Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC - Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température

Sébastien Fontana

▶ **To cite this version:**

Sébastien Fontana. Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC - Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température. Matériaux. Université de Bourgogne, 2009. Français. NNT : . tel-00461163

HAL Id: tel-00461163

https://theses.hal.science/tel-00461163v1

Submitted on 4 Mar 2010

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

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

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

Interface et Réactivité dans les Matériaux
Métallurgie, Microstructure, Mécanique, Modélisation, Oxyde, Electrochimie

ÉCOLE DOCTORALE CARNOT

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

Discipline **: Sciences**
Spécialité **: Chimie-Physique**

Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC

Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température

Sébastien FONTANA

Soutenue le 15 octobre 2009 à 14 heures 30 à l'amphithéâtre de l'ESIREM

JURY

Gilles BERTRAND	Professeur, Université de Bourgogne	**Président**
Alain GALERIE	Professeur, INP Grenoble	**Rapporteur**
Jan VAN HERLE	Docteur, EPFL, Lausanne	**Rapporteur**
Florence ANSART	Professeur, CIRIMAT, Toulouse	**Examinateur**
Clara DESGRANGES	Ingénieur de Recherche, CEA Saclay	**Examinateur**
Paolo PICCARDO	Docteur, Université de Gênes	**Invité**
Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne	**Directeur de thèse**
Gilles CABOCHE	Professeur, Université de Bourgogne	**Co-directeur de thèse**

« Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière. »

Jules Verne dans *l'île Mystérieuse*, 1874.

Je tiens à remercier en tout premier lieu le CNRS et le Conseil Régional de Bourgogne pour le support financier de ce projet de recherche innovant qu'est celui des piles à combustible. Je remercie également l'Ecole Doctorale Carnot qui par son soutien financier m'a permis de participer à des congrès internationaux.

Ce travail a été réalisé à l'Institut Carnot de Bourgogne (UMR 5209 CNRS-Université de bourgogne) au sein de l'équipe M^4oxe (Métallurgie, Microstructure, Mécanique, Modélisation, Oxyde, Electrochimie).

C'est à double titre que je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Gilles BERTRAND ; d'abord pour la bienveillance dont il a fait preuve en m'accueillant au sein de ce laboratoire dont il est le directeur, mais également pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail de thèse.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance aux Professeurs Sébastien CHEVALIER et Gilles CABOCHE, directeurs de ma thèse. Ils ont su suivre l'évolution des différentes phases de ces trois années de recherche tout en me laissant une grande autonomie. Leurs connaissances dans le domaine des piles à combustible et dans le domaine de la corrosion haute température, ainsi que leurs remarques pertinentes m'ont été d'un grand secours tout au long de ces années. Je sui extrêmement reconnaissant pour leur soutien, leur dévouement ainsi que leur patience. Je suis très sensible à la confiance qu'ils m'ont accordée et sans laquelle ce travail n'aurait abouti. Ils m'ont permis de grandir scientifiquement et humainement…un grand merci !!!

Que Monsieur le Professeur Alain GALERIE, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu siéger parmi les membres de ce jury en tant que rapporteur et pour les discussions scientifiques amicales qu'il nous a été permis d'effectuer.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Jan VAN HERLE, Maître d'Enseignements et de Recherche à l'EPFL, pour avoir accepté d'être le rapporteur ce travail.

Je remercie également Madame le Professeur Florence ANSART pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame Clara DESGRANGES pour avoir accepté d'examiner ce travail d'une part, et pour m'avoir fait partager son expérience en matière de corrosion haute température d'autre part.

Je remercie Monsieur Paolo PICCARDO, chercheur à l'Université de Gênes pour avoir accepté de faire partie de ce jury, mais aussi pour l'accueil très chaleureux qu'il m'a réservé lors de mon stage Master dans son équipe.

Que Monsieur le Professeur Jean-Pierre LARPIN trouve ici le témoignage de ma gratitude pour ses compétences scientifiques, ses conseils, ses interrogations qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien cette thèse.

De nombreuses collaborations scientifiques et techniques ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Kazimierz PRZYBYLSKI et Monsieur Tomasz BRYLEWSKI de l'Université des Mines et de Métallurgie de Cracovie pour les échanges scientifiques que nous avons eus et pour la chance qu'ils m'ont accordée de donner un séminaire dans leur université. Leurs conseils précieux sur les mesures de conductivité électrique à haute température de couches d'oxyde m'ont aidé à réussir la mise au point d'un nouveau montage expérimental.

Je tiens à remercier également Massimo VIVIANI (Chercheur CNR Italien) pour m'avoir permis d'effectuer quelques mesures de conductivité électrique dans leur laboratoire à Gênes.

Un grand Merci à Madame Régine MOLINS et Monsieur Mohammed SENNOUR (centre des matériaux d'Evry, ENSM Paris) qui ont réalisé des analyses au MET nous permettant de valider nos hypothèses.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup aux compétences techniques de nombreuses personnes. Madame Elisabeth SCIORA et Monsieur Michel VAREILLE m'ont énormément apporté lors de mes travaux de recherche. Ils m'ont communiqué leur passion pour la science. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de leur expérience et de leur compétence.

Je tiens à remercier tout particulièrement Céline DIRAND pour son aide technique précieuse, sa gentillesse, son énergie, sa disponibilité et ses compétences. Je remercie Nathalie ROUDERGUES, pièce maitresse de l'équipe M^4oxe pour son aide technique sur les thermobalances et sur les expériences de marquage isotopique.

Au sein du Département Analyse-Instrumentation, je remercie Claudie JOSSE pour les observations au MEB et son enthousiasme, Marie Mesnier et Nicolas GEOFFROY pour leur aide et leurs conseils en ce qui concerne la DRX, Olivier HEINTZ pour ses explications et son savoir-faire dans les analyses SIMS et Rémi CHASSAGNON pour son expérience et ses compétences en matière d'analyses MET.

Je ne saurais oublier Emmanuel COUQUEBERG, Stéphane MAITRE, Claude FEBVRE qui, par leurs compétences, leur aide technique et leurs conseils, ont contribué à la réalisation matérielle et technique de ce travail, sans oublier Magali CROCHOT qui, grâce à sa gentillesse et sa disponibilité, a participé à l'aboutissement de cette thèse.

J'espère ne pas avoir été trop insupportable avec les stagiaires qui ont pu travailler avec moi : Gilles et Mirko. Je les remercie vivement pour leur aide et le travail qu'ils ont réalisé. Je souhaite également remercier Roberta qui m'a aidé lors de mon séjour à l'université de Gênes.

Je souhaiterais adresser mes sincères remerciements aux personnes qui ont partagé durant ces trois années mon bureau, un café, un repas et des moments de bonne humeur : Vincent, Ioana, Lionel, Sylvie, Harold, Romain, Sébastien, Marion, Olivier, Farid, Maria-Rosa.

Je remercie vivement l'ensemble du personnel permanent, les doctorants, post-doctorants et stagiaires de l'ICB qui m'ont permis de travailler dans une ambiance très chaleureuse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu sur le plan personnel. Christiane, Jacky,… je n'en fais pas la liste complète mais j'espère que chacun se reconnaitra, merci à vous tous.

Je souhaite enfin témoigner tout mon amour à Caroline, celle qui m'a encouragée pendant ces trois années et qui continue de me soutenir chaque jour. Tu m'apportes ta bonne humeur, ton enthousiasme et tes coups de gueule. Merci à toi.

A Caroline
A Samuel

Tables des Matières

Introduction 1

Chapitre I. Revue bibliographique 3

I.1. L’énergie : le défi du XXIème siècle 3

I.2. Les piles à combustible 4

I.2.1. Les différentes technologies de piles à combustible (PAC) 4

I.2.2. La pile SOFC 5

I.2.3. Les interconnecteurs 7

I.2.3.1. Caractéristiques requises 7

I.2.3.2. Les matériaux céramiques 8

I.2.3.3. Les matériaux métalliques 8

I.3. La corrosion sèche : rappels théoriques 8

I.3.1. Généralités 8

I.3.2. Thermodynamique 9

I.3.3. Les comportements cinétiques à haute température 10

I.3.4. Les mécanismes d’oxydation 12

I.3.5. Alliages alumino-formeurs et chromino-formeurs 13

I.4. Les différents alliages métalliques chromino-formeurs 14

I.4.1. Les alliages base nickel 14

I.4.2. Les alliages base chrome 15

I.4.3. Les aciers inoxydables ferritiques 16

I.5. Effet des éléments d’addition 18

I.5.1. Quels éléments ? 18

I.5.2. Le rôle des éléments réactifs 19

I.5.2.1. Amélioration du processus de nucléation 19

I.5.2.2. Modification du mécanisme de croissance de la couche d’oxyde 20

I.5.2.3. Piégeage des impuretés 21

I.5.2.5. Mode d’introduction des éléments réactifs 21

I.6. Dégradation de la couche d’oxyde 22

I.6.1. Phénomène de « breakaway » 22

I.6.2. Volatilisation des oxydes de chromes 22
I.6.3. Tenue mécanique des couches d'oxyde 23

I.7. Conductivité électrique de la chromine 25
I.7.1. Conductivité de la chromine de synthèse 25
I.7.2. ASR (Résistance Surfacique Spécifique) 26

I.8. Effet de la vapeur d'eau 28
I.8.1. Cinétique d'oxydation 28
I.8.2. Morphologie des couches d'oxyde 29
I.8.3. Conductivité électrique 31
I.8.4. Oxydation en atmosphère duale 31

I.9. Revêtements 31

I.10. Références 32

Chapitre II. Techniques expérimentales 41

II.1. Les alliages 41

II.2. La technique M.O.C.V.D. 42

II.3. Pré-oxydation 43

II.4. Test d'oxydation à haute température 44
II.4.1. Vieillissement sous air 44
II.4.2. Vieillissement sous atmosphère H_2/H_2O 44
II.4.3. Vieillissement sous atmosphère O_2/H_2O, O_2 sec et Ar/H_2O 45
II.4.4. Vieillissement longue durée 45

II.5. Caractérisation des produits de corrosion 46
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 46
II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX) 46
II.5.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) 47
II.5.4. Microscopie Electronique à transmission (MET) 47

II.6. Resistance surfacique spécifique (ASR) 48
II.6.1. Dispositif de mesure 48

II.6.2. Calcul du paramètre ASR 50

II.7. Détermination des mécanismes d'oxydation 52

II.7.1. Marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ 52

II.7.2. Marquage isotopique sous H_2/D_2O 53

II.8. Références 54

Chapitre III. Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs 55

III.1. Vieillissements sous air (côté cathode de la pile) 55

III.1.1. Etude cinétique 55

III.1.2. Morphologie des couches d'oxyde 58

III.1.3. Profil de composition des couches d'oxyde 65

III.1.4. Microscopie électronique en transmission 67

III.1.5. Mesures de conductivité : détermination du paramètre ASR 70

III.2. Vieillissements sous H_2/H_2O (côté anode de la pile) 72

III.2.1. Etude cinétique 72

III.2.2. Morphologie des couches d'oxyde 74

III.2.3. Profil de composition des couches d'oxyde 81

III.2.4. Mesures de conductivité 83

III.3. Références 87

Chapitre IV. Effet d'une pré-oxydation 89

IV.1. Caractérisation des revêtements 89

IV.1.1. Prise de masse des échantillons pré-oxydés 89

IV.1.2. Morphologie des échantillons pré-oxydés 90

IV.1.3. Profil de composition des revêtements 92

IV.2. Vieillissement sous air (côté cathode de la pile) 94

IV.2.1. Etude cinétique 94

IV.2.2. Morphologie des couches d'oxyde 97

IV.2.3. Profil de composition des couches d'oxyde 99

IV.2.4. Mesure de conductivité 102

IV.3. Vieillissement sous H_2/10%H_2O (côté anode de la pile) 103
IV.3.1. Etude cinétique 103
IV.3.2. Morphologie des couches d'oxyde 105
IV.3.3. Profil de composition des couches d'oxyde 109
IV.3.4. Mesures de conductivité 111

IV.4. Références 112

Chapitre V. Vieillissement longue durée sous air 113

V.1. Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs 113
V.1.1. Après 320 jours (7 680 h) 113
V.1.1.1. Observations macroscopiques 113
V.1.1.2. Prise de masse 115
V.1.1.3. Morphologie des couches d'oxyde 116
V.1.1.4. Epaisseur des couches d'oxyde 122
V.1.1.5. Mesures de conductivité 123
V.1.2 Après 640 jours (15 360 h) 125
V.1.2.1. Observations macroscopiques 125
V.1.2.2. Prise de masse 127
V.1.2.3. Morphologie des couches d'oxyde 127
V.1.2.4. Epaisseur des couches d'oxyde 133
V.1.2.5. Mesures de conductivité 134

V.2. Effet d'une pré-oxydation 135
V.2.1 Après 320 jours (7 680 h) 135
V.2.1.1. Observations macroscopiques 135
V.2.1.2. Prise de masse 137
V.2.1.3. Morphologie des couches d'oxyde 138
V.2.1.4. Epaisseur des couches d'oxydes 142

V.3. Références 145

Chapitre VI. Mécanismes d'oxydation 147

VI.1. Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs 147

VI.2. Effet d'une pré-oxydation 150

VI.3. Rôle de la vapeur d'eau, de l'oxygène et de l'hydrogène 152
VI.3.1. Etude cinétique 153
VI.3.2. Morphologie des couches d'oxyde 155

VI.3.3. Mécanisme d'oxydation 157
VI.3.3.1. Formation des aiguilles 157
VI.3.3.2. Rôle de la pression partielle en oxygène 158
VI.3.3.3. Rôle de l'hydrogène 160
VI.3.3.4. Oxydation sous O_2/10%H_2O 163

VI.4. Références 165

Conclusion générale et perspectives 167

Lexique 171

Introduction

Alors que la demande mondiale ne cesse d'augmenter, que le pétrole semble en voie de disparition, et que les énergies fossiles sont appelées à être replacées, les alternatives se multiplient, du nucléaire à la kyrielle d'énergies renouvelables déjà performantes (solaire, éolien, géothermie, biomasse, hydraulique, etc…). Dans un futur proche, celles-ci seront rejointes et peut-être supplantées par le dispositif de la pile à combustible. Son principe, connu depuis la première moitié du XIX^{ème} siècle, consiste à produire de l'électricité par oxydation contrôlée d'un combustible, qui est l'hydrogène ; celui pouvant provenir de méthanol, gaz naturel, gaz de biomasse… De fait, la combustion de l'hydrogène ne produit pour seul déchet que de l'eau. Cette réaction peut se produire dans un domaine très large de température, de 80°C à 1000°C. La pile possédant le plus fort rendement est celle dont la température de fonctionnement est la plus élevée : la pile SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), conçue pour fonctionner à 800°C. Son atout majeur est sa capacité à co-générer de l'électricité et de la chaleur, le rendement total pouvant atteindre 85 %.

Les interconnecteurs représentent une pièce maîtresse des piles SOFC. Leur fonction est double : ils sont chargés de collecter et de délivrer les électrons produits lors de la réaction électrochimique du cœur de pile et jouent le rôle de barrière physique entre l'anode et la cathode afin d'éviter le mélange dangereusement explosif entre le combustible et le comburant à haute température. Les matériaux d'interconnecteurs, qui sont à la fois en contact avec l'anode et la cathode, doivent être parfaitement stables dans l'air (côté cathodique) et dans l'hydrogène enrichi en vapeur d'eau (côté anodique). Aujourd'hui, ce sont les matériaux métalliques et en particulier les alliages chromino-formeurs qui sont les plus prometteurs. Ces alliages présentent une bonne résistance à la corrosion en raison de la couche de chromine, Cr_2O_3, qui se forme à leur surface à haute température. Cependant, cette couche d'oxyde est peu conductrice, parfois peu adhérente au substrat et peut se transformer, en présence de vapeur d'eau, en espèces volatiles (CrO_3 ou $CrO_2(OH)_2$) entraînant alors une dégradation des performances de la pile.

L'objectif de ce travail était d'améliorer le comportement à haute température (800°C) de différents matériaux d'interconnecteurs métalliques, tels que les alliages Crofer22APU, AL453 et Haynes230 dans les deux types d'atmosphères. L'utilisation en faible quantité d'éléments réactifs tels que les éléments du début de la famille des lanthanides et l'yttrium sont connus depuis une cinquantaine d'année pour améliorer la résistance à l'oxydation à haute température. Ainsi, sur la base de nombreux travaux précédemment réalisés au laboratoire à des températures supérieures à 900°C, l'effet bénéfique de films d'oxyde de lanthane (La_2O_3), d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et d'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) réalisés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD : Metal Organic Chemical Vapour Deposition) a été étudié à 800°C. Par ailleurs, la réalisation de ces revêtements sur un système « modèle », l'alliage Fe30Cr, a permis de mieux appréhender les mécanismes de corrosion.

Un des objectifs initiaux était d'étudier le comportement de ces revêtements sous atmosphère complexe : l'hydrogène enrichi en vapeur d'eau. En effet, très peu d'études concernant l'influence des éléments réactifs en présence d'hydrogène et de vapeur d'eau ont été trouvées dans la littérature.

Le dernier objectif de cette thèse était de déterminer l'influence des éléments réactifs sur les propriétés électriques des couches de corrosion. Un montage permettant la mesure de la

Résistance Spécifique Surfacique (ASR : Area Specific Resistance) sous air et sous $H_2/10\%H_2O$ à 800°C a été élaboré au cours de ce travail de thèse.

Dans un premier temps (*Chapitre I*), une revue bibliographique concernant les piles à combustibles et le comportement à haute température du point de vue de la résistance à la corrosion et de la conductivité électrique des alliages chromino-formeurs sera présenté. L'influence des éléments d'alliage (en particulier des éléments réactifs) et celle de la vapeur d'eau y seront également évoquées. Le *Chapitre II* traitera des différents alliages et des techniques expérimentales mises en jeu au cours de ce travail. L'effet des revêtements de La_2O_3, Y_2O_3 et Nd_2O_3 sur le comportement à haute température sous air et sous $H_2/10\%H_2O$ des alliages Crofer22APU, Fe30Cr, AL453 et Haynes230 sera présenté dans le *Chapitre III*. Ces résultats seront comparés dans le *Chapitre IV* à ceux obtenus dans les mêmes conditions, sur des alliages revêtus ou non revêtus pré-oxydés pendant 2 h à 1000°C sous air de laboratoire. La durée de fonctionnement d'une pile SOFC étant de l'ordre de 40 000 heures, il a paru opportun de réaliser des expériences d'oxydation de longue durée correspondant à une utilisation des matériaux plus conforme à la réalité. Ainsi, le *Chapitre V* concernera l'évaluation de la résistance à l'oxydation des alliages revêtus et non revêtus, pré-oxydés et non pré-oxydés, après 320 et 640 jours (respectivement 7 680 et 15 360 heures) à 800°C sous air de laboratoire. Dans le *chapitre VI*, une attention particulière sera portée aux mécanismes d'oxydation à haute température sous air et sous $H_2/10\%H_2O$, et principalement à la capacité de corréler ces mécanismes à l'amélioration ou à la détérioration de la résistance à l'oxydation. Enfin, une conclusion fera la synthèse de ces résultats et donnera les perspectives à envisager à ce travail.

Chapitre I. Revue Bibliographique

I.1. L'énergie : le défi du XXI^{ème} siècle

Le XXI^{ème} siècle sera un siècle de transition énergétique. L'ensemble des experts spécialisés dans le domaine de l'énergie s'accorde à le penser. Cette transition doit se concevoir dans une logique de développement durable, tant du point de vue de la préservation de l'environnement que de la pérennité des sources d'approvisionnement. La situation actuelle est marquée par trois défis :

- La demande énergétique mondiale devrait inévitablement progresser, en raison de la croissance démographique et économique, notamment dans les pays en voie de développement, tels que la Chine ou l'Inde. Selon le scénario de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE-2008-*Figure I.1*), la demande mondiale en énergie primaire pourrait atteindre 17 Gtep* (soit 695x10^{15} Btu*) en 2030. Cela représente un taux de croissance moyen de 1,6% par an sur les 25 prochaines années [**1**] ;
- Actuellement, 90% de la consommation mondiale provient d'énergies non renouvelables, telles que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel. Ces ressources en énergies fossiles ne sont pas inépuisables. Les progrès technologiques ont permis et permettront d'aller chercher des réserves plus difficiles à atteindre, mais l'horizon d'un plafonnement de la production, puis d'une raréfaction du pétrole doit être pris en compte dès aujourd'hui. Ces deux premiers défis liés à la spéculation boursière et aux divers problèmes géopolitiques ont engendré une flambée du prix du baril de pétrole à plus de 143 dollars le baril (juillet 2008) [**2**], engendrant une facture énergétique de plus en plus élevée, même si le prix du baril, en raison d'une grave crise économique, est redescendu en février 2009 à 35 dollars [**2**] ;
- Enfin, aucune politique économique et énergétique ne peut ignorer aujourd'hui la question du changement climatique, dû aux émissions de gaz à effet de serre, tels que le CO_2. En effet, des démarches telles que le Grenelle de l'environnement [**3**] ou le protocole de Kyoto [**4**] ont permis de définir des plans en faveur de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables, à l'échelle nationale et internationale.

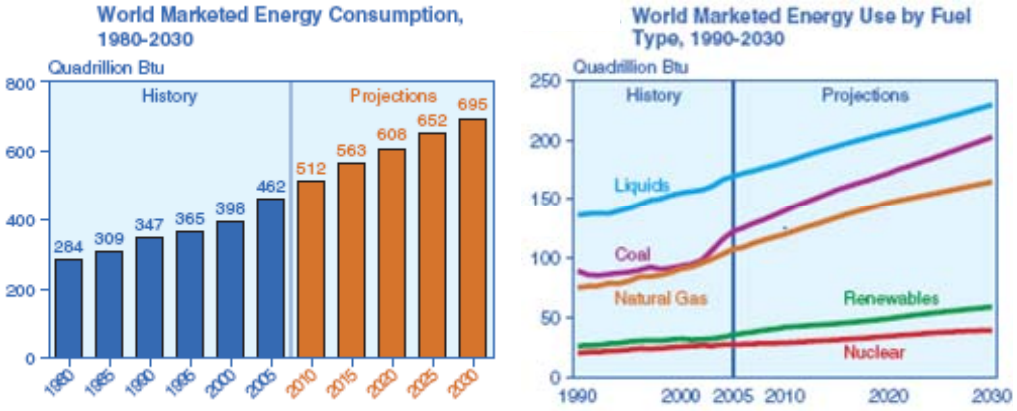


Figure I.1 : Consommation et répartition énergétiques dans le monde pour la période 1970-2025 [5]

Afin de trouver les réponses adéquates à ces défis majeurs pour nos sociétés, l'énergie nucléaire est en pleine croissance. Cependant, le développement de nouvelles formes d'énergie « propres », comme l'énergie éolienne, l'énergie solaire (solaire photovoltaïque et

* Dans l'ensemble du manuscrit , le symbole * renvoie au Lexique page 171

solaire thermique), la géothermie, l'énergie hydraulique est également nécessaire. Parmi ces moyens de production « propres », les piles à combustible utilisant l'hydrogène comme vecteur d'énergie sont très prometteuses. Les piles à combustible offrent de très nombreux avantages : elles ont d'excellents rendements, elles émettent 1 000 fois moins de CO_2 et autres polluants que les centrales thermiques (surtout si l'hydrogène utilisé provient d'une source d'énergie renouvelable), elles sont silencieuses et demandent très peu d'entretien.

I.2. Les piles à combustible

La pile à combustible est un procédé électrochimique convertissant directement l'énergie chimique provenant d'une réaction entre un combustible (l'hydrogène) et un comburant (l'oxygène), en énergie électrique et en chaleur suivant la réaction bilan (*Equation I.1*) :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(Equation I.1)}$$

La production d'électricité à partir de cette réaction fut découverte par le britannique William Robert Grove [**6**] en 1839 ; à l'époque elle n'intéressa personne. En 1953, F. T. Bacon réalisa un prototype de 1 kW qui servit de modèle pour équiper les missions spatiales Apollo [7]. Mais en raison du coût très élevé des matériaux qui la composaient, elle n'a jamais été commercialisée et est donc assez peu connue du grand public.

I.2.1. Les différentes technologies de piles à combustible (PAC)

Il existe de très nombreuses technologies de PAC*, les plus étudiées étant :

- les AFC* : Alkaline Fuel Cell,
- les PEMFC* : Proton Exchange Membrane Fuel Cell,
- les PAFC* : Phosphoric Acid Fuel Cell,
- les MCFC* : Molten Carbonate Fuel Cell,
- les SOFC* : Solid Oxide Fuel Cell.

Ces différentes technologies, présentées dans le *Tableau I.1*, diffèrent par la nature chimique de leur électrolyte qui détermine alors la température de fonctionnement, la nature du combustible et de l'oxydant, le rendement et la puissance de la pile. Les applications visées sont donc, *a fortiori*, différentes.

	Température de travail	Oxydant	Electrolyte	Combustible	Rendement	Puissance	Applications
AFC	60-80°C	O_2	KOH	H_2	35 %	10-100 kW	Spatial
PEMFC	70-90°C	Air	Nafion®	H_2	40 %	1-250 kW	Portable, transport
PAFC	150-200°C	Air	H_3PO_4	H_2	40 %	Jusqu'à 1MW	Stationnaire
MCFC	600-650°C	Air, CO_2	Sels fondus	H_2, CH_4	50 %	Jusqu'à 1MW	Stationnaire
SOFC	650-1000°C	Air	Zircone yttriée	H_2, CH_4	70 %	Jusqu'à 1MW	Stationnaire, Auxilary Power Unit

Tableau I.1 : caractéristiques des différents types de piles [8]

Les piles SOFC, même si leur température de fonctionnement est élevée (de l'ordre de 800°C à 1000°C), sont potentiellement plus intéressantes que les autres piles citées ci-dessus, notamment pour la production d'électricité auxiliaire de bâtiments, car elles ont le rendement électrique le plus élevé. Elles sont, de plus, peu sensibles au type de combustible utilisé car elles fonctionnent aussi bien avec de l'hydrogène qu'avec du méthane (la température élevée de fonctionnement permettant de réaliser un reformage interne du combustible utilisé). Enfin en plus de l'électricité fournie, la chaleur produite peut-être exploitée dans un système de cogénération assurant le chauffage d'un circuit d'eau. Elles semblent ainsi être promises à un très grand nombre d'applications : production décentralisée de courant, application domestique, cogénération, voire APU* (Auxiliary Power Unit) dans l'automobile.

I.2.2. La pile SOFC

C'est au début des années 1930 que Baur et Preiss réalisent la première pile à combustible haute température utilisant un électrolyte solide [**9**]. Depuis les années 1960 et l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée yttrine, les piles SOFC font l'objet d'études approfondies. Une cellule comme celle présentée schématiquement sur la *Figure I.2* est constituée de trois parties : un électrolyte solide constituant le cœur de la pile (généralement de la zircone stabilisée yttrine : YSZ* ou Y_2O_3-ZrO_2 [**10**]), séparant une anode et une cathode poreuses. L'anode est un cermet* Ni/YSZ [**10**] ; la cathode est, quant à elle, constituée par un oxyde de type pérovskite*, LSM* (conventionnellement un manganite de lanthane dopé strontium : $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$) [**10**].

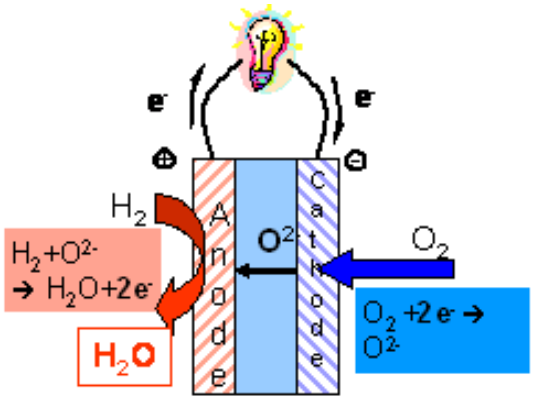


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une pile SOFC

Lors du fonctionnement, l'oxygène (sous la forme de dioxygène pur ou provenant de l'air) est réduit à la cathode, formant un ion oxyde O^{2-} qui migre à travers l'électrolyte vers l'interface électrolyte/anode. Simultanément, le gaz combustible (H_2) alimenté à l'anode est oxydé, libérant ainsi des électrons. Les électrons s'écoulent de l'anode vers la cathode par le circuit externe, contrebalancés par le courant ionique traversant l'électrolyte.

Une cellule ne peut être utilisée toute seule : elle ne produirait pas assez d'énergie. Pour augmenter la quantité d'énergie produite, plusieurs cellules sont superposées et forment alors un dispositif appelé « stack ». Dans ce dispositif, le passage du courant de la cathode à l'anode est assuré par l'interconnecteur. Par le passé, différentes architectures de « stack » ont été développées, telles que la technologie tubulaire (développée par Siemens-Westinghouse) [**11**], afin d'optimiser le fonctionnement de la pile. Mais actuellement, c'est la technologie planaire (Topsoe fuel cell [**12**]) qui est la plus répandue et qui semble avoir le plus d'avenir (*Figure I.3*). Au sein de la pile l'interconnecteur collecte le courant et joue le rôle de barrière

physique entre l'anode et la cathode afin d'éviter le mélange dangereusement explosif entre le combustible et le comburant à haute température.

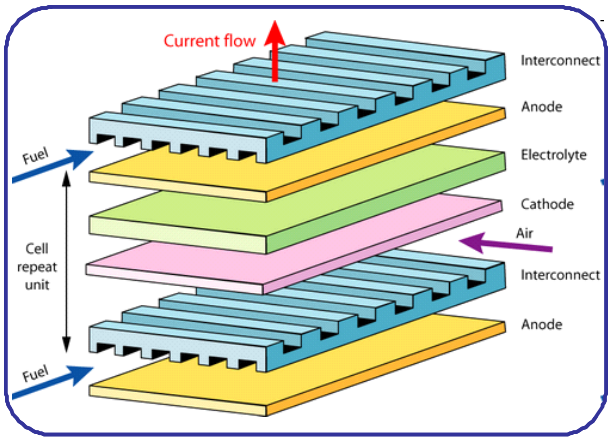


Figure I.3 : Schéma d'un stack de deux cellules de pile à géométrie planaire [13]

Les piles SOFC doivent faire face à un challenge très important : leur température de fonctionnement élevée (entre 800 et 1 000°C), permet certes un reformage interne du carburant utilisé (lorsque le CH_4 est utilisé comme combustible), mais nécessite des composants (anode, électrolyte, cathode, interconnecteur) très résistants à ces conditions sévères. Cette température élevée est fixée par les propriétés de l'électrolyte, car il doit assurer une bonne conductivité ionique tout en jouant le rôle d'isolant électrique. Une des premières avancées a été l'introduction de nouvelles techniques de mise en forme permettant un amincissement de l'électrolyte [**14**] (généralement YSZ), engendrant une diminution des températures de fonctionnement autour de 800°C. Cette diminution de la température a permis un allongement de la durée de vie de la pile, l'objectif final étant d'obtenir une pile qui fonctionne correctement pendant environ 40 000 heures. L'abaissement des températures de fonctionnement a aussi été rendu possible grâce à l'introduction de nouveaux matériaux de cathode, notamment par le passage de matériaux conducteurs électroniques à des matériaux conducteurs mixtes électronique-ionique [**15**]. Dans le cas de matériaux conducteurs électroniques, la réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu qu'au point de contact triple gaz/électrolyte/cathode (**TPB*** : Triple Phase Boundary) où les électrons issus de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir. Dans le cas de matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir sur toute la surface des grains de la cathode. Le matériau étant conducteur des ions O^{2-}, ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte. Ce sont des électrodes dites à diffusion interne (**ID*** : Internal Diffusion). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

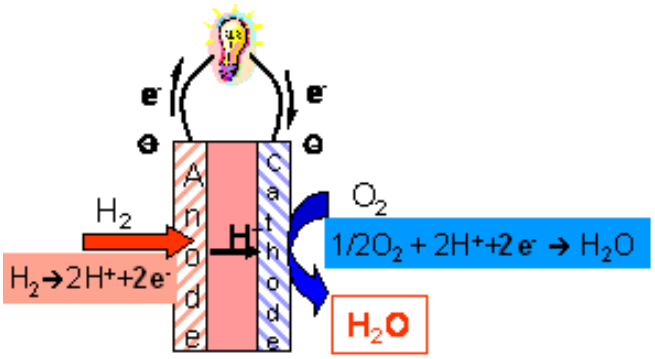


Figure I.4 : Principe de fonctionnement d'une pile PCFC

Une autre stratégie pour diminuer la température de fonctionnement est l'emploi d'électrolytes conducteurs protoniques au sein de piles PCFC* (Protonic Ceramic Fuel Cell) qui devrait permettre d'assurer un fonctionnement optimal de la pile à plus basse température (400-600°C) (*Figure I.4*). En effet, l'idée sous-jacente est que la faible taille du proton contribue à induire une énergie d'activation plus faible, et laisse donc augurer une meilleure conduction ionique à basse température. En raison de nombreux inconvénients techniques restant encore à résoudre, les PCFCs sont beaucoup moins étudiées que les SOFCs.

