_2$ se situe au niveau de la gamme de température puisque l'oxyde de bore est formé à partir de 600°C. A cette température, il est fluide et peut s'écouler dans les fissures en raison de sa faible viscosité. Néanmoins, la protection formée par $B_2O_3$ est peu durable car il est volatil [Fer95]. Ceci est dramatiquement amplifié par réaction avec de la vapeur d'eau [Kob95] :

$$B_2O_3\ (s, l) \rightarrow B_2O_3(g) \qquad \text{(R. 1.12)}$$

$$B_2O_3(s, l) + H_2O(g) \rightarrow 2\ HBO_2(g) \qquad \text{(R. 1.13)}$$

$$B_2O_3(s, l) + 3\ H_2O(g) \rightarrow 2\ H_3BO_3(g) \qquad \text{(R. 1.14)}$$

En compromis, pour des températures intermédiaires, des particules telles que SiBC qui forment après oxydation un verre de borosilicate peuvent être utilisées [Vir01]. L'association des composés $B_4C$, BN, $ZrB_2$ ou $HfB_2$ cités avec les particules de SiC est également possible pour former le verre de borosilicate par réaction entre le $SiO_2$ et les différents oxydes [Li07], [Yan08].

Pour résumer, ce procédé dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la température d'utilisation, l'atmosphère, le type de la matrice céramique et la teneur en particule SiC.

Nous avons vu que les mécanismes d'autocicatrisation étaient nombreux et qu'ils dépendaient du type de matériaux et de l'application visée. Dans notre cas, on peut se demander comment adapter ces processus aux matériaux vitreux et ceci en fonction de l'application de ces derniers en tant que joint dans les pSOCs.

# CHAPITRE 2 :

# LES VERRES DE SCELLEMENTS DE TYPE PÂTEUX : AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE.

Dans ce chapitre, nous exposerons nos travaux sur les joints de type pâteux présentant la propriété de s'autoréparer de manière intrinsèque. Ces travaux s'intègrent dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) et le Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Confinement (LDMC) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Marcoule. Ce dernier est impliqué depuis 2004 aux travers de projets de type ANR et européen dans le développement de solutions de joints vitreux pour les étanchéités à haute température. Le travail avait pour objet la formulation de nouveaux joints de scellement vitreux de type pâteux, c'est-à-dire des joints constitués de verre fonctionnant à l'état ramolli à la température d'utilisation. Ce concept, original et peu reporté dans la littérature, présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients que nous détaillerons. La question de l'autocicatrisation ne faisait pas partie des objectifs de la collaboration. Néanmoins, les joints pâteux se prêtent bien à l'autocicatrisation de type intrinsèque. C'est pourquoi après avoir présenté les travaux de formulation de leur nouveau joint pâteux, nous exposerons le comportement en autocicatrisation intrinsèque de ces verres.

Ce travail avait pour but de développer des joints d'étanchéité pour les SOEC. Toutefois, comme nous l'avons mentionné, les ressemblances entre les SOEC et les SOFC font que ces joints peuvent être utilisés indifféremment pour les deux systèmes. Nous continuerons donc à employer la dénomination pSOC (planar solid oxide cell) comme terme générique.

Le Laboratoire d'étude et de Développement de Matrice de Conditionnement (LDMC) a développé des compositions de verre pâteux dérivées du verre commercial SHOTT8422 (borosilicate de sodium). Cependant, celui-ci présente notamment l'inconvénient de dévitrifier trop rapidement. L'objet de nos études est donc de proposer d'autres formulations optimisées de verres qui pourront être utilisées comme joint vitreux pâteux dans les pSOCs.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont basés d'une part sur une démarche de formulation de compositions puis sur des étapes d'analyses permettant de vérifier la compatibilité des propriétés avec le cahier des charges initial. Nous avons également eu recours à une méthode de prédiction des propriétés des verres pour ce travail, ce qui nous a permis d'apporter un regard critique sur l'utilisation de ces méthodes de calcul de propriétés.

# 1. CAHIER DES CHARGES DES VERRES DE SCELLEMENT PÂTEUX

Comme il a été montré dans le chapitre 1, il existe trois familles de joints de type vitreux : les verres, les vitrocéramiques et les composites verre/céramique. Les deuxième et troisième familles sont des joints qui fonctionnent à l'état rigide. A l'inverse, les verres peuvent être utilisés à l'état rigide et également à l'état ramolli en fonction de la viscosité du verre à la température employée. Les travaux menés dans cette partie ont pour objectif de définir de nouvelles compositions de verres, adaptées à l'application de joint d'étanchéité pour les pSOCs.

Deux stratégies ont été menées : d'une part le LDMC a effectué une étude visant à optimiser des compositions dérivées du verre commercial Schott8422, d'autre part nous avons décidé de rechercher des compositions originales et différentes des précédentes.

Ce type de joint requière un certain nombre de propriétés essentielles pour un bon fonctionnement, en particulier :

- des interactions limitées avec les matériaux qui seront en contact avec le verre (Crofer22APU, YSZ, …), ceci en présence d'une atmosphère à la fois oxydante (air, $O_2$) et réductrice ($H_2/H_2O$).
- une viscosité située autour de la température de Littleton $T_L$ ($\eta = 10^{7,6}$ Poise) à la température d'utilisation de 800°C, permettant au verre d'être dans un état viscoplastique. Ceci confère au joint, d'une part une certaine souplesse pour pouvoir s'adapter aux coefficients d'expansion thermique (CET) des différents matériaux avec lesquels il est en contact, et d'autre part, une rigidité satisfaisante pour pouvoir supporter les différences de pressions imposées entre les différents compartiments (Fig.2.1).
- un verre le plus court possible en viscosité (variation importante de la viscosité sur une étroite plage de température) permettant une mise en forme vers 900°C tout en assurant un fonctionnement à $10^{7,6}$ Poise à 800°C (Fig. 2.1).

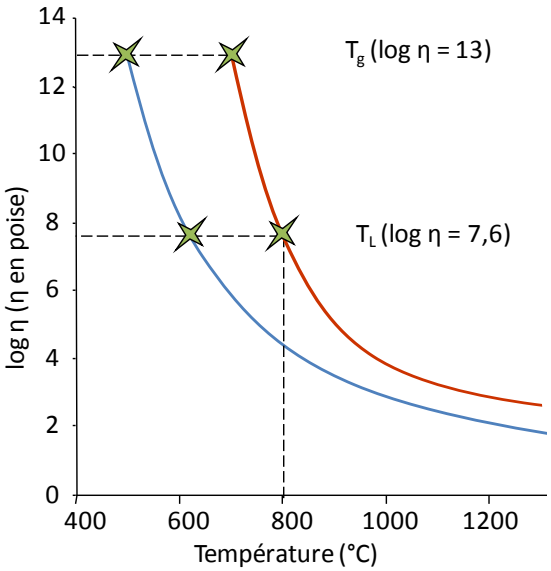



*Fig. 2.1 – Schéma représentant les objectifs de travail au niveau de la viscosité pour deux compositions différentes.*

- une cristallisation limitée, voire inexistante après un traitement thermique prolongé à 800°C afin de garder le verre dans un état pâteux (la durée de référence est pour le moment fixée à 100 h). L'apparition de phases cristallines augmentera fortement la viscosité.

Les CETs des verres sont ici moins importants grâce à la possible déformation des joints ramollis à haute température, permettant de réduire les tensions. Nous avons vu dans la bibliographie que ce type de joint peut supporter une différence par rapport aux CETs des autres matériaux d'environ 20%. Si l'on considère les CETs des autres composants des pSOCs compris entre 9,5 et $12.10^{-6}$ $K^{-1}$ [Mah10], on peut admettre des CETs pour les verres entre 7,6 et $14{,}4.10^{-6}$ $K^{-1}$. Toutefois, nous verrons que même si les différences de CET causent la formation de fissures lors des cycles thermiques, ces verres ont la faculté de les cicatriser par ramollissement (autocicatrisation intrinsèque). Deux propriétés importantes sont donc à considérer pour développer les joints vitreux pâteux : la viscosité et le comportement à la cristallisation.

# 2. SÉLECTION DE COMPOSITIONS VERRIERES À PARTIR DU CAHIER DES CHARGES

Pour formuler un verre, il existe deux possibilités :

- soit une recherche bibliographique,
- soit une prédiction des propriétés du verre calculées par analyse statistique.

Nous disposons au laboratoire du logiciel SciGlass qui regroupe les deux possibilités. En effet, c'est à la fois une base de données contenant plus de 300 000 compositions référencées à partir de publications scientifiques et de brevets, et un logiciel d'estimation des propriétés des verres à partir de différents modèles statistiques.

## 2.1. CALCUL DES PROPRIÉTÉS DU VERRE PAR ANALYSE STATISTIQUE

Les premières approches de prédiction des propriétés des verres ont été développées à la fin du XIX$^{ème}$ siècle par Winkelmann et Schott en introduisant le principe d'additivité de la composition aux propriétés [Gla] [Vol88]. Depuis, de nombreuses méthodes ont été proposées. Wolf a regroupé et résumé dans un livre publié en 1988 les méthodes de calculs les plus pertinentes telles que celles de Gehlhoff & Thomas, de Gilard & Dubrul, d'Appen, ou de Demkina par exemple [Wol88]. Depuis, de nouvelles méthodes ont été proposées dans le but d'étendre les possibilités de ces calculs [Pri98], [Vie02], [Hrm08]. L'importance de la prédiction des propriétés des verres est évidente mais semble loin d'être résolue. Même le calcul de la viscosité n'est possible que dans des gammes étroites de composition et de température [Bot72], [Lak72], [Lyo74]. Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des verres : additive, par régression polynomiale, basée sur des modèles structuraux et

thermodynamiques, empiriques, ou encore des méthodes de calculs numériques comme la dynamique moléculaire.

La majorité des méthodes connues pour calculer les propriétés des verres d'oxydes sont basées sur des formules additives. Elles représentent la propriété calculée comme une fonction linéaire de la concentration en oxydes dans le verre (E. 2.1).

$$propriété = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} C_i \beta_i \qquad \text{(E. 2.1)}$$

Dans l'équation 2.1, $\beta_0$ représente la valeur principale du modèle, n est le nombre total de composants du verre excluant le composant principal (généralement $SiO_2$), $\beta_i$ est le coefficient spécifique et $C_i$ la concentration du composant. Ces méthodes permettent à un nombre assez important d'oxydes d'être inclus dans le calcul si toutefois leurs concentrations varient relativement faiblement [Hrm01]. En effet, sur des gammes de composition plus large, les coefficients des formules additives ne sont pas tout à fait constants. Certains auteurs considèrent la déviation des coefficients et la prennent en compte [App52] [Gil37].

D'autres auteurs ont tenté d'utiliser des équations polynômiales pour décrire la dépendance de la concentration sur les propriétés des verres [Urb81], [Koz94]. Cependant, jusqu'ici ces méthodes ont été développées sur des systèmes binaires, ternaires ou sur des systèmes plus compliqués mais pour de faibles variations de composition. La possibilité de développer une méthode générale pour le calcul des propriétés des verres sur de vastes intervalles de composition en utilisant des équations polynômiales semble contestable à bien des égards, ce qui est discuté par Priven [Pri98]. En effet, les solides non cristallins regroupent en fait des composés de nature très différentes, notamment au regard des liaisons chimiques et qu'une méthode unique ne peut satisfaire les observations sur tous les verres.

Les modèles basés sur la structure [Del83], [Yun78] et sur la thermodynamique [Pel99] sont généralement très précis. Toutefois, ils ne sont pas facilement abordables car ils nécessitent au préalable des données spécifiques au système qui sont difficiles à obtenir. Par exemple pour les modèles structuraux, les données (longueur de liaison, coordination des atomes, …) peuvent être obtenues à partir d'analyses structurales telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides ou encore des techniques d'absorption des rayons X telles que l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Priven [Pri98] a développé un modèle empirique de prédiction des propriétés. La méthode est basée sur l'hypothèse des équilibres chimiques entre les groupes structuraux, qui se trouvent dans le fondu lui-même précurseur du verre. Lors de l'élaboration de la méthode, les dépendances directes de la composition et de la température ainsi que des corrélations entre les différentes propriétés des verres ont été considérées. Les caractéristiques thermodynamiques apparaissant dans

cette méthode (à savoir, les constantes d'équilibre, les coefficients d'activité) sont remplacées par des coefficients empiriques. Cette substitution supprime la rigueur thermodynamique, mais elle permet d'étendre les calculs sur des plages de compositions très larges en raison de la diminution des paramètres représentant les interactions chimiques entre les oxydes.

Un grand nombre de propriétés peut être calculé par cette méthode: la $T_g$, la viscosité (de $10^2$ à $10^{13,5}$ Poise), la densité (de 0 à 2000 K), le CET (de 200 K à $T_g$), la tension de surface du fondu (de 1200 à 1900 K), ainsi que des propriétés à température ambiante comme l'indice de réfraction ou encore le module d'Young. Il est également possible de calculer l'ensemble de ces propriétés sur des systèmes incluant jusqu'à 64 oxydes (principaux oxydes contenus dans les verres). Les résultats de ces calculs ont été comparés aux données expérimentales d'environ 100 000 verres tabulés dans la base de données de SciGlass. Les résultats montrent que la méthode de Priven est la plus pertinente pour prédire l'ensemble des propriétés.

## 2.2. DÉMARCHE DE FORMULATION DES VERRES ET SÉLECTION DES COMPOSITIONS

La base de données de SciGlass ainsi que les prédictions de propriétés ont été utilisées pour définir nos compositions vitreuses. Nous avons tiré avantage des deux possibilités indépendamment car elles peuvent être respectivement incomplètes et imprécises. En effet, les compositions tabulées et extraites de la bibliographie sont une preuve suffisante de la formation du verre. Toutefois, les auteurs n'ont pas forcément abordé et mesuré les propriétés qui nous intéressent, d'où l'apport complémentaire des modèles statistiques.

Au niveau de la formulation d'un verre, deux démarches sont possibles. La première est d'élaborer une composition totalement nouvelle, la seconde revient à optimiser la composition d'un verre déjà existant. C'est cette seconde démarche que nous avons adopté. Le LDMC se base sur la composition et les propriétés du verre commercial SCHOTT8422 (Tab. 2.1 et 2.2) et cherche à augmenter les caractéristiques thermiques trop faibles pour l'application en variant la proportion des oxydes. Dans notre cas, nous avons cherché d'autres compositions déjà existantes en imposant, dans un premier temps, un certain nombre de critères tel que :

- $T_g \geq 600°C$,
- $750°C \geq T_L \geq 900°C$,
- $\alpha \geq 5.10^{-6}\ K^{-1}$,
- limiter la quantité d'oxydes produisant facilement des phases cristallines tels que les alcalino-terreux, $P_2O_5$, ou encore des agents nucléants comme $TiO_2$,

– une faible teneur en $B_2O_3$ de par sa tendance à se volatiliser dans les conditions d'utilisations des pSOCs.

Nous avons ainsi sélectionné dans un premier temps cinq compositions décrites dans le tableau 2.1 [Tat91], [Lee91], [Dub68], [Dan65], [Nig61]. Les caractéristiques thermiques qui nous intéressent ($T_L$, viscosité à 800°C et CET) ont été calculées par la méthode de Priven et sont reportées dans le tableau 2.2.

*Tab. 2.1 – Compositions en pourcentage molaire des verres de la bibliographie et des Vsc1 à Vsc5.*

| | $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Ga_2O_3$ | $La_2O_3$ | $Y_2O_3$ | $Li_2O$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO | BaO | ZnO | MgO | SrO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Schott8422** | 69,75 | - | 7,78 | 5,87 | - | - | - | - | 11,96 | 4,12 | 0,35 | 0,17 | - | - | - |
| **Tatevosyan [Tat91]** | 69,05 | - | 1,89 | 5,23 | - | - | - | 2,20 | 4,14 | 0,01 | 0,58 | 3,26 | 8,89 | 4,74 | 0,01 |
| **Vsc1** | 70,24 | - | 1,92 | 5,26 | - | - | - | - | 3,60 | 1,19 | 0,60 | 3,32 | 9,05 | 4,82 | - |
| **Lee [Lee91]** | 61,40 | - | - | - | - | - | 4,80 | - | 33,80 | - | - | - | - | - | - |
| **Vsc2** | 63,30 | - | - | - | - | - | 4,99 | - | 20,72 | 6,81 | 4,45 | - | - | - | - |
| **Dubrovo [Dub68]** | 66,00 | 13,00 | - | - | - | 1,00 | - | - | 20,00 | - | - | - | - | - | - |
| **Vsc3** | 67,46 | 13,34 | - | - | - | 1,03 | - | - | 13,67 | 4,50 | - | - | - | - | - |
| **Danilova [Dan65]** | 60,00 | - | 6,00 | - | 14,00 | - | - | - | 20,00 | - | - | - | - | - | - |
| **Vsc4** | 61,39 | - | 6,14 | - | 14,34 | - | - | - | 13,67 | 4,46 | - | - | - | - | - |
| **Nigrin [Nig81]** | 65,10 | 3,41 | 5,48 | 4,17 | - | - | - | - | 2,80 | 1,18 | 12,23 | 5,63 | - | - | - |
| **Vsc5** | 66,01 | 3,43 | 5,57 | 4,21 | - | - | - | - | 2,16 | 0,71 | 12,21 | - | - | - | 5,70 |

*Tab. 2.2 – Données sur les verres Vsc1 à Vsc5 prédites par la méthode de Priven (en noir) et mesurées expérimentalement par les auteurs (en rouge).*

| | Log η à 800°C (Poise) | $T_{Littleton}$ (°C) | CET à 350°C ($10^{-6}$ °$C^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **Schott8422** | 7,07 – 6,68 | 773,4 – 745,4 | 8,88 – 9,11 |
| **Tatevosyan [Tat91]** | 9,22 | 884,1 | 6,02 |
| **Vsc1** | 9,80 | 910,6 | 5,80 |
| **Lee [Lee91]** | 8,06 | 830,2 | 14,08 |
| **Vsc2** | 5,64 | 674,5 | 15,36 |
| **Dubrovo [Dub68]** | 8,37 | 829,9 | 10,03 |
| **Vsc3** | 7,23 | 780,4 | 9,74 |
| **Danilova [Dan65]** | 8,76 | 871,7 | 9,98 |
| **Vsc4** | 8,53 | 873,0 | 9,60 |
| **Nigrim [Nig81]** | 8,92 | 856,4 – 844,0 | 6,98 |
| **Vsc5** | 8,28 | 878,2 | 6,34 |

Le verre de Tatevosyan [Tat91] présente l'avantage de contenir de multiples composants ce qui pourrait permettre de limiter sa dévitrification. En effet, il est généralement admis qu'une composition de verre contenant beaucoup d'oxydes aura moins tendance à cristalliser. Ce verre présente toutefois des caractéristiques thermiques éloignées du cahier des charges, les prédictions de η à 800°C et de $T_L$ sont trop importantes et le CET trop faible.

A l'opposé, la composition de Lee [Lee91] est simple et bien que contenant $Na_2O$, elle présente l'originalité de contenir du $Y_2O_3$ suscitant notre intérêt d'un point de vue de la résistance à la cristallisation. De plus, les valeurs calculées de la viscosité à 800°C, de la $T_L$ et du CET sont relativement proches de celles désirées.

En 1968, Dubrovo [Dub68] a proposé des verres contenant une forte concentration de $ZrO_2$ et un peu de $La_2O_3$ sur lesquels il a testé la durabilité chimique. Lorsque $ZrO_2$ est introduit en faible quantité il agit comme agent nucléant. Pour une concentration molaire supérieure 5 - 10% il peut être totalement intégré au réseau vitreux ce qui limite alors la cristallisation. Dans ce cas, il formera moins facilement de phases cristallines. Les données thermiques calculées sont en adéquation avec le cahier des charges.

Le verre de Danilova [Dan65] contient du $Ga_2O_3$ qui est, à notre connaissance, un oxyde n'ayant pas été testé dans les conditions des pSOCs. Il semble également posséder un CET supérieur à $10.10^{-6}$ $K^{-1}$.

Enfin, la composition de Nigrin [Nig81] contient, comme pour le verre de Tatevosyan, de nombreux composants ce qui pourrait limiter la cristallisation. De plus, des compositions contenant des mélanges alcalin/alcalino-terreux n'ont pour le moment pas été couramment abordées pour les applications de scellement dans les pSOCs.

Les compositions ont cependant été légèrement modifiées pour obtenir au final un rapport $n_{K2O}/n_{Na2O}$ d'environ 0,33, tout en gardant la même quantité d'alcalin dans le verre. Ceci dans le but d'avoir un effet "alcalin mixte" influant sur les propriétés et se traduisant, par exemple, par une diminution de la $T_g$. Nous avons également ajouté du CaO dans le verre de Lee et remplacé le BaO du verre de Nigrin par SrO. Ces modifications ont été faites dans le but de limiter la cristallisation des verres sur le long terme à 800°C. Les verres résultants sont nommés Vsc1 à Vsc5 (Tab. 2.2). Les valeurs des caractéristiques thermiques prédites par la méthode de Priven sur ces compositions sont reportées dans le tableau 2.2. On remarque que la modification des compositions peut entrainer des changements importants au niveau des propriétés. Par exemple, pour le Vsc2, dérivé du verre de Lee, il semblerait que les valeurs de la viscosité à 800°C et de la $T_L$ diminuent fortement à l'inverse du CET qui augmente.

## 2.3. SYNTHÈSE DES VERRES

L'ensemble des verres a été élaboré à partir de mélanges d'oxydes et de précurseurs. Notamment, les carbonates ont été employés pour les oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux, $H_3BO_3$ pour $B_2O_3$ et $Al(OH)_3$ pour $Al_2O_3$. Ces poudres sont intimement mélangées et insérées dans un creuset

90Pt/10Rh. Après un prétraitement de conversion des différents précurseurs (montée en température à 1°C/min et isotherme vers 900°C), la fusion est faite dans un four à moufle entre 1400 et 1650°C selon le verre pendant 2h. Le verre est ensuite trempé sur une plaque de laiton, et mis en forme spécifiquement selon l'utilisation qui s'en suit, c'est-à-dire coupé, poli ou broyé, et tamisé.

## 3. ADÉQUATION DES VERRES SÉLECTIONNÉS AVEC LE CAHIER DES CHARGES

Après avoir sélectionné quelques compositions de verre en se basant en partie sur des valeurs de propriétés calculées par la méthode de prédiction de Priven, les caractéristiques des verres ont été mesurées. Cela nous permettra de confronter les deux types de valeurs (calculées et expérimentales) en parallèle des objectifs sur la formulation des joints pâteux. Nous avons ainsi mesuré :

- la $T_g$ correspondant à une viscosité d'environ $10^{13}$ Poise par ATD,
- la température de ramollissement dilatométrique ($T_{rd}$) correspondant à une viscosité entre $10^9$ - $10^{11}$ Poise par ATM,
- le CET par ATM

Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sur un appareil de type Setsys Evolution (Setaram) couplée à une ATG [Set-a] (Annexe A). Elles ont été faites de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous azote. Les analyses thermomécaniques (ATM) ont été enregistrées avec une Labsys (Setaram) [Set-b] (Annexe C) sur des morceaux de verre trempé, avec une charge appliquée de 10 g sur l'échantillon et une vitesse de chauffe de 10°C/min sous azote.

Nous nous sommes également intéressés à la stabilité des verres et à la dévitrification par ATD puis par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre par transmission Huber Guinier G670 équipé d'un monochromateur avant. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec la Kα du cuivre (λ = 1,5418 Å) dans la gamme 5 à 80° avec un pas de 0,02°.

## 3.1. LES VERRES VSC1 À VSC5

### 3.1.1. ANALYSES THERMIQUES

Les thermogrammes des verres Vsc1 à Vsc5 sont visibles sur la figure 2.2 et les courbes ATM sur la figure 2.3. Le tableau 2.3 regroupe l'ensemble des données thermiques extraites de ces analyses et compare ces valeurs avec celles du verre Schott8422.

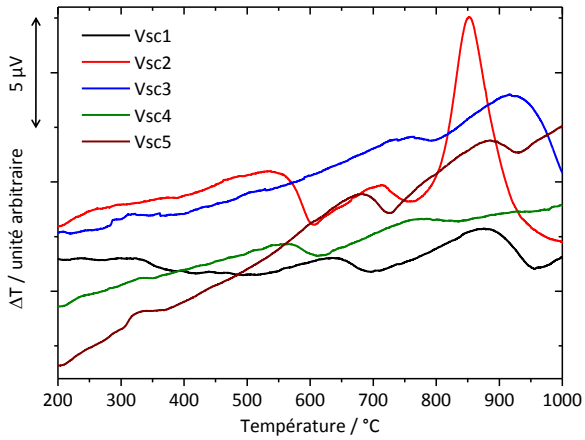



*Fig. 2.2 – ATD de Vsc1, Vsc2, Vsc3, Vsc4, Vsc5 à 10°C/min.*

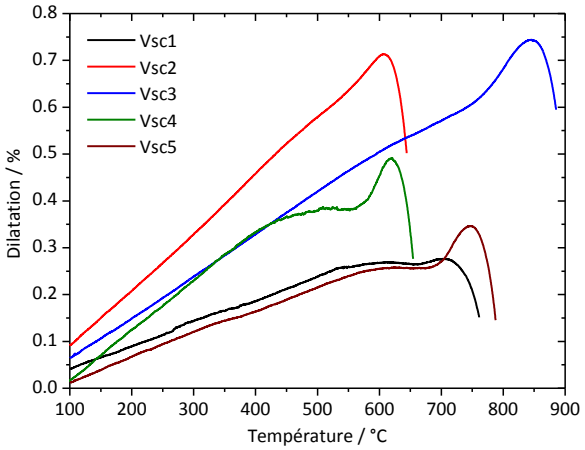



*Fig. 2.3 – ATM de Vsc1, Vsc2, Vsc3, Vsc4, Vsc5 à 10°C/min.*

*Tab. 2.3 – Données thermiques des verres Vsc1, Vsc2, Vsc3, Vsc4, Vsc5 mesurées expérimentalement.*

| | $T_g$ (°C) | $T_{rd}$ (°C) | $T_{rd}$ - $T_g$ (°C) | CET ($10^{-6}$ $K^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| **Schott8422** | 549 | 622 | 67 | 8,97 |
| **Vsc1** | 650 | 716 | 66 | 3,04 |
| **Vsc2** | 566 | 613 | 47 | 8,67 |
| **Vsc3** | 765 | 854 | 89 | 8,79 |
| **Vsc4** | 580 | 624 | 44 | 10,58 |
| **Vsc5** | 686 | 750 | 64 | 5,05 |

On remarque que les verres synthétisés ont des $T_g$ plus importantes que celle du verre commercial Schott8422. Toutefois, ces écarts ne sont pas tous du même ordre de grandeur. En effet, la différence entre les $T_g$ varie de quelques degrés (Vsc2) à 216°C (Vsc3). Il en va de même pour les $T_{rd}$. Autrement dit, c'est l'ensemble de la courbe de viscosité qui est décalé vers les hautes températures puisque les $T_g$ et $T_{rd}$ correspondent respectivement à des viscosités d'environ $10^{13}$ Poise et comprise entre $10^9$ - $10^{11}$ Poise.

Le calcul de la différence entre les valeurs de la $T_{rd}$ et de la $T_g$ permet d'avoir une idée du comportement visqueux du verre. Plus $T_{rd}$ - $T_g$ est petit, plus le verre sera court en viscosité, ce qui dans l'optique de la mise en forme est intéressant pour les joints pâteux. Il semble donc que les verres Vsc2 et Vsc4 soient les plus courts en viscosité à l'opposé de Vsc3 alors que Vsc1 et Vsc5 sont similaires au Schott8422. Cependant, ayant une $T_{rd}$ équivalente au Schott8422, les verres Vsc2 et Vsc4 seront trop fluides à 800°C pour permettre de maintenir l'étanchéité malgré l'avantage d'être court en viscosité. Le Vsc3, avec une $T_{rd}$ égale à 854°C, parait quant à lui trop réfractaire pour l'application puisqu'on peut estimer une $T_L$ supérieure à 900°C dans ce cas.

En complément, les résultats ATM renseignent également sur les CETs des verres. On remarque comme il était prédit par la méthode de Priven (Tab. 2.2) que les CETs des verres Vsc1 et Vsc5 sont trop faibles ($3{,}04.10^{-6}$ et $5{,}05.10^{-6}$ $K^{-1}$ respectivement). Par contre, les CETs des verres Vsc2, Vsc3 et Vsc4 sont équivalent au CET du Schott8422 et se situent dans les limites acceptables (± 20%) pour l'application.

### 3.1.2. ÉTUDE PAR DRX DE LA STABILITÉ DES VERRES À LA DÉVITRIFICATION

La cristallisation du verre peut être rapidement caractérisée au laboratoire de deux manières :

- par ATD avec la présence d'un pic de cristallisation sur le thermogramme. L'observation de ce pic témoigne d'une cinétique de cristallisation rapide car l'expérience se fait en condition dynamique. Toutefois, la non présence du pic ne signifie pas forcément que le verre ne dévitrifie pas sur le long terme. L'apparition du pic de cristallisation sera favorisée en utilisant des vitesses de chauffe lente (< 5°C/min).
- par DRX sur poudre pour vérifier la dévitrification sur le long terme en traitant thermiquement au préalable le verre en isotherme.

Sur l'ensemble des courbes ATD des verres Vsc1 à Vsc5 (Fig. 2.2), seul Vsc2 présente un pic de cristallisation net ($T_c$ = 858°C). Ce pic intense, situé dans la gamme d'utilisation des pSOCs, indique une forte cristallisation de ce verre ce qui est rédhibitoire pour l'utilisation du joint à l'état pâteux.

Pour vérifier la tenue à la cristallisation sur le long terme, les verres restant ont donc été traités thermiquement à 800°C (température utilisée dans les pSOCs) pendant une semaine. Les échantillons sont ensuite analysés par DRX (Fig. 2.4 à 2.7). Il est important de préciser que les pics situés à 25,7°, 37,6° et 43,1° sont dus à l'appareillage. En effet, dans certain cas le faisceau X incident

peut être diffracté par le porte-échantillon, ce dernier étant alors observé sur les diffractogrammes (Fig. 2.6).

Les diffractogrammes du verre Vsc1 (Fig. 2.4) présentent clairement des pics de cristallisation dès 24 h de traitement thermique. Comme en témoigne le diffractogramme à 168 h, la dévitrification se poursuit avec le temps à 800°C. Celui-ci montre de nombreux pics de diffraction témoignant de la présence probable de plusieurs phases. Des observations par microanalyse WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) (Annexe I) ont montré trois différents types de cristaux contenant Mg, Al, Si pour le premier, Zn, Al, Si pour le deuxième, et Ba, Al, Si pour le dernier sachant que des cristaux contenant Na et/ou K ne sont pas observés par WDS mais ne sont pas pour autant exclus. Finalement, au contraire de ce que nous pensions (§ 2.2), le fait d'ajouter de nombreux composants dans la formulation du verre ne limite donc pas la cristallisation et paraît même l'amplifier.

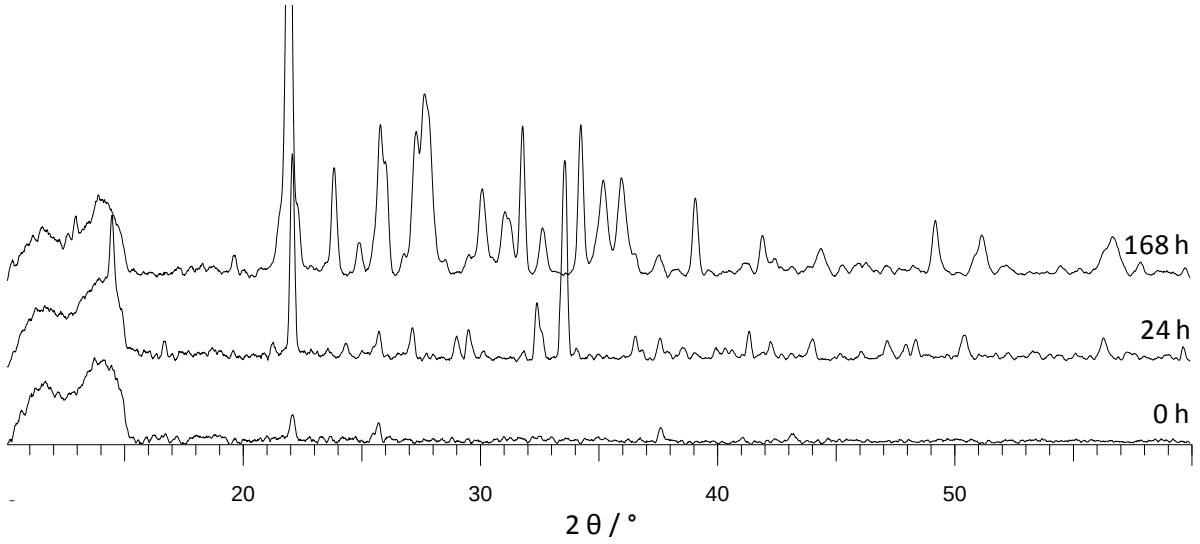



*Fig. 2.4 – DRX du verre Vsc1 sans et avec un traitement thermique à 800°C.*

Le verre Vsc3 semble stable et ne pas dévitrifier au cours du temps à 800°C car aucun pic n'est observé sur les diffractogrammes (Fig. 2.5).

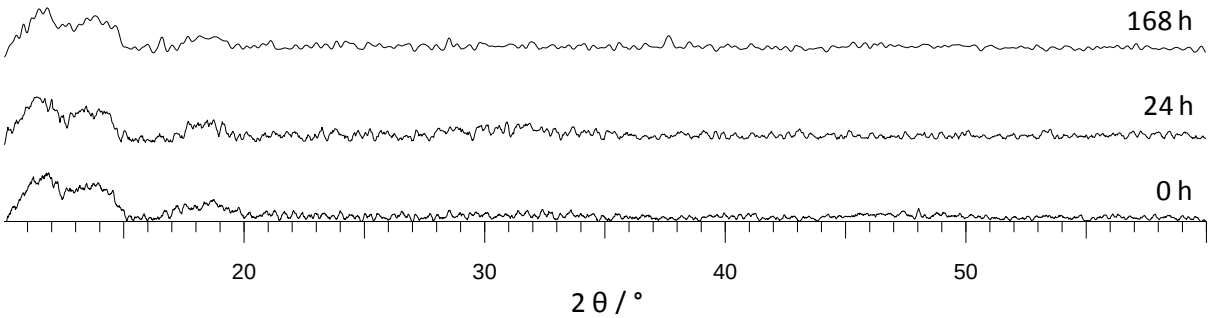



*Fig. 2.5 – DRX du verre Vsc3 sans et avec un traitement thermique à 800°C.*

De même, le verre Vsc4 ne montre pas de cristallisation après 168 h de traitement à 800°C (Fig. 2.6) ni après 168 h de traitement à 700°C.

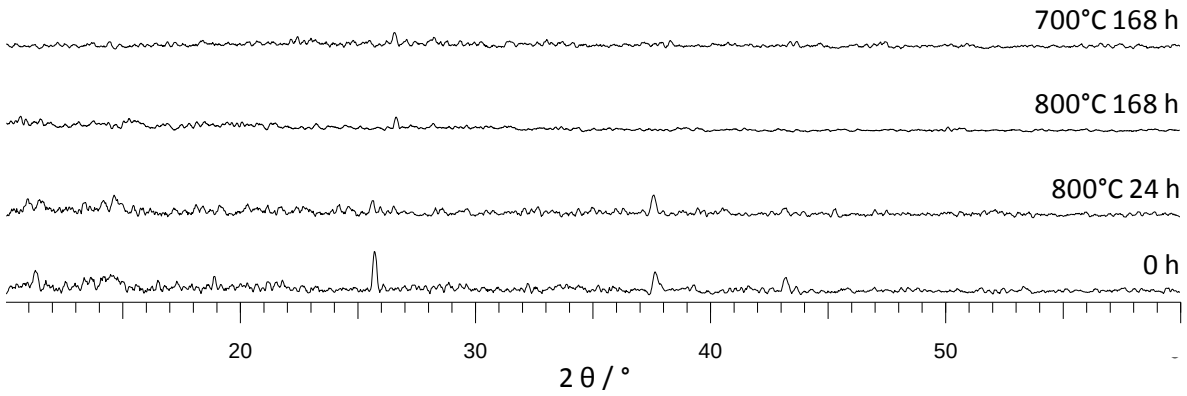



*Fig. 2.6 – DRX du verre Vsc4 sans et avec un traitement thermique à 700°C et 800°C.*

Enfin, pour Vsc5, on observe après 168 h de traitement thermique à 800°C l'apparition de pics, pourtant invisibles après 24 h, pouvant être attribués à la cristallisation de la silice (Fig. 2.7).

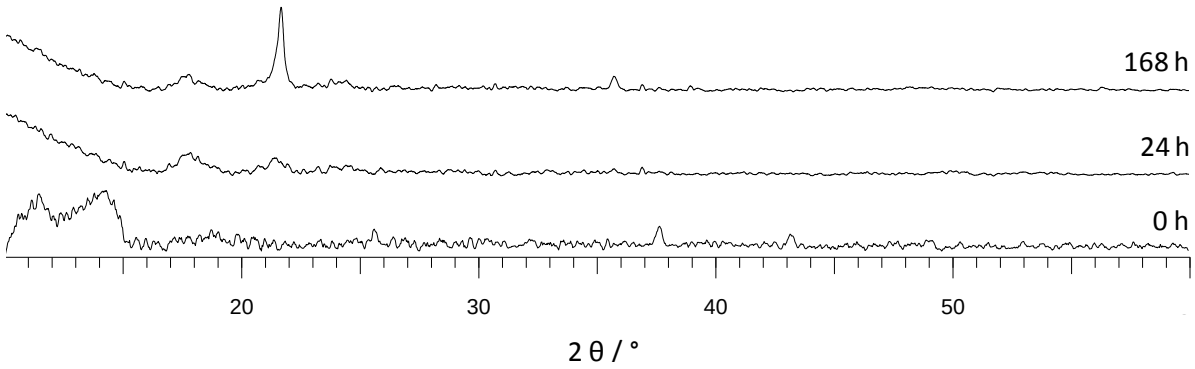



*Fig. 2.7 – DRX du verre Vsc5 sans et avec un traitement thermique à 800°C.*

### 3.1.3. BILAN ET CHOIX D'UNE COMPOSITION

Les études préalables sur les systèmes vitreux Vsc1 à Vsc5 conduisent aux conclusions suivantes sur leur comportement thermique et leur tenue à la cristallisation.

- **Vsc1** : possède de bonnes caractéristiques thermiques laissant penser à une $T_L$ aux alentours de 800°C, toutefois il dévitrifie sur le long terme à 800°C conduisant à une modification de la viscosité.
- **Vsc2** : cristallise dès le chauffage. La cinétique de cristallisation de ce verre est donc très rapide ne permettant pas de mise en forme du joint.

- **Vsc3** : ne cristallise pas, même après une semaine de traitement à 800°C. Cependant, ses caractéristiques thermiques sont trop élevées avec une $T_{rd}$ supérieure à la température d'utilisation des pSOCs (800°C) laissant raisonnablement penser à une $T_L$ supérieure à 900°C. Ce verre ne pourrait donc ni être mis en forme ni être utilisé comme joint pâteux.
- **Vsc4** : ne dévitrifie pas au cours du temps à 700 et 800°C mais possède des caractéristiques thermiques trop faibles pour l'application.
- **Vsc5** : comme le Vsc1, ce verre est thermiquement conforme mais commence à dévitrifier après 1 semaine à 800°C.

En résumé, nous avions deux possibilités : soit sélectionner un verre qui ne cristallise pas et modifier ces propriétés thermiques (Vsc3 et Vsc4) soit sélectionner un verre adéquat thermiquement en essayant de limiter sa cristallisation sur le long terme. Il nous a semblé plus pertinent d'un point de vue pratique (disponibilité des analyses et temps d'expérience) de choisir un verre stable au cours du temps et d'en modifier sa composition pour en ajuster ses propriétés thermiques. Le verre choisi est le verre Vsc3.

Suite aux études préliminaires, la composition Vsc3 a été légèrement modifiée en huit autres compositions (Tab. 2.5). Deux objectifs sont recherchés ici, tout d'abord diminuer la quantité de l'intermédiaire $ZrO_2$ qui rend le verre réfractaire en jouant sur la quantité de $SiO_2$ et en ajoutant du $B_2O_3$ tous deux formateurs (Vsc31 à Vsc34). Le second point est d'essayer de diminuer la teneur en alcalin et notamment en $Na_2O$ relativement importante dans ces compositions sans pour autant modifier les propriétés du verre. Effectivement, la présence d'alcalins en forte quantité peut conduire à de la volatilisation dans les conditions d'utilisation des pSOCs (Chapitre 1) mais aussi à la formation de chromate d'alcalin destructrice de la couche protectrice de $Cr_2O_3$ [Sak06]. Pour cela, nous avons donc remplacé une partie de $Na_2O$ par des oxydes choisis de manière à ne pas modifier les propriétés du verre, en particulier sa viscosité. Nous nous sommes basés sur des données bibliographiques et sur SciGlass (cette dernière permettant en effet d'estimer des propriétés avec une précision satisfaisante dans la mesure où l'on modifie la composition en faible proportion). Par exemple, la diminution de la teneur en $ZrO_2$ entraine la diminution de la $T_g$ et du CET. Nous avons choisi de substituer une partie de $Na_2O$ par SrO car c'est un oxyde modificateur qui ne contribue pas trop à provoquer la cristallisation du verre (contrairement aux autres alcalino-terreux). Les oxydes ZnO, CuO et $V_2O_5$ ont également été choisis car ils n'augmentent pas les caractéristiques thermiques [Wol84]. Ces compositions sont nommées Vsc341 à Vsc344 puisque ces derniers verres sont directement dérivés de la composition Vsc34 choisie par défaut (Tab. 2.4).

*Tab. 2.4 – Compositions molaires des verres déclinés de la composition Vsc3.*

| | $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $B_2O_3$ | $La_2O_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | ZnO | CuO | SrO | $V_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsc3** | 67,46 | 13,34 | - | 1,03 | 13,67 | 4,50 | - | - | - | - |
| **Vsc31** | 64,52 | 7,09 | 10,03 | 0,99 | 13,07 | 4,30 | - | - | - | - |
| **Vsc32** | 69,78 | 7,03 | 4,98 | 0,98 | 12,97 | 4,27 | - | - | - | - |
| **Vsc33** | 74,95 | 6,97 | - | 0,97 | 12,87 | 4,23 | - | - | - | - |
| **Vsc34** | 65,96 | 10,14 | 5,13 | 1,01 | 13,36 | 4,40 | - | - | - | - |
| **Vsc341** | 66,88 | 10,28 | 5,20 | 1,02 | 7,71 | 4,46 | 4,45 | - | - | - |
| **Vsc342** | 66,81 | 10,27 | 5,19 | 1,02 | 7,70 | 4,45 | - | 4,55 | - | - |
| **Vsc343** | 67,52 | 10,38 | 5,25 | 1,03 | 7,78 | 4,50 | - | - | 3,53 | - |
| **Vsc344** | 68,56 | 10,54 | 5,33 | 1,05 | 7,90 | 4,57 | - | - | - | 2,04 |

## 3.2. LES VERRES DÉRIVÉS DE LA COMPOSITION VSC3

### 3.2.1. ANALYSES THERMIQUES

Les analyses thermiques des verres Vsc31 à Vsc34 et Vsc341 à Vsc344, enregistrées à 10°C/min, sont reportées sur la figure 2.8 pour les courbes ATD et sur la figure 2.9 pour les courbes TMA. Le tableau 2.5 regroupe l'ensemble des données thermiques extraites de ces analyses ainsi que les prévisions estimées par la méthode de Priven.

On peut remarquer que l'écart entre les $T_g$ calculées et les $T_g$ expérimentales est de manière général important avec une différence pouvant atteindre 158,3°C dans les cas du Vsc342 (Tab. 2.5) (Fig. 2.10). Il est à noter que l'ensemble des $T_g$ calculées est sous-estimé par rapport aux valeurs expérimentales. On peut également s'attendre à des estimations des $T_L$ sous estimées par rapport aux valeurs réelles. Pour les CETs, les estimations dépendent de la composition. Ces dernières peuvent être proches (Vsc341) ou éloignées des valeurs expérimentales (Vsc31). On ne peut donc pas se baser sur ces estimations. Cependant, les compositions varient légèrement pour cette série de verres, nous nous sommes donc servis de la méthode de Priven pour la formulation afin d'anticiper les variations des propriétés en fonction de la composition.

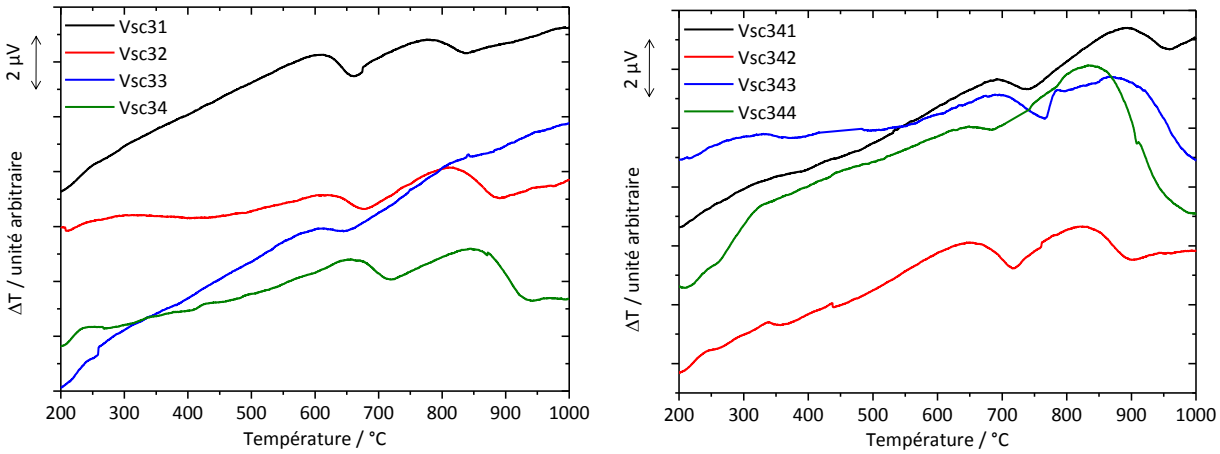



*Fig. 2.8 – ATD de Vsc31 à Vsc34 et Vsc341 à Vsc344 à 10°C/min.*

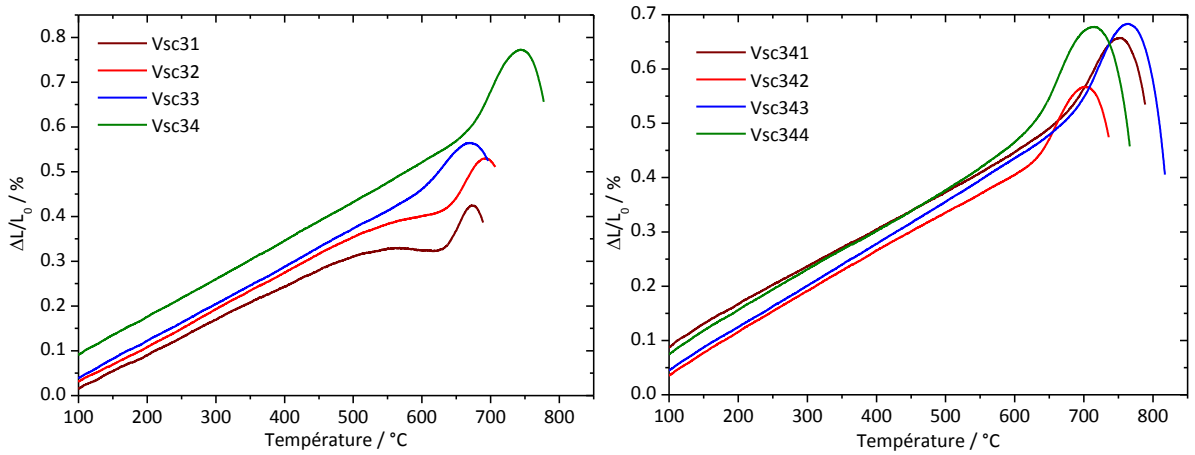



*Fig. 2.9 – ATM de Vsc31 à Vsc34 et Vsc341 à Vsc344 à 10°C/min.*

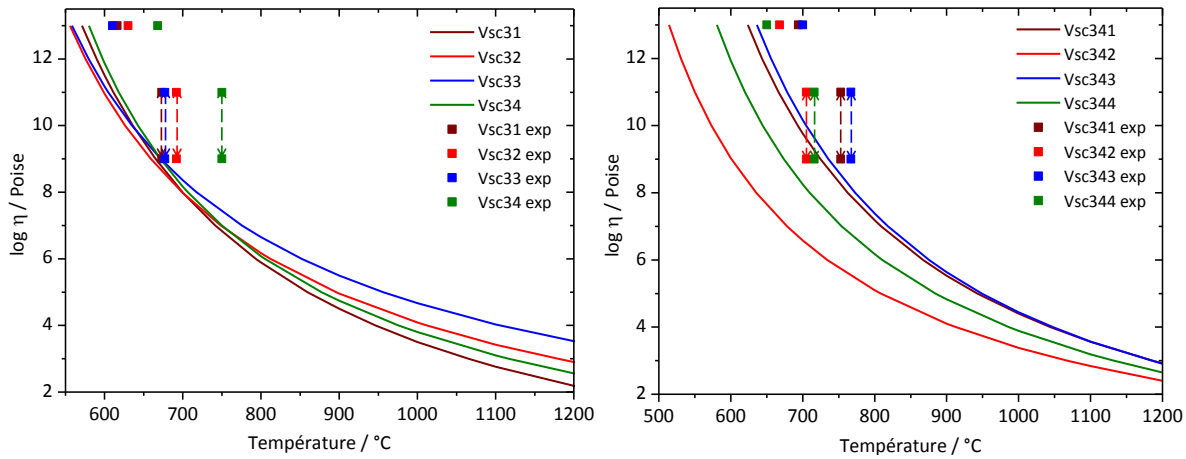



*Fig. 2.10 – Comparaison entre la viscosité calculée par la méthode de Priven et les $T_g$ ($\eta$ = $10^{13}$ Poise) et $T_{rd}$ ($\eta$ = $10^{9}$ - $10^{11}$ Poise) expérimentales des verres Vsc31 à Vsc34 et Vsc341 à Vsc344.*

*Tab. 2.5 – Comparaison entre les données mesurées expérimentalement sur les verres déclinés de la composition Vsc3 et les données prédites par la méthode de Priven.*

| | | $T_g$ (°C) | $T_{rd}$ (°C) | $T_{rd}$ - $T_g$ (°C) | $T_{Littleton}$ (°C) | CET à 350°C ($10^{-6}$ °$C^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsc31** | calculé | 565,9 | - | - | 715,5 | 9,13 |
| | expérimental | 616 | 675 | 59 | - | 7,46 |
| **Vsc32** | calculé | 550,4 | - | - | 717,5 | 9,20 |
| | expérimental | 630 | 692 | 62 | - | 8,02 |
| **Vsc33** | calculé | 552,7 | - | - | 739,0 | 9,31 |
| | expérimental | 610 | 675 | 65 | - | 8,30 |
| **Vsc34** | calculé | 575,0 | - | - | 722,7 | 9,40 |
| | Expérimental | 668 | 750 | 82 | - | 8,61 |
| **Vsc341** | calculé | 618,2 | - | - | 779,9 | 7,21 |
| | expérimental | 694 | 753 | 59 | - | 7,19 |
| **Vsc342** | calculé | 509,7 | - | - | 651,3 | 7,56 |
| | expérimental | 668 | 705 | 37 | - | 7,42 |
| **Vsc343** | calculé | 631,0 | - | - | 789,8 | 7,63 |
| | expérimental | 700 | 767 | 67 | - | 7,82 |
| **Vsc344** | calculé | 575,8 | - | - | 726,1 | 7,99 |
| | expérimental | 650 | 716 | 66 | - | 7,67 |

Dans un premier temps, l'objectif principal pour les compositions Vsc31 à Vsc34 était de diminuer les caractéristiques thermiques ($T_g$, $T_{rd}$) par rapport au verre Vsc3 ce qui est bien le cas. Les $T_g$ de ces verres sont inférieures à la $T_g$ de Vsc3 de 97°C (Vsc34) à 154°C (Vsc33). La $T_g$ est donc fortement influencée par la quantité de l'intermédiaire $ZrO_2$. En le substituant par une certaine quantité de $SiO_2$ et/ou $B_2O_3$, le verre devient plus fluide. Par contre, l'impact des variations de quantité de $B_2O_3$ et $SiO_2$ ne semble pas clairement défini. Le remplacement de $ZrO_2$ par l'un des deux oxydes influence de la même manière les propriétés thermiques, indiquant que le bore tient un rôle de formateur de verre dans cette composition tout comme le silicium. A l'opposé, la substitution de la zircone par $B_2O_3$ et $SiO_2$ simultanément (Vsc32) ne diminue pas la $T_g$ aussi fortement que dans les cas précédents. Ces observations sont aussi valables pour la $T_{rd}$. L'évolution de la viscosité, observée par $T_{rd}$ - $T_g$ (Tab. 2.5), indique que la zircone a tendance à rendre le verre plus long et que l'ajout des oxydes de bore et/ou silicium améliore cet aspect dans l'optique de l'application. Même si les résultats témoignent que l'ajout de $B_2O_3$ est plus favorable que l'ajout de $SiO_2$ pour rendre le verre court en viscosité, ceux-ci ne sont pas suffisamment significatifs de par les faibles variations de $T_{rd}$ - $T_g$.

La diminution de la quantité de $ZrO_2$ diminue également le CET. Pour ce système, les résultats montrent que la substitution par $SiO_2$ affecte moins le CET que la substitution par $B_2O_3$.

Dans un second temps, nous avons substitué une partie de $Na_2O$ par SrO (Vsc341) ou par des oxydes de métaux de transition tels que ZnO (Vsc342), CuO (Vsc343) et $V_2O_5$ (Vsc344). Les valeurs des $T_g$ obtenues sont soit stables pour Vsc342, soit inférieures pour Vsc344 ou soit supérieures pour

Vsc341 et Vsc343. Les effets sont donc diverses malgré la substitution commune de $Na_2O$ dans les compositions correspondant à une diminution de la teneur en modificateur pur. Pour le Vsc342 (substitution par CuO), la stabilité des $T_g$ était attendue à la fois par la littérature et par les prédictions (méthode de Priven) puisque le CuO est généralement utilisé pour diminuer la viscosité des verres. C'est également un oxyde qui se réduit facilement en $Cu_2O$ puis se décompose à haute température en Cu et $O_2$. Cependant, cela ne semble pas se produire car la variation de masse avant et après fusion est nulle. La diminution de la $T_g$ par l'ajout de $V_2O_5$ (Vsc344) est aussi conforme aux attentes puisque c'est un oxyde formateur qui a tendance à fluidifier les verres de silicate et à diminuer leurs $T_g$ [Sil06]. A l'opposé, les ajouts de ZnO et de SrO augmentent la $T_g$. En effet, le remplacement d'un cation monovalent ($Na^+$) par un cation divalent ($Zn^{2+}$ ou $Sr^{2+}$) permet d'améliorer la réticulation du réseau vitreux et ainsi d'augmenter les caractéristiques thermiques. Il est à noter que le $Zn^{2+}$ est un ion intermédiaire ; c'est-à-dire que s'il y a peu d'alcalin dans le verre, $Zn^{2+}$ jouera un rôle de modificateur en créant deux oxygènes non pontants, et au contraire se placera en position tétraédrique (4 oxygènes) s'il y a suffisamment d'alcalin. Dans ce cas, l'équilibre des valences est apporté par deux ions alcalins voisins [Bar05]. A ce stade, il est difficile de savoir sous quelle coordinance se trouve $Zn^{2+}$, toutefois dans les deux cas la $T_g$ augmentera.

Il est intéressant d'observer l'évolution de l'écart entre la $T_g$ et la $T_{rd}$ dont la variation diminue pour ces quatre compositions (Vsc341 à Vsc344) par rapport au Vsc34. Ceci nous laisse supposer que ces verres sont plus court en viscosité, en particulier le verre Vsc342 avec l'ajout de CuO.

Au niveau des CETs, ils ont tous diminués sachant que Vsc343 avec l'ajout de SrO est le moins affecté. Seules les compositions Vsc343 et Vsc344 ont une valeur de CET qui reste supérieure à la limite basse de $7{,}6.10^{-6}$ $K^{-1}$ (cf. § 1). Ceci pourrait présenter un inconvénient au niveau du scellement avec les possibles apparitions de fissures même si ces compositions ont des propriétés autocicatrisantes. Ce point sera détaillé plus tard dans le chapitre (cf. § 5).

### 3.2.2. ÉTUDE PAR DRX DE LA STABILITÉ DES VERRES À LA DÉVITRIFICATION

Les courbes ATD de ces verres ne présentant aucun pic de cristallisation (Fig. 2.8), nous avons effectué des analyses par DRX après traitement thermique à 800°C (Fig. 2.11 à Fig. 2.18).

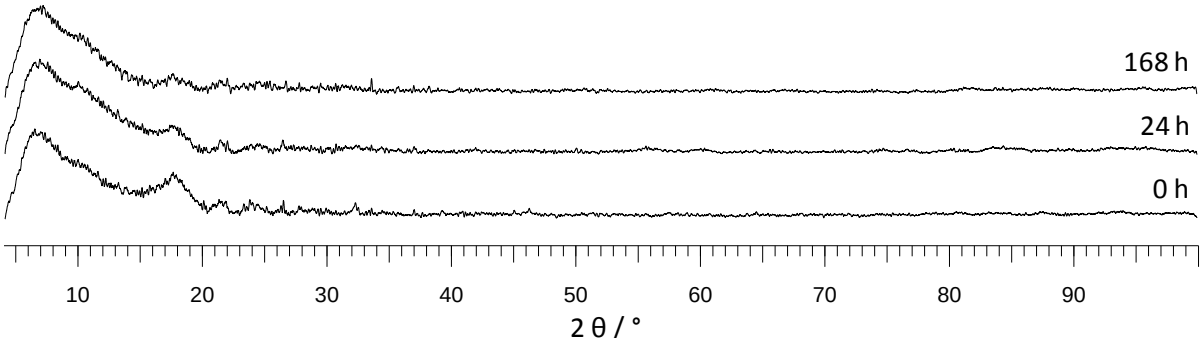



*Fig. 2.11 – DRX du verre Vsc31 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

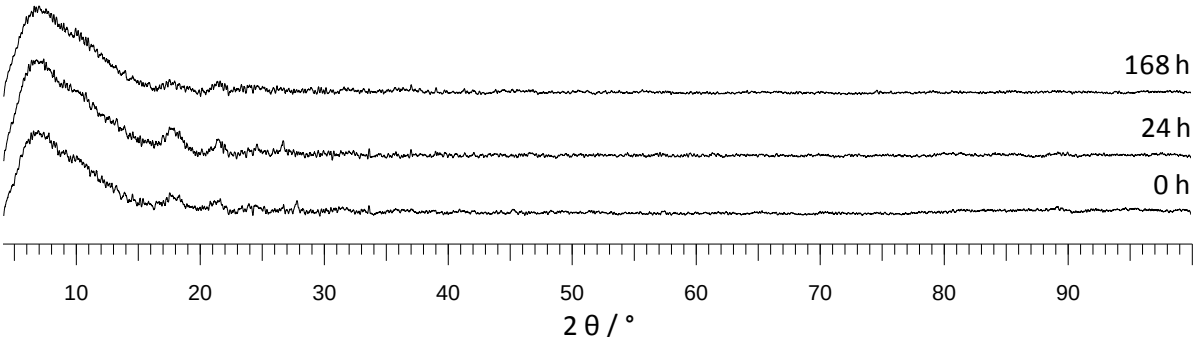



*Fig. 2.12 – DRX du verre Vsc32 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

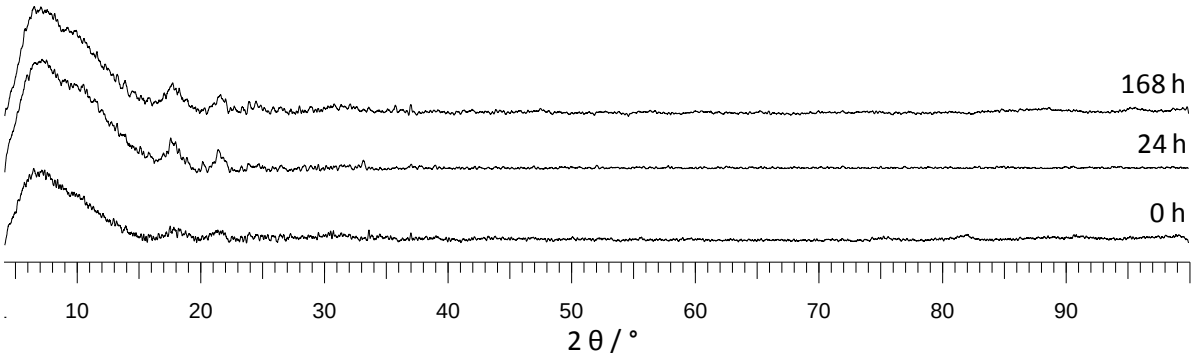



*Fig. 2.13 – DRX du verre Vsc33 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

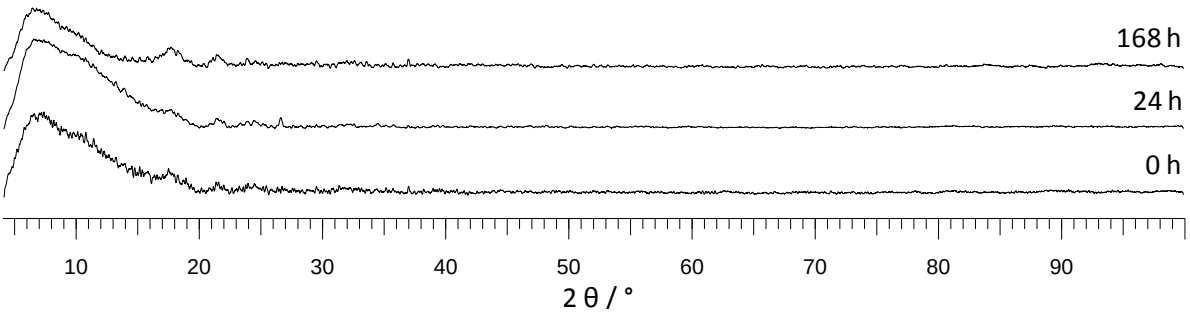



*Fig. 2.14 – DRX du verre Vsc34 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

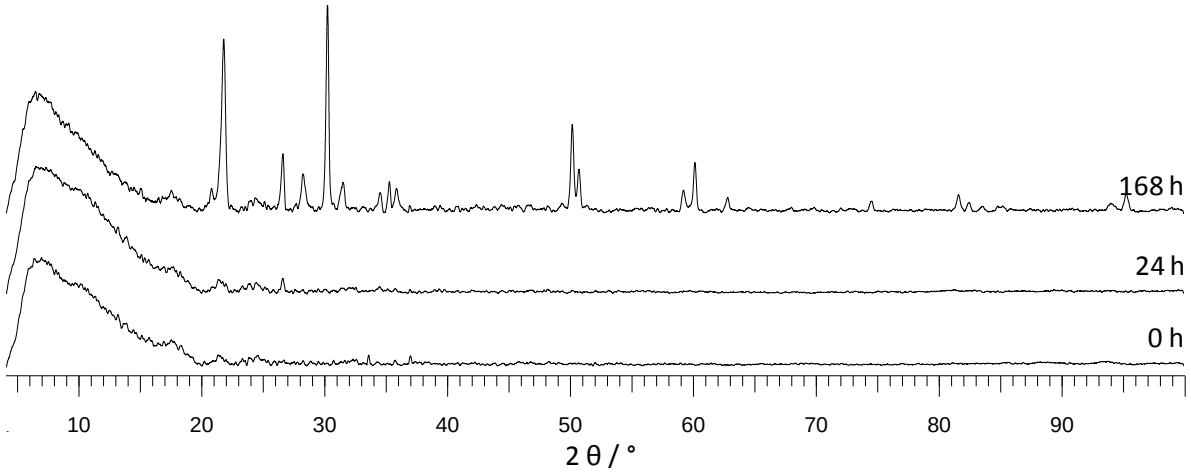



*Fig. 2.15 – DRX du verre Vsc341 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

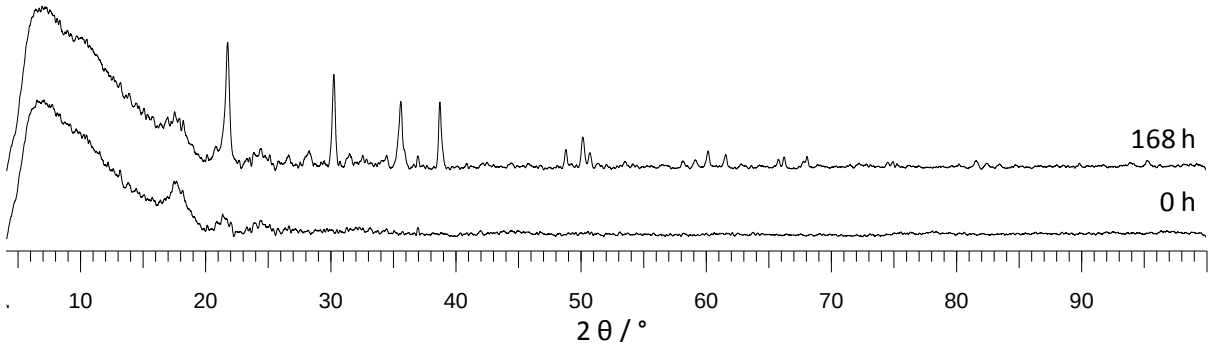



*Fig. 2.16 – DRX du verre Vsc342 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

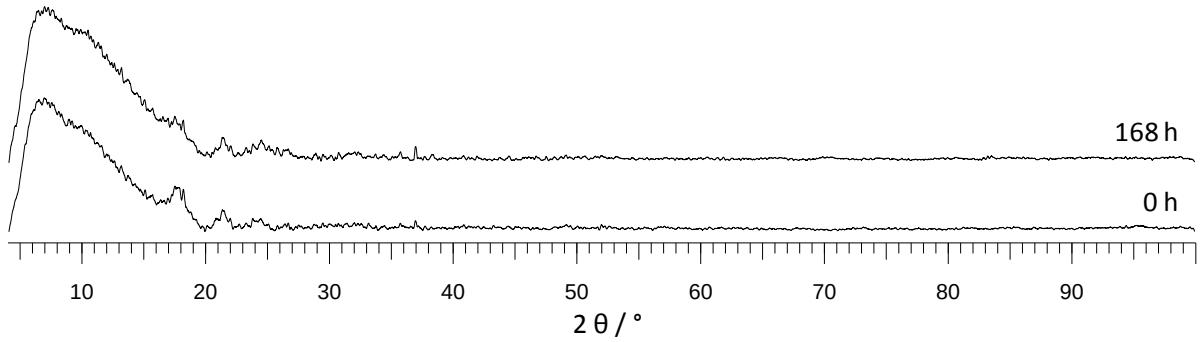



*Fig. 2.17 – DRX du verre Vsc343 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

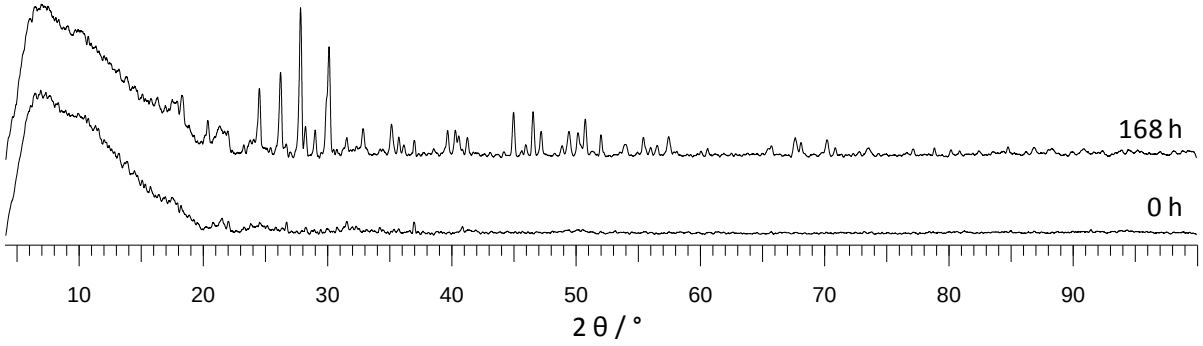



*Fig. 2.18 – DRX du verre Vsc344 avec et sans traitement thermique à 800°C.*

Les diffractogrammes des verres Vsc31, Vsc32, Vsc33 et Vsc34 ne montrent pas de pic de cristallisation quel que soit le temps d'exposition à 800°C. Les modulations au niveau de la composition de verre Vsc3 avec notamment les variations en $SiO_2$, l'ajout de $B_2O_3$ et la diminution de la teneur en $ZrO_2$ n'affectent pas la stabilité du verre à la dévitrification. Effectivement, la zircone reste en quantité assez importante pour ne pas initier la cristallisation et les oxydes de bore et de silicium sont des formateurs de verre qui n'induisent pas aisément la cristallisation.

De la même manière, nous n'observons pas de dévitrification du verre Vsc343. L'ajout de SrO dans des verres ne contenant pas d'$Al_2O_3$ ne change pas la résistance à la cristallisation. Par contre, les diffractogrammes des verres Vsc341, Vsc342 et Vsc344 présentent des pics de cristallisation et donc une dévitrification importante après 168 h de traitement. Les phases cristallisées formées sont indiquées dans le tableau 2.6. Pour le Vsc341, ces résultats sont en contradiction avec ce qu'annonce Wolf [Wol84] car il présente ZnO comme un oxyde qui limite la cristallisation.

*Tab. 2.6 – Composés cristallisés formés après traitement thermique de 168h à 800°C.*

| | **Vsc341** | **Vsc342** | **Vsc344** |
|---|---|---|---|
| **Phase cristallisée** | $ZrO_2$<br>$SiO_2$ quartz et cristobalite | $ZrO_2$<br>$SiO_2$ quartz et cristobalite<br>CuO | $LaVO_4$<br>$SiO_2$ cristobalite |

## 3.3. CONCLUSIONS - CHOIX DES VERRES ET PRÉDICTION DES PROPRIÉTÉS

Les études préalables effectuées sur les différents types de verre en s'intéressant en particulier aux propriétés intrinsèques de ces derniers (caractéristiques thermiques, non cristallisation) nous ont permis de sélectionner des compositions en accord avec le cahier des charges. La formulation s'est déroulée par étapes en affinant la composition des verres en fonction des résultats obtenus. Les verres Vsc31 à Vsc34 et Vsc343 peuvent être à ce stade considérés comme adéquats. Le fait de moduler la composition par les oxydes $SiO_2$, $B_2O_3$ et $ZrO_2$ permet de varier les caractéristiques thermiques et donc d'adapter une composition selon les besoins. D'autres compositions auraient pu être développées comme la composition du verre Vsc4 et les compositions Vsc313, Vsc323 et Vsc333 dérivées respectivement des compositions Vsc31, Vsc32 et Vsc33 (Tab. 2.7).