Si les SOFCs et les PCFCs permettent de produire de l'électricité, de la chaleur et de la vapeur d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène, il est possible d'inverser le procédé pour produire de l'hydrogène. Ce procédé, appelé électrolyse à haute température (EHT*) [**16**, **17**], est potentiellement non émetteur de gaz à effet de serre et pourrait utiliser la chaleur et la vapeur d'eau produites par une centrale nucléaire. Les conditions de fonctionnement de l'EHT sont très proches de celles d'une SOFC. Ainsi, les verrous technologiques à lever au niveau de l'interconnecteur d'une PCFC ou d'une EHT sont similaires à ceux rencontrés dans le cas d'un interconnecteur d'une SOFC.

I.2.3. Les interconnecteurs

I.2.3.1. Caractéristiques requises

Afin d'assurer leurs fonctions, les interconnecteurs doivent remplir certains critères [**18**, **19**, **20**] :

- Excellente résistance à l'oxydation sous air (milieu cathodique) et sous H_2/H_2O (milieu anodique) à la carburation et à la sulfuration pendant 40 000 heures (durée de vie d'une pile),
- Excellente conductivité électrique sous air et sous H_2/H_2O avec une valeur du paramètre ASR* (Area Specific Resistance ou Resistance Surfacique Spécifique) inférieure à 0,1 $\Omega.cm^2$. La conductivité ionique doit au contraire être la plus faible possible afin d'éviter les courts-circuits internes ;
- Stabilité chimique, microstructurale et mécanique pendant 40 000 h dans les conditions rencontrées côté cathode (pression partielle en oxygène élevée) et côté anode (pression partielle en oxygène faible) ;
- Imperméabilité aux gaz pour éviter le mélange dangereux entre l'air et l'hydrogène à haute température ;
- Coefficient d'Expansion Thermique* (TEC pour Thermal Expansion Coefficient), comparable avec celui de l'électrolyte et des électrodes (voisin de 10 à 13.10^{-6} K^{-1}, si des matériaux classiques sont utilisés), évitant alors les contraintes mécaniques pouvant être générées lors des cycles thermiques de la pile ;
- Aucune réaction ou inter-diffusion chimique avec les autres composants de la pile, pouvant altérer ceux-ci ;
- Résistance au fluage, à la déformation mécanique devant le poids du stack ;
- Bonne conductivité thermique : 5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ semble être le minimum ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Faible coût.

Ces critères imposent de très sévères restrictions dans le choix des matériaux. Suivant la température de travail du cœur de la cellule, deux types de matériaux ont été développés successivement : les matériaux céramiques puis les matériaux métalliques.

I.2.3.2. Les matériaux céramiques

Dans le passé, lorsque les températures de fonctionnement des SOFCs se situaient autour de 1000°C, l'utilisation d'interconnecteurs céramiques tels que les chromites de lanthane dopés ($La_{1-x}Ca_xCrO_3$) était très courante [**10, 19**, **21**, **22**]. Cependant, ces céramiques possèdent une très faible conductivité thermique (inférieure à 5 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et leur coefficient d'expansion thermique est fonction de la pression partielle en oxygène [**10, 19, 21**, **23**], imposant alors de très fortes contraintes mécaniques dans l'interconnecteur pouvant causer la rupture du stack [**21**]. Enfin, leur coût très élevé, leurs propriétés mécaniques et électriques médiocres et leur mise en forme difficile ont causé le retard de la commercialisation des piles SOFCs.

I.2.3.3. Les matériaux métalliques

Dès lors que la température de fonctionnement de l'électrolyte a été abaissée, l'utilisation d'alliages métalliques a été possible. Ce type de matériau présente de très nombreux avantages comparés aux céramiques : coût plus faible, mise en œuvre plus simple, meilleures propriétés mécaniques et surtout conductivités électrique et thermique plus élevées [**10**, **24**, **25**, **26**, **27**, **28**, **29**]. Cependant, ces interconnecteurs métalliques sont exposés à des conditions très sévères d'utilisation : ils doivent résister à l'oxydation à 800°C sous air (côté cathodique) et sous H_2/H_2O (côté anodique).

I.3. La corrosion sèche : rappels théoriques

I.3.1. Généralités

Lors du fonctionnement d'une pile à combustible, la formation de la couche d'oxyde à la surface de l'interconnecteur métallique conduit inévitablement à une nette dégradation de ses performances. La réaction de formation de l'oxyde repose sur la réaction (*Equation I.2*) [**30**, **31**, **32**]:

$$\frac{2a}{b}M_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow \frac{2}{b}M_aO_{b(s)} \qquad \textbf{(Equation I.2)}$$

Avec : M : atome métallique
M_aO_b : oxyde correspondant

Le mécanisme de formation des produits de corrosion est aujourd'hui parfaitement connu [**30**] ; il repose sur plusieurs étapes (*Figure I.5*) :

- Adsorption et dissociation des molécules de dioxygène en surface du métal ;
- Germination et croissance bidimensionnelle de l'oxyde ;
- Croissance tridimensionnelle de la couche d'oxyde, induisant l'apparition d'un film fin, superficiel, compact et adhérent ;
- Epaississement de ce film assuré par la diffusion des espèces (cations métalliques et/ou anions) à travers la couche d'oxyde ;
- Apparition de fissures ou micro-fissures dans le métal et/ou dans la couche d'oxyde ;
- Extension de ces fissures à l'interface métal/oxyde pouvant aboutir au décollement de la couche protectrice altérant dramatiquement les propriétés de l'alliage métallique.

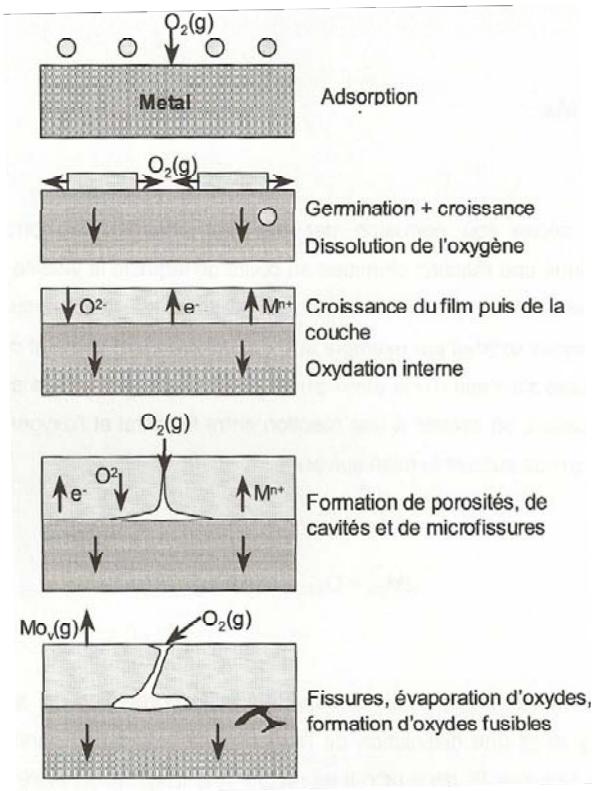


Figure I.5 : Illustration de la réaction métal-oxygène [30]

I.3.2. Thermodynamique

L'enthalpie libre de la réaction* (*Equation I.2*) permet de déterminer la stabilité thermodynamique de l'oxyde (*Equation I.3*):

$$G_r = \Delta_r G° + RT \ln \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} p_{O_2}} \qquad \textbf{(Equation I.3)}$$

avec G_r : enthalpie libre en J.mol^{-1}

$\Delta_r G°$: variation d'enthalpie libre standard de réaction en J.mol^{-1}

R : constante des gaz parfaits : 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}

$a_{M_aO_b}$: activité de l'oxyde

a_M : activité du métal

Si l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, alors les activités valent $a_{M_aO_b} = a_M = 1$. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire lorsque $G_r = 0$, il vient :

$$\Delta_r G° = RT \ln p_{O_2} \qquad \textbf{(Equation I.4)}$$

et par suite :

$$p_{O_2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G°}{RT}\right) \qquad \textbf{(Equation I.5)}$$

L'*Equation I.5* permet de tracer, en fonction de la température, la valeur de pression partielle en oxygène minimale pour laquelle l'oxyde M_aO_b est stable : c'est le diagramme

d'Ellingham (*Figure I.6*). A partir de ce diagramme, il est possible de prédire que les oxydes de chrome et d'aluminium sont plus stables que ceux de fer ou de nickel par exemple.

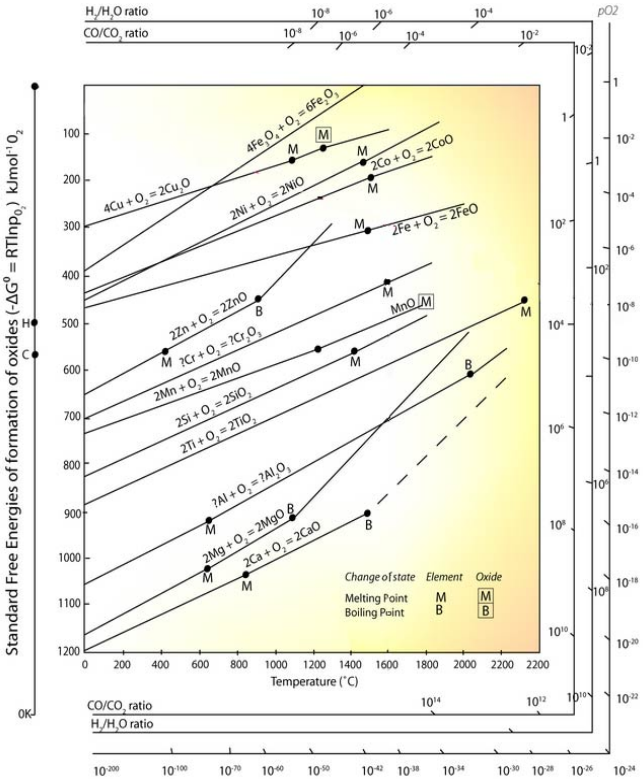


Figure I.6 : Diagramme d'Ellingham de différents couples métal/oxyde [33]

En raison de la pression partielle en oxygène d'équilibre très basse de l'oxyde de chrome et de l'oxyde d'aluminium, les alliages métalliques chromino-formeurs* (qui génèrent principalement une couche de chromine Cr_2O_3*) et les alliages alumino-formeurs* (qui forment principalement une couche d'alumine Al_2O_3*) sont ceux qui résistent le mieux à l'oxydation à haute température en générant des couches d'oxyde compactes et protectrices à leur surface. La formation d'une couche continue de silice SiO_2 permet également de donner des effets bénéfiques sur la corrosion haute température.

I.3.3. Les comportements cinétiques à haute température

L'étude des cinétiques d'oxydation est fondamentale car elle permet de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage en fonction du temps [**34**]. Les deux principales lois cinétiques sont de types linéaire et parabolique ; elles décrivent deux cas limites qui sont [**35**, **36**, **37**] :

- La croissance d'une couche d'oxyde poreuse, caractérisée par un régime *linéaire*, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état gazeux. La réaction chimique d'oxydation produite à l'une des interfaces (gaz/oxyde et/ou métal/oxyde) en est l'étape limitante. La relation entre la prise de masse de l'échantillon et le temps d'exposition est :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l \times t \qquad \textbf{(Equation I.6)}$$

avec Δm : prise de masse de l'échantillon en g

S : surface de l'échantillon en cm²

t : temps d'exposition en s
k_l : constante de vitesse linéaire en $g.cm^{-2}.s^{-1}$

- La croissance d'une couche d'oxyde dense, caractérisée par un régime *parabolique*, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide. Ce régime correspond à une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation. Dans ce cas, la diffusion des espèces au sein d'une couche d'oxyde est l'étape limitante de la réaction de corrosion. La relation entre la prise de masse et le temps d'exposition devient alors :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t \qquad \textbf{(Equation I.7)}$$

avec k_p : constante de vitesse parabolique en $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

En pratique, comme l'a proposé Pierragi [**38**], la constante de vitesse parabolique k_p définie ci-dessus est déterminée à partir de la relation $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f\left(\sqrt{t}\right)$, dont la représentation est linéaire. Cependant, la courbe ainsi transformée n'est pas toujours complètement linéaire ; la vitesse d'oxydation correspond alors à une combinaison de lois cinétiques simples du type loi complète [**39**, **40**] :

$$t = cnste + \left(\frac{1}{k_l}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \qquad \textbf{(Equation I.8)}$$

C'est le cas lorsque l'oxydation se produit selon deux mécanismes simultanés :

- une réaction chimique, décrite par le terme linéaire $\left(\frac{1}{k_l}\right)$, à l'une des interfaces (gaz/oxyde et/ou métal/oxyde).
- un phénomène de diffusion, décrit par le terme parabolique $\left(\frac{1}{k_p}\right)$.

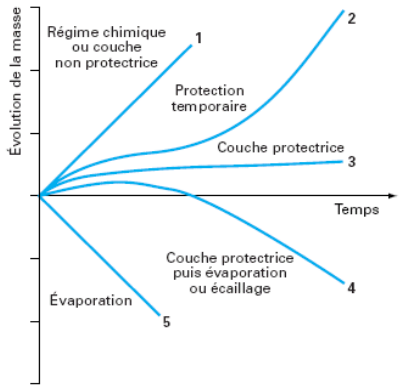


Figure I.7 : Diverses cinétiques de corrosion [41]

Dans certains cas, l'un des mécanismes prédomine durant les premiers instants de l'oxydation, l'autre devenant l'étape limitante lorsque la durée d'oxydation devient plus

longue ; dans d'autres cas, c'est la nature et/ou la morphologie de la couche d'oxyde qui évolue en cours d'oxydation. A titre d'exemple, il est fréquent d'observer une loi linéaire suivie d'une loi parabolique ou une loi parabolique suivie d'une loi linéaire. Sous certaines conditions, la couche d'oxyde peut être victime d'évaporation (ou de fusion) se caractérisant alors par une perte de masse de l'échantillon. Les principaux comportements cinétiques sont répertoriés sur la *Figure I.7.*

I.3.4. Les mécanismes d'oxydation

Lorsque la diffusion* d'espèces au sein de la couche de croissance est l'étape déterminante du processus d'oxydation, la croissance de la couche d'oxyde peut se produire soit à l'interface oxyde/gaz*, soit à l'interface métal/oxyde*, soit au sein du film de corrosion. Cette diffusion des espèces est rendue possible par la présence de défauts ponctuels (lacunaires ou interstitiels) et/ou étendus (appelés courts-circuits de diffusion : dislocations, joints de grains) du réseau cristallin [**30, 34, 35**].

Si la croissance de la couche d'oxyde se produit à l'interface oxyde/gaz (*Figure I.8 - cas 1*), ce sont majoritairement les cations métalliques M^{n+} qui migrent vers l'interface oxyde/gaz. Le dioxygène se réduit à la surface de l'oxyde et les atomes d'oxygène se lient aux atomes métalliques de l'oxyde. Des lacunes et des trous d'électrons apparaissent à l'interface oxyde/gaz et diffusent à travers la couche d'oxyde vers l'interface métal/oxyde. A l'interface métal/oxyde, les atomes du métal s'oxydent en cédant des électrons, pour devenir M^{n+}. Les cations ainsi formés migrent à travers l'oxyde et forment dans le métal des lacunes à l'interface métal/oxyde. Les cations métalliques peuvent également migrer vers l'extérieur à travers la couche d'oxyde en empruntant les sites interstitiels, engendrant une distorsion du réseau cristallin [**42**]. La diffusion externe des cations provoque alors la formation de « cavités » (coalescence de lacunes cationiques) à l'interface métal/oxyde, ce qui peut entraîner le décollement total ou partiel de la couche d'oxyde protectrice.

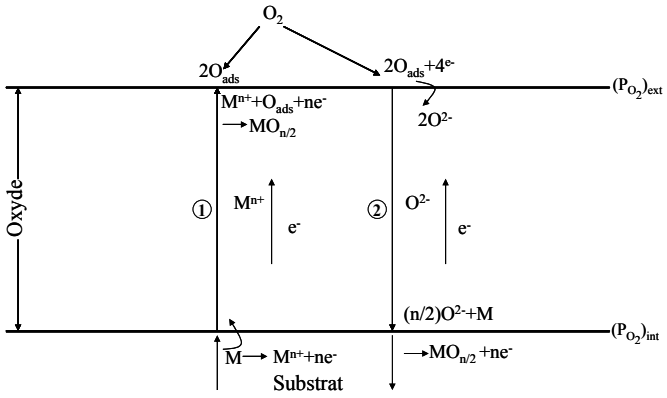


Figure I.8 : Mécanismes de diffusion dans une couche d'oxyde [40]

Si la croissance de la couche d'oxyde a lieu à l'interface métal/oxyde (*Figure I.8 - cas 2*), ce sont majoritairement les anions O^{2-} qui migrent vers l'interface métal/oxyde. A l'interface métal/oxyde, les cations métalliques réagissent avec les anions O^{2-}, entraînant l'apparition de lacunes anioniques et d'électrons libres. Ces lacunes et ces électrons diffusent vers l'interface oxyde/gaz. A cette interface, les molécules de gaz se réduisent en captant les électrons pour devenir des anions O^{2-} et migrent à travers l'oxyde.

Dans le cas où il y a diffusion mixte des cations métalliques M^{n+} et des anions O^{2-}, le nouvel oxyde se forme au sein du film d'oxyde pré-existant ou au deux interfaces.

I.3.5. Alliages alumino-formeurs et chromino-formeurs

Si on devait considérer la résistance à la corrosion à haute température comme seul critère de choix des matériaux d'interconnecteurs, les alliages alumino-formeurs seraient sélectionnés [**30**]. En effet, les constantes de vitesse parabolique d'oxydation des alliages alumino-formeurs sont plus faibles que celles des alliages chromino-formeurs (*Figure I.9*).

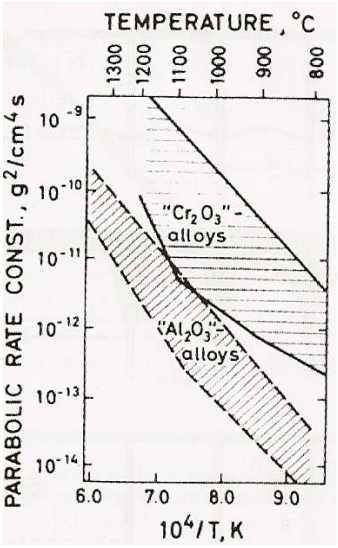


Figure I.9 : Gamme de valeurs des constantes de vitesse parabolique établies dans le cas de la formation de couches de chromine et d'alumine [43]

Les excellentes propriétés de protection de l'alumine s'accompagnent cependant par une conductivité électrique extrêmement faible (*Tableau I.2*). De même, les matériaux formant une couche continue de silice à leur surface possèdent une très bonne résistance à la corrosion mais la conductivité électrique de la silice est quasiment nulle. Ainsi, en raison de la conductivité électrique de la chromine (Cr_2O_3) supérieure à celle de l'alumine et de la silice, les alliages chromino-formeurs se révèlent être les meilleurs candidats pour les interconnecteurs métalliques [**24, 25, 26**].

Les très nombreuses études menées sur les alliages chromino-formeurs non dopés par des éléments réactifs ont permis de démontrer que la croissance de la couche d'oxyde se réalisait à l'interface oxyde/gaz et principalement par diffusion cationique (Cr^{3+}) [**30**, **44**, **45**, **46**, **47**, **48**, **49**]. La morphologie des grains d'oxyde est colonnaire* avec l'axe c de la maille Cr_2O_3 (type corindon) parallèle à la direction de croissance des grains [**50**] (*Figure I.10*).

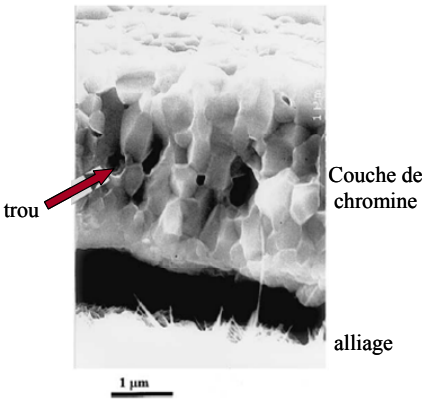


Figure I.10 : Fractographie MEB* montrant les grains colonnaires de chromine formés à 1000°C sur un acier Fe30Cr [51]

La diffusion des cations vers l'interface oxyde/gaz conduit à la formation de lacunes à l'interface métal/oxyde [**52**, **53**] qui peuvent coalescer pour former des cavités, et ainsi induire une fragilité de la couche protectrice qui peut entraîner son décollement total ou partiel (*Figure I.11*), en particulier lorsque les aciers sont soumis à des chocs thermiques lors de cycles thermiques* (allumage et arrêt de la pile SOFC).

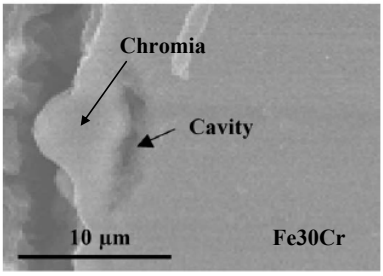


Figure I.11 : Coupe transverse observée au MEB montrant la formation de cavités à l'interface couche de chromine/métal lors de l'oxydation d'un acier Fe30Cr* à 800°C [54]

Parmi les alliages chromino-formeurs, plusieurs d'entre eux, comme les alliages base nickel, base chrome et base fer (en particulier les aciers inoxydables ferritiques) ont fait l'objet d'études approfondies.

I.4. Les différents alliages métalliques chromino-formeurs

I.4.1. Les alliages base nickel

Les alliages base nickel, comme l'alliage Haynes230 (Ni-22Cr-14W-0,5Mn-La) développé par Haynes International, sont très intéressants parce qu'ils possèdent une excellente résistance à l'oxydation (le coefficient de diffusion du chrome étant plus faible dans les bases nickel, structure plus compacte, que dans les alliages ferritiques) et une meilleure usinabilité que les alliages base fer et base chrome (*Figure I.12*) [**55**, **56**, **57**, **58**]. Afin de limiter les contraintes mécaniques entre les différents composants du cœur de la cellule et les interconnecteurs lors des phases de démarrage et d'arrêt de la pile, il est important que les coefficients de dilatation thermique (TEC) des différents composants soient les plus proches possible. Il est d'usage de donner comme TEC de référence celui de l'électrolyte puisque c'est la partie la plus dense du cœur de la pile. Actuellement, la plupart des électrolytes sont en zircone yttriée (YSZ). Cette zircone yttriée étant généralement dopée avec 8 % d'yttrine, son TEC est de l'ordre de $10{,}5.10^{-6}$ K^{-1} [**59**]. Ainsi, le TEC de l'alliage métallique mais aussi des matériaux de cathode et d'anode doit être voisins de cette valeur. Les alliages base nickel possèdent un TEC plus élevé ($15x10^{-6}$ K^{-1}-*Tableau I.2*) [**60**] que celui de la zircone yttriée. Pour remédier à ce problème, le développement d'architecture de stack innovant est nécessaire. Chen et al. [**61**] ont proposé la réalisation d'un interconnecteur composite. Cet interconnecteur composite formé d'un cœur en acier inoxydable ferritique (AL453*) revêtu par une couche d'alliage base nickel (Haynes230*) démontre des propriétés de résistance à la corrosion semblables à celles d'un base nickel classique et un coefficient de dilatation thermique semblable à celui d'un acier inoxydable ferritique. Par ailleurs, depuis quelques années, de nouveaux matériaux de cathode comme les pérovskites LSCF* ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$) [**62**] et d'électrolyte comme les apatites ($La_{10-x}Si_6O_{26}$) [**63**] ont été développés et possèdent des TEC semblables à celui des base nickel ($15x10^{-6}K^{-1}$-*Tableau I.2*). Cependant, ce type d'alliage est relativement cher, en raison du prix très élevé du nickel qui les compose (plus de 9 000 $/tonne en comparaison des 800 $/tonne pour un acier classique (mars 2009)) [**64**] et est donc certainement le matériau le moins prometteur [**26**].

Matériaux	Coefficient de dilatation thermique (TEC : 25-1000°C) (10^{-6} K^{-1})	Résistivité électrique (Ω.cm)
Al_2O_3	8	5.10^8 à 700°C
Cr_2O_3	9,6	10^2 à 800°C
TiO_2	7,5	10^2 à 900°C
SiO_2	0,5	10^5 à 600°C
NiO	14	5-7 à 900°C
YSZ	10,5	19 à 800°C
Ni-YSZ	11-12	-
$LaCrO_3$	9,5	2,9 à 1000°C
Crofer22APU	12,2	5.10^{-5} à 800°C
AL 453	12,3	$7,3.10^{-5}$ à 800°C
Haynes 230	15,2	$1,25.10^{-4}$ à 800°C
Ducralloy Cr-5Fe-1Y_2O_3	11	-
La_2O_3	-	10^7 à 600°C
Y_2O_3	-	10^{11} à 800°C
$LaMnO_3$		10^{-2} à 1000°C
Apatite ($La_{10-x}Si_6O_{26}$)	15 (800-100°C)	-
LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$)	15	-
$Cr_{1.5}Mn_{1.5}O_4$	7.5	20 à 800°C

Tableau I.2 : Propriétés de matériaux en vue de l'application dans les piles SOFC [18, 19, 35]

I.4.2. Les alliages base chrome

Les alliages base chrome, comme l'alliage Ducralloy Cr5Fe1Y_2O_3* développé par Plansee AG, ont été les premiers à être développés afin de remplacer les interconnecteurs céramiques. Ce type d'alliage possède un coefficient d'expansion thermique dans l'intervalle de température 25-1000°C quasiment superposable à celui de l'électrolyte YSZ (*Tableau I.2*) [**65**]. Ce type d'alliage présente des constantes de vitesse parabolique relativement basses (*Figure I.13*) mais est assez peu utilisé. En effet, un des problèmes les plus importants, qui sera détaillé par la suite, est la volatilisation très importante des oxydes de chrome qui peuvent engendrer un empoisonnement de la cathode et donc limiter le fonctionnement de la pile. Par ailleurs, ce type de matériau possède des propriétés mécaniques très mauvaises (très faible ductilité) [**65**]. Comme les alliages base nickel, les alliages base chrome ont également un coût très élevé (plus de 8 000 $/tonne (mars 2009)).

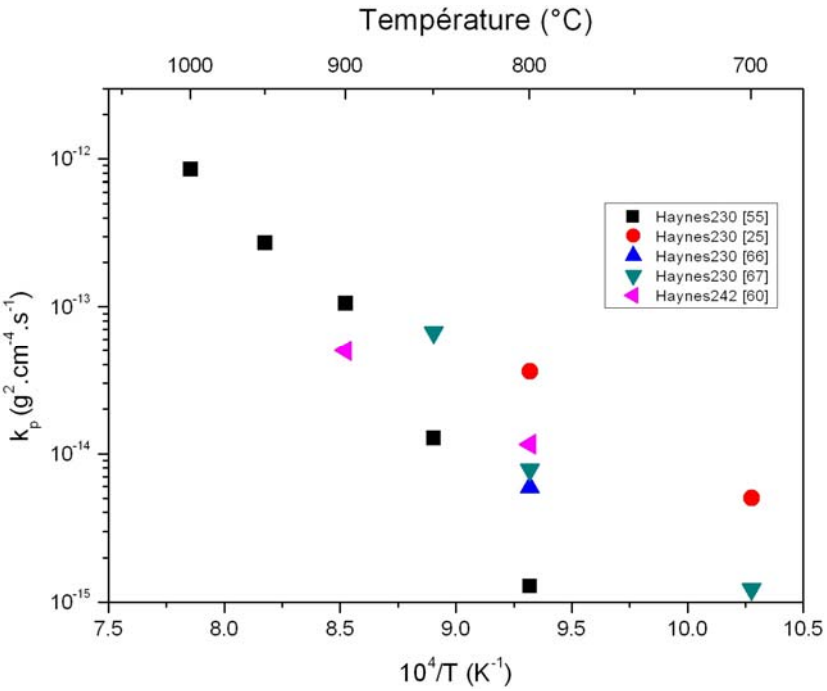


Figure I.12 : Constantes de vitesse parabolique sous air ou sous oxygène des alliages base nickel* [25, 55, 60, 66, 67]

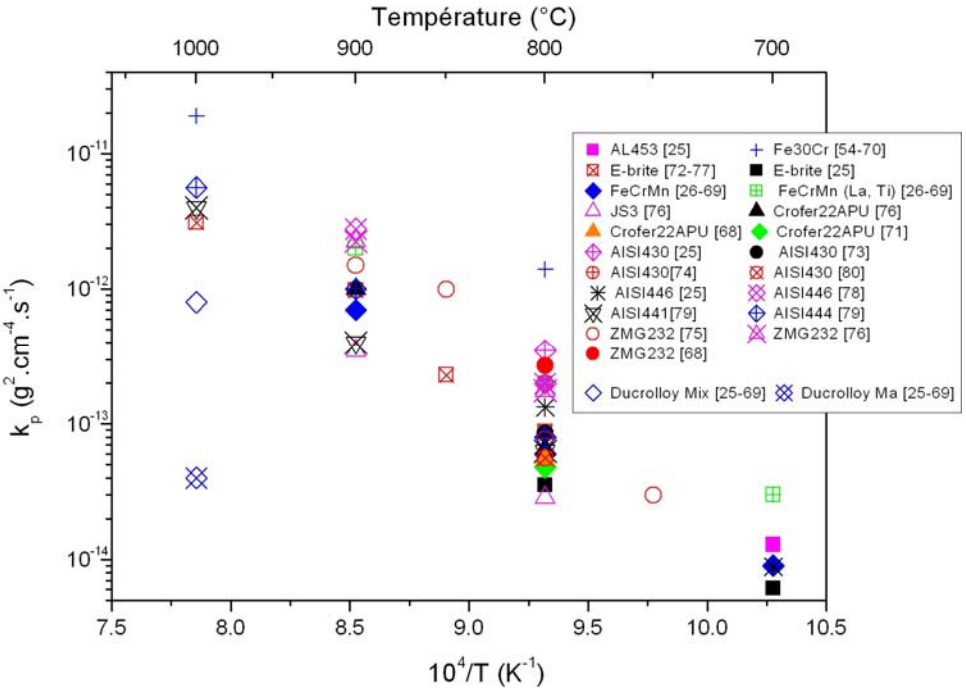


Figure I.13 : Constantes de vitesse parabolique sous air des alliages base fer* et base chrome* [25, 26, 54, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80]

I.4.3. Les aciers inoxydables ferritiques

Il s'avère qu'après quelques années de recherches, les aciers* inoxydables ferritiques, comme l'alliage Crofer22APU (Fe-22Cr-0.5Mn-Ti-La) développé par Jülich Forschungszentrum et commercialisé par Thyssen Krupp VDM [**81**], semblent être les meilleurs candidats pour être interconnecteurs de pile SOFC [**24**, **26**]. Ces alliages possèdent un TEC voisin de celui des autres composants de la pile. Ils sont facilement usinables et ont un coût assez faible par rapport aux autres alliages. Ils possèdent cependant une résistance à la

corrosion plus faible que celle des alliages base nickel (*Figure I.12* et *Figure I.13*). Les aciers ferritiques commerciaux contiennent entre 12 et 28 % en masse de chrome. Le chrome va former une couche de chromine Cr_2O_3 protectrice et semi-conductrice. Pour être considéré comme inoxydable, un alliage doit contenir au minimum 12% de Cr [**35**], mais pour avoir une couche d'oxyde dense et compacte, la quantité de chrome requise est comprise entre 17 et 20% suivant la température d'utilisation, des autres éléments d'addition et des impuretés (C, S et P) [**26**]. Pour des teneurs en chrome inférieures à 17%, la couche d'oxyde se compose en général d'un mélange de chromine et d'oxyde de type spinelle $FeCr_2O_4$. L'alliage Crofer22APU et l'alliage ZMG232* développé par Hitachi Metals [**68**, **82**] contiennent par exemple plus de 22% de chrome, ce qui constitue un très large réservoir en chrome destiné à la formation de la couche protectrice de chromine. Le chrome étant un élément α-gène, il permet également, si sa teneur est supérieure à 12%, de stabiliser la phase ferrite (structure cubique centrée) à haute température (*Figure* I.14 **[83]**). Si sa teneur est inférieure à 12%, la phase austénite (structure cubique face centrée) peut se former à des températures supérieures à 851°C ; les propriétés de résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques, en particulier le coefficient d'expansion volumique, sont alors modifiées.

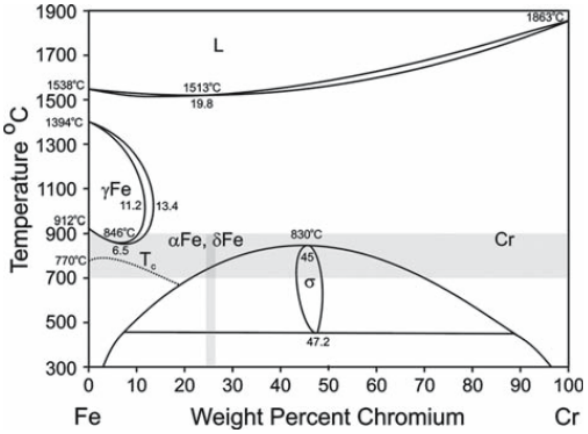


Figure I.14 : Diagramme de phase Fe-Cr [83]

Les recherches actuelles tendent à diminuer les températures de fonctionnement des piles SOFC permettant un allongement de la durée de vie des composants, en particulier, celle des interconnecteurs métalliques. A des températures inférieures à 800°C, les aciers inoxydables ferritiques ne seront certainement pas les meilleurs candidats. En effet, leur stabilité n'est pas garantie : d'après le diagramme binaire Fe-Cr, la phase σ, qui est un composé intermétallique* binaire Fe-Cr (dont la structure est extrêmement complexe et mal définie), peut se former et causer une fragilité mécanique ainsi qu'une accélération sévère de la vitesse de corrosion (breakaway) de l'interconnecteur. Meier et al. [**83**] et Tetsui et al. [**84**] ont démontré que la formation de cette phase σ est fortement dépendante des autres éléments d'alliage. Dans le cas par exemple d'un alliage Fe30Cr ultra pur, la phase σ ne se forme pas après 500 h à 650°C alors que la présence de Mo et de Si dans l'alliage E-Brite* (Fe-26Cr-1Mo-0,2Si) commercialisé par Allegheny Ludlum peut accélérer sa formation.

La *Figure I.15* présente des cinétiques d'oxydation sous air à 800°C de différents aciers inoxydables ferritiques. Les nuances ne possédant pas d'éléments d'alliage (Fe-16Cr, Fe-20Cr, Fe-50Cr) présentent une vitesse d'oxydation très importante et ne peuvent donc pas prétendre à être matériaux d'interconnecteur. En revanche, ils s'avèrent intéressants comme alliages modèles afin de comprendre les mécanismes d'oxydation.

I.5. Effet des éléments d'addition

I.5.1. Quels éléments ?

L'addition d'éléments mineurs dans l'alliage a une influence considérable sur le comportement à l'oxydation (vitesse de corrosion, conductivité électrique, tenue mécanique, …) [**19, 24, 25, 26, 35**, **87] :**

- Le manganèse, ayant une teneur de l'ordre de quelques dixièmes de pourcent, a une très mauvaise solubilité dans la chromine et forme très facilement des oxydes de type spinelle* ($MnCr_2O_4$) dans la partie extérieure de la couche d'oxyde. Cette localisation s'explique notamment par la diffusion très rapide du Mn dans la chromine (diffusion 100 fois plus rapide que celle du chrome) [**85**]. Ce type d'oxyde permet de réduire la vaporisation des oxydes de chrome (point discuté ultérieurement) mais est beaucoup moins protecteur que la chromine vis-à-vis de l'oxydation à haute température. De plus, les oxydes de type spinelle présentent à 800°C une conductivité électrique sensiblement plus élevée que celle de la chromine (*Tableau I.2*) [**86**].

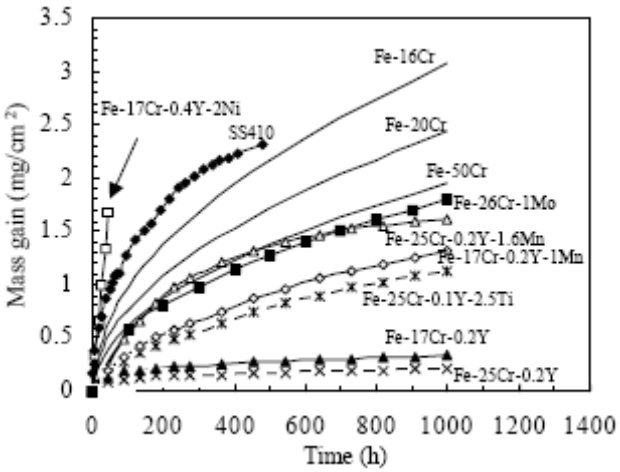


Figure I.15 : Cinétiques d'oxydation sous air à 800°C de différents alliages base Fer [87]

- Le titane est très souvent présent sous forme de cristaux de rutile* TiO_2 à l'interface oxyde/métal, permettant une meilleure tenue mécanique de la couche d'oxyde, particulièrement dans le cas de cycles thermiques. Le comportement du titane est fortement dépendant de la pression partielle en oxygène. A des pressions partielles en oxygène faibles (dans la partie interne de la couche de chromine ou de l'oxyde spinelle), le titane peut se dissoudre dans la chromine alors qu'à des pressions partielles en oxygène fortes (à l'interface oxyde/gaz), le titane précipite sous forme d'oxyde rutile [**26**, **88**]. Par ailleurs, Jablonski et Alman [**89**] ont démontré récemment que l'oxydation sélective du chrome dans les aciers contenant de faible teneur en chrome (9-12%) pouvait être augmentée par une teneur en Ti appropriée. Si la résistivité du rutile est très importante à température ambiante (10^{11} Ω.cm^2), elle est du même ordre de grandeur que la chromine à 900°C (*Tableau I.2*). Comme dans le cas du Mn, la présence de Ti augmente la cinétique d'oxydation [**90**].

- L'aluminium et le silicium forment des oxydes thermodynamiquement plus stables que la chromine. Lorsque leur teneur est inférieure à 1%, des précipités d'alumine et de silice peuvent se former à l'interface interne. La présence de ces cristaux

permet alors de réduire l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde, limitant la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Lorsque la teneur en aluminium et en silicium est supérieure à 1%, ils forment une couche d'oxyde continue et protectrice permettant une nette diminution de la vitesse d'oxydation [**25**, **26**, **91**]. Cependant, l'alumine et la silice possédant de très mauvaises propriétés électriques (*Tableau I.2*), leur teneur doit être la plus faible possible afin d'éviter la formation d'une couche électriquement isolante. Ceci a conduit récemment au développement de nouvelles nuances contenant de plus faibles teneurs en Al et Si, comme l'alliage expérimental JS-3* (Jülich Forschungszentrum). Celui-ci présente une conductivité électrique de la couche d'oxyde bien meilleure que celle de l'alliage Crofer22APU classique [**69**]. La présence de silice dans la couche d'oxyde est également préjudiciable pour la tenue mécanique de la couche d'oxyde lors de cycles thermiques [**92**]. En effet, la silice étant le plus souvent amorphe [**93**], elle possède un coefficient d'expansion thermique très faible comparé à celui de la chromine ou des oxydes de type spinelle générant alors de fortes contraintes mécaniques dans la couche.

- Le niobium, le tungstène ou le molybdène, éléments réfractaires, sont ajoutés à l'alliage afin que le coefficient de dilatation thermique de ce dernier soit voisin des autres composants de la pile et que les propriétés mécaniques (notamment la résistance au fluage) soient améliorées. C'est le cas par exemple de l'acier AISI441*, l'acier AISI444* (Ugine-ArcelorMittal) et de l'acier Crofer22H* (Thyseenkrup VDM) [**94**]. Des concentrations trop importantes en W et Mo sont à proscrire par suite de la formation de composés volatils tels que WO_3 ou MoO_3 à 800°C, et qui polluent le cœur de la pile. En outre, des éléments tels que le carbone ou le nickel (éléments γ-gènes*) doivent être minimisés afin de limiter le coefficient de dilatation thermique.

- Enfin, l'ajout d'éléments réactifs* tel que l'yttrium, le lanthane, le néodyme, etc… améliore très nettement la résistance à la corrosion haute température [**35**].

I.5.2. Le rôle des éléments réactifs

Lors du vieillissement à haute température, le comportement des couches d'oxyde formées à la surface des alliages peut être amélioré par l'ajout d'éléments réactifs. L'addition de tels éléments peut en effet diminuer de façon très significative la vitesse de croissance des couches de chromine (diminution des constantes de vitesse parabolique k_p) et peut améliorer considérablement l'adhérence des couches d'oxyde au substrat sous-jacent (aucun écaillage observé même après de très nombreux cycles thermiques). Les éléments les plus utilisés, dont l'effet bénéfique est connu depuis plus de cinquante ans [**95**, **96**], sont l'hafnium, le zirconium et les éléments de terres rares tels que l'yttrium et les lanthanides. Plusieurs paramètres clés ont été illustrés dans la littérature. Cependant, les raisons d'une telle efficacité semblent extrêmement complexes : jusqu'à aujourd'hui, aucun modèle simple ne permet de les expliquer clairement.

I.5.2.1. Amélioration du processus de nucléation

Un des premiers paramètres à prendre en compte est l'amélioration du processus de nucléation lors de l'adjonction d'éléments réactifs [**97**]. Ces derniers augmentent l'oxydation sélective du chrome au détriment des autres éléments d'alliage [**98**, **99**]. Cela permet la croissance d'une couche de chromine uniforme même pour des concentrations faibles en

chrome. Les éléments réactifs viennent ségréger en surface et sont des sites de germination privilégiés pour la chromine. L'augmentation du nombre de sites de germination permet d'augmenter la vitesse de croissance latérale de la chromine, et permet ainsi d'obtenir une couche de chromine continue beaucoup plus rapidement.

I.5.2.2. Modification du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde

Il est clairement établi que la croissance des couches de chromine sur des aciers chromino-formeurs non dopés par des éléments réactifs s'effectue principalement par diffusion « externe » des cations Cr^{3+} (*Figure I.8-cas 1*). En présence d'éléments réactifs, pour des températures supérieures à 900°C, la diffusion anionique (interne d'O^{2-}) devient majoritaire [**45**, **48**, **49**, **53**, **100**, **101**, **102]** ; ce phénomène a été démontré par marquage isotopique $^{16}O_2/^{18}O_2$ comme source oxydante (*Figure I.8-cas 2*). Ce changement de mécanisme d'oxydation s'explique par la diminution de la vitesse de transport des cations métalliques. Cette diminution de vitesse de transport peut s'expliquer par :

- La ségrégation et la diffusion des éléments réactifs au niveau des joints de grains de la chromine ralentissant ainsi le transport des cations métalliques Cr^{3+} au niveau des courts-circuits* de diffusion (joints de grains*, dislocations…). C'est la théorie de la « ségrégation dynamique » des éléments réactifs développée par B. Pint [**103**]. La plupart des observations en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont permis de confirmer cette hypothèse en localisant les éléments réactifs aux joints de grains de la couche d'oxyde [**53**, **70**, **104**] à cause de leur très faible solubilité dans la chromine. Cette théorie se base sur le fait que les cations d'éléments réactifs étant beaucoup plus gros que les cations Cr^{3+}, diffuseraient plus lentement et altéreraient le transport des cations Cr^{3+}. La taille du cation est donc très importante pour expliquer cet effet sur le déplacement des espèces le long des joints de grains ; ainsi, des ions de petite taille (Ti, Nb, …) présents au joints de grains de la chromine n'influencent pas la diffusion des cations Cr^{3+} dans la chromine [**105**]. Cette dernière hypothèse est cependant discutée [**106**]. La ségrégation aux joints de grains des éléments réactifs a également pour conséquence de diminuer la vitesse de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde [**107**].

- La ségrégation des éléments réactifs à l'interface oxyde/métal inhibant la montée de dislocations. C'est la théorie de « l'interface empoisonnée » développée par Pierragi et Rapp [**108**, **109**, **110**]. Lors de la croissance d'une couche de chromine s'effectuant par diffusion cationique, des lacunes se déplacent à travers l'interface interne métal/oxyde et sont annihilées par la montée de dislocations vers celle-ci. La présence d'éléments réactifs dans cette zone empêcherait la montée des dislocations. Cette théorie est très discutée car elle n'explique pas la présence des éléments réactifs aux joints de grains de l'oxyde dans toute l'épaisseur de la chromine.

Ce changement de mécanisme de diffusion s'accompagne de deux phénomènes :

- La diminution de la vitesse de transport des cations permet une croissance plus lente de la couche de chromine et donc une diminution de la constante de vitesse parabolique k_p [**45**, **54**, **99**, **111**] (*Figure I.15*). Ce changement de mécanisme d'oxydation permet une modification de la morphologie et de la taille des grains de chromine. Elle est en général constituée de petits grains équiaxes* dans le cas d'aciers contenant un élément réactif (*Figure I.16*) [**51**, **112**] alors qu'elle n'est constituée que de grains colonnaires dans le cas d'alliages non dopés (*Figure I.10*).

Ce changement de morphologie peut être également lié au phénomène de nucléation préférentiel détaillé précédemment. Il en résulte une meilleure plasticité de la couche et donc une meilleure accommodation des contraintes mécaniques générées lors de la croissance de la couche et lors du refroidissement, sans provoquer l'écaillage de celle-ci [**113**, **114**, **115**]. Ce changement de microstructure de la couche d'oxyde induit une multiplication des joints de grains et vient donc corroborer la théorie de la « ségrégation dynamique » : en effet, si on considère que le transport des cations Cr^{3+} se réalise principalement au niveau des joints de grains de l'oxyde (courts-circuits de diffusion), la vitesse d'oxydation devrait être plus importante en présence d'éléments réactifs. Or, l'adjonction d'éléments réactifs diminue toujours la vitesse d'oxydation.

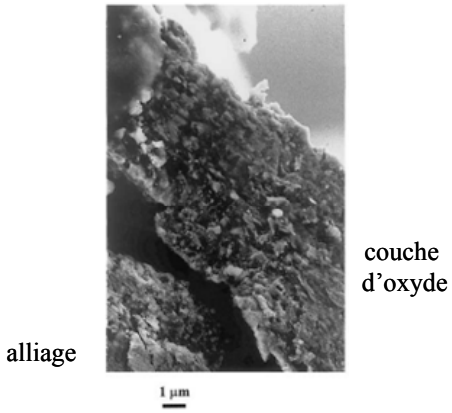


Figure I.16 : fractographie MEB d'un acier Fe30Cr revêtu de Nd_2O_3 oxydé à 1000°C [51]

- La croissance de la couche d'oxyde par diffusion anionique limite fortement la formation de lacunes cationiques à l'interface oxyde/métal. La couche d'oxyde formée possède donc une meilleure adhérence au substrat [**116**, **117**]. L'amélioration de l'adhérence peut également s'expliquer par la théorie de l'ancrage de la couche d'oxyde ou « pegging effect ». Cette théorie se fonde sur la formation de pics d'ancrage ou « pegs » de la couche d'oxyde dans le substrat [**30**]. Ces pics amélioreraient la liaison chimique entre la chromine et le métal et la résistance de la couche à la propagation de fissures génératrices de décollements. Cette théorie ne fait cependant pas l'unanimité car de nombreux exemples montrent l'amélioration de l'adhésion de la couche de chromine sans observer de pics d'ancrage.

I.5.2.3. Piégeage des impuretés

La présence d'éléments réactifs permet également de piéger les impuretés, et notamment le soufre, à l'interface métal/oxyde. Lors de l'oxydation à haute température, le soufre ségrége à l'interface interne entre l'oxyde et le métal, provoquant une nette diminution de l'adhérence de la couche [**118**, **119**, **120**, **121**]. L'élément réactif présent à l'interface métal/oxyde réagirait avec le soufre pour former un sulfure et diminuerait son effet néfaste [**122**].

I.5.2.4. Mode d'introduction des éléments réactifs

Le degré d'amélioration du comportement à l'oxydation grâce à la présence d'éléments réactifs dépend de leur nature, de leur quantité et de la méthode d'introduction. La présence de l'élément réactif comme élément d'alliage montre souvent le meilleur comportement. Le principal avantage de ce type d'introduction est de permettre l'alimentation permanente de

l'élément réactif dans la couche d'oxyde sur une longue durée. Cet élément peut être introduit soit sous forme métallique, soit sous forme d'oxyde dispersé (alliage appelé ODS* : Oxide Dispersed Strength, développé principalement par Plansee). L'adjonction de 0,1 à 0,2% massique de l'élément réactif pur ou de 1 à 2% massique des oxydes de cet élément donne les meilleurs résultats d'un point de vue de la résistance à l'oxydation à haute température. Une augmentation de la teneur en ces éléments crée un phénomène de « surdopage » qui, en particulier dans le cas d'alliages alumino-formeur, a un effet contraire engendrant une augmentation de la vitesse de corrosion mais n'engendre pas nécessairement un écaillage excessif de la couche d'oxyde [**123**, **124**]. Dans certains cas, le surdopage est à l'origine de la formation avec le fer d'intermétalliques riches en élément réactif (en particulier l'yttrium et le cérium), responsables d'une diminution des propriétés de résistance à la corrosion [**26**].

L'inconvénient majeur de ce type d'introduction réside dans la difficulté d'obtenir une répartition homogène des éléments réactifs dans l'alliage. L'utilisation de procédés comme la métallurgie des poudres permet certes de pallier cet inconvénient mais engendre un coût excessif [**125**]. D'autres méthodes, telles que les techniques de dépôts, ont été largement développées ces dernières années.

I.6. Dégradation de la couche d'oxyde

Il est important de noter qu'un changement de température de fonctionnement de la pile ou qu'une légère modification de composition ou de microstructure de l'alliage de l'interconnecteur peut avoir des conséquences désastreuses sur le comportement à la corrosion.

I.6.1. Phénomène de « breakaway »

Après une durée d'exposition extrêmement longue, la couche d'oxyde qui croît à la surface de l'interconnecteur peut changer de nature et donc de comportement, passant par exemple d'un oxyde protecteur comme la chromine à un oxyde non protecteur comme les oxydes de fer [**126**, **127**, **128**]. Ce phénomène appelé « breakaway* » est fréquemment observé. Il se traduit par une accélération drastique de la vitesse d'oxydation et est dû à l'épuisement du Cr (ou d'autres éléments) dans l'alliage.

I.6.2. Volatilisation des oxydes de chromes

A haute température, les alliages chromino-formeurs sont sujets, lors de la croissance de la couche de chromine, à la formation d'espèces volatiles de Cr (VI), telles que CrO_3, qui peuvent dégrader les performances de la pile et inhibent l'effet barrière de la couche de chromine [**129**, **130**]. Le phénomène d'évaporation décrit par la réaction (I.9) devient important à des températures très élevées et à des pressions partielles en oxygène importantes (*Figure I.17*).

$$2Cr_2O_3(s) + 3O_2(g) \longleftrightarrow 4CrO_3(g) \qquad \textbf{(Equation I.9)}$$

$$K_3 = \frac{p_{CrO_3}^2}{a_{Cr_2O_3}\, p_{O_2}^{3/2}} \qquad \textbf{(Equation I.10)}$$

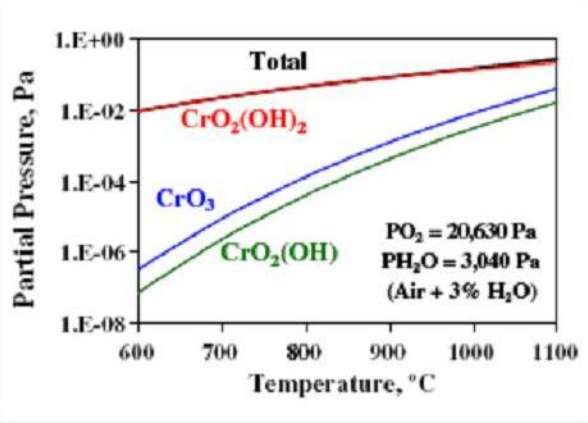


Figure I.17 : Pressions partielles des espèces gazeuses Cr-O-H sous air enrichi en vapeur d'eau [131]

L'examen de la constante d'équilibre de la réaction (*Equation I.9*) montre qu'à une pression partielle en oxygène fixée, la pression partielle en CrO_3 et donc le phénomène d'évaporation des oxydes de chrome décroît avec la diminution de l'activité chimique de la chromine. Les éléments d'alliage comme le manganèse peuvent diminuer considérablement cette activité chimique par la formation d'une couche continue d'oxyde spinelle $(Mn, Cr)_3O_4$ à la surface de la chromine. Konysheva et al. [**132**] ont démontré par exemple que sous air, le taux d'évaporation de l'alliage Crofer22APU qui forme un oxyde de type spinelle à la surface de la chromine était trois fois inférieur à celui de l'alliage $Cr5Fe1Y_2O_3$ qui forme un couche de chromine pure. La présence d'un revêtement (ce point sera discuté ultérieurement) peut également diminuer l'activité de la chromine. Cependant, la présence de vapeur d'eau dans l'environnement cathodique augmente considérablement le phénomène d'évaporation ; ce phénomène est lié à la formation d'oxo-hydroxyde de chrome :

$$2Cr_2O_3(s) + 3O_2(g) + 4H_2O(g) \longleftrightarrow 4CrO_2(OH)_2(g) \qquad \textbf{(Equation I.11)}$$

$$Cr_2O_3(s) + O_2(g) + H_2O(g) \longleftrightarrow 2CrO_2OH(g) \qquad \textbf{(Equation I.12)}$$

Il est clairement établi que la pression partielle en $CrO_2(OH)_2$ est nettement supérieure à celle de CrO_3 et dépend très peu de la température (*Figure I.17*) [**129**]. La volatilisation des oxydes de chrome est donc beaucoup plus importante sous atmosphères contenant de la vapeur d'eau, même à basse température. Ce phénomène de volatilisation peut engendrer un phénomène de « breakaway » ; le temps d'incubation étant fonction de la température, de la teneur en vapeur d'eau et de la teneur en chrome [**133**].

La formation de ces espèces a des conséquences dramatiques sur les performances de la cellule. A des températures inférieures à 1000°C, la volatilisation n'affecte que très faiblement la vitesse d'oxydation de l'interconnecteur [**134**]. En revanche, les espèces gazeuses sont en général réduites électrochimiquement en chromine à l'interface triple électrolyte/cathode/gaz. Cette chromine réagit alors avec la cathode, inhibant la réduction de l'oxygène gazeux en anion O^{2-} nécessaire au bon fonctionnement de la cellule [**135**, **136**, **137**].

I.6.3. Tenue mécanique des couches d'oxyde

L'adhérence des couches d'oxyde au substrat sous-jacent est souvent mise à rude épreuve lorsqu'elles sont soumises à des cycles thermiques [**138**], comme lors des cycles de mise en marche et arrêt de la pile. Ce paramètre de résistance à l'écaillage dans le cas d'un interconnecteur est extrêmement important ; en effet, l'écaillage* de la couche d'oxyde a

deux effets néfastes. Tout d'abord lorsque la couche de chromine présente de nombreuses fissures, celles-ci sont des voies d'accès directes pour l'oxygène vers l'alliage métallique, ce qui accroît la vitesse d'oxydation. Par ailleurs, l'écaillage de la couche de chromine introduit une séparation physique entre le métal et la couche d'oxyde, constituant une résistance électrique locale infinie néfaste pour la conductivité électrique de l'interconnecteur. Les raisons du décollement de la couche d'oxyde sont multiples. L'apparition de pores à l'interface oxyde/métal (mécanisme décrit dans le *paragraphe I.3.5*) a une très forte influence sur le phénomène de non-adhérence de la couche de chromine. Les contraintes mécaniques compressives sont à l'origine également de différents phénomènes de dégradation : décollement et fissuration de la couche d'oxyde (phénomène de « buckling »[**139**] - *Figure I.18*), écaillage de la couche d'oxyde et déformation plastique de l'oxyde et éventuellement de l'alliage.

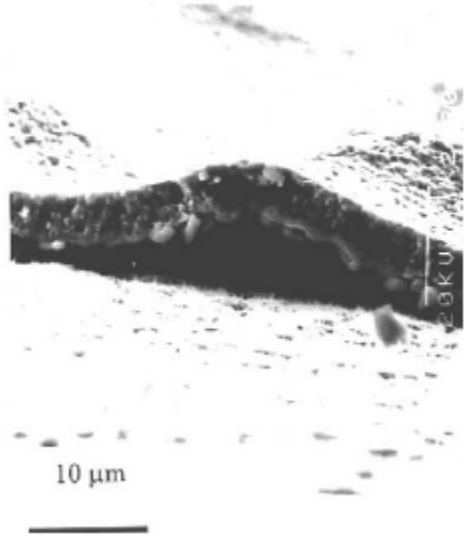


Figure I.18 : Image MEB d'une fissuration par "buckling" d'une couche de chromine formée sur l'alliage Fe30Cr [51]

Différentes sources de contraintes* ont été avancées dans la littérature dont les principales sont les contraintes induites au cours de la croissance d'une couche d'oxyde et les contraintes thermiques*.

Les contraintes induites au cours de la croissance sont associées au changement de volume qui résulte de la transformation du métal en oxyde [**36**]. Ce changement est caractérisé par le rapport de *Pilling-Bedworth** égal au rapport du volume d'oxyde formé sur le volume équivalent de métal consommé. Ce rapport est la plupart du temps supérieur à l'unité, ce qui montre que l'oxyde formé occupe un volume plus grand que le métal qui lui a donné naissance. Dans le cas de la chromine, ce rapport est égal à 2,07. Les contraintes générées dans la chromine sont donc, *a priori*, des contraintes de compression. Cependant, il est connu que les contraintes de croissance sont négligeables vis-à-vis des contraintes thermiques dans les systèmes Ni/NiO, chromino-formeurs et alumino-formeurs [**140**].

Les contraintes thermiques apparaissent généralement lors du refroidissement d'échantillons ayant été oxydés à haute température [**36**]. Elles sont dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la chromine et le métal lui ayant donné naissance. En général, les coefficients de dilatation thermique des oxydes sont inférieurs à ceux des métaux (*Tableau I.2*), générant ainsi également des contraintes de compression.

Dans le cas d'interconnecteurs métalliques, cet aspect de l'adhérence des couches d'oxyde a été très peu abordé. Chandra-Ambhorn et al. [**79**] se sont intéressés par exemple aux contraintes résiduelles générées lors de la croissance d'une couche d'oxyde sur les aciers AISI441, AISI444 et Crofer22APU. Quelque soit l'alliage, il apparaît clairement que les contraintes résiduelles générées dans une couche de chromine sont des contraintes de compression et qu'elles augmentent en fonction de l'épaisseur de l'oxyde jusqu'à ce que celle-ci atteigne 0,75 µm. Ces contraintes de compression sont de l'ordre de 1,75 GPa et sont donc comparables à ce qui a été observé sur d'autres alliages ferritiques [**51**, **141**].

I.7. Conductivité électrique de la chromine

Si la connaissance de la cinétique d'oxydation est une caractéristique importante, la connaissance du comportement électrique dans le temps des couches d'oxyde se formant à la surface des interconnecteurs métalliques est également un paramètre clé. Les mesures de conductivité électrique ont par ailleurs permis d'investiguer les défauts de structure et les propriétés de transport dans les couches d'oxyde.

I.7.1. Conductivité de la chromine de synthèse

De nombreux résultats ont été publiés sur la conductivité électrique de la chromine. De ces différents travaux, il en résulte que le comportement électrique de la couche de chromine peut être divisé en deux domaines :

- Pour des températures supérieures à 1 000°C, la chromine est un semi-conducteur de type p intrinsèque avec une conductivité électrique indépendante de la pression partielle en oxygène [**142**, **143**]. L'énergie d'activation apparente E_a est de l'ordre de 180 kJ/mol.

- Pour des températures inférieures à 1 000°C, la chromine est un semi-conducteur extrinsèque, dont la conductivité est contrôlée par la présence d'impuretés ou de dopants [**144**]. L'énergie d'activation apparente E_a est de l'ordre de 20 kJ/mol. De nombreux auteurs ont déterminé l'effet de dopants sur la conductivité électronique de la chromine (*Figure I.19*). Dans un segment de température de 400°C à 1 000°C, Holt et al. [**145**, **146**] ont investigué, par exemple, la conductivité électronique de la chromine dopée par TiO_2 et par MgO. La chromine dopée par MgO présente une semi-conductivité de type p, quasiment indépendante de la pression partielle en oxygène. Sous un mélange H_2/H_2O, cette conductivité est néanmoins affectée par la présence de protons dans la chromine, alors que dans le cas de la chromine dopée par TiO_2, aucune influence de l'hydrogène n'a été détectée. Par ailleurs, à des pressions partielles en oxygène élevées, correspondant à la partie externe d'une couche de chromine de croissance, proche de l'interface oxyde/gaz, la chromine dopée par TiO_2 a un comportement de semi-conducteur de type p. A des pressions partielles en oxygène basses, correspondant à la partie interne d'une couche de chromine de croissance, proche de l'interface oxyde/métal, cette chromine a un comportement de semi-conducteur de type n [**147**, **148**]. Nagai et al. [**149**, **150**, **151**] ont démontré que l'introduction d'yttrine (Y_2O_3) ou d'oxyde de lanthane (La_2O_3) augmentait la conductivité électronique de la chromine ; cet effet reste cependant très faible à plus haute température (au-delà de 1 000°C). C'est cependant l'oxyde de nickel NiO qui a l'effet le plus spectaculaire sur l'amélioration de la conductivité de l'oxyde de chrome, indépendamment de la pression partielle en oxygène.

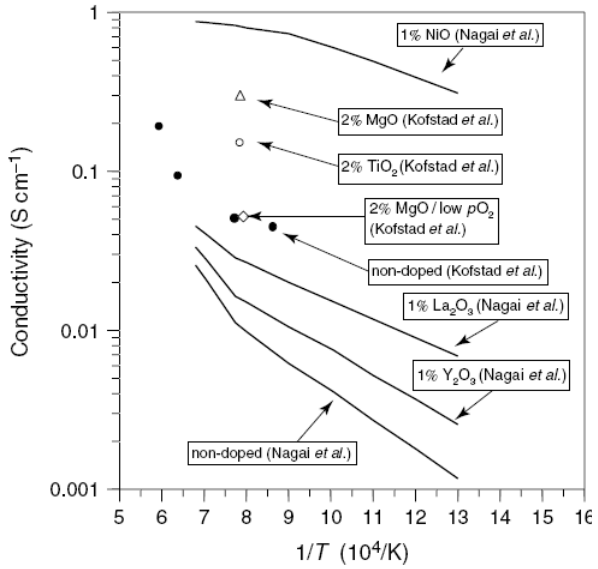


Figure I.19 : Effet de différents dopants sur la conductivité électrique de la couche d'oxyde [143-151]

I.7.2. ASR (Résistance Surfacique Spécifique) et conductivité électrique d'interconnecteur métallique

De très nombreuses études s'intéressent à la conductivité électrique de matériaux d'interconnecteur [**18**, **24**, **25**, **55**, **56**, **57**, **58, 60**, **68, 72**, **73, 77, 78**, **94**, **165**, **152**, **153**, **154**, **155**, **156**, **157**, **158**, **159**, **160**, **161**, **162**, **163**, **164**]. Cependant, peu concernent la conductivité électrique en milieu anodique [**56**, **154**, **181**]. Il convient de souligner que l'énergie d'activation du phénomène de conductivité électrique de la chromine croissant à la surface d'un acier inoxydable ferritique ou d'un alliage base nickel (autour de 90 kJ/mol^{-1}) est toujours inférieure à celle de la chromine de synthèse. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la chromine qui croît à la surface d'un acier contient de nombreuses impuretés telles que le fer ou le nickel. La chromine est donc dans ce cas un semi-conducteur extrinsèque.