*Tab. 2.7 – Compositions molaires des verres déclinés des compositions Vsc31, Vsc32 et Vsc33 avec substitution d'une partie de $Na_2O$ par SrO.*

| | $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $B_2O_3$ | $La_2O_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | SrO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsc313** | 66,02 | 7,25 | 10,27 | 1,01 | 7,61 | 4,40 | 3,45 |
| **Vsc323** | 71,38 | 7,19 | 5,09 | 1,00 | 7,55 | 4,37 | 3,42 |
| **Vsc333** | 76,66 | 7,13 | - | 0,99 | 7,49 | 4,33 | 3,39 |

# 4. COMPORTEMENT DES VERRES EN CONDITIONS D'UTILISATION DES pSOCs

On peut distinguer deux étapes importantes pour les joints vitreux de type pâteux que sont la mise en forme aux alentours de 900°C puis l'utilisation vers 800°C. La viscosité des verres est un paramètre important pour ce type de scellement. Il faut en effet que le verre ait une viscosité faible lors de la mise en œuvre pour permettre un étalement optimum tout en conservant une viscosité de $10^{7,6}$ Poise à la température de fonctionnement. De ce fait, le verre doit obligatoirement être le plus court possible en viscosité entre 800 et 900°C.

Dans la partie précédente, nous avons formulé et sélectionné des verres par leurs caractéristiques thermiques et leur stabilité à la dévitrification. A présent, nous allons nous intéresser plus en détails à la viscosité des verres en évaluant celle-ci pour déterminer l'adéquation des verres avec le cahier des charges. Pour cela, nous avons entre autre utilisé le microscope chauffant (HSM : hot stage microscopy, dont le principe est expliqué en annexe D) afin d'observer directement l'évolution de la morphologie des échantillons. Il présente l'avantage de donner une mesure dynamique permettant de reproduire les conditions réelles d'utilisation mais ce n'est malheureusement pas une mesure absolue de la viscosité. La sensibilité aux paramètres expérimentaux est donc très importante ce qui nous a amené à calibrer l'appareil avec un verre de référence dans un premier temps pour ensuite effectuer les mesures sur nos verres.

Nous aborderons également l'étape de fonctionnement du joint. C'est-à-dire que nous nous intéresserons à la compatibilité de nos verres avec les autres composants des pSOCs (Crofer22APU, Macor, YSZ) après une centaine d'heures de traitement. De ce fait, nous étudierons le comportement de nos échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microanalyse X.

## 4.1. ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DES VERRES

Un point clé pour les scellements en verre pâteux est la mise en forme de ceux-ci avant utilisation. Le verre doit avoir une viscosité proche de $10^{7,6}$ Poise à 800°C pour avoir un aspect pâteux

et une viscosité la plus faible possible à 900°C pour étaler le verre lors de la formation du joint. Autrement dit, le verre doit présenter une variation de viscosité importante entre 800 et 900°C. Nous avons dans un premier temps mesuré en référence la viscosité du verre Schott8422 à l'aide de viscosimètres haute et basse températures (Annexe E). Ensuite, la viscosité des verres Vsc33 et Vsc34 n'a été mesurée qu'à haute température, et par extrapolation avec la $T_g$ ($\eta$ = $10^{13}$ Poise) pour les basses températures. Les résultats sont présentés sur la figure 2.19. Les courbes ont été obtenues par ajustement des valeurs expérimentales selon des équations de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (Annexe E). Les coefficients a, b et t sont reportés dans le tableau 2.8.

*Tab. 2.8 – Coefficients a, b et t de la loi VFT appliquée aux verres Vsc33, Vsc34 et Schott8422.*

| | Vsc33 | Vsc34 | Schott8422 |
|---|---|---|---|
| **a** | -3,82478 | -2,95799 | -1,52081 |
| **b** | 8708,36 | 5541,92 | 4448,76 |
| **t** | 101,501 | 327,188 | 257,64 |

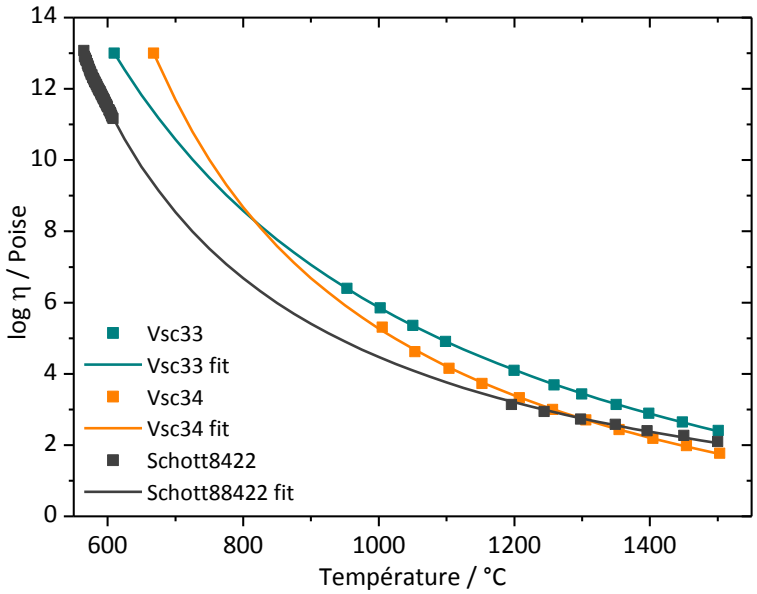



*Fig. 2.19 – Viscosité mesurée expérimentalement et extrapolée par la loi VFT pour les verres Vsc33, Vsc34 et Schott8422.*

La figure 2.19 montre une différence sur les viscosités particulièrement aux températures inférieures à 1200°C, au delà les valeurs de ces dernières sont pratiquement identiques. Deux observations peuvent être faites:

– A l'inverse du Vsc33, le Vsc34 est plus court en viscosité que le schott8422. Ceci s'explique par le fait que Vsc33 possède plus de liaisons covalentes de type Si-O-Si (liaison forte) que

Vsc34 car la quantité en $SiO_2$ y est plus importante et est substitué par $B_2O_3$ et $ZrO_2$ dans le Vsc34.

- A l'image des $T_g$, les $T_L$ ont bien été augmentées, $T_L$ (Schott8422) = 745°C, $T_L$ (Vsc33) = 864°C et $T_L$ (Vsc34) = 852°C.

Par la suite, nous nous sommes basés sur des mesures indirectes de la viscosité par le biais des analyses thermiques (ATD, ATM) et du microscope chauffant (HSM).

### 4.1.1. ÉTUDE THERMIQUE D'UN VERRE DE RÉFÉRENCE, MESURE INDIRECTE DE LA VISCOSITÉ D'UN VERRE DE SCELLEMENT

#### *4.1.1.1. Relation entre la morphologie de poudre de verre compactée et la viscosité*

La littérature traite d'études par HSM pour lesquelles les auteurs ont attribué des valeurs de viscosité à certaines morphologies caractéristiques (Tab. 2.9) [Pas01], [Pas05], [Sch62].

*Tab. 2.9 – Viscosités reportées dans la bibliographie correspondant aux points caractéristiques mesurés par HSM pour des verres de silicate et de borosilicate [Pas01], [Pas05], [Sch62].*

| | Début de densification | Fin de densification | Déformation | Sphère | Demi-sphère | Ecoulement |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Log η / Poise [Pas05]** | 9,1 ± 0,1 | 7,8 ± 0,1 | 6,3 ± 0,1 | 5,4 ± 0,1 | 4,1 ± 0,1 | 3,4 ± 0,1 |
| **Log η / Poise [Pas01]** | 8,9 ± 0,2 | 7,9 ± 0,2 | 6,6 ± 0,1 | - | 4,5 ± 0,1 | 3,1 ± 0,15 |
| **Log η / Poise [Sch62]** | 10,0 ± 0,3 | 8,2 ± 0,5 | 6,1 ± 0,2 | - | 4,6 ± 0,1 | 4,1 ± 0,1 |

Il est important de signaler que cette méthode ne peut fonctionner que si la cristallisation des verres reste très limitée. La concordance entre viscosité et morphologie est délicate à établir, notamment parce que la microscopie chauffante est une mesure dynamique (la température augmente de manière continue jusqu'au fluage), contrairement aux mesures de viscosité qui sont effectuées en isotherme ou à des vitesses de chauffe très lentes (20°C/h). Ainsi, les conditions expérimentales du HSM sont représentatives de celles utilisées lors de la mise en œuvre des joints pour pSOC. Si les conditions HSM sont identiques pour chaque composition, il est possible d'établir une relation morphologie/viscosité. Les valeurs de viscosité, annoncées dans la littérature pour les différents points caractéristiques donnés par HSM, sont concordantes les unes par rapport aux autres. Il est à noter que la viscosité à la température de sphère n'a été donnée que par un seul

auteur [Pas05]. L'écart le plus important entre les valeurs est constaté pour la température de début de densification avec des valeurs de viscosité variant entre $10^{8,9}$ et $10^{10,0}$ Poise. Ce point caractéristique est celui qui dépend le plus des conditions expérimentales. Enfin, pour la déformation, c'est un point expérimentalement difficile à déterminer qui dépend fortement de la qualité de la pastille initiale, d'où la dispersion des valeurs de viscosité relatées dans la littérature. Les verres concernés dans la bibliographie sont des silicates et des borosilicates. Or la viscosité est fortement dépendante de la composition chimique. Il est donc probable que l'utilisation de différentes compositions soit à l'origine de la disparité des valeurs de viscosité pour les points caractéristiques. C'est pourquoi, nous avons calibré notre appareil avec un verre de référence. Les valeurs de viscosité des points caractéristiques obtenus par celui-ci ont ensuite été comparées à celles de la littérature.

Les expériences ont toutes été réalisées sur un microscope chauffant de type Hesse Instruments [Hes], avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et sur des pastilles de poudre compactée de 2 mm de diamètre placées sur des substrats d'alumine. Les courbes ATD et ATM ont également été enregistrées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

#### *4.1.1.2. Étude du verre de référence G1*

La société allemande Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) commercialise un verre de référence dont elle certifie l'exactitude des valeurs de viscosité entre 525 et 1400°C. Ce verre que l'on nomme G1 est un silico-sodo-calcique. PTB fourni les valeurs de viscosité mesurées expérimentalement ainsi que la courbe de viscosité ajustée par l'équation VFT (Fig. 2.20), à laquelle une correction polynomiale empirique de cinq constantes a été appliquée (E. 2.2) :

$$\log \eta = a + \frac{b}{T-c} - \frac{b}{(T-c)^2} \sum_{i=1}^{5} \left\{ d_i \left( \frac{1000}{T-273{,}15} \right)^{i-1} \right\} \qquad \text{(E. 2.2)}$$

avec a = -1,485703, b = 4472,106, c = 225,1503

et $d_1$ = 604,2458, $d_2$ = -2807,975, $d_3$ = 4780,683, $d_4$ = -3537,12, $d_5$ = 960,6668.

Nous avons analysé par ATD ($T_g$ = 525°C) et par ATM ($T_{rd}$ = 576°C) le verre G1. On peut vérifier sur la figure 2.20 que les $T_g$ et $T_{rd}$ correspondent respectivement à des viscosités de $10^{13}$ et $10^{11}$ Poise.

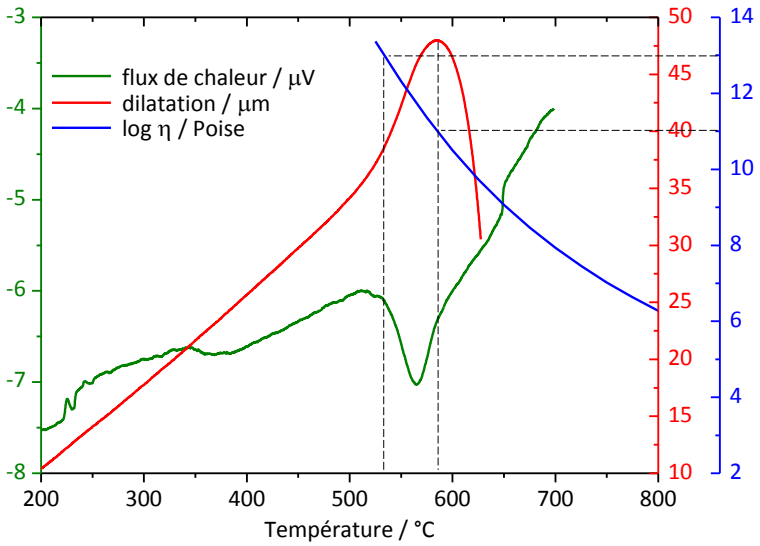



*Fig. 2.20 – ATD, ATM et viscosité du verre G1.*

Le comportement du verre G1 a ensuite été analysé par HSM afin d'évaluer l'influence de différents paramètres comme la vitesse de chauffe (Fig. 2.21) et la granulométrie (Fig. 2.22) sur l'évolution de la morphologie. Nous avons utilisé une fraction granulométrique inférieure à 20 µm pour les analyses avec différentes vitesses de chauffe et une vitesse de chauffe de 10°C/min pour les analyses avec différentes fractions granulométriques.

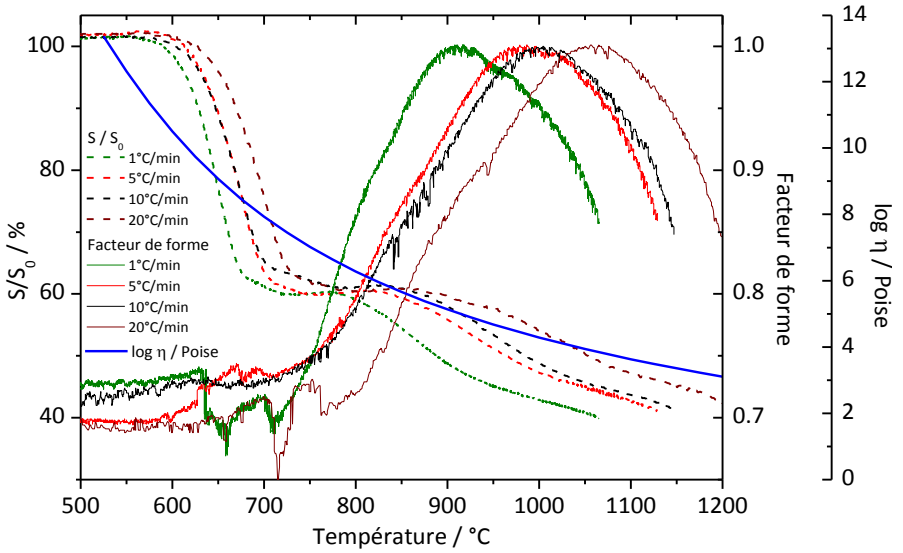



*Fig. 2.21 – Evolution de l'aire et du facteur de forme du verre G1 en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe en comparaison avec la viscosité.*

Les courbes tracées correspondent à l'évolution de la morphologie de la pastille par rapport à la morphologie initiale ($S/S_0$) et au facteur de forme. Ce dernier est défini par la différence entre la

forme observée et un demi-cercle "parfait" [Pas05]. Il permet de déterminer les températures caractéristiques telles que la déformation et la demi-sphère.

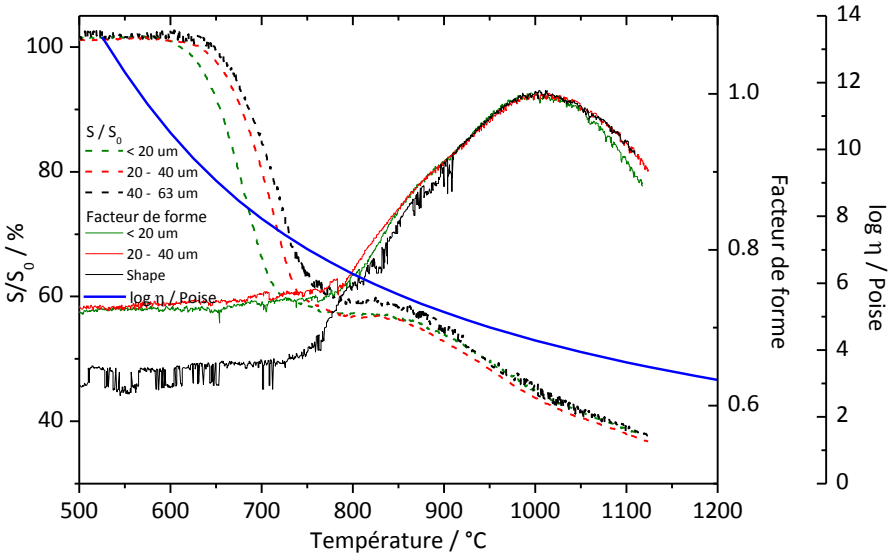



*Fig. 2.22 – Evolution de l'aire et du facteur de forme du verre G1 en fonction de la température pour différentes granulométries en comparaison avec la viscosité.*

Tout d'abord, les résultats sur la vitesse de chauffe montrent que plus celle-ci est faible plus la densification se produit à basse température. Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de l'énergie de surface qui tend à provoquer la soudure des grains entre eux. Il est similaire au frittage pour les céramiques sans être pour autant équivalent. En effet, la densification est provoquée par le fluage des particules et non par des phénomènes de diffusion de matière comme dans le cas du frittage. On constate en effet que la densification se produit pour une viscosité de l'ordre de $10^{10}$ Poise, ce qui correspond à une température supérieure à la $T_{rd}$ du verre. L'ampleur de la densification n'est quand à elle pas influencée par la vitesse de chauffe et correspond à une diminution de l'aire de 40% par rapport à la forme initiale. Le facteur de forme n'est pas représentatif à ce niveau puisqu'il est fortement sujet aux défauts de la pastille. Ensuite, on peut observer que la vitesse de chauffe influe également après la densification puisque le fluage du verre intervient à plus basse température lorsque la vitesse diminue. La différence varie d'environ 150°C entre les expériences à 1°C/min et 20°C/min. Ceci est observable d'une part sur les courbes de facteur de forme où les sommets des courbes correspondent à la demi-sphère et d'autre part sur les courbes représentant l'évolution de la morphologie et notamment l'écoulement. Pour des vitesses de chauffe intermédiaires telles que 5°C/min et 10°C/min les différences sont moins significatives.

Lors du compactage par pression uniaxiale, une pastille contenant les grains de plus petite taille aura tendance à mieux se densifier. Cela se traduit, sur les mesures HSM, par un début et une

fin de densification à de plus faibles températures comme on peut le voir avec la diminution des courbes $S/S_0$ pour les trois gammes de granulométrie analysées (< 20 µm, 20 - 40 µm, 40 - 63 µm). Il est à noter que, quelle que soit la granulométrie initiale, la diminution de la taille de la pastille est d'environ 42%. Les différences de valeurs initiales observées pour le facteur de forme ne sont pas significatives car elles sont causées par les défauts des pastilles particulièrement visibles pour la fraction 40 - 63 µm. Par contre, on remarque que l'évolution des pastilles tend, après densification, à suivre un comportement identique ce qui se traduit par la superposition des courbes HSM. On peut donc considérer que la granulométrie n'a plus d'influence après densification. Les correspondances entre les différents points caractéristiques obtenus par HSM et la viscosité pour ce verre de référence sont indiquées dans le tableau 2.10.

*Tab. 2.10 – Correspondances entre l'ensemble des points caractéristiques obtenu par HSM et la viscosité pour le verre de référence G1.*

| | | Début de densification | Fin de densification | Déformation | Sphère | Demi-sphère | Ecoulement |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Morphologie de la pastille associée** | |  |  |  |  |  |  |
| **< 20 µm** | Température / °C | 638 | 714 | 777 | 844 | 975 | 1118 |
| | Log η correspondante / Poise | 9,35 | 7,66 | 6,62 | 5,74 | 4,48 | 3,52 |
| **20 – 40 µm** | Température / °C | 661 | 741 | 781 | 842 | 981 | 1124 |
| | Log η correspondante / Poise | 8,77 | 7,18 | 6,56 | 5,76 | 4,43 | 3,49 |
| **40 – 63 µm** | Température / °C | 666 | 752 | 771 | 842 | 956 | 1126 |
| | Log η correspondante / Poise | 8,66 | 7,00 | 6,71 | 5,76 | 4,63 | 3,48 |
| **1°C/min** | Température / °C | 616 | 659 | 723 | 779 | 884 | 1045 |
| | Log η correspondante / Poise | 9,96 | 8,82 | 7,50 | 6,59 | 5,30 | 3,97 |
| **5°C/min** | Température / °C | 628 | 702 | 765 | 818 | 953 | 1118 |
| | Log η correspondante / Poise | 9,62 | 7,89 | 6,80 | 6,06 | 4,66 | 3,52 |
| **10°C/min** | Température / °C | 638 | 714 | 777 | 844 | 975 | 1118 |
| | Log η correspondante / Poise | 9,35 | 7,66 | 6,62 | 5,74 | 4,48 | 3,52 |
| **20°C/min** | Température / °C | 645 | 727 | 778 | 861 | 1015 | 1161 |
| | Log η correspondante / Poise | 9,17 | 7,43 | 6,60 | 5,55 | 4,18 | 3,29 |

En comparaison avec les valeurs de la bibliographie (Tab. 2.9), les valeurs sont assez proches les unes des autres en particulier pour les points à hautes températures (sphère, demi-sphère, écoulement). Seules les valeurs de début et fin de densification sont dispersées mais, comme il est expliqué précédemment, la granulométrie et la vitesse de chauffe influent sur les valeurs. De plus la viscosité varie fortement proche de la $T_g$ et faiblement aux hautes températures.

Pascual *et al.* [Pas05] reportent des viscosités obtenues pour des vitesses de chauffe comprises entre 5 et 10°C/min, et pour plusieurs fractions granulométriques. Dans notre cas, nous utiliserons de préférence les valeurs pour des poudres de faible granulométrie (< 20 µm) et à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ce sont des données proches de celles reportées dans la littérature

et représentatives des valeurs réelles de viscosité. Nous ferons, dans ce cas, confiance à nos mesures expérimentales.

Pour résumer, nous associerons les différents points caractéristiques déterminés par ATD, TMA et HSM aux viscosités suivantes:

$T_g$ ⟶ $10^{13}$ Poise

$T_{rd}$ ⟶ $10^{11}$ Poise

Début de densification ⟶ $10^{9,3} \pm 10^{0,3}$ Poise

Fin de densification ⟶ $10^{7,7} \pm 10^{0,3}$ Poise

Déformation ⟶ $10^{6,6} \pm 10^{0,1}$ Poise

Sphère ⟶ $10^{5,7} \pm 10^{0,1}$ Poise

Demi-sphère ⟶ $10^{4,5} \pm 10^{0,1}$ Poise

Ecoulement ⟶ $10^{3,5} \pm 10^{0,05}$ Poise

Afin de vérifier si nous pouvions nous baser sur les estimations de la viscosité déterminée par HSM, nous les avons comparées, pour un même échantillon, à la viscosité réelle obtenue par des mesures directes. La figure 2.23 résume cette comparaison pour le verre Vsc34. La courbe de viscosité estimée par HSM a été obtenue par affinement aux moindres carrés des différents points caractéristiques à partir d'une équation empirique VFT. Nous remarquons que les points caractéristiques correspondent à des viscosités intermédiaires entre la $T_g$ et les mesures à haute température. Les deux courbes ont une allure similaire et sont proche l'une de l'autre. Les valeurs obtenues par HSM surestiment légèrement les valeurs réelles. Toutefois, on peut donc considérer que la méthode développée pour éviter le recours aux mesures de viscosité est acceptable.

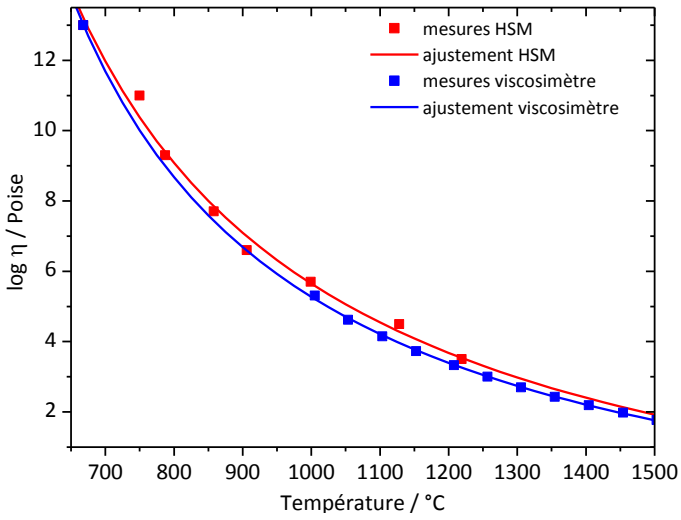



*Fig. 2.23 – Comparaison entre les mesures de viscosité réelle et les mesures de viscosité estimées par HSM pour le verre Vsc34.*

*4.1.1.3. Étude des compositions développées*

Les verres élaborés dans le cadre de ce travail ont été analysés par HSM de la même manière que le verre de référence et ceci dans le but d'obtenir la viscosité. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.11. En associant chaque point caractéristique à une valeur de viscosité, nous avons reconstitué, à partir d'un ajustement des coefficients a', b' et t' d'équations VFT (Tab. 2.12), les courbes d'évolution de la viscosité en fonction de la température pour chacun des verres (Fig. 2.24). L'objectif de ces mesures est de connaitre tout d'abord la $T_L$ qui, selon le cahier des charges, doit se situer aux alentours de 800°C, et également d'avoir une idée de la viscosité à 900°C (température de mise en forme du joint) (Tab. 2.12). Le verre Vsc31, avec une $T_L$ à 796°C et une viscosité de $10^{5,9}$ Poise à 900°C, est celui qui correspond le mieux aux exigences initiales. En effet, les quatre autres verres ont des $T_L$ supérieures en particulier pour les Vsc34 et Vsc343. Pour ces deux compositions, les valeurs de viscosité à 900°C sont bien trop hautes pour espérer mettre en forme un joint étanche. Dans le cas des Vsc32 et Vsc33, les $T_L$ respectivement à 813 et 820°C sont légèrement éloignées à la température d'application. Ceci dit, il est tout de même possible d'obtenir un joint étanche à 900°C car la viscosité est bien inférieure à $10^{6,5}$ Poise.

*Tab. 2.11 –Températures (°C) des points caractéristiques obtenus par HSM.*

| | Début de densification | Fin de densification | Déformation | Sphère | Demi-sphère | Ecoulement |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsc31** | 714 | 789 | 859 | 908 | 1037 | 1155 |
| **Vsc32** | 720 | 802 | 882 | 945 | 1111 | 1202 |
| **Vsc33** | 713 | 815 | 897 | 976 | 1117 | 1200 |
| **Vsc34** | 787 | 858 | 906 | 999 | 1128 | 1219 |
| **Vsc343** | 832 | 918 | 972 | 1099 | 1211 | 1350 |

*Tab. 2.12 – Coefficients a, b et t de la loi VFT appliquée aux verres Vsc31, Vsc34 et Schott8422.*

| | Vsc31 | Vsc32 | Vsc33 | Vsc34 | Vsc343 |
|---|---|---|---|---|---|
| **a'** | -2.19481 | -1.00868 | -2.24058 | -3.58069 | -2.54825 |
| **b'** | 4917.52 | 4053.35 | 5863.19 | 6809.79 | 6534.7 |
| **t'** | 293.969 | 341.803 | 224.286 | 262.175 | 281.037 |
| **$T_L$ / °C** | 796 | 813 | 820 | 871 | 925 |
| **Log $\eta$ à 900°C / Poise** | 5,9 | 6,3 | 6,4 | 7,1 | 8,0 |

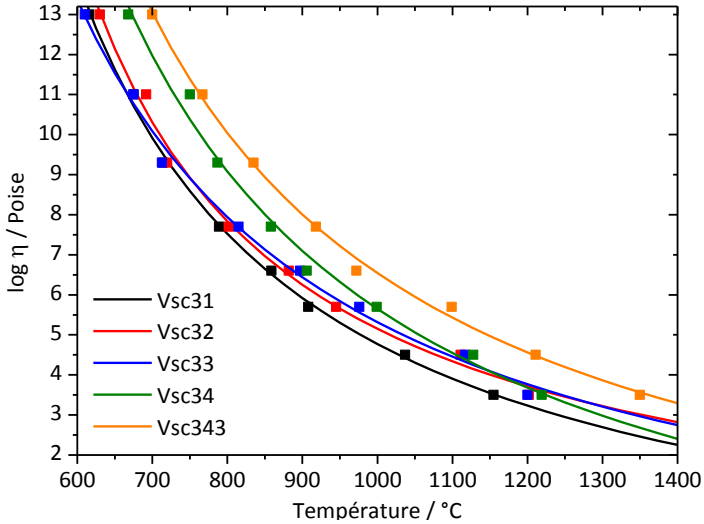



*Fig. 2.24 – Evolution de la viscosité des verres Vsc31, Vsc32, Vsc33, Vsc34 et Vsc343 obtenue par HSM.*

### 4.1.2. INFLUENCE DU SUBSTRAT CROFER22APU

Il est généralement admis que le mouillage est une condition *sine qua non* pour tout type d'adhérence même s'il n'est pas le seul paramètre influant. Celui-ci ne sera possible que si l'énergie résultante de la nouvelle interface solide-liquide est inférieure à celle de l'interface solide-atmosphère. L'angle de contact $\theta$ entre le solide et le liquide, schématisé sur la figure 2.25 (également appelé angle de mouillage/mouillabilité) est décrit à partir de trois termes d'énergie sous la forme de l'équation suivante (E. 2.3) :

$$\nu_{SV} = \nu_{SL} + \nu_{LV}.\cos\theta \qquad \text{(E. 2.3)}$$

où $\gamma_{SV}$, $\gamma_{SL}$, $\gamma_{LV}$ correspondent respectivement aux énergies de surface solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz. Dans le cas d'un dépôt sur un substrat solide, la phase liquide (l'adhésif) doit être en mesure de réduire l'énergie de surface avec le substrat (l'adhérent) pour le mouiller au mieux. L'angle $\theta$ indique la capacité de mouillage. Plus le mouillage est important, plus petit est l'angle $\theta$. Dans la pratique, l'angle $\theta$ peut être mesuré en fonction de la température à l'aide du microscope chauffant.

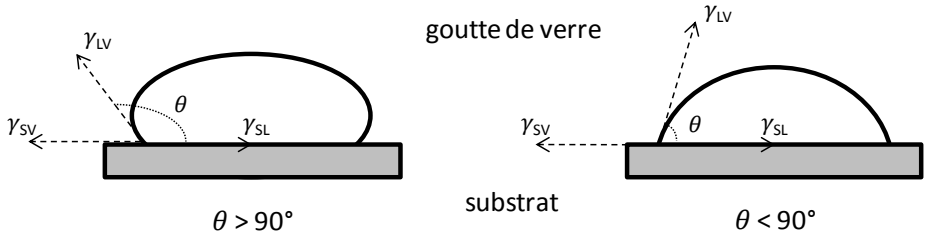



*Fig. 2.25 – Définition de l'angle de contact ou angle de mouillabilité.*

Pour $\theta$ > 90°, $\gamma_{SL}$ est grand et le liquide tend à former une boule ayant une petite surface de contact avec le substrat. Pour $\theta$ < 90°, $\gamma_{SL}$ est plus faible que $\gamma_{SV}$ et le liquide tend à élargir la surface de contact avec le substrat (Fig. 2.25). Kingery [Kin56] mentionne que le terme le plus important de l'équation 2.1 est $\gamma_{LV}\cos\theta$. En effet, si l'on considère $\gamma_{SV}$ constant dans les conditions d'utilisation des pSOCs, on a $\gamma_{SL}$ qui dépend de $\gamma_{LV}$. La bonne mouillabilité aura lieu lorsque $\gamma_{LV}$ du verre sera faible.

Cependant, le verre peut réagir avec le substrat selon sa nature. Dans ce cas, l'angle de contact ne dépendra pas uniquement de l'énergie de surface du verre et du substrat mais aussi de l'énergie de surface de la couche interfaciale. Ces termes seront ici reliés par l'équation suivante (E. 2.4) :

$$\nu_{SV} = \nu_{RL} + \nu_{SR} + \nu_{LV}.\cos\theta \qquad \text{(E. 2.4)}$$

où $\gamma_{SV}$, $\gamma_{RL}$, $\gamma_{SR}$, $\gamma_{LV}$ sont respectivement les énergies de surface solide/gaz, couche inter faciale/liquide, solide/couche inter faciale, liquide/gaz.

Afin d'étudier l'influence du substrat métallique Crofer22APU sur l'adhésion, nous avons comparé par HSM l'évolution d'une pastille posée sur alumine et sur Crofer22APU en nous intéressant au mouillage du verre sur le substrat et à la variation du rapport $S/S_0$ de la pastille ($S_0$ correspond à l'aire initiale de la pastille et S à l'aire en fonction de la température) (Fig. 2.26).

On remarque tout d'abord que l'évolution de l'angle de contact avec la température est identique pour un même type de verre quel que soit le substrat. Seul le Vsc32 présente un angle maximum (représentatif de la sphère) à une température inférieure sur Crofer22APU. Dans ce cas, l'évolution des aires indique que l'écoulement se produit à plus faible température. Le paramètre $\gamma_{SL}$ doit donc être plus grand pour le substrat alumine. Concernant la densification, on remarque que le substrat n'influe pas que ce soit au niveau de l'aire ou de l'angle de mouillage. Cela dit, la différence majeure entre les substrats intervient à haute température, là où les interactions entre le verre et le substrat sont très fortes. En effet, pour des températures d'écoulement différentes le verre ne s'écoule pas de la même manière sur alumine et sur Crofer22APU. On remarque également des variations aléatoires des courbes représentant l'évolution de l'aire et de l'angle de contact (Vsc34 et Vsc343). A ces températures, la réaction entre le verre et le Crofer22APU n'est plus négligeable. Ces interactions bien connues de la bibliographie sont à l'origine d'une couche interfaciale d'épaisseur importante qui limite l'étalement du verre [Haa05]. Néanmoins, nous constatons que ce phénomène n'influe sur la morphologie des échantillons qu'au dessus de 1100°C, température supérieure à celle du fonctionnement des systèmes pSOCs. Enfin sur Crofer22APU, il semblerait que l'atmosphère joue

un rôle prépondérant (Vsc34) puisque sous air l'écoulement y est retardé. L'oxydation importante du substrat métallique à haute température formant une couche d'oxyde de chrome accentue les interactions avec le verre. L'adhésion du verre n'en est toutefois pas affectée. Le principal enseignement de ces analyses est donc que le Crofer22APU n'influe pas significativement sur le mouillage de la pastille et l'étalement du verre dans la gamme de température de mise en œuvre et d'utilisation des joints (< 900°C).

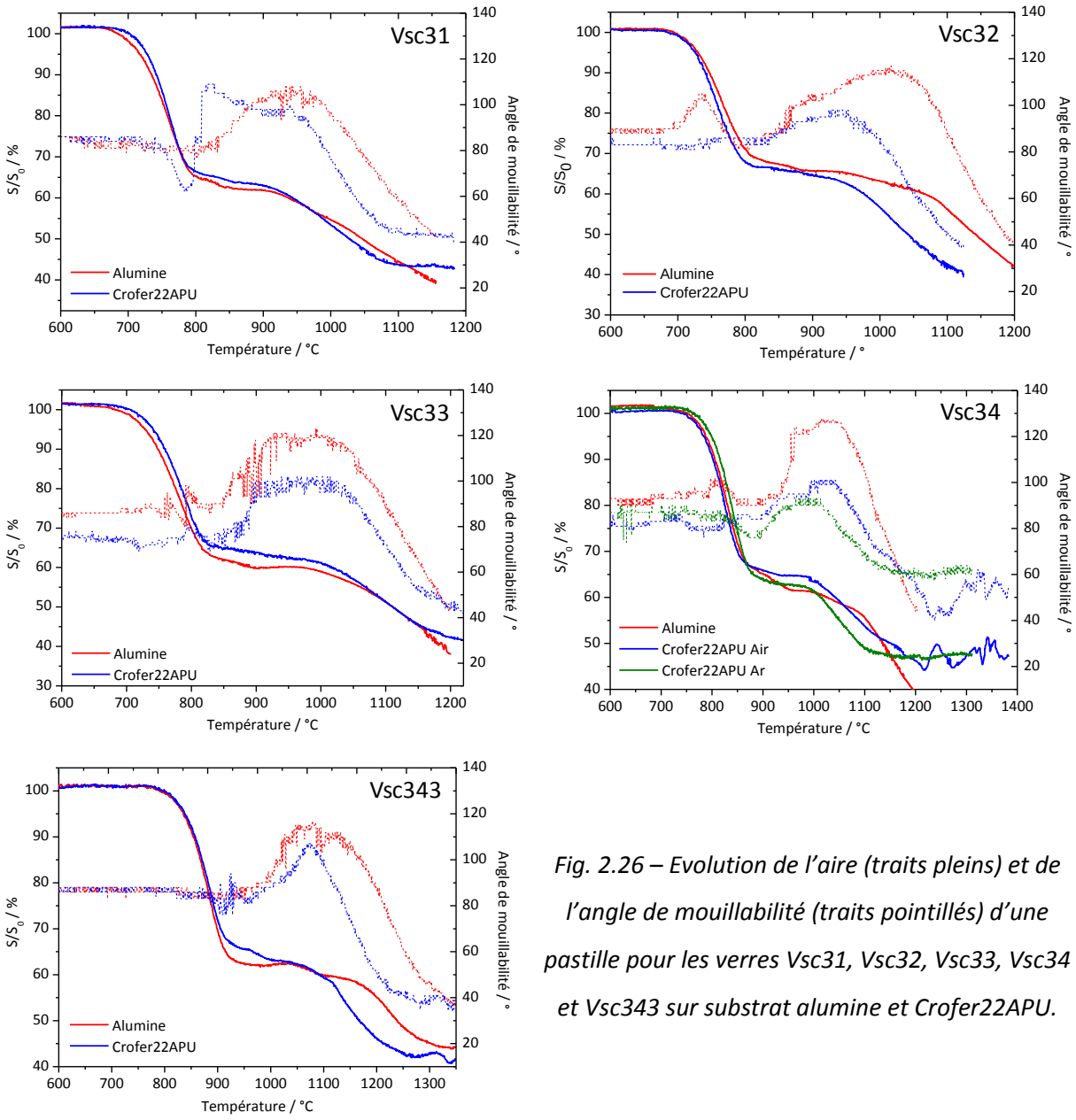



*Fig. 2.26 – Evolution de l'aire (traits pleins) et de l'angle de mouillabilité (traits pointillés) d'une pastille pour les verres Vsc31, Vsc32, Vsc33, Vsc34 et Vsc343 sur substrat alumine et Crofer22APU.*

### 4.1.3. MISE EN FORME DU JOINT À 900°C

L'un des points importants du cahier des charges est la nécessité de pouvoir mettre en forme le joint à 900°C. Le microscope chauffant nous permet d'étudier ce point car il nous offre la

possibilité de suivre le comportement de la pastille en fonction de la température. Jusque là, nous nous sommes limités à des mesures en dynamique avec des montées en température constante. Nous pouvons toutefois effectuer des mesures en isotherme. La figure 2.27 compare, pour le verre Vsc34, un traitement thermique dynamique (10°C/min) avec des traitements thermiques contenant des isothermes de 10h à 850°C et à 900°C correspondant à des viscosités de $10^{8,0}$ et $10^{7,1}$ Poise respectivement. Après les isothermes, le traitement thermique dynamique à 10°C/min se poursuit. Ces expériences sont réalisées sur Crofer22APU.

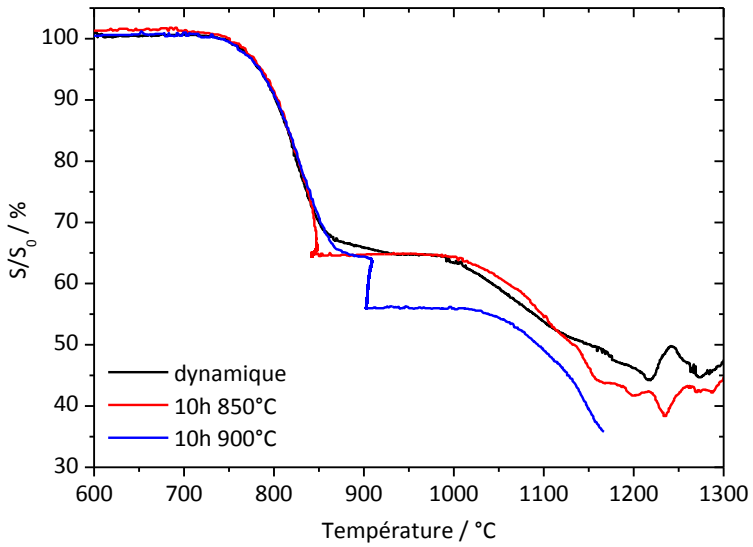



*Fig. 2.27 – Evolution de l'aire d'une pastille de Vsc34 selon différents traitements thermiques.*

Les isothermes à 850 et 900°C donnent deux résultats différents en raison des différences de viscosité du verre. On n'observe pratiquement pas d'évolution à 850°C hormis la fin de la densification de la pastille. La valeur de compacité atteinte après le palier en température est de 65% comme pour la densification en mode dynamique. Le comportement à haute température est ensuite similaire. Pour l'expérience avec l'isotherme à 900°C, la densification de la pastille s'est produite avant le palier. Dans ce cas, le liquide surfondu est suffisamment fluide pour que la pastille continue à évoluer. La variation de l'aire de la pastille ($S/S_0$) diminue en effet jusqu'à 56% à la fin de l'isotherme. Suite à l'isotherme, on remarque sur la courbe bleue que le rapport $S/S_0$ reste constant jusqu'à environ 1020° pour ensuite reprendre une évolution classique du verre (écoulement). En comparaison avec l'expérience en mode dynamique, la température de l'écoulement est légèrement inférieure (~ 50°C). Il semblerait donc que le paramètre temps intervienne fortement dans la mise en forme des verres lorsque la viscosité est suffisamment faible. En effet, la morphologie de l'échantillon à la fin de l'isotherme de 10h à 900°C ressemble à celle du traitement thermique dynamique à 1100°C. Autrement dit le palier de 10h à 900°C permet un gain de 200°C.

Les verres de la série Vsc3 ont de même été étudiés par HSM avec un traitement thermique présentant une isotherme de 10 h à 900°C (Fig. 2.28). Les courbes sont ici tracées en fonction du temps pour mieux en visualiser son effet. Les photographies montrant l'évolution de la morphologie des pastilles sont regroupées dans le tableau 2.13.

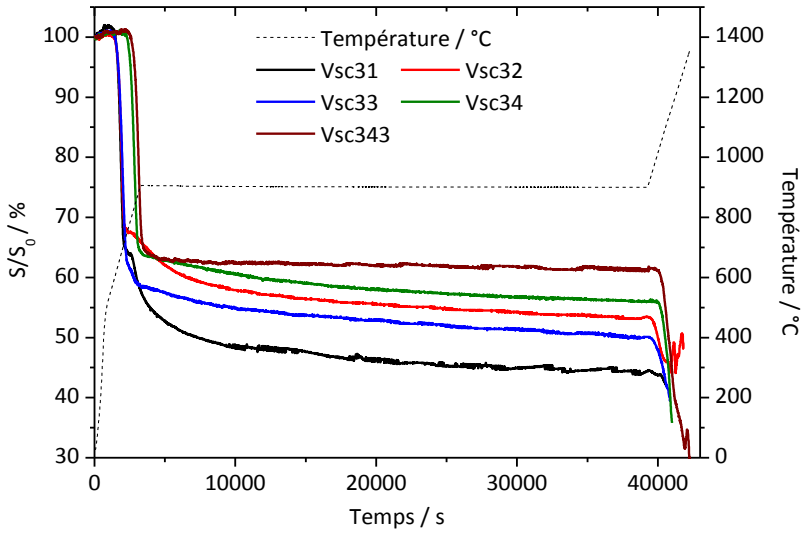



*Fig. 2.28 – Evolution de l'aire d'une pastille pour les verres Vsc31, Vsc32, Vsc33, Vsc34 et Vsc343 selon un traitement thermique comprenant un palier de 10 h à 900°C.*

*Tab. 2.13 – Evolution des morphologies des pastilles de verre durant le traitement thermique.*

| Nom du verre et viscosité à 900°C | Pastille initiale | Pastille au début du palier à 900°C | Pastille à la fin du palier à 900°C |
|---|---|---|---|
| **Vsc31** $10^{5,9}$ **Poise** |  |  |  |
| **Vsc32** $10^{6,3}$ **Poise** |  |  |  |
| **Vsc33** $10^{6,4}$ **Poise** |  |  |  |
| **Vsc34** $10^{7,1}$ **Poise** |  |  |  |
| **Vsc343** $10^{8,0}$ **Poise** |  |  |  |

Les courbes tracées en fonction du temps confirment les résultats obtenus avec le Vsc34. Plus la viscosité du verre est faible à 900°C, plus la morphologie aura tendance à évoluer vers l'écoulement. Celui-ci est même atteint par le verre Vsc31. A l'opposé, le Vsc343, qui a la viscosité la

plus importante, n'évolue pratiquement pas. Les Vsc32, Vsc33 et Vsc34 évoluent quand à eux vers l'écoulement mais plus lentement que le Vsc31. On peut également remarquer que le rapport $S/S_0$ du Vsc32 est plus important au final que celui de Vsc33 malgré une viscosité plus faible à 900°C pour le Vsc32. Ceci est dû à l'ampleur de la densification initiale. Un autre constat peut-être fait sur les angles de contact. En fin de palier à 900°C, le Vsc31 possède des angles de mouillage bien inférieurs à 90° proche de l'écoulement. Les Vsc32 et Vsc33 ont des angles proches de 90° avec des morphologies semblables à la demi-sphère. Le Vsc34 a quand à lui des angles supérieurs à 90° et une morphologie comprise entre la sphère et la demi-sphère. Enfin, le Vsc343 possède des angles de 90° et la morphologie de sa pastille se situe entre la déformation et la sphère. Il est à noter qu'au début de l'isotherme à 900°C les pastilles n'ont pas la même morphologie, par exemple celle du Vsc31 est proche de la sphère alors que la pastille du Vsc343 est en fin de densification. Le gain en température est de l'ordre de 200°C pour chaque verre en comparaison avec les mesures en dynamique hormis pour le Vsc343 qui a un gain d'environ 85°C. Nous pouvons répartir les verres en quatre gammes de viscosité en fonction de leur évolution à 900°C :

- $\eta < 10^6$ Poise (Vsc31), viscosité permettant l'écoulement total du verre,
- $10^6 < \eta < 10^{6,5}$ Poise (Vsc32, Vsc33), viscosité permettant les évolutions partielles de l'aire et de la morphologie jusque la demi-sphère ou plus avec un mouillage conforme à l'application,
- $10^{6,5} < \eta < 10^{7,5}$ Poise (Vsc34), évolution partielle de l'aire et de la morphologie vers la demi-sphère mais avec une mouillabilité insuffisante ($\theta$ > 90°C) ne permettant pas une formation du joint,
- $\eta > 10^{7,5}$ Poise (Vsc343), viscosité trop importante limitant fortement l'évolution de la pastille vers l'écoulement et donc impossibilité de former le joint.

Le temps est donc un paramètre non négligeable pour la formation du joint. En effet, il n'est pas nécessaire de chauffer celui-ci au dessus de 900°C (température d'utilisation maximum du Crofer22APU) si la viscosité du verre est suffisamment faible. On remarque d'ailleurs pour le Vsc31 que la majorité de l'évolution de la morphologie se produit dans les trois premières heures. Le gain au niveau de l'aire est ensuite négligeable par rapport au temps nécessaire à 900°C. Une mise en forme du joint en moins de 3h à 900°C est donc suffisante. Cet effet est moins visible pour les autres compositions car une viscosité plus élevée ne permet pas l'écoulement.

Un compromis entre le temps de traitement thermique et la température est donc indispensable pour la mise en place du joint de scellement. L'optimisation du traitement thermique dépendra fortement du verre et de son comportement visqueux ainsi que de la géométrie de la pSOC utilisée.

## 4.2. RÉACTIVITÉ DES VERRES EN CONDITIONS D'UTILISATION DES pSOCs

Après avoir étudié les verres en détail, il faut également s'assurer de leurs comportements sur le long terme en tant que scellement pour les pSOCs. La réactivité des verres de scellement est relativement bien discutée dans la littérature. Toutefois, elle est spécifique selon la composition. Il est donc nécessaire de caractériser la tenue des verres de la série Vsc3 au contact de matériaux tel que le Crofer22APU ou encore de céramiques comme le Macor et/ou YSZ. L'influence de l'atmosphère peut aussi être importante puisque dans certain cas elle peut amplifier la réactivité du verre avec le substrat ou dégrader le scellement en particulier aux points triples.

La microsonde de Castaing est un outil performant, adapté pour ces analyses. En plus des fonctions de microscopie électronique à balayage, celle-ci permet de donner des cartographies et/ou profils élémentaires en utilisant des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) (Annexe I). Nous pouvons ainsi distinguer l'évolution des éléments et caractériser leur réactivité. L'ensemble des éléments chimiques du tableau périodique à partir du bore (M = 10,8 g/mol) peut être observé. Les micrographies présentées ici ont été obtenues à partir d'une microsonde de Castaing Cameca SX-100 et d'un MEB Hitachi S3400N. Nous avons essentiellement utilisé les électrons rétrodiffusés ce qui donne un contraste chimique. Plus les éléments sont lourds plus ceux-ci apparaitront clairs et à l'inverse plus les éléments sont légers plus ils seront foncés. La tension d'accélération était de 15 kV pour un courant de 15 nA. Pour les cartographies et les profils élémentaires un cristal de TAP (Thallium acid phtalate, $C_8H_5O_4Tl$) a été utilisé pour les éléments aluminium, magnésium et silicium, un cristal de LiF pour le fer, un cristal de PET (pentaerythritol, $C_5H_{12}O_4$) pour le zirconium, le lanthane et le chrome, un cristal PC2 (Ni/C multicouche) pour l'oxygène. La raie Kα de chacun des éléments a été utilisée. Les conditions expérimentales sont les mêmes que les micrographies hormis pour la densité d'électrons augmentée à 40 nA pour les cartographies.

Enfin sur les cartographies représentées ici, un code de couleur est représentatif sur une même image de la concentration de l'élément (Fig. 2.29).

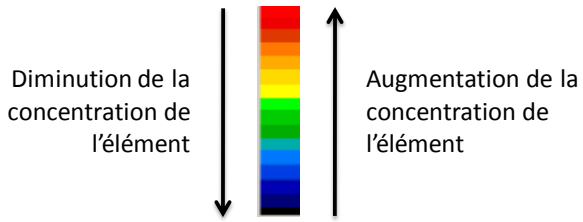



*Fig. 2.29 – Code de couleur des cartographies élémentaires obtenues par microsonde de Castaing.*

Les échantillons ont été mis en forme à partir d'une barbotine contenant en masse 12% terpinéol – 6% PVB (Poly Vinyl Butyral) – 12% éthanol – 70% verre. Le verre est sous forme de poudre avec une granulométrie inférieure à 63 µm. La barbotine est alors déposée sur le substrat. Un traitement thermique spécifique copié des études préalables (une montée lente à 0,5°C/min et un palier de 2h à 900°C) permet l'élimination du liant organique et l'élaboration des échantillons. Un second traitement thermique, isotherme à 800°C pendant 100h, a été appliqué pour simuler les conditions opératoires des pSOCs. Les échantillons sont par la suite enrobés dans une résine époxy puis tronçonnés et polis avec des disques de carbure de silicium. Enfin, ils sont recouverts d'un dépôt de carbone déposé par pulvérisation cathodique afin d'évacuer les charges électriques apportées par le faisceau d'électrons primaires.

### 4.2.1. TESTS SUR CROFER SOUS $H_2$ ET SOUS AIR

La formation d'un scellement robuste et étanche entre deux matériaux dépend fortement de facteurs physiques et chimiques. D'autres facteurs influencent également l'adhésion entre le verre et le métal, comme par exemple la contamination de surface (graisse, carbone, eau, …), les volatilisations d'espèces telles que le chrome pour le Crofer22APU durant l'utilisation dans les pSOCs, l'atmosphère (présence d'humidité) [Don09].

En 1959, King *et al.* [Kin59] ont étudié les facteurs responsables de la bonne adhésion des matériaux vitreux sur le métal. Plus tard, des études complémentaires ont mis en évidence que de fortes liaisons chimiques peuvent être obtenues entre les métaux et les verres si ce dernier réagit à l'interface et se sature localement en ions métalliques [Pas62], [Bor66], [Bre73]. Ceci peut être accompli par la dissolution d'une couche d'oxyde métallique déjà présente sur le métal ou par une réaction d'oxydoréduction entre le verre et le substrat. Dans le meilleur des cas, une couche intermédiaire entre le verre et le métal peut être absente et la liaison se fait par une couche mono-oxyde où il y a un passage direct des liaisons atomiques du substrat et des liaisons ioniques covalentes du verre (Fig. 2.30). A l'opposé, la formation d'une couche intermédiaire d'oxyde métallique d'épaisseur trop importante serait un cas moins favorable. La bonne qualité du joint dépendra de la capacité de la couche d'oxyde à adhérer au substrat métallique. Traditionnellement, comme le décrit Donald [Don09], pour former un bon scellement, la couche d'oxyde métallique doit être créée par un traitement thermique de pré-oxydation du substrat métallique. Nous n'avons toutefois pas observé de changement

au niveau de l'adhésion sur Crofer22APU avec un prétraitement thermique. Les résultats présentés ici correspondent à des échantillons déposés sur des substrats non traités.

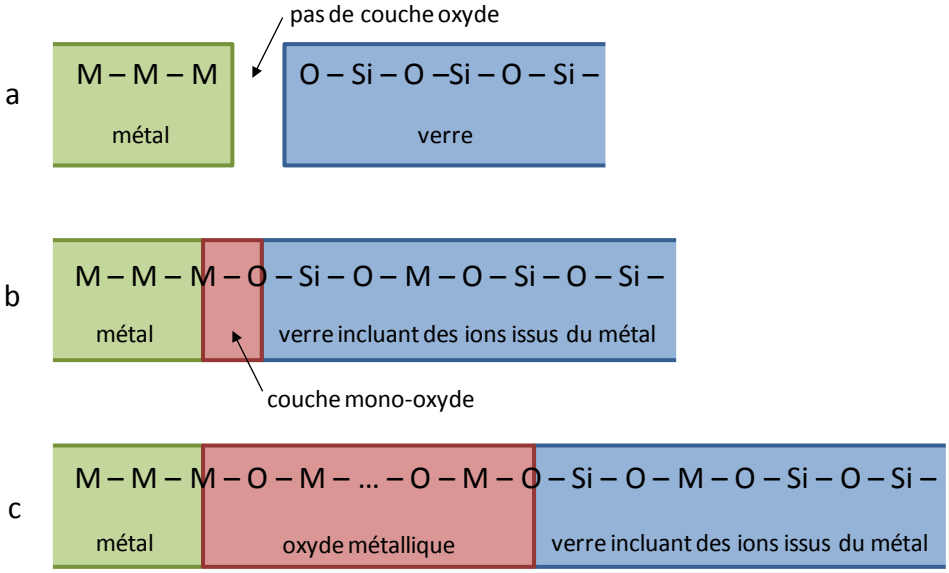



*Fig. 2.30 – Représentation schématique de la théorie de l'adhésion chimique [Pas71].*

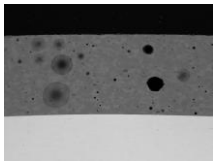
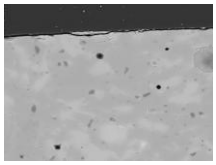
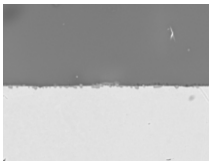
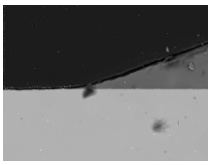
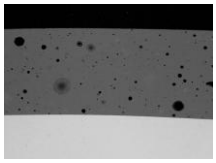
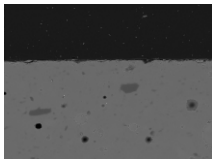
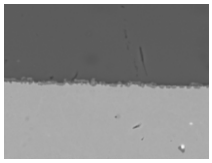
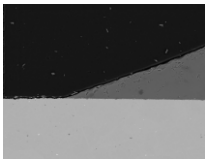
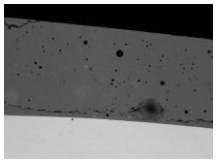
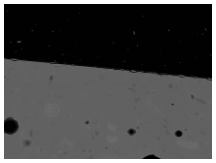
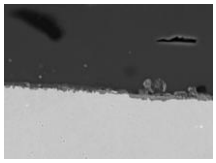
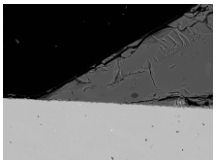
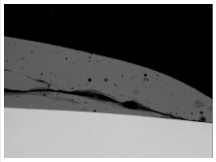
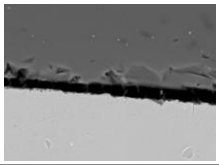
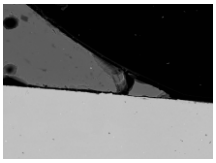
Dans notre cas, les réactions probables entre les Vsc3 et le Crofer22APU sont indiquées dans le tableau 2.14. Les réactions, thermodynamiquement favorisées, seront celles qui possèdent un $\Delta G° < 0$ (variations d'enthalpie libre à 1000°C).

Tab. 2.14 – Réactions possibles entre les oxydes présents dans les verres et le chrome du substrat Crofer22APU.

| Réactions | $\Delta G°$ / (kJ.mol$^{-1}$) à 1000°C |
|---|---|
| $Cr + 0{,}75\ O_2 \rightarrow Cr_2O_3$ | -688 à 800°C |
| $Cr + Na_2O + 1{,}5\ O_2 \rightarrow Na_2CrO_4$ | -423 à 800°C |
| $Cr + K_2O \rightarrow CrO + 2\ K(g)$ | -271,4 |
| $Cr + 1{,}5\ K_2O \rightarrow 0{,}5\ Cr_2O_3 + 3\ K(g)$ | -182,7 |
| $Cr + 1{,}5\ Na_2O \rightarrow 0{,}5\ Cr_2O_3 + 3\ Na(g)$ | -61,7 |
| $Cr + 1{,}5\ K_2O \rightarrow 0{,}5\ Cr_2O_3 + 3\ K(g)$ | -182,7 |
| $Cr + 0{,}5\ SiO_2 \rightarrow CrO + 0{,}5\ Si$ | -59,9 |
| $Cr + 0{,}75\ SiO_2 \rightarrow 0{,}5\ Cr_2O_3 + 0{,}75\ Si$ | 103,0 |
| $Cr + 0{,}75\ ZrO_2 \rightarrow 0{,}5\ Cr_2O_3 + 0{,}75\ Zr$ | 244,6 |

Les premiers résultats présentés portent sur les verres déposés sur substrat Crofer22APU et traités sous un flux constant d'$H_2$ pur (atmosphère réductrice) pendant 100h à 800°C. L'ensemble des micrographies sont regroupées dans le tableau 2.15 et classées selon la zone de l'échantillon observée. Les différentes micrographies montrent le verre (partie supérieure) et le substrat (partie inférieure). On remarque, la présence de bulles pouvant atteindre 200 µm de diamètre causées lors de l'élaboration des échantillons, et ce quel que soit le traitement post élaboration. Ceci nécessitera soit une optimisation du traitement thermique soit l'utilisation d'une autre barbotine générant moins de gaz lors de la décomposition du liant organique. Nous constatons également sur les micrographies que le verre Vsc31 présente des hétérogénéités probablement liées à une homogénéisation incomplète du fondu lors de l'élaboration du verre.

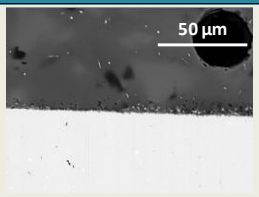
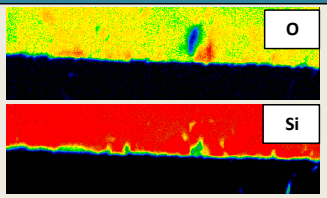
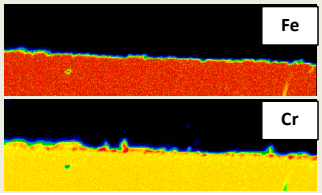
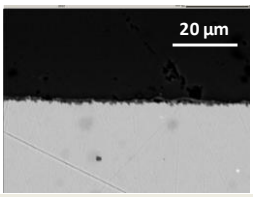
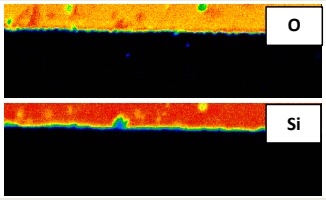
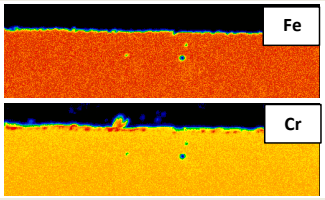
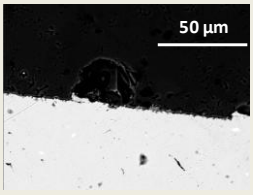
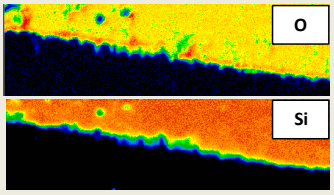
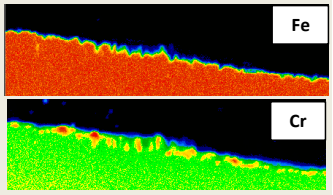
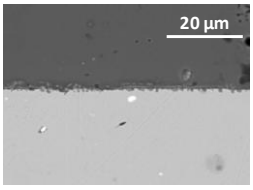
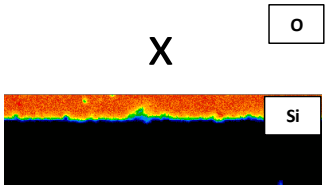
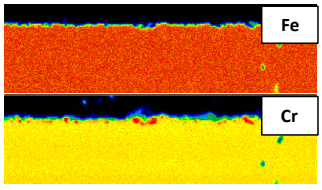
*Tab. 2.15 – Micrographies MEB des verres Vsc31 à Vsc34 déposés sur Crofer22APU et traités sous $H_2$ pendant 100 h à 800°C.*

| $H_2$ / Crofer22APU | Globale | Surface | Interface | Point triple |
|---|---|---|---|---|
| **Echelle** | 1mm | 200µm | 20µm | 100µm |
| **Vsc31** |  |  |  |  |
| **Vsc32** |  |  |  |  |
| **Vsc33** |  |  |  |  |
| **Vsc34** |  | × |  |  |

Les observations montrent également qu'il n'y a pas de cristallisation des verres dans la matrice en accord avec les analyses par DRX (§ 3.2.2). Il semblerait que l'atmosphère $H_2$ et le substrat en Crofer22APU, n'influent pas sur la réactivité ce qui est particulièrement visible aux points triples. Ceux-ci nous renseignent également sur la bonne mouillabilité de ces verres sur le Crofer22APU comme le prédisait les analyses par HSM exposées paragraphe 4.4.2.

Les verres Vsc33 et Vsc34 présentent des fissures, particulièrement pour Vsc34 qui est totalement séparé et ne présente pratiquement aucune interface commune avec le métal. A l'opposé, aucune fissure n'est observée pour les Vsc31 et Vsc32. Nous n'avons pas pris en considération ces fissures car le joint est destiné à être utilisé à l'état pâteux. Néanmoins, il semble surprenant de les observer pour ces deux compositions alors que leur CET sont relativement proches à ceux des Vsc31 et Vsc32. On peut évoquer une différence de réactivité interfaciale mais celle-ci ne semble pas très différente d'un échantillon à l'autre. Elle n'est toutefois pas observée pour l'échantillon Vsc34 du fait que le verre soit totalement décollé du substrat.

*Tab. 2.16 – Analyses par microsonde de Castaing des verres Vsc31 à Vsc34 déposés sur Crofer22APU et traités sous air pendant 100 h à 800°C.*

| Air Crofer22APU | Micrographies de l'interface | Cartographie élémentaire | |
|---|---|---|---|
| Vsc31 |  |  |  |
| Vsc32 |  |  |  |
| Vsc33 |  |  |  |
| Vsc34 |  | X  |  |

Sous air, les observations sont sensiblement identiques comme le montrent les micrographies présentées dans le tableau 2.16. La surface et les points triples, non visibles ici, ne sont pas affectés. L'atmosphère oxydante ou réductrice n'influe donc pas sur la structure du verre et sur les interfaces après le traitement thermique à 800°C. Les analyses WDS montrent d'un coté les éléments silicium et oxygène et de l'autre les éléments fer et chrome contenus au départ dans le verre et le substrat métallique respectivement. Les cartographies élémentaires indiquent que pour

chaque composition il y a une augmentation du chrome à l'interface. Il se forme, comme le prédisaient les réactions précédentes, une couche intermédiaire d'oxyde de chrome. Pour le vérifier, nous avons fait des profils élémentaires dont un exemple est présenté sur la figure 2.31. On remarque l'augmentation des quantités de chrome et d'oxygène au niveau de l'interface témoignant de la formation des oxydes de chrome (CrO, $Cr_2O_3$). Ceux-ci sont favorisés par les alcalins présents dans le verre d'après les réactions chimiques citées précédemment. Après 100 h, l'épaisseur de cette couche reste faible entre 2 et 4 µm pour l'ensemble des verres.

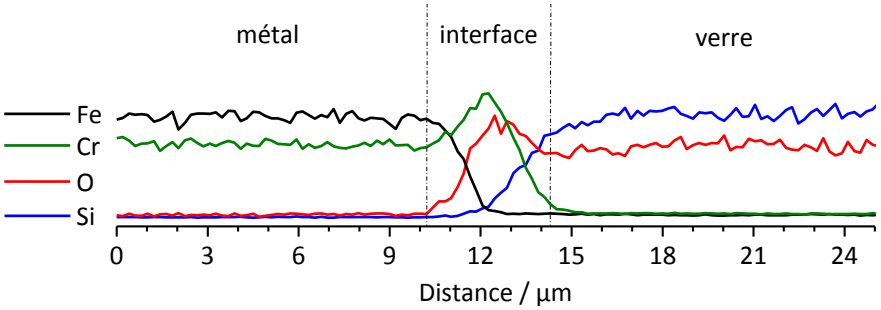



*Fig. 2.31 – Evolution relative des éléments Fe, Cr, O et Si au niveau de l'interface avec le Crofer22APU pour le verre Vsc33 obtenue par analyse WDS.*

Nous avons également analysé les échantillons traités pendant 100 h sous $H_2$. Or, il s'est avéré que quel que soit l'échantillon les résultats sont identiques sous air et sous $H_2$. Les micrographies du tableau 2.16 représentant les échantillons traités sous air sont donc représentatives des échantillons traités sous $H_2$.

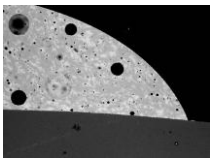
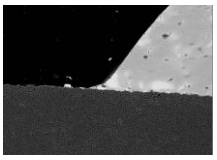
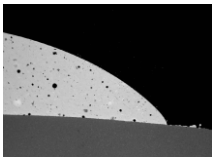
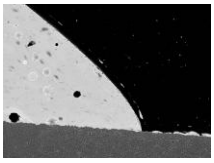
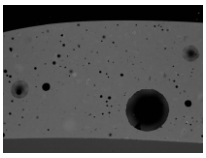
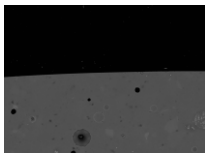
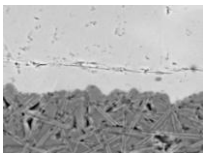
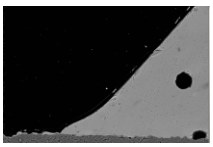
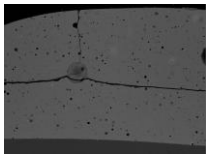
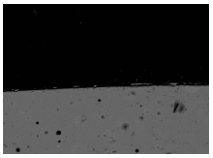
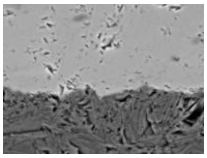
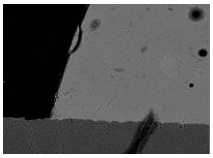
L'interaction entre le verre et le métal est largement relatée dans la bibliographie notamment pour les verres de scellement à base d'alcalino-terreux (BaO, CaO) [Yan03], [Men05]. Elle permet l'adhésion du verre au substrat si la réactivité reste limitée. Cette réaction, entrainant l'extraction locale des modificateurs du réseau vitreux, est susceptible de diminuer la mouillabilité et d'adhésion en raison de l'accroissement de la viscosité et de provoquer une cristallisation, ce qui ne semble pas le cas pour nos compositions puisque la formation des oxydes de chrome et des chromates est, quel que soit l'échantillon, de faible quantité.

### 4.2.2. TESTS SUR MACOR SOUS AIR ET $H_2$

Le Macor est une vitrocéramique commerciale de composition en pourcentage massique : 46% $SiO_2$ – 17% MgO – 16% $Al_2O_3$ – 10% $K_2O$ – 7% $B_2O_3$ – 4% F utilisée comme pièce de structure dans les systèmes pSOCs.

Après mise en forme et traitement thermique à 800°C sous air et $H_2$, les échantillons sont analysés de la même manière que précédemment (Tab. 2.17 et 2.18). Comme pour le Crofer22APU, l'atmosphère oxydante ou réductrice ne semble avoir aucune influence directe sur les échantillons déposés sur le substrat en Macor. Des fissures sont observées au cœur du verre Vsc34 et non au point triple. Les différentes interfaces entre la céramique et les verres sont, quant à elles, bien jointes et sans fissures. L'adhésion semble donc être de bonne qualité malgré l'absence de couche intermédiaire.

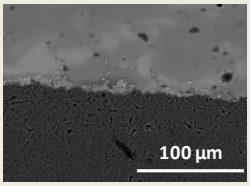
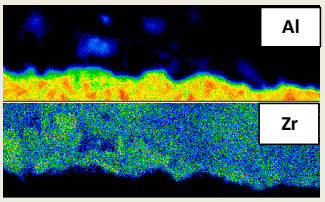
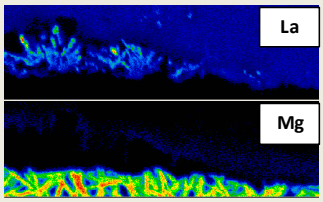
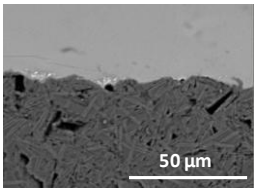
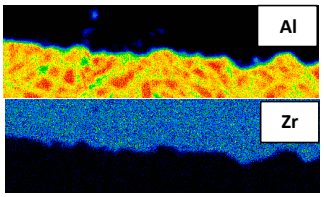
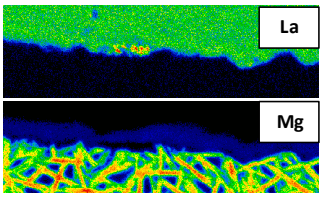
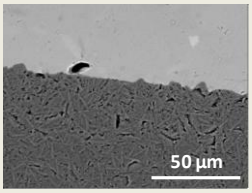
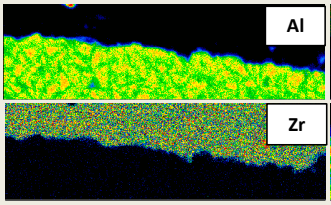
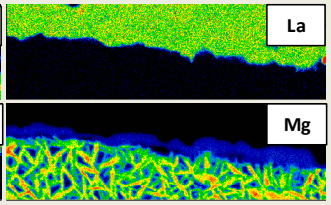
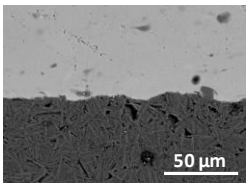
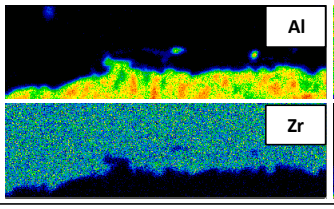
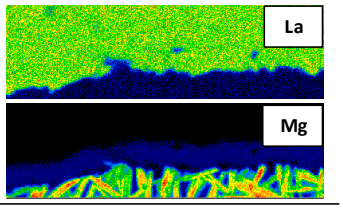
*Tab. 2.17 – Micrographies MEB des verres Vsc31 à Vsc34 déposés sur Macor et traités sous $H_2$ pendant 100 h à 800°C.*

| $H_2$ / Macor | Globale | Surface | Interface | Point triple |
|---|---|---|---|---|
| Echelle | 1mm | 200µm | 20µm | 200µm |
| Vsc31 |  | × | × |  |
| Vsc32 |  | × | × |  |
| Vsc33 |  |  |  |  |
| Vsc34 |  |  |  |  |

Les cartographies élémentaires et les profils obtenus par WDS confirment l'absence d'une couche intermédiaire (Fig. 2.32). On constate des variations progressives des éléments à l'interface avec, par exemple, l'aluminium du substrat et le lanthane du verre. Les analyses montrent qu'il y a, pour chaque échantillon, une diffusion du magnésium du Macor vers le verre. Cette interaction est à l'origine de l'adhésion du verre au substrat. Cette modification locale de la structure provoque une cristallisation de surface dans le cas de Vsc32 et surtout de Vsc31. C'est avec cette dernière composition que la diffusion est la plus importante. Les cristaux ne contiennent pas de magnésium

mais essentiellement du lanthane, ce sont des silicates de lanthane dont la composition exacte n'a pu être déterminée.