L'effet de l'oxydation sur le paramètre ASR de l'alliage base nickel Haynes230 est présenté *Figure I.20*. L'évolution du paramètre ASR en fonction du temps suit une loi parabolique confirmant le fait que l'augmentation du paramètre ASR est principalement liée à l'épaississement de la couche d'oxyde.

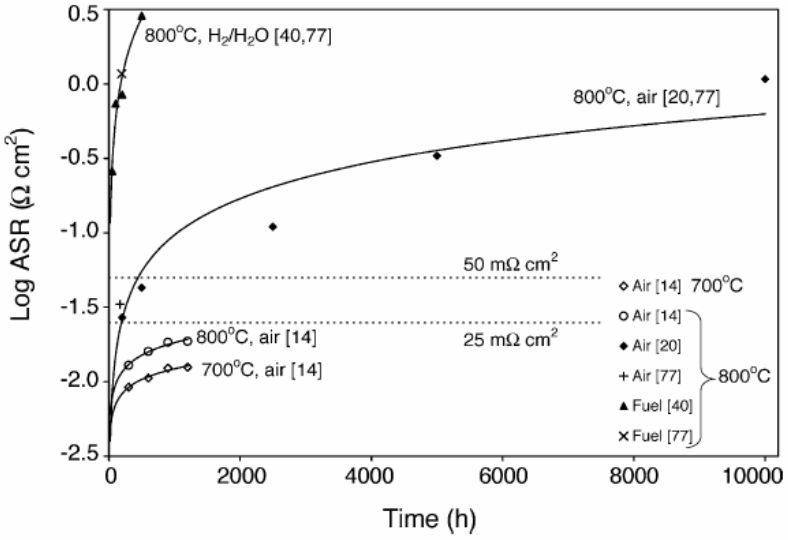


Figure I.20 : Evolution du paramètre ASR de l'alliage Haynes230 [24]

Le paramètre ASR d'aciers inoxydables ferritiques oxydés sous air est présenté *Figure I.21*. Dans ce cas, l'évolution parabolique du paramètre ASR n'est pas démontré ; l'augmentation du paramètre ASR n'est donc pas uniquement contrôlée par l'épaississement de la couche de chromine. Ce graphe démontre que l'augmentation de la teneur en chrome réduit la résistance électrique de l'alliage. L'alliage 1.4742 (Fe17Cr1Al) présente la plus mauvaise conductivité électrique (20 $\Omega.cm^2$) en raison de la formation à la surface de la couche de chromine d'une couche isolante d'alumine. La présence de Si, présent sous forme de silice, SiO_2, a également un impact néfaste sur la conductivité électrique, comme cela a été observé sur les alliages ZMG 232 et AISI446. Par ailleurs, ces résultats confirment l'intérêt de l'ajout de certains éléments d'addition tels que Mn, Ti ou La [**26**, **69**]. Le manganèse permet de former à la surface de la chromine un oxyde de type spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ beaucoup plus conducteur que la chromine (*Tableau I.2*) ; le titane, quant à lui, vient doper la couche de chromine et en améliore sa semi-conductivité (*voir paragraphe précédent*) ; le lanthane, enfin, permet de limiter la cinétique d'oxydation, d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde et donc d'accroître la conductivité électrique de celle-ci. Enfin, la conductivité électrique de la couche de chromine dopée par des éléments réactifs est nettement améliorée car lors de sa croissance, la couche de chromine peut former avec les éléments réactifs un oxyde pérovskite de type $RECrO_3$ dopé par les autres éléments d'alliage et qui possède une meilleure conductivité électrique que celle de la chromine [**26**, **54**, **71**, **86**, **165**, **166**] (*Tableau I.2*).

Certains alliages, comme les alliages Crofer22APU ou E-brite, sont susceptibles de présenter un paramètre ASR inférieur à 0,1 $\Omega.cm^2$ pendant 1 000 heures sous air. L'estimation de ce paramètre après 40 000 heures, en supposant qu'il n'y a pas de modification du régime cinétique au cours du vieillissement, démontre que ce dernier dépasse allègrement la limite maximum de 0,1 $\Omega.cm^2$ [**22**] (0,9 $\Omega.cm^2$ pour l'acier Crofer22APU – 1.37 $\Omega.cm^2$ pour l'acier E-brite – 1,1 $\Omega.cm^2$ pour l'alliage Haynes230 après 40 000 h d'exposition) [**25**, **167**]. Ce constat démontre qu'à l'heure actuelle, aucun alliage n'est susceptible de satisfaire la conductivité électronique d'un interconnecteur.

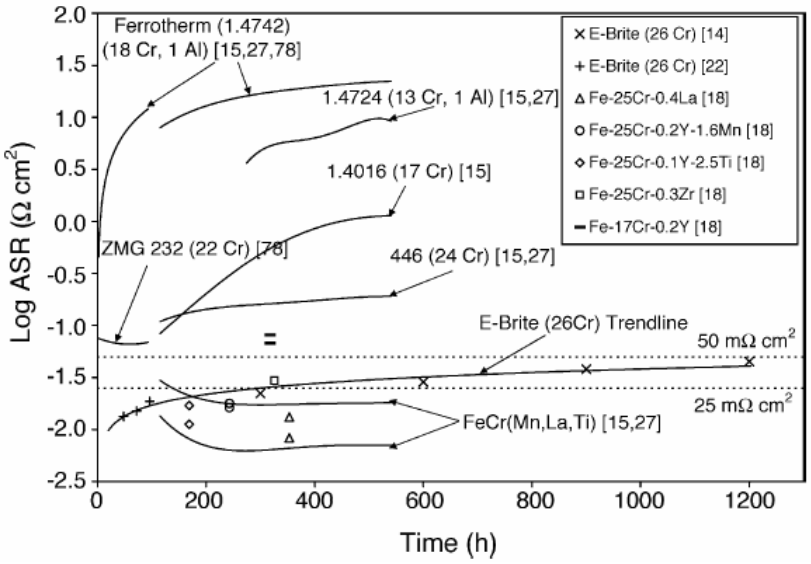


Figure I.21 : Paramètre ASR de différents alliages ferritiques à 800°C sous air [24]

I.8. Effet de la vapeur d'eau

Le comportement sous air à haute température (milieu cathodique) des interconnecteurs métalliques commence à être bien appréhendé ; le comportement sous H_2/H_2O (milieu anodique où la pression partielle en oxygène du côté anodique se situe entre 1.10^{-22} et 3.10^{-13} Pa) n'est en revanche pas encore totalement maîtrisé. La littérature traitant de l'effet de la vapeur d'eau sur la corrosion à haute température des alliages chromino-formeurs montre que celle-ci a un effet considérable. Dans certains cas, elle semble avoir des effets bénéfiques ; dans d'autres, elle semble induire des effets nuisibles comme celui d'augmenter la volatilisation des oxydes de chrome, notamment lorsque la pression partielle en oxygène est élevée [**168**].

I.8.1. Cinétique d'oxydation

Si la pression partielle en oxygène du côté anodique se situe entre 1.10^{-22} et 3.10^{-13} Pa, la chromine est encore thermodynamiquement stable. L'évolution de la constante de vitesse parabolique k_p en fonction de la pression partielle en oxygène a été modélisée par Kurokawa et al. [**74**]. Cette évolution se base sur un modèle cinétique utilisant les coefficients de diffusion du chrome dans la chromine. La *Figure I.22* présente les résultats de ce modèle : elle démontre que les constantes de vitesse parabolique sous air et sous H_2/H_2O sont quasiment identiques. Il faut cependant remarquer que les constantes de vitesse parabolique sous air issues de ce modèle sont plus faibles de plusieurs ordres de grandeur que celles mesurées expérimentalement (*Figure I.12*, *Figure I.13*). Cette différence est attribuée à la non prise en compte par le modèle de la diffusion du chrome le long des joints de grains de la chromine. Hormis cette différence, de nombreuses cinétiques sous air et sous H_2/H_2O viennent confirmer le modèle de Kurokawa. Brylewski et al. [**73**] signalent pour l'alliage SUS430 des constantes de vitesse parabolique k_p similaires sous air et sous un mélange $94\%H_2/6\%H_2O$. Chandra-Ambhorn et al. observe également cela sur les aciers AISI441 et AISI444 [**79**].

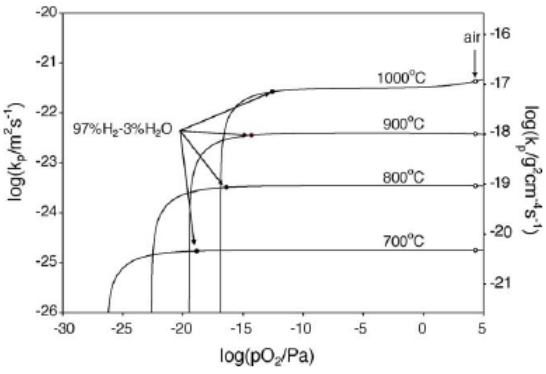


Figure I.22 : Constantes de vitesse parabolique théoriques calculées à partir du modèle de Kurokawa [74]

Cependant, de nombreuses autres études infirment le modèle de Kurokawa. Quadakkers et al. [**169**] ont montré que les couches de chromine formées à 800°C en milieu anodique sur l'alliage AISI446 ou sur un alliage expérimental FeCr(Mn) sont plus minces que celles formées sous air. England et Virkar [**55**, **56**] ont étudié l'oxydation d'alliages base nickel (Haynes230, Hastelloy X, Inconel 718, Inconel 625) sous air et sous H_2/H_2O entre 700 et 1 100°C. Le taux de croissance de la chromine à 800°C observé en milieu anodique est supérieur à celui observé sous air. En revanche, à 1 100°C, le phénomène inverse est observé.

L'interprétation des différences de cinétique d'oxydation sous air et sous H_2/H_2O est délicate puisqu'il y a variation à la fois de la pression partielle en vapeur d'eau et de la pression partielle en oxygène équivalente. Hänsel et al. [**170**] ont montré que dans le cas du chrome pur ou d'un alliage base chrome ($Cr5Fe1Y_2O_3$) oxydé à 1 000°C sous une pression partielle en oxygène élevée (p_{O_2}=0,2 bar), la vapeur d'eau n'avait aucune influence (jusqu'à 8%) sur la cinétique d'oxydation. En revanche, dans le cas d'une pression partielle en oxygène faible ($p_{O_2}=10^{-10}$ Pa), la présence de vapeur d'eau accroît très significativement la cinétique d'oxydation (jusqu'à 50%). Il avance plusieurs hypothèses pour expliquer cette accélération :

- La perte de masse due à l'évaporation de CrO_3 est maximale sous air et minimale sous H_2/H_2O (à basse p_{O_2}, les espèces $CrO_2(OH)_2$ et CrO_3 ne sont pas assez volatiles). Cette hypothèse peut néanmoins décrire une légère augmentation de la cinétique d'oxydation sous H_2/H_2O, mais n'est pas valable dans le cas présent.
- Si la cinétique de corrosion est plus rapide, il est très clair que le transport des espèces (chrome et oxygène en particulier) est également plus rapide. Un mécanisme décrit dans la littérature semble l'expliquer [**171**]. A 800°C, à basse pression partielle en oxygène (sous H_2/H_2O), l'adsorption de la vapeur d'eau sur la surface de l'échantillon semble être favorisée au détriment du dioxygène présent. Les produits de dissociation issus de l'adsorption de la vapeur d'eau (proton H^+ et ion hydroxyle OH^-) se dissolvent dans la couche (ces défauts peuvent être considérés comme des protons interstitiels). Le proton combiné à un ion oxygène de l'oxyde (ion hydroxyle) peut diffuser rapidement grâce au mécanisme de Grotthus [**172**] (*Figure I.23*) engendrant une migration interne « d'eau ». Dans le même temps, de façon à préserver l'électroneutralité de la couche, la concentration de lacunes cationiques augmente. Hultquist et al. [**173**] confirment partiellement cette hypothèse en démontrant que le dopage du métal par de l'hydrogène est un facteur d'accélération de la cinétique d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau. Enfin, Larring et al. [**174**] suggèrent que la dissolution des protons dans la couche de chromine peut indirectement influencer la cinétique d'oxydation en augmentant la solubilité/dissolution du fer dans la couche, hypothèse confirmée par Horita et al. [**27**] qui détectent également l'enrichissement en fer du côté anodique.

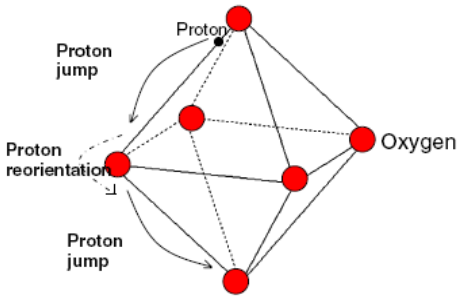
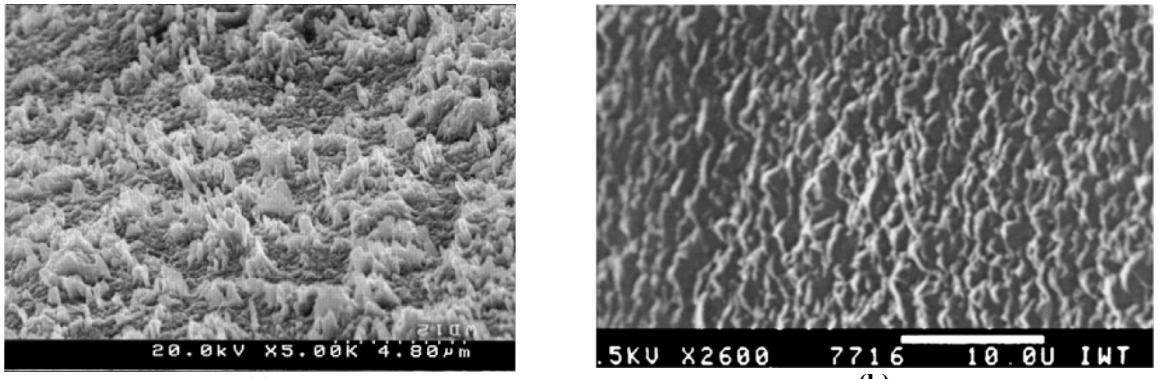


Figure I.23 : Illustration du mécanisme de grotthuss [175]

I.8.2. Morphologie des couches d'oxyde

La littérature révèle que dans le cas d'alliages métalliques chromino-formeurs, la morphologie des couches dépend de la pression partielle en oxygène. Sous H_2/H_2O et sous CO_2/CO, lorsque l'oxygène est l'espèce gazeuse minoritaire, [**170**, **176**] des aiguilles et des plaquettes sont fréquemment observées alors que sous air, la couche d'oxyde est beaucoup plus lisse et homogène (*Figure I.24*). Raynaud et Rapp [**171**] ont proposé un mécanisme expliquant la formation de ces aiguilles : lorsque p_{O_2} est très faible, l'adsorption locale des

molécules de H_2O devient un phénomène très important et la réaction de dissociation de cette molécule de H_2O augmente très localement, permettant alors la formation d'aiguilles et de plaquettes à la surface de l'échantillon (si le transport rapide du chrome est possible). La pointe des aiguilles devient alors un catalyseur de dissociation de la molécule d'eau permettant la croissance de ces aiguilles. Lorsque p_{O_2} est élevée, l'oxygène s'adsorbe sans préférence sur toute la surface de l'échantillon, surplombant l'adsorption locale de H_2O, la couche d'oxyde est alors plus homogène et plus lisse.



(a) **(b)**

Figure I.24 : morphologies de surface d'une couche de chromine ayant poussée sur du chrome pur après 25 h à 1000°C sous H_2/H_2O (a) et sous air (b) [170]

Nous avons vu précédemment que la présence de fissures ou de pores à l'interface oxyde/métal après oxydation sous air est fréquemment rencontrée dans la littérature, dans le cas d'alliages chromino-formeurs non dopés par des éléments réactifs. Dans le cas d'une oxydation sous H_2/H_2O, les pores ne sont pas localisés à l'interface métal/oxyde mais sont distribués de façon très homogène dans toute l'épaisseur de la couche. Rahmel et Tobolski [**177**] ont développé un mécanisme, appelé mécanisme « H_2/H_2O bridge », décrivant la formation de pores dans des couches d'oxyde de fer dans des atmosphères corrosives contenant de la vapeur d'eau (*Figure I.25*) : si la vapeur d'eau peut pénétrer dans les pores présents à l'interface oxyde/métal, elle peut réagir avec le métal pour former de l'oxyde de fer et de l'hydrogène ; dans le même temps, l'hydrogène peut réduire l'oxyde présent à la surface du pore en produisant de l'eau. Ce mécanisme résulte alors en la diffusion externe des pores et en l'augmentation de la diffusion anionique interne. Ce même phénomène limite cependant la croissance des cavités présentes à l'interface métal/oxyde, permettant alors une amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde. Néanmoins ce mécanisme de formation des pores n'est pas applicable dans le cas de la croissance de couche de chromine.

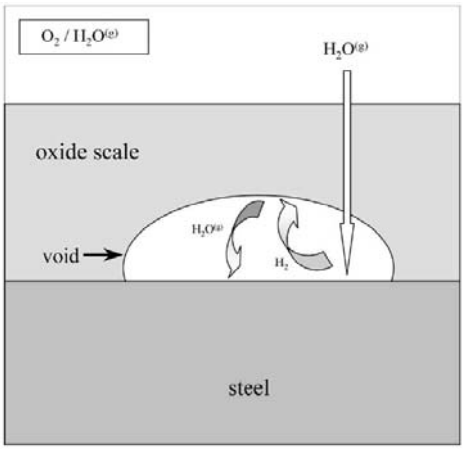


Figure I.25 : Illustration du mécanisme de Rahmel et Tobolski sous O_2/H_2O [178]

Quadakkers et al. ont examiné l'effet bénéfique de la vapeur d'eau sur l'adhérence des couches d'oxyde, en particulier lors de cycles thermiques [**179**]. Au cours de ces cycles, ils observent un écaillage important de la couche de corrosion sous air, qui ne se produit pas sous une atmosphère enrichie en vapeur d'eau. Un autre facteur de l'augmentation de la résistance mécanique des couches d'oxyde est la diminution de la taille des grains d'oxyde en présence de vapeur d'eau, permettant une augmentation de la plasticité de la couche d'oxyde [**180**].

I.8.3. Conductivité électrique

Le petit nombre d'études concernant l'évolution du paramètre ASR d'un interconnecteur sous milieu anodique (England et Virkar[**56**], Brylewski et al. [**73**], Y. Liu [**163**], C. Piaget [**181**]) démontre que la conductivité sous H_2/10%H_2O est plus faible que sous air.

I.8.4. Oxydation en atmosphère duale

A l'heure actuelle, la majorité des études concernant l'oxydation des interconnecteurs métalliques s'effectue soit sous air, soit sous un mélange H_2/H_2O. Toutefois, durant le fonctionnement de la pile, l'interconnecteur est soumis simultanément aux deux environnements sur chacune de ses faces opposées. Yang et al. [**182**, **183**, **184**] observent que le comportement à l'oxydation d'un alliage métallique exposé d'un côté à de l'air et de l'autre à de l'hydrogène humide (atmosphère duale*) est complètement différent de celui sous atmosphère unique. Lors de l'oxydation sous atmosphère duale, la couche d'oxyde formée sous air contient des oxydes de type spinelle $(Fe, Cr)_3O_4$ et des nodules de Fe_2O_3 (hématite), qui n'apparaissaient pas sous atmosphère unique. Rufner et al. [**185**] observent dans le cas de l'alliage AISI444 une augmentation de la vitesse d'oxydation en plus de l'augmentation de la teneur en fer du côté cathodique. Nakawaga et al. [**186**], quant à eux, observent un phénomène similaire sous un environnement dual composé d'air et de vapeur d'eau pure. Ils démontrent également que l'augmentation de la teneur en chrome de l'alliage diminue l'effet de l'atmosphère duale. Il semble donc que la présence d'hydrogène d'un côté de l'interconnecteur ait une influence extrêmement importante sur la mobilité du fer dans les couches de chromine. Des mesures de perméation d'hydrogène à travers un acier inoxydable ferritique montrent par ailleurs que l'hydrogène peut traverser le métal [**186**] et donc influencer l'oxydation du côté cathodique.

I.9. Revêtements

Le rôle des revêtements, appliqués par différentes techniques (PVD*, sol-gel, sérigraphie, CVD, implantation ionique…) à la surface d'interconnecteurs et d'une l'épaisseur pouvant aller de l'échelle submicronique à la centaine de micromètre, est triple :

- Il doit permettre d'améliorer la résistance à l'oxydation en jouant le rôle de barrière de diffusion limitant à la fois la diffusion des cations métalliques et celle des anions O^{2-} à travers la couche de chromine.
- Il doit améliorer la conductivité électrique de la couche d'oxyde et le contact électrique avec les électrodes.
- Il doit diminuer la volatilisation des oxydes et des oxo-hydroxydes de chrome, limitant ainsi la détérioration des performances du reste de la cellule.

Plusieurs types de revêtement ont été envisagés. Les premiers consistaient en l'ajout d'une couche pérovskite avec une composition voisine de celle des matériaux d'interconnecteurs céramiques ($La_{1-x}(Sr/Ca)_xCrO_3$) ou des matériaux de cathode ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) [**73**, **153**, **154**, **187**, **188**, **189**]. L'avantage de ce type de revêtement est la compatibilité chimique et

mécanique avec le matériau de cathode. La conductivité ionique étant relativement faible, ils permettent d'améliorer la résistance à l'oxydation et la conductivité électrique de la couche d'oxyde. De plus, les espèces volatiles de Cr issus de l'alliage métallique peuvent réagir avec le Sr ou le Ca pour former $SrCrO_4$ ou $CaCrO_4$ qui, bien que très néfastes pour la tenue mécanique du revêtement, ne le sont pas pour la conductivité électrique. Les oxydes de chrome peuvent également réagir avec le manganèse présent dans le revêtement pour former des oxydes spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$ qui piègent certes le chrome mais qui sont moins conducteurs que les pérovskites [**190**, **191**]. De même, sous air, et particulièrement dans le cas d'air enrichi en vapeur d'eau, les chromites de lanthane peuvent former des espèces volatiles d'oxyde de chrome altérant alors les performances électrochimiques de la cellule. Par ailleurs, la conductivité électrique de ce type de revêtement diminue fortement en-dessous de 800°C.

Les revêtements à partir de cobaltite de lanthane ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$) ou de ferrite de lanthane ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$) [**159**] ont une très bonne conductivité électrique mais également une conductivité ionique très importante engendrant une diffusion très rapide de l'oxygène vers l'interface oxyde/métal. En revanche, leur efficacité contre la diffusion du Cr est quasi nulle. En effet, le cobalt présent dans le revêtement accroît la diffusion du chrome et sa réaction avec le strontium pour former $SrCrO_4$ [**72**, **192**]. Par ailleurs, leur coefficient d'expansion volumique est nettement supérieur à celui de l'alliage engendrant alors une mauvaise tenue mécanique du revêtement. Dans le cas des ferrites, le « piégeage » des oxydes de chrome volatils n'est pas démontré [**159**, **193**].

Des essais ont été récemment réalisés avec des couches d'oxyde spinelle de type $(Co,Mn)_3O_4$ [**152**, **157**, **192**, **194**, **195]**. Ces travaux démontrent que ce type de revêtement est très efficace contre la migration des espèces volatiles de chrome. Leur conductivité électrique peut néanmoins être améliorée par le dopage par du cuivre ou du fer. Il reste cependant à démontrer leur influence exacte sur la résistance à la corrosion.

L'intérêt de l'ajout d'éléments réactifs a été présenté dans le paragraphe I.5.2. S'ils peuvent être ajoutés en masse, ils peuvent aussi être déposés à la surface de l'interconnecteur métallique. Fujita et al. [**196**] ont déposé La_2O_3 à la surface de l'interconnecteur métallique. Celui-ci présente cependant le désavantage d'être hygroscopique, impliquant la détérioration du revêtement. Dans le même esprit, Qu et al. [**86**, **164**] ont revêtu l'acier AISI430 d'oxyde d'yttrium et d'oxyde de cérium, diminuant alors nettement la vitesse d'oxydation. L'ajout d'yttrium sur l'acier E-brite a le même effet [**77**]. Alman et Jablonski ont démontré que l'acier Crofer22APU revêtu de Ce_2O_3 présentait une meilleure conductivité électrique [**165**].

Pour obtenir des films fins d'oxyde d'éléments réactifs (La_2O_3, Y_2O_3, Nd_2O_3) protecteurs contre la corrosion à haute température, la technique de dépôt chimique en phase gazeuse (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) est développée depuis plusieurs années à l'Institut Carnot de Bourgogne. Les premiers travaux réalisés par G. Cabouro et C. Choux [**54**, **197**, **198**] ont démontré tout l'intérêt de cette technique pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et de conductivité électrique des interconnecteurs.

Enfin, des revêtements hybrides combinant par exemple l'effet bénéfique des éléments réactifs sur la vitesse de corrosion et l'effet bénéfique des oxydes de type spinelle commence à voir le jour [**199**]. A. Balland a démontré par exemple que l'alliage Crofer22APU revêtu d'une couche d'oxyde de lanthane puis d'un oxyde spinelle $(Mn,Co)_3O_4$ améliorait considérablement les propriétés de l'interconnecteur, même lors du vieillissement en atmosphère duale [**200**, **201**].

I.10. Références

[1] Rapport annuel 2007 de l'Institut Français du Pétrole.
[2] www.capital.fr
[3] Document récapitulatif des tables rondes du grenelle de l'environnement tenues à l'Hôtel de Roquelaure les 24, 25 et 26 octobre 2007, Paris, novembre 2007.
[4] Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques, Nations Unies, 1998. FCCC/INFORMAL/83. GE.05-61647 (F) 070605 090605.
[5] www.eia.doe.gov/iea
[6] W. R. Grove : Philosophical Magazine and Journal of Science, 15 (96) (1839).
[7] B. Wiesenfeld : L'énergie en 2050 : Nouveaux défis et faux espoirs, Editions EDP Sciences, (2006).
[8] U.S. Department of Energy, Comparison of Fuel Cell Technologies, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc_comparison_chart.pdf
[9] E. Baur, H. Z. Preiss : Z. Elektrochem. 43 (1937) 727.
[10] L. Antoni : Materials Sciences Forum 461-464 (2004) pp. 1073-1090.
[11] http://www.powergeneration.siemens.com/products-solutions-services/products-packages/fuel-cell
[12] http://www.topsoefuelcell.com/
[13] www.msm.cam.ac.uk/.../fuel-cells/printall.php
[14] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley, D. H. Lowndes : Solid State Ionics 176 (2005), 1319-1326.
[15] F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor, J.-C. Grenier, Solid State Ionics 158 (2003), 17-28.
[16] http://www-liten.cea.fr/fr/activites_rd/tech_h2_01.htm
[17] Agence Nationale de la Recherche, Programme Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les Piles à combustibles – Projet ICARE (InterConnecteurs en Alliage Revêtu pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température), 2009-2012.
[18] W.Z. Zhu, S.C. Deevi: Materials Research Bulletin 38 (2003), 957-972.
[19] W.Z. Zhu, S.C. Deevi: Materials Sciences and Engineering A348 (2003), 227-243.
[20] V. Shemet, J. Piron-Abellan, W. J. Quadakkers, L. Singheiser, in: N. Sammes, A. Smirnova, O. Vasylyev (Eds.), Fuel cell technologies: State and Perspectives, Springer, Netherlands, 2005, pp. 97-106.
[21] S.P.S. Badwal : Solid State Ionics, 143 (2001), 39-46.
[22] J. W. Fergus : Solid State Ionics 171 (2004) 1-15.
[23] K. Hilpert, R. W. Steinbrech, F. Borromand, E. Wessel, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser : Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 3009-3020.
[24] J. W. Fergus : Materials Science and Engineering A397 (2005), 271-283.
[25] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, J. W. Stevenson : Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) A1188-A1201.
[26] W. J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser : Materials at High Temperatures 20 (2003) 115-127.
[27] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa : Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) A243-A248.
[28] K. Hilpert, W. J. Quadakkers, L. Singheiser, in : W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Eds.), Handbook of fuel Cells –Fundamenatals, Technology and applications, John Wiley and Sons, Chichester, 2003, 1037-1054.
[29] W. Z. Zhu, Y. Mi : Journal of Zhejang University Science 5 (2004) 1471-1503.
[30] Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).

[31] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Mechanisms of high temperature corrosion, Trans Tech Publications , Zürich, Switzerland (2008).
[32] Developments in high temperature corrosion and protection of materials, édité par Wei Gao et Zhengwei Li, Woodhead Publishing in materials, Cambridge, England (2008).
[33] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/recycling-metals/ellingham.php
[34] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).
[35] Sébastien Chevalier : Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
[36] G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi : Corrosion des matériaux à haute température, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (1985).
[37] C. Wagner, Journal of Electrochemistry Society 99 (1952) 369-380.
[38] B. Pieraggi : Oxidation of Metals 27 (1987) 177-185.
[39] D. Monceau, B. Pierragi : Oxidation of metals 50 (1998) 477-493.
[40] K. Messaoudi : Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997)
[41] L. Antoni, A. Galerie : Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4 220, 1.
[42] P. Kofstad : Nonstoichiometry. Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Ed. Springer, Berlin (1997).
[43] H. Hindam, D. P. Whittle : Oxidation of Metals 18 (1982) 245-284.
[44] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa : Solid State Ionics 174 (2004) 41-48.
[45] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin : Materials Science Forum 369-372 (2001) 327-336.
[46] M. Skeldon, J. M. Calvert, D. G. Lees : Oxidation of Metals 28 (1987) 109-125.
[47] M. J. Graham, D. F. Mitchell : Materials Science Forum 43 (1989) 207-242.
[48] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham : Oxidation of Metals 34 (1990) 173-200.
[49] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham : Oxidation of Metals 34 (1990) 201-216.
[50] M. F. Stroosnijder, J. D. Sunderkötter, M. J. Cristobal, H. Jenett, K. Isenbügel, M. A. Baker : Surface and Coatings Technology 83 (1996) 205-211.
[51] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J. C. Colson, J. P. Larpin : Materials Science and Engineering A 343 (2003) 257-264.
[52] M. Graham, R. Hussey : Oxidation of Metals 44 (1995) 339-374.
[53] C. Cotell, G. Yurek, R. Hussey, D. Mitchel, M. Graham : Journal of the Electrochemical Society 134 (1987) 1871-1872.
[54] G. Cabouro, G. Caboche, S. Chevalier, P. Piccardo : Journal of Power Sources 156 (2006) 39-44.
[55] D. M. England, A. V. Virkar : Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) 3196-3202.
[56] D. M. England, A. V. Virkar : Journal of the Electrochemical Society 148 (2001) 330-338.
[57] S. J. Geng, J. H. Zhu, Z. G. Lu : Scripta Materialia 55 (2006) 239-242.
[58] S. Geng, J. Zhu: Journal of Power Sources 160 (2006) 1009-1016.
[59] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori : Solid State Ionics 176 (2005) 613-619.
[60] S. Geng, J. H. Zhu, Z. G. Lu : Solid State Ionics 177 (2006) 559-568.