*Tab. 2.18 – Analyses par microsonde de Castaing des verres Vsc31 à Vsc34 déposés sur Macor et traités sous air pendant 100 h à 800°C.*

| Air / Macor | Micrographie de l'interface | Cartographie élémentaire | |
|---|---|---|---|
| Vsc31 |   |   |   |
| Vsc32 |   |   |   |
| Vsc33 |   |   |   |
| Vsc34 |   |   |   |

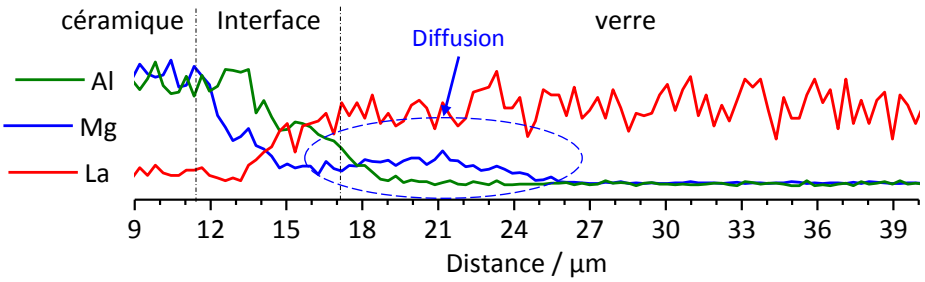



*Fig. 2.32 – Evolution relative des éléments Al, Mg et La au niveau de l'interface avec le Macor pour le verre Vsc33 obtenue par analyse WDS.*

### 4.2.3. TESTS SUR YSZ SOUS AIR ET $H_2$

Quelques observations sur un substrat de YSZ ont également été réalisées pour les verres Vsc33 et Vsc34 (Fig. 2.33). Ces échantillons ont été traités sous $H_2$ à 800°C pendant 100h. Les résultats annoncés à partir des micrographies suivantes sont identiques pour les échantillons traités sous air. On y remarque, comme pour le Macor, une parfaite adhésion des verres et la présence de fissures de moindre importance pour le Vsc34. Par contre, nous n'observons aucune cristallisation de surface ni formation d'une couche intermédiaire. La présence de zircone dans les verres et dans le substrat limite probablement la diffusion des éléments à l'interface (les cartographies élémentaires ne sont de ce fait pas présentées ici). La grande différence entre les deux échantillons se situe au niveau de la mouillabilité qui est de très bonne qualité pour le Vsc33 et à l'opposé le Vsc34 est non mouillant. La présence de $ZrO_2$, plus importante pour le Vsc34 et/ou le $B_2O_3$, pourrait être à l'origine de ce comportement d'étalement totalement différent. Notamment, la différence de composition peut modifier la tension superficielle et ainsi modifier l'angle de mouillage.

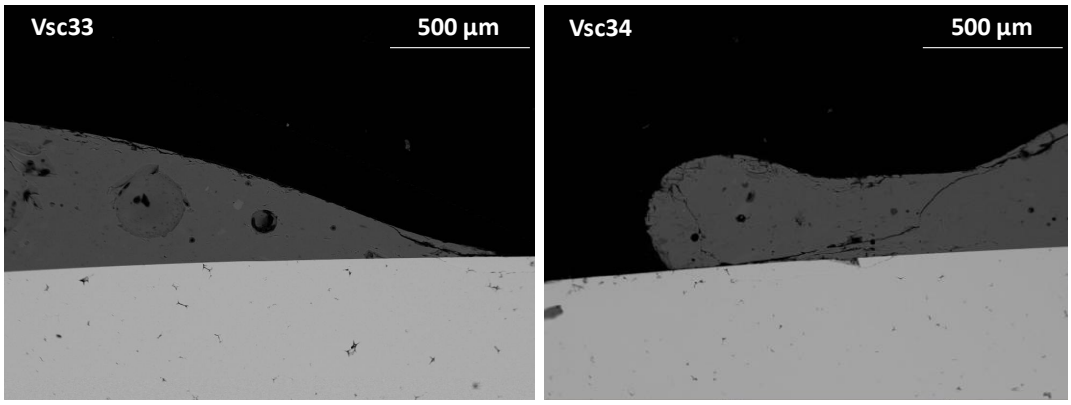



*Fig. 2.33 – Micrographies des verres Vsc33 et Vsc34 déposés sur un substrat YSZ et traités sous $H_2$ pendant 100h à 800°C.*

Les analyses sur YSZ n'ont pas été effectuées pour Vsc31 et Vsc32 mais on peut s'attendre à des résultats similaires au Vsc33 car le taux de $ZrO_2$ est pratiquement le même c'est-à-dire, aucune réaction excessive et un bon étalement du verre.

### 4.2.4. DISCUSION SUR LES TESTS DANS LES CONDITIONS D'UTILISATION DES pSOCs

L'ensemble des résultats obtenus par microsonde de Castaing est résumé dans le tableau 2.19. Les valeurs des épaisseurs des couches interfaciales et des angles de mouillage sont extraites des analyses des échantillons traités sous air. Elles sont toutefois similaires et représentatives des

échantillons traités sous $H_2$. Il semblerait effectivement que l'atmosphère oxydante ou réductrice ne joue pas un rôle prédominant pour ces compositions. Il serait toutefois intéressant de vérifier ces résultats sous atmosphère $H_2/H_2O$ avec différentes teneures en $H_2O$. Par contre, les verres étudiés n'ont pas tout à fait les mêmes comportements selon les substrats utilisés malgré leur composition proche les unes des autres. Sur le Crofer22APU, la mouillabilité est identique pour chaque échantillon mais pas l'interaction chimique. Cela se traduit par des couches interfaciales de différentes épaisseurs entrainant parfois le décollement du verre lorsque celle-ci est importante (Vsc34 sous $H_2$). Sur le Macor, la bonne adhésion, malgré la mauvaise mouillabilité, est commune à tous les verres. L'inconvénient de ce substrat est la réactivité conduisant à la formation de cristaux pouvant être reliée à la diffusion du magnésium dans le verre. Cette diffusion, qui modifie localement la structure, provoque la cristallisation d'un silicate de lanthane. On remarque que plus cette diffusion est importante plus la cristallisation de surface l'est aussi. Enfin sur YSZ, les échantillons ont bien adhérés mais la mouillabilité peut être très différente selon la composition, pouvant engendrer un mauvais étalement lorsque l'échantillon est non mouillant.

*Tab. 2.19 – Récapitulatif des observations réalisées par microsonde de Castaing des verres Vsc31 à Vsc34 déposé sur Crofer22APU, Macor et YSZ.*

| | | Vsc31 | Vsc32 | Vsc33 | Vsc34 |
|---|---|---|---|---|---|
| **Crofer22APU** | Remarques | - Interaction entre le verre et le Crofer22APU pour former une couche d'oxyde de chrome qui se témoigne par l'augmentation du chrome à l'interface | | | |
| | | - Pas de fissure<br>- Bonne adhésion | - Pas de fissure<br>- Bonne adhésion | - Présence de fissures<br>- Bonne adhésion | - Présence d'importantes fissures<br>- Pas d'adhésion sous $H_2$ |
| | Épaisseur de la couche intermédiaire / µm | 1,4 | 1,8 | 4,0 | 3,4 |
| | Angle de mouillabilité / ° | 13,2 | 17,3 | 30,5 | 20,4 |
| **Macor** | Remarques | - Bonne adhésion des verres au substrat<br>- Pas de couche intermédiaire issue d'une réaction | | | |
| | | - Cristallisation importante en surface | - Légère cristallisation de surface | - Pas de cristallisation de surface | - Pas de cristallisation de surface |
| | Diffusion du Magnésium dans le verre / µm | 20 | 10 | 8 | 10 |
| | Angle de mouillabilité / ° | 56,4 | 56,5 | 45,4 | 73,6 |
| **YSZ** | Remarques | x | x | Pas d'interface ni réaction visible | |
| | Angle de mouillabilité / ° | x | x | 15,3 | 124,8 |

D'une manière générale, ces études nous ont orienté vers le choix d'une composition idéale qui présente le meilleur compromis entre une bonne mouillabilité et des interactions limitées avec les différents substrats ainsi que l'absence de fissures. Le verre Vsc32 satisfait ce compromis. Sur

Crofer22APU, le comportement du verre est "idéal" avec la formation d'oxydes de chrome. Cette couche, formée après mise en forme et traitement thermique de 100 h à 800°C, est de 2 µm ce qui est relativement peu pour éviter le décollement du verre mais suffisant pour assurer l'adhésion chimique. La mouillabilité inférieure à 20° témoigne également de la bonne mise en forme du verre en tant que joint. Toutefois, le principal inconvénient pour le verre Vsc32 vient de sa faible mouillabilité du verre sur le substrat Macor. Pour l'ensemble des Vsc3, les angles formés avec le substrat sont supérieurs à 45° entrainant un mauvais étalement du verre. Pour remédier à ce problème, l'utilisation d'une température plus importante n'étant pas possible, l'application d'une légère pression sur la structure des pSOCs est préconisée pendant l'étape de mise en forme. Un autre inconvénient provient de la cristallisation de surface sur substrat Macor. Ainsi, la formation de cristaux pourrait provoquer une dégradation de l'adhésion au cours du temps ou l'apparition de fissures à l'interface initiée par un CET de ces cristaux différent. Cette dévitrification reste pour autant limitée pour le Vsc32 en comparaison avec le Vsc31.

L'ensemble de ces analyses mériterait d'être effectué sur le Vsc343 pour vérifier si la substitution d'une partie de $Na_2O$ est bénéfique notamment au niveau de l'interaction du verre avec le Crofer22APU et sur la mouillabilité avec les substrats céramiques.

## 5. AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE DES JOINTS PÂTEUX

Les verres pâteux utilisés comme scellement dans les pSOCs présentent l'avantage, à haute température, de s'accommoder par ramollissement aux différences de CET. La viscosité à 800°C d'environ $10^{7,6}$ Poise permet la déformation du joint vitreux sous sollicitation des contraintes exercées par les autres matériaux. Toutefois, sous la $T_g$ ($\eta > 10^{13}$ Poise), le verre passe dans un état solide qui ne permet plus ces déformations. Il reste donc sujet, lors des cyclages thermiques des pSOCs, à la fissuration de manière analogue aux joints vitreux rigides. Cependant, une autocicatrisation de type intrinsèque est envisageable par le ramollissement du verre. Les questions qui se posent sont de savoir dans quelles conditions de température et donc de viscosité le verre peut s'autocicatriser ? Et qu'elle est l'influence de l'atmosphère ?

La microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (MEBE-HT), est un excellent outil adapté pour l'observation *in situ* des phénomènes d'autocicatrisation. Il permet de visualiser les changements morphologiques des échantillons en fonction de la température et du temps à la fois avec un fort grossissement et une profondeur de champ élevée. Les analyses peuvent

être effectuées sous différentes conditions expérimentales, c'est-à-dire, différentes vitesses de chauffe et isothermes, différentes atmosphères, et sous des pressions variables. Ceci permet d'observer l'influence de ces paramètres sur la morphologie de l'échantillon. Certains auteurs ont déjà reporté des études spécifiques effectuées à l'aide d'un MEBE-HT. Une large partie de ces études a concerné l'oxydation des métaux [Lin93], [Sch01], [Sri02], [Fis04], [Pir96], [Abo03], le procédé de frittage [Mar04], [Sam96], [Ye02], la réactivité et les modifications microstructurales [Bon00], [Ima03], les propriétés mécaniques [Jac08], à la cristallisation [Hil07], ou encore les études sur la décomposition de matériaux [Bea09]. Certains auteurs [Kle06], [Nak07] ont montré que les expériences *in situ* au MEBE-HT peuvent permettre la simulation des conditions de fonctionnement des SOFCs, et ceci en réalisant des cycles d'oxydoréductions à haute température. En outre, comme nous l'avons vu dans la première partie, une étude par MEBE-HT consacrée à l'effet de l'humidité sur la guérison intrinsèque des fissures en verre a déjà été réalisée [Wil99].

Lors de notre étude, nous avons utilisé un MEBE-HT (modèle FEI QUANTA 200 ESEM FEG équipé d'une platine STEM, d'une platine Wet-STEM et d'un analyseur EDX BRUKER XFlash® 4010 SDD). Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Renaud Podor de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). La chambre haute température du MEBE a été utilisée comme réacteur simulant les conditions d'utilisations employées dans les pSOCs, soit une atmosphère d'air sec soit une atmosphère humide. La pression utilisée dans la chambre en cours d'expérience était de 450 Pa. Dans le cas des expériences sous vapeur d'eau, la quantité d'oxygène solubilisée dans l'eau est approximativement de 8 $mg.L^{-1}$ et l'équivalent en pression partielle d'oxygène dans la vapeur d'eau est de $2{,}025.10^{-3}$ Pa [Eng]. On peut considérer avec cette valeur que les conditions sont réductrices [Khe08]. Des échantillons de verre ont été préalablement polis puis indentés avec une pointe Vickers pour générer des fissures en surface. La charge utilisée était de 2 kg. Ces échantillons, de dimensions 4 x 4 x 3 mm, ont ensuite été placés dans un petit creuset en céramique recouvert d'une feuille de platine puis introduits dans la chambre pour être traités thermiquement. Ce dernier se décompose d'une première montée rapide (25°C/min) jusque $T_g$ - 20°C, puis une montée à 5°C/min pendant l'autocicatrisation. A chaque étape, le traitement thermique est stoppé (~ 5 min) pour permettre la prise des micrographies. Pour l'observation, la tension d'accélération des électrons était de 30 kV. Les électrons visualisés ici sont autant des électrons rétrodiffusés que des électrons secondaires ce qui nous donne un contraste à la fois chimique et de relief. Puisque les échantillons sont chimiquement homogènes, seul le relief est observable sur les micrographies. Nous pouvons ainsi visualiser *in situ* la cicatrisation des fissures.

Des exemples de micrographies permettant de visualiser l'autocicatrisation de fissures sont présentés sur les figures 2.34 (sous air) et 2.35 (sous eau). Ces expériences ont été réalisées sur le

verre Vsc32. Elles sont représentatives des verres Vsc1 et Vsc33 quelle que soit l'atmosphère en ne tenant pas compte des températures. De plus, ces dernières indiquées dépendent fortement de l'ouverture et la profondeur de la fissure. Enfin, Wilson *et al.* [Wil97] exposent l'influence des débris dans la fissure générés par l'indentation, ceux-ci retardant la cicatrisation.

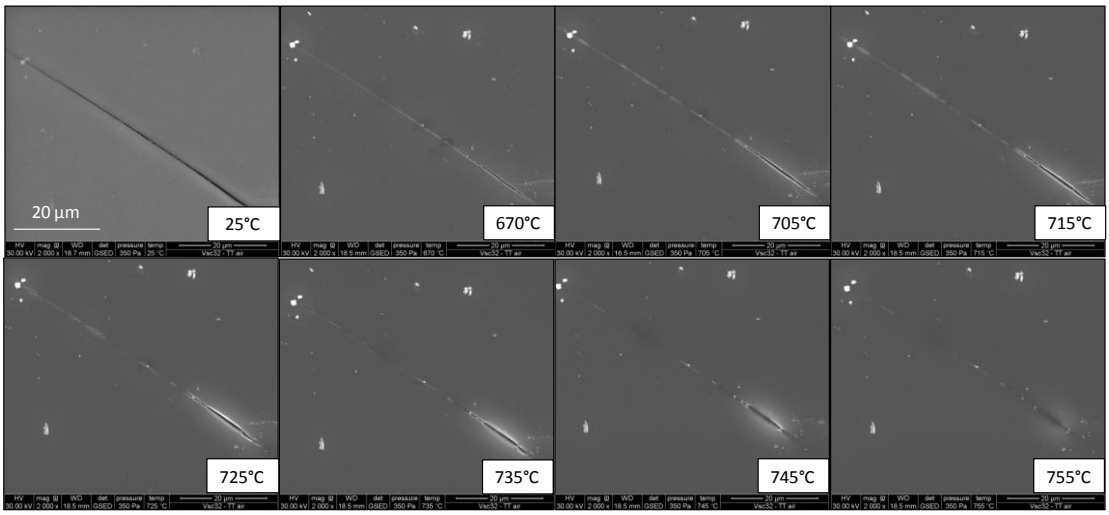



*Fig. 2.34 – Micrographies MEBE-HT représentant l'autocicatrisation intrinsèque de Vsc32 sous air en fonction de la température.*

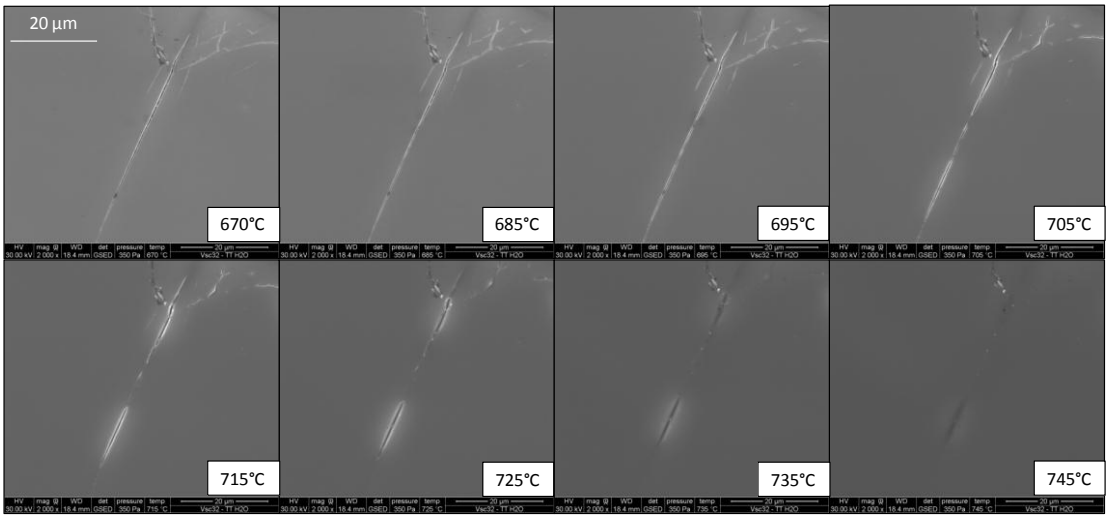



*Fig. 2.35 – Micrographies MEBE-HT représentant l'autocicatrisation intrinsèque de Vsc32 sous eau en fonction de la température.*

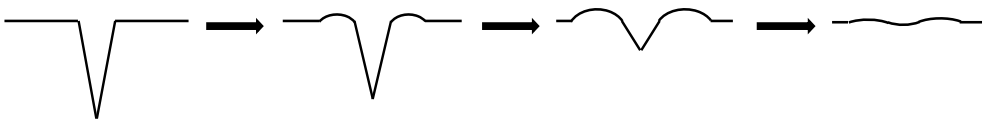


*Fig. 2.36 – Mécanisme de d'autocicatrisation intrinsèque d'une fissure dans les verres par augmentation de la température.*

Comme le montre les micrographies, l'augmentation de la température permet de refermer la fissure. Ce sont les fissures de faibles ouvertures qui se referment totalement en premier puis les plus larges comme on peut le voir sur la figure 2.34 avec les petites fissures dans le coin gauche des micrographies. La cicatrisation se fait donc de manière progressive avec la température et la diminution de la viscosité du verre. Cependant, on observe l'apparition petit à petit d'un halo blanc sur les bords de la fissure. Celui-ci témoigne de l'apparition d'un relief. On remarque simultanément une légère ouverture de la fissure avant la cicatrisation finale. La cicatrisation (diminution de l'énergie de surface) n'est donc pas obtenue directement par l'écoulement du liquide surfondu sous son propre poids mais elle intervient plutôt par le fond de la fissure vers la surface. Le mécanisme peut-être décrit schématiquement par la figure 3.36. La fissure se comble progressivement par le fond vers la surface. Au final, la surface s'aplanie grâce à la faible viscosité afin de minimiser l'énergie de surface. Dans le cas d'une fissure ouverte dans un verre d'oxydes, les atomes d'oxygènes qui vont se retrouver à la surface de la fissure vont former des liaisons Si-OH (groupement silanol) avec l'hydrogène présent dans l'air. Chimiquement, la cicatrisation est donc similaire à la densification d'un gel dans le procédé sol/gel c'est-à-dire qu'elle se produit selon la réaction (R. 2.1) avec l'augmentation de la température.

$$Si - OH + HO - Si \rightarrow Si - O - Si + H_2O \qquad \text{(R. 2.1)}$$

Expérimentalement, on constate que l'autocicatrisation se produit à plus faible température lorsque l'échantillon est dans un environnement humide. La présence des atomes d'hydrogènes contenus dans l'eau augmente considérablement le nombre de groupement silanol (Si-OH) à la surface du verre. Puisque leur nombre est plus important, la réaction (R. 2.1) à la surface est favorisée et donc la fermeture de la fissure se produit plus rapidement.

Enfin, pour la cicatrisation, la tension superficielle peut jouer un rôle car à partir du moment où, il y a fissuration à la surface, il y a formation d'une interface entre l'atmosphère quelle qu'elle soit, et le verre, ou encore entre les deux morceaux fracturés du verre. Si la viscosité est suffisamment faible pour permettre le ramollissement du verre, la fissure se cicatrisera afin de diminuer la surface dans le but de minimiser l'énergie totale (produit de la tension superficielle par la surface totale).

Le mécanisme décrit précédemment peut être considéré comme extrême sur le Vsc34 quelle que soit l'atmosphère (Fig. 2.37 et 2.38). Il retarde fortement la cicatrisation, cette dernière étant finalement obtenue avec la diminution de la viscosité à haute température et donc l'écoulement du verre. Il est probable que cet effet soit causé par un endommagement plus important de l'échantillon lors de l'étape d'indentation, à l'origine de microfissures sous la surface.

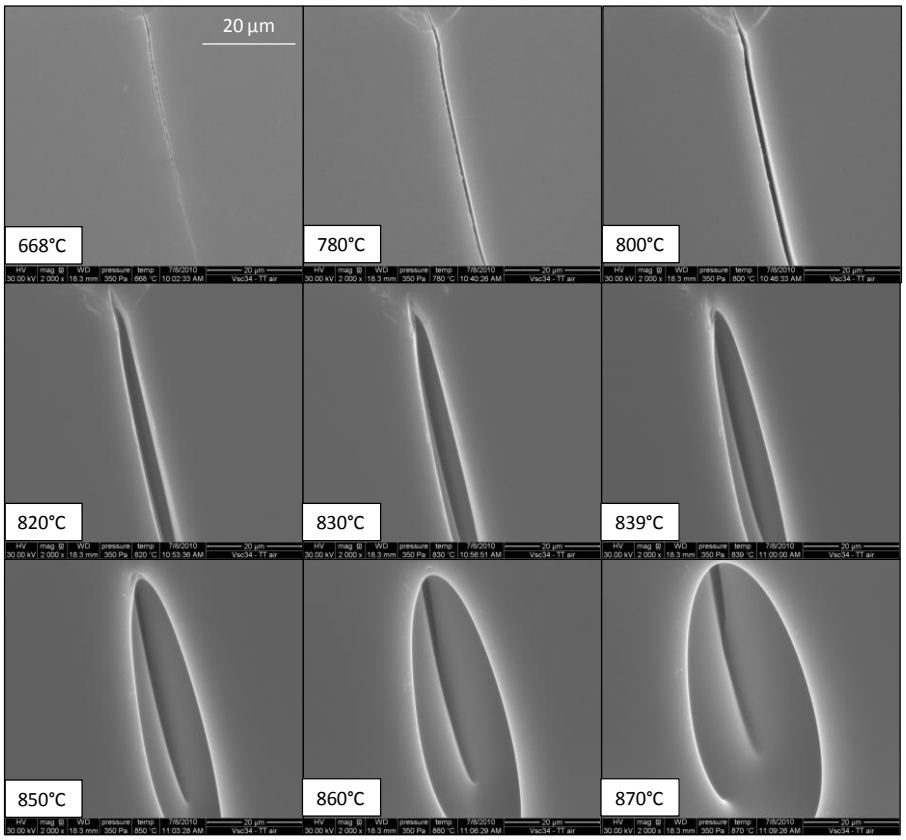



*Fig. 2.37 – Micrographies MEBE-HT représentant l'autocicatrisation intrinsèque de Vsc34 sous air en fonction de la température.*

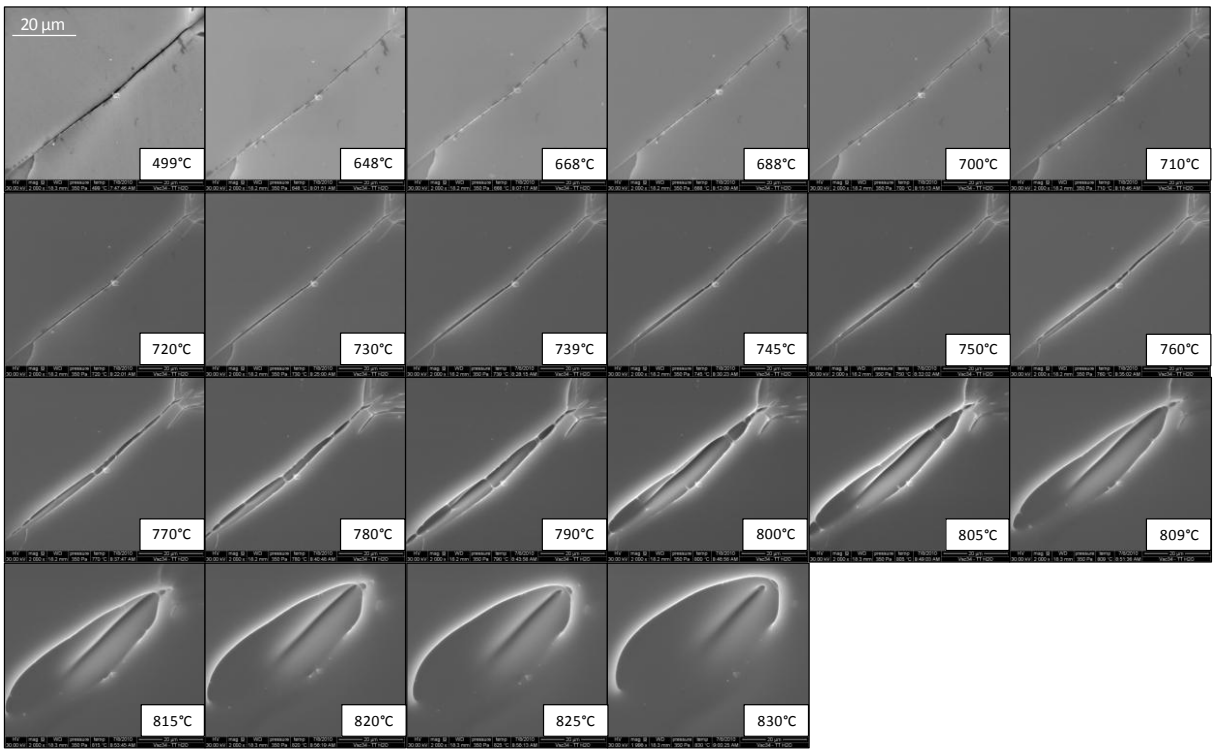



*Fig. 2.38 – Micrographies MEBE-HT représentant l'autocicatrisation intrinsèque de Vsc34 sous eau en fonction de la température.*

Sur les micrographies, nous observons la cicatrisation d'une fissure de surface. Il se peut toutefois que certaines fissures générées sous la surface se cicatrisent simultanément de la même manière causant par la même occasion la déformation de la fissure de surface. Ce cas est toutefois un cas singulier au Vsc34 et mérite donc confirmation par de nouveaux essais.

L'observation *in situ* de l'autocicatrisation des verres nous permet de relier cette dernière à la viscosité déterminée précédemment (§ 4.1.1.3). Le tableau 2.20 regroupe les viscosités pour les températures de début et de fin de cicatrisation sous air et sous vapeur d'eau. Ces températures sont déterminées respectivement comme la température où la morphologie de la fissure commence à évoluer et lorsque celle-ci est totalement cicatrisée. Les mesures ne sont pas très précises car la prise de micrographie s'effectue tous les 5°C environ, de plus les températures correspondant à la cicatrisation dépendront fortement de la fissure (ouverture, profondeur, débris). Toutefois, il est clairement remarqué que le processus débute pour des viscosités supérieures à $10^{11}$ Poise, soit avant le ramollissement dilatométrique des verres. Ceci nous permet de dire que c'est la réactivité des silanols qui est à l'origine de l'autocicatrisation. Les expériences sous humidité vont dans ce sens également.

*Tab. 2.20 – Valeurs de viscosité des verres Vsc31 à Vsc34 pour le début et la fin de la cicatrisation.*

| Verre | Atmosphère | | Début de cicatrisation | Fin de cicatrisation |
|---|---|---|---|---|
| **Vsc31** | Air | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 650<br>11,63 | 755<br>8,68 |
| | Eau | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 700<br>10,09 | 770<br>8,34 |
| **Vsc32** | Air | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 680<br>11,05 | 760<br>8,91 |
| | Eau | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 670<br>11,38 | 745<br>9,27 |
| **Vsc33** | Air | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 640<br>11,80 | 720<br>9,81 |
| | Eau | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 630<br>12,09 | 730<br>9,59 |
| **Vsc34** | Air | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 750<br>10,51 | x |
| | Eau | Température / °C<br>Viscosité / Poise | 710<br>11,66 | x |

Des analyses complémentaires, en isotherme à la température de début de cicatrisation notamment, seraient nécessaires pour déterminer si cette seule réactivité pourrait conduire à une cicatrisation complète des fissures. La fin de densification est obtenue pour des viscosités

supérieures à $10^{8,5}$ Poise. Autrement dit, la viscosité des verres diminue avec l'augmentation de la température, ce qui entraine le ramollissement des verres accentuant la cicatrisation (diminution de l'énergie de surface). Plus le verre sera court en viscosité plus la cicatrisation sera accélérée.

L'autocicatrisation de fissures est donc nettement mise en évidence pour les joints de scellement vitreux pâteux des pSOCs, notamment pour les verres de la série Vsc3. Ces joints auront donc la possibilité de résister au cyclage thermique puisque les fissures générées lors du refroidissement seront automatiquement cicatrisées au réchauffage. En effet, la cicatrisation semble se produire à des viscosités supérieures à $10^{8,5}$ Poise alors que le fonctionnement du verre pâteux se situe autour de $10^{7,6}$ Poise.

## CONCLUSIONS

Nous avons consacré ce chapitre au développement de joints de scellement pâteux pour une utilisation dans les pSOCs. Ces derniers ont au départ été développés pour les SOECs via une collaboration entre le LDMC (CEA Marcoule) et l'UCCS. Ce type de joint est particulièrement bien adapté pour une application dans les pSOCs car il ne nécessite pas des CETs ajustés aux autres composants à la différence des joints rigides. Cependant, les verres doivent avoir une réactivité limitée avec les composants métalliques et céramiques, être courts en viscosité tout en ayant une $T_L$ aux alentours de 800°C et enfin être résistants à la cristallisation afin de conserver le comportement pâteux du verre.

A partir d'une démarche de formulation verrière comprenant des étapes de validation vis-à-vis du cahier des charges, nous avons développé une série de verres (Vsc3) présentant une bonne stabilité dans les conditions pSOCs. En effet, ils ne présentent aucune réactivité excessive avec les composants métalliques et céramiques présents dans les pSOCs. Ils ont également l'avantage de ne pas dévitrifier à 800°C sur le long terme. De même, aucune cristallisation n'a été constatée sous les 800°C. En variant les teneurs des oxydes $SiO_2$, $ZrO_2$ et $B_2O_3$ de ces compositions, les propriétés thermiques sont adaptables ainsi que la viscosité. Ceci nous a permis de retenir en particulier la composition Vsc32 qui présente le meilleur compromis au niveau de ces caractéristiques, c'est-à-dire, une $T_L$ estimée à 813°C, une possible mise en forme à 900°C, un bon étalement sur les substrats à sceller ainsi qu'une faible réactivité. Toutefois, ces compositions peuvent encore être optimisées pour améliorer certains paramètres comme la mouillabilité sur céramique ou encore la viscosité, toujours importante à 900°C, dans l'optique d'une meilleure mise en forme.

Ce travail nous a amené à utiliser un modèle empirique de prédiction des propriétés (méthode de Priven) disponible dans le logiciel SciGlass. Celle-ci ne nous a cependant pas permis d'estimer précisément les propriétés de nos verres, parce que nos compositions sont trop éloignées des compositions utilisées dans la base pour déterminer les coefficients empiriques. Toutefois, nous nous sommes aidés de la méthode de Priven pour la formulation des verres. Pour de faibles variations de composition, la méthode est capable d'en prédire l'influence au niveau des propriétés. Autrement dit, il est par exemple possible d'anticiper la modification de la $T_g$ d'une composition lors de la substitution d'un composant.

Dans la perspective de formuler une composition verrière optimale, en particulier du point de vue de la viscosité, de nombreuses mesures à haute et basse températures seraient nécessaires. Ces mesures demandent un temps d'expérience important, nous nous sommes donc efforcés de relier la viscosité à quelques températures caractéristiques facilement mesurables par HSM, ATD et ATM à partir d'un échantillon de référence. Nous avons pu ensuite estimer l'évolution de la viscosité de nos compostions, dont la $T_L$, qui est la valeur de viscosité cible pour mettre en œuvre des verres pâteux.

En parallèle, nous avons caractérisé les propriétés autocicatrisantes de ces compositions. En reliant des essais d'autocicatrisation obtenus par MEBE-HT à la viscosité des verres, nous avons remarqué que les fissures se cicatrisaient pour des viscosités supérieures à $10^{8,5}$ Poise. Pour nos verres, ces viscosités correspondent à des températures inférieures à 800°C, température d'utilisation des systèmes pSOCs. Ainsi, une autocicatrisation de type intrinsèque peut être obtenue sans augmentation de la température. De par leur tenue à la dévitrification, ces compositions auront la possibilité d'autocicatriser de nombreuses fois les fissures causées par les cyclages thermiques. Il serait intéressant, en perspective, de caractériser la cicatrisation du joint si la fissuration se produit à l'interface avec le substrat. Dans ce cas, la mouillabilité pourrait intervenir est modifier les conditions de cicatrisation telles que la température ou l'atmosphère.

# CHAPITRE 3 :

# LES VERRES/VITROCERAMIQUES DE SCELLEMENT RIGIDE : AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie présentée au chapitre 1, les solutions les plus pertinentes pour les scellements dans les pSOCs sont les joints vitreux de type rigide. Ils ont l'avantage de ne pas être trop réactifs avec les autres matériaux du système mais ont l'inconvénient d'être très sensibles aux différences de CET. En effet, les cycles thermiques des pSOCs génèrent des fissures dans les joints particulièrement dommageables. Nous avons proposé dans le chapitre précédent des joints de verre pâteux qui ont l'avantage d'autocicatriser leurs fissures lors du chauffage par diminution de la viscosité afin d'être totalement étanches à la température de fonctionnement des pSOCs. La gestion des dommages est également une solution développée pour les joints vitreux de type rigide. Toutefois, elle nécessite l'augmentation de la température au dessus de la température de fonctionnement des pSOCs pour atteindre le fluage du verre. Ceci n'est pas concevable pour la pérennité des autres matériaux étant donné que l'intégralité de l'empilement est soumise à cette augmentation. Ce chapitre traite donc d'un procédé d'autocicatrisation à la température de fonctionnement des pSOCs, développée au laboratoire pour les joints vitreux fonctionnant à l'état rigide. Celui-ci repose sur l'utilisation d'agent de cicatrisation. Pour cela, nous avons utilisé des compositions de joints vitreux rigides classiquement utilisées dans la littérature. Nous avons également choisi de travailler sur des échantillons massifs afin de s'affranchir de l'étape de mise en forme du joint.

Ainsi, nous décrirons dans ce chapitre le principe et la faisabilité de cette autocicatrisation en nous basant sur les conditions d'opération des pSOCs.

## 1. PRINCIPE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE DES VERRES ET VITROCÉRAMIQUES

La cicatrisation d'une fissure dans un matériau rigide, sans modification d'un paramètre extérieur, est possible par ajout d'un agent cicatrisant. Nous avons ainsi élaboré notre procédé en

nous inspirant de l'autocicatrisation extrinsèque développée dans le domaine des polymères et des composites à matrice de carbone [Whi01], [Tho95].

Les étapes du procédé d'autocicatrisation sont schématisées sur la figure 3.1. L'étape A consiste à ajouter au matériau vitreux des particules actives pour former un composite. Ces particules doivent être inertes vis-à-vis de la matrice vitreuse et modifier le moins possible ses propriétés intrinsèques. Lors de l'apparition d'une fissure (étape B), certaines de ces particules actives vont entrer en contact avec l'atmosphère. Les particules exposées à l'atmosphère s'oxydent pour former des composants fluides qui s'écoulent dans la fissure. Enfin (étape C), les composants formés ont également la particularité d'être des oxydes solubles dans un verre. Ainsi, ils réagissent avec la matrice vitreuse pour former localement une nouvelle phase qui colmate la fissure.

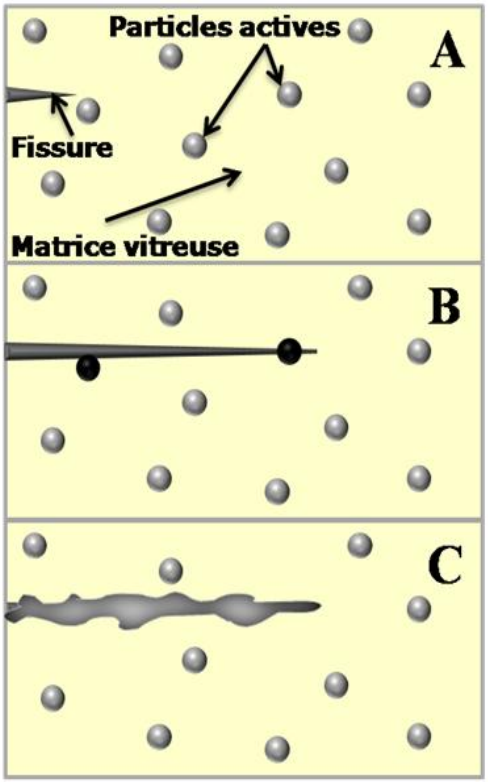



*Fig. 3.1 – Principe de l'autocicatrisation extrinsèque dans les verres et vitrocéramiques [Coi10a].*

## 2. ÉTUDE DES PARTICULES ACTIVES À L'ORIGINE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE

Un choix approprié de l'agent cicatrisant est obligatoire pour permettre à une fissure de se cicatriser dans les conditions d'utilisation des pSOCs dont la température de fonctionnement est fixée ici à 700°C. Cette dernière est inférieure à la température de ramollissement du verre pour

rester dans le domaine des joints rigides. Six conditions doivent être respectées dans le choix des particules pour que le procédé d'autocicatrisation fonctionne correctement :

- rester inerte au contact de la matrice vitreuse avant oxydation,
- ne pas dégrader et ne pas se faire dégrader par les autres composants des pSOCs,
- ne pas modifier les propriétés initiales du matériau vitreux (CET, résistance électrique),
- pouvoir s'oxyder au contact de l'atmosphère environnante avec une cinétique suffisamment rapide,
- former un ou des oxydes fluides à la température de fonctionnement,
- former une phase qui permet d'obturer la fissure. Cette phase peut être à caractère vitreux ou cristallisé. Elle peut réagir ou non avec la matrice vitreuse.

Ces différents points seront étudiés au cours de ce chapitre.

## 2.1. CHOIX DES PARTICULES ACTIVES

Deux points prépondérants sont à l'origine du choix des particules actives. D'une part, quel type de précurseur pouvons-nous utiliser pour obtenir des oxydes ? D'autre part, quels sont les oxydes avec des températures de fusion inférieures à 700°C qui pourraient permettre la cicatrisation? A titre d'exemple, des particules de SiC ne peuvent être utilisées car elles s'oxydent au dessus de 1000°C. De plus, le $SiO_2$ formé par l'oxydation du SiC a une température de fusion de 1723°C.

L'intérêt du précurseur dans ce procédé d'autocicatrisation est d'une part sa stabilité en l'absence d'atmosphère oxydante, et d'autre part sa cinétique d'oxydation rapide à 700°C générant des oxydes. Celui-ci peut être :

- Un élément métallique qui forme par oxydation direct un oxyde (R. 3.1):

$$a\,X + b\,O_2 \rightarrow X_aO_{2b} \qquad \text{(R. 3.1)}$$

- Une céramique (non-oxyde) qui génère simultanément plusieurs oxydes par son oxydation. Pour le procédé d'autocicatrisation, on peut en distinguer deux types qui forment:
  - un oxyde fluide en parallèle d'un oxyde gazeux n'intervenant pas dans le procédé d'autocicatrisation, tels que les carbures et les nitrures qui génèrent respectivement du $CO_x$ et du $NO_x$,
  - plusieurs oxydes non gazeux dont au moins l'un d'eux est fluide à la température d'utilisation. Si un des oxydes est solide, il ne se sera pas directement à l'origine de l'autocicatrisation. Par exemple, on peut citer les borures qui forment du $B_2O_3$ et un

second oxyde. De même, on peut imaginer que l'utilisation de phosphure générant du $P_2O_5$ plus un second oxyde pourrait permettre l'autocicatrisation. Toutefois, ces derniers s'hydrolysent facilement en présence d'atmosphère humide pour donner un hydroxyde et de la phosphine $PH_3$, un gaz très dangereux : toxique et inflammable.

Le choix des précurseurs dépend également de la température de fusion des oxydes qu'ils génèrent puisqu'au moins l'un d'entre eux doit être fluide à 700°C. Le tableau 3.1 reprend les oxydes généralement utilisés dans la formulation des verres ainsi que leur température de fusion. Seuls les oxydes présentant une température de fusion inférieure à 700°C auraient la possibilité de s'écouler dans la fissure lors du procédé d'autocicatrisation extrinsèque.

*Tab. 3.1 – Récapitulatif des oxydes utilisés dans la formulation des verres et de leur température de fusion.*

| Oxydes | Température / °C | Oxydes | Température / °C |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ (alumine) | 2072 | $Na_2O$ | 1132 |
| $As_2O_3$ | 312 | $Nb_2O_3$ | 1780 |
| $B_2O_3$ | 450 | $Nb_2O_5$ | 1485 |
| BaO | 1918 | $Nd_2O_3$ | ~ 1900 |
| BeO | 2530 | NiO | 1984 |
| $Bi_2O_3$ | 825 | $P_2O_5$ | 580 |
| CaO | 2614 | PbO | 886 |
| CdO | > 1500 | PdO | 870 |
| $CeO_2$ | 2400 | $PtO_2$ | 450 |
| CoO | 1795 | $Rb_2O_3$ | 489 |
| $Cr_2O_3$ | 2266 | $Sb_2O_3$ | 656 |
| $Cs_2O_3$ | 400 | $SeO_3$ | 118 |
| $Cu_2O$ | 1235 | $SiO_2$ (cristobalite) | 1723 |
| CuO | 1326 | $SnO_2$ | 1630 |
| $Dy_2O_3$ | 2340 | SrO | 2430 |
| $Fe_2O_3$ | 1565 | $Ta_2O_5$ | 1872 |
| FeO | 1369 | $ThO_2$ | 3220 |
| $GaO_3$ α | 1900 | $TiO_2$ | 1825 |
| $GaO_3$ β | 1725 | $Tl_2O$ | 300 |
| $Gd_2O_3$ | 2330 | $Tl_2O_3$ | 717 |
| $GeO_2$ | 1086 | $UO_2$ | 2878 |
| $HfO_2$ | 2758 | $V_2O_3$ | 1970 |
| $K_2O$ | décomposition à 350 | $V_2O_5$ | 690 |
| $La_2O_3$ | 2307 | $VO_2$ | 1967 |
| $Li_2O$ | > 1700 | $WO_3$ | 1473 |
| MgO | 2852 | $Y_2O_3$ | 2410 |
| $Mn_3O_4$ | 1564 | ZnO | 1975 |
| $MoO_3$ | 795 | $ZrO_2$ | 2715 |

Dans le cadre de cette thèse, nous avons sélectionné quelques précurseurs pour évaluer la faisabilité du procédé d'autocicatrisation. Nous avons décidé de travailler avec des particules génératrices de $B_2O_3$ et de $V_2O_5$. Le choix s'est orienté à la fois sur les composés métalliques de bore

et de vanadium, les carbures $B_4C$ et VC ainsi que le borure de vanadium VB, particules à faible coût et commercialement disponible. Nous nous sommes donc limités aux cinq particules citées auparavant bien que d'autres types de particules soient potentiellement intéressants pour le procédé d'autocicatrisation extrinsèque. L'association de plusieurs précurseurs, comme certains auteurs l'ont fait dans les composites C/C, n'a pour le moment pas été considérée.

Les différentes particules actives sélectionnées proviennent du fournisseur Alfa Aesar. Leurs caractéristiques annoncées sont les suivantes :

- B : granulométrie inférieure à 44 µm, pureté de 98%, densité de 2,34.
- $B_4C$ : granulométrie comprise entre 22 et 59 µm, pureté supérieur à 99%, densité de 2,51.
- V : granulométrie inférieure à 44 µm, pureté de 99,5%, densité de 6,17.
- VC : granulométrie inférieure à 44 µm, pureté de 99%, densité de 5,56.
- VB : granulométrie inférieure à 44 µm, pureté de 99,5%, densité de 2,40.

## 2.2. VALIDATION DU CHOIX DES PRÉCURSEURS D'OXYDES

Avant d'utiliser un précurseur dans le procédé d'autocicatrisation extrinsèque, il faut l'étudier au préalable pour s'assurer de son efficacité. Pour cela, on peut s'intéresser à deux points qui sont l'identification des composés générés par l'oxydation et la cinétique d'oxydation à 700°C. Pour caractériser les oxydes formés, nous avons utilisé la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des solides (RMN) (Annexe H) et la diffraction des rayons X (DRX). La cinétique d'oxydation a quant à elle été étudiée à partir d'analyses thermiques tels que l'ATD et l'analyse thermogravimétrique (ATG, Annexe B).

### 2.2.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DES OXYDES FORMÉS À 700°C

Le choix des particules actives n'est valable que si elles sont précurseurs d'au minimum un oxyde fluide à 700°C. Dans le cas de B et $B_4C$, la formation de $B_2O_3$ (seul oxyde de bore existant) est attendue, la formation de $V_2O_5$ en majorité est espérée pour V et VC car les autres oxydes de vanadium sont réfractaires (Tab. 3.1). Pour VB, la formation simultanée de $B_2O_3$ et $V_2O_5$ est envisageable. Il s'agit donc, pour commencer, d'étudier l'oxydation des particules actives sélectionnées dans le paragraphe 2.1. Pour cela, nous avons effectué des traitements thermiques sur les différentes particules placées dans des nacelles en platine en utilisant un four à moufle sous air en isotherme à 700°C. Les échantillons traités ont ensuite été analysés par RMN $^{11}B$, RMN $^{51}V$ et DRX.

Les acquisitions en RMN $^{11}B$ ont été réalisées à 256,8 MHz sur un spectromètre Bruker 18,8 T équipé d'une sonde 3,2 mm et avec une fréquence de rotation entre 10 et 20 kHz. Puisque le stator de la sonde RMN est en nitrure de bore, des séquences d'écho de Hahn [Hah50] permettent de supprimer le signal de la sonde. Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, nous avons utilisé entre 64 et 128 scans avec un temps de relaxation compris entre 2 et 5 s. Les déplacements chimiques ont été référencés en utilisant une solution de $H_3BO_3$ à 1 mol.L$^{-1}$ ($\delta_{iso}$ = -14,6 ppm) ou encore avec la référence secondaire solide $NaBH_4$ ($\delta_{iso}$ = 3,2 ppm).

Les expériences en RMN $^{51}V$ ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker 9,4 T à 105,19 MHz avec une sonde 2,5 mm et une fréquence de rotation comprise entre 20 et 30 kHz. Les paramètres d'acquisition étaient 2048 scans et un temps de relaxation de 1 s. Les déplacements chimiques ont été référencés à partir de $V_2O_5$ ($\delta_{iso}$ = - 609 ppm).

Les analyses par DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'un détecteur de dispersion d'énergie SolX. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec la Kα du cuivre (λ = 1,5418 Å) dans la gamme angulaire 5 à 100° avec un pas de 0,02°.

Les spectres correspondant à l'oxydation du bore métallique et de $B_4C$ (Fig. 3.2 et 3.3) nous montrent la formation directe de $B_2O_3$ ($\delta_{iso}$ = -14,6 ppm). L'oxydation semble progressive dans les deux cas avec la disparition de la contribution due au bore (large massif entre 55 et -25 ppm) ou au $B_4C$ (large massif entre 60 et -25 ppm) sur les spectres. Après 1440 minutes de traitement thermique, il reste du bore ou du $B_4C$, ce qui signifie que les oxydations sont incomplètes. Ceci est certainement causé par la formation de $B_2O_3$ à la surface des grains. Le dioxygène n'a pas accès au cœur du grain, la réaction d'oxydation ne peut se poursuivre totalement [Guo98].

Les figures 3.4 et 3.6 montrent les spectres RMN du $^{51}V$ correspondant à l'oxydation à 700°C du vanadium métallique et de VC respectivement. On remarque une oxydation très rapide puisque la résonance à $\delta_{iso}$ = -609 ppm, caractéristique de $V_2O_5$, apparait dés les premières minutes. Les autres signaux correspondent aux bandes de rotation de ce même composé. Les contributions du vanadium ($\delta_{iso}$ = -4265 ppm) et de VC ($\delta_{iso}$ = -2310 ppm) sont présentes uniquement sur les spectres des précurseurs non traités. Les autres oxydes de vanadium ($VO_2$, $V_2O_3$) sont difficilement observables par RMN en raison du paramagnétisme de ces espèces. Pour vérifier qu'ils ne se forment pas, nous avons utilisé la DRX pour confirmer les résultats (Fig. 3.5 et 3.7). Toutefois, pour les premières minutes, on observe une multitude de pics de diffraction attribués à la formation simultanée de $V_2O_5$ (JCPDS 01-089-0611) et d'oxyde de vanadium intermédiaire. Dans le cas de V, il se forme $V_6O_{13}$ (JCPDS 00-043-1050) en petite quantité et $VO_2$ (quadratique JCPDS 00-033-1441). Pour le VC, il se

forme $VO_2$ (orthorhombique JCPDS 01-076-0676) puis $VO_2$ (quadratique JCPDS 00-033-1441). L'intensité des pics de $V_6O_{13}$ et des $VO_2$ a cependant tendance à diminuer avec le temps, ce qui témoigne de la prédominance de $V_2O_5$ sur le long terme.

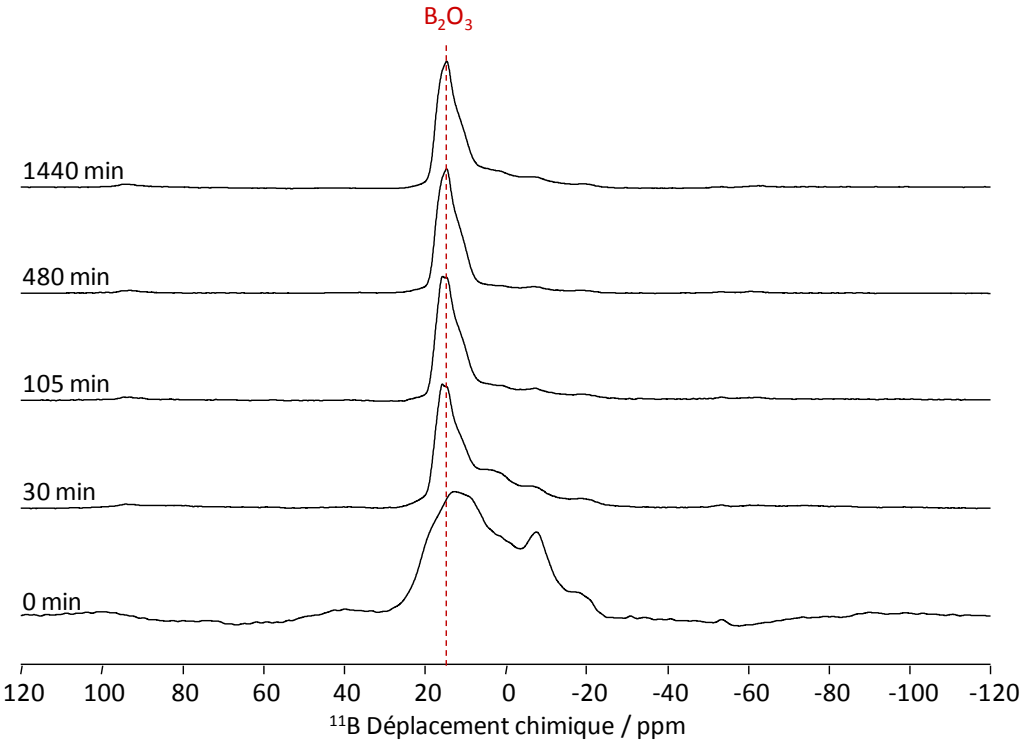



*Fig. 3.2 – Analyse par RMN de $^{11}B$ de l'oxydation du bore élémentaire traité à 700°C.*

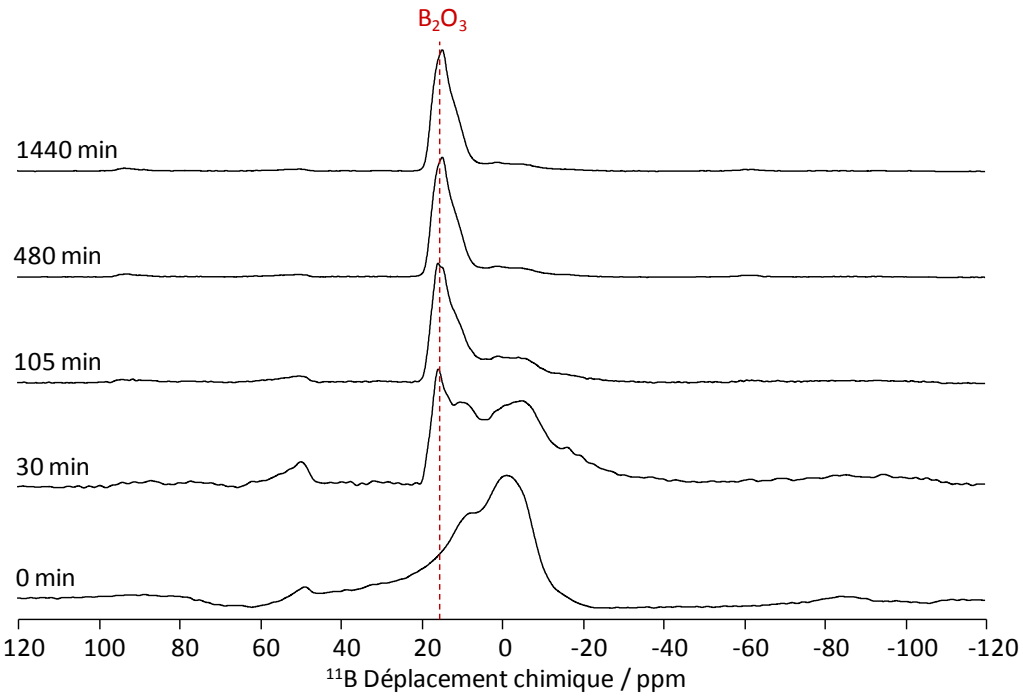



*Fig. 3.3 – Analyse par RMN de $^{11}B$ de l'oxydation du carbure de bore traité à 700°C.*

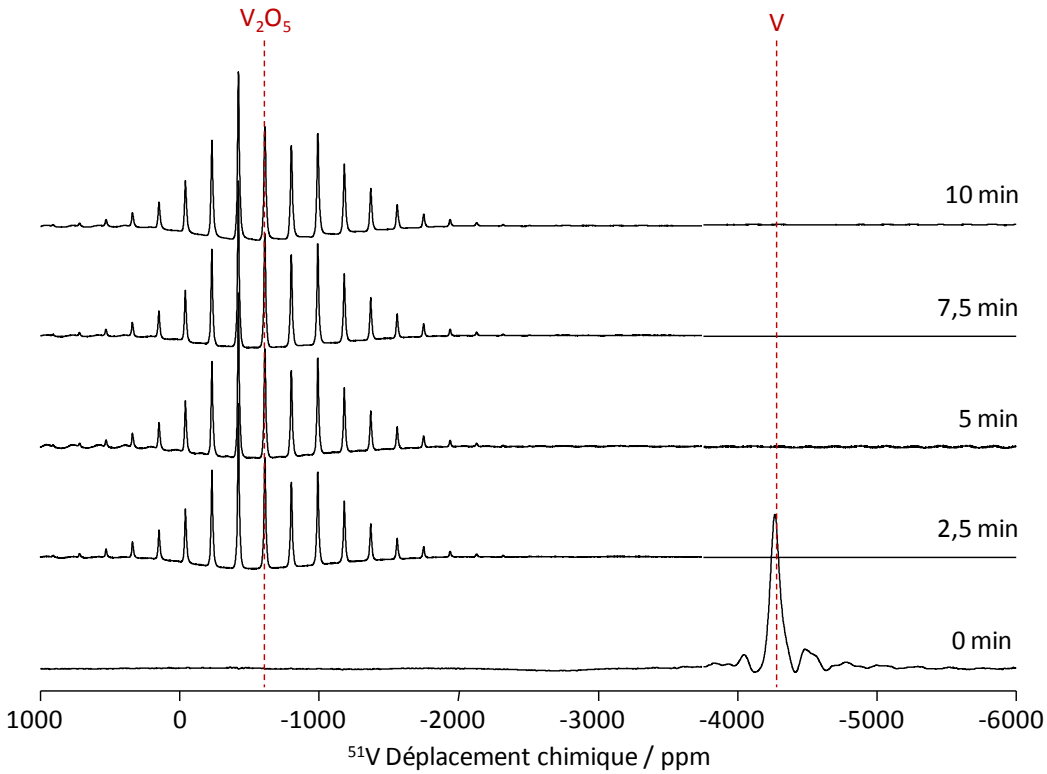



*Fig. 3.4 – Analyse par RMN de $^{51}V$ de l'oxydation du vanadium métallique traité à 700°C.*

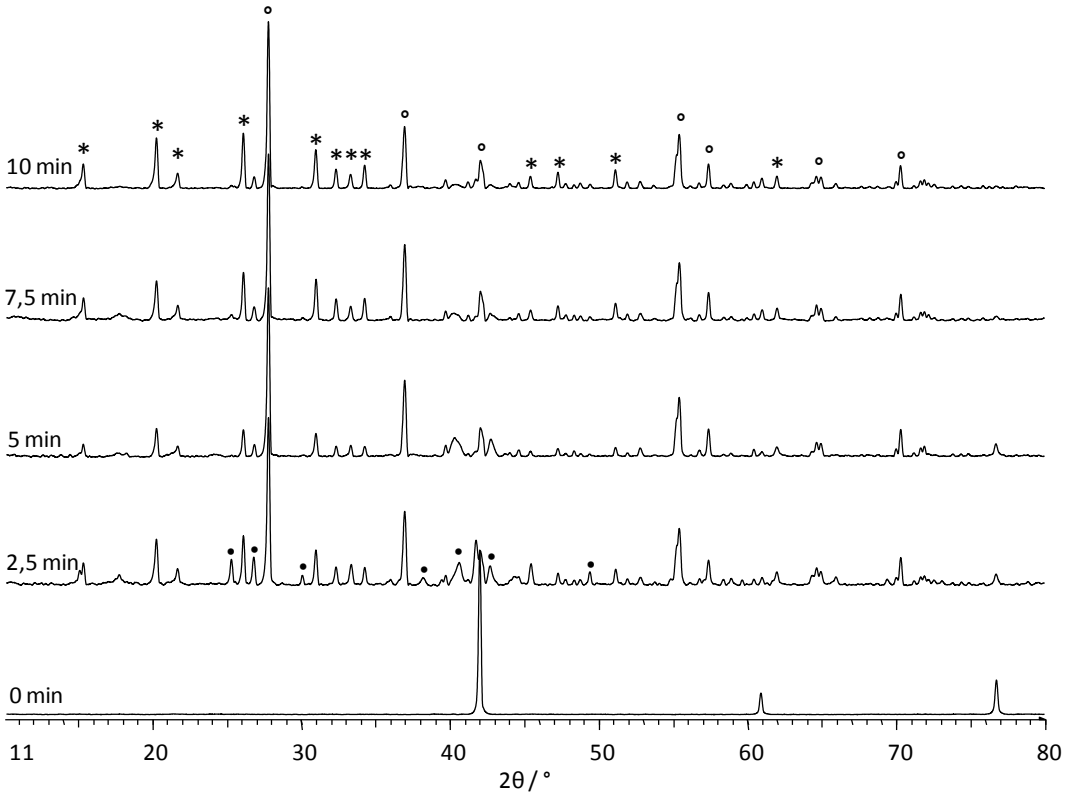



*Fig. 3.5 – Analyse par DRX de l'oxydation du vanadium traité à 700°C (* : $V_2O_5$, ° : $VO_2$, • : $V_6O_{13}$).*

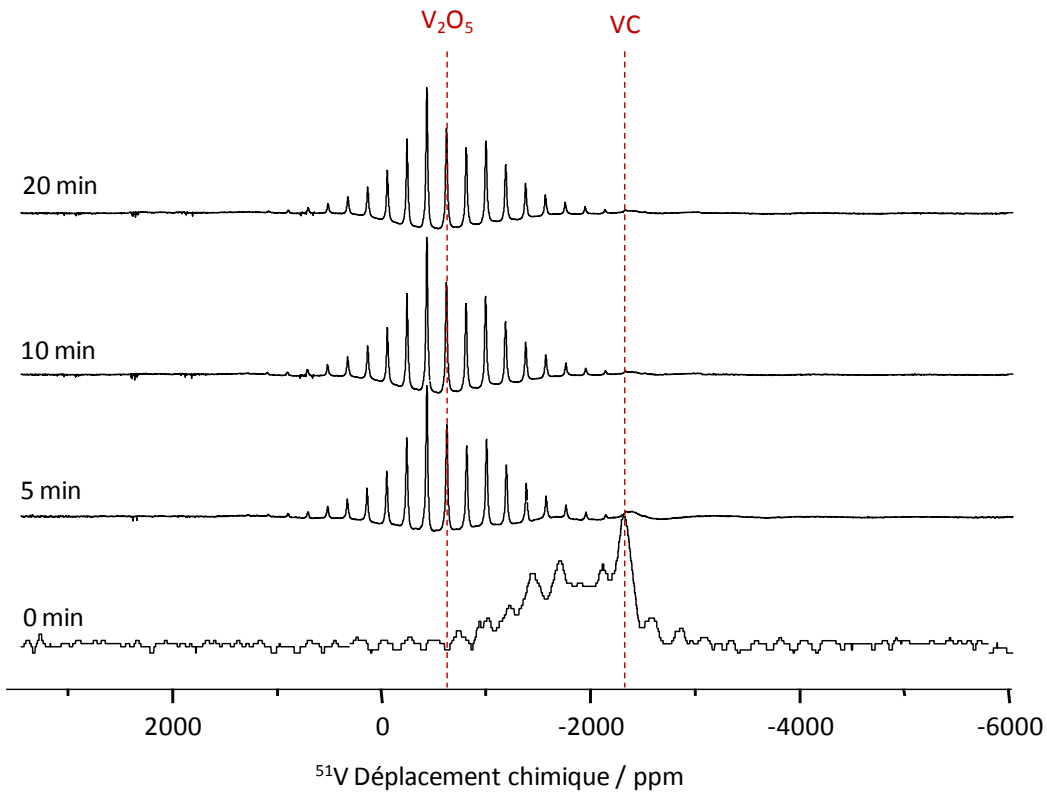



*Fig. 3.6 – Analyse par RMN de $^{51}$V de l'oxydation du carbure de vanadium traité à 700°C.*

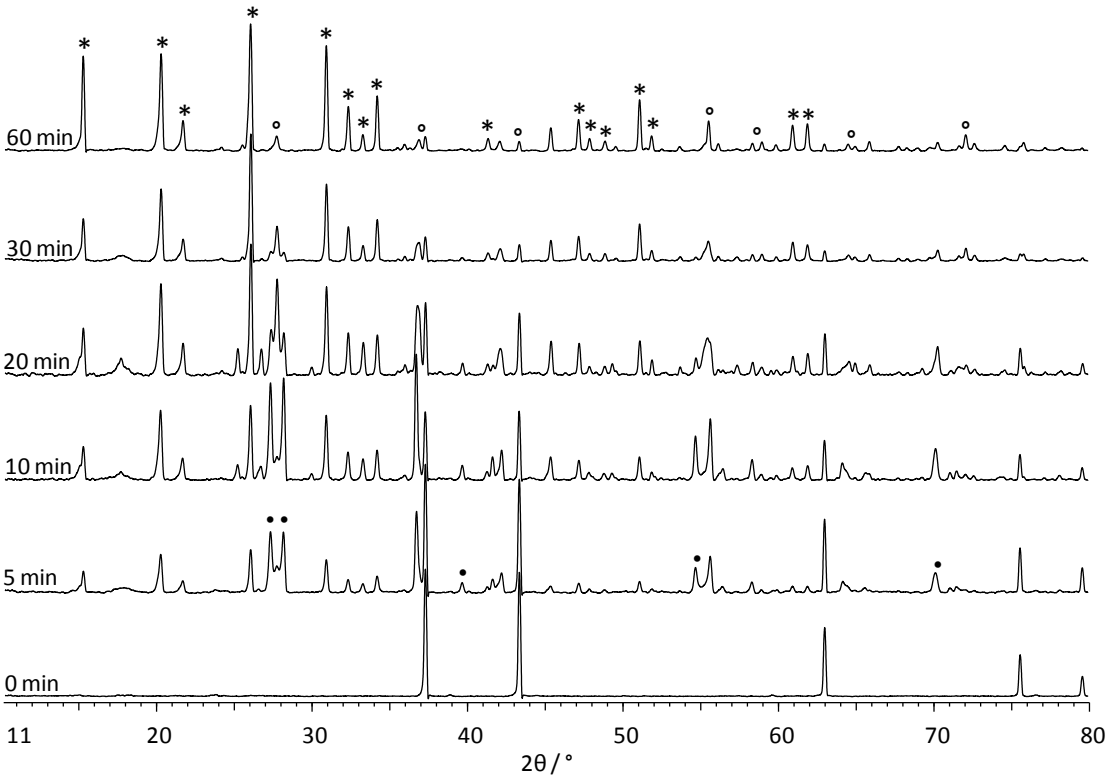



*Fig. 3.7 – Analyse par DRX de l'oxydation du carbure vanadium traité à 700°C (* : $V_2O_5$, ° : $VO_2$ quadratique, • : $VO_2$ orthorhombique).*

Les analyses relatives à l'oxydation du borure de vanadium sont présentées sur les figures 3.8, 3.9 et 3.10. Le spectre RMN $^{51}V$ avant traitement thermique présente une allure caractéristique d'un composé paramagnétique avec un large peigne de bandes de rotation. La résonance isotrope du $^{51}V$ a été mesurée à $\delta_{iso}$ = 2836 ppm. Après traitement thermique à 700°C sous air, le signal de VB décroît mais ne disparaît pas totalement. On remarque la formation progressive de $V_2O_5$ ($\delta_{iso}$ = -609 ppm). Les analyses ont été également effectuées sur le noyau $^{11}B$. La résonance avant traitement thermique relative au VB non oxydé est située à $\delta_{iso}$ = 57,9 ppm, celle apparaissant après 10 minutes de traitement à $\delta_{iso}$ = -14,6 ppm est caractéristique de $B_2O_3$.

Les diffractogrammes DRX (Fig. 3.10) montrent, en plus, la formation intermédiaire de $VO_2$. Celui-ci est toujours fortement présent après 1 h de traitement à 700°C. La cinétique d'oxydation et la formation de $V_2O_5$ sont donc ralenties dans ce cas. Cela peut s'expliquer par la formation simultanée de $B_2O_3$ qui joue le rôle de barrière de diffusion à l'$O_2$. Ainsi, le contact entre le VB et $O_2$ est limité ce qui a pour conséquence la formation d'oxydes de vanadium intermédiaires, lesquels disparaissent avec le temps en s'oxydant pour former du $V_2O_5$ plus stable.