[61] L. Chen, Z. Yang, B. Jha, G. Xia, J. W. Stevenson : Journal of Power Sources (2005) 40-45.
[62] A. Petric, P. Huang, F. Tietz: Solid State Ionics 135 (2000) 719-725.
[63] A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula, V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, M. V. Patrakeev, F. M. B. Marques : Solid State Ionics (2004) 51-59.
[64] http://indices.usinenouvelle.com/
[65] W. J. Quaddakers, H. Griner, W. Kock : Proceedings of the first European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 3-7 octobre 1994, Lucerne, Suisse, Ed. U. Bossel, The Electrochemical Society, Pennington, vol. 2, (1994) 525-541.
[66] M. D. Vazquez-Navarro, J. C. Aleese, J. A. Kilner, in S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.) : Solid Oxide Fuel Cells VI. Electrochemistry Society Proceedings 99-19, The Electrochemical Society, Pennington, New York, 749-758.
[67] L. Jian, P. Jian, H. Bing, G. Xie: Journal of Power Sources 159 (2006) 641-645.
[68] I. Antepara, I. Villarreal, L. M. Rodriguez-Martinez, N. Lecanda, U. Castro, A. Laresgoiti : Journal of Power Sources 151 (2005) 103-107.
[69] W. J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet : Materials Research 7 (2004) 203-208.
[70] S. Chevalier, G. Bonnet, K. Przybylski, J. C. Colson, J. P. Larpin : Oxidation of Metals 54 (2000) 527-547.
[71] P. Piccardo, S. Chevalier, R. Molins, M. Viviani, G. Caboche, A. Barbucci, M. Sennour, R. Amendola : Surface and Coatings Technology, 201 (2006), 4471-4475.
[72] K. Huang, P. Y. Hou, J. B. Goodenough : Solid State Ionics 129 (2000) 237-250.
[73] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150.
[74] H. Kurokawa, K. Kawamura, T. Maruyama : Solid State Ionics 168 (2004) 13-21.
[75] T. Fichpedersen, P. B. Friehling, J. B. Bidde-Sorensen, S. Linderoth : Journal of Corrosion Science and Engineering 6 (2003) 1-13.
[76] P. Huczkowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W. J. Quadakkers : Materials and Corrosion 55 (2004) 825-830.
[77] P. Y. Hou, K. Huang, W. T. Bukker, in S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.) : Solid Oxide Fuel Cells VI. Electrochemistry Society Proceedings 99-19, The electrochemical Society, Pennington, New York, 737-748.
[78] K. Huang, P. Y. Hou, J. B. Goodenough : Materials Research Bulletin 36 (2001) 81-95.
[79] S. Chandra-Ambhorn, Y. Wouters, L. Antoni, F. Toscan, A. Galerie : Journal of Power Sources 171 (2007) 688-695.
[80] L. Cooper, S. Benhaddad, A. Wood, D. G. Ivey : Journal of Power Sources 184 (2008) 220-228.
[81] R. Hodja, W. Heimann, W. J. Quadakkers : Production-capable materials concept for high temperature fuel cells, ThyssenKrupp Techforum, July 2003, 2023.
[82] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa : Journal of Power Sources 118 (2003) 35-43.
[83] J. E. Hammer, S. J. Laney, R. W. Jackson, K. Coyne, F. S. Petit, G. H. Meier : Oxidation of Metals 67 (2007) 1-38.
[84] T. Tetsui, M. Shinohara, K. Abiko : Physica Status Solidi 160 (1997) 459-467.
[85] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke : Oxidation of Metals 37 (1992) 80-93.
[86] W. Qu, Jian Li, D. G. Ivey : Journal of Power Sources 138 (2004) 162-173.
[87] W. J. Quadakkers, T. Malkow, P. Albellan : Proceedings of the Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 juillet 2000, Lucerne, Suisse, Ed. U. Bossel, The Electrochemical Society, Pennington, vol. 2, (2000) 827.

[88] A. Naoumidis, H.A. Shulze, W. Jungen, P. Lersc : Journal of the European Ceramic Society 7 (1991) 55-63.
[89] P. D. Jablonski, D. E. Alman : Journal of Power Sources 180 (2008) 433-439.
[90] F. Toscan, A. Galerie, P.-O. Santacreu : Materials Science Forum 461-464 (2004) 45-52.
[91] T. Malkow, W. J. Quadakkers, L. Singheiser, H. Nickel : Report Forschungszentrum Jülich, Jülich, FRG, Jül-3589, ISSN 0944-2952 (1998).
[92] D L. Douglas, J. S. Armijo : Oxidation of Metals 3 (1971) 185-202.
[93] L. Mikkelsen, S. Linderoth, J. B. Bilde-Sorensen : Materials Science Forum 461-464 (2004) 117-122.
[94] J. Froitzheim, G. H. Meier, L. Niewolak, P. J. Ennis, H. Hattendorf, L. Singheiser, W. J. Quadakkers : Jounral of Power Sources 178 (2008) 163-173.
[95] L. B. Pfeil : U. K. Patent n°459848 (1937).
[96] L. B. Pfeil : U. K. Patent n°574088 (1945).
[97] J. Stringer, I. G. Wright : Oxidation of Metals 5 (1972) 59-84.
[98] H. Yedong, F. H. Stott : Corrosion Science 36 (1994) 1869-1884.
[99] P. Y. Hou, J. Stringer : Material Science Engineering A202 (1995) 1-10.
[100] S. Chevalier, G. Bonnet, P. Fielitz, G. Strehl, S. Weber, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin : Materials at High Temperatures 17 (2000) 247.
[101] R. J. Hussey, P. Papaiacovou, D. F. Mitchell, M. J. Graham : Material Science Engineering A120(1989) 147-151.
[102] R. J. Hussey, M. J. Graham : Oxidation of Metals 45 (1996) 349-374.
[103] B. A. Pint : Oxidation of Metals 45 (1996) 1-37.
[104] S. Chevalier, J. P. Larpin, P. Dufour, G. Strehl, G. Borchardt, K. Przybylski, S. Weber, H. Scherrer : Materials at High Temperatures 20 (2003) 365.
[105] B. A. Pint, K. B. Alexander : Journal of Electrochemical Society 145 (1998) 1819-1829.
[106] S. Chevalier, J. P. Larpin : Acta Materialia 50 (2002) 3105-3114.
[107] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin : Ceramics, Polish Ceramic Bulletin 61 (2000) 177.
[108] B. Pieragi, R. A. Rapp : Journal of the Electrochemical Society 140 (1993) 2844-2850.
[109] B. Pieragi, R. A. Rapp : Materials at High Temperatures 12 (1994) 229-235.
[110] B. Pieragi, R. A. Rapp, J. P. Hirth : Oxidation of Metals 44 (1995) 63-79.
[111] S. Chevalier, G. Bonnet, J. P. Larpin, J. C. Colson : Corrosion Science, 45 (2003) 1661-1673.
[112] T. A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D. P. Leta : Oxidation of Metals 29 (1988) 445-472.
[113] H. Zhang, W. W. Gerberich, D. A. Shores : Journal of Materials Research 12 (1997) 697-705.
[114] D. Zhu, J. H. Stout, J. C. Nelson, D. A. Shores : Materials Science Forum 251-254 (1997) 437.
[115] I. Belogolovsky, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco : Journal of Power Sources 182 (2008) 259-264.
[116] P. Becker, M. Panasko, D. J. Young : Oxidation of Metals 64 (2005) 281-301.
[117] S. Chevalier, A. P. Dawah Tankeu, H. Buscail, C. Issartel, G. Borchardt, J. P. Larpin : Materials and Corrosion 55 (2004) 610-616.
[118] P. Y. Hou, J. Stringer : Oxidation of Metals 38 (1992) 323-345.
[119] P. Y. Hou : Materials and Corrosion 51 (2000) 329-337.
[120] P. Fox, D. G. Lees, G. W. Lorimer : Oxidation of Metals 36 (1991) 491-503.
[121] P. Fox, D. G. Lees, G. W. Lorimer, G. J. Tatlock : Microscopy of Oxidation 2 (1993) 233-242.

[122] D. R. Sigler : Oxidation of Metals 40 (1993) 295-320.
[123] W. Wang, P. Yu, F. Wang, S. Zhu : Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7425-7431.
[124] S. Chevalier, C. Nivot, J. P. Larpin : Oxidation of Metals 61 (2004) 195-217.
[125] F. Tietz, H. P. Buchkremer, D. Stöver : Solid State Ionics 152-153 (2002) 373-381.
[126] S. –H. Choi, J. Stringer :Materials Science and Engineering 87 (1987) 237-242.
[127] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, L. Singheiser, W. J. Quadakkers : Scripta Materialia 57 (2007) 845-848.
[128] L. Mikkelsen, S. Linderoth : Materials Science and Engineering A361 (2003) 198-212.
[129] B. B. Ebbinghauss : Combustion Flame 93 (1993) 119-137.
[130] P. Berthod : Oxidation of Metals 64 (2005) 235-252.
[131] G. R. Holcomb, D. E. Alman : Scripta Materialia 54 (2006) 1821-1825.
[132] K. Konysheva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert : Journal of Materials Science 42 (2007) 5778-5784).
[133] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan : Oxidation of Metals 48 (1997) 347-356.
[134] P. Kofstad, R. Bredesan, Solid State Ionics 52 (1992) 69-75.
[135] S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J. P. Zhang : Solid State Ionics 99 (1997) 297-310.
[136] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh : Journal of Power Sources 55 (1995) 73-79.
[137] S. P. Jiang, J. P. Zhang, X. Zheng : Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 361-373.
[138] L. Niewolak, M. Malessa, S. Y. Coleman, W. J. Quadakkers, M. Shütze : Materials and Corrosion 57 (2006) 31.
[139] H. E. Evans : Materials at High Temperatures 12 (1994) 219-227.
[140] A.-M. Huntz : Materials Science and Engineering A201 (1995) 211-228.
[141] J. Mougin, T. Le Bihan, G. Lucazeau : Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 553-563.
[142] J. H. Park, K. Natesan : Oxidation of Metals 33 (1990) 31-54.
[143] A. Holt, P. Kofstadt : Solid State Ionics 69 (1994) 127-136.
[144] A. Holt, P. Kofstadt : Solid State Ionics 69 (1994) 137-143.
[145] A. Holt, P. Kofstadt : Solid State Ionics 100 (1997) 201-209.
[146] A. Holt, P. Kofstadt : Solid State Ionics 117 (1999) 21-25.
[147] M. Danielewski, R. Filipek : Ceramics, Polish Ceramic Bulletin 42 (1993) 128-134.
[148] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit : Materials Science Forum 595-598 (2008) 1181-1188.
[149] H. Nagai, T. Fujikawa, K. Shoji : Transactions of the Japan Institute of Metals 24 (1983) 581-588.
[150] H. Nagai, K. Ohbayashi : Journal of the American Society 72 (1989) 400.
[151] H. Nagai, S. Ishikawa, N. Amano, K. Shoji, N. Trans JIM, 26 (285) 753-762.
[152] P. E. Gannon, C. T. Tripp, A. K. Knospe, C. V. Ramana, M. Deibert, R. J. Smith, V. I. Gorokhovsky, V. Gelles : Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 55-61.
[153] J.-H. Kim, R.-H. Song, S.-H. Hyun : Solid State Ionics 174 (2004) 185-191.
[154] K. Przybylski, T. Brylewski, J. Morgiel : Materials Science Forum 461-464 (2004) 1099-1106.
[155] H. TU, U. Stimming : Journal of Power Sources 127 (2004) 284-293.
[156] L. Jian, . Jian, X. Jianzhong, Q. Xiaoling : Journal of Power Sources 139 (2005) 182-187.
[157] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. G. De Jonghe : Solid State Ionics 176 (2005) 425-433.
[158] Z. Yang, G. –Xia, J. W. Stevenson : Journal of Power Sources 160 (2006) 1104-1110.

[159] Z. Yang, G. Xia, D. Maupin, J. W. Stevenson : Surface and Coatings Technology 201 (2006) 4476-4483.
[160] T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa : Journal of Power Sources 131 (2004) 293-298.
[161] J. Zhu, S. J. Geng, D. A. Ballard : International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3682-3688
[162] S. Geng, J. Zhu, M. P. Brady, H. U. Anderson, X.-D. Zhou, Z. Yang : Journal of Power Sources 172 (2007) 775-781.
[163] Y. Liu : Journal of Power Sources 179 (2008) 286-291.
[164] W. Qu, L. Jia, D. G. Ivey, J. M. Hill : Journal of Power Sources 157 (2006) 335-350.
[165] D. E. Alman, P. D. Jablonski : International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3743–3753.
[166] H. Suk Seo, G. Jin, J. Ho Jun, D.-H. Kim, K. Young Kim : Journal of Power Sources 178 (2008) 1-8.
[167] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour : Journal of Power Sources (2007), 171 (2007) 652-662.
[168] S. R. J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo : Progress in Materials Science 53 (2008) 775-837.
[169] W. J. Quadakkers, T. Malkow, J. Prion-Abbellan, U. Flesch, V. Shemet, L. Singheiser in: A.J. McEvoy (Ed.), Solid Oxide fuel Cells Forum Proceedings, vol. 2, The European Fuel Cell Forum, Switzerland, 2000, 827-836.
[170] M. Hänsel, W. J. Quadakkers, D. J. Young : Oxidation of Metals 59 (2003) 285-301.
[171] G. Raynaud and R. Rapp : Oxidation of Metals 21 (1984) 89-102.
[172] N. Agmon : Chemical Physics Letters 244 (1995) 456-462.
[173] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund : Oxidation of Metals 54 (2000) 1-10.
[174] Y. Larring, R. Haugsrud, T. Norby : Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) B374-B379.
[175] S. Ricote, G. Caboche, O. Heintz : Journal of Applied Electrochemistry 39 (2009) 553-557.
[176] X. G. Zeng, D. J. Young : Oxidation of Metals 42 (1994) 163-190.
[177] A. Rahmel et J. Tobolski : Corrosion Science 5 (1965) 333-346.
[178] J. Ehlers, D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser and W. J. Quadakkers, Corrosion Science, 48 (2006) 3428-3454.
[179] W. J. Quadakkers, J. F. Norton, H. J. Penkall, U. Breuer, A. Gil, T. Rieck, M. Hänsel in : S. B. Newcomb, J. A. Little (Eds.) 3rd International conference of Microscopy of Oxidation Cambridge, 16-18 Septembre 1996, Proceedings, The institute of Materials (1996) 221.
[180] Y. P. Jacob, V. A. C. Haanappel, M. F. Stroosnijder, H. Buscail, P. Fielitz, G. Borchardt : Corrosion Science 44 (2002) 2027-2039.
[181] C. Piaget, rapport de DRT, CEA-saclay/DEN/DANS/DPC/SCCME, 2007.
[182] Z. Yang, M. S. Walker, P. Singh, J. W. Stevenson, Electrochemical Solid State Letters 6 (2003) B35-B37.
[183] Z. Yang, M. S. Walker, P. Singh, J. W. Stevenson, T. Norby : Journal of the Electrochemical Society 151 (2004) B669-B678.
[184] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J. W. Stevenson : Solid State Ionics 176 (2005) 1495-1503.
[185] J. Rufner, P. Gannon, P. White, M. Deibert, S. Teintze, R. Smith, H. Chen : International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1392-1398.
[186] K. Nakawaga, Y. Matsunaga, T. Yanagisawa : Materials at High Temperatures 7 (2003) 67-73.

[187] T. Brylewski, K. Przybylski, J. Morgiel : Materials Chemistry and Physics 81 (2003) 434-437.
[188] H. Zhu, Y. Zhang, A. Basu, Z. G. Lu, M. Paranthaman, D. F. Lee, E. A. Payzant : Surface and Coatings Technology 177-178 (2004) 65-72.
[189] X. Montero, F. Tietz, D. Stöver, M. Cassir, I. Villareal : Journal of Power Sources 188 (2009) 148-155.
[190] W. J. Quadakkers, H. Greinier, M. Hänsel, A. Pattanaik, A. S. Khanna, W. Mallener, Solid State Ionics 91 (1996) 55-67.
[191] E. Konysheva, J. Laatsch, E. Wessel, F. Tietz, N. Christiansen, L. Singheiser, K. Hilpert : Solid State Ionics 177 (2006) 923-930.
[192] Y. Larring, T. Norby : Journal of the Electrochemical Society 147 (2000) 3251-3256.
[193] S. P. Jiang, J. P. Zhang, X. G. Zheng : Journal of the European Ceramic Society (2002) 361-373.
[194] C. Collins, J. Lucas, T. L. Buchanan, M. Kopczyk, A. Kayani, P. E. Gannon, M. C. Deibert, R. J. Smith, D.-S. Choi, V. I. Gorokhovsky : Surface and Coatings Technology 201 (2006) 4467-4470.
[195] X. Montero, F. Tietz, D. Sebold, H. P. Buchkremer, A. Ringuede, M. Cassir, A. Laresgoiti, I. Villarreal : Journal of Power Sources 184 (2008) 172-179.
[196] K Fujita, K. Ogasawara, Y. Matsuzaki, T. Sakurai : Journal of Power Sources 131 (2004) 261-269.
[197] G. Cabouro : rapport de DEA, Université de Bourgogne, (2004).
[198] C. Choux : rapport de Master Recherche, Université de Bourgogne, (2005).
[199] P. E. Gannon, V. I. Gorokhovsky, M. C. Deibert, R. J. Smith, A. Kayani, P. T. White, S. Sofie, Zhenguo Yang, D. McCready, S. Visco, C. Jacobson, H. Kurokawa ; International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3672-3681.
[200] A. Balland : Investigation La_2O_3 or/and $(Co,Mn)_3O_4$ deposits on Crofer22APU for the interconnect SOFC's application, rapport de stage ESIREM, Université de Bourgogne (2008).
[201] A. Balland, P. Gannon, M. Deibert, S. Chevalier, G. Caboche, S. Fontana : Surface and Coatings Technology 203 (2009) 3291-3296.

Chapitre II. Techniques expérimentales

II.1. Les alliages

Les alliages sélectionnés pour ce projet sont deux aciers inoxydables ferritiques commerciaux : l'alliage AL453 mis au point par Alleghany Ludlum et la première version de l'acier Crofer22APU développé par Jülich Forshungszentrum et commercialisé par ThyssenKrupp VDM. Cette première version de l'acier Crofer22APU correspond à une base contenant une teneur en Al et Si de 0,1 %, pouvant engendrer la formation d'Al_2O_3 ou de SiO_2, néfastes pour la conductivité. Une nouvelle version minimisant la teneur en Al et Si a récemment été mise au point mais n'était pas encore disponible au début de ce projet de recherche. Un alliage base-nickel, l'alliage Haynes230 commercialisé par Haynes International, fait également partie de l'étude. Même si le Coefficient d'Expansion Thermique (TEC) de l'Haynes230 est encore très élevé, cet alliage a été choisi pour anticiper les éventuels changements d'architecture de stack ou de matériaux de l'électrolyte et des électrodes. Par ailleurs, cet alliage a été très largement étudié par le passé [**1**, **2**, **3**], et il a donc paru intéressant d'étudier l'influence des traitements de surface sur la tenue à la corrosion et la conductivité électrique. En outre, il semble pertinent de comparer l'oxydation et la conductivité électrique de cet alliage avec celles des aciers inoxydables ferritiques. Enfin, dans le but de mieux appréhender l'effet des éléments réactifs et l'effet de la vapeur d'eau sur la tenue à l'oxydation, un alliage modèle élaboré par le professeur J. Le Coze (Ecole des Mines de Saint-Etienne), l'acier Fe30Cr, a été étudié. La composition des quatre alliages est présentée *Tableau II.1*.

% massique	Al	C	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Ti	W	RE
Crofer22APU	0,1	0,005	-	22	Bal	0,5	-	-	0,016	0,002	0,1	0,08	-	0,06 (La)
AL453	0,6	0,03	-	22	Bal	0,3	-	0,3	0,02	0,03	0,3	0,02	-	0,10 (La+Ce)
Haynes230	0,4	0,1	5	22	3	0,5	1,26	Bal	0,005	0,002	0,4	-	14	0,02 (La)
Fe30Cr	-	0.0021	-	29.95	Bal	-	-	-	-	0.0009	-	-	-	-

Tableau II.1 : Composition des alliages

Les échantillons des alliages Crofer22APU, AL453 et Haynes230 ont été découpés en plaquettes de 10 mm x 10 mm. Leurs épaisseurs sont respectivement de 2,50 mm pour l'acier Crofer22APU, de 0,7 mm pour l'acier AL453 et de 1,6 mm pour l'alliage Haynes230. Dans le cas de l'acier Fe30Cr, les échantillons sont des disques de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Les échantillons sont polis avec des papiers SiC (de l'indice 240 à l'indice 1200) puis à la feutrine jusqu'à la pâte diamantée 1µm afin d'obtenir un poli miroir. Ces échantillons sont ensuite nettoyés aux ultrasons dans un bain d'alcool éthylique pendant 8 min, puis séchés. La microstructure de ces alliages a été révélée après une attaque chimique de quelques secondes à l'eau régale (1/4 HNO_3 – d=1,42, 3/4 HCl – d=1,19). La taille des grains des alliages Crofer22APU et Haynes230 est assez disparate, allant de 30 à 100 µm. La taille des grains de l'acier AL453 est plus homogène et voisine de 10 µm. L'acier Fe30Cr présente des grains très larges, avoisinant les 300 µm. Par ailleurs, la teneur en tungstène et carbone de l'alliage Haynes230 étant relativement élevé, ce dernier possède une densité en carbure de tungstène très importante.

II.2. La technique M.O.C.V.D.

Les éléments réactifs susceptibles d'améliorer le plus le comportement des alliages à haute température sont les éléments du début de la famille des lanthanides et l'yttrium [**4**]. Ainsi, des films d'oxyde de lanthane (La_2O_3), d'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) et d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ont été réalisés par la technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Le montage utilisé pour réaliser ces dépôts d'oxyde « simple » d'éléments réactifs a été mis au point au laboratoire au cours de la thèse de S. Chevalier [**5**, **6**, **7**]. Cette technique de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts nanostructurés d'une épaisseur d'environ 200 nm sous une pression résiduelle de 2 mbar. Ces revêtements sont réalisés à partir de précurseurs métallo organiques synthétisés au sein du laboratoire selon le procédé décrit dans la référence [**8**]. Les précurseurs métallo organiques sont des β-dicétonates : $La(thmd)_3$, $Nd(thmd)_3$ et $Y(thmd)_3$ où thmd=$(CH_3)_3COCHCOC(CH_3)_3$, tétra-méthyl-heptane-dionato.

Les conditions de dépôts (*Tableau II.2*) sont celles établies au cours des thèses de C. Houngninou **[9]**, G. Bertrand **[10]** et S. Chevalier **[5]** pour les revêtements respectifs d'Y_2O_3, La_2O_3 et de Nd_2O_3. Le détail précis du procédé de dépôt figure dans les références [**5**, **11**]. L'épaisseur des films (entre 100 nm et 700 nm*****) est vérifiée à l'aide d'une microbalance Setaram γ-21A de sensibilité 10^{-6} g en appliquant la relation (*Equation II.1*) :

$$e = \frac{\Delta m}{S \times \rho} \qquad \textbf{(Equation II.1)}$$

Avec e : épaisseur du dépôt
Δm : masse d'oxyde déposée
S : aire du substrat
ρ : masse volumique de l'oxyde ($\rho_{La_2O_3}$=6,50 g.cm^{-3}, $\rho_{Y_2O_3}$=5,01 g.cm^{-3}, $\rho_{Nd_2O_3}$=7,24 g.cm^{-3})

Cette équation suppose que le dépôt est dense et uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Après chaque dépôt et avant toute oxydation, la surface des deux faces des échantillons revêtus de La_2O_3, de Nd_2O_3 ou de Y_2O_3 a été observée par Microscopie Electronique à Balayage couplé à une microsonde électronique afin de s'assurer de la qualité et de la composition du revêtement (dispositif décrit *paragraphe II.5.1*). Ces observations MEB n'ont pas permis d'observer les films d'oxyde d'éléments réactifs, ceux-ci étant composés de grains trop petits et donc non observables avec cette technique.

	La_2O_3	Y_2O_3	Nd_2O_3
Masse précurseur (g)	0,3	0,3	0,3
Température substrat (°C)	600	600	600
Température précurseur (°C)	200	215	215
Durée de déposition (min)	25	25	25
Débit de O_2 (l/h)	2,5	2,5	2,5
Débit de N_2 (l/h)	7,5	7,5	7,5

Tableau II.2 : Conditions de dépôt des revêtements par MOCVD

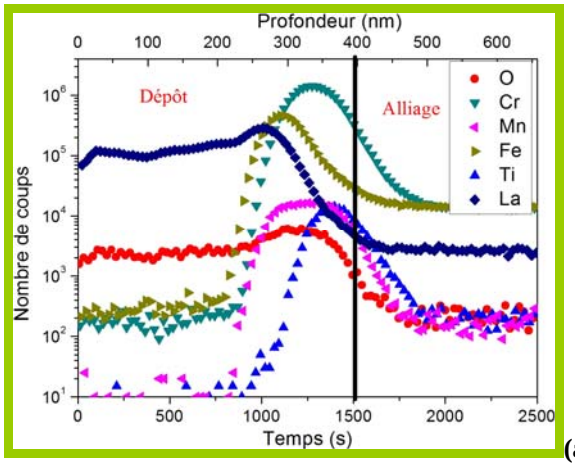
***** Quelque soit l'élément réactif choisi, le montage ne permet pas de contrôler parfaitement l'épaisseur du dépôt. Celle-ci dépend également de phénomènes extérieurs non contrôlables.

Les analyses de diffraction des rayons X (dispositif décrit *paragraphe II.5.2*) à angle d'incidence de 1° ont permis de vérifier que les structures de l'oxyde de lanthane, de l'oxyde d'yttrium et de l'oxyde de néodyme étaient cubiques (fiche ICDD* respective n°05-0602, n°41-1105 et n°04-1280). Toutefois, les raies de diffraction sont légèrement décalées et étalées, ce qui montre que les revêtements sont mal cristallisés et/ou composés de petites cristallites. En effet, les diffractogrammes et la relation de Scherrer (*Equation II.2*) ont permis d'évaluer la taille des cristallites à environ 25 nm.

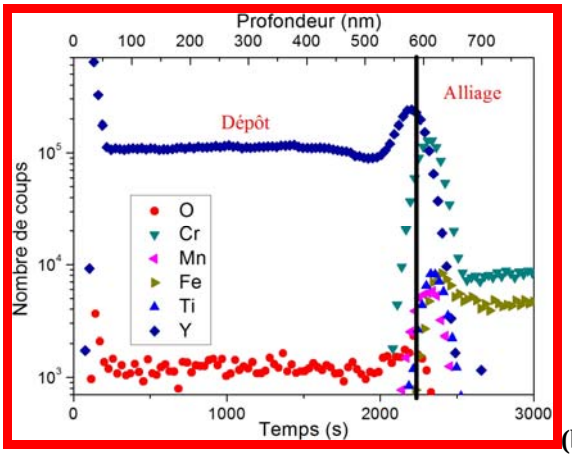
$$\phi = \frac{0{,}9 \times \lambda}{\varepsilon \cos\theta} \qquad \textbf{(Equation II.2)}$$

Avec ϕ : taille des cristallites en nm
λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X incident en nm
θ : angle de diffraction en radian
ε : largeur à mi-hauteur en radian

Pour caractériser le revêtement et l'interface métal/dépôt, des analyses par Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (dispositif décrit *paragraphe II.5.3*) ont été réalisées sur les échantillons métalliques revêtus. Les *Figure II.1.a et II.1.b* représentent les profils de composition obtenus depuis le sommet des revêtements (La_2O_3, Y_2O_3) à la surface du métal de l'acier Crofer22APU. La composition des films est relativement homogène. L'épaisseur du dépôt de La_2O_3 est de l'ordre de 470 nm alors que, dans le cas du revêtement de Y_2O_3, le dépôt est de l'ordre de 660 nm. Ces épaisseurs déterminées par SIMS coïncident avec celles déterminées par simple pesée des échantillons. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer qu'il existe une zone d'interdiffusion d'environ 150 nm entre le dépôt et le substrat, les signaux en chrome, manganèse et titane étant plus élevés dans cette région.



(a)



(b)

Figure II.1 : Profil de composition réalisé par SIMS sur l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 (a) et de Y_2O_3 (b)

II.3. Pré-oxydation

Un des objectifs de ces dépôts est de former des oxydes de type pérovskite lors de la croissance de la couche de chromine, car ces derniers possèdent une bonne conductivité électrique. Afin de « forcer » la formation de cette couche de pérovskite, une pré-oxydation à 1 000°C pendant 2 h sous air à pression atmosphérique a été réalisée avant les vieillissements sur les échantillons revêtus, mais également sur les échantillons non revêtus. Cette

température a été choisie pour favoriser dans le cas des alliages non revêtus, le dopage de la couche d'oxyde par les éléments réactifs contenus dans le métal de départ. Concernant les échantillons revêtus de RE_2O_3, cette température plus élevée favorise la synthèse de la pérovskite $RECrO_3$. Néanmoins, afin d'éviter un épuisement prématuré du réservoir en Cr de l'alliage, ce traitement de pré-oxydation n'est effectué que pendant 2 h. Les résultats issus de cette pré-oxydation seront comparés aux résultats sans pré-oxydation afin d'en déterminer la pertinence.

II.4. Test d'oxydation à haute température

II.4.1. Vieillissement sous air

Les échantillons métalliques (Crofer22APU, AL453, Haynes230, Fe30Cr) revêtus ou non, pré-oxydés ou non, ont été testés dans une thermobalance SETARAM TG 92 à 800°C pendant 100 h sous air de laboratoire à pression atmosphérique. Cette thermobalance est à fléau asservi par ordinateur et permet de mesurer des variations de masse de l'ordre du microgramme. Le suivi de l'évolution de $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f\left(\sqrt{t}\right)$ (où Δm : prise de masse en g, S : surface de l'échantillon en cm^2, t : temps en seconde) permet, le cas échéant, de calculer la constante de vitesse parabolique k_p [**12**].

II.4.2. Vieillissement sous atmosphère H_2/H_2O

Dans l'objectif de déterminer l'influence du milieu anodique sur la résistance à l'oxydation, les alliages métalliques revêtus et non revêtus ont été oxydés sous un mélange contrôlé de $H_2/10\%H_2O$ sous une pression totale de 150 mbar pendant 100 h à 800°C. Pour des raisons évidentes de sécurité liées à l'hydrogène, ces essais ont été réalisés en mode statique. La *Figure II.2* présente un schéma du dispositif expérimental qui se compose :

- d'une microbalance SETARAM MTB10-8 enregistrant en continu la variation massique des échantillons lors de leur vieillissement ;
- de deux réacteurs en quartz chauffés par un four symétrique ;
- d'un système de mise sous vide ;
- d'une réserve d'eau cryothermostatée constituant un point froid et contrôlant la pression partielle de vapeur d'eau. Dans cette étude, la température du bain est de 13°C. Cette température fixe la pression partielle de vapeur d'eau à 15 mbar (en accord avec le digramme (P, T) de l'eau).

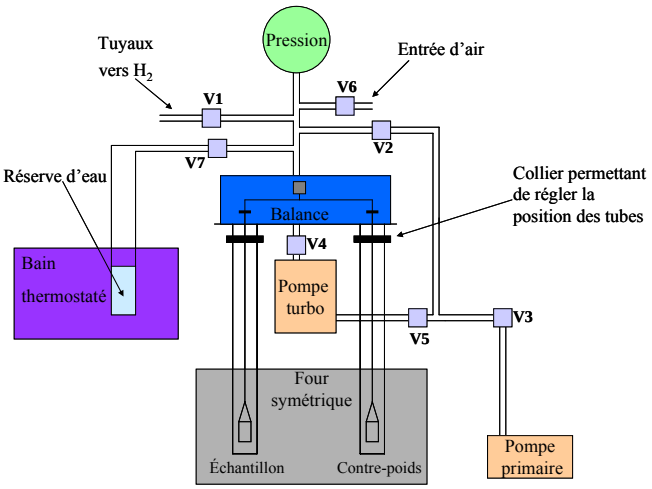


Figure II.2 : Schéma de la thermobalance H_2/H_2O

Préalablement à l'oxydation d'un échantillon métallique, l'enceinte des réacteurs est nettoyée de toute trace d'oxygène par une mise sous vide primaire suivie d'un balayage à l'hydrogène (opération réalisée trois fois). Après une dernière mise sous vide, la vapeur d'eau est introduite dans le système ; de l'hydrogène est alors injecté de manière à avoir une pression totale de 150 mbar avec 10% de vapeur d'eau. Afin de prévenir tout phénomène de condensation de la vapeur d'eau dans la tête de balance, celle-ci est thermostatée à l'aide d'un cordon chauffant à 37°C.

La pression partielle en oxygène est calculée à partir de l'équilibre thermodynamique suivant (*Equation II.3*) :

$$H_2O \Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \textbf{(Equation II.3)}$$

Dans le cas présent, le mélange gazeux à 800°C correspond à une p_{O_2}=5,82.10^{-16} Pa (* cf lexique). Comme dans le cas d'un vieillissement sous air, si la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique, la constante de vitesse parabolique (k_p) est déterminée par la procédure usuelle décrite précédemment.

II.4.3. Vieillissement sous atmosphère O_2/H_2O, O_2 sec et Ar/H_2O

Un des problèmes de l'interprétation des différences de cinétique d'oxydation sous air et sous H_2/H_2O est la variation simultanée des pressions partielle en vapeur d'eau et en oxygène. Par conséquent, dans le but de déterminer l'influence exacte de la vapeur l'eau et de la pression partielle en oxygène sur le comportement à haute température des alliages métalliques, des vieillissements ont été réalisés dans la thermobalance décrite précédemment sous O_2 sec, sous O_2/10%H_2O et sous Ar/10%H_2O (sous une pression totale de 150 mbar). Sous Ar/10%H_2O, le mélange gazeux à 800°C correspond à une p_{O_2}=2,98.10^{-3} Pa.

II.4.4. Vieillissement longue durée

Comme évoqué dans le *Chapitre I*, la durée de fonctionnement d'une pile SOFC sera de l'ordre de 40 000 h [**13**]. Même s'il est possible de réaliser une extrapolation dans le temps de l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir de la constante de vitesse parabolique k_p, les tests effectués à 800°C sur 100 h ne témoignent pas suffisamment du comportement des alliages après 40 000 h. Ainsi, dans le cadre des travaux de thèse, des échantillons revêtus et non revêtus, pré-oxydés et non pré-oxydés ont été préparés afin d'être vieillis pendant 10, 20 et 30 mois sous air de laboratoire à 800°C. Seuls les résultats correspondant à 10 et 20 mois de vieillissement seront présentés dans ce manuscrit.

A partir des constantes de vitesse parabolique déterminées lors des suivis cinétiques et en supposant que la formation de la couche d'oxyde suit toujours la même cinétique, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir de la relation suivante :

$$e = \frac{M_{Cr_2O_3} \times \sqrt{k_p t}}{3 \times M_O \times \rho_{Cr_2O_3}} \qquad \textbf{Équation II.4}$$

Avec : k_p : constante de vitesse parabolique (g^2.cm^{-4}.s^{-1})

t : temps en seconde

$M_{Cr_2O_3}$: masse molaire de la chromine (152 g.mol^{-1})

M_O : masse molaire de l'oxygène (16 g.mol^{-1})

$\rho_{Cr_2O_3}$: masse volumique de la chromine (5,2 g.cm^{-3}

Cette relation est applicable en supposant que la couche d'oxyde est dense, continue, d'épaisseur homogène et composée principalement de chromine. Les résultats issus de cette estimation seront comparés aux épaisseurs réelles mesurées.

II.5. Caractérisation des produits de corrosion

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les différentes caractérisations morphologiques et chimiques des échantillons après oxydation ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) à émission de champ (résolution : 1,5 nm) de type JEOL JSM-6400F couplé à une microsonde électronique (EDX) de type Oxford LINK EXLII. Afin d'observer les échantillons oxydés sur toute leur épaisseur (couche d'oxyde comprise), des préparations d'échantillons plus spécifiques ont été réalisées. Une technique particulière a été utilisée : La coupe transversale polie.

Cette technique (*Figure II.3*) [**14**], qui permet une analyse quantitative sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Du cuivre est déposé par pulvérisation (appareil Gatan modèle 681) sous un faisceau d'ions Ar^+ de 6 keV, d'intensité 100 µA avec un angle d'incidence de 35°. Un dépôt électrolytique de cuivre est ensuite réalisé dans une solution saturée de $CuSO_4$ (a). Ce dépôt se réalise en deux étapes : la première consiste à réaliser le dépôt pendant 30 min sous une densité de 20 mA.cm^2 permettant d'obtenir une fine couche adhérente et mouillant parfaitement la surface de l'oxyde. La deuxième consiste à poursuivre le dépôt pendent 3 h 30 min sous une densité de 35 mA.cm^2, permettant d'obtenir une couche de 100 µm d'épaisseur. L'échantillon ainsi revêtu est serti entre deux pièces métalliques ((b), (c)) puis déposé dans un dispositif permettant son polissage perpendiculairement à sa surface (d).

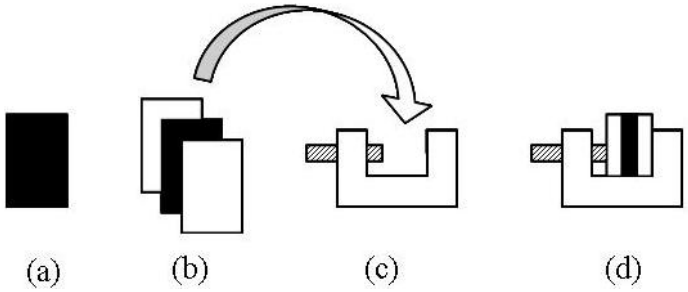


Figure II.3 : Préparation des coupes transversales pour MEB

II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Afin de connaître la nature des différentes phases cristallines, des mesures de Diffraction des Rayons X (DRX) en incidence faible ont été effectuées (angle d'incidence de 1° et de 5°) pour analyser uniquement la couche d'oxyde et déterminer la stratification de celle-ci. L'installation diffractométrique dispose d'un compteur courbe à localisation INEL CPS 120. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $K\alpha_1$=0,154056 nm.

II.5.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Pour mieux appréhender la stratification de la couche d'oxyde et comprendre l'effet de la vapeur d'eau et des éléments réactifs sur la diffusion des éléments d'alliage lors de l'oxydation, des analyses par Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) ont été réalisées. Ce type de spectroscopie consiste à analyser en masse et en charge les ions secondaires produits par pulvérisation ionique de la surface de l'échantillon. La source primaire se compose d'un faisceau d'ions inertes d'argons (Ar^+) ayant une énergie de 10 KeV, une intensité de 50 nA et un angle d'incidence de 45°. Les profils de composition ont été réalisés avec un spectromètre Cameca Riber. La surface d'analyse est d'environ 250 µm x 250 µm. Les résultats SIMS doivent être interprétés avec prudence. En effet, le signal SIMS, mesuré en nombre de coups par seconde, dépend de la concentration de l'élément mais aussi d'autres facteurs (taux d'ionisation, densité de la cible, environnement chimique…). Il est donc impossible d'avoir un aspect quantitatif des éléments détectés. Ces analyses SIMS ont été réalisées uniquement sur les aciers Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus. La profondeur des cratères, fonction du temps d'abrasion, a été déterminée par profilométrie.

II.5.4. Microscopie Electronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir des informations à l'échelle submicronique. L'examen d'une coupe transversale mince permettant une observation perpendiculairement à la couche d'oxyde nécessite une préparation souvent longue et délicate. Deux modes de préparation ont été utilisés :

- La méthode « conventionnelle » dont les principales étapes sont représentées *Figure II.4*. L'échantillon est d'abord découpé avec une scie à fil en deux lamelles de 2,3 mm de largeur qui sont ensuite collées en sandwich à l'aide d'araldite. Le sandwich est aminci par polissage mécanique jusqu'à 480 µm d'épaisseur puis introduit dans un tube en laiton. Le tube est tronçonné en petits disques d'environ 150 µm d'épaisseur puis polis avec du papier SiC (indice 240) afin d'obtenir une épaisseur proche de 100 µm. Un meulage concave est réalisé sur ces disques jusqu'à atteindre une épaisseur de 12 à 20 µm au centre du disque. La dernière étape consiste à abraser ioniquement le centre de l'échantillon avec une polisseuse à faisceaux d'ions GATAN PIPS Model 691 (Precision Ion Polishing System) afin de percer l'échantillon et d'atteindre sur les bords du trou l'épaisseur requise pour permettre au faisceau d'électrons de traverser l'échantillon.

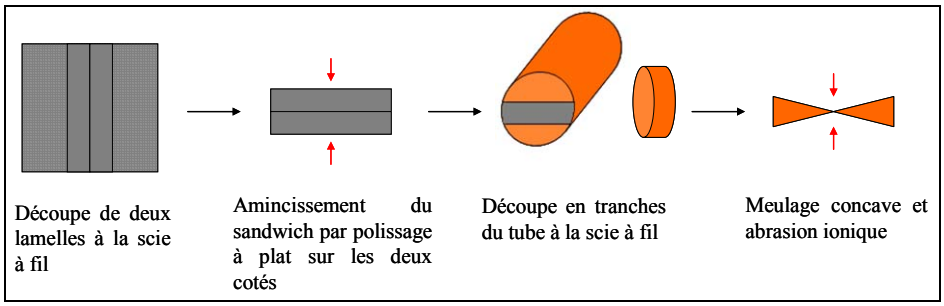


Figure II.4 : Principales étapes de la préparation des échantillons MET selon la méthode «conventionnelle» [15]

- La méthode « tripode » [**16**], réalisée au centre des matériaux de l'Ecole des Mines de Paris à Evry par M. Sennour, permet un amincissement mécanique du sandwich en biseau (*Figure II.5*) jusqu'à transparence aux électrons ou nécessitant très peu de temps de bombardement ionique.

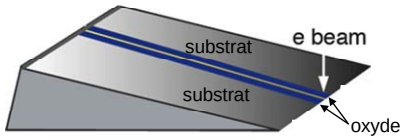


Figure II.5 : Schéma d'un « sandwich » pour une observation en coupe transverse. Polissage en biseau par tripode.

Les échantillons sont ensuite observés sur deux appareillages :

- Un MET JEOL JEM 2100 LaB_6 équipé avec un système d'analyse X (EDX JEOL JED 2300T). La tension d'accélération de travail est de 200 kV. La résolution ponctuelle est de 0,25 nm et celle de réseau est de 0,14 nm.
- Un MET à émission de champ de type TECNAI-F20 (centre des matériaux de l'Ecole des Mines de Paris) couplé à une microsonde électronique et à un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) permettant de réaliser des analyses chimiques en ligne (« linescan ») [**17**]. La tension d'accélération de travail est également de 200 kV. La résolution ponctuelle est de 0,24 nm et celle de réseau est de 0,12 nm.

II.6. Resistance surfacique spécifique (ASR)

II.6.1. Dispositif de mesure

Le paramètre ASR (Area Specific Resistance pour Résistance Spécifique par unité d'Aire) reflète les propriétés électriques de la couche d'oxyde. Ces mesures de conductivité ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles déterminées lors des suivis cinétiques, c'est-à-dire à 800°C sous air de laboratoire à pression atmosphérique et sous un mélange contrôlé de H_2/10%H_2O à 150 mbar. Le dispositif utilisé pour réaliser la mesure du paramètre ASR nécessitant un seul échantillon est celui présenté sur la *Figure II.6* et la *Figure II.7*. Il a été entièrement développé lors de cette thèse et se compose :

- d'un réacteur en quartz chauffé par un four tubulaire ;
- d'un porte-échantillon en stumatite équipé de deux électrodes en platine ;
- d'un système de mise sous vide ;
- d'une réserve d'eau cryothermostatée constituant un point froid et contrôlant la pression partielle de vapeur d'eau. La température du bain est comme dans le cas de la thermobalance décrite *paragraphe II.4.2*, de 13°C. Cette température fixe la pression partielle de vapeur d'eau à 15 mbar.

Préalablement aux mesures de conductivité, les échantillons sont oxydés pendant 100 h à 800°C sous air ou sous H_2/10%H_2O afin de former une couche d'oxyde dense et continue à la surface du métal (dans le cas des vieillissements longue durée, les échantillons sont oxydés 320, 640 ou 960 jours). Lors des mesures, deux électrodes en platine sont plaquées de chaque côté de l'échantillon. Pour permettre un meilleur contact, un dépôt de laque de platine est effectué de part et d'autre de ce dernier. Une fois le montage réalisé, celui-ci est glissé au centre du four tubulaire. Lorsque la mesure de conductivité se fait en milieu anodique, le protocole expérimental est identique à celui réalisé lors des suivis cinétiques sous H_2/10%H_2O (*Paragraphe II.4.2*). L'enceinte du montage est nettoyée de toute trace d'oxygène par une mise sous vide primaire suivie d'un balayage à l'hydrogène. La vapeur d'eau est ensuite introduite dans le système : de l'hydrogène est alors injecté de manière à obtenir une pression totale de 150 mbar avec 10 % de vapeur d'eau.

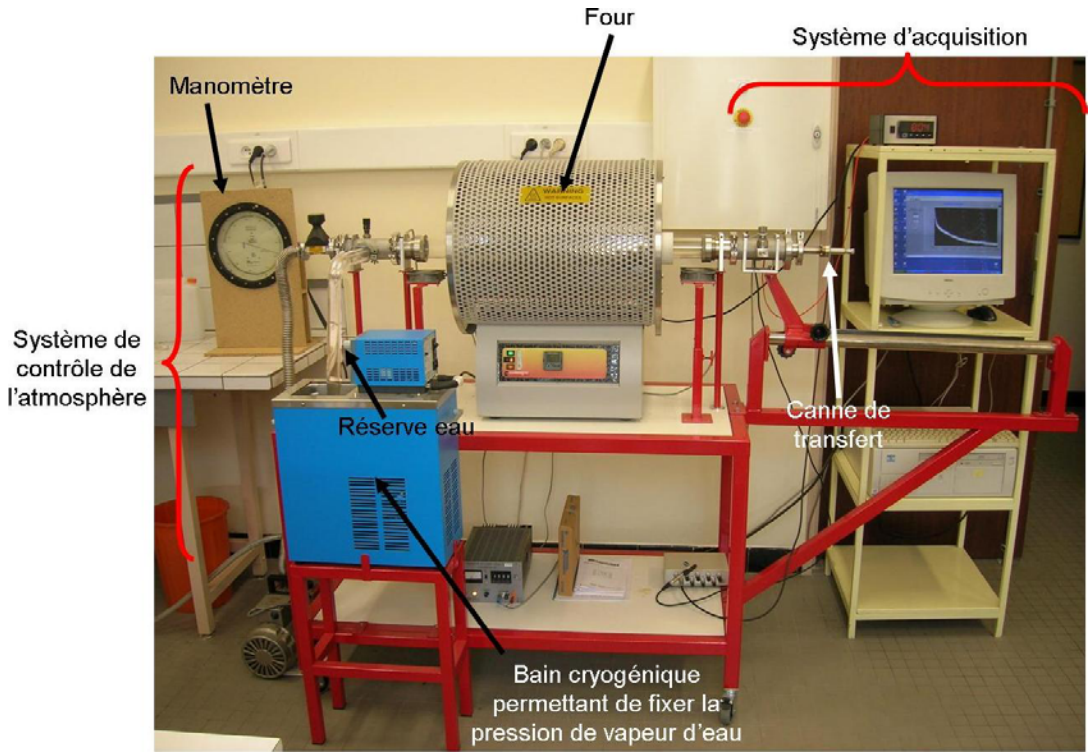


Figure II.6 : photographie du dispositif expérimental permettant les mesures du paramètre ASR

Le four est ensuite amené à 800°C par une rampe de 1°C.min^{-1}. Lorsque le four est à température, une forte pression est exercée au niveau du porte échantillon à l'aide de la canne de transfert assurant l'adhésion de l'échantillon et des électrodes de platine. La mesure de conductivité se déroule alors pendant au minimum 100 h. Lors des mesures, un courant est imposé dans le circuit ; la tension est mesurée aux bornes des électrodes de platine. Ainsi, par la loi d'Ohm, connaissant la surface de l'échantillon, la valeur du paramètre ASR est obtenue. Pour s'assurer de la validité des résultats, la résistance est mesurée pour trois valeurs de courant : 50 mA, 100 mA et 150 mA. L'acquisition est contrôlée par un système informatique équipé du logiciel LabView®. Différentes expériences ont permis de mesurer l'influence de chaque partie du montage. Il en résulte que la résistance des fils de platine, de la pâte de platine et de l'alliage métallique mesurée à 10^{-4} Ω.cm est négligeable devant la résistance de la couche d'oxyde. De plus, les dix premières heures de mesures ne sont pas significatives : en effet, lors des premières heures de fonctionnement, il y a évaporation du solvant de la pâte de platine (α-Teripinol) et frittage de cette pâte entre l'échantillon et les électrodes en platine.

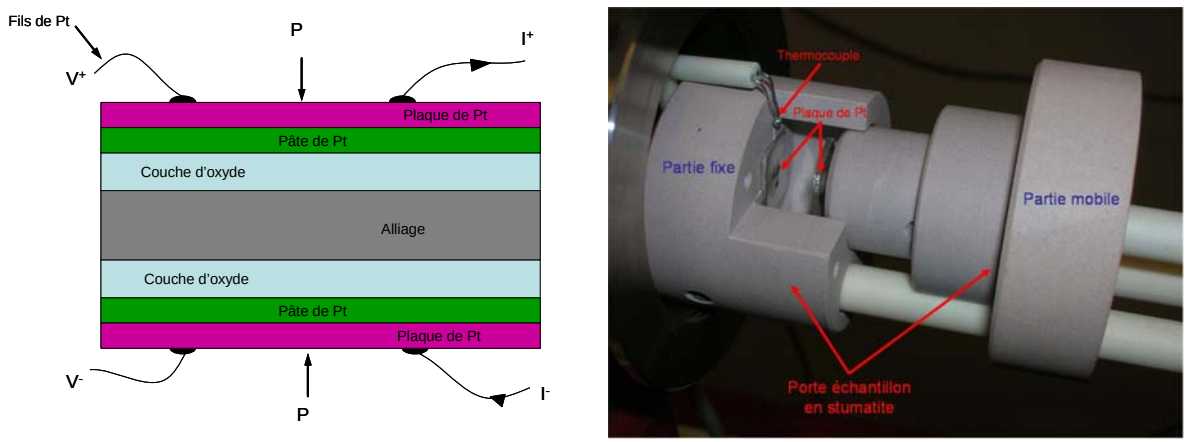


Figure II.7 : Schéma et photographie du porte échantillon permettant les mesures du paramètre ASR

II.6.2. Calcul du paramètre ASR

La résistance électrique d'un matériau massif peut être calculée par la relation suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \qquad \textbf{(Equation II.5)}$$

avec R : résistance électrique en Ω
ρ : résistivité électrique en Ω.cm
σ : conductivité électrique en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$
L : longueur de l'échantillon en cm
S : section de l'échantillon en cm^2

La conductivité électrique d'une céramique telle que la chromine est due à la mobilité des porteurs de charge électronique ($\sigma_{électronique}$), tels que les électrons et les trous d'électrons, et des porteurs de charge ionique ($\sigma_{ionique}$), tels que les anions et les cations [**18**]. La conductivité électrique peut donc s'écrire ainsi :

$$\sigma = \sigma_{électronique} + \sigma_{ionique} \qquad \textbf{(Equation II.6)}$$

Dans le cas de la chromine, la mobilité des porteurs de charge électronique étant très nettement supérieure à celle des porteurs de charge ionique, la conductivité électrique de la chromine est donc essentiellement électronique. Cette caractéristique est très importante : en effet, la conductivité ionique de l'interconnecteur doit absolument être la plus faible possible, de façon à éviter un court-circuit ionique du stack.

Afin d'évaluer les propriétés électroniques d'une couche de chromine en croissance sur un interconnecteur métallique, le paramètre ASR a été adopté. La valeur du paramètre ASR de l'interconnecteur doit être inférieure à 0,1 $\Omega.cm^2$ sur 40 000 heures [**13**, **19**, **20**, **21**, **22**]. Le paramètre ASR est défini par la relation suivante [**19**, **23**] :

$$ASR = R_{interconnecteur} S_{interconnecteur} = \rho_{métal} \ell_{métal} + 2\rho_{oxyde} \ell_{oxyde} \qquad \textbf{(Equation II.7)}$$

Avec *ASR* : résistance spécifique par unité d'aire en $\Omega.cm^2$
$R_{interconnecteur}$: résistance électrique mesurée de l'interconnecteur en Ω
$S_{interconnecteur}$: section de l'interconnecteur en cm^2
$\rho_{métal}$: résistivité du métal en Ω.cm
ρ_{oxyde} : résistivité de l'oxyde en Ω.cm
$\ell_{métal}$: épaisseur du métal en cm
ℓ_{oxyde} : épaisseur de l'oxyde en cm

Remarque : un facteur 2 est placé devant le terme concernant l'oxyde car au cours du fonctionnement de la pile, une couche d'oxyde croît des deux côtés de l'interconnecteur.

Il est généralement admis que la résistivité de la partie métallique de l'interconnecteur est négligeable devant la résistivité de la couche d'oxyde en croissance (*Tableau I.2 – page 15*) [Erreur ! Signet non défini.]. Le paramètre ASR reflète donc à la fois la résistivité électronique et l'épaisseur de la couche d'oxyde.

$$ASR = 2\rho_{oxyde}\ell_{oxyde} = R_{\text{int}erconnecteur}S_{\text{int}erconnecteur} \qquad \textbf{(Equation II.8)}$$

Il est clair que si la couche d'oxyde est poreuse ou s'il y a présence de fractures dans la couche ou à l'interface oxyde/métal, une augmentation très nette de ce paramètre ASR sera observée.

Dans le cas d'alliages chromino-formeurs, l'épaisseur ℓ_{oxyde} de la couche d'oxyde peut être estimée par la relation suivante :

$$\ell_{oxyde} = \frac{M_{Cr_2O_3}}{3 \times M_O \times \rho_{Cr_2O_3}} \sqrt{k_p t} = \sqrt{k_t t} \qquad \textbf{(Equation II.9)}$$

Avec $M_{Cr_2O_3}$: masse molaire de la chromine (152 g.mol^{-1})
M_O : masse molaire de l'oxygène (16 g.mol^{-1})
$\rho_{Cr_2O_3}$: masse volumique de la chromine (5,2 g.cm^{-3})
k_p : constante de vitesse parabolique en g^2.cm^{-4}.s^{-1}
k_t : constante de vitesse parabolique en cm^2.s^{-1}
t : temps d'oxydation en s

La transformation du chrome en chromine étant un processus activé thermiquement, la constante de vitesse k_t suit une loi d'Arrhenius* du type :

$$k_t = k_0 \exp\left(-\frac{E_{activation}}{RT}\right) \qquad \textbf{(Equation II.10)}$$

Avec $E_{activation}$: énergie d'activation du phénomène d'oxydation en kJ.mol^{-1}
k_0 : terme pré-exponentiel
k : constante de Bolzmann
T : température en K

De même, la conduction électronique dans la chromine étant aussi un processus activé thermiquement, la conductivité électronique de la chromine suit également une loi d'Arrhenius du type :

$$\rho_{oxyde} = \frac{1}{\sigma_{oxyde}} = \frac{T}{\sigma_0 \exp(-E_{conduction}/kT)} = \frac{T}{\sigma_0}\exp\left(\frac{E_{conduction}}{kT}\right) \qquad \textbf{(Equation II.11)}$$

Avec $E_{conduction}$: énergie d'activation du phénomène de conduction en kJ.mol^{-1}
σ_0 : terme pré-exponentiel

L'*équation II.8* devient alors :

$$ASR = 2\frac{\sqrt{k_0 t}}{\sigma_0} T \exp\left(\frac{-(1/2)E_{activation} + E_{conduction}}{kT}\right) \qquad \textbf{(Equation II.12)}$$

En traçant *ASR/T = f (1/T)* en échelle logarithmique, l'énergie d'activation englobant la contribution de l'oxydation et du phénomène de conduction peut être déterminée. Le

paramètre ASR reflète donc à la fois la conductivité électronique de la couche d'oxyde et sa cinétique de croissance. Dans cette étude, seule l'évolution du paramètre ASR en fonction du temps a été tracée.

D'après l'*Equation II.12*, à température fixée, le paramètre ASR suit une évolution parabolique au cours du temps. En conséquence, l'interconnecteur métallique doit développer une couche d'oxyde très conductrice à croissance très lente. Néanmoins, il faut rappeler qu'une diminution de la cinétique d'oxydation d'un alliage métallique et l'amélioration des propriétés électriques de sa couche d'oxyde sont assez souvent contradictoires [**19**, **13**]. En effet, une augmentation de la conductivité électronique se traduit par l'augmentation du mouvement et du nombre de porteurs de charges dans la couche d'oxyde engendrant alors une augmentation de la vitesse de croissance de l'oxyde. Par ailleurs, il est possible de faire une estimation de ce paramètre après 40 000 h grâce à la connaissance des propriétés du matériau et de l'*Equation II.12*. Cela suppose cependant que le paramètre ASR n'est fonction que de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Tout changement de nature de la couche d'oxyde au cours du vieillissement invalide l'*Equation II.12*. En outre, en analysant les *Equations II.11* et *II.12*, il est intéressant de remarquer qu'il y a deux effets contraires de la température sur la conductivité. Une augmentation de la température engendre une augmentation du phénomène de conduction électronique mais engendre également un accroissement de l'épaisseur de la couche de chromine et donc, *a fortiori*, un accroissement de la résistance électrique de celle-ci.

II.7. Détermination des mécanismes d'oxydation

II.7.1. Marquage isotopique* sous $^{16}O_2/^{18}O_2$

La croissance d'une couche de chromine met en jeu des processus de diffusions cationique et anionique. Une méthode très intéressante pour déterminer le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée sur un matériau chromino-formeur est la réalisation d'oxydations successives par deux isotopes de l'oxygène. Ainsi, des expériences de marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ ont été réalisées sur les aciers Fe30Cr et Crofer22APU non revêtus et revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3 à 800°C. Les conditions ont été établies d'après les courbes cinétiques obtenues lors des oxydations isothermes sous air. Le temps d'oxydation total des tests de marquage est déterminé afin d'atteindre, en fin de marquage, le régime stationnaire observé sur les courbes cinétiques obtenues sous air. Les temps de marquage sous $^{16}O_2$ et $^{18}O_2$ sont déterminés afin de faire croître des couches d'oxyde d'épaisseurs égales sous ces deux atmosphères. Le montage utilisé pour la réalisation des marquages isotopiques est présenté sur la *Figure II.8*. Il a été réalisé et mis au point au cours de la thèse de C. Choux [**15**].

Les échantillons sont d'abord placés sous vide pendant plusieurs heures afin d'atteindre un vide de l'ordre de 8 à 9.10^{-4} mbar. $^{16}O_2$ est ensuite introduit dans l'enceinte sous une pression de 200 mbar. Le four arrivé à 800°C est alors monté au niveau de l'échantillon et le marquage commence. Lorsque le marquage sous $^{16}O_2$ est terminé, le vide est à nouveau réalisé dans l'enceinte jusqu'à 10^{-3} mbar. L'échantillon est maintenu à température afin d'éviter tout choc thermique. Quand le vide est correct (cette phase ne doit pas excéder 5 minutes), $^{18}O_2$ est introduit à une pression de 200 mbar. Une fois le marquage terminé, l'$^{18}O_2$ est récupéré (en raison de son prix très élevé) au niveau d'une réserve contenant une Zéolithe 13X refroidie par de l'azote liquide. Le remplissage de la réserve est terminé lorsque la pression dans l'enceinte atteint 9.10^{-1} mbar. Le vide est enfin réalisé puis le four est redescendu. A l'issue

des expériences de marquages isotopiques, le suivi des profils chimiques des isotopes par SIMS permet d'appréhender les mécanismes d'oxydation.

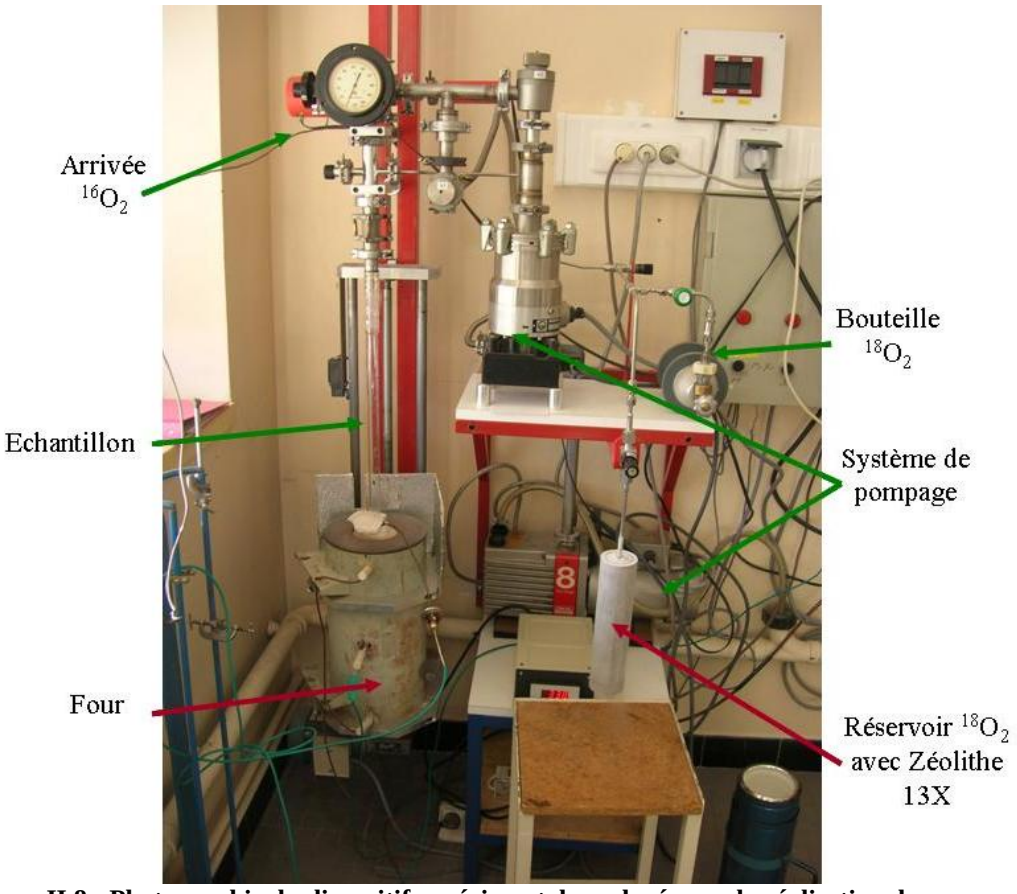


Figure II.8 : Photographie du dispositif expérimental employé pour la réalisation des marquages isotopiques

II.7.2. Marquage isotopique sous H_2/D_2O

Il est tout naturel de se demander si le phénomène d'oxydation sous H_2/H_2O est influencé par la présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde. Lors de la réalisation de profils SIMS, l'hydrogène est souvent détecté comme polluant. Ainsi, pour s'assurer de la provenance de l'hydrogène, des expériences de marquage sous H_2/D_2O sur les aciers Fe30Cr et Crofer22APU non revêtus à 800°C ont été conduites. Ces expériences de marquage ont été menées dans la thermobalance décrite dans le *chapitre II.4.2*. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment : seule l'eau (H_2O) est remplacée par de l'eau deutérée (D_2O - pureté à 99 %). La durée des expériences de marquage est déterminée afin d'atteindre, en fin de marquage, le régime stationnaire observé sur les courbes cinétiques obtenus sous $H_2/10\%H_2O$.

Comme précédemment, à l'issue des expériences de marquages, le suivi des profils chimiques des isotopes par SIMS permet de déterminer les phénomènes de diffusion lors de l'oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ et de comprendre l'effet de l'hydrogène.