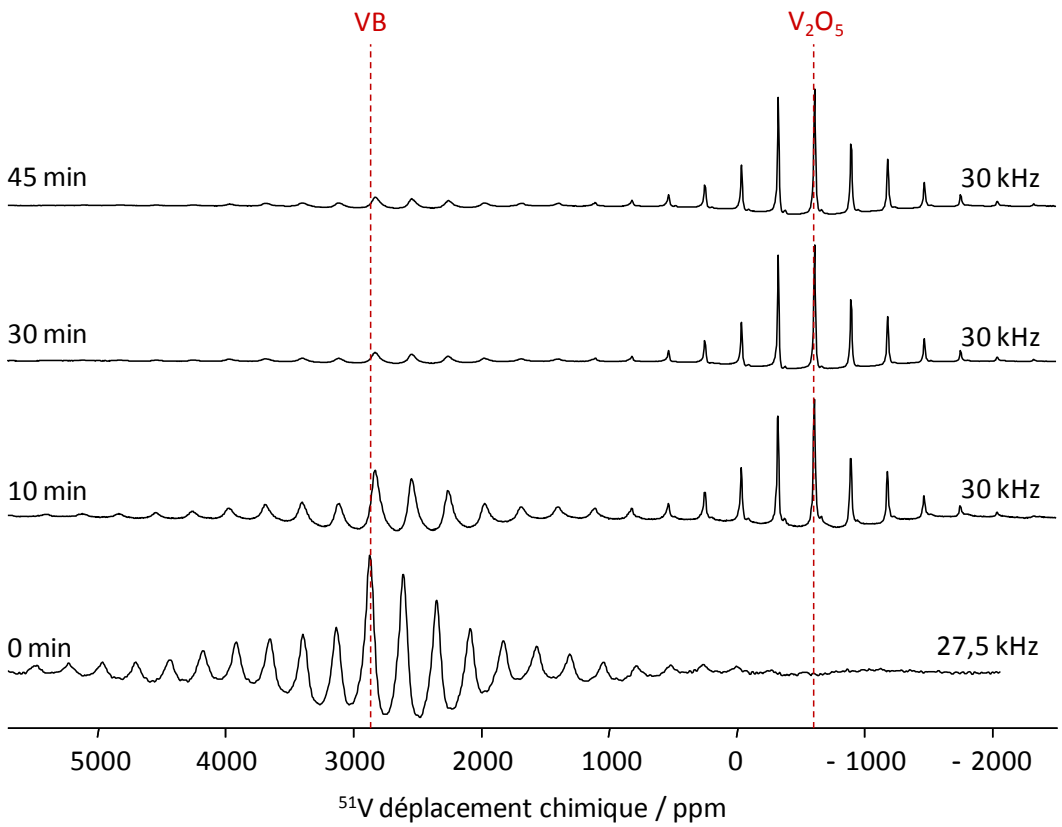



*Fig. 3.8 – Analyse par RMN de $^{51}V$ de l'oxydation du borure de vanadium traité à 700°C.*

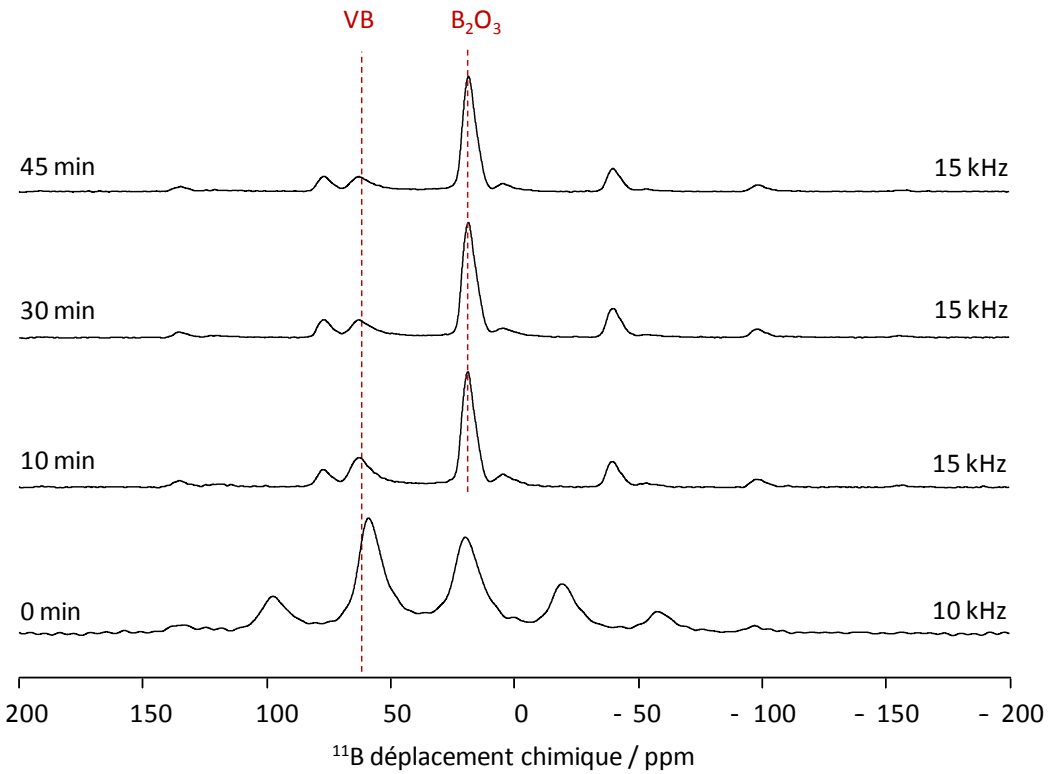



*Fig. 3.9 – Analyse par RMN de $^{11}$B de l'oxydation du borure de vanadium traité à 700°C.*

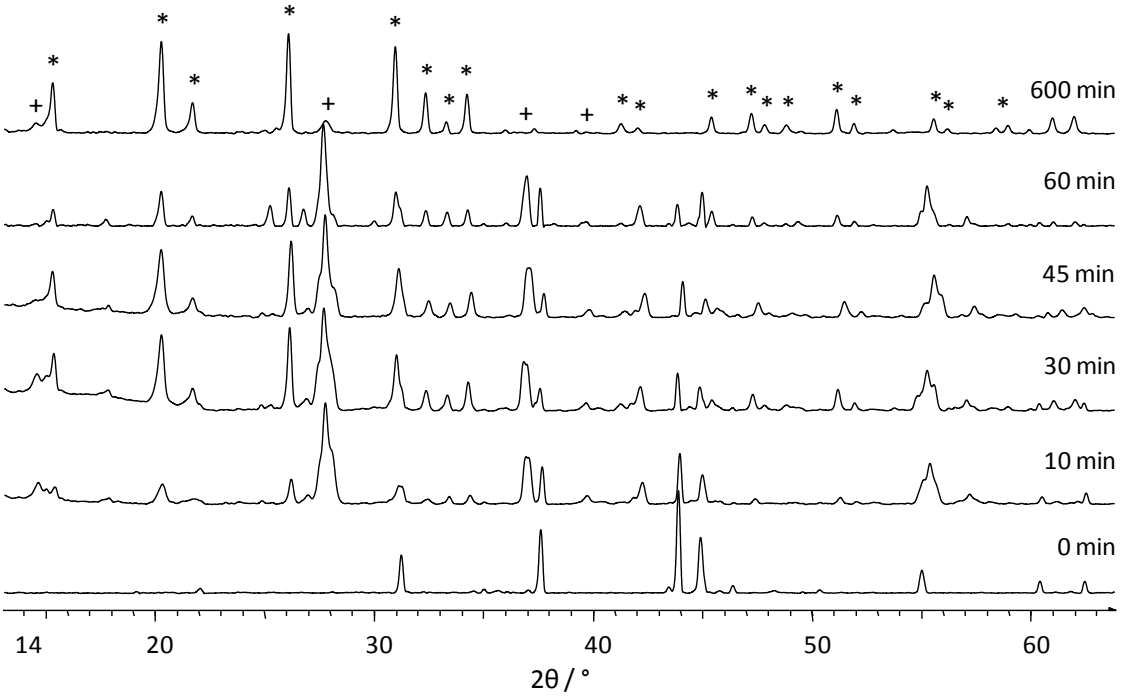



*Fig. 3.10 – Analyse par DRX de l'oxydation du borure de vanadium traité à 700°C (* : $V_2O_5$, + : $VO_2$).*

Dans le cas de VB, on a, au final, formation simultanée de $B_2O_3$ et de $V_2O_5$. Ces deux composés sont miscibles à haute température dans une phase liquide comme le montre le

diagramme de phase [Nad60] (Fig. 3.11). On remarque également qu'il n'existe ni composé défini ni eutectique. Par refroidissement, on aura donc la formation de $V_2O_5$ dans un premier temps puis celle de $B_2O_3$.

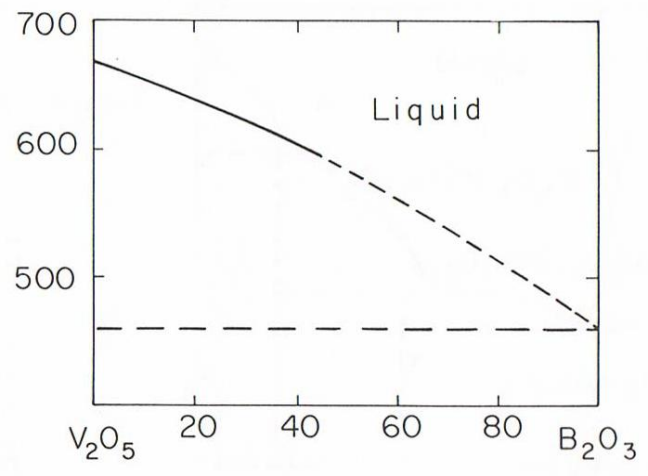



*Fig. 3.11 - Diagramme de phase en pourcentage molaire de $B_2O_3$-$V_2O_5$ [Nad60].*

L'ensemble des précurseurs s'oxyde, comme nous l'avions prédit, pour former $B_2O_3$ et/ou $V_2O_5$. Les particules B et $B_4C$ forment directement l'oxyde de bore, alors que les particules V, VC et VB ne forment pas directement $V_2O_5$ puisqu'on observe la présence intermédiaire de $VO_2$. Celui-ci disparait rapidement dans le cas de l'oxydation de V et VC mais pas dans le cas de l'oxydation de VB certainement dû à la formation simultanée de $B_2O_3$. On observe toutefois que la réaction est totale sur le long terme. Le tableau 3.2 donne un bilan des réactions d'oxydation pour chaque particule étudiée.

*Tab. 3.2 – Réactions d'oxydation des différents précurseurs sélectionnés.*

| Précurseurs | Réactions globales d'oxydation |
|---|---|
| B | $2\,B + 3/2\,O_2 \rightarrow B_2O_3$ |
| $B_4C$ | $B_4C + 4\,O_2 \rightarrow 2\,B_2O_3 + CO_2$ |
| VB | $2\,VB + 4\,O_2 \rightarrow B_2O_3 + V_2O_5$ |
| V | $2\,V + 5/2\,O_2 \rightarrow V_2O_5$ |
| VC | $2\,VC + 9/2\,O_2 \rightarrow V_2O_5 + 2\,CO_2$ |

### 2.2.2. ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DES PRÉCURSEURS

Afin de déterminer la cinétique d'oxydation des précurseurs, nous les avons préalablement chauffés sous air à 700°C puis nous avons mesuré les variations de masse qui en découlent en fonction du temps. La figure 3.12 montre l'évolution des particules de VB testées à 700°C pour différents temps d'expérience. Afin d'évaluer l'effet de la vapeur d'eau, une seconde série d'expériences a été effectuée sous un balayage d'argon avec des pourcentages de gaz humide compris entre 5 et 95%. Pour cela, de la poudre de précurseur (~ 50 mg) a été étalée dans des nacelles en céramique ou platine et insérée dans un four à moufle. Le refroidissement des échantillons est ensuite effectué dans un dessiccateur pour éviter les variations de masse causées par l'absorption éventuelle de l'humidité de l'air. Les analyses gravimétriques montrent dans tous les cas un gain de masse des échantillons attribuable à l'oxydation. Pour les carbures, la diminution de la masse causée par la formation et le dégagement de CO et $CO_2$ est largement compensée par la formation des oxydes de bore et de vanadium. Le gain de masse à l'instant t ($G_t$) peut être définit par l'équation suivante (E. 3.1) :

$$G_t = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \qquad \text{(E. 3.1)}$$

avec $m_t$ la masse au temps t et $m_i$ la masse initiale avant le traitement thermique d'oxydation. Dans un souci de comparaison, nous avons transformé les gains de masse en taux d'oxydation ($T_t$) en supposant toutes les réactions complètes comme l'explique le tableau 3.3 et l'équation suivante (E 3.2) :

$$T_t = \frac{G_t}{G_{\max}} \times 100 \qquad \text{(E. 3.2)}$$

avec $G_{max}$ le gain maximum si l'on considère la réaction d'oxydation totale.

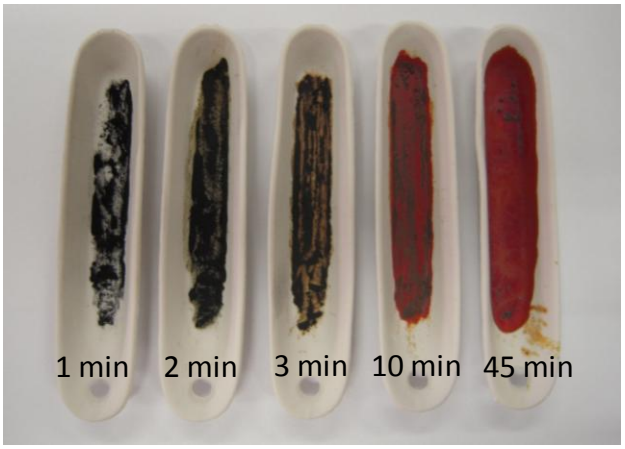



*Fig. 3.12 – Photographie de nacelles contenant du VB traitées thermiquement à 700°C pendant différents temps.*

*Tab. 3.3 – Gain de masse maximum lors des réactions d'oxydation des précurseurs en considérant la réaction totale.*

| Précurseurs<br>Masse molaire / g.mol$^{-1}$ | Produits formés<br>Masse molaire / g.mol$^{-1}$ | Gains de masse maximum / % |
|---|---|---|
| B<br>10,81 | $B_2O_3$<br>69,62 | 222,2 |
| $B_4C$<br>55,25 | $B_2O_3$<br>69,62 | 152,2 |
| VB<br>61,75 | $B_2O_3$, $V_2O_5$<br>69,92, 197,88 | 103,7 |
| V<br>50,94 | $V_2O_5$<br>197,88 | 78,5 |
| VC<br>62,95 | $V_2O_5$<br>197,88 | 44,5 |

Les expériences réalisées sous argon humide ne présentent aucun gain de masse quels que soient la particule et le taux d'humidité utilisés après 16 heures de traitement thermique.

Le graphique de la figure 3.13 présente l'avancement des réactions d'oxydation sous air à 700°C en fonction du temps. Nous remarquons des comportements différents selon les précurseurs et plus particulièrement selon les oxydes formés. En effet, les précurseurs V et VC formant du $V_2O_5$ s'oxydent très rapidement à 700°C (~ 10 min). On remarque aussi qu'ils sont les seuls à atteindre leur taux d'oxydation maximum. A l'opposé, les précurseurs de $B_2O_3$ (B et $B_4C$) s'oxydent très lentement à 700°C et n'atteignent pas leur maximum d'oxydation. Leur taux d'oxydation tend même à se stabiliser autour de 40%. VB a quant à lui un comportement intermédiaire puisqu'il s'oxyde relativement rapidement mais son taux d'oxydation se stabilise vers 30 min entre 50 et 60%. Comme seuls les précurseurs formant $B_2O_3$ ne s'oxydent pas entièrement, cela confirme l'hypothèse avancée lors des analyses RMN selon laquelle le $B_2O_3$ forme une barrière de diffusion en surface des grains ne permettant plus au dioxygène de réagir avec le reste des particules non oxydées. Cette hypothèse a été confirmée lors d'analyses XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), d'une nacelle contenant VB oxydé 1h à 700°C. Cette technique d'analyse de surface permet une identification des espèces présentes. Seuls les pics caractéristiques du bore ($B_{1s}$) et de l'oxygène ($O_{1s}$) sont présents malgré la coloration orange de l'échantillon imputable à la présence de $V_2O_5$ (Fig. 3.12). Nous savons d'une part que ces deux oxydes sont immiscibles à basse température et d'autre part que la densité de $B_2O_3$ (2,46) est plus faible que celle de $V_2O_5$ (3,36). On peut donc s'attendre à retrouver préférentiellement le $B_2O_3$ en surface, ce qui limiterait la diffusion d'$O_2$ vers les poudres non oxydées. Ceci n'est pas un facteur limitant dans l'optique de l'autocicatrisation car la formation d'une barrière de diffusion aux gaz peut contribuer à l'étanchéité.

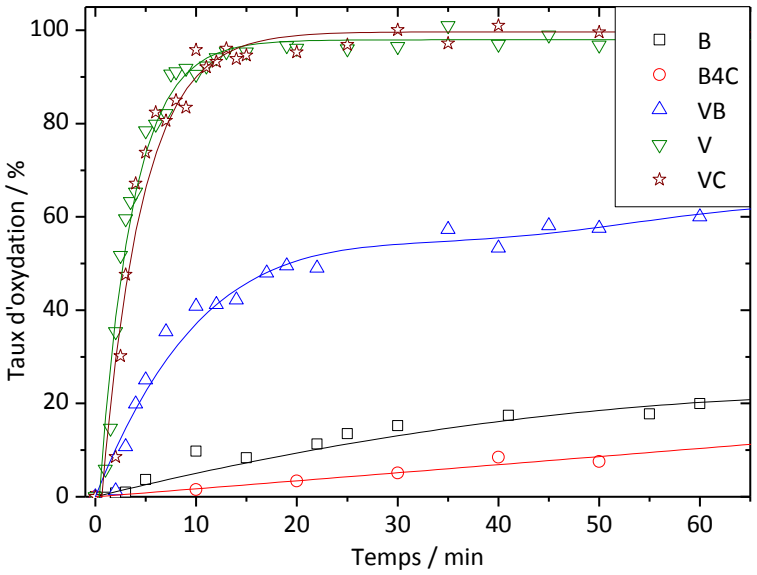



*Fig. 3.13 – Evolution du taux d'oxydation des différents précurseurs en fonction du temps à 700°C sous air.*

En complément de ces analyses, nous avons caractérisé l'oxydation des précurseurs en fonction de la température (Fig. 3.14). Pour cela, nous avons utilisé une ATD/ATG Setsys Evolution (Setaram) [Set-a]. En raison de la fluidité de $V_2O_5$ à partir de 700°C qui a tendance à diffuser sur les creusets ATD, nous n'avons pas pu réaliser ces analyses pour V et VC. Ils ont donc été analysés expérimentalement par traitement thermique dans un four à moufle puis pesés. Ces analyses sont également présentées sur la figure 3.14. Les résultats nous indiquent que les précurseurs V, VB et VC d'une part, et B et $B_4C$ d'autre part commencent à s'oxyder entre 400 et 500°C et aux alentours de 600°C respectivement. Ceci peut expliquer les différentes évolutions des taux d'oxydation constatées auparavant. Les précurseurs contenant du vanadium s'oxydent rapidement à 700°C de par leur température de début d'oxydation largement dépassée. A l'inverse, B et $B_4C$ s'oxydent plus lentement car à 700°C leur température d'oxydation maximum n'est pas atteinte. On remarque également que les oxydations des précurseurs formant du $B_2O_3$ ne sont pas complètes puisque le gain de masse maximum (Tab. 3.3) n'est toujours pas obtenu à 1000°C. Pourtant les pics d'oxydation exothermiques visibles sur les courbes ATD montrent que l'oxydation est terminée. Ceci peut donc s'expliquer comme précédemment par la formation d'une barrière de $B_2O_3$ en surface des grains qui limite la diffusion du dioxygène et donc la réaction d'oxydation. Simultanément, on peut s'attendre à une volatilisation de $B_2O_3$ aux hautes températures comme le décrivent Guo *et al.* [Guo98] dans une étude de l'oxydation de $B_4C$. Celle-ci limite également le gain de masse.

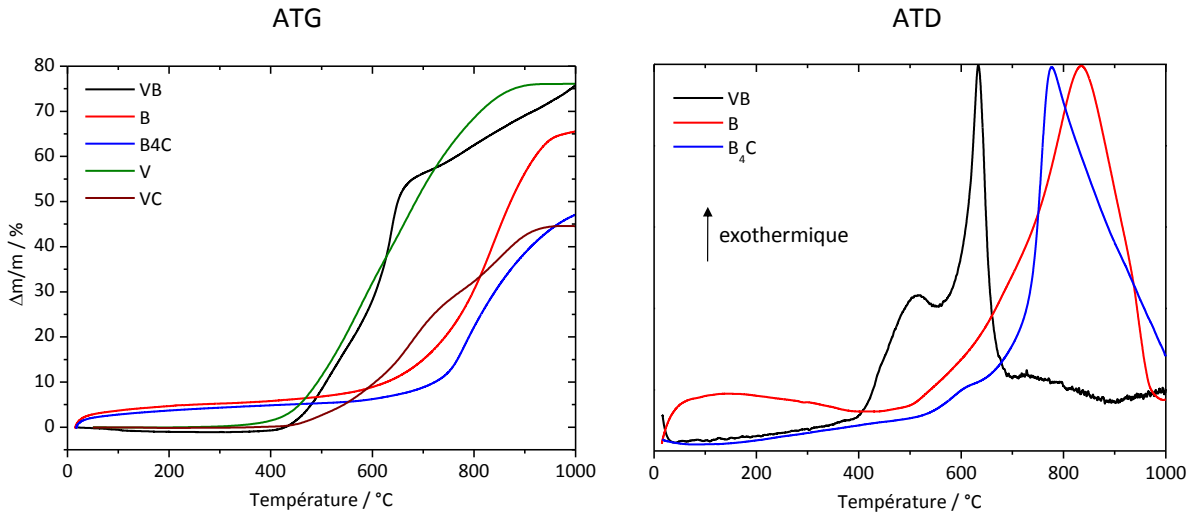



*Fig. 3.14 – ATG et ATD sous air de VB, B et $B_4C$.*

A partir de nos résultats d'analyses thermiques, nous pouvons soulever deux limites au procédé d'autocicatrisation utilisant les particules sélectionnées. Tout d'abord, pour les particules V et VC, le procédé est limitée par la température de fusion de $V_2O_5$ qui est de 690°C et non par l'oxydation des précurseurs puisque l'oxyde formé doit être fluide pour pouvoir s'écouler dans la fissure. Dans le cas de B et $B_4C$, c'est plutôt la température d'oxydation vers 600°C qui limitera l'autocicatrisation puisque le $B_2O_3$ formé sera fluide au delà. La température de fusion de $B_2O_3$ est en effet de 450°C (forme rhomboédrique) et 510°C (forme quadratique). Enfin, le VB est un cas intermédiaire et peut être idéal puisqu'il allie les avantages des deux types de précurseur. Il a une faible température d'oxydation (~ 410°C) et conduit à un mélange fluide dès 600°C après oxydation comme l'indique le diagramme de phase de la figure 3.11.

Enfin, ces analyses nous indiquent que le procédé d'autocicatrisation ne pourra se produire qu'en présence d'une pression partielle en $O_2$ ($P_{O2}$) importante. En effet, sous atmosphère humide à 700°C aucune particule ne s'est oxydée pour former les oxydes $B_2O_3$ et $V_2O_5$. De ce fait, un composite à base d'une matrice vitreuse et de particules actives utilisé comme joint de scellement dans les pSOCs ne pourra s'autocicatriser que du coté des gaz oxydants (anode pour la SOEC et cathode pour la SOFC).

## 3. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS

Dans ce paragraphe, nous décrirons la méthode employée pour synthétiser nos matériaux. Nous avons choisi de travailler sur des échantillons massifs afin de s'affranchir de l'étape de mise en forme du joint et de nous concentrer sur la mise en évidence du procédé d'autocicatrisation.

Nous avons utilisé pour notre étude deux types de matrices vitreuses afin de tester le procédé d'autocicatrisation extrinsèque : l'une formant une vitrocéramique et l'autre restant amorphe (Tab. 3.4). La première est une composition dérivée de la littérature [Lar04b]. Cette composition (Vsh1), formant une vitrocéramique après traitement thermique, a été toutefois légèrement modifiée par ajout d'alumine afin d'augmenter la $T_g$ au dessus de 700°C. Ceci nous garantissait que l'autocicatrisation serait de nature extrinsèque en évitant toute contribution due à un ramollissement de la phase vitreuse. La seconde composition (Vsh2) est un verre qui ne cristallise pas, dérivée du verre Vsc3 utilisé au chapitre 2 et dont la $T_g$ est supérieure à 700°C. Les compositions exactes sont décrites dans le tableau 3.4.

Les verres ont été élaborés à partir des précurseurs $SiO_2$, $ZrO_2$, $Al(OH)_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $Na_2CO_3$ et $K_2CO_3$ dans un creuset 90Pt/10Rh. Les poudres mélangées sont prétraitées pour convertir les précurseurs en oxydes et fondues dans un four à moufle entre 1500 et 1600°C pendant 2h. Le verre est ensuite trempé par refroidissement à température ambiante.

*Tab. 3.4 – Compositions molaires de Vsh1 et Vsh2 et $T_g$ obtenues par ATD.*

| | $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $Al_2O_3$ | BaO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $T_g$ / °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsh1** | 47,62 | - | 9,52 | 28,57 | 14,29 | - | - | 760 |
| **Vsh2** | 74,17 | 11,13 | - | - | - | 11,06 | 3,64 | 737 |

Un des points clés du procédé réside dans la bonne dispersion des particules autocicatrisantes avec le verre permettant à l'autocicatrisation de s'enclencher quel que soit l'endroit de l'apparition de la fissure. De ce fait, nous utilisons des poudres de faible granulométrie lors de l'élaboration des échantillons. Afin de réduire au maximum la granulométrie, nous avons utilisé un broyeur planétaire. Le ratio entre les billes en carbure de tungstène (WC) et l'échantillon était respectivement de 90% et 10% en masse. Nous avons également utilisé de l'éthanol comme lubrifiant dans le récipient. Les poudres ont été broyées pendant une heure. La pureté des échantillons a ensuite été vérifiée par DRX. Au final, seuls les verres et VB ont pu être broyés de cette manière. En effet, les carbures ($B_4C$ et VC) ont des duretés similaires à WC ce qui entraine une dégradation du récipient et donc une pollution des échantillons. Les particules métalliques (B et V) réagissent et s'oxydent mécaniquement. Les granulométries ont été mesurées à l'aide d'un granulomètre laser (MasterSizer-Malvern équipé d'un laser de rayonnement rouge 633 nm pouvant détecter des granulométries entre 0,1 et 600 µm). Elles sont présentées sur la figure 3.16 et le tableau 3.5. Les poudres, broyées au broyeur planétaire, ont des granulométries moyennes

inférieures à 6 µm. Les particules commerciales de B, V et VC ont une taille de grain comprises entre 11 et 32 µm, ce qui reste raisonnable ; au contraire de $B_4C$ qui a une granulométrie centrée sur 55 µm. L'objectif du travail est toutefois de montrer la faisabilité du procédé d'autocicatrisation. Nous nous limiterons donc à ces tailles de particules en sachant que c'est un aspect qui pourrait être optimisé.

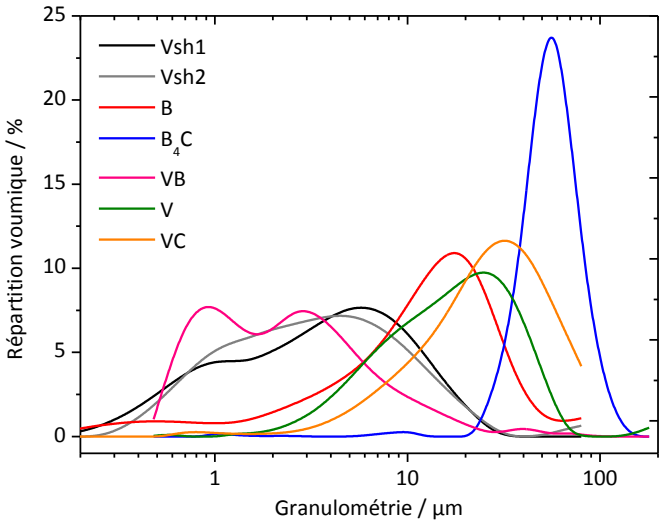



*Fig. 3.16 – Analyse de la granulométrie des différentes poudres avant mélange.*

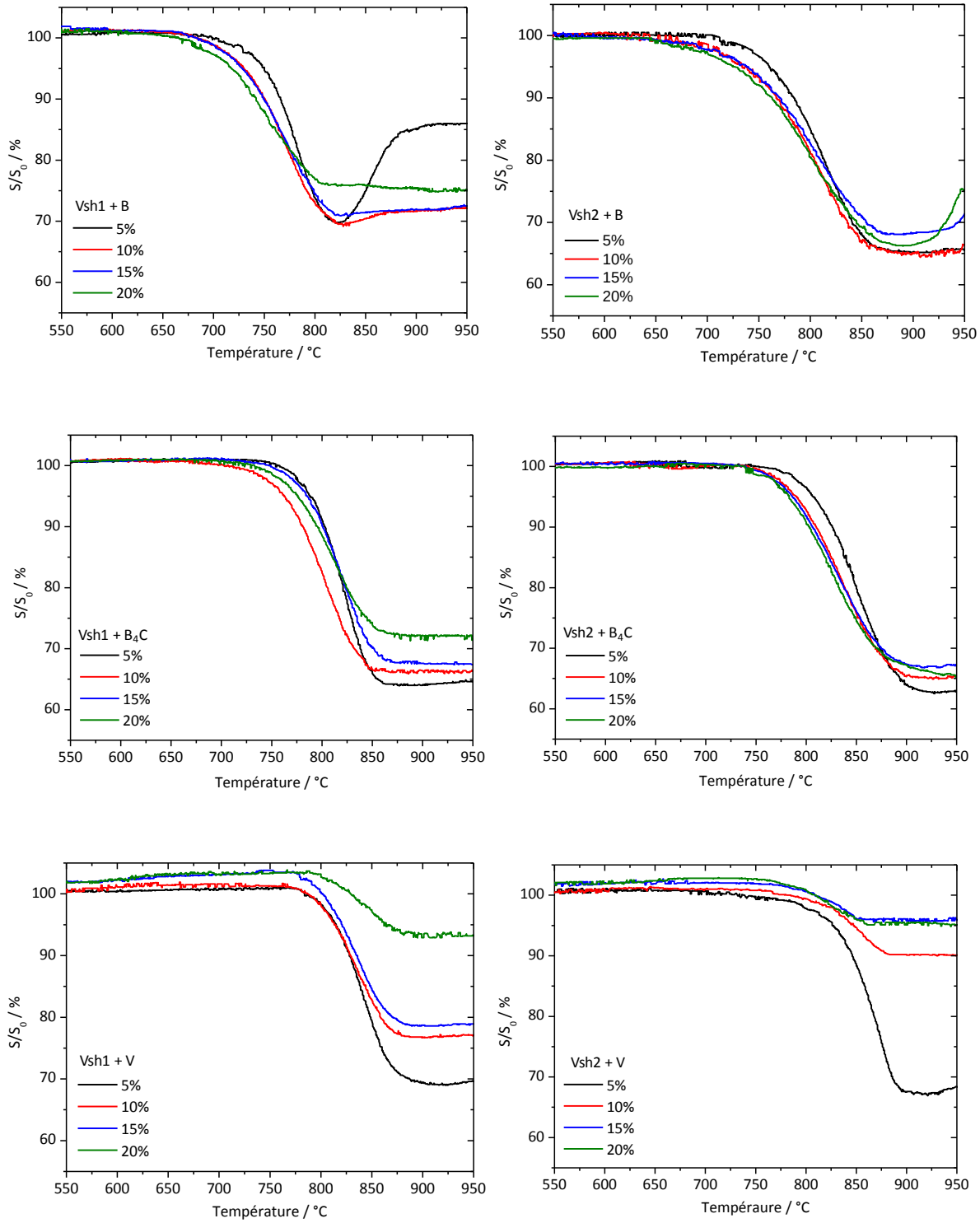
*Tab. 3.5 – Granulométrie moyenne des poudres.*

| Poudres | Granulométrie / µm |
|---|---|
| Vsh1 | 1 et 6 |
| Vsh2 | 1 et 5 |
| B | 12 |
| $B_4C$ | 55 |
| VB | 1 et 3 |
| V | 25 |
| VC | 32 |

Des mélanges homogènes de poudres de verre et de particules ont été obtenus par la méthode des ajouts progressifs utilisée en galénique. En effet, les différences de densité et de granulométrie rendent peu efficace un mélange mécanique classique. Les pourcentages volumiques sont généralement utilisés pour les matériaux composites afin de quantifier l'ajout dans la matrice. Dans notre cas, ils sont de 5, 10, 15 et 20% en volume de particule dans le mélange. Ces mélanges sont ensuite compactés par une presse uniaxiale pour former des pastilles de 10 mm de diamètre et d'épaisseur entre 2 et 4 mm. Ces dernières ont été densifiées par un traitement thermique sous flux d'argon. Ce traitement doit être effectué sous atmosphère inerte pour éviter toute oxydation préalable des particules actives qui deviendraient dans ce cas inactives lors de l'apparition des fissures. Il est important de préciser que quelques pastilles ont été élaborées par frittage flash (SPS : spark plasma sintering, Annexe J).

Pour définir le traitement thermique permettant d'avoir des pastilles totalement densifiées, nous avons utilisé un microscope chauffant de type Hesse Instruments [Hes] (Annexe D). Les analyses ont été réalisées sous argon avec une montée en température de 10°C/min. Nous nous intéressons en particulier à l'évolution de la morphologie des pastilles afin de déterminer la température de

maximum de densification. L'absence de phénomène réactionnel en dessous de 550°C et la température de fonctionnement des pSOCs entre 700 et 900°C, nous ont permis de limiter le tracé des courbes entre 550 et 950°C (Fig. 3.17).



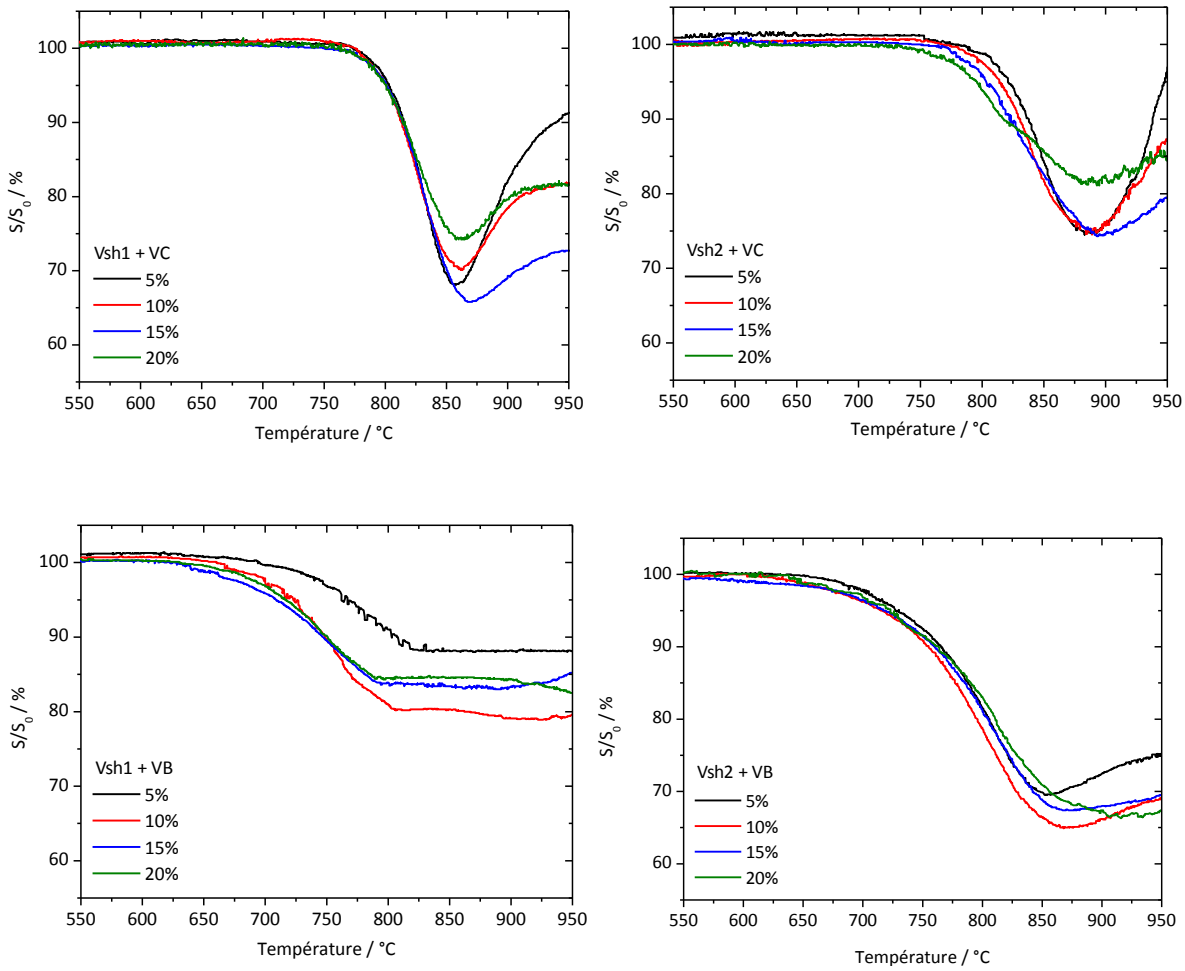



*Fig. 3.17 – Analyses par microscope chauffant sous argon des mélanges verre-particules actives.*

Chacune des courbes est composée d'un palier aux basses températures jusqu'à un changement de pente significatif correspondant au début de densification des échantillons. De même, la fin de la densification est également définie par un nouveau changement de pente plus ou moins marqué selon l'échantillon. On remarque que la teneur en particules actives n'influe pas significativement sur la température de densification maximale. Nous avons donc défini les températures reportées dans le tableau 3.6 pour la densification des pastilles quelle que soit la quantité de particules. La différence est observée pour la température de début de densification qui est abaissée en fonction de la quantité croissante de particules actives dans le composite (excepté pour le vanadium). Enfin, il semblerait que les composites se densifient moins bien lorsque la teneur en particule active est importante.

Nous avons traité les pastilles dans un four tubulaire sous un balayage d'argon avec une montée en température de 10°C/min, jusque la température de maximum de densification déterminée par HSM, suivie d'un palier d'1 heure à cette température. La compacité des pastilles a été vérifiée à partir de mesures de densité au pycnomètre à hélium (Micrometrics Accupyc 1330).

Celles-ci sont comprises entre 95 et 100% pour l'ensemble des échantillons. Un exemple des valeurs de densités pour différentes teneurs en particules est montré sur la figure 3.18 pour les composites Vsh2+VC.

*Tab. 3.6 – Températures de maximum de densification des différents composites déterminées par HSM (°C).*

| | B | $B_4C$ | VB | V | VC |
|---|---|---|---|---|---|
| **Vsh1** | 820 | 859 | 818 | 881 | 863 |
| **Vsh2** | 872 | 915 | 875 | 896 | 885 |

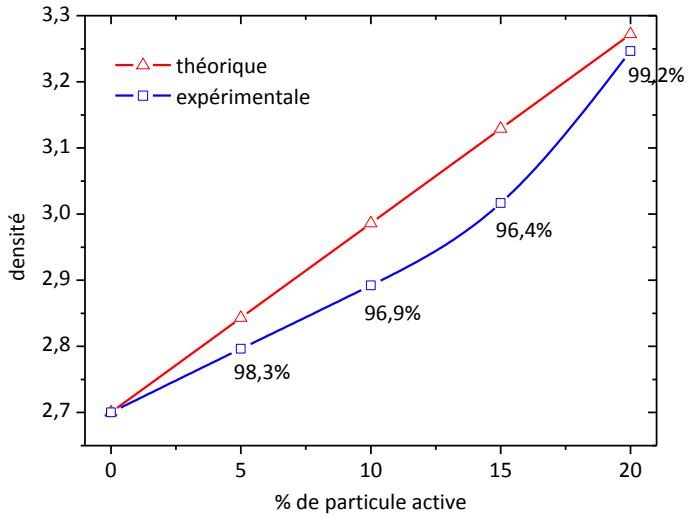



*Fig. 3.18 – Evolution de la densité des pastilles mesurée par pycnomètrie à hélium en comparaison avec la densité théorique pour des composites Vsh2+VC. La compacité des pastilles est également indiquée.*

Enfin, nous avons également caractérisé par microsonde de Castaing quelques unes des pastilles après le traitement thermique de densification. Les conditions expérimentales de ces analyses sont reportées dans le paragraphe suivant (§ 4). La coupe d'une pastille fracturée de Vsh2+20%VB est présentée sur la figure 3.19. Les microanalyses X montrent clairement la fracture au centre, dans le sens vertical, et la présence de quelques bulles. Celles-ci causées lors du traitement de densification sont toutefois rares sur l'ensemble de la pastille. Les cartographies de répartition élémentaire permettent de distinguer indépendamment, les éléments de la matrice vitreuse (Si, Zr, Na, K) et les éléments des particules (V, B). Ceci démontre qu'il n'y a pas de réactivité lors du traitement thermique de densification des pastilles sous atmosphère inerte. Le verre d'oxyde et les

agents cicatrisants tels que VB sont inertes entre eux tant que l'atmosphère oxydante n'est pas en contact avec les particules.

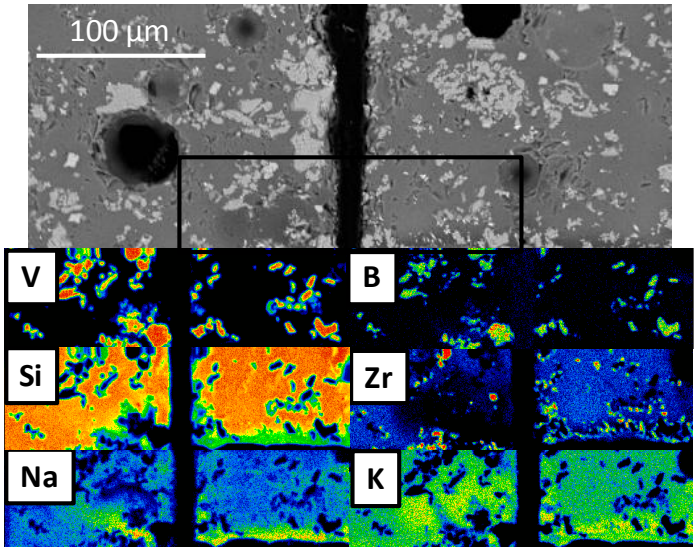



*Fig. 3.19 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire d'une pastille fracturée (Vsh2+20%VB) avant traitement thermique de cicatrisation.*

## 4. VALIDATION DU PROCÉDÉ D'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE DANS LES VERRES/VITROCÉRAMIQUES

Nous décrirons dans cette partie du chapitre, l'étude de la mise en évidence du procédé d'autocicatrisation par des méthodes d'analyses microscopiques. Afin de maximiser l'effet autocicatrisant et de le caractériser aisément, nous avons principalement travaillé avec des composites contenant 20% en volume de particules actives.

Nous avons donc observé nos échantillons avec un MEBE-HT (modèle FEI QUANTA 200 ESEM FEG équipé d'une platine STEM, d'une platine Wet-STEM et d'un analyseur EDX BRUKER XFlash® 4010 SDD). Pour cela, les pastilles composites ont été polies puis indentées en surface pour simuler la formation des fissures. La charge utilisée était de 2 kg ce qui a généré des fissures avec une ouverture de l'ordre de 1 µm. Les échantillons, de dimensions 4 x 4 x 3 mm, ont ensuite été placés dans un petit creuset en céramique recouvert d'une feuille de platine puis introduits dans la chambre pour être traités thermiquement. La cicatrisation des fissures a été observée in situ sous atmosphère humide et sous air. Le traitement thermique appliqué est le suivant : les échantillons sont portés rapidement (30°C/min) à une température comprise entre 700 et 750°C puis leur évolution est observée en fonction du temps. Pour ne pas être en défaut d'oxygène dans le four au cours du

traitement thermique, l'atmosphère est régulièrement purgée et renouvelée (entre 750 et 50 Pa), les prises de micrographies s'effectuant entre 230 et 450 Pa.

Les microanalyses des fissures cicatrisées ont été effectuées à l'aide d'une microsonde de Castaing (Cameca SX-100) équipée de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS). Cependant, la résolution de la microsonde ne permet pas la microanalyse des fissures obtenues par indentation Vickers qui sont généralement de taille inférieure à 1 - 2 µm de large. De ce fait, nous avons simulé la fissuration en superposant deux pastilles de même composition l'une sur l'autre. L'ouverture des fissures est dans ce cas bien plus importante, de l'ordre de 10 à 50 µm. Les fissures n'étant pas de la même taille que celles obtenues par indentation, les cinétiques de cicatrisation ne sont pas directement comparables. Cela dit, elles sont représentatives en termes de mécanisme de réaction et de composition du réactif ayant conduit à la fermeture de la fissure. Les échantillons ont été traités thermiquement à 700°C dans un four à moufle pendant une heure. Afin d'observer une coupe transversale, ils ont ensuite été enrobés dans une résine de type époxy, coupés et polis avec des disques en carbure de silicium. Ils sont enfin recouverts d'une couche de carbone conductrice déposée par pulvérisation cathodique pour évacuer les charges électriques apportées par le faisceau d'électrons primaires. Les conditions d'observations sont les suivantes : 15 kV et 15 nA pour les images obtenues par les électrons rétrodiffusées (ESB) ; 15 kV 40 nA pour les cartographies élémentaires. Pour ces dernières, un cristal de TAP a été utilisé pour analyser les éléments Al, Na et Si ; un cristal de LiF pour l'élément V ; un cristal de PET pour les éléments Ba, Ca, K et Zr ainsi qu'un cristal PC3 pour le B. Sur les cartographies de répartitions élémentaires, les couleurs chaudes correspondent aux fortes concentrations et les couleurs froides correspondent aux faibles concentrations (Fig. 2.29).

### 4.1. ÉTUDE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE SOUS ATMOSPHÈRE HUMIDE

La morphologie typique d'une fissure avant traitement thermique est visible sur la figure 3.20a. Bien que l'étude de l'oxydation des particules actives n'ait pas permis de mettre en évidence de réaction sous atmosphère $H_2O$, nous avons étudié quel est le comportement sous vapeur d'eau des composites que nous avons élaborés. Ainsi, un échantillon indenté (Vsh1+20%VB) a été chauffé à 730°C durant 100 minutes dans la chambre du MEBE ; des prises d'images sont effectuées à intervalles réguliers (environ toutes les 5 minutes). La figure 3.20b correspond à la dernière micrographie prise après 110 minutes de traitement. Aucun changement significatif de la morphologie de la fissure n'est visible en fin d'expérience. En accord avec les précédentes études, les particules de VB ne sont pas oxydées, et la fissure n'est pas cicatrisée. Nous concluons donc que

l'effet d'autoréparation n'est pas obtenu dans des conditions humides (pression partielle en dioxygène trop faible). Ceci est valable quelque soit la nature des particules et la matrice vitreuse utilisée.

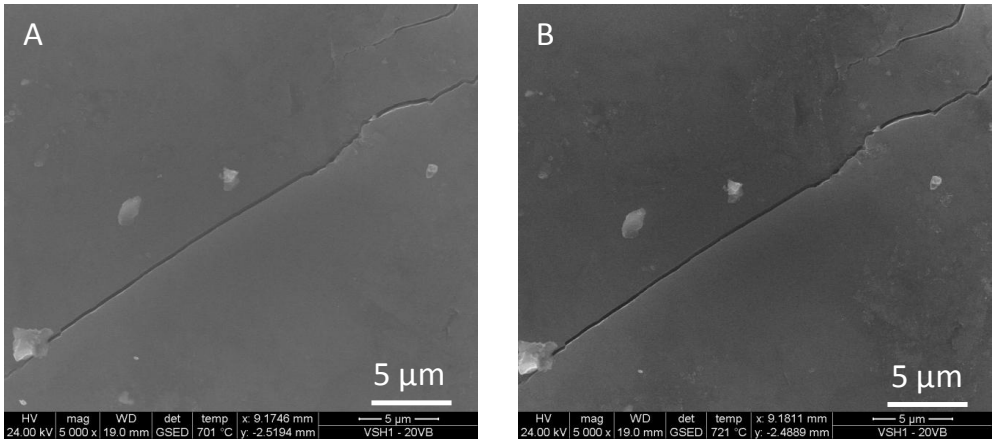



*Fig. 3.20 – Micrographies d'une fissure avant (A) et après (B) traitement thermique de 110 minutes à 730°C sous atmosphère humide.*

## 4.2. ÉTUDE DE L'AUTOCICATRISATION EXTRINSÈQUE SOUS ATMOSPHÈRE OXYDANTE (AIR)

L'ensemble des traitements thermiques suivant a été effectué sous air. Pour les études au MEBE-HT, il est important de préciser que la montée en température s'effectue sous pression d'eau réduite et que le début de l'expérience (t = 0 min) correspond au moment où l'on remplace la vapeur d'eau par de l'air dans la cellule du microscope. Nous présentons ici les observations de l'étude pour les différentes particules.

### 4.2.1. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU BORE

#### *4.2.1.1. La matrice Vsh1*

Sur les micrographies obtenues par MEBE-HT (Fig. 3.21), on peut voir une fissure au centre de l'image qui traverse la matrice vitreuse (en gris clair). On remarque également la présence de particules de bore à proximité de la fissure (en gris foncé). D'après les tests d'oxydation, le bore s'oxyde relativement lentement en raison de la barrière de diffusion à $O_2$ formée par $B_2O_3$ (cf. § 2.2.2.). Or, on peut voir sur l'expérience réalisée sur le composite Vsh1+20%B (Fig. 3.21) que la cicatrisation se produit assez rapidement. Après 20 minutes de maintient en température, la fissure est pratiquement refermée et comblée par l'oxyde de bore. La cinétique de cicatrisation est donc

bien plus rapide que la cinétique d'oxydation du bore. Ce qui signifie qu'il faut peu de $B_2O_3$ pour cicatriser les fissures. La fluidité de celui-ci à 700°C permet donc un étalement rapide. On distingue d'ailleurs toujours clairement les particules actives après la cicatrisation ce qui laisse supposer qu'elles ne sont pas totalement oxydées. L'étalement du $B_2O_3$ sur l'ensemble de l'échantillon comble donc la fissure mais limite également l'oxydation des particules et la formation de $B_2O_3$ en excès.

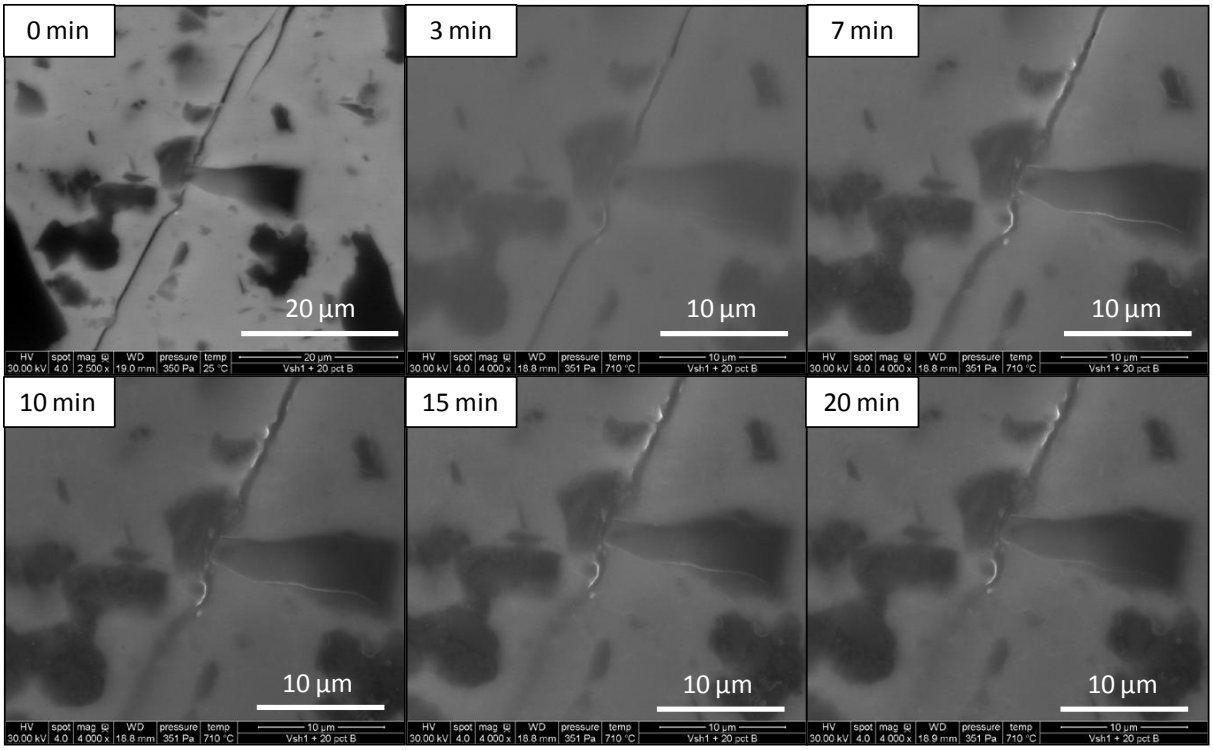



*Fig. 3.21 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh1+20%B à 700°C.*

L'analyse de l'échantillon fracturé par microsonde de Castaing (Fig. 3.22) montre une fissure de 6 µm cicatrisée après 1h à 700°C ce qui témoigne d'une bonne compatibilité entre le matériau et les produits de cicatrisation. Il faut souligner que l'on y retrouve, non seulement le bore comme attendu, ainsi que l'ensemble des éléments contenu dans la matrice vitreuse. Nous rappelons que le bore n'est pas un élément facilement observable par WDS puisqu'il correspond à la limite de détection des éléments. On ne le distingue clairement que lorsqu'il est en forte concentration comme au niveau des particules actives. De ce fait, le bore contenu dans la cicatrice n'est pas visible. Cette dernière semble homogène et l'interface entre la cicatrice et le composite est nette. Ces observations indiquent que l'on forme dans la fissure un aluminoborosilicate mixte de baryum et de calcium, résultant d'une réaction post-oxydation entre $B_2O_3$ et la matrice vitreuse. Cette phase conserve un aspect amorphe qui comble totalement la fissure.

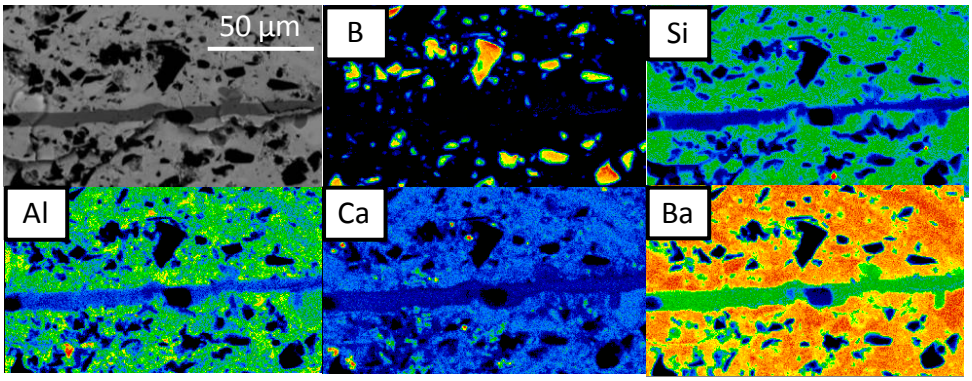



*Fig. 3.22 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh1+20%B traité 1 h à 700°C.*

*4.2.1.2. La matrice Vsh2*

La cinétique et le mécanisme de cicatrisation du composite Vsh2+20%B sont similaires à ceux déterminés pour le composite Vsh1+20%B (Fig. 3.23). L'oxyde de bore se forme au niveau des particules de bore dès les premières minutes de l'essai. Celui-ci forme des gouttes dont la taille augmente avec le temps. La cinétique de cicatrisation est sensiblement plus rapide que pour Vsh1+20%B puisqu'après 17 minutes sous air à 700°C on ne distingue plus la fissure. L'origine de cette différence peut provenir de la réactivité chimique entre le $B_2O_3$ formé et la matrice vitreuse.

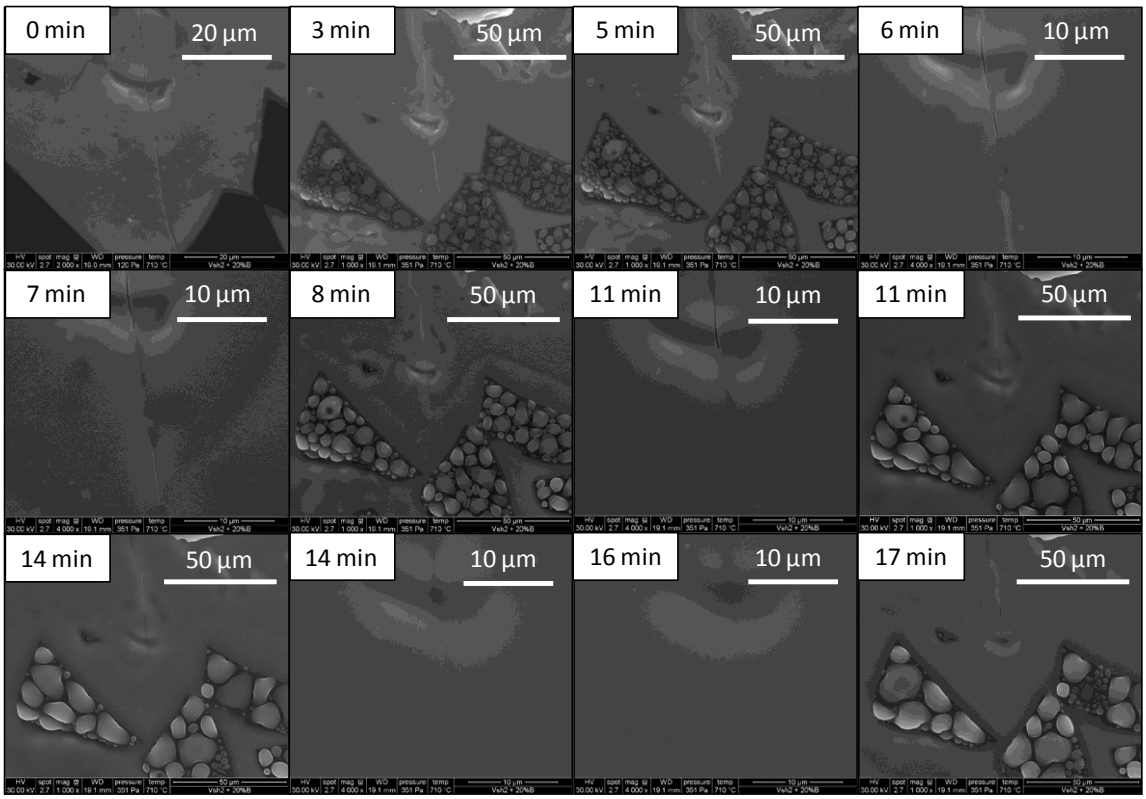



*Fig. 3.23 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh2+20%B à 700°C.*

En effet, les cartographies de répartition élémentaires de l'échantillon fracturé (Fig. 3.24) réalisée au niveau de la fissure indiquent clairement un enrichissement de l'oxyde formé en $Na_2O$ (symbolisé par les zones jaunes et rouges de la figure 3.24). De plus, cette phase contient $K_2O$, $ZrO_2$ et $SiO_2$ présents initialement dans la matrice vitreuse. Le verre de borosilicate d'alcalins formé a probablement une viscosité faible permettant un écoulement rapide dans la fissure. La cicatrice semble dans ce cas moins homogène puisque certaines zones observées sont plus riches en Zr et Si et d'autres plus riches en B. La fissure initiale n'est pas microscopique, ce qui peut être à l'origine de cette inhomogénéité.

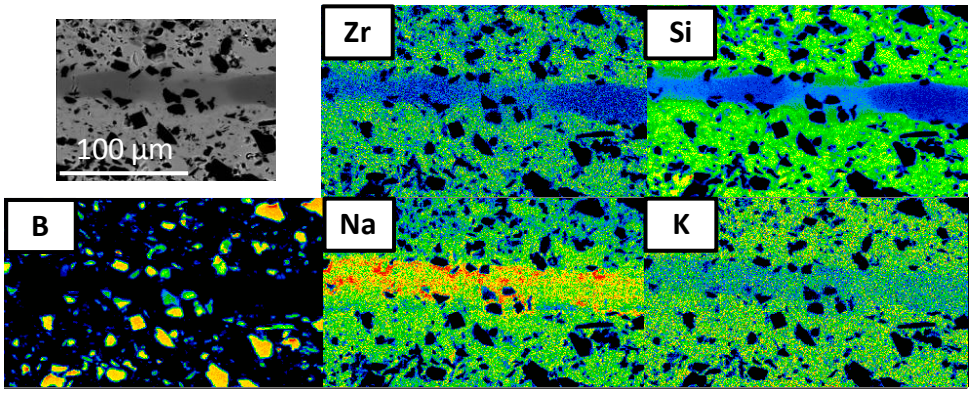



*Fig. 3.24 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh2+20%B traité 1 h à 700°C.*

## 4.2.2. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU CARBURE DE BORE

### *4.2.2.1. La matrice Vsh1*

Les micrographies réalisées au MEBE-HT correspondant à l'essai de cicatrisation d'une fissure sur l'échantillon Vsh1+20%$B_4C$ sont reportées sur la figure 3.25. La particule, présente sur le côté gauche de la fissure, s'oxyde et produit du $B_2O_3$ qui recouvre la matrice vitreuse. Cet effet est mis en évidence par le changement de la morphologie de l'échantillon. En début d'essai, celui-ci présente une surface irrégulière. Les irrégularités s'atténuent avec le temps et l'étalement du $B_2O_3$. Cet oxyde s'écoule jusque dans la fissure pour la combler totalement après 40 minutes d'essai.

Les analyses de l'échantillon Vsh1+20%$B_4C$ par microsonde de Castaing (Fig. 3.26) sont similaires à celles réalisées sur l'échantillon Vsh1+20%B. On remarque une fissure totalement remplie dans laquelle l'ensemble des éléments de la matrice vitreuse se trouve. La cicatrice semble homogène en composition, on peut donc dire qu'il se forme un boroaluminosilicate alcalino-terreux. De plus, l'interface entre la matrice et la cicatrice est nette sans variation progressive de la composition. Ces observations démontrent une certaine réactivité mais qui semble toutefois limitée.

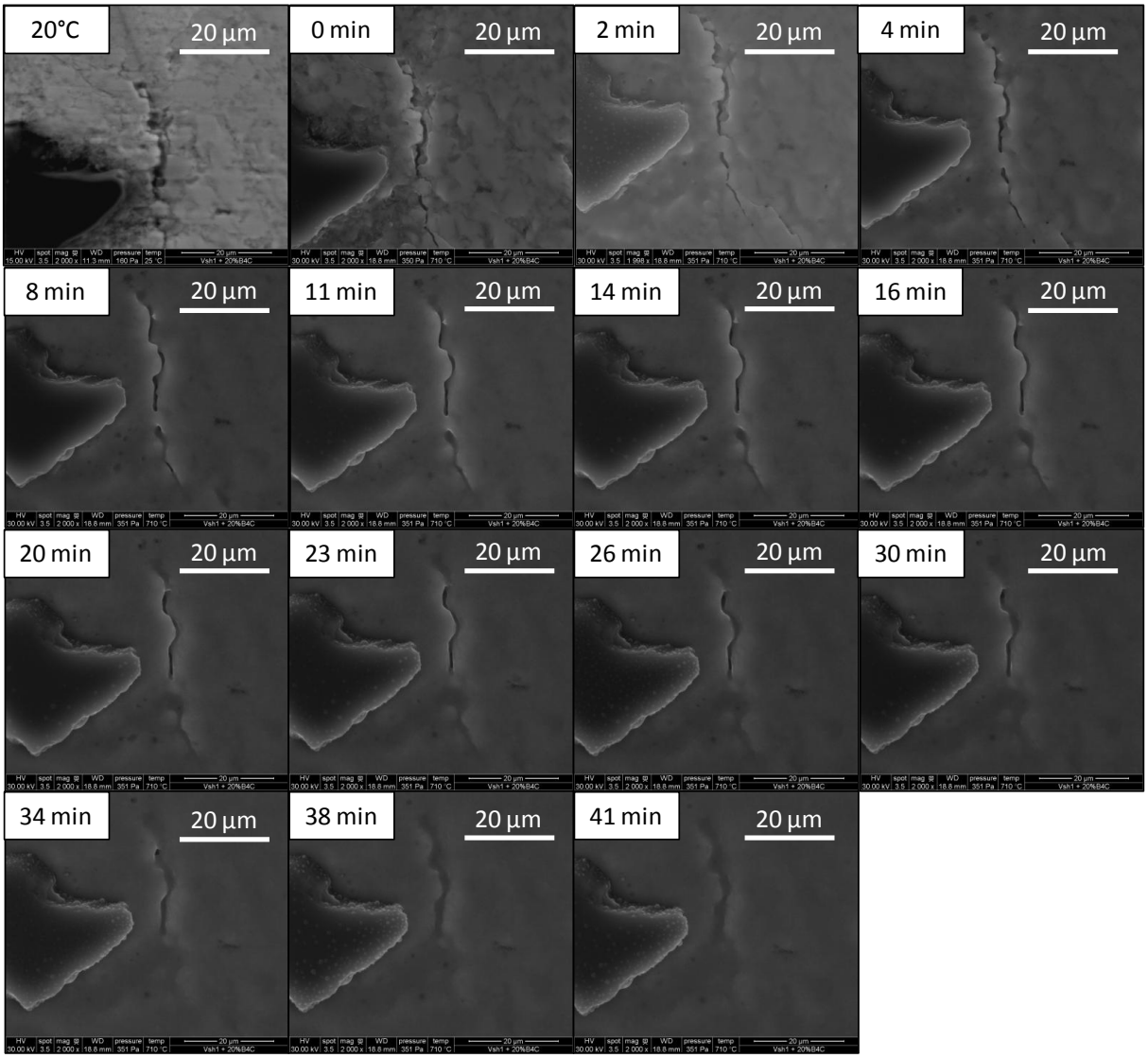



*Fig. 3.25 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh1+20%$B_4C$.*

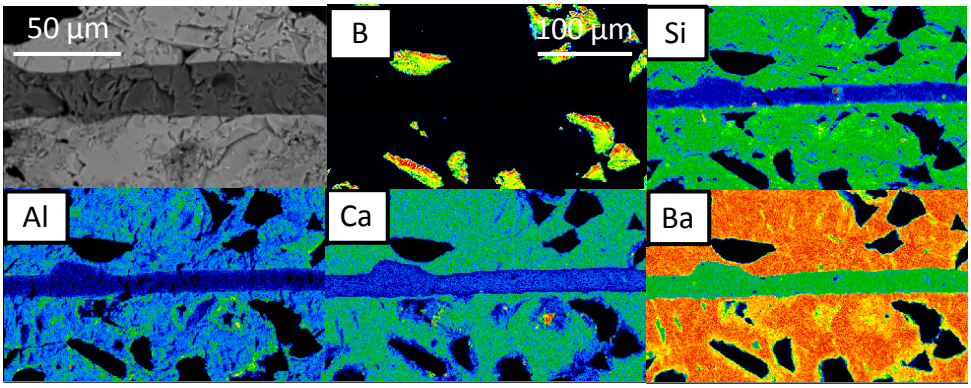



*Fig. 3.26 – Micrographie et cartographies de répartitions élémentaire de Vsh1+20%$B_4C$ traité 1 h à 700°C.*

*4.2.2.2. La matrice Vsh2*

En ajoutant du $B_4C$ à la matrice Vsh2, la cicatrisation des fissures s'opère selon un mécanisme qui est propre à la formation de $B_2O_3$. En effet, les observations réalisées par MEBE-HT (Fig. 3.27) indiquent que l'écoulement de $B_2O_3$ à lieu dès les premières minutes d'oxydation des particules actives. La totalité de la surface de l'échantillon est rapidement couverte par l'oxyde fluide remplissant par la même occasion la fissure. La présence d'une zone limitée de la fissure qui ne se cicatrise pas, est peut-être liée à l'absence de particules actives à proximité. La dispersion des particules dans la matrice est donc un point crucial pour obtenir une cicatrisation omniprésente dans tout le matériau. Dans le cas du $B_4C$, l'obtention d'une dispersion homogène est difficile à réaliser car la poudre n'a pas pu être broyée finement en raison de la dureté de ce composé. La granulométrie moyenne importante des particules (~ 55 µm) empêche donc une dispersion optimale dans la matrice vitreuse. Un traitement thermique prolongé permettrait sans doute la cicatrisation complète de la fissure.

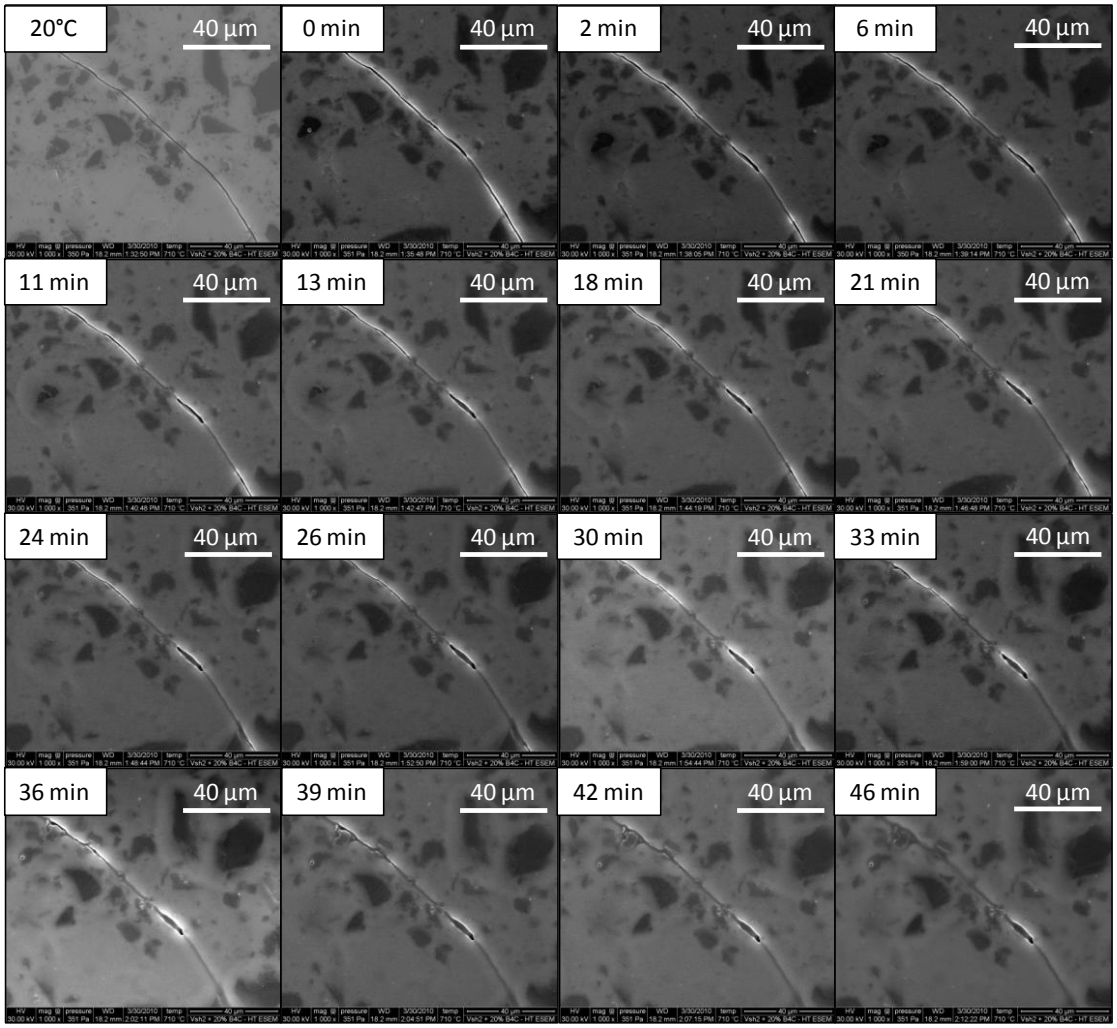



*Fig. 3.27 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh2+20%$B_4C$.*

Comme précédemment, l'oxydation des particules est suivie par une réaction du $B_2O_3$ avec les oxydes présents dans la matrice vitreuse, puisque l'on retrouve l'ensemble des éléments de Vsh2 dans la composition du produit ayant comblé la fissure (Fig. 3.28). Il semblerait même que la quantité en alcalins (Na, K) présents dans le borosilicate formé soit semblable à la quantité d'alcalins dans la matrice Vsh2.