II.8. Références

[1] L. Jian, P. Jian, X. Jianzhong, Q. Xiaoloiang : Journal of Power Sources 139 (2005) 182-187.
[2] Z. Yang, G. Xia, J. W. Stevenson : Journal of Power Sources 160 (2006) 1104-1110.
[3] S. J. Geng , J.H. Zhu, Z.G. Lu : Solid State Ionics 177 (2006) 559-568.
[4] S. Chevalier, J. P. Larpin, Acta Materialia 50 (2002) 3105-3114.
[5] S. Chevalier : Influence de dépôts MOCVD de Cr_2O_3 et/ou Nd_2O_3 sur le comportement à haute température d'alliages chromino-formeurs-Etude des mécanismes de réaction, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (1998).
[6] S. Chevalier, G. Bonnet, J. P. Larpin : Applied Surface Science 167 (2000) 125-133.
[7] S. Chevalier, M. Kilo, G. Borchardt, J. P. Larpin, Applied Surface Science 205 (2003) 188-195.
[8] K. Eisentrant, R. E. Sievers : Journal of American Society 20 (1965) 5254-5256.
[9] C. Houngninou **:** Traitements de surface de matériaux métalliques par cémentation en caisse. Etude de la réactivité à haute température, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2004).
[10] G. Bertrand : Films minces de manganites de lanthane sur zircone yttriée comme modèle de demi-pile à combustible à oxydes solides (SOFC), Elaboration par LP-MOCVD et propriétés interfaciales, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2000).
[11] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, Journal of Power Sources (2007), 171 (2007) 652-662.
[12] B. Pierragi, Oxidation of Metals 27 (1987) 177-185.
[13] J. W. Fergus : Materials Science and Engineering A397 (2005), 271-283.
[14] G. Plusquellec : Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC, ESIREM, Université de Bourgogne (2009).
[15] C. Choux : Elaboration et réactivité à haute température de revêtements d'intermétalliques, application aux atmosphères complexes, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2008).
[16] L. Baunier : Microscopie des défauts cristallins, Ecole thématique Saint Pierre d'Oléron 2001, Société Françaises des Microscopies, Chapitre III.4, p 405.
[17] C. Esnouf : Microscopie des défauts cristallins, Ecole thématique Saint Pierre d'Oléron 2001, Société Françaises des Microscopies, Chapitre II.2, p 148.
[18] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).
[19] W.Z. Zhu, S.C. Deevi: Material Research Bulletin 38 (2003), 957-972.
[20] W.Z. Zhu, S.C. Deevi: Material Sciences and Engineering A348 (2003), 227-243.
[21] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, J. W. Stevenson : Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) A1188-A1201.
[22] W. J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser : Materials at High Temperatures 20 (2003) 115-127.
[23] K. Huang, P. Y. Hou, J. B. Goodenough : Solid State Ionics 129 (2000) 237-250.

Chapitre III. Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Dans ce chapitre, seront présentés les résultats concernant les alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230. Le comportement de l'acier AL453 étant relativement proche de celui de l'acier Crofer22APU, il ne sera pas traité. En outre, pour un souci de clarté, seul l'effet des dépôts de La_2O_3 et de Y_2O_3 sera présenté.

III.1. Vieillissements sous air (côté cathode de la pile)

III.1.1. Etude cinétique

Des oxydations isothermes sous air de laboratoire à la pression atmosphérique à 800°C pendant 100 h ont été menées sur l'acier Crofer22APU, l'alliage modèle Fe30Cr et l'alliage Haynes230 non revêtus et revêtus de deux oxydes d'éléments réactifs (La_2O_3 ou Y_2O_3). L'évolution de la prise de masse en fonction du temps d'oxydation est présentée *Figure III.1*, *Figure* III.2 et *Figure* III.3. Les courbes cinétiques d'oxydation des alliages non revêtus correspondent à un régime parabolique. Dans le cas de l'acier Crofer22APU, la constante de vitesse parabolique k_p (*Tableau III.1*) est très proche de celle trouvée dans la littérature ($5{,}1.10^{-13}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ – cf *chapitre I*) [**1**]. Dans le cas de l'acier Fe30Cr, sa faible résistance à l'oxydation n'est pas acceptable pour son utilisation en tant qu'interconnecteur : en effet, il présente une prise de masse très importante, significative d'une couche d'oxyde épaisse, associée à une constante de vitesse parabolique dix fois plus grande que celle de l'acier Crofer22APU. Quant à l'alliage Haynes230, il présente la meilleure résistance à la corrosion, avec une constante de vitesse parabolique k_p très faible (dix fois plus faible que celle de l'acier Crofer22APU et cent fois plus faible que celle de l'acier Fe30Cr), voisine de celle trouvée par England et Vikar ($1{,}2.10^{-15}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [**2**]. L'excellente résistance à la corrosion de cet alliage base nickel s'explique par sa structure cristalline plus compacte que les aciers inoxydables ferritiques, limitant la diffusion du chrome vers l'interface externe. Cette structure est cubique face centrée tandis qu'elle est cubique centrée dans un acier ferritique.

Les dépôts d'oxyde d'éléments réactifs permettent de ralentir la formation de la couche d'oxyde sur les aciers inoxydables ferritiques. En effet, pour chaque dépôt, la prise de masse est plus faible et la constante de vitesse parabolique k_p est inférieure à celle obtenue pour l'alliage non revêtu. Leur influence n'est cependant pas uniforme suivant les substrats. Dans le cas de l'acier Crofer22APU, la diminution de la prise de masse, quasiment identique quel que soit le revêtement, se situe autour de 24%. Les constantes de vitesse parabolique sont respectivement réduites de 65 et 58% pour les revêtements de La_2O_3 et de Y_2O_3. Dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3, la prise de masse est 84 % plus faible que celle enregistrée pour l'échantillon non revêtu. Le revêtement de Y_2O_3 apparaît comme le plus efficace, la prise de masse étant diminuée de 89 %. Les constantes de vitesse parabolique sont dans les deux cas quasiment dix fois plus faibles que celles de l'alliage non revêtu. Ces premières observations sur les alliages base fer correspondent à ce qui est habituellement observé à des températures supérieures à 900°C sous air. Les éléments réactifs sont reconnus pour ségréger aux joints de grains de la chromine, modifiant alors le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde (passage d'une diffusion majoritairement cationique à une diffusion majoritairement anionique) ayant pour conséquence une diminution de la constante de vitesse parabolique k_p [**3**]. L'influence plus faible des revêtements dans le cas de l'acier Crofer22APU peut s'expliquer par la présence de manganèse et de titane dans l'alliage qui sont connus pour augmenter les cinétiques d'oxydation des alliages chromino-formeurs [**4**].

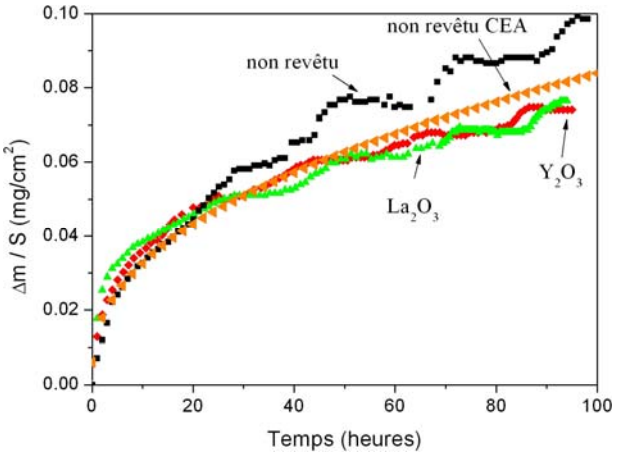


Figure III.1 : Courbes cinétiques de l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

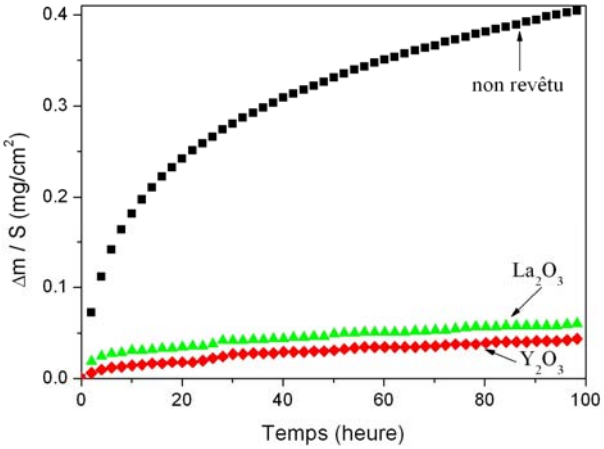


Figure III.2 : Courbes cinétiques de l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

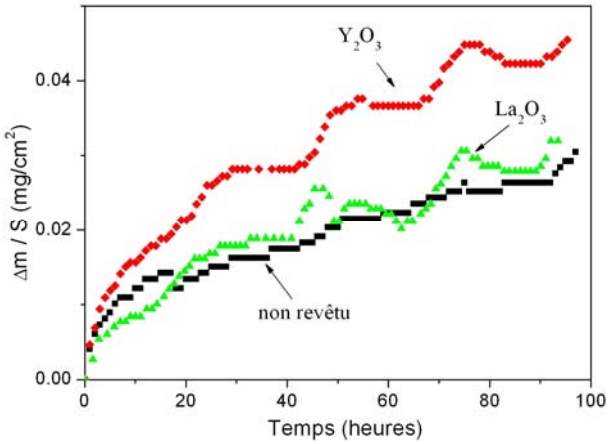


Figure III.3: Courbes cinétiques de l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de RE_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

Alliage	Caractéristiques	Non revêtu	Revêtu La_2O_3	Revêtu Y_2O_3
Crofer22APU	**$\Delta m/S$ (mg/cm^2)**	0,098 (± 2 µg.cm^{-2})	0,077 (± 2 µg.cm^{-2})	0,074 (± 2 µg.cm^{-2})
	k_p (g^2.cm^{-4}.s^{-1})	2,6 (±0,1).10^{-14}	8,9 (±0,3).10^{-15}	1,1(±0,1).10^{-14}
	Epaisseur de couche d'oxyde (µm)	0,650 (±10 nm)	0,450 (±10 nm)	0,530 (±10 nm)
Fe30Cr	**$\Delta m/S$ (mg/cm^2)**	0,405 (± 8 µg.cm^{-2})	0,062 (± 2 µg.cm^{-2})	0,045 (± 2 µg.cm^{-2})
	k_p (g^2.cm^{-4}.s^{-1})	3,1 (±0,1).10^{-13}	5,8 (±0,2).10^{-15}	5,1 (±0,2).10^{-15}
	Epaisseur de couche d'oxyde (µm)	2 (±30 nm)	1 (±20 nm)	0,250 (±10 nm)
Haynes230	**$\Delta m/S$ (mg/cm^2)**	0,030 (± 1 µg.cm^{-2})	0,032 (± 1 µg.cm^{-2})	0,045 (± 1 µg.cm^{-2})
	k_p (g^2.cm^{-4}.s^{-1})	2,8 (±0,8).10^{-15}	1,7 (±0,5).10^{-15}	5,9 (±0,8).10^{-15}
	Epaisseur de couche d'oxyde (µm)	0,500 (±10 nm)	0,410 (±10 nm)	0,700 (±10 nm)

Tableau III.1 : Valeurs des prises de masse, des constantes de vitesse parabolique k_p et des épaisseurs des couches d'oxyde (déterminées par MEB*) des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 après 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

En revanche, l'effet des oxydes d'éléments réactifs sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Haynes230 n'est pas visible. En présence d'un revêtement de La_2O_3, la prise de masse et la constante de vitesse parabolique k_p sont quasiment inchangées, alors que lors de l'application d'un revêtement d'yttrine, une légère augmentation de la cinétique d'oxydation est observée. Une oxydation de 100 h à 800°C sous air n'est probablement pas suffisante pour que les éléments réactifs viennent doper les joints de grains de la chromine et ainsi améliorer la tenue à l'oxydation de l'alliage Haynes230.

En outre, il faut noter qu'en présence d'éléments réactifs déposés à la surface, plus particulièrement dans le cas des aciers ferritiques, le comportement cinétique présente des écarts par rapport à la loi parabolique jusqu'à environ 5 heures d'oxydation. La cinétique est plus rapide en début d'oxydation (régime transitoire) puis ralentit et atteint le régime parabolique (stationnaire). Selon Hou et al. [**5**], il est concevable que le transport de l'oxygène dans les oxydes d'éléments réactifs, phases riches en lacunes d'oxygène [**6**], puisse être accéléré lors des premiers stades de l'oxydation quand ces composés sont proches de la surface.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU et de l'alliage Haynes230 non revêtus, les courbes présentent des oscillations très marquées. Ce phénomène n'est pas entièrement expliqué, mais quelques idées ont été avancées :

- Le phénomène de volatilisation des oxydes de chrome, ainsi que des oxydes de tungstène pour l'alliage Haynes230, peut avoir lieu, même s'il est peu probable que ce phénomène se caractérise par une ondulation périodique du régime parabolique.
- La fissuration locale de la couche d'oxyde suivie de sa cicatrisation (formation d'un oxyde – en général de la chromine – au sein des fissures) peut également expliquer ce

* Dans le cas des alliages revêtus, l'épaisseur de la couche d'oxyde tient compte de l'épaisseur du revêtement.

phénomène qui a déjà été observé à plus haute température [**7**]. Néanmoins, l'acier Crofer22APU et l'alliage Haynes230 ayant été développés pour leur utilisation à haute température sur de longues durées, il est peu plausible que leur couche d'oxyde se dégrade dès les premières heures de vieillissement.

- La variation de la température ambiante de la pièce où se trouve la thermobalance peut engendrer une modification des propriétés physiques de la tête de la thermobalance en perturbant l'acquisition des données, cela peut également expliquer ces ondulations. Ces oscillations ayant une périodicité de 24 h, c'est l'hypothèse qui reste la plus vraisemblable. Afin de vérifier cette hypothèse, un échantillon de l'alliage Crofer22APU non revêtu a été testé dans une thermobalance SETARAM 0902-04 située dans une salle climatisée au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-Saclay/DEN/DANS/DPC/SCCME). La courbe obtenue (*Figure III.1*) ne présente pas d'oscillation et confirme donc cette supposition. Néanmoins cet artéfact n'affecte pas la détermination de la constante de vitesse parabolique, celle déterminée au CEA ($4{,}8.10^{-14}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) étant semblable à celle déterminée précédemment. L'absence d'oscillation sur l'acier Fe30Cr revêtu et non revêtu pourrait s'expliquer par une température de la pièce plus homogène dans le temps lors de la mesure.

Dans le cadre de cette étude, aucune mesure de volatilisation des oxydes de chrome n'a été effectuée. De façon très empirique, une observation des suspensions en quartz de la thermobalance entre le début et la fin des oxydations a permis d'observer un effet bénéfique des revêtements. En effet, dans le cas des alliages nus, les suspensions avaient très souvent une couleur allant du jaune au noir en passant par le vert, typique des oxydes de chrome. En présence d'éléments réactifs, la coloration des suspensions est beaucoup moins prononcée.

III.1.2. Morphologie des couches d'oxyde

La *Figure III.4* présente la morphologie de surface de l'acier Crofer22APU non revêtu oxydé sous air, associée à la coupe transverse observée en électrons rétrodiffusés. La poire d'interaction générée par le faisceau d'électron ayant un diamètre supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde, l'interprétation des analyses chimiques effectuées sur les coupes transverses est très difficile. La couche est très homogène, non fissurée et a une épaisseur d'environ de 650 nm (*Tableau III.1*). Elle se compose à la surface d'une structure caractéristique d'un oxyde spinelle (grains pyramidaux) riche en Cr et Mn, avec une direction [111] de croissance privilégiée, orthogonale à la surface. La couche interne plus compacte se compose de grains plus fins riches en Cr avec des traces de Ti. L'analyse DRX (*Tableau III.2*) a permis la caractérisation de deux phases : la chromine (fiche ICDD n°38-1479) et une phase spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ très proche de la phase spinelle $Cr_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ (fiche ICDD n°33-0892). En raison des rayons ioniques du Cr et du Mn assez proches, il est difficile de déterminer la chimie exacte de l'oxyde de type spinelle.

La variation d'incidence du faisceau de rayons X de 1 à 5° vient illustrer également la stratification de la couche d'oxyde (*Figure III.7*). Cette structure double, fréquemment observée dans la littérature sur l'acier Crofer22APU non revêtu, est intéressante car, si la chromine permet de jouer le rôle de barrière de diffusion protectrice vis-à-vis de l'oxydation, l'oxyde de type spinelle permet de retarder significativement la transformation de la chromine en phase volatile, telle que CrO_3 ou $CrO(OH)_2$. Même si la teneur en Mn est extrêmement faible dans l'alliage, ce dernier est connu pour diffuser extrêmement rapidement à travers la chromine pour former des phases de type spinelle dans la partie externe de la couche d'oxyde de croissance [**8**]. A l'interface interne, la présence de précipités très riches en Ti et O,

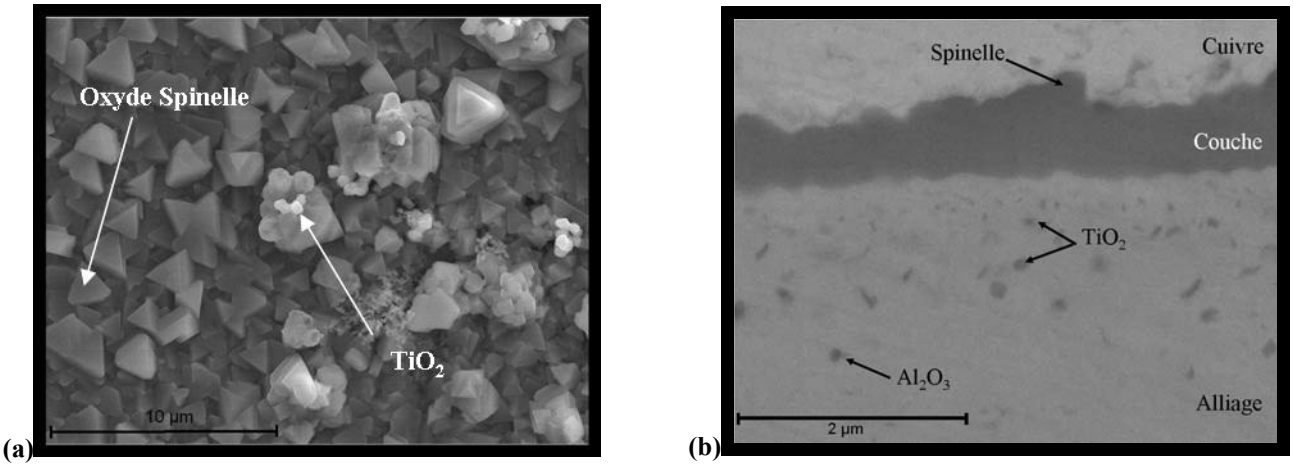


Figure III.4 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

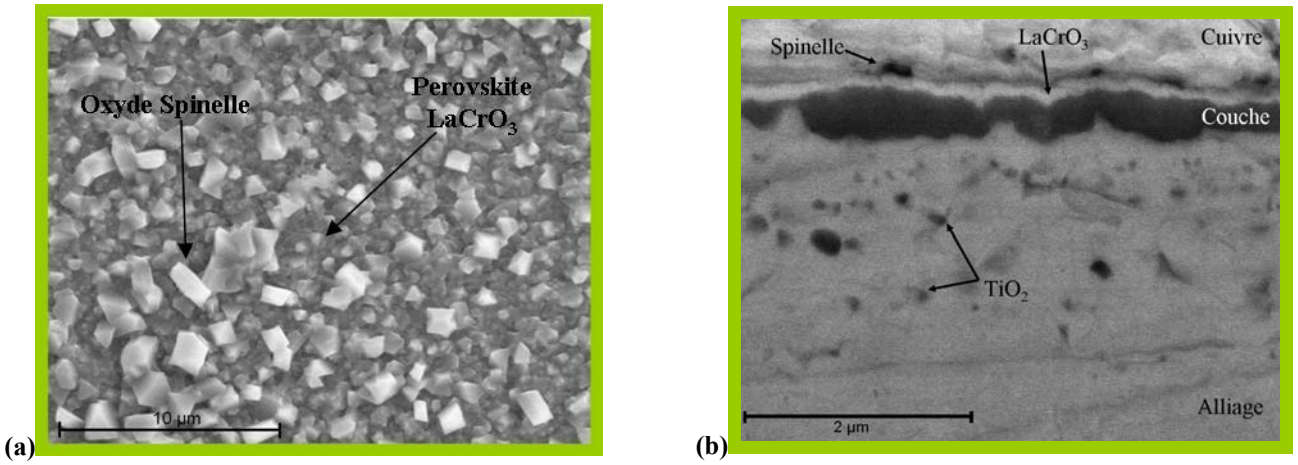


Figure III.5 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

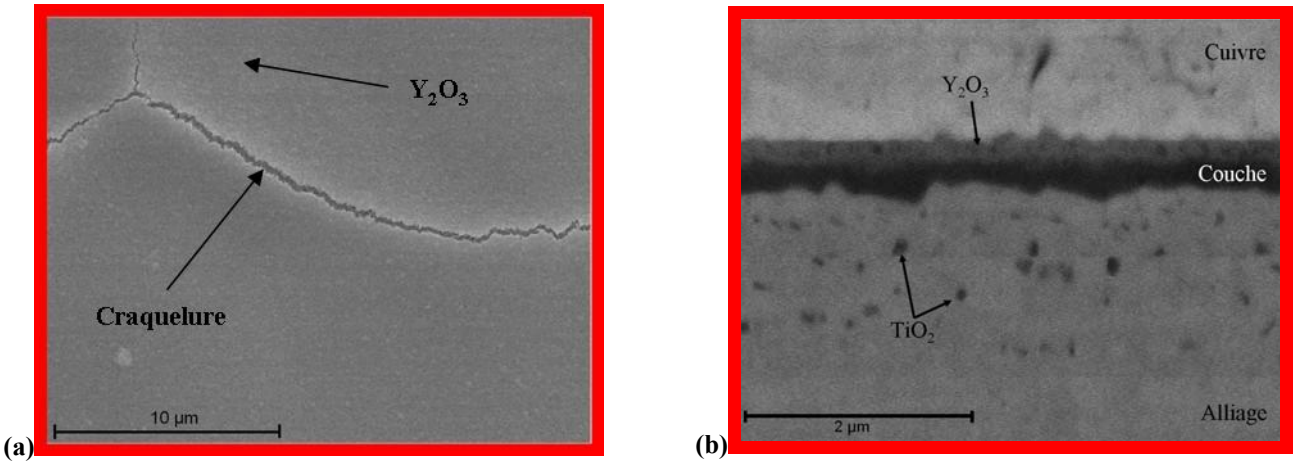


Figure III.6 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

probablement du TiO_2 amorphe* est détectée. Le Ti est un élément d'alliage mineur de l'acier Crofer22APU, connu pour s'oxyder à l'interface oxyde/métal [**9**]. Cet élément peut aux faibles pressions partielles en oxygène se dissoudre dans les couches de chromine (partie interne des films de corrosion), diffuser rapidement à travers les phases rhomboédriques et précipiter de nouveau aux fortes pressions partielles en oxygène (partie externe des films de corrosion). Ce mécanisme explique alors que des grains de spinelle sont parfois décorés par des nodules de TiO_2, non décelés en DRX. Enfin, à une profondeur de 2 µm, de très rares nodules d'Al_2O_3 ont été décelés.

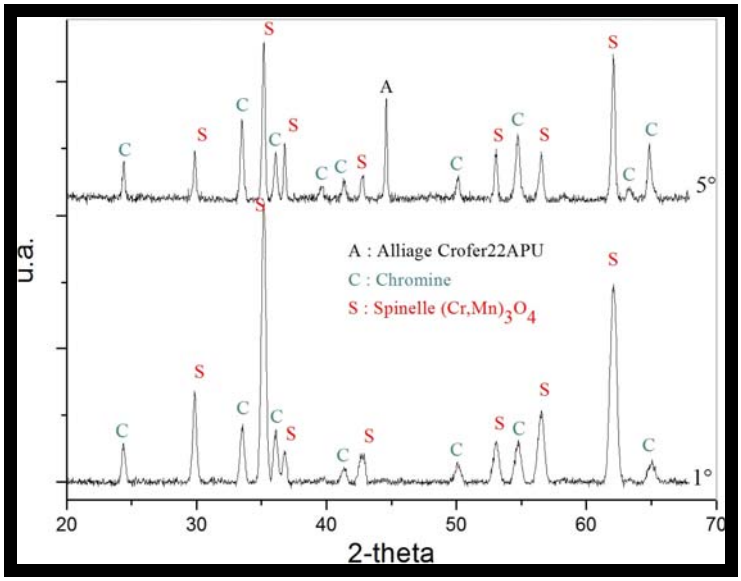
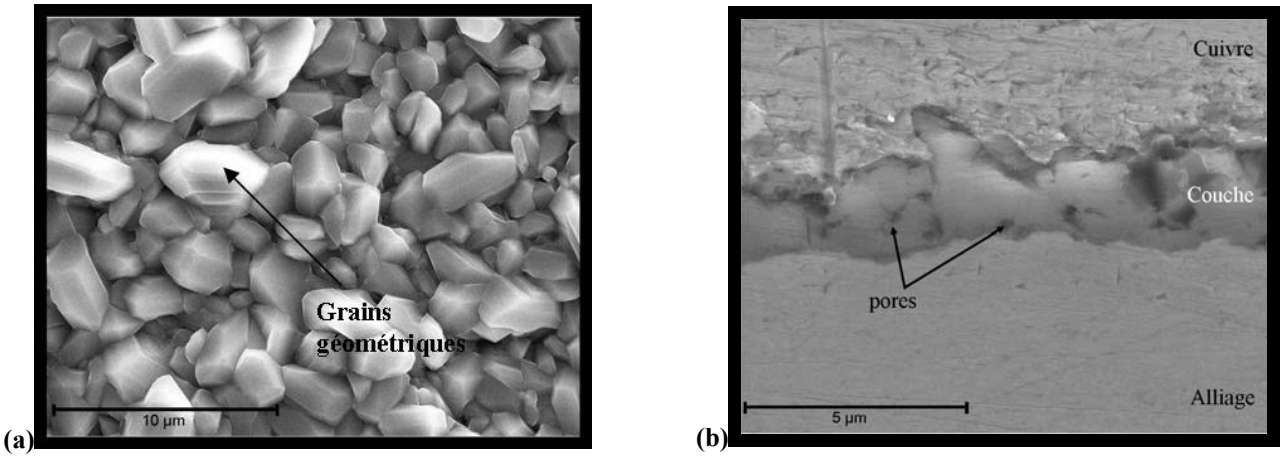


Figure III.7 : diffractogramme de surface de l'acier Crofer22APU non revêtu après 100 h 800°C sous air à la pression atmosphérique

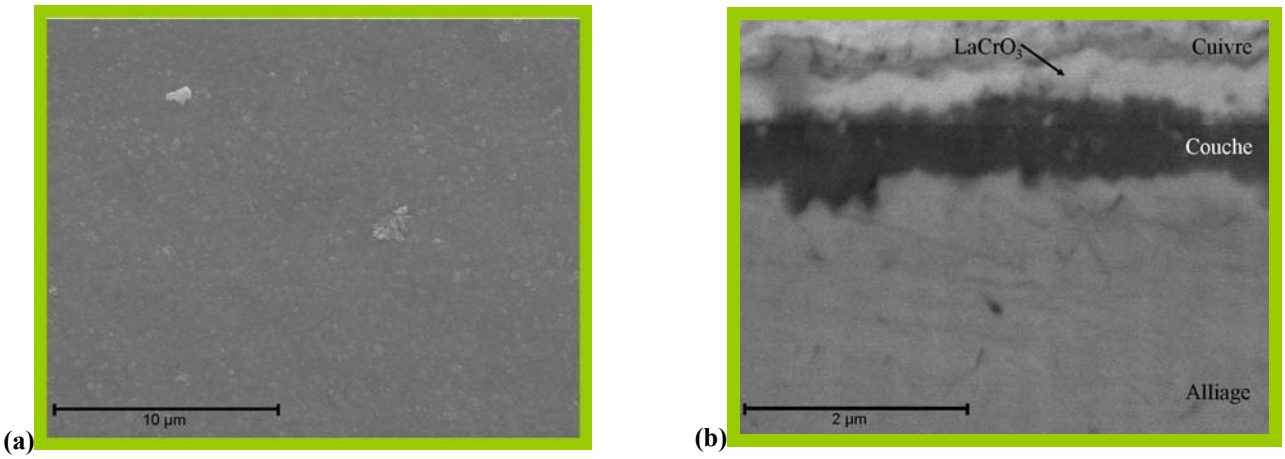
La morphologie des échantillons revêtus d'oxyde d'éléments réactifs oxydés sous air est nettement différente de celle de l'échantillon non revêtu : l'épaisseur de la couche de corrosion est systématiquement plus faible que celle de l'alliage non revêtu (*Tableau III.1*). Dans le cas de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 (*Figure III.5*), la couche d'oxyde est homogène, compacte, plus fine (450 nm) et se compose de trois strates. Quelques grains d'oxyde de structure spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$, sans orientation privilégiée, parsèment la surface. Une couche constituée de grains plus petits riches en Cr et La, se trouvant sous la forme d'un oxyde pérovskite $LaCrO_3$ (fiche ICDD n°33-0701), constitue la deuxième couche d'une épaisseur d'environ 120 nm. Enfin, la dernière strate est observable en certains endroits et se compose de grains très fins équiaxes de chromine Cr_2O_3. Si les précipités de TiO_2 sont toujours observables et semblent en plus grand nombre et de plus grande taille à l'interface interne, la pérovskite semble avoir bloqué la formation du rutile à la surface de l'oxyde.

Le comportement de l'acier Crofer22APU revêtu d'yttrine est nettement différent (*Figure III.6*). Macroscopiquement, le revêtement d'yttrine semble avoir peu évolué lors de l'oxydation sous air , en effet, à l'œil nu, le phénomène d'irisation dû au procédé MOCVD est encore observable. A l'échelle du MEB, la morphologie, très homogène, montre une surface très lisse, riche en yttrium, présentant un aspect « boue séchée » : il s'agit de la couche d'yttrine qui a peu évolué lors du vieillissement. Ce phénomène a déjà été observé sur des alliages alumino-formeurs [**7**]. Il peut s'expliquer par une plus grande perméabilité de l'yttrine à l'oxygène. Celui-ci traverse le revêtement et forme à l'interface métal/revêtement une couche de chromine, générant des contraintes mécaniques pouvant causer la fracture de la couche de Y_2O_3. Ces fissures sont des courts-circuits de diffusion pour le Cr et le Mn qui



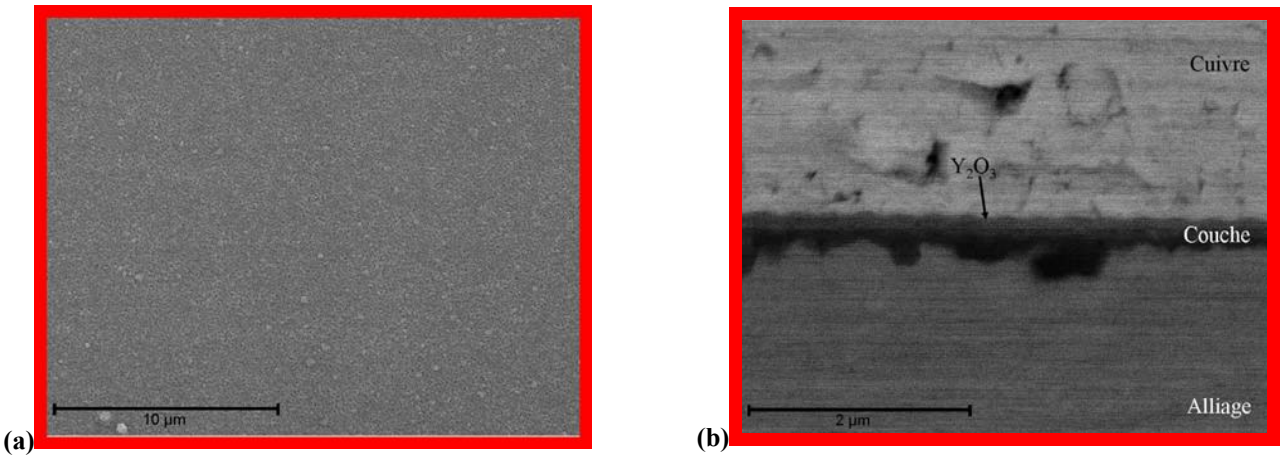
(a) (b)

Figure III.8 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons secondaires d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure III.9 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure III.10 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

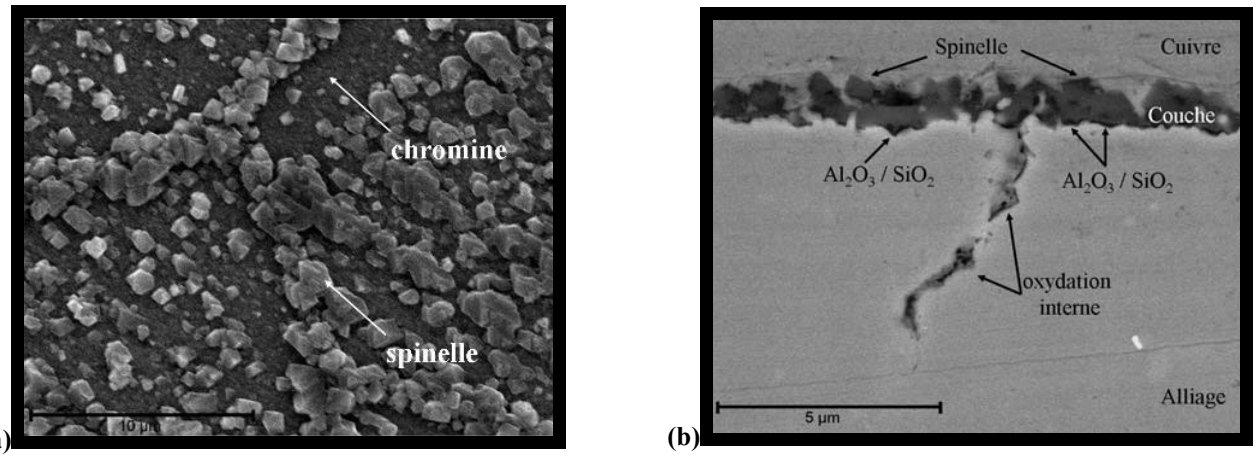
Forment, à l'aplomb de celles-ci des oxydes spinelles. Les « grains » à l'aplomb de ces fissures, d'une taille de 20 µm, ne semblent pas coïncider avec les grains du métal qui ont une taille moyenne de 60 µm. L'observation en coupe transverse révèle que la couche d'yttrine a une épaisseur d'environ 230 nm et est parfaitement adhérente à la couche interne de 300 nm d'oxyde. Les analyses DRX montrent que la couche d'oxyde est constituée principalement d'yttrine (fiche ICDD n°41-1105) en surface et d'un mélange chromine-spinelle à l'interface interne. En revanche, aucune trace de pérovskite $YCrO_3$ issu de la réaction du revêtement et de la chromine n'est détectée. Ce retard à la formation de la phase pérovskite a déjà été observé à plus haute température [**10**]. Quelques nodules de TiO_2 se sont accumulés à l'interface interne.