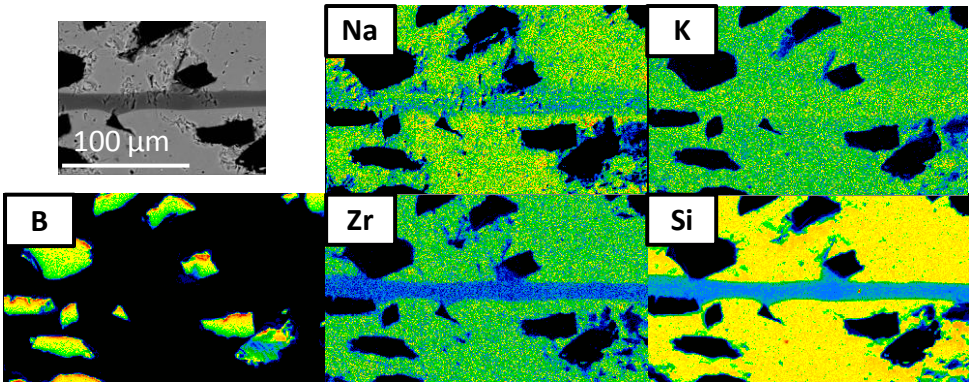



*Fig. 3.28 – Micrographie et cartographies de répartitions élémentaire de Vsh2+20%$B_4C$ traité 1 h à 700°C.*

### 4.2.3. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU VANADIUM

#### *4.2.3.1. La matrice Vsh1*

Lorsqu'on ajoute du vanadium comme particule active, on s'attend à une cicatrisation par $V_2O_5$ qui est fluide à 700°C. Pourtant, les observations par MEBE-HT (Fig. 3.29) ne le montre pas réellement malgré le fait que la fissure traverse une particule de V. En effet, dès les premières minutes sous air, la particule de vanadium s'oxyde et forme des cristaux. On peut voir également l'étalement d'une nappe de $V_2O_5$ qui se propage avec le temps. Toutefois, celle-ci ne suffit pas à combler la fissure peut-être en partie par l'extrême fluidité de $V_2O_5$ à 700°C qui s'écoule au fond de la fissure sans pour autant la combler totalement. Après une heure de traitement sous air certaines parties de la fissure sont bouchées mais la majorité ne l'est pas. Simultanément, on observe que les cristaux formés au départ croissent sous forme d'aiguilles. Finalement, une partie du vanadium oxydé participe à l'autocicatrisation mais la majorité cristallise rapidement et ne peut s'écouler dans la fissure. On est ici en droit de se poser la question de la nature des cristaux formés dans la chambre du MEBE-HT. La pression partielle d'oxygène ($P_{O2}$) étant assez faible, la formation de $VO_2$ et $V_2O_3$ peut précéder celle de $V_2O_5$. Les deux premiers oxydes non fluides ($T_f$ > 700°C) ne peuvent pas mener à la cicatrisation du matériau. La formation de $V_2O_5$ étant limitée, la cinétique de cicatrisation est lente dans les conditions de réalisation de ce test.

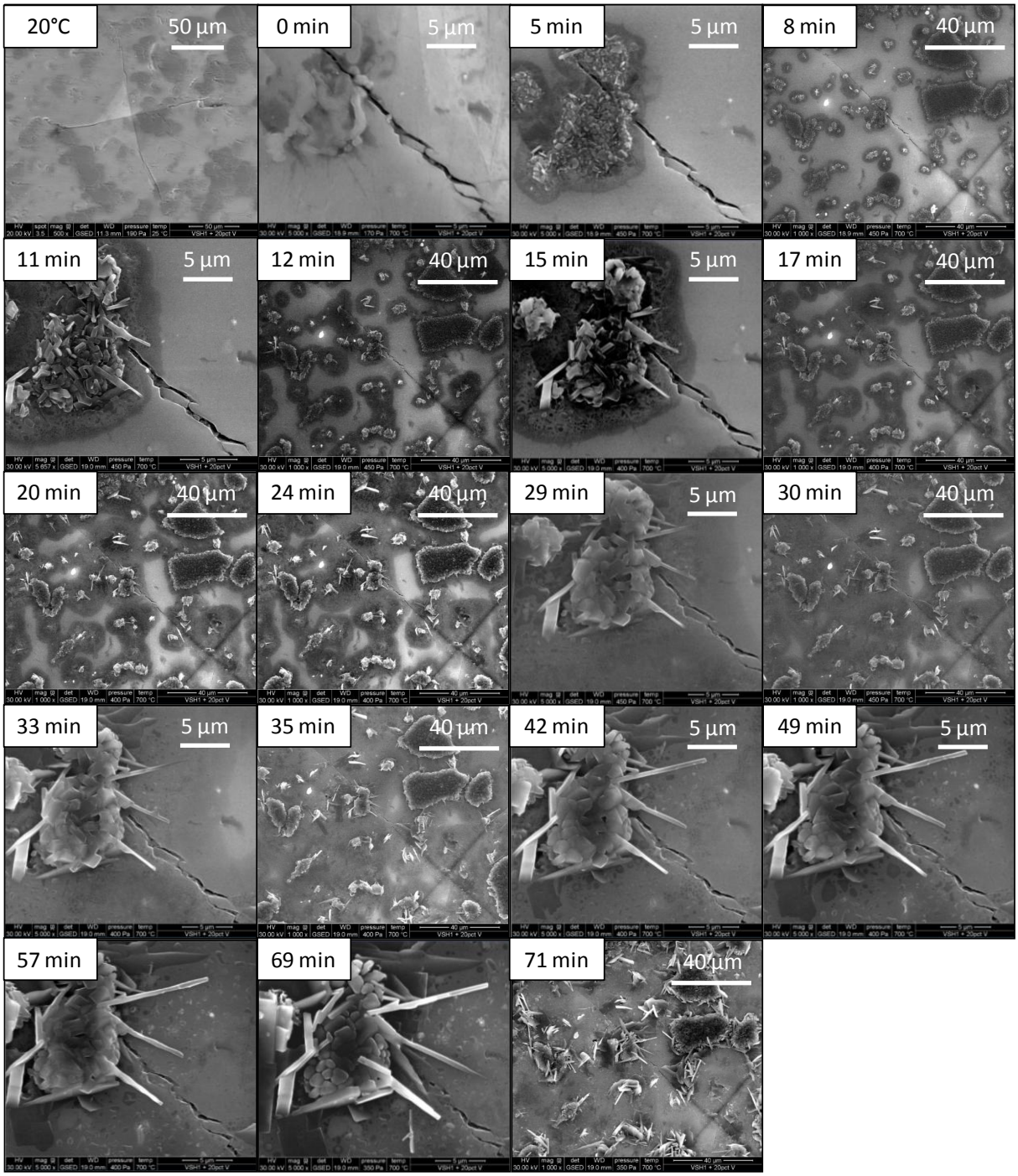



*Fig. 3.29 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh1+20%V.*

L'essai de cicatrisation analysé par microsonde de Castaing (Fig. 3.30) montre que l'autoréparation peut être obtenue avec ce système. Les analyses réalisées à la microsonde de Castaing indiquent que le composé présent dans la partie cicatrisée a été constitué par l'écoulement d'une grande quantité de $V_2O_5$. La cicatrice reste poreuse et présente un aspect cristallisé. Ces cristaux contiennent essentiellement du vanadium, du baryum et du calcium. Les quantités d'aluminium et de silicium augmentent quant à elles à l'interface entre la cicatrice et le composite.

En conséquence, $V_2O_5$ réagit fortement avec la matrice Vsh1, ce qui conduit à l'appauvrir en alcalino-terreux et à la formation d'un vanadate cristallisé dans la fissure. Ceci est à l'origine de l'apparition d'une interface réactionnelle entre la matrice et la cicatrice d'environ 15 µm d'épaisseur.

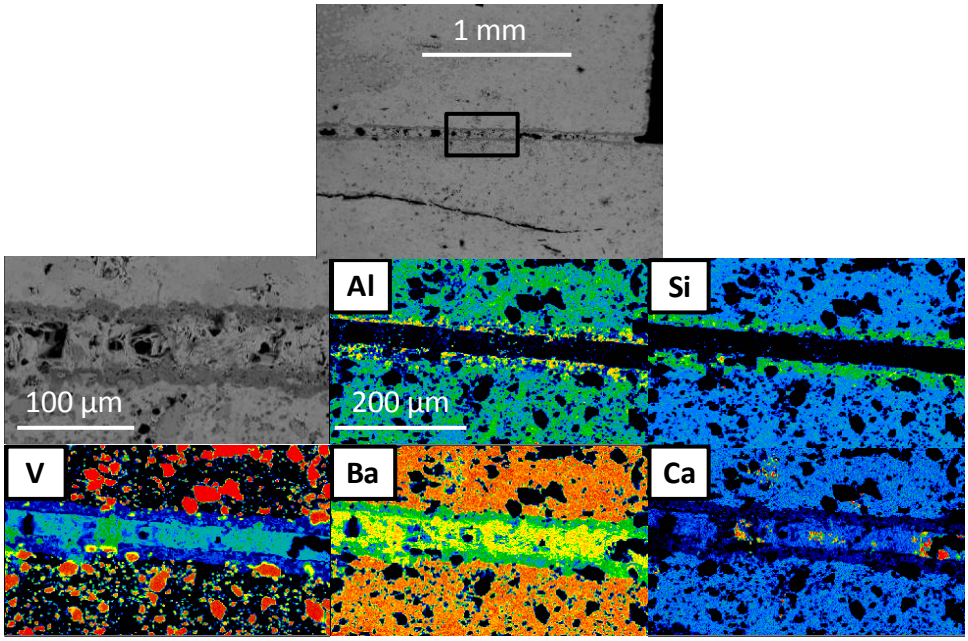



*Fig. 3.30 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh1+20%V traité 1 h à 700°C.*

*4.2.3.2. La matrice Vsh2*

Le comportement cicatrisant obtenu à partir du vanadium pour la matrice Vsh2 n'est pas le même que celui déterminé pour la matrice Vsh1. Ceci démontre l'importance de la composition de la phase vitreuse dans le mécanisme de cicatrisation. Tout comme pour la matrice Vsh1, la fissure étudiée traverse une particule active (Fig. 3.31). Dans ce cas, $V_2O_5$ s'écoule de préférence dans la fissure au lieu de s'étaler sur l'ensemble de la surface. La cicatrice disparaît totalement en moins de 5 minutes. Il est pourtant visible sur les micrographies que la particule de vanadium ne s'oxyde pas uniquement en $V_2O_5$. Effectivement, le changement de sa morphologie après contact avec l'air est remarquable ce qui témoigne de la formation d'oxydes intermédiaires de vanadium ($V_2O_3$ et $VO_2$) non fluides à 700°C. On peut supposer qu'un traitement thermique plus long à 700°C permettrait de faire croître ces cristaux comme pour l'échantillon Vsh1+20%V (Fig. 3.29).

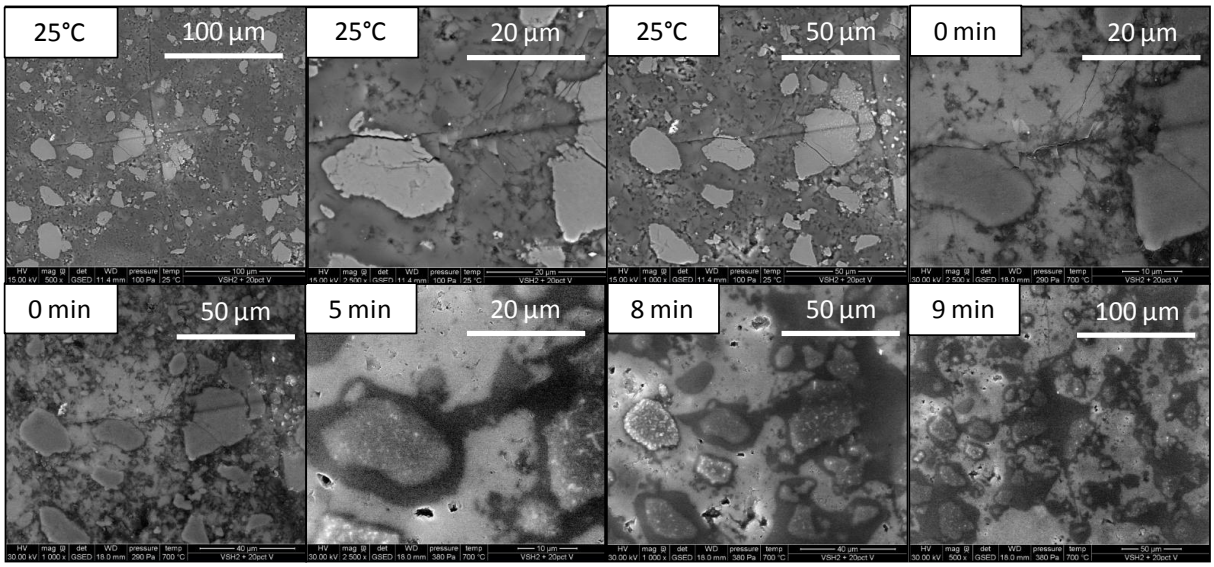



*Fig. 3.31 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh2+20%V.*

L'écoulement de $V_2O_5$ dans la fissure est confirmé par les analyses WDS (Fig. 3.32). La fissure simulée par les deux pastilles accolées est totalement remplie et ne présente pas de porosité résiduelle. La phase comblant la fissure semble avoir un aspect cristallisé mais ceci a probablement eu lieu lors du refroidissement de l'échantillon (les images obtenues par MEBE-HT montrent la présence d'un liquide fluide dans la fissure). Tout comme pour la matrice Vsh1, le vanadium est présent majoritairement ainsi que les éléments modificateurs de réseau de la phase vitreuse (ici les alcalins Na et K). On observe également une augmentation de la quantité relative des éléments Si et Zr du réseau vitreux sur les bords de la cicatrice. Le remplissage de la fissure peut alors être attribué à l'effet des alcalins qui, par réaction avec $V_2O_5$, forment des vanadates d'alcalins plus fluides que les vanadates d'alcalino-terreux obtenus avec la matrice Vsh1. Ceci conduit à une cicatrisation plus rapide.

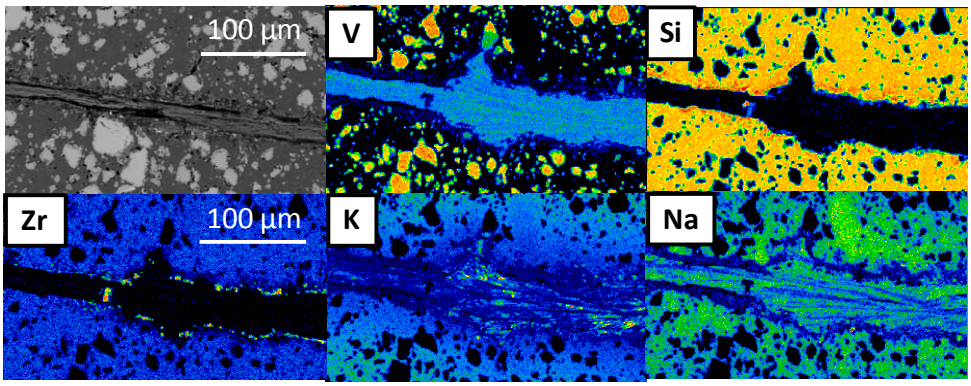



*Fig. 3.32 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh2+20%V traité 1 h à 700°C.*

### 4.2.4. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU CARBURE DE VANADIUM

Les observations de la cicatrisation des fissures pour les composite à base de carbure de vanadium sont les mêmes que celles reportées pour les matrices chargées en vanadium, quelle que soit la matrice vitreuse (Fig. 3.33 et 3.34), à savoir :

- formation de cristaux au niveau des particules actives (la cristallisation plus importante avec la matrice Vsh1),
- mauvais remplissage de la fissure pour la matrice Vsh1,
- cicatrisation obtenue pour la matrice Vsh2, la majeure partie de la fissure étant comblée en 15 minutes.

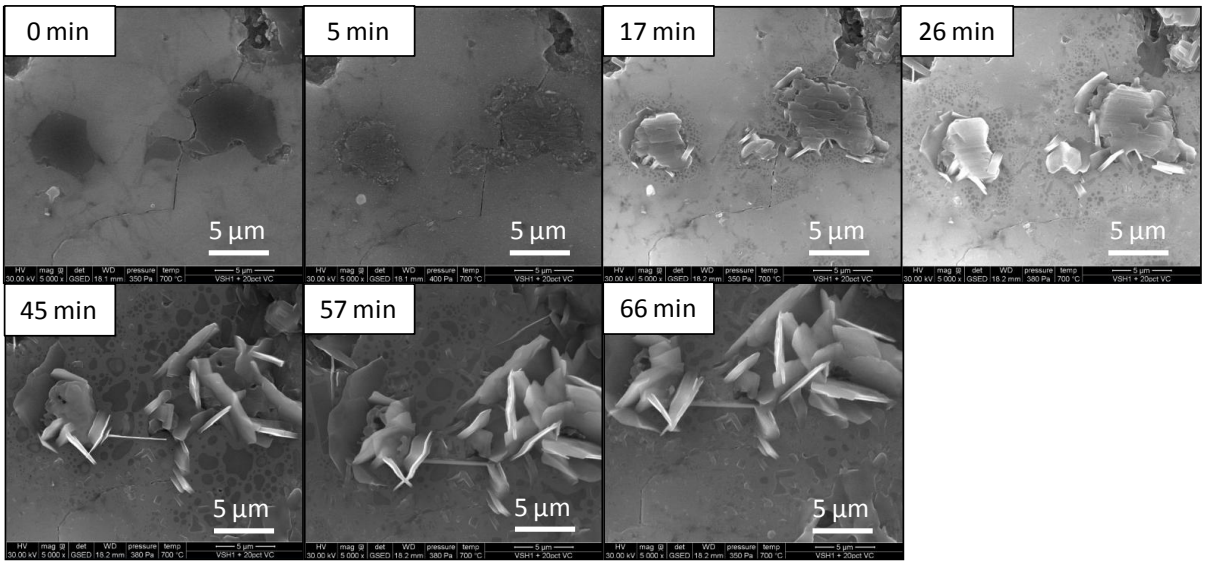



*Fig. 3.33 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh1+20%VC.*

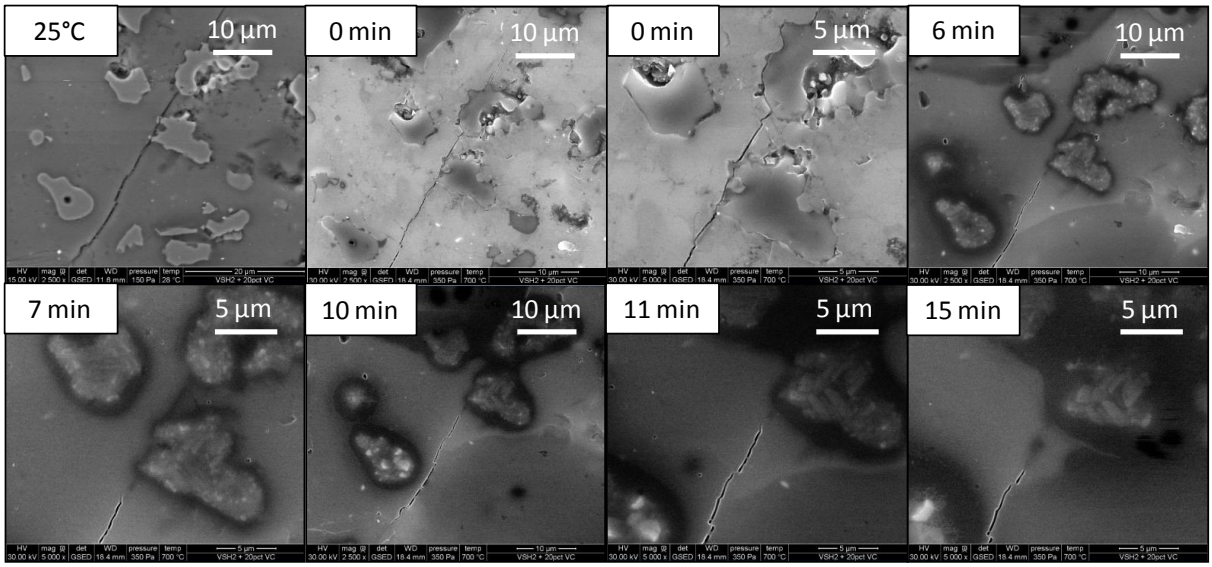



*Fig. 3.34 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh2+20%VC.*

Les microphotographies prises au MEBE-HT permettent de mettre en évidence la formation de bulles près des particules actives en cours d'oxydation (cf. micrographie à 26 minutes de l'échantillon Vsh1+20%VC et micrographie à 6 minutes de l'échantillon Vsh2+20%VC). Elles sont caractérisées par des tâches rondes et foncées. Ces bulles sont dues au dégagement de $CO_2$ produit par l'oxydation des particules VC qui se trouvent sous la couche de $V_2O_5$ fluide. Cette couche est surélevée par le gaz formé avant qu'il ne s'échappe.

Les tests sur les échantillons analysés par microsonde de Castaing ne sont pas concluant au niveau de la cicatrisation. En effet, dans les deux cas, Vsh1 (Fig. 3.35) et Vsh2 (Fig. 3.36) la cicatrisation ne s'est pas produite malgré une interaction constatée entre le $V_2O_5$ et les matrices vitreuses.

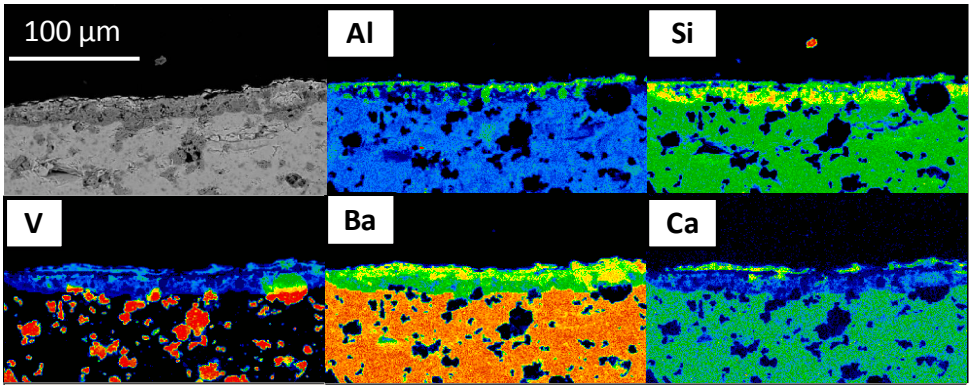



*Fig. 3.35 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh1+20%VC traité 1 h à 700°C.*

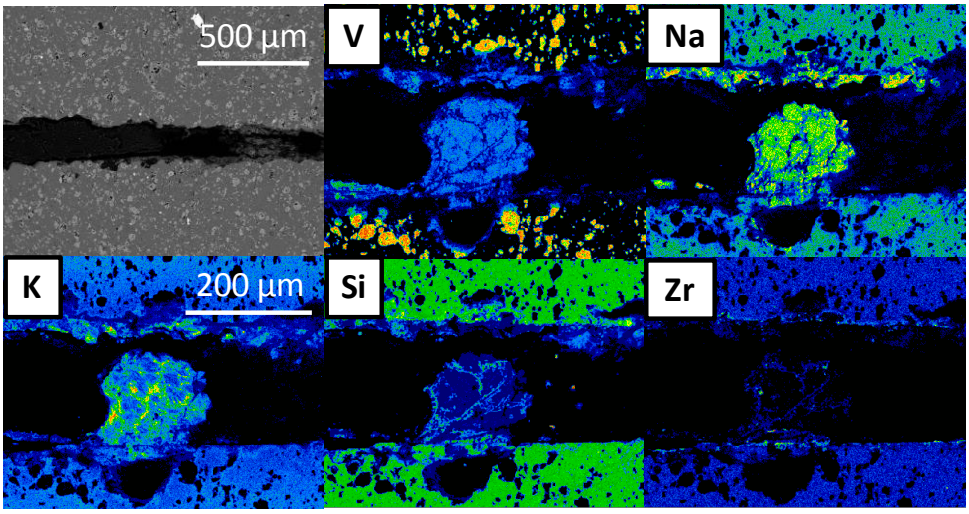



*Fig. 3.36 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh2+20%VC traité 1 h à 700°C.*

Ceci est clairement constaté sur la figure 3.36 correspondant à la microanalyse de l'échantillon Vsh2+20%VC. Pour Vsh1+20%VC, de par l'absence de cicatrisation, l'analyse WDS n'a été possible qu'à la surface de l'échantillon témoignant de la réaction post oxydation. Les conclusions sont également identiques au cas du vanadium avec notamment l'affinité des modificateurs du réseau vitreux avec le $V_2O_5$ entrainant la formation d'une interface réactionnelle riche en formateur de verre.

### 4.2.5. AUTOCICATRISATION À PARTIR DU BORURE DE VANADIUM

#### *4.2.5.1. La matrice Vsh1*

L'utilisation de VB comme particule active est un compromis qui permet d'obtenir deux oxydes vitrifiables et fluides à 700°C. En effet, l'oxydation de VB conduit à la formation de $B_2O_3$ et $V_2O_5$. Par ailleurs, la vitesse d'oxydation de VB est plus rapide que celles déterminées pour les composés B et $B_4C$. Cependant, la cinétique de cicatrisation déterminée à partir des images MEBE-HT, est plus lente que celle déterminée pour la même matrice chargée avec B et $B_4C$, mesure effectuée pour une fissure présentant une ouverture inférieure à 1 µm (Fig. 3.37). Cette fissure se comble régulièrement et est totalement cicatrisée après 1 h de maintien en température. Pourtant, la figure 3.37 montre bien la présence d'une particule accolée à la fissure qui disparait par oxydation, certainement recouverte par les oxydes fluides $B_2O_3$ et $V_2O_5$. Il n'y a donc pas de cristallisation au niveau des particules comme pour V et VC. Le mécanisme dans le MEBE-HT pourrait être plus complexe et lié à une limitation de l'apport d'$O_2$ lors de l'essai. Encore une fois, l'oxyde $V_2O_5$ n'est peut-être obtenu que très lentement ("oxydation ménagée") et la fissure est principalement bouchée par le $B_2O_3$ formé.

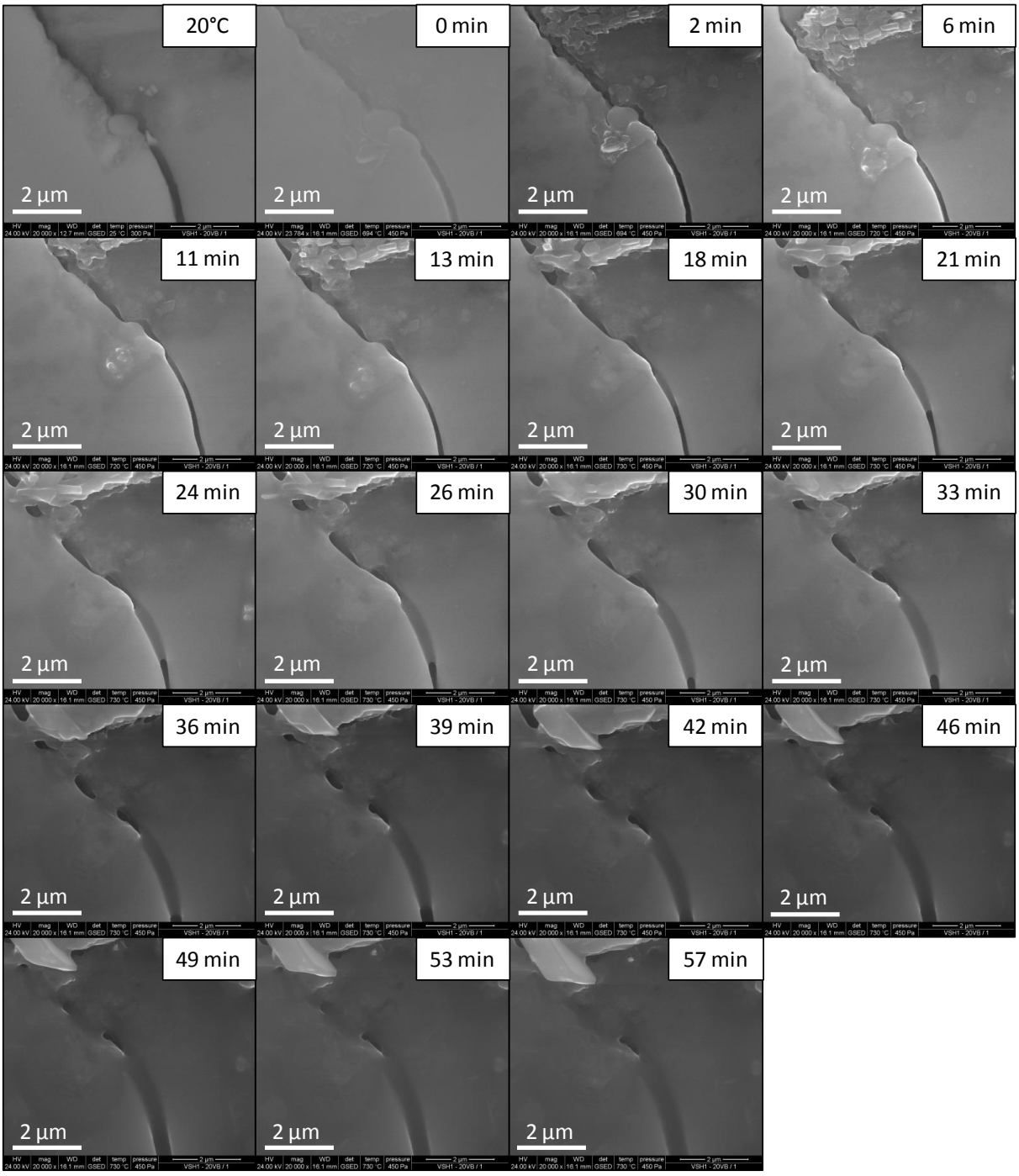



*Fig. 3.37 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh1+20%VB.*

La microanalyse X (Fig. 3.38) montre une fissure en cours de cicatrisation après 1 heure de traitement. En effet, on observe une cicatrice contenant des pores confirmant que la cinétique de cicatrisation est plus lente par rapport à celle déterminée pour les composites contenants B et $B_4C$. On remarque également que la zone colmatée est plus large que la fissure initiale. Elle semble être d'environ 120 µm si l'on considère la cartographie de répartition élémentaire du vanadium. La réactivité est donc importante et se traduit par une modification de la composition de la matrice

vitreuse sur environ 50 µm de part et d'autre de la cicatrice. On observe effectivement en plus du vanadium, un appauvrissement en silicium de la matrice, une légère augmentation de l'aluminium ainsi qu'une augmentation puis une diminution du calcium (du composite vers la cicatrice). Il y a donc une certaine migration du calcium de Vsh1 vers la cicatrice ce qui n'est pas observé pour le baryum. Au final, une phase à l'aspect vitreux contenant l'ensemble des éléments du verre en plus de $V_2O_5$ et $B_2O_3$ se forme dans la cicatrice. On peut donc en conclure que le comportement du VB est intermédiaire entre celui des particules conduisant à la formation de $B_2O_3$ et des particules s'oxydant en $V_2O_5$.

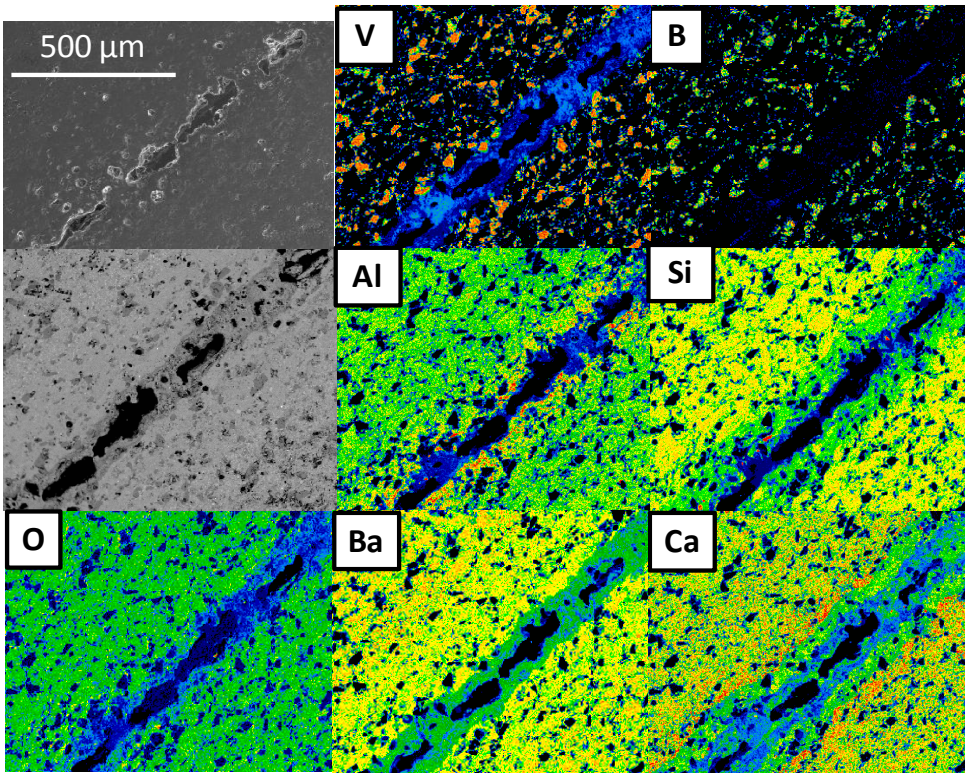



*Fig. 3.38 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de Vsh1+20%VB traité 1h à 700°C.*

*4.2.5.2. La matrice Vsh2*

L'autocicatrisation de l'échantillon Vsh2+20%VB est également obtenue après environ 1 h de traitement thermique à 700°C dans le MEBE-HT (Fig. 3.39). Le mécanisme semble identique à celui déterminé pour l'échantillon Vsh1+20%VB car l'on observe à nouveau l'écoulement simultané des oxydes $B_2O_3$ et $V_2O_5$ donnant au final une cicatrisation de bonne qualité. De plus, peu de cristaux se forment ce qui nous amène à penser que l'essentielle des oxydes produit est utilisé pour la cicatrisation.

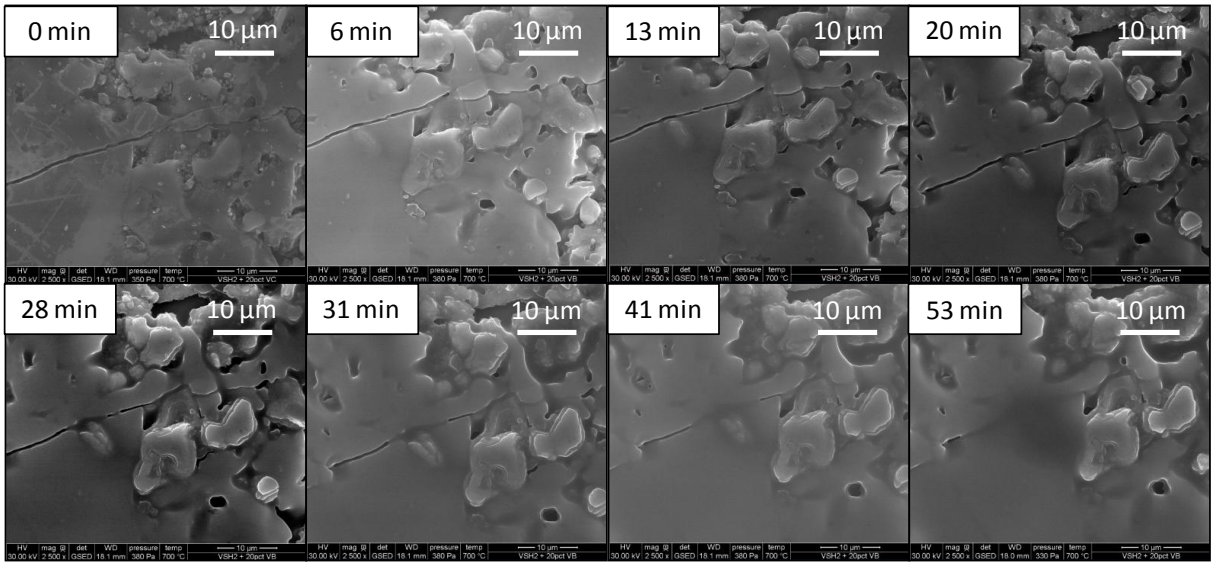



*Fig. 3.39 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh2+20%VB.*

Les cartographies de répartition élémentaire réalisées sur ce composite (Fig. 3.40) montrent une fissure verticale totalement cicatrisée. La déplétion en haut de la cicatrice indique qu'il s'est produit un écoulement important des oxydes de bore et de vanadium. Ces analyses indiquent également une interdiffusion des éléments du verre et des oxydes $B_2O_3$ et $V_2O_5$ formés lors de l'oxydation des particules actives. Seul l'oxyde $ZrO_2$ semble avoir faiblement diffusé. Le produit ainsi formé est homogène en composition, ce qui laisse envisager la formation locale d'un verre qui colmate la fissure. La composition de la cicatrice mesurée quantitativement par WDS est en pourcentage massique : 10,94 $Na_2O$ – 3,70 $K_2O$ – 7,22 $ZrO_2$ – 29,69 $SiO_2$ – 13,56 $B_2O_3$ – 35,89 $V_2O_5$.

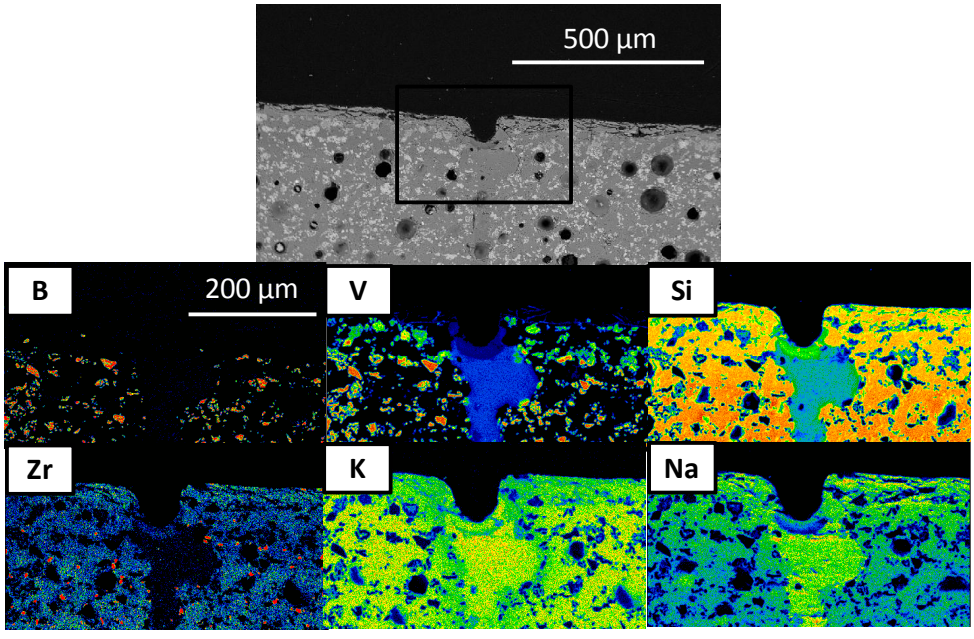



*Fig. 3.40 – Micrographie et cartographies élémentaires de Vsh2+20%VB traité 1h à 700°C.*

### 4.2.6. COMPARAISON DE L'EFFET DE LA NATURE DES PARTICULES ACTIVES SUR LE MÉCANISME DE CICATRISATION

Les différents essais et analyses effectués sur la cicatrisation des fissures montrent que les mécanismes de cicatrisation sont multiples et qu'ils dépendent de la nature à la fois de la matrice vitreuse et de la particule active. A partir des essais *in situ* réalisés en MEBE-HT, le taux de cicatrisation de la fissure obtenu par indentation peut être calculé à partir des images réalisées pour chaque composite testé et reporté en fonction du temps de traitement thermique, à 700°C, sous air. Les taux de cicatrisation déterminés pour les composites à base de la matrice Vsh1 en fonction du temps sont reportés sur la figure 3.41A, ceux correspondant aux composites à base de Vsh2 sont reportés sur la figure 3.41B. Ces résultats dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux que sont la morphologie de la fissure (ouverture, profondeur) et la proximité des particules actives par rapport à la fissure.

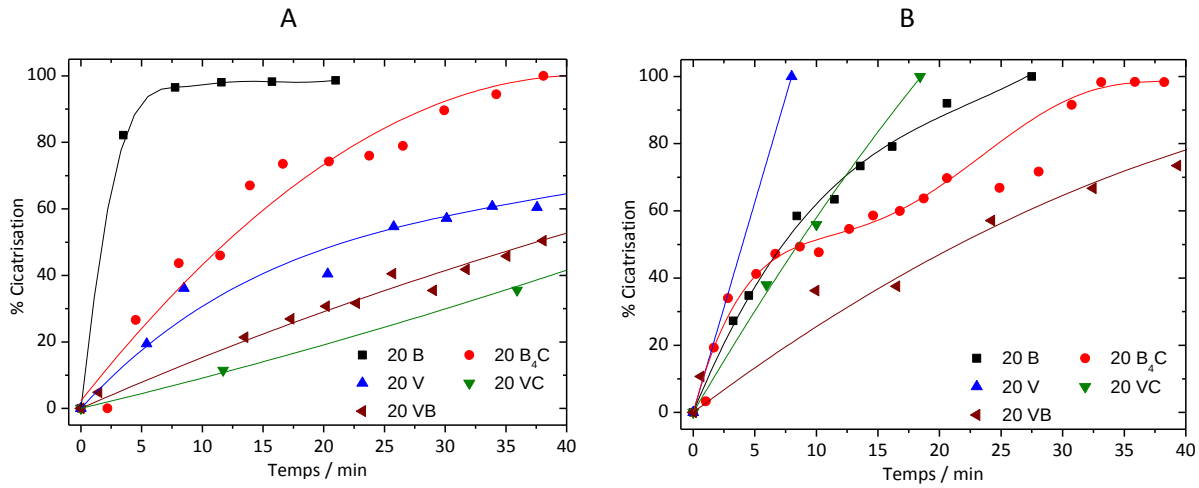



*Fig. 3.41 – Taux de cicatrisation des fissures pour les différents composites à base de Vsh1 (A) et de Vsh2 (B) en fonction du temps d'exposition à 700°C sous air.*

A partir des données reportées sur ces figures, les durées minimales de maintien en température pour obtenir une autocicatrisation complète à 700°C et sous air sont déterminées pour chaque composition (matrice vitreuse/particule active). Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure 3.42 en fonction de la nature de la particule active et de la composition de la matrice vitreuse. Il ressort trois conclusions essentielles de cette représentation :

1. l'autocicatrisation est toujours obtenue,
2. le temps minimum pour obtenir l'autocicatrisation dépend fortement de la matrice vitreuse impliquée dans le composite,

3. les particules actives B et $B_4C$ permettent d'obtenir une autocicatrisation complète rapidement.

Ces deux derniers points vont être détaillés par la suite.

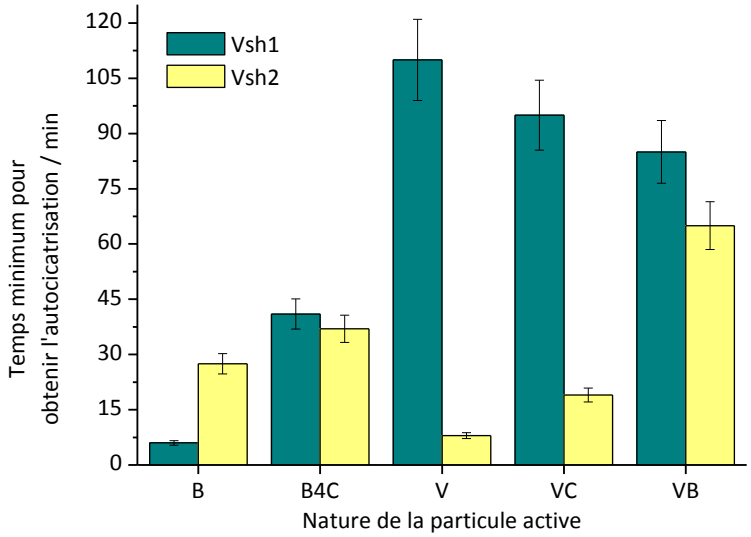



*Fig. 3.42 – Temps minimum pour la cicatrisation d'une fissure à 700°C sous air en fonction de la particule active et de la matrice vitreuse.*

La formation de $B_2O_3$ comme produit d'oxydation de B et $B_4C$ permet dans tous les cas d'obtenir une autocicatrisation en moins de 40 minutes. La viscosité plus importante de $B_2O_3$ à 700°C ($\eta$ ~ 3 Poise) par rapport à $V_2O_5$ permet de combler la fissure directement en surface par la formation de ponts qui conduisent de proche en proche à boucher la fissure (Fig. 3.43). Par ce mécanisme, la cicatrice est au final toujours totalement comblée, sans formation de pores et avec un aspect de surface lisse, caractéristique de la formation locale d'un borosilicate à l'état fondu.

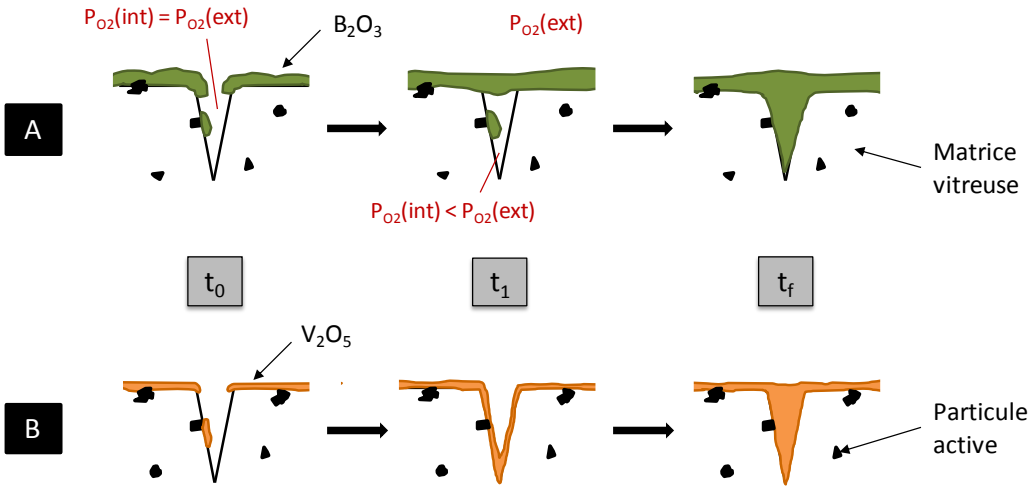



*Fig. 3.43 – Schématisation des mécanismes de cicatrisation d'une fissure à partir de $B_2O_3$ (A) et de $V_2O_5$ (B).*

La cicatrisation obtenue à partir de particules ne formant que $V_2O_5$ par oxydation n'est pas aussi complète, en particulier pour la matrice Vsh1. En effet, la pression partielle d'$O_2$ ($P_{O2}$) autour de l'échantillon imposé lors des essais *in situ* menés dans le MEBE-HT est de l'ordre de 230 à 450 Pa. En comparaison, les analyses thermogravimétriques, permettant de caractériser le comportement en oxydation isotherme des particules, ont été menées à une $P_{O2}$ d'environ 20 kPa. En conséquence, ces conditions ne conduisent pas à une oxydation totale des composés V et VC. Les particules actives ne sont que partiellement oxydées et les sous oxydes de vanadium tel que $VO_2$ se forment. Ceux-ci ne sont pas liquides à la température de réalisation des essais et seul $V_2O_5$ participe au processus d'autocicatrisation. Ainsi, une faible quantité des oxydes formés participe à la cicatrisation des fissures. Les photomicrographies prises au MEBE-HT montrent clairement que l'oxyde $V_2O_5$ est extrêmement fluide ($\eta \sim 1$ Poise) : il coule dans la fissure pour la remplir par le fond (Fig. 3.43). Ce mécanisme est totalement différent de celui observé avec l'oxyde $B_2O_3$.

On peut considérer que la $P_{O2}$ au fond d'une fissure est inférieure à la $P_{O2}$ de l'air ambiante puisque l'oxydation des particules actives consomme de l'oxygène. Si la fissure commence à se remplir en surface ($B_2O_3$) alors il n'y a plus de renouvellement d'air à l'intérieur. La $P_{O2}$ interne diminue, ralentissant l'oxydation des particules actives et par la même occasion limitant le phénomène d'autocicatrisation. Pour $V_2O_5$, nous avons vu que la fissure est comblée par le fond, ce qui permet de la boucher complètement.

Dans le cas intermédiaire de VB, l'oxydation produisant du $B_2O_3$ et du $V_2O_5$ permet un parfait écoulement des oxydes en limitant la formation de cristaux de vanadium. L'association des deux oxydes permet de cicatriser la fissure dans sa totalité par la formation d'un liquide homogène. La vitesse de cicatrisation est plus lente mais reste largement acceptable par rapport à la durée de vie d'un système pSOC.

La nature de la matrice vitreuse participe également au mécanisme d'autocicatrisation, ceci au travers de l'interaction des différents éléments avec les oxydes cicatrisants. Ces réactivités vont conduire à la formation de phases dont la viscosité peut modifier la cinétique d'autocicatrisation. Cet effet est particulièrement visible avec le $V_2O_5$ issu de V ou VC. En effet, la figure 3.42 montre que le temps de cicatrisation à partir de cet oxyde peut être très différent : rapide dans le cas de Vsh2 (< 20 min) et plutôt lent dans le cas de Vsh1 (> 90 min). Ceci peut s'expliquer par la composition et notamment par les modificateurs de réseau (alcalino-terreux pour la matrice Vsh1 et alcalin pour la matrice Vsh2). Ce point sera développé plus tard dans le chapitre (cf. § 5).

En conclusion, l'oxyde de bore parait être le meilleur candidat à l'autocicatrisation puisqu'il est à l'origine d'un mécanisme de cicatrisation efficace qui ne dépend pas de la matrice vitreuse. L'autocicatrisation est également obtenue par $V_2O_5$, toutefois, malgré un mécanisme de cicatrisation qui permet de remplir la fissure il présente l'inconvénient de dépendre fortement de la nature de la matrice vitreuse. Dans le cas de VB, nous avons observé que $B_2O_3$ limitait les effets négatifs comme la réactivité ou la formation d'oxydes de vanadium intermédiaires en parallèle de $V_2O_5$ lors de l'étape d'oxydation. Ainsi, l'oxyde de bore est donc dans notre cas indispensable à la cicatrisation.

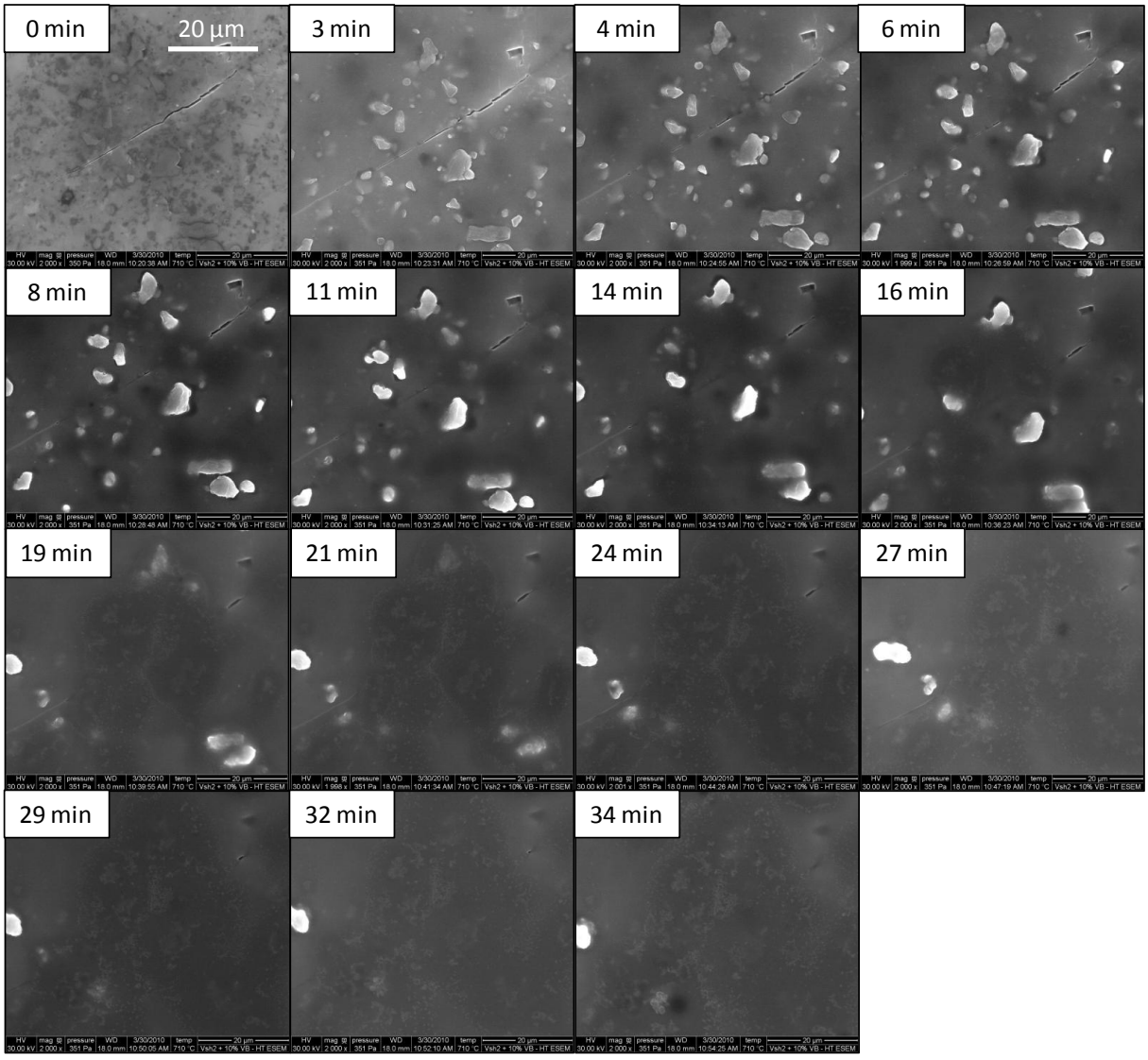



*Fig. 3.44 – Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur Vsh2+10%VB.*

Des essais récents d'autocicatrisation ont été réalisés sur un composite Vsh2 contenant 10% de borure de vanadium (Fig. 3.44). Les analyses MEBE-HT montrent que la cicatrisation de la fissure est obtenue. De plus, le temps nécessaire pour la cicatrisation complète est comparable à celui

déterminé pour un composite contenant 20% de VB. En conclusion, en accord avec la littérature et les procédés d'autocicatrisation développés pour d'autres types de matériaux [Gho09b], 10% de VB produit suffisamment d'oxydes $B_2O_3$ et $V_2O_5$ lors de l'autocicatrisation pour combler la fissure dans sa totalité. L'optimisation de ce paramètre devra toutefois être menée pour fabriquer des matériaux potentiellement industrialisable.

## 5. ÉVOLUTION TEMPORELLE DE LA FISSURE CICATRISÉE

Nous avons jusque là montré l'efficacité du procédé d'autocicatrisation pour certaines particules actives. Toutefois, une fois que la fissure est comblée, la réactivité entre la matrice vitreuse et les oxydes formés peut localement se poursuivre.

Afin de comprendre le mécanisme de cicatrisation et suivre l'évolution de la cicatrice sur le long terme, nous avons caractérisé la réactivité. Pour cela, nous avons mélangé de la poudre de verre avec des particules actives. Dans le but de maximiser la réactivité, nous avons travaillé avec 20% en volume de B, $B_4C$, V, VC et VB. Les échantillons (non densifiés) ont été traités thermiquement à 700°C sous air jusqu'à 96 heures. Si l'on considère que la réaction d'oxydation des particules est complète, la composition globale du mélange en pourcentage molaire est largement modifiée par la formation de $B_2O_3$ et/ou $V_2O_5$. Les compositions finales sont indiquées dans le tableau 3.7 pour les échantillons à base de Vsh1 et le tableau 3.8 pour les échantillons à base de Vsh2. Ces échantillons ont été étudiés par DRX, (résultats non montrés ici mais résumés dans le tableau 3.9) et RMN des solides.

*Tab. 3.7 – Composition des échantillons à base de Vsh1 après la totale oxydation des particules actives.*

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | BaO | CaO | $B_2O_3$ | $V_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsh1** | 47,62 | 9,52 | 28,57 | 14,29 | - | - |
| **Vsh1+20% B** | 28,67 | 5,73 | 17,20 | 8,60 | 39,80 | - |
| **Vsh1+20% $B_4C$** | 30,63 | 6,13 | 18,38 | 9,19 | 35,68 | - |
| **Vsh1+20% V** | 37,79 | 7,00 | 20,78 | 10,45 | - | 26,98 |
| **Vsh1+20% VC** | 37,54 | 7,46 | 22,50 | 11,20 | - | 21,30 |
| **Vsh1+20% VB** | 31,01 | 6,24 | 18,63 | 9,31 | 17,40 | 17,40 |

*Tab. 3.8 – Composition des échantillons à base de Vsh2 après la totale oxydation des particules actives.*

| | $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $B_2O_3$ | $V_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vsh2** | 74,17 | 11,13 | 11,06 | 3,64 | - | - |
| **Vsh2+20% B** | 43,95 | 6,59 | 6,56 | 2,16 | 40,74 | - |
| **Vsh2+20% $B_4C$** | 47,03 | 7,05 | 7,01 | 2,31 | 36,60 | - |
| **Vsh2+20% V** | 53,57 | 8,04 | 7,99 | 2,63 | - | 27,77 |
| **Vsh2+20% VC** | 57,93 | 8,69 | 8,64 | 2,84 | - | 21,90 |
| **Vsh2+20% VB** | 47,69 | 7,16 | 7,11 | 2,34 | 17,85 | 17,85 |

*Tab. 3.9 – Identification par DRX des phases cristallisées après 96h à 700°C.*

| | B | $B_4C$ | V | VC | VB |
|---|---|---|---|---|---|
| **Vsh1** | $BaAl_2Si_2O_8$, B | $BaAl_2Si_2O_8$, $B_4C$ | $BaAl_2Si_2O_8$, $CaV_2O_6$, $CaV_4O_9$, $SiO_2$ | $BaAl_2Si_2O_8$, $CaV_2O_6$, $CaV_4O_9$, $SiO_2$ | $BaAl_2Si_2O_8$, $CaV_4O_9$, $SiO_2$ |
| **Vsh2** | $SiO_2$, $ZrO_2$ | $SiO_2$, $ZrO_2$ | $SiO_2$, $ZrSiO_4$, $NaV_3O_8$, $K_3V_5O_{14}$ | $SiO_2$, $ZrSiO_4$, $NaV_3O_8$, $K_3V_5O_{14}$ | $SiO_2$, $ZrO_2$, $ZrSiO_4$, $NaV_3O_8$, $K_3V_5O_{14}$ |

Le détail des paramètres expérimentaux en RMN $^{11}B$ et $^{51}V$ ainsi que pour la DRX sont identiques et détaillés au paragraphe 2.2.1.

Les spectres $^{27}Al$ et $^{23}Na$ ont été enregistrés respectivement à 208,5 MHz et 211,7 MHz sur un spectromètre 18,8 T. Dans les deux cas, nous avons utilisé une sonde 3,2 mm avec une fréquence de rotation de 20 kHz. Les paramètres d'acquisitions étaient identiques, à savoir un nombre de scans de 128 et un délai de recyclage de 1 s. Les déplacements chimiques en RMN $^{27}Al$ sont référencés par rapport à une solution aqueuse de $Al(NO_3)_3$ à 1mol.$L^{-1}$ ($\delta_{iso}$ = 0 ppm), ceux en RMN $^{23}Na$ à partir d'une solution aqueuse de NaCl à 1 mol.$L^{-1}$ ($\delta_{iso}$ = 0 ppm).

Les acquisitions en RMN $^{29}Si$ ont été réalisées à 19.9 MHz sur un spectromètre 2,35 T, équipé d'une sonde 7 mm et avec une fréquence de rotation de 4 kHz. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit acceptable, nous avons utilisé entre 256 et 512 scans avec un temps de relaxation de 300 s. Les déplacements chimiques ont été référencés en utilisant une solution de tetramethylsilane (TMS) ($\delta_{iso}$ = 0 ppm).

En parallèle, des pastilles de chaque composition ont également été traitées pendant 96 h afin de visualiser les effets de la réactivité sur un composite dense. Nous avons ensuite observé une coupe de ces échantillons par microsonde de Castaing (micrographies et cartographies de répartition élémentaire). Les conditions expérimentales sont identiques à celles développées dans le paragraphe 4. Il est à noter que l'ensemble des expériences et analyses présentées dans cette partie sont

effectuées pour simuler les mécanismes d'autocicatrisation localisés au niveau de la fissure. Pour ne pas alourdir le manuscrit, nous ne détaillerons pas l'ensemble des résultats. Nous regrouperons les particules B et $B_4C$ génératrices de $B_2O_3$ car celles-ci ont présenté des résultats similaires au niveau de la réactivité. La même chose a été effectuée pour les particules V et VC génératrice de $V_2O_5$. Enfin nous traiterons indépendamment la réactivité de la combinaison de $B_2O_3$ et de $V_2O_5$ issue de VB.

## 5.1. LES PARTICULES B ET $B_4C$ GÉNÉRATRICES DE $B_2O_3$

### *5.2.1. LA MATRICE VSH1*

Les analyses en RMN $^{11}B$ (Fig. 3.45) montrent que le bore s'oxyde progressivement pour former à la fois des groupements $BO_3$ et des groupements $BO_4$ avec des résonances centrées respectivement autour de 14,4 et de 0,3 ppm. La présence de $BO_4$ prouve qu'il y a bien une réaction avec la matrice Vsh1 car le compensateur de charge ne peut venir que des alcalino-terreux ($Ca^{2+}$ et/ou $Ba^{2+}$) de Vsh1. Entre 24 et 96 heures, il ne semble pas avoir d'évolution des spectres, ce qui témoigne d'une certaine stabilité du système sur le long terme. De plus, par analyse DRX de l'échantillon traité 96 heures, nous n'avons pas remarqué de formation de phases cristallisées issues de la réactivité entre $B_2O_3$ et Vsh1. Les seuls composés détectés sont le bore métallique résiduel et $BaAl_2Si_2O_8$ (hexacelsian) provenant de la cristallisation du verre. Cette dernière phase est observée en RMN $^{27}Al$ par un affinement de la résonance et un léger décalage au niveau du déplacement chimique qui passe de 62,0 ppm pour le verre à 61,0 ppm pour $BaAl_2SiO_8$. Toutefois, on peut dire qu'une partie non négligeable de l'aluminium reste dans un état amorphe par le fait que la résonance est large à 96 h et que sa base est asymétrique. En RMN $^{29}Si$, on observe un décalage du large massif de -83,1 à -92,0, ppm qui exprime une polymérisation du réseau silicate. Cependant, il est impossible à ce niveau de savoir si le silicium est connecté au bore ou bien si ce dernier a extrait les alcalino-terreux du réseau silicate. Pour le savoir, nous avons utilisé sur l'échantillon Vsh1+20%B traité 96h la séquence de RMN à deux dimensions D-HMQC, qui permet de sonder la proximité spatiale entre deux noyaux. La figure 3.46 présente le spectre 2D $^{11}B\{^{29}Si\}$ D-HMQC, sur lequel nous remarquons des taches de corrélation entre le bore et le silicium ce qui indique qu'ils appartiennent à la même phase. De plus, nous pouvons voir que le spectre MAS original $^{11}B$ et le spectre 1D D-HMQC $^{11}B$ sont identiques, indiquant que l'intégralité des $BO_3$ et $BO_4$ est connecté au silicium. On peut donc affirmer que le $B_2O_3$ s'intègre au réseau vitreux pour former un borosilicate et non un borate par extraction des alcalino-terreux.

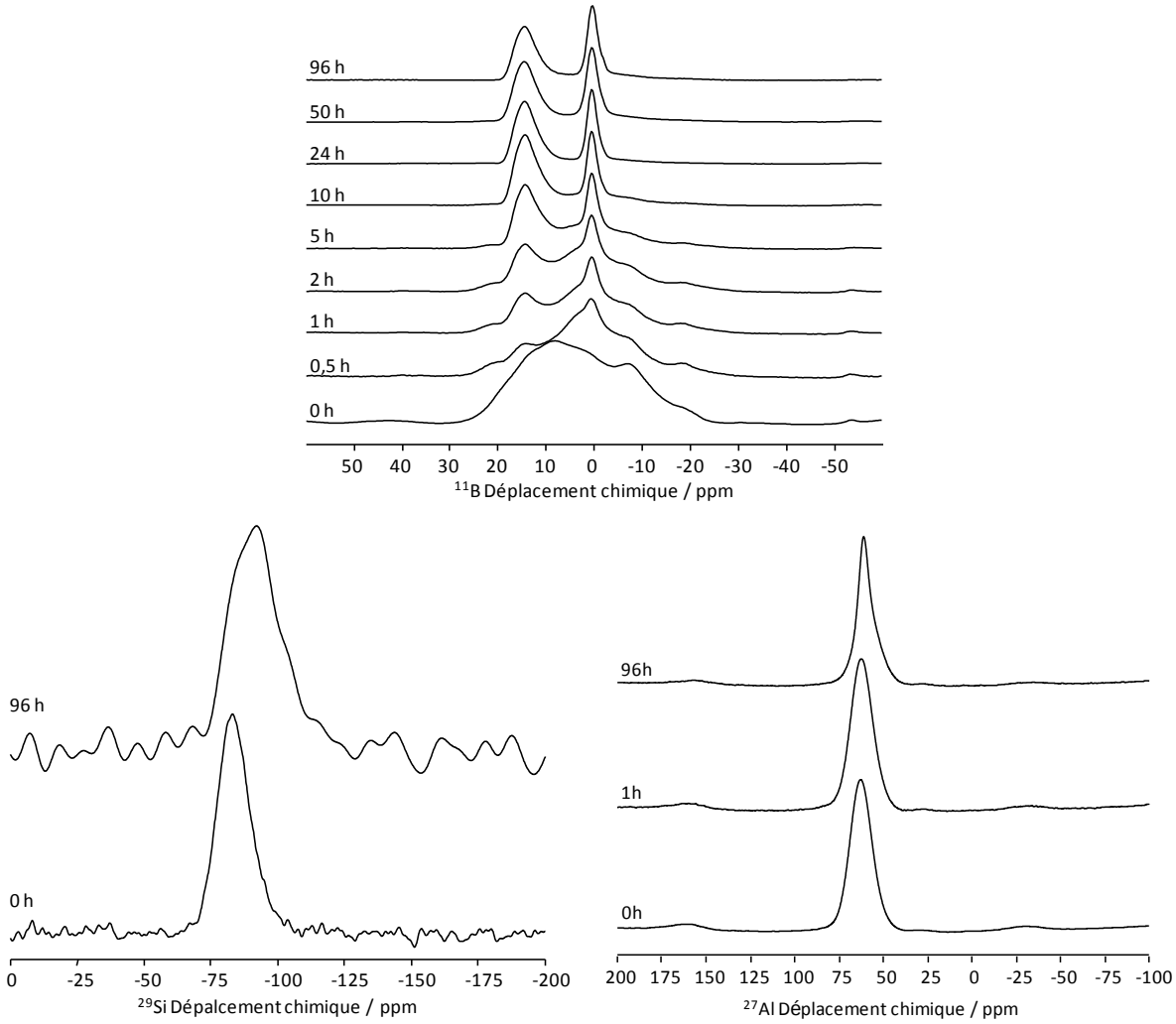



*Fig. 3.45 – Spectres RMN $^{11}$B, $^{29}$Si et $^{27}$Al de l'échantillon Vsh1+20%B traité à 700°C.*

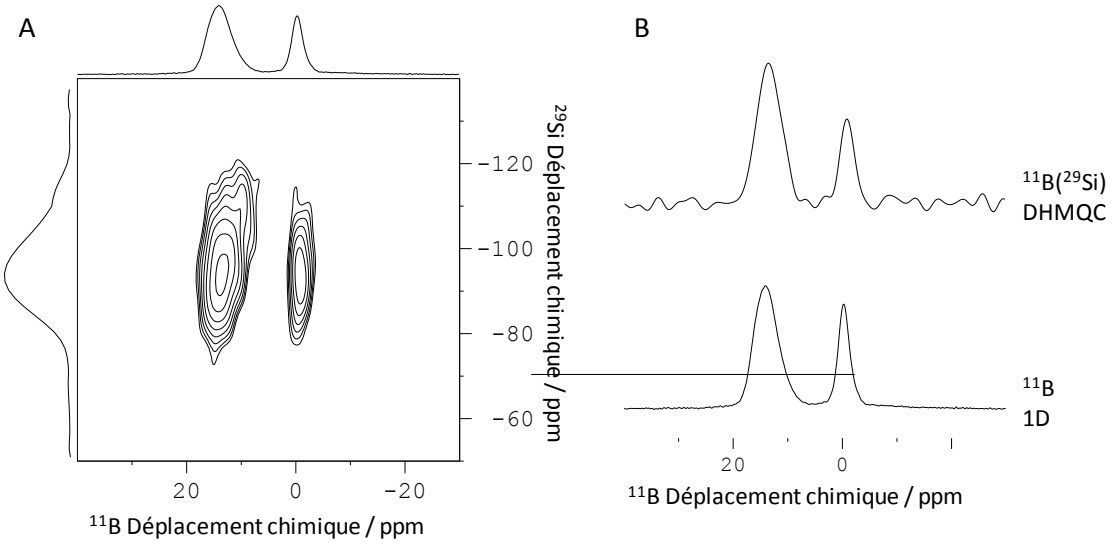



*Fig. 3.46 – A : Spectre 2D D-HMQC $^{11}$B{$^{29}$Si} de Vsh1+20%B traité 96h à 700°C. B : Comparaison entre les spectres 1 dimension MAS et D-HMQC.*

Les analyses par microsonde de Castaing sur la pastille Vsh1+20%B (Fig. 3.47) indiquent que la formation du borosilicate à la surface de la pastille est limitée. L'épaisseur de cette couche est d'environ 50 µm comme on peut voir sur la cartographie élémentaire du baryum. Le verre formé est très homogène, intégrant la totalité des éléments de Vsh1. On forme donc plus exactement un aluminoborosilicate de baryum calcium. La présence du bore à la surface est faiblement détectée car il est dilué avec les autres éléments.

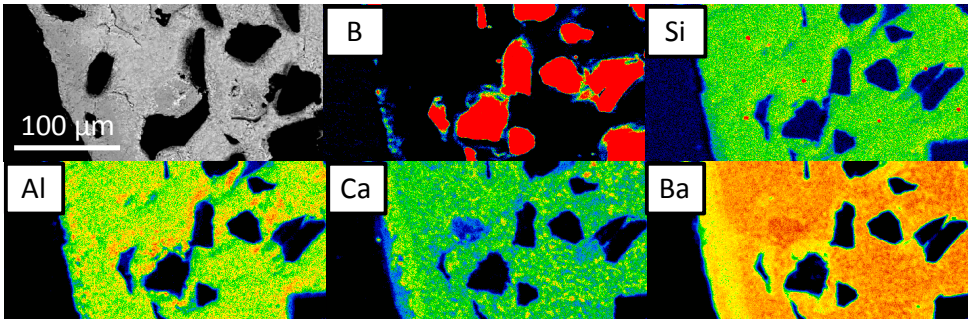



*Fig. 3.47 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de l'échantillon Vsh1+20%B traité à 700°C pendant 96h.*

### *5.1.2. LA MATRICE VSH2*

Les résultats avec la matrice Vsh2 sont similaires à Vsh1. Les spectres RMN présentés figure 3.48 correspondent à l'échantillon Vsh2+20%$B_4C$. La RMN $^{11}B$ montre l'oxydation progressive du $B_4C$ en $B_2O_3$ qui réagit peu à peu avec le Vsh2 pour former un borosilicate. L'apparition des $BO_4$ implique une association avec une partie des alcalins de Vsh2 ($Na^+$ et $K^+$) qui deviennent compensateur de charge. Aucune modification n'est observée sur les spectres $^{23}Na$ ($\delta_{iso}$ = -13,1 ppm) et $^{29}Si$ ($\delta_{iso}$ = -105 ppm). Il semblerait que le réseau vitreux ne soit pas fortement affecté par la réaction avec le $B_2O_3$. Ceci s'explique par le fait que le verre Vsh2 a, au départ, un réseau très polymérisé essentiellement composé de $^4Q$ (silicium avec quatre oxygènes pontants) et $^3Q$ (silicium avec trois oxygènes pontants et un oxygène non pontant). Il est donc difficilement polymérisable. La DRX (Tab. 3.9) nous indique une faible cristallisation de $SiO_2$ et $ZrO_2$ après 96h de traitement causée par les alcalins s'associant au bore.

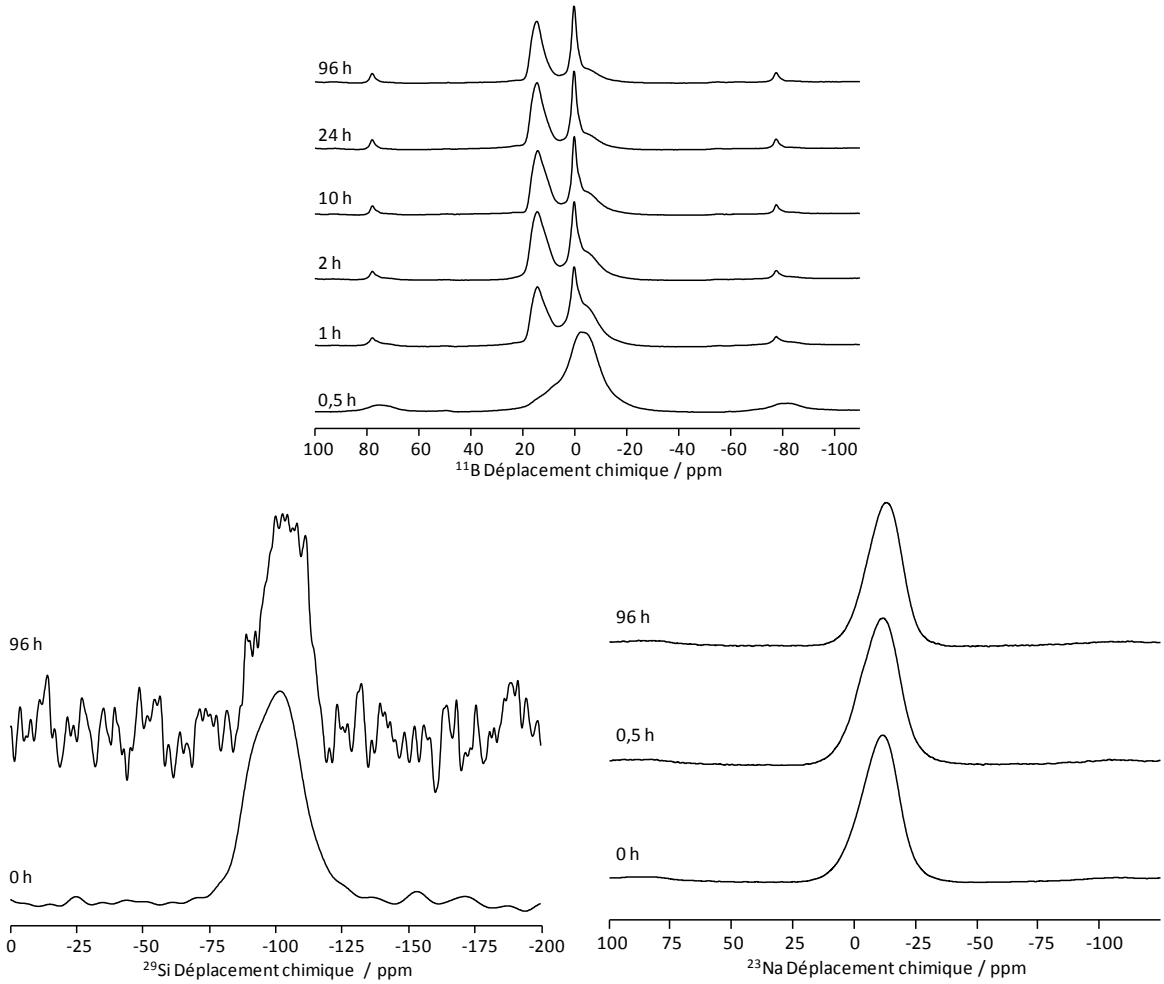



*Fig. 3.48 – Spectres RMN $^{11}$B, $^{29}$Si et $^{23}$Na de l'échantillon Vsh1+20%$B_4C$ traité à 700°C.*

La réaction formant le borosilicate reste également limitée avec la matrice Vsh2 (Fig. 3.49). Ces analyses WDS ont été effectuées sur l'échantillon Vsh2+20%B. L'épaisseur de la couche en surface est également d'environ 50 µm. Nous avons réussi à clairement détecter le bore oxydé à la surface. Ces observations nous permettent de confirmer que le $B_2O_3$ forme une barrière totalement étanche qui stoppe la diffusion de l'oxygène. En effet, on peut distinguer dans le coin en bas à gauche une particule non oxydée qui se situe juste à l'interface entre le Vsh1 et le borosilicate.

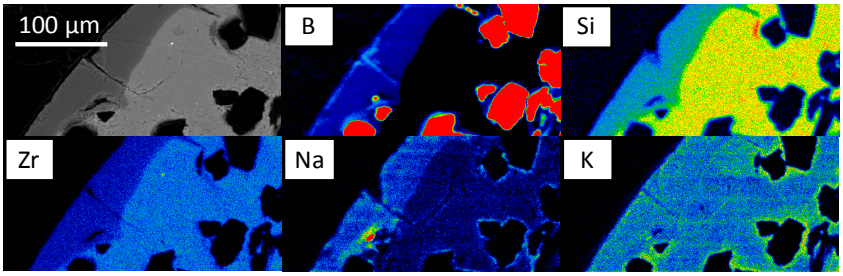



*Fig. 3.49 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de l'échantillon Vsh2+20%B traité à 700°C pendant 96h.*

## 5.2. LES PARTICULES V ET VC GÉNÉRATRICES DE $V_2O_5$

### *5.2.1. LA MATRICE VSH1*

Nous savons que l'oxydation des particules actives V et VC se produit rapidement et que le $V_2O_5$ réagit rapidement avec la matrice vitreuse. Cela se vérifie sur les spectres en RMN $^{51}V$ de l'échantillon Vsh1+20%VC (Fig. 3.50) par l'absence de la résonance de $V_2O_5$ à -610 ppm.

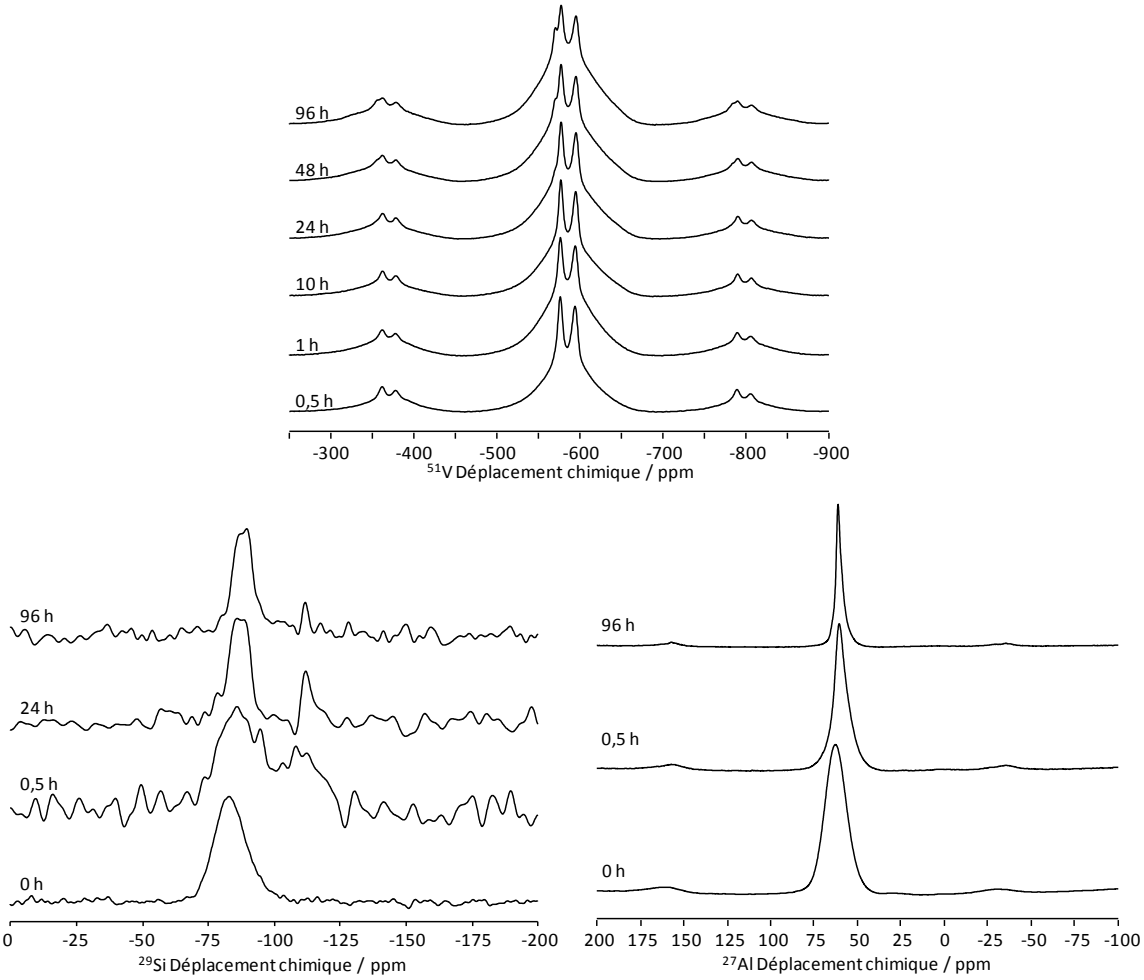



*Fig. 3.50 – Spectres RMN $^{51}V$, $^{29}Si$ et $^{27}Al$ de l'échantillon Vsh1+20%VC traité à 700°C.*

Les spectres sont pratiquement identiques dès 30 minutes et ce jusqu'à 96 heures de traitement thermique à 700°C. On distingue clairement deux pics fins à -577,5 et -595,4 ppm, que nous avons attribué sur la base des résultats DRX au composé $CaV_4O_9$. Ce composé ne contient qu'un seul site cristallographique pour le vanadium, mais la forme quadripolaire de la résonance peut-être à l'origine de la présence des deux pics. La troisième résonance à -570,6 ppm qui apparaît à partir de 48 heures de traitement est quant à elle assignée au $CaV_2O_6$ (degré d'oxydation du vanadium : +5). L'échantillon est donc toujours en cours d'évolution, plus exactement on peut supposer que le composé $CaV_4O_9$, formé initialement, s'oxyde progressivement pour former $CaV_2O_6$. Sur ces spectres,

on remarque également que le pied de pic est très large ce qui témoigne qu'une partie du vanadium se trouve à l'état amorphe, certainement intégrée à la matrice vitreuse. La RMN $^{29}$Si (Fig. 3.50) montre que le réseau se polymérise avec une résonance centrée au départ à -83,1 ppm qui se déplace à -89,8 ppm. Cet effet est la conséquence directe de la réactivité avec $V_2O_5$ puisque la formation de vanadates de calcium appauvri la matrice vitreuse en calcium et donc en ses modificateurs. Ceci entraine également la formation de $SiO_2$ cristallisée en petites quantités ($\delta_{iso}$ = -111 ppm). Enfin, la DRX (Tab. 3.9) et la RMN $^{27}$Al (Fig. 3.50) avec une résonance s'affinant et se déplaçant légèrement de 62,7 à 61,2 ppm montrent que cette réactivité initie la cristallisation de la phase $BaAl_2SiO_8$. Le déplacement chimique de cette phase en RMN $^{29}$Si se trouve d'après Mackenzie *et al.* [Mac02] entre -92 et -100 ppm, il est donc compris dans le large massif centré en -89,8 ppm.

Les analyses WDS de la coupe d'une pastille de Vsh1 contenant 20% en volume de vanadium sont montrées sur la figure 3.51. Elles sont en accord avec les analyses structurales car chacune des phases y est observées. De l'extérieur de la pastille (à droite) vers l'intérieur (à gauche), on peut voir :

- le vanadate de calcium accompagné d'un peu de baryum. Ce composé est totalement ressorti à l'extérieur de la pastille initiale.
- Une zone intermédiaire poreuse délimitée par la forme de la pastille initiale. Celle-ci contient les composés cristallisés $BaAl_2SiO_8$ et $SiO_2$ ainsi qu'une phase vitreuse avec l'ensemble des éléments y compris le vanadium.
- Une seconde zone intermédiaire en cours d'oxydation et de réaction qui marque la frontière entre la partie qui a déjà réagit et celle non attaquée.
- Le cœur de la pastille avec les particules de vanadium non oxydées et la matrice Vsh1.

Le suintement des vanadates à l'extérieur de la pastille a pour conséquence de laisser vacant les emplacements des particules de vanadium initiales (avant oxydation). Ceci entraine la formation de pores dans lesquels peut s'infiltrer l'atmosphère ce qui permet d'oxyder d'autres particules qui n'étaient pas situées à la surface du composite. On remarque que ce phénomène provoque une réactivité excessive sur environ 500 µm en 96 heures de traitement à 700°C. De plus, rien n'indique que cette réactivité progressive est terminée entrainant au final la dégradation de toute la pastille. Il est important de préciser que la quantité de $V_2O_5$ formée est importante et représente en pourcentage molaire 26,98% pour V et 31,30% pour VC (Tab. 3.7).

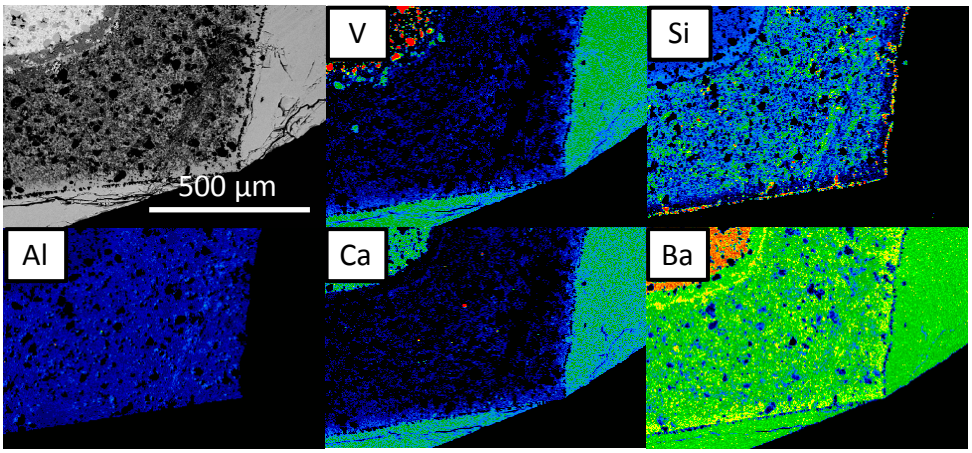



*Fig. 3.51 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de l'échantillon Vsh1+20%V traité à 700°C pendant 96h.*

### *5.2.2. LA MATRICE VSH2*

La réactivité de $V_2O_5$ avec la matrice Vsh2 semble être plus importante qu'avec Vsh1 d'autant que l'ajout de 20% en volume de particules équivaut en pourcentage molaire à 27,77% pour V et 21,90% pour VC. De plus, la teneur en modificateur du réseau vitreux (alcalin) représente 10,62% pour V et 11,48% pour VC, elle est bien inférieure à celle du Vsh1 (alcalino-terreux) (Tab. 3.7 et 3.8). Après 30 minutes de traitement thermique, on n'observe pas de $V_2O_5$ par RMN $^{51}$V mais la formation de $NaV_3O_8$ identifiée à -11,5 ppm en RMN $^{23}$Na et -510,6 ppm en RMN $^{51}$V (Fig. 3.52). De plus, avec la RMN $^{29}$Si (Fig. 3.52), on peut remarquer que le réseau silicate est totalement modifié puisqu'il se condense pour former essentiellement des $Q^4$ (silicium sans oxygènes non pontants). Nous pouvons l'observer par la modification des déplacements chimiques vers des valeurs encore plus négatives. Autrement dit, le vanadium extrait la totalité des alcalins ce qui a pour conséquence la cristallisation sur le long terme de $SiO_2$ ($\delta_{iso}$ = -111 ppm) et de $ZrSiO_4$ ($\delta_{iso}$ = -81,9 ppm). Les spectres en RMN $^{51}$V et $^{23}$Na évoluent simultanément (Fig. 3.52). On peut voir la formation intermédiaire d'un composé non identifié malgré l'aide de la DRX, avec un déplacement chimique à -571,1 ppm en RMN $^{51}$V et à -15,5 ppm en RMN $^{23}$Na. Ce composé s'amorphise ensuite vers 24 heures de traitement thermique pour former un vanadate d'alcalin amorphe. Ceci se traduit par un élargissement des résonances en particulier pour les spectres de l'échantillon traité 96 heures. Les deux pics larges en RMN $^{51}$V et $^{23}$Na sont centrés respectivement sur -574,3 ppm et -18,4 ppm. Enfin, la DRX (Tab. 3.9) nous informe que le composé $K_3V_5O_{14}$ se forme en petite quantité car la teneur en potassium du verre est faible par rapport au sodium.

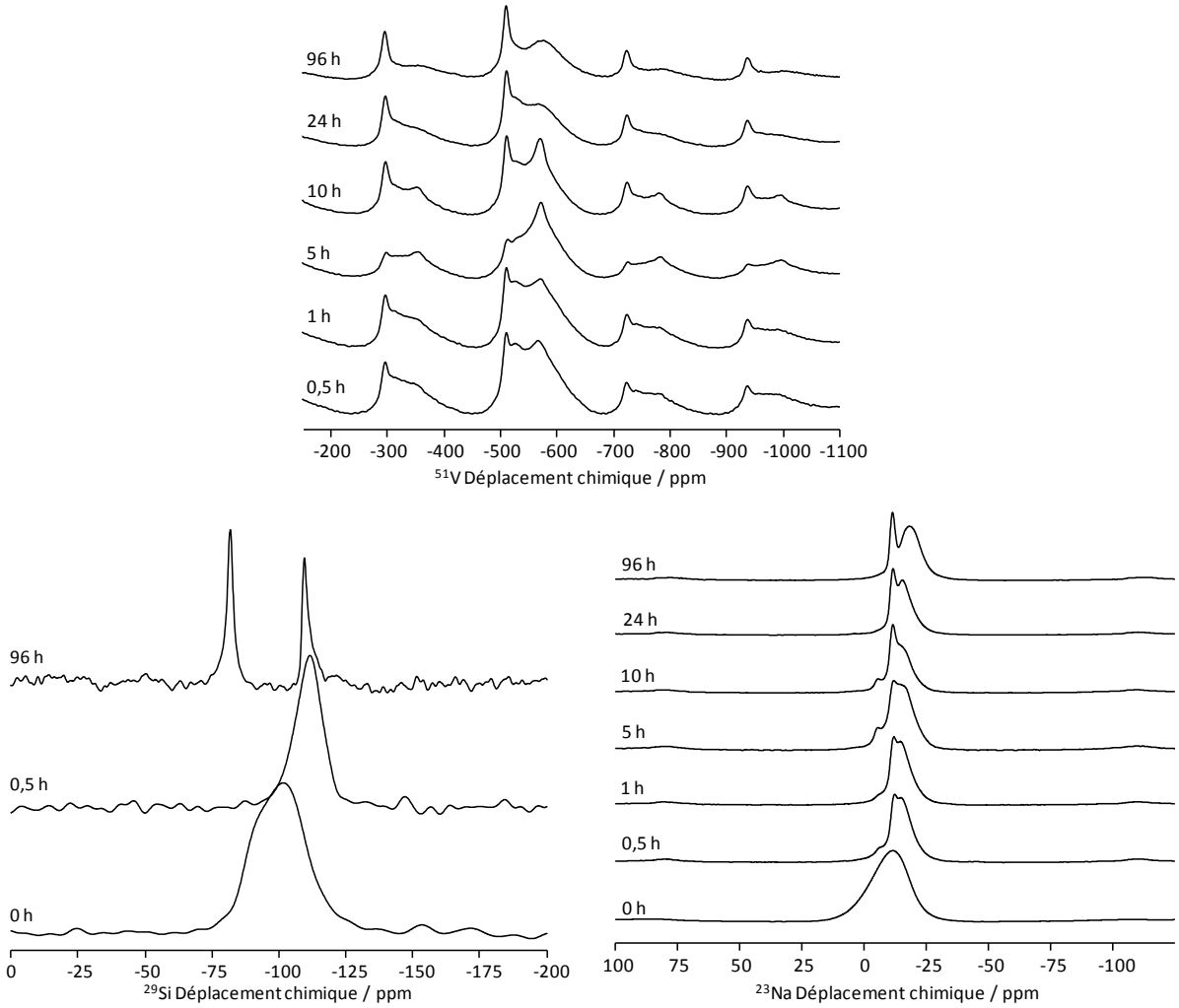



*Fig. 3.52 – Spectres RMN $^{51}V$, $^{29}Si$ et $^{23}Na$ de l'échantillon Vsh2+20%VC traité à 700°C.*

L'extrême réactivité de $V_2O_5$ avec la matrice Vsh2 peut être observée par les analyses WDS de l'échantillon Vsh2+20%V (Fig. 3.53). On y remarque un échantillon poreux et totalement hétérogène. Les éléments V, Na et K sont regroupés pour former les vanadates d'alcalin. Indépendamment, on observe le Si parfois associé au Zr pour la phase $ZrSiO_4$. Au final, le composite a totalement été modifié, il ne reste plus de matrice Vsh2 ni de particule non oxydée, l'échantillon est pratiquement entièrement cristallisé.

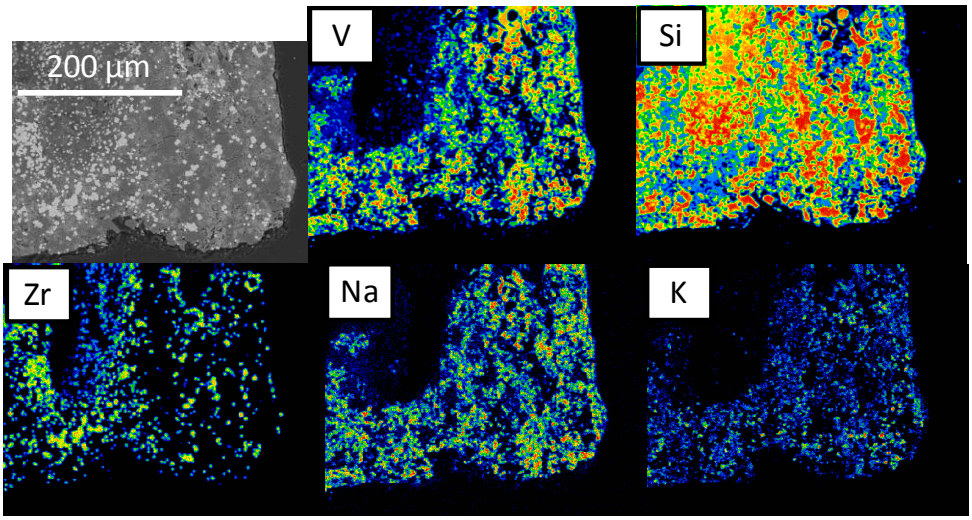



*Fig. 3.53 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de l'échantillon Vsh2+20%V traité à 700°C pendant 96h.*

## 5.3. LA PARTICULE VB GÉNÉRATRICE DE $B_2O_3$ ET $V_2O_5$

### *5.3.1. LA MATRICE VSH1*

Au vu de nos résultats précédents, on s'attend à ce que le VB ait un effet intermédiaire entre les particules formant du $B_2O_3$ et les particules formant du $V_2O_5$. Les teneurs en $B_2O_3$ et $V_2O_5$ dans l'échantillon sont de 17,40% en moles chacune si l'on considère une réaction totale d'oxydation. La figure 3.54 montre les analyses RMN sur l'échantillon Vsh1+20%VB. On y remarque quelque soit le noyau observé que la réactivité intervient après une heure de traitement thermique. Effectivement, les spectres après 30 minutes ne montrent pas de changement mis à part l'apparition en RMN $^{11}$B des pics de $BO_3$ et $BO_4$. Cet échantillon a donc une vitesse de réaction similaire au $B_2O_3$ seul issu de B ou $B_4C$. Après deux heures à 700°C, les spectres en RMN $^{51}$V sont constitués de pics fins témoignant de la formation de composés cristallisés ainsi qu'un pied de pic très large associé au vanadium qui se trouve à l'état amorphe. On remarque que les phases cristallisées évoluent au cours du temps avec, à deux et cinq heures, des pics à -605,8 et -619,8 ppm imputables à la formation de $BaV_3O_8$ puis des pic à -577,3 et -595,3 ppm significatifs de la formation de $CaV_4O_9$ (résultats confirmés par DRX). Sur le long terme, la réactivité est donc similaire à $V_2O_5$ seul. La formation simultanées des phases cristallisées $BaAl_2SiO_8$ et $CaV_4O_9$ consomme une bonne partie des alcalino-terreux présents dans la composition du verre, ce qui peut s'observer en RMN $^{11}$B avec un rapport $BO_4/BO_3$ plus faible que pour l'échantillon Vsh1+20%B (Fig. 3.45). La RMN $^{29}$Si montre une très large résonance entre -80 et -125 ppm due à une large distribution de son environnement chimique directement causée par la réactivité et l'insertion de bore et vanadium dans la matrice vireuse. La formation du borosilicate et

du vanadate consomme une partie des alcalino-terreux, ce qui polymérise de manière générale le réseau silicium. Par DRX, on observe d'ailleurs l'apparition de $SiO_2$ cristallisé.

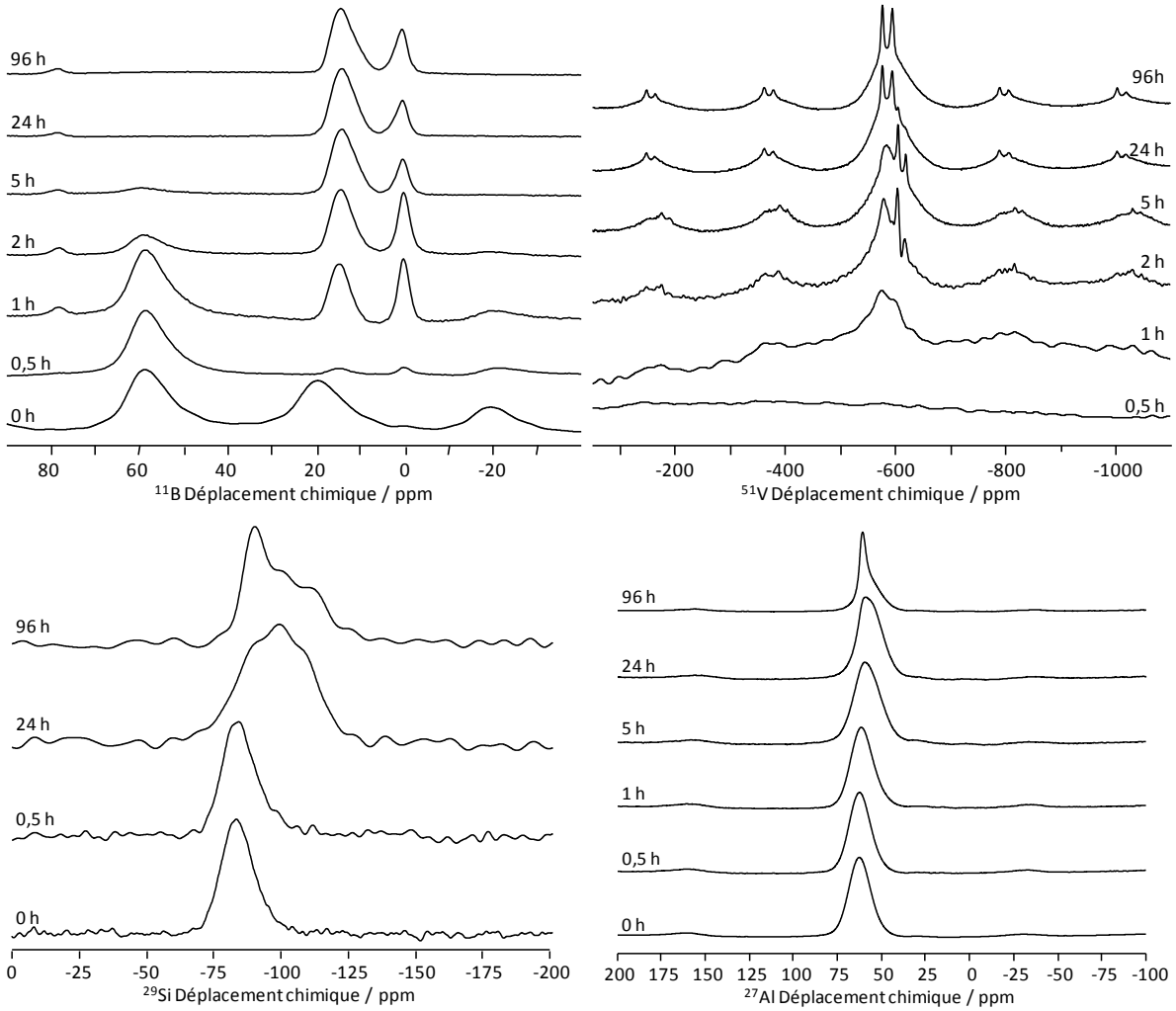



*Fig. 3.54 – Spectres RMN $^{11}$B, $^{51}$V, $^{29}$Si et $^{27}$Al de l'échantillon Vsh1+20%VB traité à 700°C.*

Les analyses WDS (Fig. 3.55) indiquent que l'épaisseur oxydée en surface de la pastille est d'environ 250 µm après les 96 heures de traitement thermique. Celle-ci est intermédiaire entre les surfaces créées par la réactivité avec à la fois $B_2O_3$ et $V_2O_5$. Sur la micrographie et les cartographies de répartition élémentaire, on distingue de la surface (en haut) au cœur de la pastille (en bas) :

- une couche de vanadate d'alcalino-terreux amorphe dans laquelle on peut voir ponctuellement le $CaV_4O_9$ cristallisé,
- une zone intermédiaire vitreuse contenant l'ensemble des éléments ainsi que $SiO_2$ cristallisé,
- le cœur du composite avec la matrice Vsh1 et les particules de VB non oxydées.

Il est important de préciser que la plus faible teneur en bore dans les échantillons contenant VB ne nous a pas permis de le déceler sur la cartographie de répartition élémentaire. On suppose

cependant le $B_2O_3$ associé aux autres éléments dans la zone intermédiaire pour former le borosilicate. Cette zone, pourtant légèrement poreuse, permet d'apporter une certaine étanchéité puisque la limite entre la zone qui a réagit et le cœur du composite est bien démarquée, sans variation progressive de la composition comme on pouvait le voir sur la figure 3.51 du composite Vsh1+20%V. Au final, on peut dire que $B_2O_3$ et $V_2O_5$ réagissent indépendamment avec la matrice Vsh1. Il est néanmoins difficile de savoir si le fait d'associer $B_2O_3$ à $V_2O_5$ permet de limiter la réactivité de ce dernier ou si cette réactivité est diminuée par la faible teneur en $V_2O_5$.

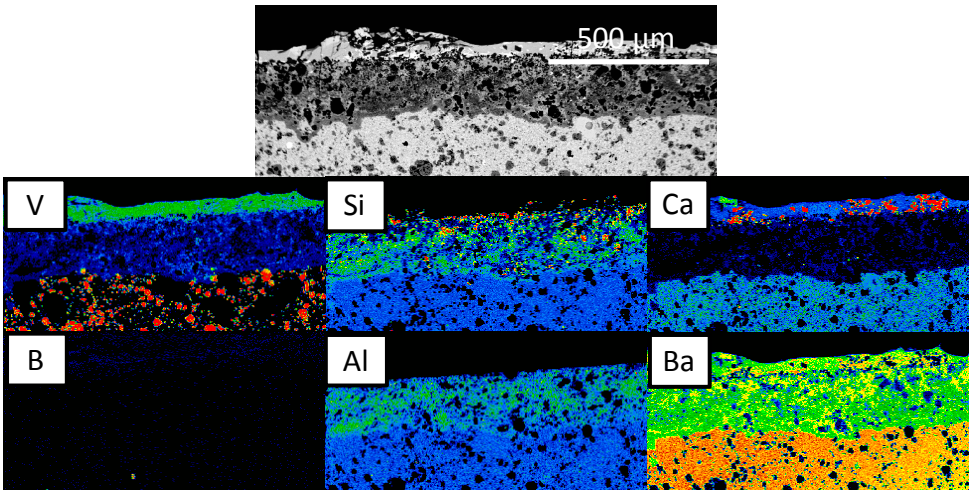



*Fig. 3.55 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de l'échantillon Vsh1+20%VB traité à 700°C pendant 96h.*

### *5.3.2. LA MATRICE VSH2*

La réactivité indépendante de $B_2O_3$ et $V_2O_5$ est encore plus marquée avec la matrice Vsh2. En effet, on constate des modifications sur les spectres RMN (Fig. 3.56) dès les trente premières minutes. Le $V_2O_5$ réagit rapidement avec les alcalins pour former les composés $NaV_3O_8$ et $K_3V_5O_{14}$. Cette cristallisation est toutefois très limitée car une bonne partie du vanadium se trouve à l'état amorphe comme le montre la largeur de la résonance quelque soit la longueur du traitement thermique. On remarque également que $B_2O_3$ réagit plus rapidement pour former les $BO_3$ centrés sur -12,9 ppm et $BO_4$ ($\delta_{iso}$ = 1,1 ppm) du borosilicate. Le rapport $BO_4/BO_3$ est comme pour la matrice Vsh1 assez faible avec une majorité de $BO_3$. Les alcalins s'associent donc préférentiellement avec $V_2O_5$ pour former les vanadates. Les deux pics distincts situés à 14,4 et 10,6 ppm sont attribuables à deux types de $BO_3$ différents. La rapidité de la réaction est particulièrement visible sur les spectres RMN $^{29}Si$ avec une condensation du réseau silicium dès 30 minutes, ce qui entraine la cristallisation de $SiO_2$ et $ZrSiO_4$ avec le temps à 700°C. Toutefois, ces composés ne sont pas clairement observables sur le

spectre RMN $^{29}$Si comme ils l'étaient sur le spectre de l'échantillon Vsh2+20%VC (Fig. 3.52) ce qui indique qu'ils ne sont pas présents en grandes quantités. Enfin, la RMN $^{23}$Na nous indique que le sodium est légèrement modifié par la cristallisation de $NaV_3O_8$ mais qu'une partie de celui-ci reste amorphe avec la formation du borosilicate.

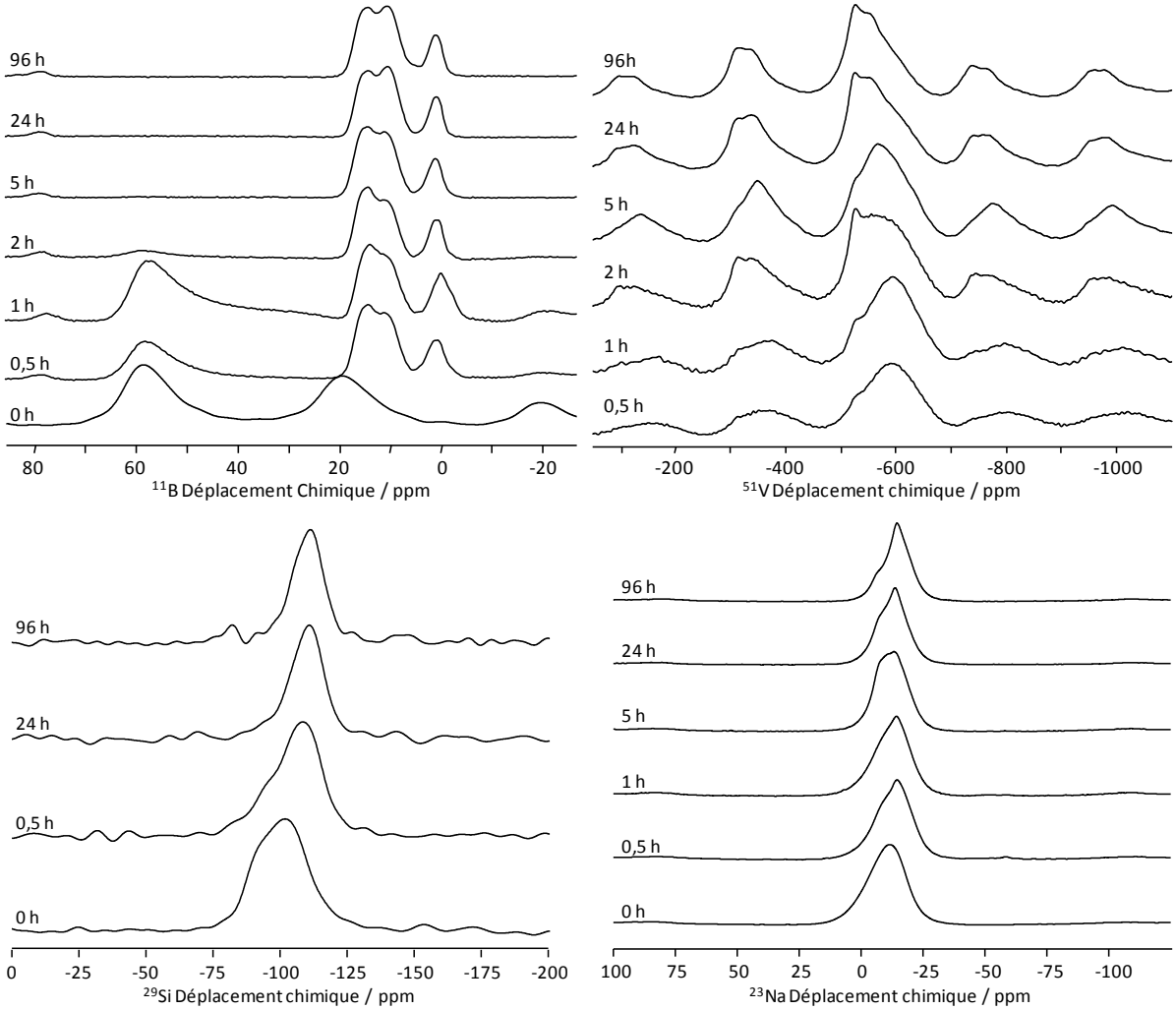



*Fig. 3.56 – Spectres RMN $^{11}$B, $^{51}$V, $^{29}$Si et $^{23}$Na de l'échantillon Vsh2+20%VB traité à 700°C.*

Les analyses par microsonde de Castaing (Fig. 3.57) confirment les analyses RMN puisque la micrographie montre une surface hétérogène contenant un verre et des composés cristallisés. Le verre formé contient l'ensemble des éléments y compris le vanadium. On a donc la formation du vanadoborosilicate mais avec une cristallisation de $SiO_2$, $ZrO_2$ et $ZrSiO_4$ dans la couche réactive. L'épaisseur de la couche est d'environ 200 µm, elle est également intermédiaire par rapport au précédentes analyses.

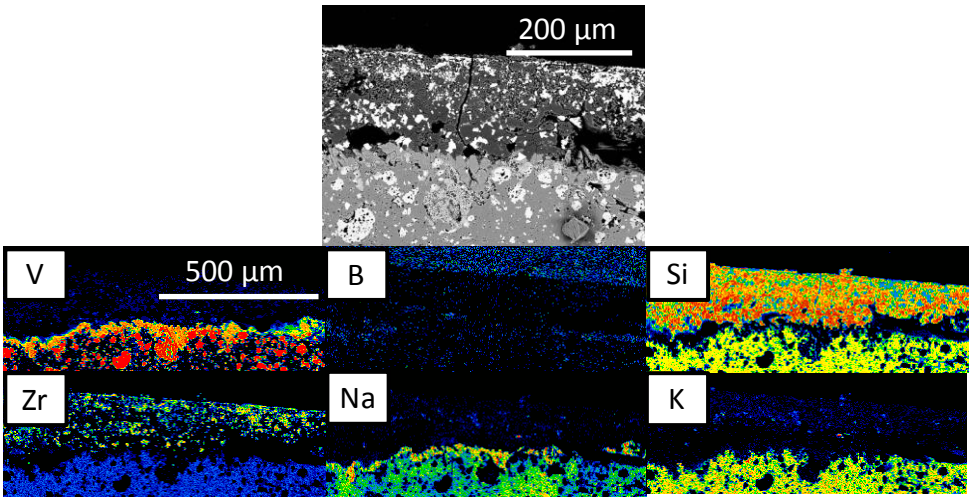



*Fig. 3.57 – Micrographie et cartographies de répartition élémentaire de l'échantillon Vsh2+20%VB traité à 700°C pendant 96h.*

## 5.4. COMPARAISON ET CONCLUSIONS SUR LA RÉACTIVITÉ EN FONCTION DE LA NATURE DES PARTICULES

L'ensemble des analyses reportées dans le paragraphe 4 ont permis de comprendre les mécanismes de réaction à la base de l'autocicatrisation extrinsèque dans les matériaux vitreux. Nous avons pour cela utilisé des échantillons contenant 20% en volume de particules actives. Ceci nous a permis de maximiser les effets. En effet, les mélanges de poudre non compactés ont permis l'oxydation de la totalité des particules actives et ainsi de caractériser par RMN des solides la réactivité. De même, le traitement thermique de 96 heures appliqué sur les pastilles compactées a permis à l'aide de la microsonde de Castaing de visualiser les effets de surface.

On peut en tirer plusieurs conclusions.

Tout d'abord, le $B_2O_3$ et le $V_2O_5$ ont une réactivité différente avec les matrices vitreuses. Le premier a tendance à s'intégrer au réseau pour former un borosilicate, qui forme une barrière étanche au gaz ce qui a pour conséquence de limiter la réaction. A l'opposé, $V_2O_5$ extrait les modificateurs du réseau vitreux pour former indépendamment des vanadates. Ceci entraine une forte modification de la matrice vitreuse provoquant notamment des cristallisations. De plus, les vanadates ne semblent pas étanches puisqu'ils causent une porosité dans la matrice, ce qui entraine une réactivité se propageant sans limite d'espace et de temps. Dans ce cas, la cicatrisation des fissures est difficilement imaginable.

Pour le VB, on observe la formation simultanée de $B_2O_3$ et $V_2O_5$, qui conduit à des effets intermédiaires au niveau de l'ampleur de la réactivité et de l'étanchéité. La cinétique de réaction est plus lente pour le mélange des deux oxydes, ainsi ils peuvent s'écouler dans la fissure dans un

premier temps puis réagir pour colmater cette dernière définitivement. Au niveau de la réaction, il semblerait qu'une partie du $V_2O_5$ réagit indépendamment pour former des vanadates alors que l'autre parti s'intègre avec le bore au réseau silicate. Il se forme finalement un vanadoborosilicate qui semble étanche sur les analyses par microsonde de Castaing puisque l'oxydation des particules de VB est stoppée sous la couche réactive de 200 µm. La formation simultanée des deux oxydes diminue la quantité de $V_2O_5$ et donc la réactivité. De ce fait, de plus faibles pourcentages en particules de VB affecteraient moins la matrice vitreuse et permettraient une cicatrisation des fissures sans dégradations annexes. De même, on peut imaginer que l'utilisation de $VB_2$ comme particule active serait bénéfique puisque par oxydation ce composé forme majoritairement du $B_2O_3$.

Enfin, nous avons analysé par ATD les composites à base de Vsh1 traité 96 heures à 700°C (Fig. 3.58). On peut y distinguer les trois types de particule.

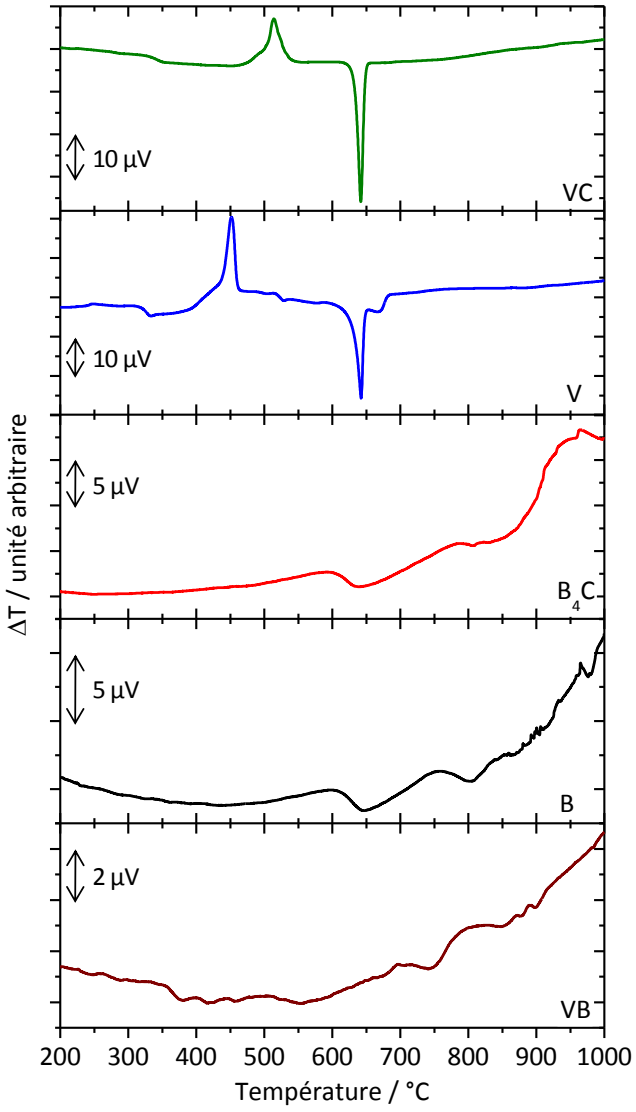



*Fig. 3.58 – ATD des échantillons Vsh1+20%particules actives traité 96h à 700°C sous air.*

Pour les particules génératrices de $B_2O_3$, nous remarquons en accord avec les analyses précédentes, la formation de phases vitreuses avec des $T_g$ à 606°C et 602°C pour les échantillons Vsh1+20%B et Vsh1+20%$B_4C$ respectivement. De plus, aucun pic de cristallisation n'est observé sur les thermogrammes.

Pour les particules génératrices de $V_2O_5$, les courbes présentent des $T_g$, des pics de cristallisation et de fusion. Ceci témoigne de la présence d'une phase vitreuse résiduelle malgré les cristallisations importantes de ces échantillons. Celle-ci était toutefois observée en RMN $^{51}V$ avec la présence de vanadium amorphe. La $T_g$ de l'échantillon contenant initialement V (318°C) est légèrement inférieure à celle de l'échantillon contenant initialement VC (328°C) de par la plus grande quantité de $V_2O_5$ produit par le vanadium métallique. De ce fait, la composition du mélange final est différente, ce qui entraine également une cristallisation à des températures différentes (pour Vsh1+20%V $T_{c1}$ = 452°C, pour Vsh1+20%VC $T_c$ = 514°C). Par contre, la température de fusion principale est la même ($T_f$ = 642°C). Nous ne sommes toutefois pas en mesure de déterminer si cette fusion correspond à celle du composé cristallisé lors du chauffage ou aux composés $CaV_2O_6$, $CaV_4O_9$ présent également dans l'échantillon.

Pour l'échantillon avec VB, malgré que le thermogramme soit bruité, nous pouvons dire que son comportant est plus semblable à celui des échantillons Vsh1+20%B et Vsh1+20%$B_4C$. En effet, nous observons la formation d'un verre ($T_g$ = 355°C) sans pic de cristallisation et de fusion.

Il est à noter que chaque système possède une phase liquide à 700°C (température minimum de fonctionnement des pSOCs) et ceci quel que soit le précurseur au départ. Cette phase peut être issue d'un verre ramollit ou d'un composé cristallisé fondu. Lors de la cicatrisation, ces phases fondues ou ramollies, localisées au niveau de fissures, peuvent donc contribuer à la cicatrisation.

## 6. MESURE DES PROPRIÉTÉS DU COMPOSITE – COMPARAISON AVEC LES VALEURS DU VERRE INITIAL

Le cahier des charges exigeant des joints pour les pSOCs nécessite un matériau vitreux avec des propriétés spécifiques. L'ajout de particules actives dont la fonction est de rendre le joint rigide autocicatrisant, peut toutefois entrainer la modification de ces propriétés. L'impact de cet ajout est donc un paramètre important. Il faut que celui-ci soit le plus faible possible. Ainsi, un compromis entre l'effet autocicatrisant (efficacité, vitesse d'autocicatrisation, omniprésence, …) et la non modification des propriétés du joint est nécessaire. Ceci est possible en jouant à la fois sur le type de particule et sur la quantité dans le composite. Pour le moment, la principale teneur utilisée était de 20% afin de montrer la faisabilité de l'autocicatrisation extrinsèque. Nous allons, dans cette partie,

étudier des composites contenants 5 à 20% de particules actives en nous intéressant aux CETs et à la résistivité électrique des échantillons.

### 6.1. INFLUENCE DE L'AJOUT DE PARTICULE ACTIVE SUR LES CETs

Pour étudier les CETs des échantillons densifiés sous forme de pastille, nous avons utilisé un ATM Labsys (Setaram) [Set-b] avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et une charge de 10 g sur l'échantillon. Les expériences ont été effectuées sous un flux constant de $N_2$ pour éviter l'oxydation des particules. Nous avons mesuré indépendamment les CETs des particules actives en utilisant des pastilles obtenues par SPS (frittage flash) avec un traitement de moins de 10 minutes réalisé entre 700 et 900°C (Annexe J) (Fig. 3.59). Les CETs des matrices vitreuses ont également été mesurés. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.10.

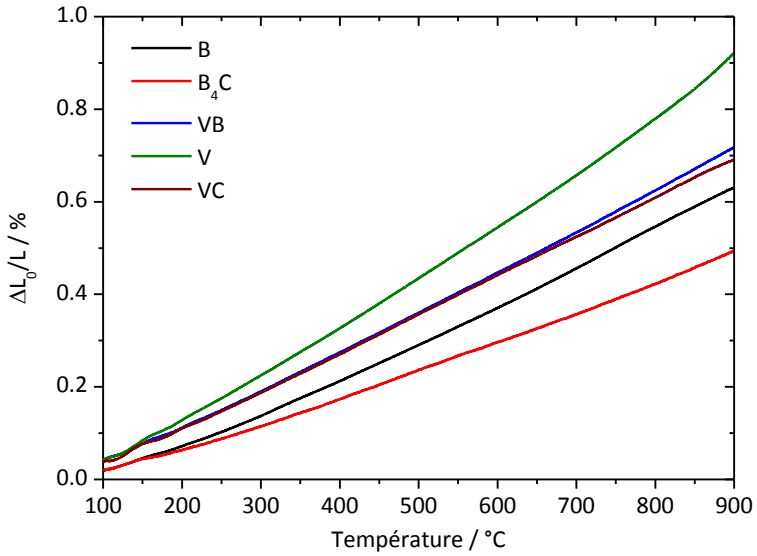



*Fig. 3.59 – Dilatation des agents cicatrisants en fonction de la température.*

*Tab. 3.10 – CET des particules actives et des matrices vitreuses.*

| | B | $B_4C$ | V | VC | VB | Vsh1 | Vsh2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CET / $10^{-6}$ $K^{-1}$ 200 - 800°C | 8,06 | 6,39 | 10,81 | 8,39 | 8,9 | 9,75 | 7,77 |

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les CETs des matrices vitreuses sont relativement faible par rapport aux CETs exigés pour l'application en tant que joint rigide ($12.10^{-6}$ $K^{-1}$). Les compositions ont été dérivées de la littérature dans le but de prouver la faisabilité de l'autocicatrisation extrinsèque, mais on voit ici qu'elles ne pourront être utilisées en tant que joint

rigide. De plus, elles possèdent, en plus des faibles CETs, des $T_g$ et $T_{rd}$ élevées ne permettant pas une mise en œuvre aisée. Pour les particules actives, on peut dire que leurs CETs se situent autour des CETs des matrices vitreuses.

Le CET d'un composite dense est une grandeur additive qui dépend de la composition et des CETs de la matrice et de l'additif, selon l'équation 3.3.

$$\alpha_C = C_M \alpha_M + C_A \alpha_A \qquad \text{(E. 3.3)}$$

où $\alpha_C$, $\alpha_M$, $\alpha_A$ sont respectivement les CETs du composite, de la matrice et de l'additif, $C_M$ et $C_A$ correspondent à la teneur en volume de la matrice et de l'additif. Nous pouvons donc estimer l'évolution des CETs en fonction de la teneur en particules actives dans nos composites à partir des valeurs expérimentales mesurées ci-dessus. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.11. On y remarque, à partir de l'évolution linéaire, que plus l'ajout de particules est important, plus il modifie le CET. Ceci est particulièrement vrai si les CETs de la matrice et des particules sont au départ éloignés comme par exemple entre le $B_4C$ et Vsh1. Les valeurs de CET calculées ont tout de même été confirmées expérimentalement. Un exemple (Vsh2+VC) des courbes obtenues pour les composites est montré sur la figure 3.60, la forme des courbes est représentative de tous les échantillons. On peut y remarquer que leur allure est typique d'un comportement vitreux identique pour n'importe quel pourcentage d'ajout. En effet, les courbes présentent toujours la $T_g$ et la $T_{rd}$ bien que celles-ci soit atténuées avec l'ajout des particules.

*Tab. 3.11 – CET calculés de l'ensemble des composites.*

| α / $10^{-6}$ $K^{-1}$ | %vol en particule | B | $B_4C$ | V | VC | VB |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Vsh1 | 5% | 9,67 | 9,58 | 9,80 | 9,68 | 9,71 |
| | 10% | 9,58 | 9,41 | 9,86 | 9,61 | 9,66 |
| | 15% | 9,50 | 9,25 | 9,91 | 9,55 | 9,62 |
| | 20% | 9,41 | 9,08 | 9,96 | 9,48 | 9,58 |
| Vsh2 | 5% | 7,96 | 7,87 | 8,09 | 7,97 | 8,00 |
| | 10% | 7,96 | 7,79 | 8,24 | 7,99 | 8,04 |
| | 15% | 7,97 | 7,72 | 8,38 | 8,02 | 8,09 |
| | 20% | 7,97 | 7,64 | 8,52 | 8,04 | 8,14 |

Un autre exemple est donné sur la figure 3.61 où les évolutions des CETs calculés et expérimentaux pour des composites Vsh2+V sont comparées. Le vanadium a un CET plus important que le verre Vsh2 ; par conséquent la dilatation des composites augmente lorsque la teneur en V augmente. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les CETs calculés. Nous pouvons donc

nous baser sur les valeurs calculées à partir du moment où les échantillons sont parfaitement densifiés. Au final, le bore ($\alpha$ = 8,06.$10^{-6}$ $K^{-1}$) et $B_4C$ ($\alpha$ = 6,39.$10^{-6}$ $K^{-1}$) influenceront fortement le CET composite puisque leur propre CET est faible. Leur ajout ne pourra donc se faire qu'en petite quantité.

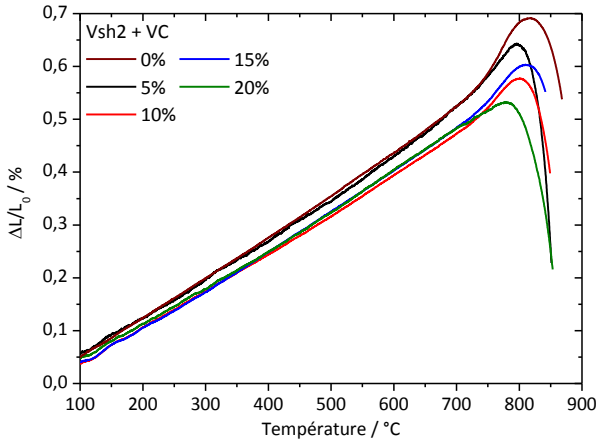



*Fig. 3.60 – Dilatation des composites Vsh2+VC en fonction de la température.*

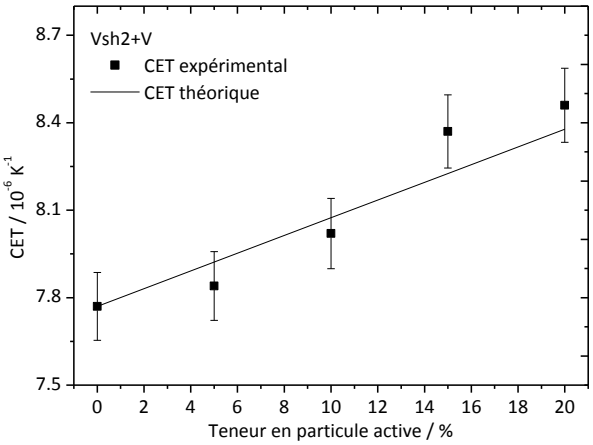



*Fig. 3.61 – Comparaison des CETs calculés et mesurés expérimentalement pour les échantillons Vsh2+V*

## 6.2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE PARTICULE ACTIVE SUR LA RÉSISTIVITÉ

La résistivité électrique (ρ) est une seconde propriété physique importante sur laquelle l'ajout de particules actives peut avoir une influence. En effet, d'un côté le verre peut être un très bon isolant ou un bon conducteur ionique en fonction des oxydes qu'il contient; d'un côté les particules sont plutôt des conducteurs électroniques. Cette propriété est particulièrement importante pour l'utilisation des composites en tant que joint pour pSOC puisque la résistivité électrique de ceux-ci doit être supérieure à 10 kΩ.cm.

Le verre Vsh2, contenant des cations monovalents, est un conducteur ionique grâce à la mobilité des ions alcalins. On s'attend donc à une résistivité électrique faible. A l'opposé, le Vsh1 aura une résistivité électrique importante de par les alcalino-terreux très peu mobiles qu'il contient. Pour un verre, on sait que plus la température est importante plus la résistivité électrique est faible [Dor73]. Ainsi, on peut se demander comment évolue la résistivité électrique des composites à haute température en fonction de la particule et de sa teneur. D'autant que le phénomène de percolation peut être rencontré pour les matériaux composites. Celui-ci décrit une transition d'un état vers un autre. Dans notre cas, elle pourrait correspondre au passage isolant/conducteur avec l'ajout des

particules actives conductrices. Tant que le composant conducteur ne représente qu'une faible part, le mélange agira comme un isolant. Le seuil de percolation équivaut à la composition pour laquelle le composite deviendra conducteur.

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur des pastilles densifiées par pression uniaxiale d'environ 8 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Les pastilles ont été recouvertes sur chaque face d'une laque d'or séchée par un traitement thermique de 12h à 300°C donnant ainsi un contact optimal entre les électrodes et l'échantillon. Les pastilles sont ensuite disposées dans une cellule de mesure qui est introduite dans un four. Ceci permet d'effectuer des mesures en atmosphère inerte entre 400 et 800°C pour éviter toute oxydation des particules actives. Les expériences sont menées sous un débit d'argon et les données sont collectées avec un analyseur de réponse en fréquences SI 1260 (Solartron). Pour les échantillons à base de Vsh1, les paramètres utilisés sont de 1 V pour la tension, de 10 à $3.10^7$ Hz pour la gamme de fréquences. Pour les échantillons à base de Vsh2, les paramètres utilisés sont de 50 mV pour la tension, de 0,1 à $3.10^6$ Hz pour la gamme de fréquences.

Ces analyses permettent d'obtenir des diagrammes de Nyquist. Par exemples, les figures 3.62 et 3.63 nous montrent l'évolution de la résistance (diamètre du demi-cercle) pour différentes températures et différentes compositions. On peut déjà remarquer pour ces exemples que la résistance diminue quand la température et la teneur en particule augmentent. L'ensemble des résistivités qui découlent de ces mesures sont représentées en fonction de la teneur en particule active sur les graphiques de la figure 3.64.

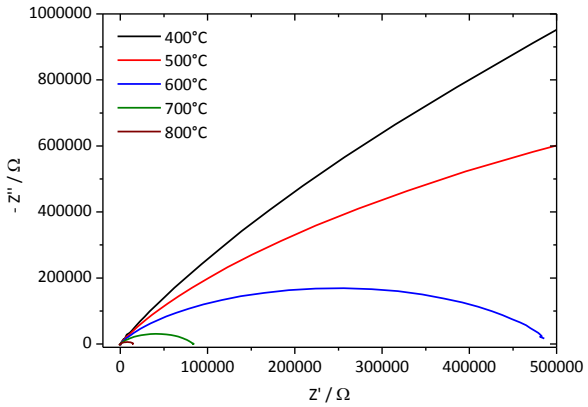



*Fig. 3.62 – Diagrammes de Nyquist de l'échantillon Vsh1+20%B pour différentes températures.*

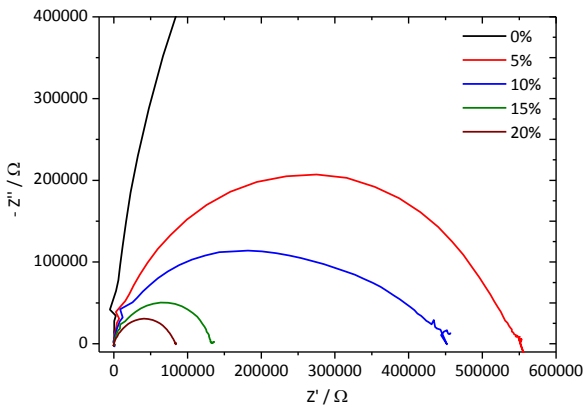
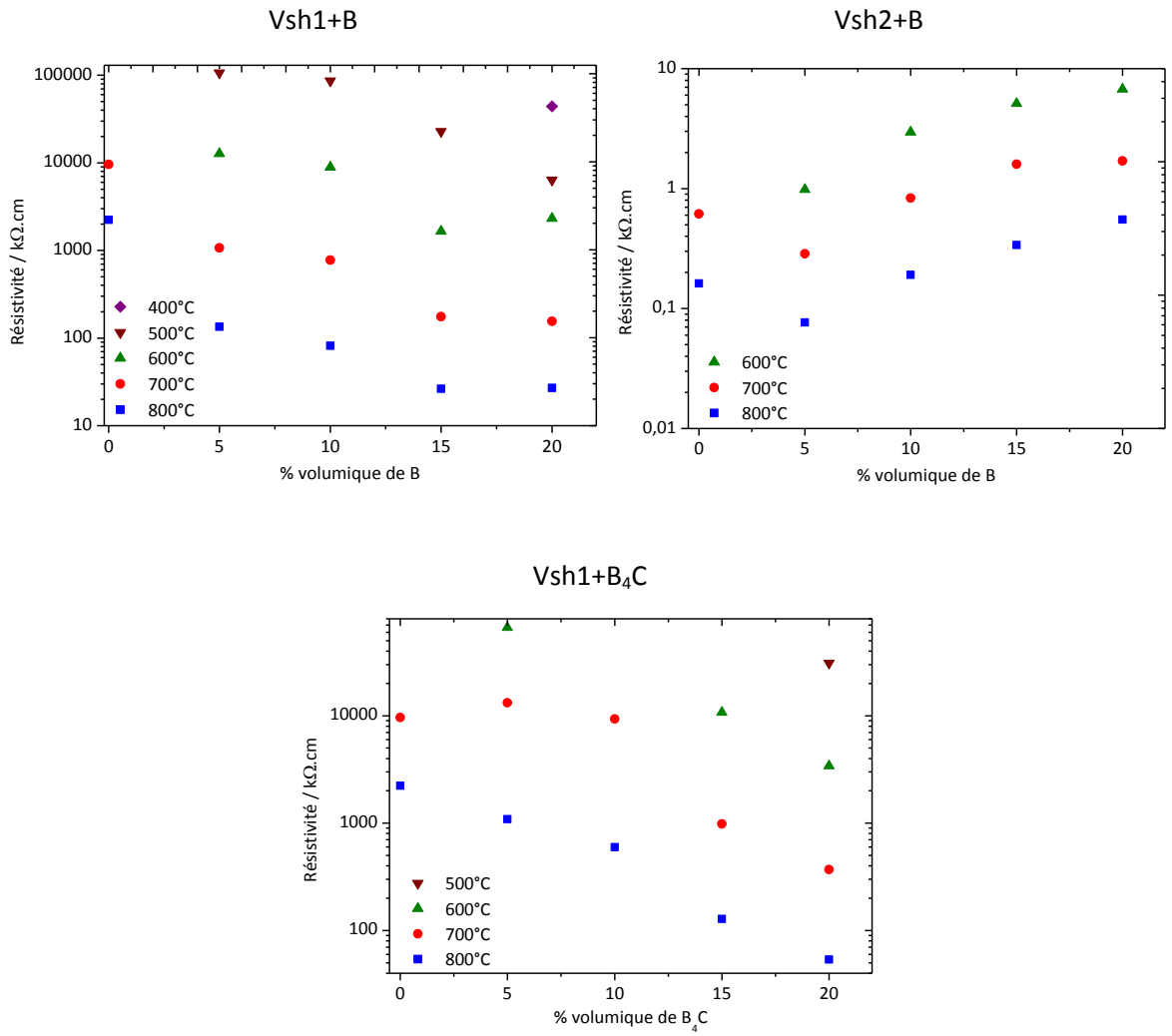



*Fig. 3.63 – Diagrammes de Nyquist des échantillons Vsh1 contenant différents pourcentages de B à 700°C.*

On peut voir avec ces données que l'influence de la matrice vitreuse est très importante. Lorsque l'on compare les gammes de valeurs pour chaque matrice quelles que soient les particules,

on constate que les résistivités du Vsh2 sont toujours inférieures à 10 kΩ.cm, au contraire du Vsh1. Sans ajout de particule, la résistivité à 800°C de Vsh1 est d'environ 2200 kΩ.cm tandis que celle de Vsh2 est de 0,22 kΩ.cm. Comme, nous l'attendions, le premier est donc un verre isolant, le second est un verre conducteur ionique en raison de sa composition à base d'alcalins ($Na^+$, $K^+$). Ce verre ne peut donc pas être utilisé en tant que joint rigide pour les pSOCs, mais il peut toujours être utilisé dans la compréhension des effets d'ajout des particules actives. Pour la résistivité, les contributions ioniques de la matrice et électroniques des particules compliquent les diagrammes de Nyquist. De ce fait, nous n'avons pas pu déterminer certaines valeurs de résistivité comme celles des échantillons Vsh2+$B_4C$.

D'une manière générale, quels que soit la matrice, le type de particule ou la teneur, nous pouvons associer à l'augmentation de la température la diminution de la résistivité. Celle-ci est favorisée par l'agitation thermique des atomes à haute température.



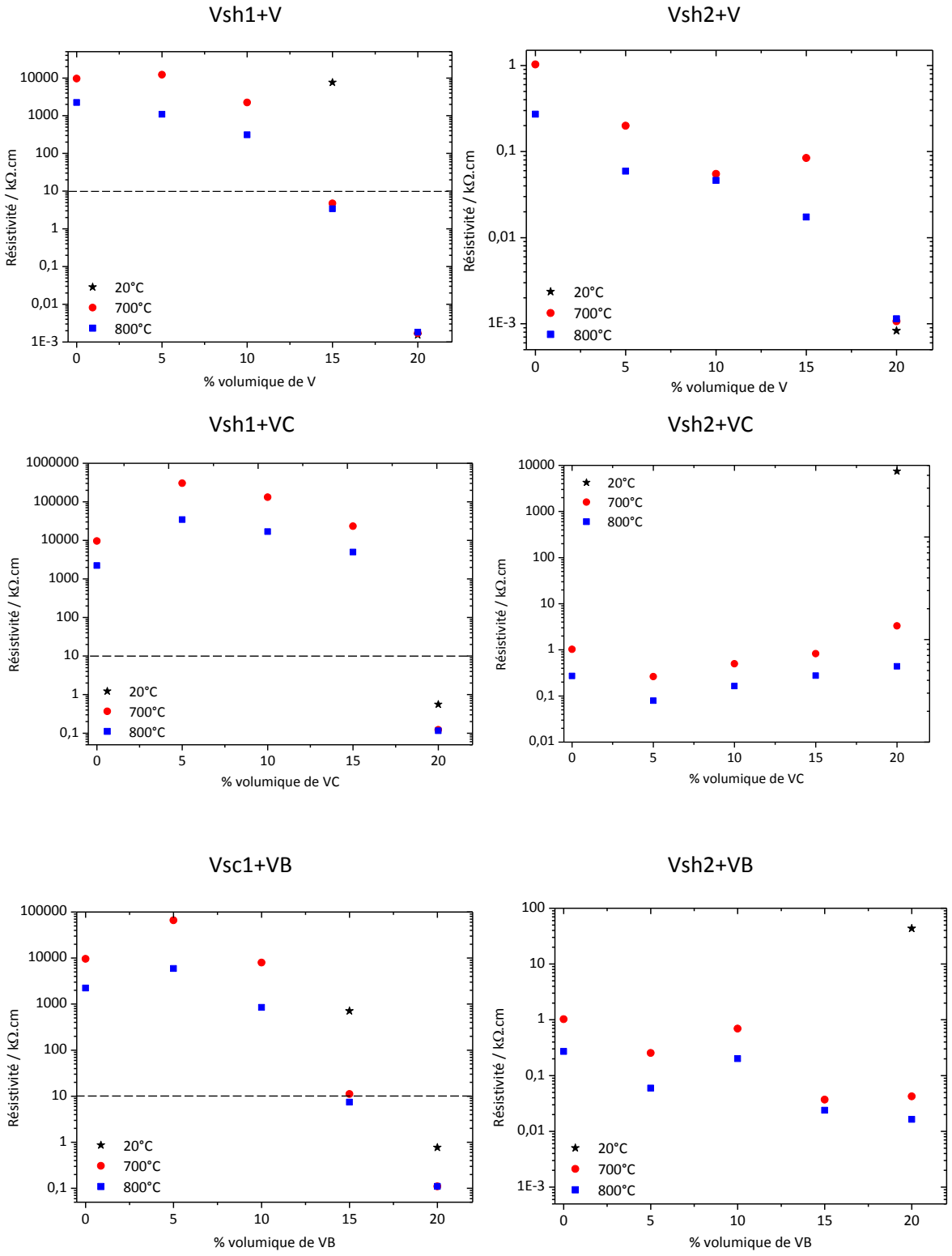



*Fig. 3.64 –Evolution de la résistivité des composites en fonction de la teneur en particules actives.*

Indépendamment, l'impact de chaque particule sur la résistivité est différent.

Pour le bore, on remarque que la résistivité diminue pour Vsh1 et augmente légèrement pour Vsh2 lorsque la teneur en particule active augmente. Ces comportements opposés peuvent

s'expliquer par la résistivité propre du bore (Fig. 3.65). La résistance de cet élément dépend fortement de la température puisqu'il est isolant à basse température et devient un excellent conducteur électronique à haute température. Cela dit, il reste parmi les cinq particules le moins bon conducteur, ses valeurs de résistivité étant comparables à celles de Vsh2 seul. De fait, l'ajout de particule B à Vsh2 limite la circulation des ions ($Na^+$, $K^+$) dans le verre. De plus, les faibles teneurs en bore ne permettent pas une conduction électronique. Ceci explique cette augmentation de résistivité électrique. Cet effet n'est pas observé pour le Vsh1 car il est totalement isolant et qu'un ajout de particule conductrice ne pourra que diminuer sa résistivité. Celle-ci elle reste supérieure à 10 kΩ.cm et le seuil de percolation ne semble pas être atteint. Pour le $B_4C$, bon conducteur électronique ($\rho = 1{,}21.10^{-5}$ kΩ.cm à 20°C), on observe le même phénomène lorsqu'il est ajouté au Vsh1.

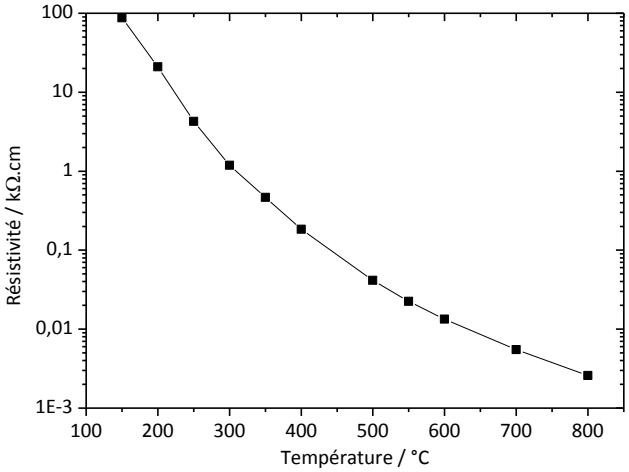



*Fig. 3.65 – Evolution de la résistivité du bore en fonction de la température.*

Les particules à base de vanadium sont conductrices électroniques (à 20°C $\rho_{VB} = 3{,}35.10^{-3}$ kΩ.cm, $\rho_V = 1{,}14.10^{-4}$ kΩ.cm, $\rho_{VC} = 9{,}42.10^{-5}$ kΩ.cm). Nous pouvons voir sur les graphiques de Vsh1 que l'effet de l'ajout de VB, V et VC est similaire aux ajouts de B et $B_4C$. Cependant, les valeurs de résistivité des échantillons contenant 15-20% de V, 15% de VC et 15-20% de VB sont inférieures au minimum de 10 kΩ.cm. Une utilisation comme joints dans les pSOCs semble difficile pour ces compositions. De plus, il semblerait que les seuils de percolations soient atteints pour les échantillons avec une teneur de 20%. La conductivité électronique des particules actives prédomine pour ces échantillons et régit la résistivité du composite. La diminution de la résistivité et l'effet de la percolation est également visible avec la matrice Vsh2 et l'ajout de vanadium. Celui-ci doit se situer pour des teneurs situées entre 15 et 20%. Par contre, les analyses des échantillons VB et VC ne montrent pas de percolation. Les conséquences des ajouts de VB et VC sur la résistivité ne semblent par importantes puisque les valeurs sont pratiquement stables. On constate néanmoins une légère

augmentation de la résistivité pour les échantillons Vsh2+VC. Nous pouvons comparer ceci, à un degré moindre, avec l'augmentation de la résistivité remarquée et expliquée pour les échantillons Vsh2+B.

Nous pouvons conclure sur ces analyses que la matrice vitreuse joue un rôle prédominant sur la résistivité tant que le seuil de percolation n'est pas atteint par l'ajout des particules. Ce seuil correspond à l'apparition de chemin de conduction électrique dans le composite. L'ajout des particules avant la percolation modifie tout de même les valeurs et d'autant plus si l'écart entre la résistivité de la particule et celle de la matrice vitreuse est grand. Enfin, l'influence de la température n'est pas négligeable car elle peut atteindre un ordre de grandeur entre 700 et 800°C. C'est un aspect qui est donc à prendre en compte dans le choix de la particule autocicatrisante en particulier pour l'application pSOCs.

## 7. UTILISATION DU COMPOSITE AUTOCICATRISANT EN CONDITION pSOC

Les composites autocicatrisants sont élaborés pour être utilisés comme joints de scellement rigides dans les pSOCs. L'adhésion avec les autres composants lors de l'étape de mise en forme et le comportement dans les conditions d'utilisation sont donc des paramètres importants sur lesquels l'ajout de particules actives pourrait influer. Il est donc important de connaître l'effet de l'ajout de ces dernières sur les propriétés en termes de réactivité. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux interactions entre un composite Vsh2 contenant des particules de VB avec le Crofer22APU. Pour cela, nous avons élaboré deux composites Vsh2+5%VB et Vsh2+20%VB déposés sur le substrat comme exposé précédemment (ch. Chapitre2 - 4.2). Un traitement thermique en isotherme à 700°C pendant 24 h, a ensuite été appliqué pour simuler les conditions opératoires des pSOCs. Une coupe de ces échantillons a été observée par microsonde de Castaing (Fig. 3.66 et 3.67).

Nous constatons que les échantillons adhèrent bien au Crofer22APU. La réaction entre la matrice vitreuse et le métal n'est pas trop importante et forme une interface de quelques micromètres d'épaisseur. L'adhésion du verre n'est donc pas altérée par la présence des particules actives. Cependant, nous remarquons une diffusion du chrome dans les composites sur environ 20 µm pour le composite contenant 5% de VB et de 40 µm pour le composite contenant 20% de VB. Le chrome est uniquement associé aux particules VB comme nous pouvons voir sur un profil élémentaire de l'échantillon Vsh2+20%VB (Fig. 3.68). De la gauche vers la droite du graphique, on observe :

- L'interface en $Cr_2O_3$ entre Crofer22APU et le composite Vsh2++20%VB,

- la matrice vitreuse Vsh2 sans chrome,
- un grain de VB d'environ 5 µm avec une surface contenant du chrome sur 1 à 1,5 µm,
- de nouveau la matrice Vsh2.

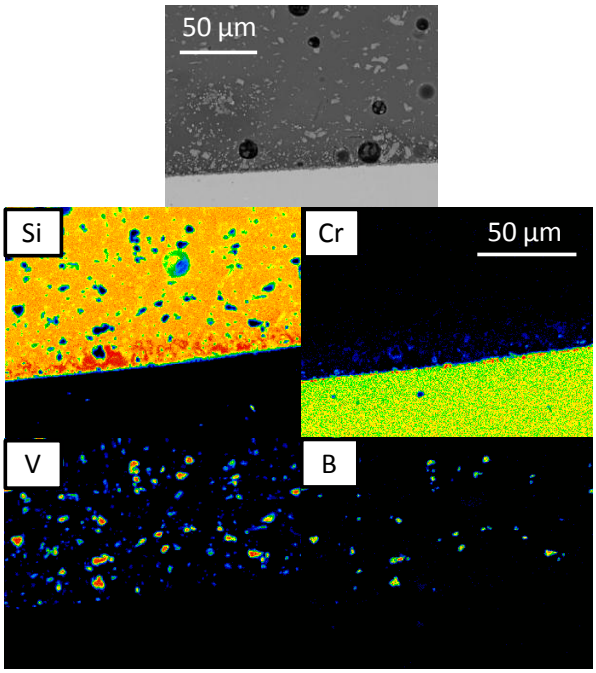



*Fig. 3.66 – Cartographies de répartition élémentaire obtenues par WDS de Vsh2+5%VB déposé sur Crofer22APU et traité 24h à 700°C.*

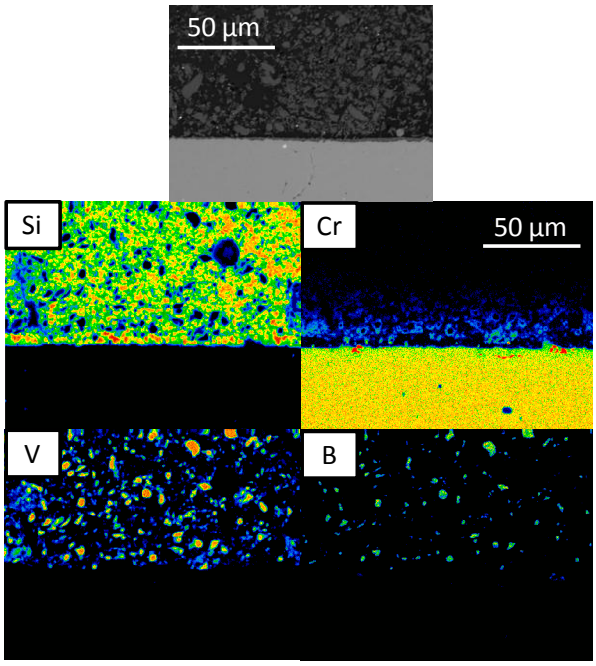



*Fig. 3.67 – Cartographies de répartition élémentaire obtenues par WDS de Vsh2+20%VB déposé sur Crofer22APU et traité 24h à 700°C.*

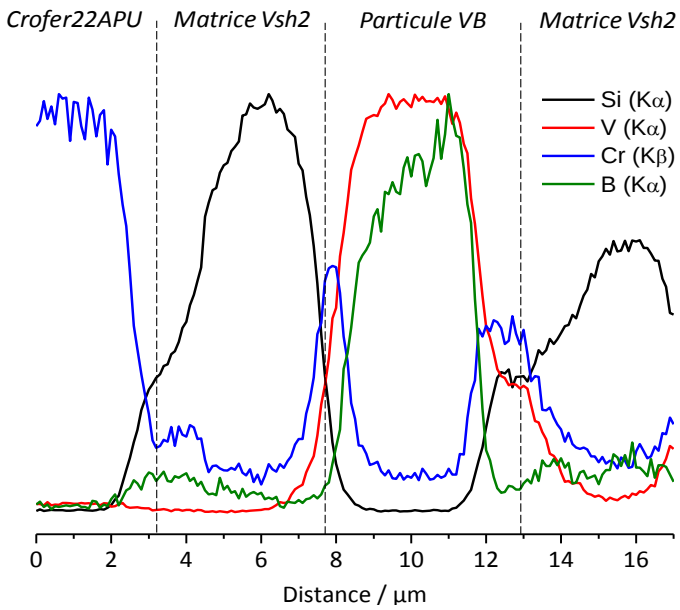



*Fig. 3.68 – Evolution relative des éléments Si, B, V et Cr au niveau de l'interface avec le Crofer22APU pour le verre Vsh2+20%VB obtenue par analyse WDS.*

Il y a donc une réactivité entre le substrat métallique et le VB pour former, en surface du grain, un alliage contenant du chrome. Il serait intéressant d'effectuer des traitements thermiques plus longs pour caractériser l'ampleur de cette réactivité entrainant une diffusion à travers le composite. Il semblerait que ce point n'entrave pas les propriétés de scellement du composite. On peut toutefois se demander si l'effet autocicatrisant du matériau ne serait pas affecté, notamment au niveau de l'oxydation des particules actives. Enfin, les résultats de ces analyses effectuées avec VB mériteraient d'être vérifiés avec d'autres particules.

## CONCLUSIONS

Ce chapitre était principalement basé sur la mise en évidence du procédé d'autocicatrisation extrinsèque développé pour les matériaux vitreux rigides à haute température. Le principe, testé dans notre cas à 700°C, consiste à ajouter à la matrice vitreuse des particules actives pour former un composite. Les particules doivent être capables de s'oxyder rapidement lors de l'apparition d'une fissure pour former des oxydes fluides. Ces derniers s'écoulent alors dans la fissure et réagissent localement avec la matrice vitreuse pour former une nouvelle phase colmatant le dommage. Ce procédé a été au départ développé pour les joints de scellement vitreux rigides des systèmes pSOCs. Toutefois, nous avons remarqué qu'il n'est efficace qu'à partir d'une certaine $P_{O2}$ et ceci quelle que soit la particule active. Il ne pourra donc être employé que du côté de l'anode pour la SOEC et de la cathode pour la SOFC. On peut se demander à partir de quelle $P_{O2}$ peut-on obtenir une autocicatrisation dans un temps raisonnable. Pour mettre en évidence le phénomène, nous avons utilisé successivement comme particule active le bore et le vanadium métallique, le $B_4C$ et le VC ainsi que le VB.

Les particules B et $B_4C$ génèrent du $B_2O_3$ à 700°C qui comble idéalement les fissures avec un mécanisme de cicatrisation basé sur la viscosité de l'oxyde en formant un borosilicate parfaitement étanche. Le procédé semble ne pas dépendre de la matrice vitreuse puisque la réaction se fait dans tous les cas rapidement tout en étant limitée dans l'espace. L'inconvénient de ces particules vient de leur cinétique d'oxydation lente à 700°C. De plus, B et surtout $B_4C$ ont des CETs assez faibles affectant au final les CETs des composites et ce d'autant plus que la teneur en particule est importante.

Les particules V et VC s'oxydent rapidement à 700°C pour former du $V_2O_5$ avec la formation intermédiaire de $VO_2$. La cicatrisation des fissures est obtenue avec plus ou moins de succès, celle-ci dépendra fortement de la matrice vitreuse. En effet, la réactivité avec le $V_2O_5$ joue un rôle important et donnera une cicatrisation très rapide dans le cas de Vsh2 et lente voire incomplète dans le cas de

Vsh1. Cette réactivité semble être le principal inconvénient puisque $V_2O_5$ s'associe pratiquement de manière exclusive avec les modificateurs du réseau vitreux pour former des vanadates cristallisés. La réaction ne semble pas limitée, ce qui a pour conséquence une détérioration générale de la matrice vitreuse sur le long terme. Ceci nous permet d'émettre des doutes sur l'étanchéité et donc sur la possibilité d'obtenir une autocicatrisation avec ce type de particule active.

Le VB est une particule intermédiaire aux précédentes puisqu'il forme à la fois du $B_2O_3$ et du $V_2O_5$. Il permet donc de combiner les avantages des deux types de particules détaillées ci-dessus à savoir : une oxydation rapide et l'obtention après cicatrisation d'une fissure colmatée, stable et étanche. Au final, nous avons constaté que $B_2O_3$ limite les effets négatifs de $V_2O_5$, ce qui fait de lui un oxyde indispensable pour la qualité de l'autocicatrisation. De ce fait, l'utilisation d'une particule du type $VB_2$ générant plus de $B_2O_3$ serait certainement bénéfique.

Dans cette étude, les essais ont été réalisés avec 20% en volume de particule dans le matériau vitreux. Un essai avec 10% de VB dans Vsh2 a permis de confirmer la faisabilité de procédé à de plus faible teneurs en particules actives.

Enfin, nous avons abordé plusieurs points concernant l'application en tant que joints de scellement pour les pSOCs. Nous avons évalué l'influence des particules actives sur les propriétés finales du matériau telles que le CET, la résistivité et l'adhésion sur le Crofer22APU. Plus la teneur en particules actives est importante plus les propriétés du composite en seront affectées. Il faut donc trouver un compromis entre l'efficacité de l'autocicatrisation et la conservation des propriétés initiales du matériau et ce pour chaque particule.

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de notre travail était de proposer des solutions permettant d'augmenter la durée de vie des joints de scellement de cellules électrochimiques de type SOFC et SOEC (pSOCs). Nous nous sommes intéressés aux phénomènes d'autocicatrisation en adaptant aux matériaux vitreux des procédés utilisés pour d'autres types de matériaux. Nous avons développé deux solutions :

1. des joints vitreux pâteux à la température de fonctionnement des systèmes pSOCs, donc autocicatrisants sous l'effet de leur viscosité réduite.
2. des joints vitreux rigides s'autocicatrisant à la température de fonctionnement des systèmes pSOCs.

La première solution a nécessité l'élaboration d'une nouvelle composition de joint vitreux. A partir d'un travail de formulation, nous avons proposé une série de compositions de verres pâteux ($Na_2O$-$K_2O$-$La_2O_3$-$B_2O_3$-$ZrO_2$-$SiO_2$, série Vsc3). De légères variations des teneurs en $B_2O_3$, $ZrO_2$ et $SiO_2$ ont permis de moduler les propriétés thermiques. Ceci a pour intérêt d'obtenir un compromis entre la viscosité à la température de fonctionnement des systèmes de 800°C, et la viscosité la plus faible possible à 900°C pour permettre la mise en forme du joint. Ces verres, qui présentent aussi l'avantage d'avoir une bonne stabilité sous les conditions d'utilisations des pSOCs, sont une solution alternative aux compositions actuellement en cours d'utilisation. En effet, les différentes analyses ont montré une bonne tenue à la dévitrification et une faible réactivité avec les autres composants des pSOCs. Des analyses en atmosphère humide devront toutefois être réalisées pour confirmer ce point. L'avantage majeur de notre formulation est le maintient sur le long terme du joint à l'état de verre pâteux, c'est-à-dire que la viscosité reste inchangée vers $10^{7,6}$ Poise. Ainsi, lors de cycles thermiques, ces verres auront la capacité de s'autocicatriser quasi indéfiniment. Cette autocicatrisation, que l'on nomme intrinsèque, repose essentiellement sur le ramollissement du verre. Ceci a été vérifié par des analyses en microscopie environnementale. Nous avons pu établir un lien entre la viscosité des verres et la cicatrisation des fissures. Celle-ci est obtenue pour des viscosités inférieures à $10^{8,5}$ Poise. Ce travail incluant les compositions de la série Vsc3 est à l'origine d'un dépôt de brevet en collaboration avec le laboratoire de développement des matrices de conditionnement (LDMC) du CEA de Marcoule [Non11].

Pour la seconde solution, nous avons adapté le procédé d'autocicatrisation extrinsèque aux matériaux vitreux. Nous avons pu montrer les points suivants :

- L'ajout de particules actives, génératrices de $B_2O_3$ et de $V_2O_5$ par oxydation, conduit au phénomène d'autocicatrisation. Il dépend de plusieurs paramètres, tels que la teneur en particules actives, la cinétique d'oxydation de ces particules, et la nature chimique à la fois des oxydes cicatrisants et de la matrice vitreuse.
- Le procédé d'autocicatrisation a été mis en évidence et validé par des tests *in situ* réalisés par MEB environnemental équipé d'une chambre haute température sous atmosphère oxydante. Cette technique nous a permis de visualiser à 700°C la cicatrisation de la fissure en fonction du temps et pour différents types de particules actives.
- La réactivité entre les oxydes cicatrisants ($B_2O_3$ et/ou $V_2O_5$) et la matrice vitreuse influe fortement sur la qualité de l'autocicatrisation. Il a notamment été montré par RMN des solides que le $V_2O_5$ extrait les modificateurs de réseau de la matrice vitreuse pour former des vanadates dans la fissure. Toutefois, ceci a pour conséquence directe la détérioration locale de la matrice vitreuse après 96 heures. A l'inverse, le $B_2O_3$ produit une meilleure cicatrisation grâce à sa solubilisation dans la matrice vitreuse pour former un borosilicate.
- L'addition des particules a une influence modérée sur les propriétés initiales du verre de scellement, telles que le coefficient de dilatation thermique ou encore la résistivité, et ne présente pas d'effet négatif pour des teneurs < 15vol.%.

Cette partie de notre travail a également fait l'objet d'un dépôt de brevet [Coi09] et de publications [Coi10a], [Coi10b].

ORIENTATIONS FUTURES

Notre travail ouvre des perspectives intéressantes, mais de nombreux points doivent encore être évalués avant d'envisager une application :

- il faut dans un premier temps réaliser des essais de scellement. Les premiers essais que nous avons effectués sont encourageants mais ont besoin d'être poursuivis.
- Il sera nécessaire de tester l'effet de l'autocicatrisation sur la tenue en cyclage thermique et à long terme des joints de scellements autocicatrisants.

Concernant plus particulièrement l'autocicatrisation extrinsèque :

- La teneur en particules actives devra être optimisée.
- La nature des particules actives peut encore être optimisée. Si le $B_2O_3$ semble indispensable, il faudrait évaluer l'effet d'autres oxydes. Il pourrait être aussi intéressant de combiner différentes particules actives afin d'en exploiter les propriétés complémentaires.

Pour évaluer l'évolution de l'étanchéité des joints autocicatrisants, nous avons conçu au laboratoire un banc d'essai, schématisé sur la figure Co.1. Il consiste à soumettre le joint vitreux situé

entre deux chambres à une différence de pression constante d'environ 200 à 300 mBar. Ce joint, qui scelle des plaques métalliques et/ou céramiques entre elles, est inséré dans un four permettant de simuler les conditions d'utilisation des systèmes pSOCs (température, atmosphère, humidité). La pression des deux chambres est mesurée en temps réel, ce qui permet de détecter les fissurations et cicatrisations en cours de cyclages. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de mettre en œuvre ce montage.

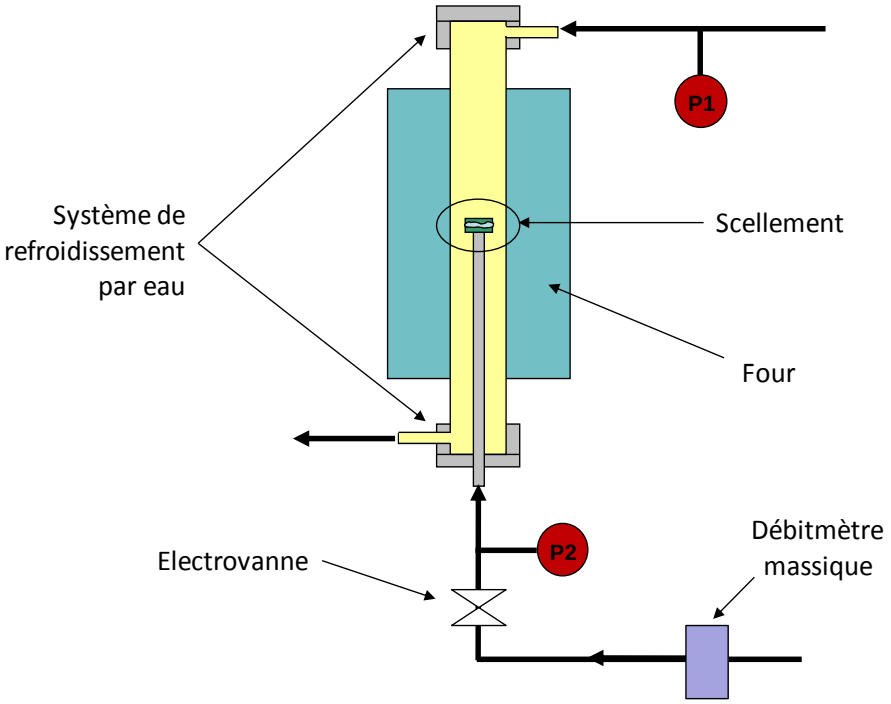



*Fig. Co.1 – Schéma représentant le principe du montage d'étanchéité.*

# ANNEXE A
# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

**Principe**

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été imaginée par Roberts-Austen en 1899. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques (transformations allotropiques, températures de fusion, de décomposition...) dans le domaine de température étudié. Le schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle couplé à une thermogravimétrie est présenté sur la figure A1.

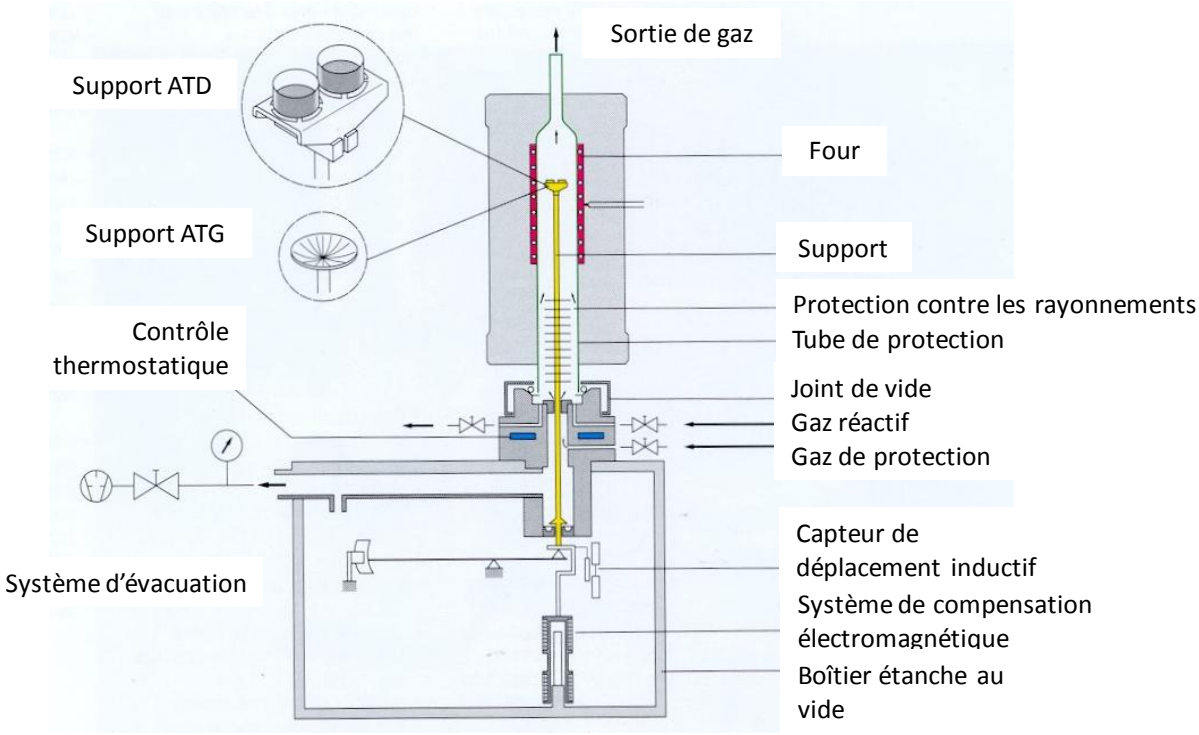



Fig. A1 – Appareil d'analyse thermique différentielle (couplé à une thermogravimétrie) [Tdi-a].

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements. Il convient de préciser que la méthode est destructrice pour l'échantillon.

Pour les mélanges, une détection des constituants n'est pas toujours réalisable car de nombreuses limitations empêchent l'ATD d'être une méthode générale d'analyse quantitative:

- chevauchement des accidents caractéristiques,
- réactions chimiques entre constituants solides du mélange,
- apparition d'une phase liquide qui entraîne une réaction secondaire avec les autres corps,
- influence de certaines impuretés sur la forme et la position des accidents.

L'intérêt de l'ATD pour l'étude des matériaux tels que les céramiques porte sur trois points essentiels :

- la mise en évidence des phénomènes de transition de phases.
- l'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques.
- l'évaluation de la température de cuisson du matériau étudié en fonction des phases apparues.

L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis d'un flux de chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recoupement avec les autres méthodes physico-chimiques (notamment la diffraction de rayons X avant et après ATD).

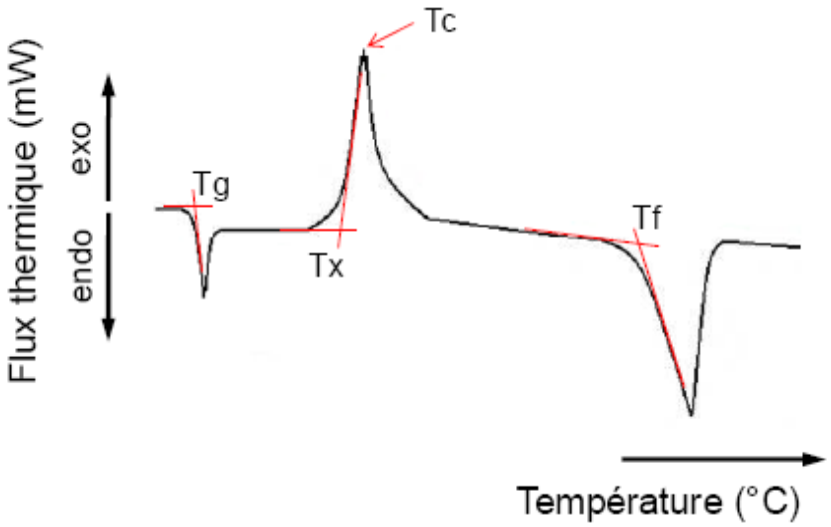



*Figure A2 – Thermogramme d'un verre obtenu par analyse thermique différentielle [Bar].*

**Interprétation d'une courbe ATD obtenue dans le cas d'un verre**

Lors de l'étude d'un échantillon vitreux pouvant présenter les différentes transformations citées précédemment, la courbe d'ATD ressemble généralement à celle présentée sur la figure A2. Le pic de cristallisation (exothermique) et le pic de fusion (endothermique) apparaîtront seulement pour les matériaux qui peuvent former des cristaux. En effet, la chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans le verre, et si la chauffe continue après le point de cristallisation $T_c$, on peut atteindre la température de fusion des cristaux ($T_f$). Les matériaux qui restent à l'état amorphe ne montreront ni cristallisation ni fusion.

A la différence de la cristallisation et de la fusion, la transition vitreuse ($T_g$) ne se traduit pas par un pic exothermique ou endothermique. Cela est dû au fait que lors de cette transition, il n'y a ni chaleur latente dégagée ni absorbée. A la température de transition vitreuse, il n'y a qu'un changement de la capacité de chaleur : la transition vitreuse est une transformation du second ordre. A l'inverse, les transitions telles que la fusion et la cristallisation présentant des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

# ANNEXE B

# Analyse Thermogravimétrique (ATG)

**Principe**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Elle a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse. Elle est le fait de quatre acteurs : la nature de l'échantillon, la masse, le temps et l'environnement. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse. Il existe plusieurs dispositifs qui diffèrent selon les constructeurs (Fig. B1).

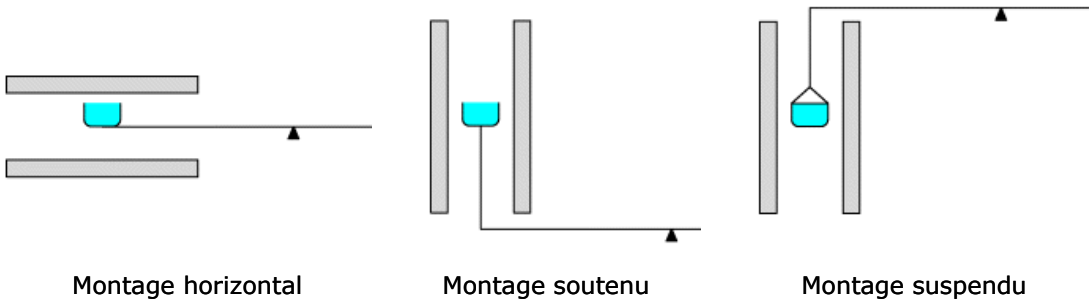



*Fig. B1 – Disposition de l'échantillon dans le four [Tdi-b].*

Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont la calorimétrie (DSC) ; l'analyse thermique différentielle (ATD) (Fig. A1) ainsi que des techniques dites de séparation telle que la spectrométrie de masse (MS) et la chromatographie.

**Interprétation de différentes formes de courbes types**

Différentes familles de courbes TG peuvent être observées (Fig. B2) :

- courbe 1 : pas de décomposition avec perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu ; il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (couplage ATD, par exemple). Aucun produit volatil ne s'est échappé ;

- courbe 2 : perte de masse rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation aux basses températures ;
- courbe 3 : décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques ainsi que la stœchiométrie de la réaction ;
- courbe 4 : décomposition de l'échantillon en plusieurs étapes. Les températures de limite de stabilité peuvent être définies pour chaque étape. Des études stœchiométriques de réaction et/ou de cinétiques complexes peuvent être réalisées ;
- courbe 5 : prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil ;
- courbe 6 : ensemble de réactions donnant lieu à une prise puis à une perte de masse (par exemple, une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute température).

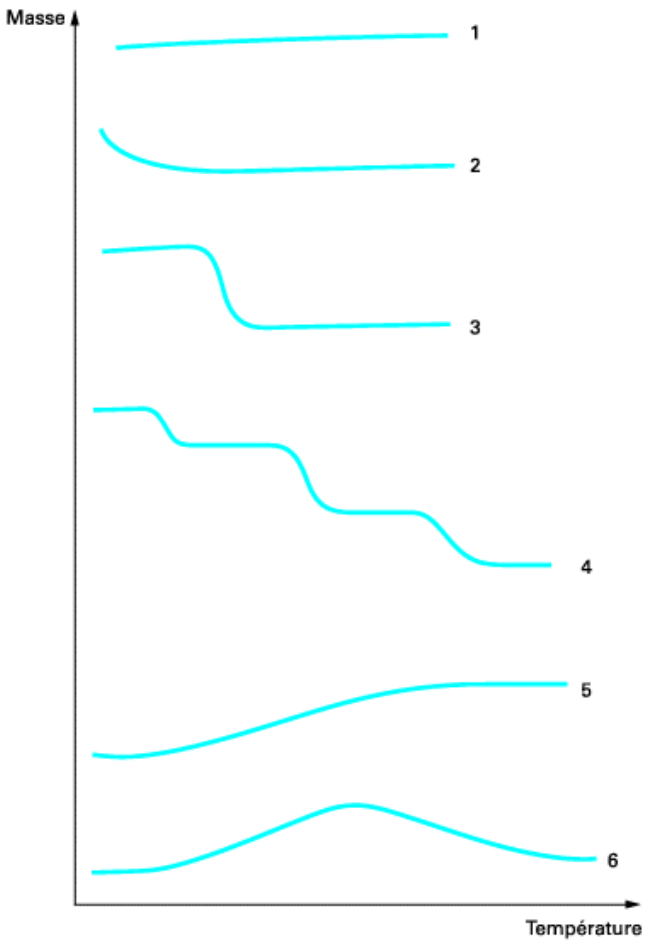



*Fig. B2 – Différentes familles de courbes observées en thermogravimétrie [Tdi-b].*

# ANNEXE C
# Analyse Thermomécanique (ATM)

**Principe**

L'analyse thermomécanique (ATM) mesure de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon sous charge fixe en fonction du temps et de la température. Les transitions éventuelles d'une substance peuvent être détectées. Comme pour l'analyse thermique différentielle, la mesure est destructrice pour l'échantillon. Le dispositif d'analyse thermomécanique présenté sur la figure C1 comprend :

- un four régulé, programmé muni d'un thermocouple placé près de l'échantillon,
- un capteur de déplacement souvent de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer) avec une résolution nanométrique pour mesurer la variation dimensionnelle de l'échantillon,
- un système contrôlant l'application de la force transmise par le palpeur de mesure de déplacement à l'échantillon,
- un système de traitement du signal résultant,
- un système d'évaluation des données,

Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée (inerte ou oxydante) ou sous vide.

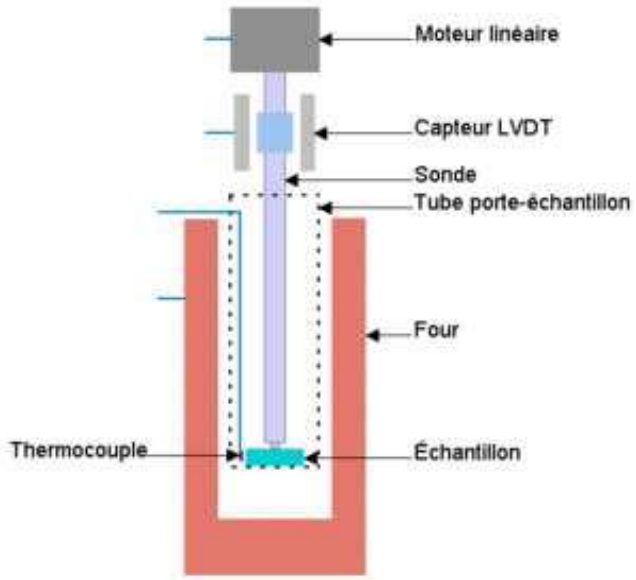



*Fig. C1 – Appareil d'analyse thermomécanique.*

**Interprétation d'une courbe d'ATM**

Pour les verres, on peut déduire des courbes le coefficient d'expansion thermique, la transition vitreuse ($T_g$) et le ramollissement dilatométrique ($T_{rd}$). La transition vitreuse n'est observable que si le verre a été préalablement recuit.

*Température de transition vitreuse*

Le phénomène de transition vitreuse s'accompagne en particulier d'une augmentation du volume libre, donc du coefficient de dilatation. Le coefficient de dilatation thermique ou d'expansion thermique (CET) variant brusquement au voisinage de la température de transition vitreuse $T_g$, il sera possible de déterminer par ATM la température de cette transition (Fig. C2). La mesure de la $T_g$ par ATM n'est possible que si le verre a été préalablement recuit.

*Température de ramollissement dilatométrique*

La température de ramollissement dilatométrique (notée $T_{rd}$) correspond à la température à partir de laquelle le palpeur commence à pénétrer dans l'échantillon. L'échantillon a alors une viscosité proche de $10^{11}$ Poise. Cette température peut être déterminée pour un verre recuit et pour un verre trempé (Fig. C2 et Fig. C3).

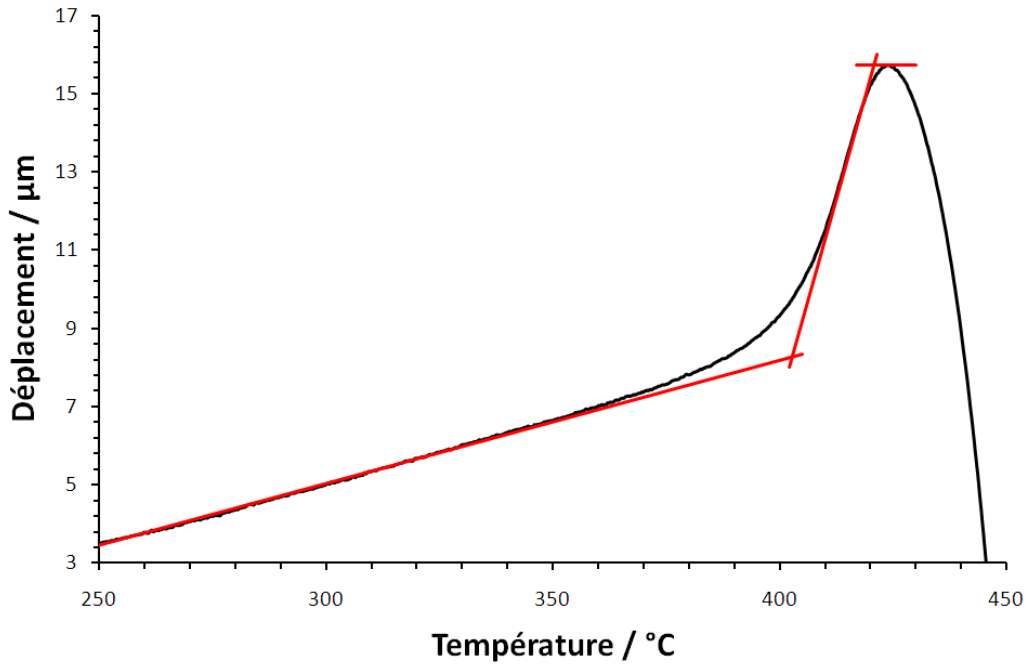



*Fig. C2 – Courbe d'analyse thermomécanique d'un verre de phosphate recuit.*

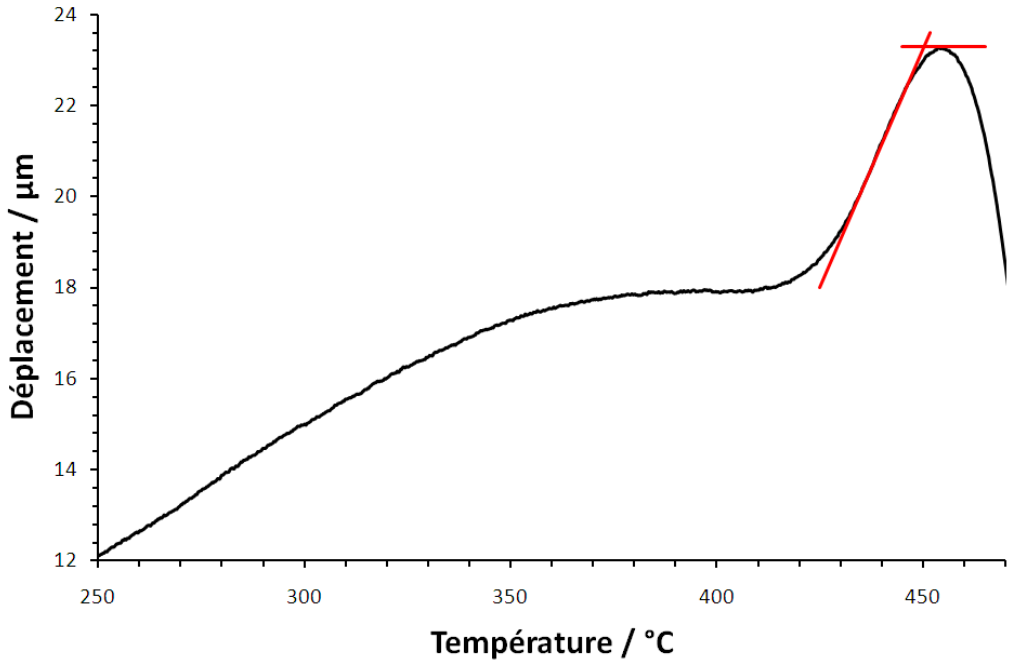



*Fig. C3 – Courbe d'analyse thermomécanique d'un verre de phosphate trempé.*

*Coefficient d'expansion thermique*

Un barreau isotrope soumis à une variation de température ΔT, s'allonge de :

$$\Delta L = \alpha.\Delta T \qquad \text{(E. C1)}$$

Si $L_0$ représente la longueur initiale, l'élongation unitaire a donc pour expression :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha.\Delta T \qquad \text{(E. C2)}$$

Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéaire α (E. C1 et E. C2) peut se définir comme le rapport de l'élongation unitaire à l'accroissement de température. Graphiquement, il représente la pente de la courbe $\Delta L/L_0 = f(T)$. Il est en général donné pour un domaine de température limité.

# ANNEXE D

# Microscopie chauffante - Hot Stage Microscopy (HSM)

La microscopie chauffante est une méthode qui permet d'observer directement l'évolution de la morphologie d'un échantillon en fonction de la température et du temps.

**Principe**

Le dispositif est composé de trois principaux éléments :

- une source lumineuse (lampe halogène),
- un four tubulaire refroidi par eau dont la température maximale est de 1600°C et la vitesse de chauffe maximale est de 80°/min,
- une caméra qui enregistre l'évolution de la silhouette de l'échantillon.

Les trois éléments montés sur un banc optique qui assure un alignement constant comme le montre la figure D1. L'acquisition des données se fait informatiquement.

Cette technique permet d'obtenir des résultats très diverses sur les échantillons telles que les températures de fusion, de frittage ou encore la mouillabilité (interaction avec le substrat). Plusieurs classes de matériaux peuvent être étudiées avec le microscope chauffant mais il est particulièrement utile pour les matériaux de type vitreux. En effet, c'est une méthode simple et adaptée pour évaluer la viscosité des verres sur une large gamme allant de la température de fluage à des températures proche de la $T_g$. Au moyen de verres de référence, les morphologies correspondant à des températures caractéristiques sont associées à des valeurs de viscosités. Les températures caractéristiques fournies par HSM sont les températures de déformation, de sphère de demi-sphère et de fluage. Ces données dépendent fortement des conditions expérimentales telles que la vitesse de chauffe et les paramètres physiques du verre (tension superficielle et distribution de la taille des particules).

Typiquement, les échantillons se présentent sous forme de pastille cylindrique de poudre (hauteur : 3 mm; diamètre : 2 mm) que l'on dépose sur un substrat (alumine, métal, ...). L'ensemble est ensuite introduit dans le four tubulaire dans lequel l'atmosphère peut être contrôlée (argon, oxygène, …).

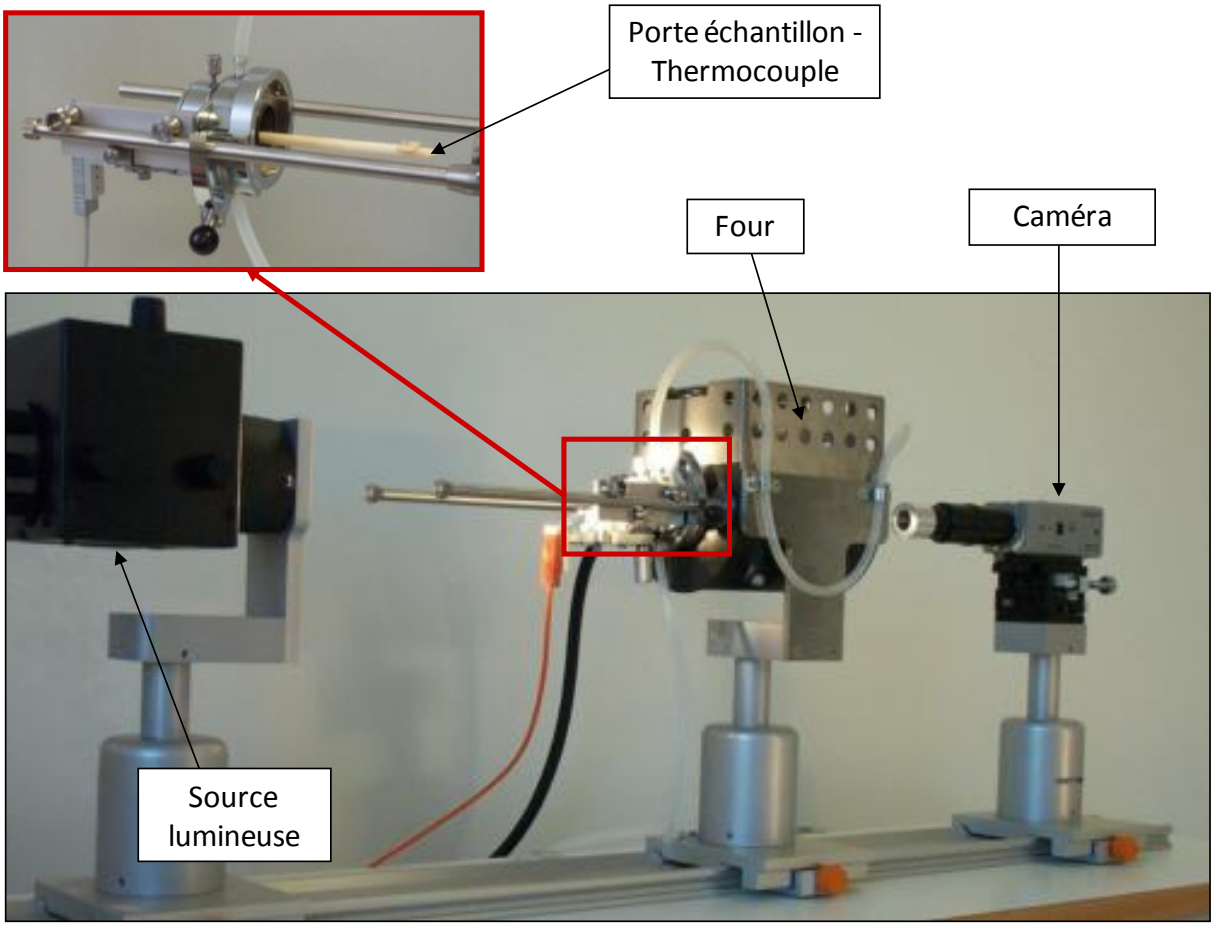



*Fig. D1 – Photographie du dispositif expérimental d'un microscope chauffant.*

**Interprétation des données HSM**

L'évolution morphologique de la pastille en fonction de la température est représentée par son aire, son facteur de forme et ses angles à la base et au sommet (Fig. D2). Le facteur de forme correspond à la différence entre la silhouette observée et un demi-cercle "parfait" [Pas05]. L'angle de contact est quant à lui représenté par l'angle intérieur entre la pastille et le substrat.

Les températures caractéristiques dépendant du protocole expérimental (vitesse de chauffe) sont définies de la manière suivante :

- température de début de densification : définie par l'utilisateur comme la température à partir de laquelle l'aire diminue (Fig. D2);
- température de fin de densification : définie par l'utilisateur comme la température à partir de laquelle l'aire se stabilise (Fig. D2);
- température de déformation (Fig. D2-1) : le facteur de forme est modifié de 1.5% et l'un des angles du haut de la pastille a augmenté de 10%;
- température de sphère (Fig. D2-2) : l'angle supérieur gauche ou droit (prédéfini par l'utilisateur) est complètement arrondi et la hauteur de la pastille est égale à sa largeur;

- température de demi-sphère (Fig. D2-3) : le facteur de forme est supérieur ou égal à 0.98 et la hauteur de la pastille est inférieur ou égale à la moitié de sa largeur (à la ligne de base);
- température de fluage (Fig. D2-4) : la hauteur est inférieure au tiers de sa hauteur à la température de demi-sphère.

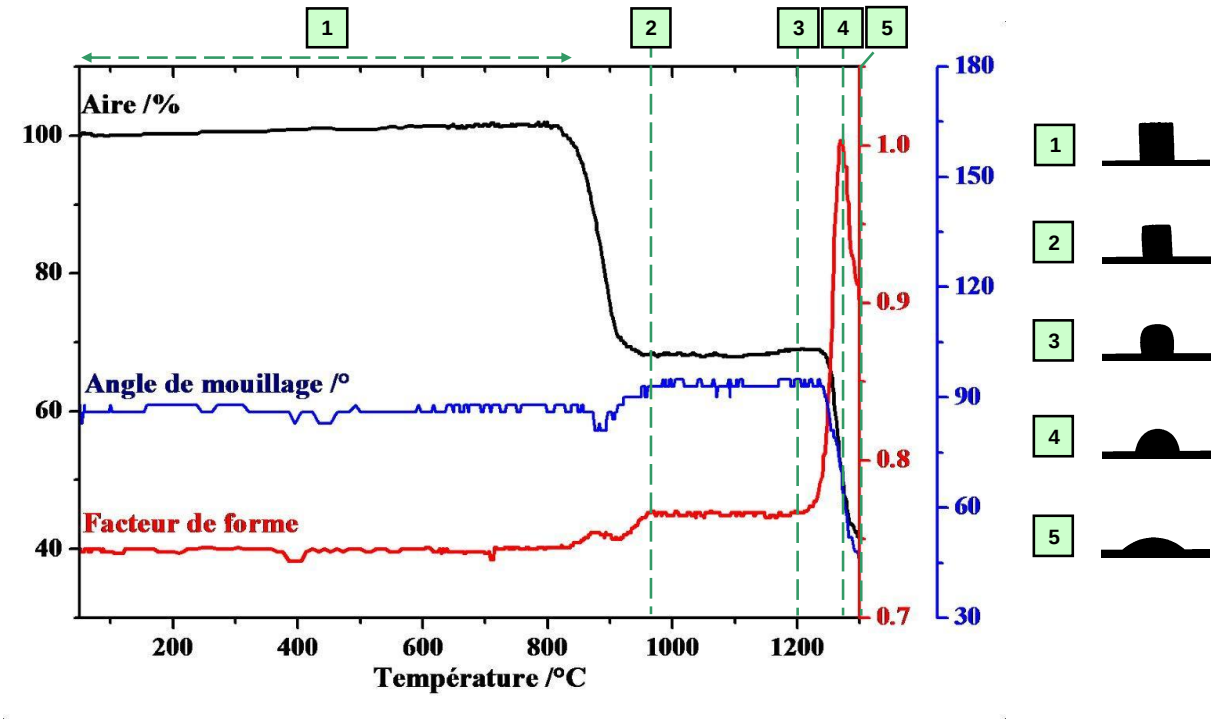



*Fig. E2 – Exemple de résultats obtenus par HSM en fonction de la température (l'aire, le facteur de forme et l'angle de mouillage) et évolution des différentes morphologies observées.*

# ANNEXE E

# Mesures de viscosité

De nombreuses méthodes permettent de mesurer des gammes de viscosité différentes :

- le viscosimètre à chute de bille (10-$10^7$ Poise),
- le viscosimètre à rotation (10-$10^4$ Poise),
- l'allongement de fibres ($10^7$-$10^{15}$ Poise),
- la déformation d'une baguette ($10^8$-$10^{15}$ Poise),
- un viscosimètre à pénétration ($10^9$-$10^{13}$ Poise).

Certaines techniques permettent de définir uniquement la température correspondant à un point fixe. Par exemple, la dilatométrie définit la température de ramollissement dilatométrique $T_d$ ($10^{11,3}$ Poise) et l'analyse thermique différentielle (ATD), la température de transition vitreuse ($10^{13-13,6}$ Poise).

Dans notre cas, nous avons utilisé la déformation de baguette de verres pour les hautes viscosités plutôt que l'allongement de fibres. Pour les basses viscosités, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre à rotation.

**Viscosité à basse température**

*Principe*

La mesure est effectuée sur une tige de faible diamètre ce qui permet de limiter les gradients thermiques. Le principe consiste à mesurer au cours du temps la déflexion de la tige soumise à une charge placée en son centre. La viscosité est déduite de la vitesse de déflexion de la tige, de la charge appliquée et des paramètres géométriques du dispositif. A température constante (mode statique), le dispositif peut être appliqué à basse température ($T<T_g$) pour mesurer la cinétique de relaxation structurale. La seule détermination de la vitesse de flexion nécessaire au calcul de la viscosité confère également à cette méthode la possibilité de travailler en température (mode dynamique).

*Dispositif expérimental*

Le viscosimètre basse température est constitué d'un four tubulaire vertical bi-bloc à ouverture latérale au milieu duquel vient se positionner l'échantillon. Ce dernier est maintenu au centre du four au moyen d'un tube de silice (27 mm de diamètre) sur lequel deux encoches à son extrémité supérieure assurent le positionnement de la tige de verre. La charge appliquée au centre de la tige (principe de la flexion trois points) est transmise au moyen d'une canne de silice (longueur

> 30 cm, diamètre ~ 2 mm) placée dans le tube de silice. Le bas de la canne contient une série ajustable de masses (de 15 à 100 g) ainsi qu'une cible métallique permettant la mesure de déplacement. Ces dernières sont réalisées à l'aide d'un capteur électromagnétique fonctionnant sur le principe des courants de Foucault : un capteur fixe placé quelques millimètres au-dessous de la cible enregistre le déplacement de la cible mobile solidaire de la tige de silice. La précision de ce capteur est de 50 nm. La tension mesurée permet de définir la flexion de l'échantillon. La régulation de la température du four est effectuée grâce à deux thermocouples : un thermocouple de consigne et un thermocouple placé au plus près de l'échantillon pour donner la température réelle de l'échantillon.

*Calcul de la viscosité*

Les travaux de Trouton [Tro03] permettent de calculer la viscosité à partir des mesures au cours du temps de la flexion de la tige soumise à son propre poids. L'équation est obtenue en écrivant la résultante des moments de force qui s'appliquent sur la tige. Son adaptation à la flexion sous contrainte donne la relation :

$$\eta_T = \frac{gL^3}{2{,}4I\nu_T}\left(M + \frac{\rho AL}{1{,}6}\right) \qquad \text{(E. E1)}$$

avec g, l'accélération de la pesanteur (cm/s$^2$) ; I, le moment d'inertie de la section de la tige (*cm$^4$*) *(dans le cas d'un barreau de section carrée, I= a$^4$/12 où a est la longueur du côté)* ; ν, la vitesse de déflexion au centre de la tige à la température T (cm/s) ; A, l'aire de la section (*cm$^2$*) ; M, la masse de la charge appliquée au centre de la tige (g) ; ρ, la masse volumique de l'échantillon (g/*cm$^3$*) ; L, l'écartement entre les deux supports (cm).

Le premier terme de cette équation correspond à la flexion de la tige sous l'action de la charge alors que le second terme tient compte de sa flexion sous son propre poids. La contribution de ce dernier terme est faible. A l'exception de la variable $\nu_T$, les paramètres sont prédéfinis par la géométrie et les conditions expérimentales et sont considérés comme invariants. La viscosité obtenue est exprimée en poise.

*Réalisation de la mesure*

Les expériences ont été réalisées sur des barreaux de verre de section carrée de 4 mm. Ces échantillons sont préparés avec une précision supérieure à 0,01 mm. Un polissage est finalement effectué jusqu'à un grain égal au micron. La vitesse de chauffe est de 20°C/h et la masse appliquée est de 100 g. La température et la déformation sont enregistrées à intervalles de temps réguliers (30 s).

**Viscosité à haute température**

*Principe*

Dans cette méthode, le couple de cisaillement s'exerçant sur un cylindre plongeur en rotation dans le creuset fixe contenant le liquide est mesuré. Le verre est contenu dans un creuset de platine puis l'ensemble est placé dans un four tubulaire vertical. Lorsque le verre a atteint sa température de fusion, le cylindre plongeur (également en platine) est introduit. A ce moment, ce cylindre est en rotation et est directement relié au viscosimètre fixé au-dessus du four. Une gamme de vitesses comprises entre 0 et 800 tr/mn est balayée par le viscosimètre.

*Réalisation de la mesure*

Les mesures sont effectuées à des températures fixes jusqu'à des températures permettant le déplacement du cylindre plongeur dans le bain visqueux.

L'expérience consiste à mesurer, à différentes températures, le couple de cisaillement (contrainte) exercé sur le plongeur en fonction de la vitesse de rotation. Dans le cas d'un fluide newtonien, le résultat de l'expérience est une droite dont la pente est la viscosité.

**Tracé des courbes de viscosité**

Les données expérimentales permettent de couvrir les gammes de viscosité : $10^{14}$ - $10^{11}$ et $10^{1}$ - $10^{5}$ Poise. Ensuite, la courbe de viscosité est obtenue par affinement aux moindres carrés des données expérimentales à partir des équations empiriques de Vogel - Fulcher et Tammann (VFT) (E. E2) [Zar82].

$$\log_{10} \eta_T = a\left(\frac{b}{T-t}\right) \qquad \text{(E. E2)}$$

où η est la viscosité à la température T ; a, b et t sont des constantes.

Les mesures de viscosité à basse température n'ont pas été enregistrées que pour certaines compositions. Il a été néanmoins possible d'obtenir la courbe de viscosité à l'aide des mesures de viscosité haute température, $T_g$ et $T_{rd}$. La $T_g$ a été définie par ATD et par ATM du verre recuit. La $T_{rd}$ est mesurée par ATM du verre trempé et du verre recuit.

# Annexe F

# Spectroscopie d'impédance complexe

**Principe**

La technique de spectroscopie d'impédance est basée sur la caractérisation de la réponse d'un échantillon à une tension alternative de fréquence variable. Les propriétés électriques d'un matériau sont dues à la conduction et aux propriétés diélectriques. L'échantillon, modélisé alors comme un circuit électrique, peut être décrit pour les cas les plus simples comme l'association en parallèle de sa résistance intrinsèque R et de sa capacité C (Fig. F1).

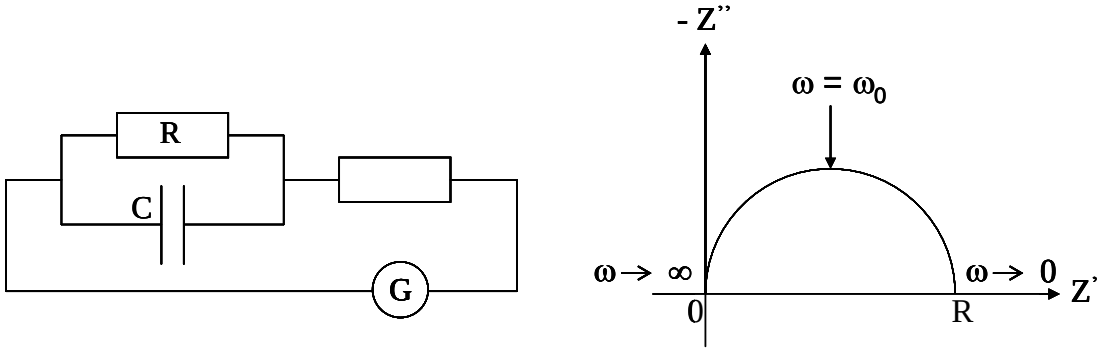



*Fig. F1 – Schéma électrique équivalent de l'échantillon et diagramme d'impédance complexe associé (G : générateur de tension alternative de pulsation ω).*

D'après les lois de l'électricité :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad \text{soit} \quad Z = \frac{R - jR^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2} \qquad \text{(E. F1 et F2)}$$

L'impédance équivalente Z caractéristique de l'échantillon est donc :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j\,\frac{R^2C\omega}{1 + (RC\omega)^2} = Z' - j\,Z'' \qquad \text{(E. F3)}$$

($\omega = 2\pi f$, f correspondant à la fréquence)

On remarque que $(Z')^2 + (Z'')^2 = R\,Z'$. Cette relation est aussi équivalente à :

$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R}{2})^2 \qquad \text{(E. F4)}$$

Dans le plan complexe (ou plan de Nyquist), cette équation correspond à l'équation d'un cercle centré en R/2 de rayon R/2 (Fig. F1). D'après l'équation précédente, Z tend vers la résistance

intrinsèque du matériau R lorsque la fréquence tend vers 0. Et vers 0 lorsque la fréquence tend vers l'infini. Le maximum d'amplitude de Z'' est obtenu à la résonance ($\omega = \omega_0 = 1/RC$ avec $\omega_0$ : pulsation caractéristique du système). A partir de cette valeur, il est donc possible de déduire la capacité équivalente du système.

Le cas précédent correspond à un cas idéal d'un échantillon de compacité 100 % ou d'un monocristal avec un contact parfait sur les électrodes. En général, dans le cas d'échantillons polycristallins (Fig. F2), plusieurs phénomènes interviennent. La résistance électrique mesurée prend alors en compte :

- la résistance intrinsèque des grains ou résistance intragranulaire R,
- la résistance des joints de grains ou la résistance intergranulaire r (liée à la microstructure des échantillons),
- la résistance liée au contact entre l'échantillon et les électrodes.

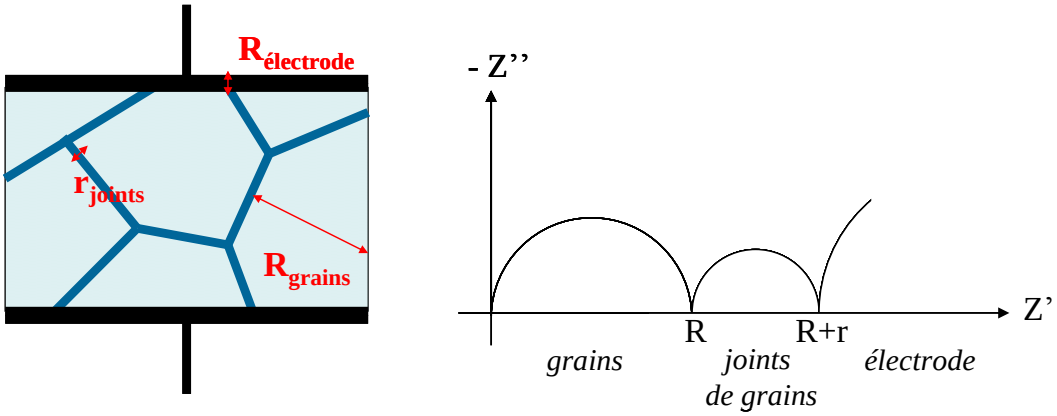



*Fig. F2 – Cas d'un échantillon polycristallin.*

La conductivité d'un matériau d'unité $\Omega^{-1}m^{-1}$ est définie par :

$$\sigma = \frac{1}{R}.\frac{l}{S} \qquad \text{(E. F5)}$$

avec *l,* épaisseur échantillon (m),

S, section échantillon ($m^2$),

R, résistance totale déduite du diagramme complexe (Ω).

L'inverse de σ est la résistivité d'unité ohm.m (Ωm) mais nous utilisons plutôt dans le manuscrit le kΩ.cm. Dans le manuscrit, nous avons reporté la résistivité totale des échantillons, c'est à dire prenant en compte la résistance des grains et des joints de grains. Autrement dit, la valeur de la résistance expérimentale prise en compte correspond à l'intersection maximum de la courbe avec l'axe des réels.

La conductivité et la résistivité des matériaux vitreux dépendent essentiellement de la nature du verre (composition) et de la température. A la température ambiante, la plupart des verres d'oxydes sont des isolants, leur résistivité étant de l'ordre de $10^4$ à $10^{16}$ kΩ.cm. Il existe cependant des verres conducteurs ioniques utilisés notamment comme électrolyte dans les batteries au lithium. De plus, les variations avec la température peuvent être très importantes et transformant progressivement l'isolant en conducteur selon les cas. Il est même parfois possible alors de chauffer le verre directement par effet Joule en faisant passer le courant dans sa masse. La conductivité résulte du déplacement d'ensemble à travers le réseau :

- des ions, dans ce cas la conduction est dite ionique,
- des électrons, ce qui caractérise la conduction électronique.

Il est connu depuis longtemps (expérience menées par Warburg 1884) que les verres d'oxydes contenant des ions alcalins se comportent essentiellement comme des conducteurs électrolytiques solides. Par contre, en présence des ions des métaux de transition dans la composition du verre tel que le vanadium, la conductivité électronique peut-être dominante.

# Annexe G

# Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des composés cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes comme les verres des produits cristallisés. A titre d'exemple, les diffractogrammes de $Sb_2O_3$ et $PbCl_2$ cristallisés ainsi que le diffractogramme du verre résultant de la combinaison des deux composés.

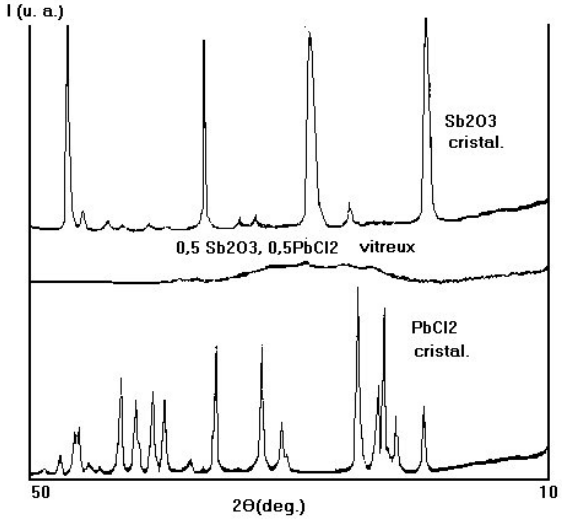



*Fig. G1 - Difractogrammes X de $Sb_2O_3$ et $PbCl_2$ cristallisés et du verre (amorphe) résultant de la combinaison des deux composés. (Dubois, a1986).*

**Historique**

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro. En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des

scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

**Principe**

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes: certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du matériau. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

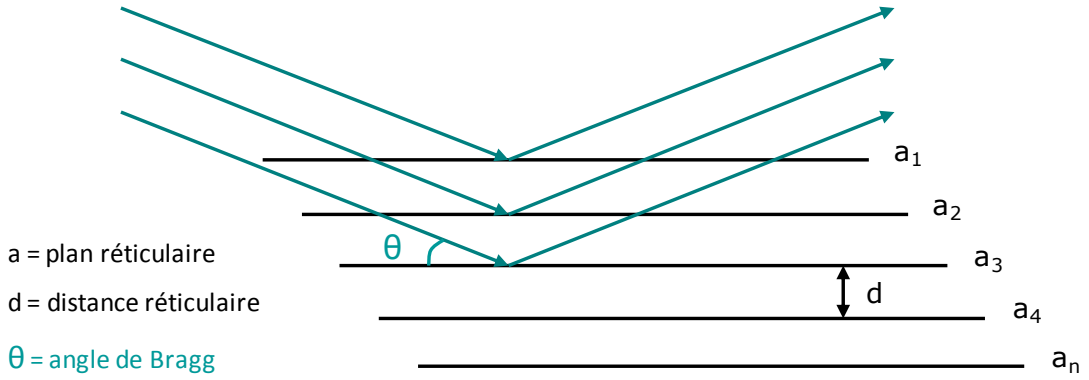



*Fig. G2 – Principe de la loi de Bragg.*

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est "dense" c'est-à-dire riche en atomes.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg : on l'appelle la relation de Bragg (Fig.G2). Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \qquad \text{(E. G1)}$$

où n correspond l'ordre de diffraction et $d_{hkl}$ la distance interréticulaire ou la distance entre deux plans cristallographiques. Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre que l'énergie des rayons X diffractés soit suffisante pour être détectée. Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique.

**Acquisition des résultats**

Les différentes distances réticulaires des minéraux naturels ou artificiels sont disponibles sous forme de fiches élaborées par l'ASTM (American Society for Testing Materials). L'identification se fait soit manuellement (on indexe les pics), soit automatiquement à l'aide de logiciels d'identification et d'une base de données de références JCPDS. Les difficultés d'application de la méthode sont liées :

- à la nécessité de prélever suffisamment de matière (et qui soit représentative) ;
- à la présence de plusieurs produits : les mélanges sont toujours difficiles à analyser car les "pics" caractéristiques peuvent se confondre ;
- à certains effets de matrice ou de structure (argiles par exemple) qui peuvent perturber l'analyse diffractométrique.

# Annexe H

# Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide

La RMN est une technique extrêmement riche et puissante utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative. Son principe repose sur l'étude, sous champ magnétique intense ($B_0$), de la réponse (ou relaxation) des noyaux de certains atomes sollicités par un champ électromagnétique radio-fréquence. Placés dans un champ magnétique (produit par un aimant), les différents moments magnétique µ d'un échantillon vont s'orienter suivant deux orientations. A chacune de ces orientations correspond un niveau d'énergie. Le système est dit alors à l'équilibre et on parle de levée de dégénérescence des états de spin (effet Zeeman). Pour observer un signal, il faut rompre cet équilibre en peuplant le niveau énergétique supérieur. L'échantillon est alors soumis à un second champ magnétique (produit par une source de radiations électromagnétiques) dont la direction de propagation est orientée perpendiculairement au champ produit par l'aimant. L'énergie est fournie par un champ radiofréquence. La fréquence du champ doit être égale à la fréquence de Larmor du noyau étudié. Le système entre alors en résonance et sa réponse c'est à dire son retour à l'équilibre est mesuré en fonction du temps (FID). En utilisant la transformée de Fourier, on calcule un spectre en fréquence correspondant au spectre RMN (Fig. H1).

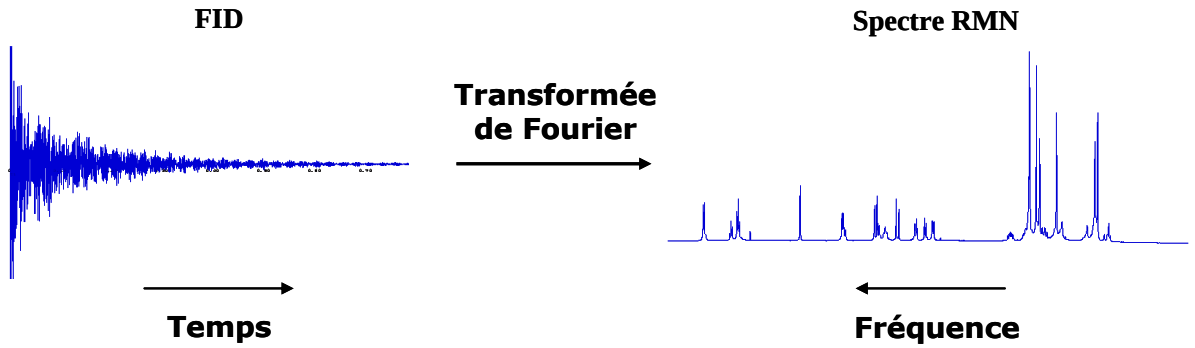



*Fig. H1 – Représentation d'une transformée de Fourier d'une FID dans le domaine temporel en spectre RMN dans le domaine de fréquence.*

D'un point de vue expérimental, la RMN s'applique aussi bien aux échantillons en phase liquide que solide. Toutefois, son coût plus élevée et ses particularités intrinsèques font de la RMN de l'état solide une technique moins diffusée que la RMN de l'état liquide. Elle reste cependant indispensable à l'étude des molécules insolubles et matériaux solides en particulier amorphe.

**Principe de la RMN des solides**

La RMN des solides est sensible à plusieurs interactions qui ont un caractère isotrope et aussi dans le cas général, un caractère anisotrope qui dépend de l'orientation des cristallites par rapport au champ statique $B_0$. En phase liquide, cette anisotropie est moyennée par les mouvements Browniens incessants et ainsi seul le caractère isotrope des interactions est observé. A l'opposé, l'absence de mouvement Browniens en phase solide ne le permet pas, et les spectres résultant sont larges et mal résolus. Les différentes interactions intervenant sont décrites ci-dessous [Mac02].

L'*interaction de déplacement chimique* (~$10^3$-$10^4$Hz). Elle trouve son origine dans l'interaction entre $B_0$ et le nuage électronique du noyau. Le champ magnétique crée par cette interaction s'ajoute à $B_0$ et le noyau subit l'influence du champ résultant. La fréquence de résonance associée, ν, s'exprime de la façon suivante :

$$\nu = \nu_0(1-\sigma) \qquad \text{(E. H1)}$$

où $\nu_0$ est la fréquence de Larmor du noyau et σ la constante d'écran. Le déplacement chimique est ensuite déduit de la fréquence de résonance par la relation suivante :

$$\delta(ppm) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \qquad \text{(E. H2)}$$

où $\nu_{ref}$ est la fréquence de résonance d'un composé référence. On parle de déplacements chimiques blindés lorsqu'on va vers les valeurs négatives et de déplacements chimiques déblindés vers les valeurs positives (fig. 2.3).

L'*interaction dipolaire* (~$10^3$-$10^4$Hz). Il s'agit du couplage par l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux. Elle dépend directement de la distance entre les deux noyaux et des rapports gyromagnétiques des noyaux impliqués.

L'*interaction de couplage* scalaire (couplage J) (<100Hz). Elle traduit l'interaction entre spins nucléaires liés chimiquement.

L'*interaction quadripolaire* (~$10^6$Hz). Cette interaction est présente pour les noyaux de spin nucléaire supérieur à ½. Ces noyaux sont appelés noyau quadripolaires et représente environ ¾ des noyaux à spin non nul. Ces noyaux possède un moment quadripolaire électrique (noté Q), provenant d'une répartition non sphérique des charges du noyau. Ce moment interagit avec le gradient de champ électrique (eq), lié à l'environnement du noyau, et donne naissance à l'interaction quadripolaire. Cette interaction est non négligeable par rapport à l'effet Zeeman (~$10^8$Hz) et son traitement nécessite un développement du second ordre.

La technique MAS (Magic Angle Spinning ou rotation à l'angle magique) a fait entrer la RMN dans le domaine de la caractérisation des solides. En effet, cette technique permet de moyenner à zéro les contributions anisotropes des interactions (hormis l'interaction quadripolaire). Le principe

est de mettre en rotation l'échantillon solide, contenu dans un cylindre (rotor) autour d'un axe faisant un angle θ avec la contribution du champ $B_0$ (Fig. H2). La partie anisotrope des interactions est alors modulée par un terme dépendant de l'angle θ : $(3\cos^2\theta-1)$. Un réglage minutieux de l'angle θ à une valeur de 54,74° permet d'annuler le terme est de moyenner ainsi à zéro la partie anisotrope des interactions. Les spectres réalisé dans ces conditions présentent des raies fines desquelles une information chimique peut-être obtenue, et ceci de part la contribution isotrope du déplacement chimique ($\delta_{iso}$).

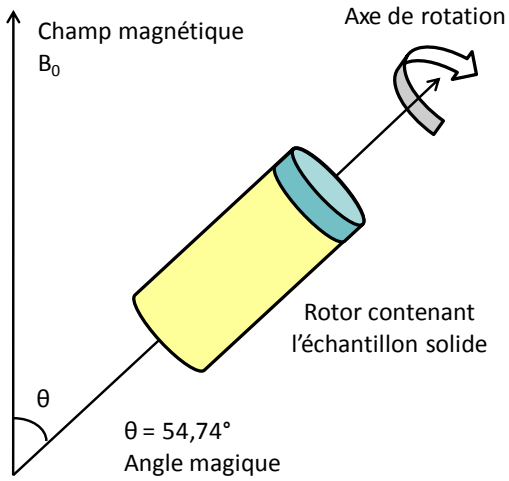



*Fig. H2 – Principe de la rotation à l'angle magique (MAS).*

Il est à noter toutefois que la technique de la rotation à l'angle magique présente deux limites :

- Une moyenne complète de la partie anisotrope n'est réalisée que si la vitesse de rotation est supérieure à l'amplitude de l'interaction. Dans le cas contraire, le signal isotrope est accompagné de signaux supplémentaires que l'on appelle bandes de rotation. Ces signaux sont situés de part et d'autre du signal isotrope et l'écart entre deux signaux correspond à la vitesse de rotation utilisée.
- La technique de la rotation à l'angle magique ne permet pas de complètement moyenner l'interaction quadripolaire. Il reste alors une dépendance à l'orientation (terme du second ordre) qui induit la présence de résonances dissymétriques L'effet de l'interaction au second ordre peut être limité par emploi de champ magnétique intense. Il existe également d'autre technique de RMN à 2 dimensions (MQ-MAS, ST-MAS) qui permettent d'atteindre la haute résolution pour ce type de noyau.

**La RMN du $^{11}B$**

Le noyau $^{11}B$ de spin 3/2 est soumis à l'interaction quadripolaire. Son abondance naturelle (80,4%), sa sensibilité et son temps de relaxation court en font un noyau pas très compliqué à étudier si le champ magnétique est suffisamment intense pour réduire l'interaction quadripolaire.

On trouve beaucoup d'information dans la bibliographie concernant les verres à base de bore (borates, borosilicates). Les spectres RMN informent ici sur la coordinence du bore qui peut-être trigonal ($BO_3$) et tetragonal ($BO_4$) (Fig. H3). Les déplacements chimiques des $BO_3$ sont compris entre 12 et 19 ppm, ceux des $BO_4$ entre -4 et 5 ppm. La différence entre les deux coordinances s'exprime au travers de l'interaction quadripolaire. En effet, l'écart à la symétrie sphérique étant plus important dans le cas des unités $BO_3$, elles sont soumises à une interaction quadripolaire plus importante. Les signaux obtenus pour les groupes $BO_3$ sont ainsi plus larges et présentent des formes caractéristiques (non symétriques).

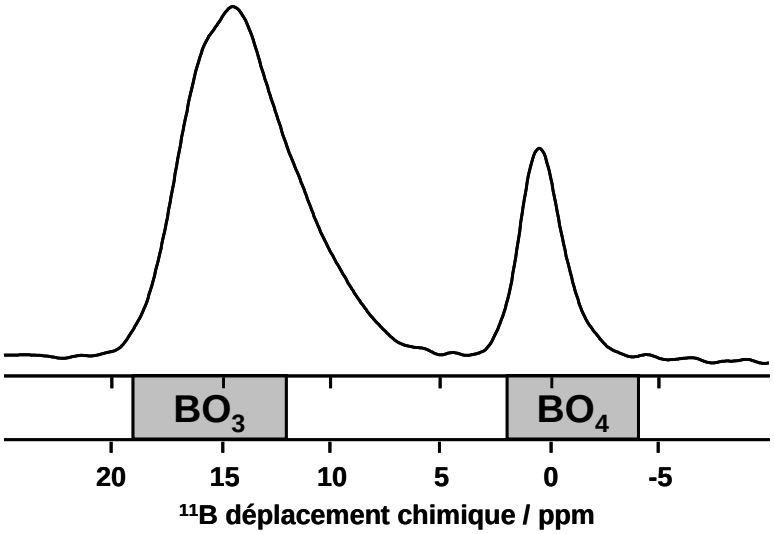



*Fig. H3 – Exemple de spectre RMN $^{11}B$ sur un spectromètre 800 MHz et gamme de déplacements chimiques des unités borates.*

**La RMN du $^{51}V$**

Le noyau $^{51}V$ de spin 7/2, donc noyau quadripolaire, est favorable pour la RMN des solides car il est abondant à 99,76% et il possède généralement un temps de relaxation assez court. Le vanadium peut avoir différent degré d'oxydation et selon celui-ci il pourra être paramagnétique ($V^{4+}$) ou on ($V^{5+}$). Le paramagnétisme est un phénomène nuisible à la RMN car il peut induire une variation des déplacements chimiques et un grand nombre de bande de rotation. Pour la RMN $^{51}V$, les variations en déplacement chimique peuvent être importantes. Cependant, les déplacements chimiques ne permettent pas de remonter à l'environnement chimique du noyau [Hay94]. Il faudrait

pour cela s'intéresser aux paramètres décrivant l'interaction quadripolaire. Une attribution des résonances est donc difficile et nécessite une étude complète.

**La RMN du $^{27}$Al**

Le noyau $^{27}$Al a un spin 5/2 et est donc soumis à l'interaction quadripolaire. Celle-ci entraîne un élargissement et une déformation des résonances. Cependant, son abondance naturelle de 100% et son temps de relaxation court, font que ce noyau est facilement observable en RMN.

Le déplacement chimique du noyau $^{27}$Al dépend de la coordinence du noyau et de la nature des atomes dans la première sphère de coordination. Sur les analyses en RMN $^{27}$Al, le déplacement chimique fournit essentiellement une information sur la coordinence de ce noyau. En effet, il existe des gammes de déplacements chimiques différentes pour chaque coordinence observée. L'aluminium se trouve sous trois coordinences : $AlO_4$, $AlO_5$ et $AlO_6$ (Fig. H4).

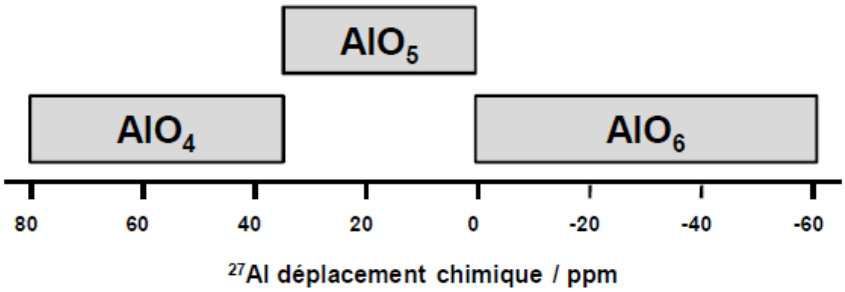



*Figure H4 – Gamme de déplacements chimiques en RMN $^{27}$Al en fonction de la coordinence des aluminates.*

**La RMN du $^{23}$Na**

Le noyau $^{23}$Na a une abondance naturelle de 100% et un spin de 3/2, il est donc quadripolaire. Son acquisition est relativement simple, toutefois, à la différence des noyaux précédents, les déplacements chimiques ne varient pas beaucoup. De ce fait, nous nous sommes servis de la RMN $^{23}$Na pour analyser la cristallinité de nos échantillons. Pour cela, nous avons principalement observé la largeur des résonances. Il est à noter qu'un composé amorphe présentera des résonances larges alors qu'un composé cristallisé présentera des pics fins.

**La RMN du $^{29}$Si**

Le noyau $^{29}$Si présente une faible sensibilité et une faible abondance naturelle (4,67%). Le temps de relaxation longitudinale (le long de $B_0$) peut prendre des valeurs très importantes. Pour ces

raisons, les temps nécessaires à l'enregistrement d'un spectre peuvent atteindre des valeurs très conséquentes (une dizaine d'heures voire plusieurs jours).

La valeur du déplacement chimique en RMN $^{29}$Si permet de connaître le degré de réticulation du réseau silicate. Les gammes de déplacement chimique correspondant aux différents degrés de condensation des silicates tétraédriques sont présentées sur la figure H5. Les entités structurales peuvent être classées selon le degré de polymérisation de ces enchaînements. Lippma et al. [Lip81] ont proposé une notation $Q^n$ pour les verres de silicate, où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre. A noter que la présence de silicium octaédrique peut également être mise en évidence au travers de déplacements chimiques centrés autour de -200 ppm. Les déplacements chimiques en RMN 29Si sont référencés par rapport à une solution de tetramethoxysilane (TMS).

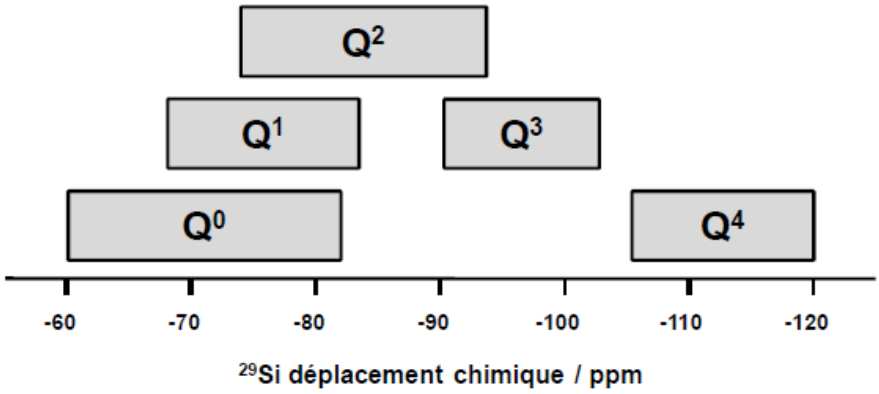



*Figure H5 – Gamme de déplacements chimiques en RMN $^{29}$Si en fonction du degré de condensation des silicates.*

# Annexe I

# Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microsonde de Castaing

L'observation du microrelief d'une surface d'un échantillon est impossible à fort grandissement avec un microscope optique conventionnel. En effet, le pouvoir séparateur (ou résolution spatiale latérale) est limité à environ 0,2 µm et, au grossissement maximal de 1 500, la profondeur de champ est limitée à environ 1 µm. Tous deux dépendent de la longueur d'onde des rayonnements visibles et de l'ouverture numérique du faisceau qui ne peuvent être améliorés. C'est pourquoi s'est développée l'idée de former une image d'un échantillon à partir d'un pinceau d'électrons très fin presque parallèle qui balaye l'échantillon et permet à partir des électrons émis de former une image point par point (microscopie électronique par balayage, désignée généralement par le sigle anglo-saxon SEM : Scanning Electron Microscopy).

Différents contrastes peuvent être observés selon le type d'électrons émis (secondaire, rétrodiffusés, Auger et photon X) (Fig. I1). L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface apportant des informations très variées sur l'échantillon. Les informations sur le relief proviennent des électrons secondaires (SE) qui ont une faible énergie cinétique et sont très sensibles à la topographique. Les électrons rétrodiffusés (BSE) de fortes énergies offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste chimique plus important (contraste « de numéro atomique »). Ces différents contrastes permettent donc d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant l'impression d'une vision en relief avec :

- un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm (et même voisin ou inférieur à 1 nm avec les sources d'électrons par émission de champ) ;
- un grandissement efficace de 10000 à 40000 (et au-delà de 100000 en émission de champ) ;
- une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal.

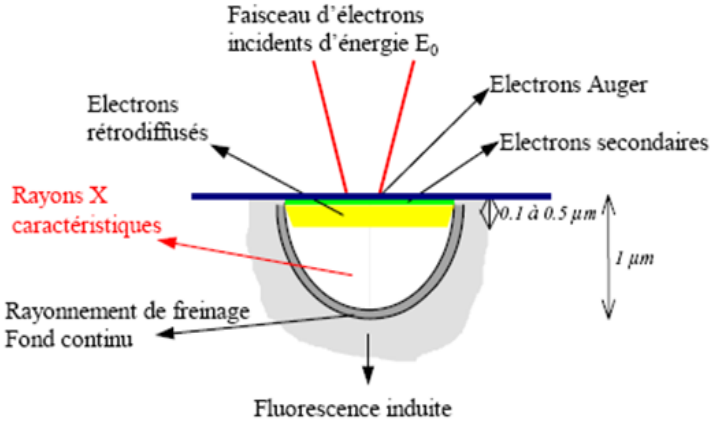



*Fig. I1 - Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [Gm2].*

Typiquement, comme le schématise la figure I2, un microscope électronique à balayage est constitué de :

- une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon) ;
- une source d'électrons ;
- un dispositif de haute tension (entre 10 et 50kV), accélérateur des électrons ;
- un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un pinceau fin et intense ;
- un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle ;
- un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage ;
- une platine porte-objet mobile ;
- un détecteur d'électrons (principalement secondaires) et un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit ;
- un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

On y adjoint souvent un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X, plus rarement un détecteur d'électrons absorbés et un détecteur de photons de cathodoluminescence.

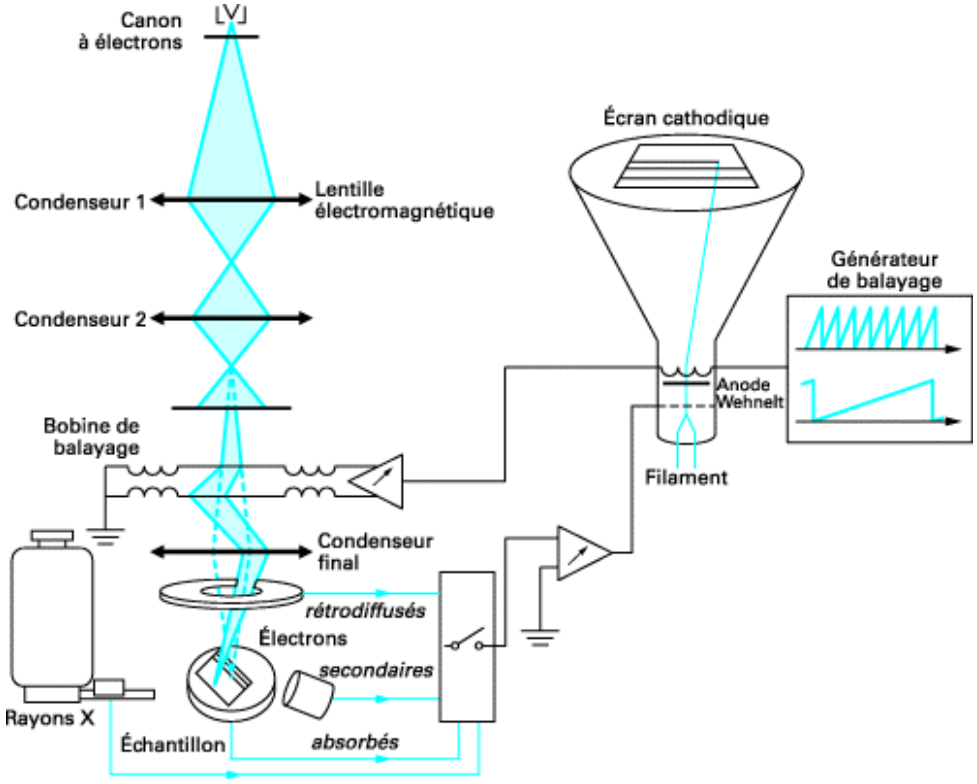



*Fig. I2 - Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [Tdi-c].*

Au niveau du canon à électrons, le vide doit toujours être de bonne qualité pour réduire à une valeur très faible la probabilité de collision d'un électron et d'une molécule du gaz résiduel. Toutefois, il est parfois intéressant de maintenir un vide moins poussé au voisinage de l'objet. Il permet d'observer, sans les métalliser en surface, les échantillons isolants (matériaux isolants, objets biologiques...) et d'éviter l'altération de certains échantillons par la mise sous vide poussé, qui peut entraîner un dégazage naturel ou une transformation destructrice (échantillons biologiques, micro-organismes et matières "molles" le plus souvent dérivées du biologique : papier, crème, gel...). Certaines techniques récentes aux automatismes très contrôlés permettent de différencier fortement les niveaux de vide entre le canon, la colonne électronique et la chambre-objet et de placer la chambre-objet sous pression réduite, voire sous pression atmosphérique. Deux familles de microscopes ont été développées : MEB à pression réduite et MEB "environnemental" (MEBE ou ESEM : Environnemental Scanning Electron Microscopy). Devenu de vrais laboratoires d'expérimentations "in situ", ces microscopes permettent de faire varier à volonté la pression, l'atmosphère ou l'humidité de l'environnement de l'échantillon. De plus, certains MEBE peuvent être équipés d'une chambre haute température (MEBE-HT). Leurs configurations ont été définies ainsi de manière à ce qu'ils soient utilisables comme réacteurs chimiques.

**La microanalyse X associée**

Pour définir d'une phrase la microanalyse X, on peut la décrire comme une “méthode d'analyse chimique à l'échelle du $\mu m^3$”. Souvent associée en parallèle du MEB, elle consiste à analyser le spectre X émis par l’échantillon après le bombardement du faisceau d’électrons. Il existe deux techniques de microanalyse X : la spectrométrie à dispersion de longueur d’onde (ou WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry) et la spectrométrie à sélection d’énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry ou EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry).

*La spectrométrie à dispersion de longueur d’onde*

Le rayonnement X émis par l’échantillon est analysé de manière séquentielle à l’aide d’un spectromètre composé d’un cristal monochromateur permettant la sélection de la raie de l’élément à analyser par diffraction, et d’un compteur proportionnel assurant la collecte du signal diffracté. L’échantillon, le cristal et le détecteur forment un cercle appelé cercle de focalisation. Le signal obtenu en sortie de compteur est alors traité par une chaîne électronique afin de compter le nombre de photons X. Le principe est le même que la méthode d'analyse cristalline par diffraction de rayons X, sauf que dans ce cas-là, on a un spectre de rayons X connu et un cristal inconnu, alors qu'en analyse spectrale, on a un spectre inconnu mais un cristal connu. Cette analyse permet une analyse chimique quantitative très précise des surfaces allant jusqu’à 0,05% en masse. Ainsi, les microsondes de Castaing sont des MEB équipés avec plusieurs spectromètres WDS eux mêmes équipés de plusieurs de ces cristaux analyseurs comme par exemple le fluorure de lithium (LiF) permettant de quantifier les éléments chimiques simultanément et indépendamment (Fig. I3).

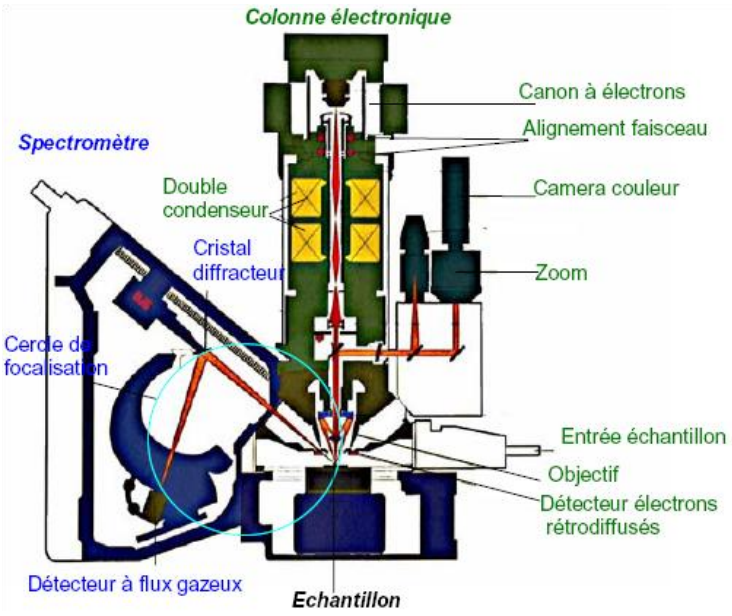



*Fig. I3 – Dispositif d’une microsonde de Castaing [Gm2].*

*La spectrométrie à sélection d'énergie*

Dans un système EDS, l'ensemble « cristal monochromateur-compteur proportionnel» d'un analyseur WDS est remplacé par un détecteur solide semi-conducteur associé à une chaîne électronique de traitement des impulsions. Le spectromètre EDS analyse globalement l'ensemble du spectre de rayons X, la distinction entre les divers rayonnements X reçus (tri en énergie) se fait ultérieurement par une sélection énergétique dans la chaîne électronique. Cette spectrométrie est régulièrement associée au MEB.

*Comparaison des spectrométries EDS et WDS*

La spectrométrie WDS offre une résolution spectrale très supérieure à l'EDS et un très bon rapport pic sur fond continu. Cela se traduit par une limite de détection plus faible en WDS, de l'ordre de 100 ppm (0,01 poids %) voire 10 ppm pour les éléments moyens ou lourds (Z>11), alors qu'elle est de l'ordre de 1000 ppm en EDS. Les microsondes électroniques de Castaing sont des outils dédiés à la microanalyse X quantitative. Elles permettent de travailler avec des forts courants régulés (jusqu'à plusieurs A). Elles acceptent des taux de comptage élevés, sans dégradation de la résolution spectrale, offrant ainsi une meilleure précision statistique lors des analyses ou des acquisitions de cartographies X. En contre partie, la spectrométrie EDS permet une acquisition simultanée de l'ensemble du spectre. Son coût moins élevé, sa simplicité de mise en œuvre liée notamment à l'absence de déplacement mécanique et sa rapidité d'utilisation expliquent en grande partie le formidable essor de cet instrument sur les microscopes électroniques. Les spectrométries EDS et WDS sont donc complémentaires.

# Annexe J

# Frittage flash (SPS)

La densification ou la mise en forme de matériaux spécifiques tels que les métaux, les alliages ou les céramiques nanostructurées, les nanocomposites ou encore les matériaux hautement réfractaires a entraîné le développement de techniques non conventionnelles de frittage, dans le but d'augmenter significativement les cinétiques de frittage. Parmi ces techniques émergentes, le frittage flash, ou projection plasma (Spark Plasma Sintering : SPS), vit une montée en puissance spectaculaire.

**Principe**

Le SPS est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les précurseurs (généralement sans adjuvant de frittage) sont également introduits dans une enceinte généralement en graphite permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage (Fig. J1). Celui-ci est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut également l'être sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène), voire sous atmosphère oxydante mais dans ce dernier cas, les chemises en graphite sont à proscrire. La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice, et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon.

Les inventeurs de ce procédé ont attribué ces capacités de frittage à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particules, d'où le nom de la technique. Ainsi, au début du traitement, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge nettoie la surface des grains de toute substance adsorbée. De fait, une augmentation de la diffusion dans les joints de grains est attendue car la surface des grains est rendue fortement active, ce qui favorise le transfert de matière et facilite ainsi le frittage.

Ainsi, des objets frittés de très grande compacité ont pu être obtenus (sans ajout ni additif facilitant le frittage) pour des températures plus faibles (quelques centaines de degrés moins élevées) et surtout des temps de frittage significativement plus courts (quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles.

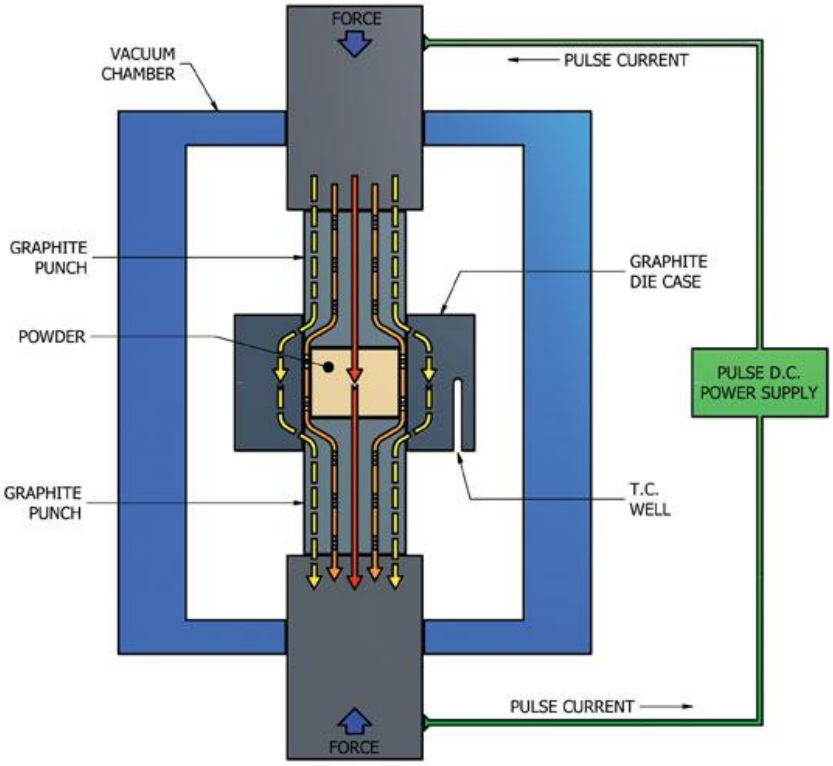



*Fig. J1 – Principe du frittage flash.*

# Bibliographie

[Abo03] Abolhassani S., Dadras M., Leboeuf M., Gavillet D., The Journal of Nuclear Materials, 321, 70-77, 2003.

[Ack84] Ackerman J.P., Young J.E., Solid oxide fuel cell having monolithic core, US4476198, 1984.

[Adh00] Adhikari B., De D., Maiti S., Progress in Polymer Science, 25 (7), 909-948, 2000.

[App52] Appen, A. A., Some general features of dependence of the properties of silicate glasses on their composition. Thèse, Leningrad, 1952.

[Ana10] Ananthanarayanan A., Kothiyal G.P., Montagne L., Revel B., Journal of Solid State Chemistry, 183 (6), 1416-1422, 2010.

[And07] Anderson H.M., Keller M.W., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R., S. Van der Zwaag, Ed.: Springer, 2007.

[Ark] http://www.arkema.com/group/fr/press/pr_detail.page?p_filepath=/templatedata/Content/Press_Release/data/fr/2009/090527_les_elastomeres_auto_cicatrisants_entrent_en_phase_industrielle.xml.

[Arn07] Arnold T., Benoit J., Biramben A., Marty C., Process for wear protectiion of a high temperature resistant ceramic matrix composite material workpiece and coating and workpiece obtained thereby, EP1770078A2, 2007.

[Bar03] Barfod R., Koch S., Liu Y.-L., Larsen P.H., Hendriksen P.V., Proceedings of the Electrochemical Society, 2003-07 (SOFC VIII), 1158-1166, 2003.

[Bar05] Barton J., Guillemet C., Le verre - science et technologie, EDP Sciences, 2005.

[Bat06] Batfalsky P., Haanappel V.A.C., Malzbender J., Menzler N.H., Shemet V., Vinke I.C., Steinbrech R.W., Journal of Power Sources, 155, 128-137, 2006.

[Bay] http://www.research.bayer.com/edition_16/16_Self_healing_automotive_coating.pdfx.

[Bea09] Beattie S.D., Sean McGrady G., International Journal of Hydrogen Energy, 34, 9151-9156, 2009.

[Ber08] Bergman S.D., Wudl F., Journal of Materials Chemistry, 18, 41-62, 2008.

[Bia05] Bianchi L., Toulc Hoat J., Bories C., Joint solide obtenu par projection thermique, FR2891824A1, 2005.

[Bie00] Bieberle A., Gauckler L.J., NATO Advanced Science Institutes Series E Applied Science, 368, 389-397, 2000.

[Blo95] Bloom I.D., Ley K.L., Compliant sealants for solid oxide fuel cells and other ceramics, US5453331, 1995.

[Ble01] Bleay S.M., Loader C.B., Hawyes V.J., Humberstone L., Curtis P.T., Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 32, 1767-1776, 2001.

[Boe98] Boersma R.J., Sammes N.M., Zhang Y., Journal of the American Ceramic Society, 34 (1), 242-247, 1998.

[Bon00] Bondioli F., Bonamartini Corradi A., Ferrari A.M., Manfredini T., The Journal of the American Ceramic Society, 83, 1518-1520, 2000.

[Bor66] Borom M.P., Pask J.A., The Journal of the American Ceramic Society, 49, 1, 1966.

[Bot72] Bottinga Y., Weill D.F., American Journal of Science, 272, 438-475, 1972.

[Bra03] Bram M., Reckers S., Drinovac P., Moench J., Steinbrech R. W., Buchkremer H. P., Stoever D., Proceedings of the Electrochemical Society, 2003-7 (SOFC VIII), 888-897, 2003.

[Bra04] Bram M., Reckers S., Drinovac P., Mönch J., Steinbrech R. W., Buchkremer H. P., Stoever D., Journal of Power Sources, 138, 111-119, 2004.

[Bre73] Brennan J.J., Pask J.A., The Journal of the American Ceramic Society, 56, 58, 1973.

[Bro06a] Brochu M., Gauntt B.D., Shah R., Loehman R.E., Journal of the European Ceramic Society, 26, 3307-3313, 2006.

[Bro06b] Brochu M., Gauntt B.D., Shah R., Loehman R.E., Journal of the American Ceramic Society, 89 (3), 810-816, 2006.

[Can] http://www.canal-u.tv/themes/environnement_et_developpement_durable/008_eco_conception_et_eco_technologie / quelles_sources_d_energie_d_ici_a_2050

[CEA] http://www.cea.fr

[Cha65] Charles R.J., Journal of the American Ceramic Society, 48, 432-434, 1965.

[Cha98] Chase Malcom W. Jr., Journal of physical and chemical reference data, National Institute of standards and technology, 1998.

[Che02] Chen X., Dam A., Ono K., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F., Science, 295 (5560), 1698-1701, 2002.

[Che03] Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R., Macromolecules, 36, 1802-1807, 2003.

[Cho02a] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Chick L.A., Journal of Power Sources, 112, 130-136, 2002.

[Cho02b] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Journal of Power Sources, 112, 376-383, 2002.

[Cho03a] Chou Y.-S., Stevenson J. W., Journal of Materials Research, 18 (9), 2243-2250, 2003.

[Cho03b] Chou Y.-S., Stevenson J.W., and Chick L.A., Journal of the American Ceramic Society, 86 (6), 1003-1007, 2003.

[Cho04] Chou Y.-S., Stevenson J. W., Journal of Power Sources, 135, 72-78, 2004.

[Cho05a] Chou Y.-S., Journal of Power Sources, 152, 168-174, 2005.

[Cho05b] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Journal of Power Sources, 140, 340-345, 2005.

[Cho06] Cho S.H., Andersson H.M., White S.R., Braun P.V., Advanced Materials, 18, 997-1000, 2006.

[Cho07a] Choi S.R., Bansal N.P., Garg A., Materials Science and Engineering A, 460-461, 509-515, 2007.

[Cho07b] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Gow R.N., Journal of Power Sources, 168, 426-433, 2007.

[Cho07c] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Gow R.N., Journal of Power Sources, 170, 395-400, 2007.

[Cho08a] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Singh P, Journal of Power Sources, 185, 1001-1008, 2008.

[Cho08b] Chou Y.-S., Stevenson J.W., Singh P., Journal of Power Sources, 184, 238-244, 2008.

[Cho09] Cho S.H., White S.R., Braun P.V., Advanced Materials, 21, 645-649, 2009.

[Cho98] Chou I.A., Chan H.M., Harmer M.P., Journal of the American Ceramic Society, 78 (3), 567-571, 1998.

[Chu04] Chung C.-M., Roh Y.-S., Cho S.-Y., Kim J.-G., Chemistry of Materials, 16, 3982-3984, 2004.

[Chu95] Chu M.C., Sato S., Kobayashi Y., Ando K., Fatigue and Fracture Engineering Materials and structures, 18 (9), 1019-1029, 1995.

[Cle73] Cleek G.W., Babcock C.L., National Bureau of Standards Monograph 135, Library of Congress Catalog No. 73-600135, 1973.

[Coi09] Coillot D., Méar F.O., Montagne L., Composition vitreuse auto-cicatrisante, procédé de préparation et utilisations, WO/2010/136721.

[Coi10a] Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., Autonomic self-repairing glassy materials, Advanced Functional Materials, 20 (24), 4371-4374, 2010.

[Coi10b] Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., Characterisation of self-healing glassy composites by high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM), Journal of Electron Microscopy, 59(5), 359-366, 2010.

[Cor08] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C. & Leibler L., Nature 451, 977-980, 2008.

[Dan65] Danilova N.P., Dubrovo S.K., In: Issledovaniya v Oblasti Khimii Silikatov i Okislov, Moskva, 18, 1965.

[Del83] Dell W.J., Bray P.J., Xiao S.Z., Journal of Non-Crystalline Solids, 58 (1), 1-16, 1983.

[Den07] Deng X., Duquette J., Petric A., International Journal of Applied Ceramic Technology, 4 (2), 145-151, 2007.

[Den99] Denry I. L., Holloway J. A., Tarr L. A., Journal of biomedical materials research, 48 (6), 791-796, 1999.

[Doe80] Doenitz W., Schmidberger R., Steinheil E., Streicher R., International Journal of Hydrogen Energy, 5(1), 55-63, 1980.

[Doe82] Doenitz W, Erdle E., International Journal of Hydrogen Energy, 3, 29-32, 1982.

[Doe85] Doenitz W, Eedle E. International Journal of Hydrogen Energy, 10, 291-295,1985.

[Don09] Donald I.W., Glass-to-metal seals, Society of Glass Technology, Aldermaston, UK, 2009.

[Don93] Donald I.W., Journal of Matierals Science, 28 (11), 2841-2886, 1993.

[Dor73] Doremus R.H., Glass Science, Wiley & sons, 161, 1973.

[Dry92] Dry C., International Journal of Modern Physics B, 6, 2763-2771, 1992.

[Dry96] Dry C., Composite Structures, 35, 263-269, 1996.

[Dry97] Dry C., Self-repairing, reinforced matrix materials, US005660624, 1997.

[Dub68] Dubrovo S.K., Shnypikov A.D., In: IXth Silikonf, Budapest, 469, 1968.

[Duq04] Duquette J., Petric A., Journal of Power Sources, 137 (1), 71-75, 2004.

[Eic99] Eichler K., Solow G., Otschik P., Schaffrath W., Journal of the European Ceramic Society, 19, 1101-1104, 1999.

[Eng] Air solubility in water - http://www.engineeringtoolbox.com/air-solubility-water-d_639.html.

[Ers02] Erskine K.M., Meier A.M., Pilgrim S.M., Journal of Matierals Science, 37, 1705-1709, 2002.

[Fer05a] Fergus J. W., Journal of Power Sources, 147, 46-57, 2005.

[Fer05b] Fergus J.W., Materials Science and Engineering A, 397, 271-283, 2005.

[Fer95] Fergus J., Worrell W., Carbon, 33 (4), 537, 1995.

[Fis04] Fischer S., Lemster K., Kaegi R., Kuebler J., Grobéty B., The Journal of Electron Microscopy, 53, 393-396, 2004.

[Fis08] Fisher H., Weiß R., Telle R., Dental materials, 24, 328-332, 2008.

[Fle10] Fleury G., Le Gallo P., Assembly comprising a seal interposed between two components with different mean thermal expansion coefficients, associated seal, application to the sealing of EHT electrolyzers and SOFC fuel cells, FR2933160A1, 2010.

[For67] Forbes D.A.W., Solder Glass Technol., 8 (2), 32-42, 1967.

[Gar99] Gardner F.J., Journal of Power Sources, 86, 122-129, 2000.

[Gea01] Geasee P., Conradt R., Proc. Int. Congress Glass volume 2 Extended abstracts, Edinburg, Scotland, 1-6 Juillet 2001.

[Gea03] Geasee P., http://www.bth.rwth-aachen.de/job/dislist.pl., Thèse, RWT Aachen, N°D82, 2003.

[Gho08] Ghosh S., Sharma A.D., Kundu P., Mahanty S., Basu R.N., Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 4081-4088, 2008.

[Gho09a] Ghosh B., Urban M., Science, 323, 1458, 2009.

[Gho09b] Ghosh S.K., Self Healing Materials: Fondamentals, Design Strategies and Applications, Willey-VCH, Weinheim, 2009.

[Gil37] Gilard P., Dubrul L., Journal of the Society of Glass Technology, 21, 476-488, 1937.

[Gla] http://glassproperties.com/fr/

[Gm2] http://www.gm.univ-montp2.fr/spip/spip.php?article111

[Gou99] Goujard S., Charvet J.-L., Leluan J.-L., Abbe F., Lamazouade G., Composite material protected from oxidation by a self-healing matrix, and method for making same, WO9630317, 1999.

[Gou01] Goujard S., Caillaud A., Bertrand S., Pailler R., Charvet J.-L., Method of manufacturing a composite material with lamellar interphase between reinforcing fibres and matrix, and material obtained, WO9509136, 2001.

[Gov09] Govindaraju N., Liu W.N., Sun X., Singh P., Singh R.N., Journal of Power Sources, 190, 476-484, 2009.

[Gro06] Gross S.M., Koppitz T., Remmel J, Bouche J.-B., Reisgen U., Fuel Cells Bulletin, Septembre 2006.

[Guo98] Guo Q., Song J., Liu L., Zhang B., Carbon, 36, 11, 1597-1601, 1998.

[Gup76] Gupta T.K., Journal of the American Ceramic Society, 59 (9-10), 448-449, 1976.

[Haa05] Haanappel V.A.C., Shemet V., Gross S.M., Koppitz Th., Menzler N.H., Zahid M., Quadakkers W.J., Journal of Power Sources, 150, 86-100, 2005.

[Hah50] Hahn E.L., Physical Review, 4, 80, 1950.

[Har92] Harufuji Y., JP04-47,672, 1992.

[Har96] Hartvigsen J., Milliken J., Elangovan S., Khandkar A., Ceramic Transactions, 65, 279, 1996.

[Haw09] Hawkes G., O'Brien J., Stoots C., Hawkes B., International journal of hydrogen energy, 34, 4189-4197, 2009.

[Hay05] Hayashia H., Saitou T., Maruyama N., Inaba H., Kawamura K., Mori M., Solid State Ionics, 176, 613-619, 2005.

[Her04] Herring J.S., O'Brien J.E., Stoots C., Lessing P.A., International congress on advances in nuclear power plants (CAPP '04), Paper 4322, Pittsburgh, 13-17 Juin 2004.

[Her87] Herceg J.E., Serially connected solid oxide fuel cells having monolithic cores, US4666798, 1987.

[Hes] http://www.hesse-instruments.de/soh_Index_en.htm.

[Hex] http://www.hexis.com.

[Hil07] Hillers M., Matzen G., Veron E., Dutreilh-Colas M., Douy A., The Journal of the American Ceramic Society, 90, 720-726, 2007.

[Hin04] Hino R., Haga K., Aita H., Sekita K., Nuclear Engineering Design, 233, 363, 2004.

[His04] His S., L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ?, IFP, Panorama, 2004.

[Hol89] Holden M.K.C., Frechette V.D., Ibid., 72, 2189, 1989.

[Hrm01] Hrma P., Piepel G.F. , Vienna J.D., Cooley S.K., Kim D.S., Russell R.L., Database and Interim Glass Property Models for Hanford HLW Glasses. National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, 2001.

[Hrm08] Hrma P.R., Journal of Non-crystalline Solids, 354 (29), 3389-3399, 2008.

[Hrm96] Hrma P., Piepel G.F., Redgate T.E., Smith D.E., Schweider M.J., Vienna J.D. & Kim D.S. Environmental Issues and Waste Management Technologies, 505-513, 1996.

[Ima03] Imaizumi K., Matsuda N., Otsuka M., Journal of Materials Science, 38, 2979-2986, 2003.

[Iwa04] Iwahara H., Asakura Y., Katahira K., Tanaka M., Solid State Ionics, 168 (3-4), 299-310, 2004.

[Jac08] Jacobsson L., Persson C., Melin S**.,** Materials Science and Engineering, A 496, 200-208, 2008.

[Jia01] Jiang S.P., Christiansen L., Hughan B., Foger K., Journal of Materials Science Letters, 20 (8), 695-697, 2001.

[Jen07] Jensen S.H., Larsen P.H., Mogensen M., International Journal of Hydrogen Energy, **32,** 3253-3257, 2007.

[Jin07] Jinhua P., Kening S., Naiqing Z., Xinbing C., Derui Z., Journal of rare earths, 25, 434-438, 2007.

[Jun04] Junker M., Clefs CEA, N°50/51, Hiver 2004/2005.

[Kal07a] S.J. Kalista and T.C. Ward, Journal of the Royal Society Interface, 4, 405-411, 2007.

[Kal07b] S.J. Kalista and T.C. Ward, Oyetunji Z., Mechanics of Advanced Materials and Structures, 14 (5), 391-397, 2007.

[Ked02] Keding R., Rüssel C., Pascual M.J., Pascual L., Durán A., Journal of Electroanalytical Chemistry, 528, 184-189, 2002.

[Kha03] Khan T.I., Al-Badri A., Journal of Material Science, 38, 2483-2488, 2003.

[Khe08] Khedim H., Podor R., Rapin C., Vilasi M., The Journal of the American Ceramic Society, 91, 3571-3579, 2008.

[Kin56] Kingery W.D., Ceramic Bulletin, 35 (3), 108-112, 1956.

[Kin59] King B.W., Tripp H.P., Duckworth W.H., The Journal of the American Ceramic Society, 42, 504, 1959.

[Kle06] Klemenso T., Appel C.C., Mogensen M., Electrochemical and Solid State letters, 9, 403-407, 2006.

[Kob95] Koboyashi K., Maeda K., Sano H., Uchiyama Y., Carbon, 33 (4), 397, 1995.

[Koz94] Kozyukov V.M., Mazurin O.V., Fiz. Khim Stekla, 20 (4), 449-460, 1994.

[Kum08] Kumar V., Arora A., Pandey O.P., Singh K., International Journal of Hydrogen Energy, 33 (1), 434-438, 2008.

[Lah99] Lahl N., Singheiser L., Hilpert K., Singh K., Bahadur D., Proceedings of the Electrochemical Society, 99-19 (SOFC VI), 1057-1066, 1999.

[Lah00] Lahl N., Singh K., Singheiser L., Hilpert K., Bahadur D., Journal of Materials Science, 35, 3089-3096, 2000.

[Lah02] Lahl N., Bahadur D., Singh K., Singheiser L., Hilpart K., Journal of the Electrochemical Society, 149 (5), A607-A14, 2002.

[Lak72] Lakatos, T., Johansson, L.G. & Simmingskold, B., Glass Technology, 13 (3), 88-95, 1972.

[Lan70a] Lange F.F., Gupta T.K., Journal of the American Ceramic Society, 53 (7), 420-421, 1970.

[Lan70b] Lange F.F., Journal of the American Ceramic Society, 53 (5), 290, 1970.

[Lao09] Laorodphan N., Namwong P., Thiemsorn W., Jaimasith M., Wannagon A., Chairuangsri T., Journal of Non-Crystalline Solids, 355, 38-44, 2009.

[Lar04a] Lara C., Pascual M. J., Durán A., Journal of Non-Crystalline Solids, 348, 149-155, 2004.

[Lar04b] Lara C., Pascual M.J., Prado M.O., Durán A., Solid State Ionics, 170, 201-208, 2004.

[Lar06] Lara C., Pascual M. J., Keding R., Durán A., Journal of Power Source, 157, 377, 2006.

[Lar96] Larsen P.H., Primdahl S., Morgensen M., Proccedings of the 17$^{th}$ Risϕ International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry Ceramics and Metals, 1996.

[Lar98] Larsen P.H., James P.F., Journal of Materials Science, 33, 2499-2507, 1998.

[Lar99a] Larsen P.H., Poulsen F.W., Berg R.W., Journal of Non-Crystalline Solids, 244, 16-24, 1999.

[Lar99b] Larsen J.G., Larsen P.H., and Bagger C., High temperature sealing material, 1999.

[Lar99c] Larsen J.G., Larsen P.H.,Bagger C., High temperature sealing material, EP1010675 A1, 1999.

[Lay09] Lay E., thèse, Nouveau matériaux d'électrode de cellule SOFC.

[LBS02] http://www.lbst.de/ressources/docs2002/TheReport_Euro-WTW_27092002.pdf.

[Le06] Le S, Sun K., Zhang N., Ana M., Zhoua D., Zhang J., Li D., Journal of Power Sources, 161, 901-906, 2006.

[Lee07] Lee J.C., Kwon H.C., Kwon Y.P., Lee J.-H., Park S., Colloids and Surfaces A**:** Physicochemical and Engineering Aspects, 300, 150-153, 2007.

[Lee91] Lee F.C., Marr J., Gunawardane R.P., Glasser F.P., British Ceramic Transaction Journal, 90 (1), 8, 1991.

[Leh89] Lehman R.L., Hill R.E., Sigel G.H., Ibid., 72, 474, 1989.

[Les07a] Lessing P.A., Journal of Materials Science, 42, 3477-3487, 2007.

[Les07b] Lessing P.A., Journal of Materials Science, 42, 3465-3476, 2007.

[Ley96] Ley K.L., Krumpelt M., Kumar R., Meiser J. H., Bloom J., Journal of Materials Research, 11 (6), 1489-1493, 1996.

[Li07] Li J., Luo R., Lin C., Bi Y., Xiang Q., Carbon, 45 (13), 2471-2478, 2007.

[Li98] Li V.C., Lim Y.M., Chan Y.W., Composites Part B-Engineering, 29, 819-827, 1998.

[Lid02] Lide D. R., Handbook of Chemistry and Physics (82nd ed.). CRC Press, 2002.

[Lin09a] Linderoth S., Journal of Electroceramics, 22, 61-66, 2009.

[Lin09b] Lin C.-K., Huang L.-H., Chiang L.-K., Chyou Y.-P., ECS Transactions**,** 25 (2.1), 349-358, 2009**.**

[Lin93] Link L.F., Gerristead W.R., Tamhankar S., Microscopy Research and Technique , 25, 518-522, 1993.

[Lip81] Lippma E., Magi M., Samosan A., Tarmak M., Engelhardt G., Journal of American Chemical Society, 103, 4992, 1981.

[Liu04] Liu Y.-L., Hsieh C.-Y., Journal of Polymer Science. Part A-1, Polymer Chemistry, 44, 905-913, 2006.

[Liu08] Liu W.N., Sun X., Khaleel M.A., Journal of Power Sources, 185, 1193-1200, 2008.

[Liu10] Liu W.N., Sun X., Koeppel B., Khaleel M.A., International Journal of Applied Ceramic Technology, 7 (1), 22-29, 2010.

[Loe02] Loehman R.E., Dumm H.P., Hofer H., Ceramic Engineering and Science Proceedings, 23 (3), 699-710, 2002.

[Loe05] Loehman R., Brochu M., Gauntt B., Shah R., SECA Core Technology Program Review, 27-28 Janvier, Tampa, FL, 2005.

[Lyo74] Lyon K.C., Journal of research of the National Bureau of Standards, 78A (4), 497-503, 1974.

[Mac02] Mackenzie K.J.D, Smith M.E., Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials, Pergamon Materials series, 2002.

[Mah08] Mahapatra M.K., Lu K., Reynolds W.T.Jr., Journal of Power Sources, 179, 106-112, 2008.

[Mah10] Mahapatra M.K., Lu K., Materials Science and Engineering: R: Reports, 67 (5-6), 65-85, 2010.

[Mar04] Marzagui H. Cutard T., Journal of Materials Processing Technology, 155-156, 1474-1481, 2004.

[McP87] McPheeter C.C., Mrazek F.C., Solid oxide fuel cell with monolithic core, US4761349, 1987.

[Mea05] Meacham G.B.K., Fuel cell assemblies using metallic bipolar separators, US7226687, 2005.

[Mei02] Meinhardt K.D., Vienna J.D., Armstrong T.R., Pederson L.R., Glass-ceramic material and method of making, US6430966, 2002.

[Mei03] Meinhardt K.D., Vienna J.D., Armstrong T.R., Pederson L.R., Glass-ceramic joint and method of joining, US6532769, 2003.

[Mei08] Meinhardt K.D., Kim D.S., Chou Y.S., Weil K.S., Journalof Power Sources, 182, 188, 2008.

[Men05] Menzler N.H., Sebold D., Zahid M., Gross S.M., Koppitz T., Journal of Power Sources, 152, 156-167, 2005.

[Min95] Minth N.Q., Takahashi, Editors, Science and technology of ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amstedam, 1995.

[Mor08] Moreira Jorge Jr A., Inoue A., Yavari A.R., Reviews on Advanced Materials Science, 18,193-196, 2008.

[Nad60] Nador B., Nature, 188 (4745), 140, 1960.

[Nak07] Nakagawa Y., Yashiro K., Sato K., Kawada T., Mizusaki J., Microstructural Changes of Ni/YSZ Cermet under Repeated Redox Reaction in Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM). Solid Oxide Fuel Cells 10 (SOFC-X), Parts 1 & 2. Book Series: ECS Transactions 7, 1373-1380, 2007.

[Nas04] Naslain R., Guette A., Rebillat F., Pailler R., Langlais F., Bourrat X., Journal of Solid State Chemistry, 177, 449-456, 2004.

[Ngu93] Nguyen Q. Minh, Journal of the American Ceramic Society, 76 (3), 563-588, 1993.

[Nie06] Nielsen K.A., Solvang M., Nielsen S.B.L., Dinesen A.R., Beeaff D., P.H. Larsen, Journal of the European Ceramic Society, 27, 1817-1822, 2007.

[Nig61] Nigrin J.M., Lead-free and cadmium-free frits, US4282035, 1981.

[NiM08] Meng Ni, Michael K.H. Leung_, Dennis Y.C. Leung; International journal of hydrogen energy, 33, 2337-2354, 2008.

[Nie04] Nielsen K.A., Solvang M., Poulsen F.W., Larsen P.H., Ceramic Engineering and Science Proceedings, 25 (3), 309-314, 2004.

[Nie07] Nielsen K.A., Solvang M., Nielsen S.B.L., Dinesen A.R., Beeaff D., Larsen P.H., Journal of the European Ceramic Society, 27, 1817-1822, 2007.

[Nii93] Niihara K., Nakahira A., Sekino T., Materials Research Society Symposium Proceedings, 286, 405-412, 1993.

[Nis98] Nishiura H., Suzuki R.O., Ono K., Journal of the American Ceramic Society, 81 (8), 218-2187, 1998.

[Non11] Nonnet H., Grandjean A., Vallat C., Coillot D., Montagne L., Composition de verre pour joints d'appareil fonctionnant à de hautes températures et procédé d'assemblage les utilisant, WO/2011/000847.

[O'Br03] O'Brien J.E., Herring J.S., Lessing P.A., Stoots CM, Presented at the first international conference on fuel cell science, engineering and technology, Rochester, NY, 21-23 Avril 2003.

[O'Br06] O'Brien J.E., Stoots C.M., Herring J.S., Hartvigsen J.J., Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3, 213-219, 2006.

[O'Br07] O'Brien J.E., Stoots C.M., Herring J.S., Hartvigsen J.J., Nuclear Technology, 158, 118-131, 2007.

[O'Br09] O'Brien J. E., Herring J. S., Stoots1 C. M., McKellar M. G., Harvego E. A., Condie K. G., Housley G. K., Hartvigsen J. J., Status of the INL high-temperature electrolysis research program – experimental and modeling, INL/CON-09-15618, Avril 2009.

[Oha01] Ohara S., Mukai K., Fukui T., Sakaki Y., Hattori M., Esaki Y., Journal of the Ceramic Society of Japan, 109 (3), 186-190, 2001.

[Osa09] Osada T., Nakao W., Takahashi K., Ando K., Journal of the American Ceramic Society, 92, 864-899, 2009.

[Pas97] Pascual M.J., Pascual L., Durán A., Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 36 (4), 383-398, 1997.

[Pas01] Pascual M., Pascual L., Duran A., Physics and chemistry of glasses, 42 (1), 61, 2001.

[Pas02a] Pascual M.J., Durán A., Pascual L., Journal of Non-Crystalline Solids, 306, 58-69, 2002.

[Pas02b] Pascual M.J., Durán A., Pascual L., Journal of the European Ceramic Society, 22, 1513-1524, 2002.

[Pas05] Pascual M., Durán A., Prado M., Physics and chemistry of glasses, 46 (5), 512, 2005.

[Pas62] Pask J.A., Fulrath R.M., The Journal of the American Ceramic Society, 45, 592, 1962.

[Pas71] Pask J.A, Porcelain Enamel Inst. Tech. Forum, 33, 1, 1971.

[Pat49] Patridge J.H., Glass-to-Metal Seals, Society of Glass Technology, Sheffield, 1949.

[Pel99] Pelton A. D., Wu P, Journal of Non-Crystalline Solids, 253 (1-3), 178-191, 1999.

[Pen09] Peng L., Zhu Q., Journal of Power Sources, 194, 880-885, 2009.

[Per02] Perry M.L., Fuller T.F., Journal of the Electrochemical Society, 149, S59, 2002.

[Pir96] Pirttiaho L., Blakely J., Scanning, 18, 497-499, 1996.

[Pla03] Plaisted T.A., Amirkhizi A.V., Arbelaez D., Nemat-Nasser S., Proceeding of SPIE, 5054, 372-381, 2003.

[Poe84] Poeppel R.B., Dusek J.T., Solid oxide fuel cell having monolithic cross flow core and manifolding, US4476196, 1984.

Pri98] Priven A.I., Glass Physics and Chemistry, 24 (2), 67-72, 1998.

[Qua86] Quandt K.H., Streicher R., International Journal of Hydrogen Energy, 11, 309, 1986.

[Que07] Quemard L., Rebillat F., Guette A., Tawil H., Louchet-Pouillerie C., Journal of the European Ceramic Society, 27, 2085-2094, 2007.

[Ray73a] Ray N.H., Lewis C.J., Robinson W.D., Glass Technology, 14 (2), 50-55, 1973.

[Ray73b] Ray N.H., Lewis C.J., Robinson W.D., Glass Technology, 14 (2), 55-59, 1973.

[Rei06] Reis S.T., Brow R.K, Journal of Materials Engineering and Performance, 15 (4), 410-413, 2006.

[Rob73] Roberts J.T.A., Wrona B.J., Journal of the American Ceramic Society, 56 (6), 297-299, 1973.

[Rot01] Roth R.S. (Ed.), ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, vol. XIII, The American Ceramic Society, 45, Westerville, OH, 2001.

[Rul07] Rule J.D., Sottos N.R., White S.R., Polymer, 48, 3520-3529, 2007.

[Sak06] Sakai N., Horita T., Yamaji K., Xiong Y.P., Kishimoto H., Brito M.E., Yokokawa H., Solid State Ionics, 177, 1933-1939, 2006.

[Sak08] Sakuragi S., Funahashi Y., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., Journal of Power Sources, 185 (2), 1311-1314, 2008.

[Sam96] Sample D.R., Brown P.W., Dougherty J.P., Journal of the American Ceramic Society, 79, 1303-1306, 1996.

[San08] Sang S., Li W., Pu J., Jian L., Journal of Power Sources, 177, 77-82, 2008.

[Sch] http://www.schott.com/epackaging/english/glass/powder/fuel_cells.html

[Sch00] Schüler C. Chr., Stuck A., Beck N., Keser H., Täck U., Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 11, 389-396, 2000.

[Sch01] Schmid B., Aas N., Grong Ø, ØDegard R., Scanning, 23, 255-266, 2001.

[Sch02] Schwickert T., Sievering R., Geasee P., Conradt R., Materialwissenschaft und erkstofftechnik, 33, 363-366, 2002.

[Sch62] Scholze H., Ver. Dtsch. Keram. Ges, 63 (8), 391, 1962.

[Sch80] Scholze H., Le verre - nature, structure et propriétés, Institut du verre, 1980.

[Sci] http://www.sciencedaily.com/releases/2007/11/071127105523.htm.

[Sci09] Sciacovelli A., Verda V., Energy, 34, 850-865, 2009.

[Sei96] Seibert G.M., Shooting range target, US5486425, 1996.

[Set-a] http://www.setaram.fr/SETSYS-Evolution-DTA-DSC-fr.htm.

[Set-a] http://www.setaram.fr/SETSYS-Evolution-TMA-fr.htm.

[Sil06] Siligardi C., Wu J.P., Boccaccini A.R., Materials Letters, 60, 1607-1612, 2006.

[Sim01] Simner S.P., Stevenson J.W., Journal of Power Sources, 102, 310-316, 2001.

[Sin03] Singhal S.C., Kendall K., Editors, High temperature Soli Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, UK, 2003.

[Sin06] Singh R.N., High-Temperature Seals for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Journal of Materials Engineering and Performance, 15(4), 422-426, 2006.

[Sin07] Singh R.N., International Journal of Applied Ceramic Technology, 4 (2), 134-144, 2007.

[Sin84] Sindheo N.N., Shukla R.K., Solder glass processing, Glass Science and Technology vol. 2, Academic Press Inc, 169-207, 1984.

[Sme08a] Smeacetto F., Salvo M., Ferraris M., Casalegno V., Asinari P., Journal of the European Ceramic Society, 28 (3), 611-616, 2008.

[Sme08b] Smeacetto F., Salvo M., Ferraris M., Cho J., Boccaccini A.R., Journal of the European Ceramic Society, 28 (1), 61-68, 2008.

[Sme09] Smeacetto F., Chrysanthou A., Salvo M., Zhang Z., Ferraris M., Journal of Power Sources, 190 (2), 402-407, 2009.

[Sme10] Smeacetto F., Salvo M. , D'Hérin Bytner F.D. , Leone P. , Ferraris M. , Journal of the European Ceramic Society, 30, 933-940, 2010.

[Soh02] Sohn S.-B., Choi S.-Y., Kim G.-H., Song H.-S., Kim G.-D., Journal of Non-Crystalline Solids, 297, 103-112, 2002.

[Soh04] Sohn S.-B., Choi S.-Y., Journal of the American Ceramic Society, 87 (2), 254-260, 2004.

[Soh09] Sohal M.S., Prepared for the U.S. Department of Energy Office of Nuclear Energy under DOE Idaho Operations Office, INL/EXT, 156171, Mai 2009.

[Sol03] Solten D., Haart L.G.J.B.D., Blum L., Ceramic Engineering and Science Proceedings, 24, 263, 2003.

[Sri02] Srinivasan N.S., Powder Technology, 124, 40-44, 2002.

[Ste96] Steele B.C.H., Solid State Ionics, 86-88, partie 2, 1223-1234, 1996.

[Sto08] Story C., Lu K., Reynolds W.T.Jr., Brown D., International Journal of Hydrogen Energy, 33, 3970-3975, 2008.

[Str79] Strand Z., Glass-ceramics materials, Elsevier, Amsterdam, 230-235, 1979.

[Sub09] Suhasish M., Karl H.J., Glass seal with ceramic fiber for a solid oxide fuel cell stack, EP2028707 A2, 2009.

[Tak03] Takahashi K., Yokouchi M., Lee S.K., Ando K., Journal of the American Ceramic Society, 86 (12), 2143-2147, 2003.

[Tan00] Taniguchi S., Kadowaki M., Yasuo T., Akiyama Y., Miyake Y., Nishio K., Journal of Power Sources, 90, 163-169, 2000.

[Tat91] Tatevosyan K.M., Vrtanesyan G.S., AC SU (Authors certificate of USSR) No.1643487 Cl 5 C 03 C 3/093, Bull. Izobr., 15, 80, 1991.

[Taw98] Tawil H., Bernard X., Cavalier J., Process for protecting products made of composite material containing carbon against oxidation, and products obtained by the said process, US5725955, 1998.

[Tdi-d] http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/convertisseurs-et-machines-electriques-ti301/piles-a-combustible-d3340/differentes-filieres-de-piles-a-combustible-d3340niv10002.html#2.2

[Tdi-a] http://www.techniques-ingenieur.fr, p3770.

[Tdi-b] http://www.techniques-ingenieur.fr, p1260.

[Tdi-c] http://www.techniques-ingenieur.fr, p865.

[The97] Thebault J., Laxague M., Rey J., Delaval R., Palavit G., Method for applying an anti-oxidative coating on brake disks of a carbon-containing composite material, US5686144, 1997.

[The03] Therriault D., White S.R., Lewis J.A., Nature Materials, 2, 265-271, 2003.

[Tho88] Thomas G.L., Seal glass composition, US4737685, 1988.

[Tho95] Thompson A.M., Chan H.M., Harmer M.P., Journal of the American Ceramic Society, 81 (5), 1203-1208, 1995.

[Thy] http://www.thyssenkrupp-vdm-fareast.com/

[Tie03] Tietz F., SOFC Development at Forschungszentrum Jülich, Fuel cell project, 2003.

[Too07] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., Nature Matierials, 6, 581-585, 2007.

[Tro03] Trouton F., Andrews E., Proceedings of the Physical Society of London 19(1), 47, 1903.

[Urb81] Urbain G., Cambier F., Deletter M., Anseau M.R., Journal of the British Ceramic Society, 80, 139-141, 1981.

[Vie02] Vienna J.D., Kim D.S. Hrma P.R., Database and Interim Glass Property Models for Hanford HLW and LAW Glasses. PNNL-14060, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 2002.

[Vir01] Viricelle J.P., Goursat P., Bahloul-Hourlier D., Composites Science and Technology, 61 (4), 607-614, 2001.

[Vol88] Volf M.B., Mathematical Approach to Glass, Glass Science and Technology, 9, Elsevier, 1988.

[Vol99] Vollmer L., Grundmann D., Oehmke J., Sealing molybdenum foil in glas and electric lamp provided with same sealed molybdenum foil, EP0884763A2, 1999.

[Web01] Weber A., Mueller A., Herbstritt D., Ivers-Tiffee W., Proceedings of the Electrochemical Society, 2001-16 (SOFC VII), 952-962, 2001.

[Web04] Weber A., Ivers-Tiffée E., Journal of Power Sources, 127, 273, 2004.

[Wei03] Weil K.S., Rice J.P., Joining of Advanced and Specialty Materials V, dans : Indacochea J. E. (Ed.), , Processings of Material Solutions 2002, ASM International, Materials Park, OH, 123-132, 2003.

[Wei04] Weil K.S., Fuel Cells Bulletin, 5, 11-16, 2004.

[Wei05] Weil K.S., Coyle C.A., Darsell J.T., Xia G., Hardy J.S., Journal of Power Sources, 152, 97-104, 2005.

[Wei06a] Weil K.S., Journal of Metals, 37-44, Août 2006.

[Wei06b] Weil K.S., Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 58, 37, 2006.

[Wei06c] Weil K.S., Hardy J.S., Rice J.P., Kim J.Y., Fuel, 85, 156-162, 2006.

[Whi01] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S., Nature, 409, 794-797, 2001.

[Wil97] Wilson B.A., Case E.D., Journal of Materials science, 32, 3163-3175, 1997.

[Wil07] Williams K.A., Boydston A.J., Bielawski C.W., Journal of the Royal Society of Interface, 4, 359-362, 2007.

[Wol84] Wolf M.B., Chemical approach to glass, 1984.

[Wol88] Wolf M.B., Mathematical approach to glass, 1988.

[Yam97] Yamamoto T., Itoh H., Mori M., Abe T., Proceedings of the Electrochemical Society, 95 (1), 245-254, 1997.

[Yan03a] Yang Z.G., Stevenson J.W., Meinhardt K.D., Solid State Ionics, 160, 213-225, 2003.

[Yan03b] Z Yang Z.G., Meinhardt K.D., Stevenson J.W., Journal of the Electrochemical Sociey, 150 (8), A1095-A1101, 2003.

[Yan04] Yang Z., Xia G., Meinhardt K.D., Weil K.S., Stevenson J.W., Journal of Materials Engineering and Performance, 13 (3), 327-334, 2004.

[Yan08] Yang Z.-H., Jia D.-C., Zhou Y., Shi P.-Y., Song C.-B., Lin L., Ceramics International, 34 (2), 317-321, 2008.

[Yao01] Yao F., Ando K., Chu M.C., Sato S., Journal of the European Ceramic Society, 21, 991-997, 2001.

[Ye02] Ye G., Hu J., van Breugel K., Stroeven P., Materials Structure, 35, 603-613, 2002.

[Yun78] Yun Y.H., Bray P.J., Journal of Non-Crystalline Solids, 27 (3), 363-380, 1978.

[Zar82] Zarzycki J., Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.

[Zha08a] Zhang T., Fahrenholtz W.G., Reis S.T., Brow R.K., Journal of the American Ceramic Society, 91 (8), 2564-2569, 2008.

[Zha08b] Zhang X., Xu L., Du S., Han W., Han J., Journal of the American Ceramic Society, 91, 4068-4073, 2008.

[Zhe04] Zheng R., Wang S.R., Nie H.W., Wen T.-L., Journal of Power Sources, 128, 165-172, 2004.

[Zhu07] Zhu Q., Peng L., Zhang T., Fuel Cell Electronics Packaging, ed. K Kuang, K Easler: Springer, 2007.

**Résumé:**
Un des points clés pour l'utilisation sur le long terme des piles à combustible (SOFC) et électrolyseurs (SOEC) à oxyde solide est l'étanchéité de ces systèmes. Les solutions de scellement les plus répandues sont des matériaux rigides, en particulier de type vitreux (verres, vitrocéramiques). Toutefois, ces derniers présentent l'inconvénient de se fissurer en fonctionnement lorsqu'ils sont soumis à des cycles thermiques. Ceci est essentiellement dû aux différences de coefficients de dilatation entre les composants de type métalliques et céramiques et les matériaux vitreux. L'autocicatrisation est une solution prometteuse pour pallier ce problème, pour laquelle deux mécanismes existent : intrinsèque et extrinsèque.
L'autocicatrisation intrinsèque de matériaux vitreux est basée sur leur ramollissement à haute température. Nous avons développé une formulation de joints vitreux de type pâteux qui présente des propriétés autocicatrisantes à la température de fonctionnement des systèmes SOEC/SOFC, et donc d'être moins sensible aux différences de coefficient d'expansion thermique. La viscosité de ces verres a été estimée par microscopie de chauffage et leur stabilité dans les conditions d'utilisation a été caractérisée par Diffraction des Rayons X et microsonde de Castaing.
A l'inverse du procédé intrinsèque, l'autocicatrisation extrinsèque ne nécessite aucune intervention extérieure. Elle est obtenue par ajout de particules cicatrisantes à la matrice vitreuse. Lors de l'apparition de fissures, les particules s'oxydent au contact de l'atmosphère pour former des oxydes choisis pour former in-situ de nouveaux verres. Nous avons développé ce procédé extrinsèque à partir de particules générant du $B_2O_3$ et du $V_2O_5$. Ces oxydes sont fluides à la température de fonctionnement, ils s'écoulent dans la fissure et forment localement, par réaction avec la matrice vitreuse, un nouveau verre. Des tests réalisés in situ par microscopie électronique environnementale à haute température ont permis de mettre en évidence le processus d'autocicatrisation. La formation des différentes phases cristallines et vitreuses a été caractérisée par microsonde de Castaing et par RMN des solides. Un ensemble de caractérisations physico-chimiques a été effectué afin de valider l'applicabilité de l'autocicatrisation extrinsèque aux joints de scellement pour SOFC/SOEC à base de verre ou de vitrocéramique.

**Title:**
Development of the self-healing concept for high temperature sealing of electrochemical cells.

**Summary:**
A key point for using Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC) in the long-term is the sealant. The most sealing solutions commonly used are rigid materials, particularly glassy seals (glasses, glass-ceramics). However, they have the disadvantage of cracking in operation when subjected to thermal cycles. This is mainly due to thermal expansion coefficients mismatches between metal or ceramic components and glass materials. Self-healing is a promising solution to overcome this problem. Two mechanisms exist: intrinsic and extrinsic.
The intrinsic self-healing of glassy materials is based on their softening at high temperature. We developed a formulation of viscous glass seal that exhibits self-healing properties at the operating temperature of SOEC/SOFC systems. It is less sensitive to differences in thermal expansion coefficient. The glass viscosity was estimated by hot-stage microscopy and the stability under operating conditions has been characterized by X-ray Diffraction and Castaing microprobe.
Extrinsic self-healing requires no external intervention. It is obtained by the addition of healing particles in the glass matrix. When cracks occur, the particles react with atmosphere to form oxides, leading to formation of new glasses. We developed this extrinsic method from particles generating $B_2O_3$ and $V_2O_5$. These oxides, fluid at operating temperature 700-900°C, flow in the crack and form a new glass through their reaction with the glass matrix. An in-situ test by high temperature environmental scanning electron microscopy highlights the self-healing process. The formations of glass and crystal phases were characterized by Castaing microprobe and solid state NMR. A set of physico-chemical characterizations was performed to validate extrinsic self-healing applicability for both glass and glass-ceramic SOEC/SOFC seals.

**Mots-clés :**
SOEC/SOFC, joint de scellement, Autocicatrisation, Intrinsèque/Extrinsèque, Verre/Vitrocéramique, Particule active, Viscosité, Microscopie environnementale à haute température (MEBE-HT), Microsonde de Castaing, Microscopie de chauffage (HSM)