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3
Haynes230	non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$, NiO
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$, NiO, WO_3
	Revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$, NiO

Tableau III.2 : phases cristallines identifiées par DRX après oxydation pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3

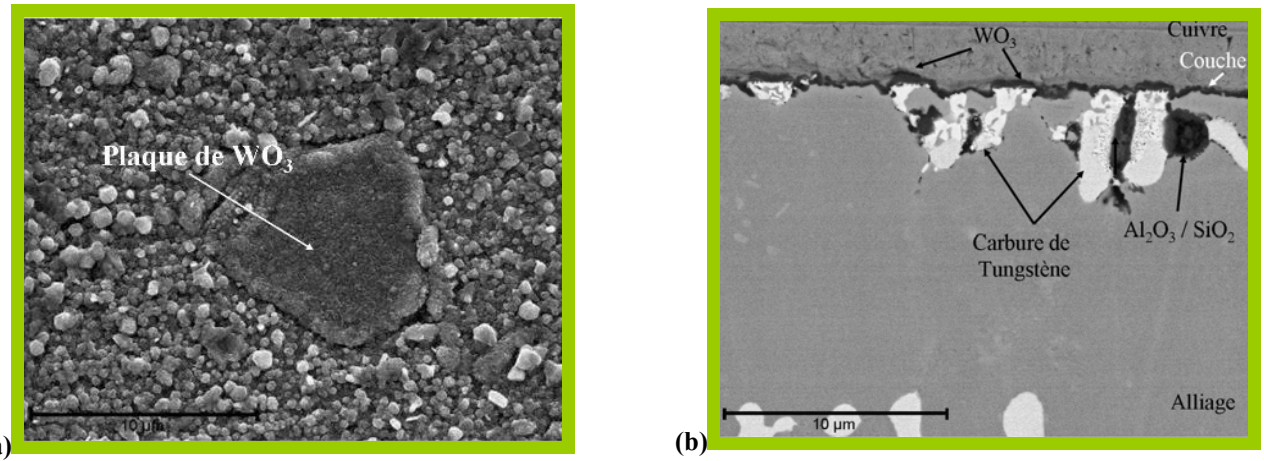
La couche d'oxyde formée à la surface du Fe30Cr non revêtu (*Figure III.8.a – Tableau III.2*) après oxydation sous air est homogène et est composée de cristallites riches en Cr. Une seule phase a été identifiée en DRX : la chromine. Quelques zones se sont écaillées lors du refroidissement, révélant ainsi la faible adhérence de la couche d'oxyde au substrat. L'image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale (*Figure III.8.b*) montre une couche de chromine homogène et d'épaisseur d'environ 2 µm ; cependant, de nombreux pores, sources de la très faible adhérence de la couche de corrosion, sont discernables dans la couche et plus particulièrement à l'interface oxyde/métal.

Les surfaces de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 (*Figure III.9.a*) et celle de l'alliage revêtu de Y_2O_3 (*Figure III.10.a*) sont similaires et se composent de petits cristallites. En revanche, si la présence de pérovskite $LaCrO_3$ est détectée dans le premier cas, aucune trace de $YCrO_3$ n'est identifiée dans le second. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, l'yttrine n'a pas réagi avec la chromine pendant les 100 h d'oxydation. Les coupes transversales associées (*Figure III.9.b – Figure III.10.b*) démontrent une nouvelle fois l'effet bénéfique des éléments réactifs puisque les couches sont homogènes, compactes, non fissurées et plus minces. Dans le cas du revêtement de La_2O_3, la couche d'oxyde mesure environ 1 µm après 100 h, la partie externe étant constituée de la couche pérovskite de 360 nm d'épaisseur recouvrant la couche de chromine interne. Concernant l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3, la couche de chromine a une épaisseur d'environ 100 nm, ce qui est nettement plus mince que ce qui a été observé préalablement et présente des irrégularités.



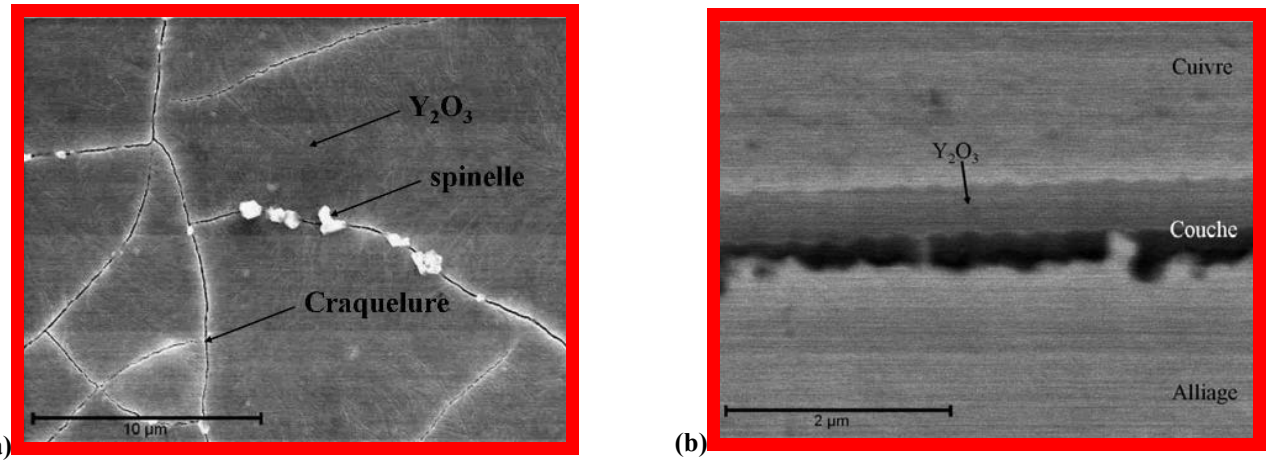
(a) (b)

Figure III.11 : Observation MEB de l'Haynes230 non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure III.12 : Observation MEB de l'Haynes230 revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure III.13 : Observation MEB de l'Haynes230 revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

L'alliage Haynes230 non revêtu oxydé sous air (*Figure III.11*) présente une couche d'oxyde très fine et homogène sur toute la surface. Deux strates peuvent être distinguées : la couche la plus profonde (d'une épaisseur de l'ordre de 350 nm) est constituée de grains fins équiaxes de chromine, alors qu'en surface, et plus particulièrement à l'aplomb des joints de grains du métal sous-jacent, des cristaux de géométrie spinelle riches en Cr et Mn sont présents. Par ailleurs, des traces de NiO (fiche ICDD n°44-1159) ont été décelées au niveau de la couche interne par les analyses DRX (*Tableau III.2*). En revanche, même si la formation de spinelle de type $NiCr_2O_4$ est thermodynamiquement possible, aucune trace de Ni n'a été détectée dans les oxydes spinelles. En effet, contrairement au Mn, le Ni ne diffuse que très difficilement à travers la chromine vers l'interface externe. En analysant l'interface chromine/substrat, des traces de Al_2O_3 et de SiO_2 ont été décelées. Ce phénomène est bien connu des alliages métalliques contenant une teneur en Al et Si inférieure à 1% [**11**]. Leur présence permet de former une barrière de diffusion qui diminue la vitesse de diffusion du Cr de l'alliage vers l'interface externe. Néanmoins, leur présence est extrêmement néfaste pour la conductivité électrique de la couche de corrosion. Enfin, de profondes crevasses (5 µm de long) enrichies en Al_2O_3 et SiO_2 perpendiculaires à la surface ont été observées, elles correspondent probablement à une oxydation interne inter-granulaire.

Si les revêtements d'oxyde d'éléments réactifs n'ont pas d'effet sur la résistance à la corrosion, la morphologie des couches de corrosion est néanmoins modifiée en leur présence. Dans le cas du revêtement de La_2O_3 (*Figure III.12.a*), la couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ 410 nm se compose d'une seule strate, mélange d'un oxyde spinelle, d'un oxyde pérovskite $LaCrO_3$ et de chromine Cr_2O_3. En revanche, de larges plaques (10 µm) riches en W et O, se révélant être un oxyde de tungstène WO_3 (fiche ICDD n°75-2187), parsèment la surface. L'image d'une coupe transversale (*Figure III.12.b*) démontre que l'oxyde de tungstène s'est préférentiellement formé à l'aplomb des carbures de tungstène présents naturellement dans l'alliage. A l'interface interne, de ces carbures une forte concentration en SiO_2 et Al_2O_3 est décelée. Néanmoins, contrairement à l'alliage non revêtu aucune ségrégation de ce mélange n'a été détectée à l'interface chromine/alliage et aucune trace de corrosion inter-granulaire n'a pu être mise en évidence L'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 (*Figure III.13*) présente le même aspect « boue séchée » qu'observé sur l'acier Crofer22APU. La présence de $YCrO_3$ n'est toujours pas observée. La couche de corrosion a une épaisseur d'environ 700 nm et se compose du revêtement de départ (Y_2O_3) de 450 nm et de la couche d'oxyde (mélange de chromine et d'oxyde spinelle) de 250 nm. Il est important de remarquer qu'aucune trace de corrosion interne n'a été détectée.

La diminution des cinétiques d'oxydation et la modification des morphologies des couches de corrosion lors de l'application d'un revêtement de RE_2O_3 s'accompagnent également d'une diminution de la taille des grains de chromine caractérisée par un élargissement des pics de diffraction. Ces observations sont en adéquation avec les nombreux travaux concernant l'influence des éléments réactifs sur la morphologie des couches de chromine [**12**, **13**]. Par ailleurs, si l'introduction de terre rare semble inhiber la formation d'oxyde de titane TiO_2 (cas de l'acier Crofer22APU) et du mélange Al_2O_3/SiO_2 (cas de l'alliage Haynes230), il ne bloque pas la formation de l'oxyde de nickel NiO (cas de l'alliage Haynes230).

L'ensemble des résultats obtenus après oxydation indique que la formation de la pérovskite $LaCrO_3$ à partir du revêtement de La_2O_3 et de la couche de chromine en croissance est possible après 100 h à 800°C sous air, alors qu'elle est impossible dans le cas de la pérovskite $YCrO_3$. Maruyama et al. [**14**, **15**, **16**] expliquent les différences de cinétique de

formation des chromites d'éléments réactifs. D'après leurs travaux, basés sur la formation de la pérovskite à partir de RE_2O_3 et Cr_2O_3, la cinétique de réaction est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'ion RE^{3+} (de coordination 12) dans $RECrO_3$. Cette vitesse de diffusion dépend indirectement du rayon ionique de RE^{3+}. En réalité, une augmentation du rayon ionique de l'ion RE^{3+} engendre une augmentation de la concentration en lacunes des ions RE^{3+}, et amplifie alors la diffusion de ces ions dans le chromite. Dans le cas de La^{3+} et Y^{3+}, de coordination 12, leur rayon ionique est respectivement de 0,136 et 0,118 nm, ce qui explique que la cinétique de formation de $YCrO_3$ soit plus lente que celle de $LaCrO_3$ (*Figure III.14*). Néanmoins il faut noter que ces expériences ont été réalisées à des températures nettement supérieures (1 200°C – 1 400°C) à celle rencontrées dans notre étude (800°C).

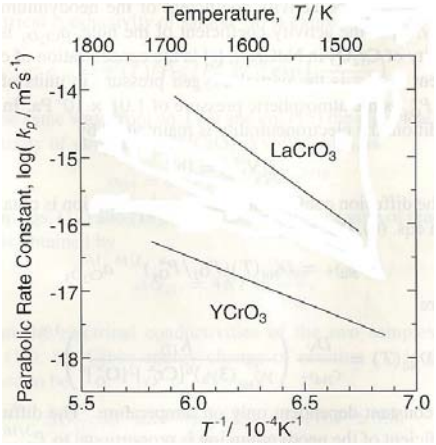


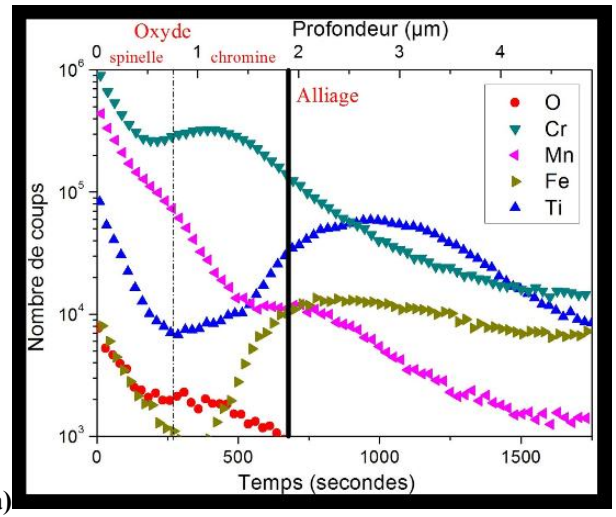
Figure III.14 : Constantes de vitesse cinétique de formation de $LaCrO_3$ et $YCrO_3$ à la pression atmosphérique [16]

III.1.3. Profil de composition des couches d'oxyde

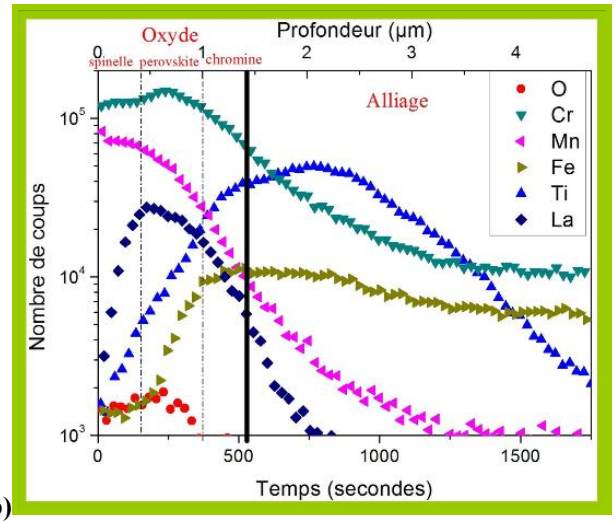
Le profil de composition obtenu par SIMS (*Figure III.15.a*) depuis le sommet de la couche d'oxyde jusqu'à la surface du métal de l'acier Crofer22APU non revêtu oxydé sous air à 800°C montre que la ségrégation du titane aux interfaces interne et externe est confirmée. Sa présence dans la partie interne est connue pour améliorer significativement les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde [**9**]. Dans la partie externe de la couche, les signaux du manganèse et du chrome sont plus intenses : ils correspondent vraisemblablement à la phase spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ caractérisée précédemment. Ce profil indique également que le signal du Fe est relativement élevé dans la partie externe de la couche : il s'agit d'une information importante car la présence de fer dans la couche n'avait jamais été détectée jusqu'à présent. Le La présent en tant qu'élément d'addition dans l'alliage Crofer22APU n'est jamais détectée dans les couches d'oxydes.

Les profils SIMS obtenus sur les échantillons revêtus confirment l'effet bénéfique des éléments réactifs sur les propriétés de résistance à la corrosion. La *Figure III.15.b* illustre le profil SIMS de la couche d'oxyde de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air. Une comparaison avec le profil obtenu sur l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 non oxydé (*Chapitre II*) montre indubitablement qu'il y a répartition du lanthane dans toute la couche d'oxyde avec une accumulation à l'interface chromine/spinelle, ce qui correspond à la pérovskite $LaCrO_3$ identifiée par DRX. Cette phase pérovskite est dopée par d'autres éléments, tels que le Mn, ce qui devrait permettre une nette amélioration des propriétés de conductivité électrique de la couche d'oxyde. D'autre part, la pérovskite semble stopper la migration du Ti vers l'interface externe. Ce phénomène a déjà été observé à plus haute température sur un alliage F17Ti revêtu de Nd_2O_3 [**17**]. Le titane diffuserait du cœur de

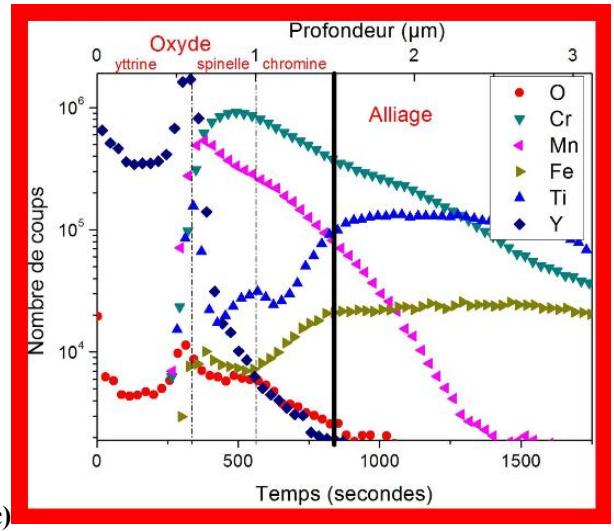
Figure III.15 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.



(a)

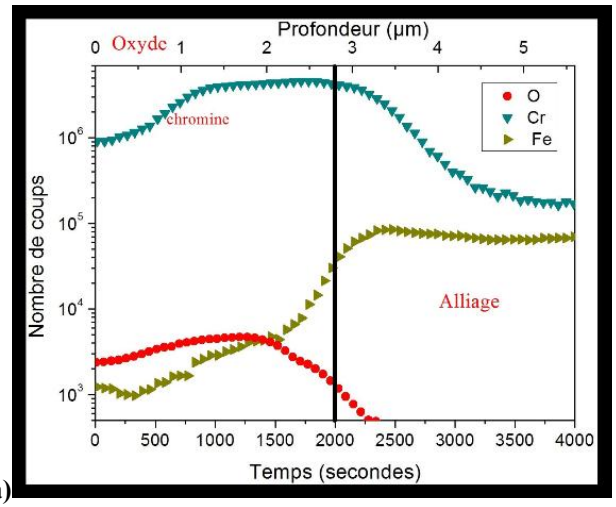


(b)

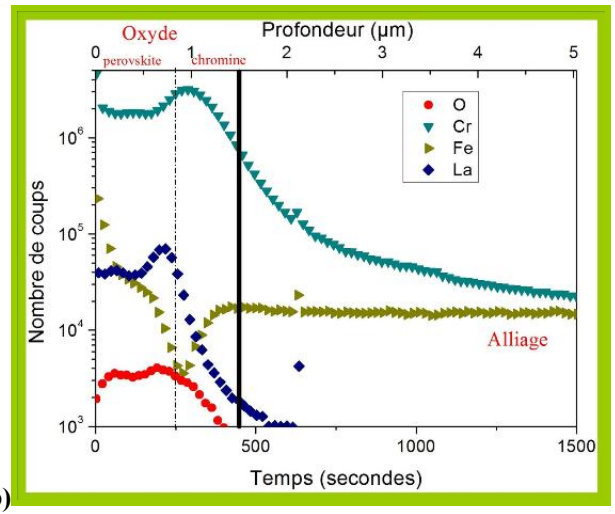


(c)

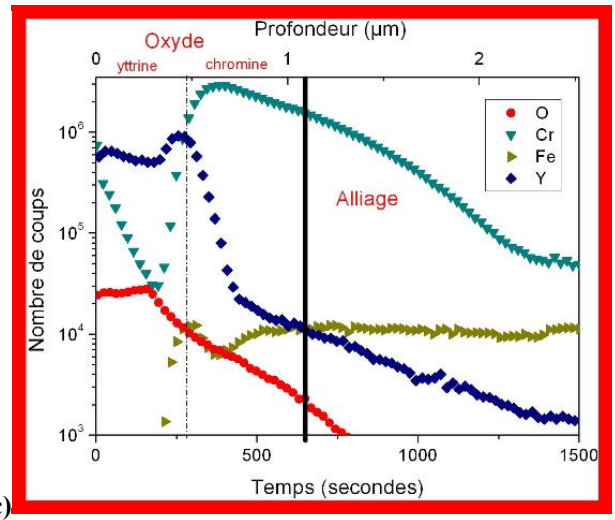
Figure III.16 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.



(a)



(b)



(c)

l'alliage vers l'interface métal/oxyde, à cause de son affinité élevée pour l'oxygène, mais s'insérerait plus difficilement dans la couche d'oxyde à cause de la présence de l'oxyde pérovskite, expliquant la ségrégation de Ti à l'interface interne. Le même phénomène semble se produire pour le Fe, puisque sa concentration est très faible à l'interface externe.

Le revêtement de Y_2O_3 a un comportement nettement différent (*Figure III.15.c*). L'yttrine est concentrée entièrement à la surface de l'oxyde et quasiment aucune trace des éléments d'alliages n'est détectée dans cette couche. L'yttrine, à la différence de l'oxyde de lanthane, stoppe la diffusion du manganèse vers l'interface externe, ainsi que celle du titane et du fer. Le manganèse ségrége alors avec le chrome à l'interface yttrine/couche d'oxyde, correspondant à la phase de type spinelle détectée précédemment. L'enrichissement en Ti à l'interface interne est toujours visible.

Les profils SIMS réalisés sur l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu présentent des similarités avec l'acier Crofer22APU mais aussi quelques différences. Dans le cas de l'acier Fe30Cr non revêtu (*Figure III.16.a*), la couche de chromine est beaucoup plus épaisse mais ne présente pas d'enrichissement en fer à l'interface externe. Lors de la présence d'un dépôt de La_2O_3 (*Figure III.16.b*), la couche d'oxyde est beaucoup plus fine et la terre rare se concentre préférentiellement à l'interface externe, zone correspondant à la phase pérovskite $LaCrO_3$. En revanche, il faut signaler qu'une accumulation en Fe (non décelé par EDX) est constatée dans la partie externe de la pérovskite. Enfin, le revêtement d'yttrine (*Figure III.16.c*) stoppe la diffusion du fer et limite fortement celle du chrome.

III.1.4. Microscopie électronique en transmission

Afin d'obtenir des informations sur la nature des phases présentes à l'échelle submicronique, des coupes transversales minces de l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu oxydé 100 h à 800°C sous air ont été observées par MET. Dans le cas de l'alliage non revêtu (*Figure III.17*), quelques pores sont parfois présents dans cette couche. La présence de ces pores est une illustration du mécanisme de formation de la couche de chromine par diffusion cationique. De très nombreux travaux ont montré que, sur les alliages chromino-formeurs, la couche d'oxyde se formait à l'interface oxyde/gaz et principalement par diffusion cationique (Cr^{3+}) [**18**, **19**]. La diffusion des cations vers l'interface oxyde/gaz conduit alors à la formation de lacunes à l'interface métal/oxyde qui, si elles coalescent, peuvent entraîner le décollement total ou partiel de la couche d'oxyde protectrice. La technique MET a permis d'identifier, dans la partie interne de la couche, la phase Cr_2O_3 caractérisée à l'échelle microscopique (*c*). Une analyse chimique locale sur plusieurs grains d'oxyde de la couche externe confirme que celle-ci est bien constituée d'un oxyde spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (*e*). Sur ces oxydes spinelle, des clichés de microdiffraction ont été réalisés : après indexation des clichés, l'axe de zone, c'est-à-dire la direction parallèle au faisceau d'électrons est, a été calculé. Il s'agit dans la plupart des cas de la direction [2 2 -4] (*d*), axe orthogonal à la direction [1 1 1]. Dans le cas de l'observation d'une coupe transverse, l'axe orthogonal à l'axe de zone correspond à la direction de croissance de l'oxyde. Ainsi, ces observations sont en parfait accord avec les observations MEB qui avaient révélé une direction de croissance des oxydes de type spinelle selon la direction [1 1 1]. Les microanalyses réalisées sur une vingtaine de grains et de joints de grains dans différentes parties de la couche d'oxyde n'ont pas permis de détecter une ségrégation éventuelle du lanthane lorsqu'il est présent en tant qu'élément d'addition.

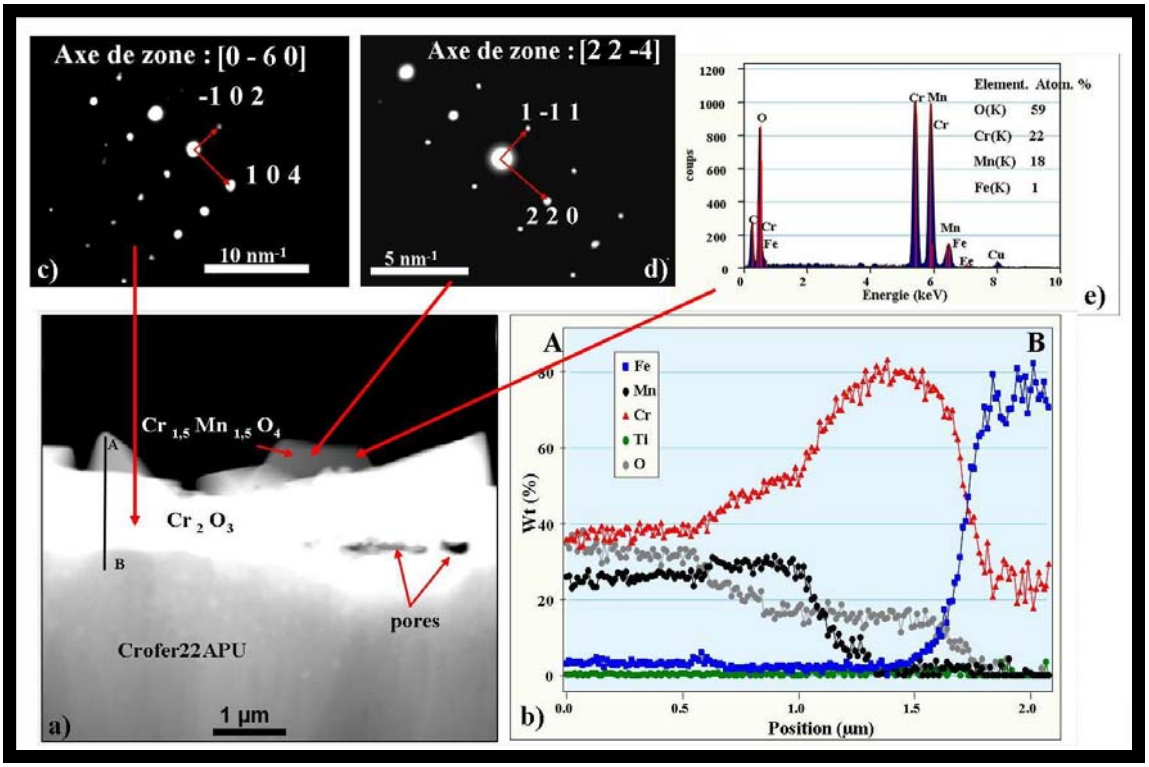


Figure III.17 : Observation MET d'une coupe transverse de l'acier Crofer22APU non revêtu après 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique ; (a) image en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) ; (b) spectre EDX associé ; (c) cliché de diffraction d'un grain de chromine ; (d) cliché de diffraction d'un grain de spinelle ; (e) spectre EDX d'un grain de spinelle.

L'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 oxydé sous air pendant 100 h à 800°C (*Figure III.18*) présente une couche d'oxyde d'épaisseur plus faible, surplombée par des cristaux d'oxyde de type spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$, identifié par analyse chimique locale. Contrairement à l'échantillon non revêtu, ces oxydes spinelles ne présentent aucune direction de croissance privilégiée. Le profil EDX (ligne de A vers B – (*b*)), en accord avec les analyses précédentes, montre que le lanthane est concentré à l'interface spinelle/chromine, probablement sous la forme de $LaCrO_3$, comme identifié en DRX. Il n'a pas été possible de réaliser de clichés de diffraction de cette zone et de la couche de chromine sous-jacente en raison d'un manque de transparence. De plus, le manque de transparence de la couche de chromine a empêché la détection de l'éventuelle ségrégation du lanthane aux joints de grains de la chromine.

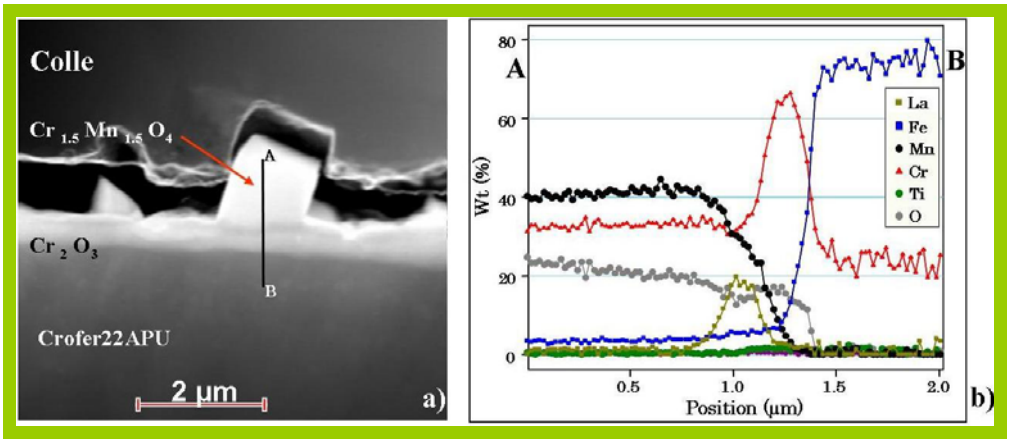


Figure III.18 : Observation MET HAADF (High Angle Annular Dark Field) (a) et spectre EDX (b) d'une coupe transverse de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 après 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

La couche d'oxyde formée à la surface de l'acier Crofer22APU revêtu d'yttrine est nettement différente (*Figure III.19*). L'épaisseur de la couche externe d'yttrine caractérisée précédemment par DRX est de l'ordre de 200 nm, correspondant à l'épaisseur de la couche déposée par MOCVD. L'image prise à fort grossissement montre des moirés correspondant aux cristallites de Y_2O_3 (*b*); leur taille est d'environ 10 nm. Un cliché de diffraction réalisé dans cette strate présente des anneaux de diffraction (*c*), témoins de la complète désorientation de ces cristallites. La couche intermédiaire se compose d'un oxyde de type spinelle dont la nature chimique exacte se rapproche plutôt d'un oxyde spinelle $CrMn_2O_4$ (*d*). La strate interne est toujours composée de chromine Cr_2O_3. En revanche, comme l'avaient révélé les analyses EDX, aucune trace de pérovskite $YCrO_3$ n'a été détectée.

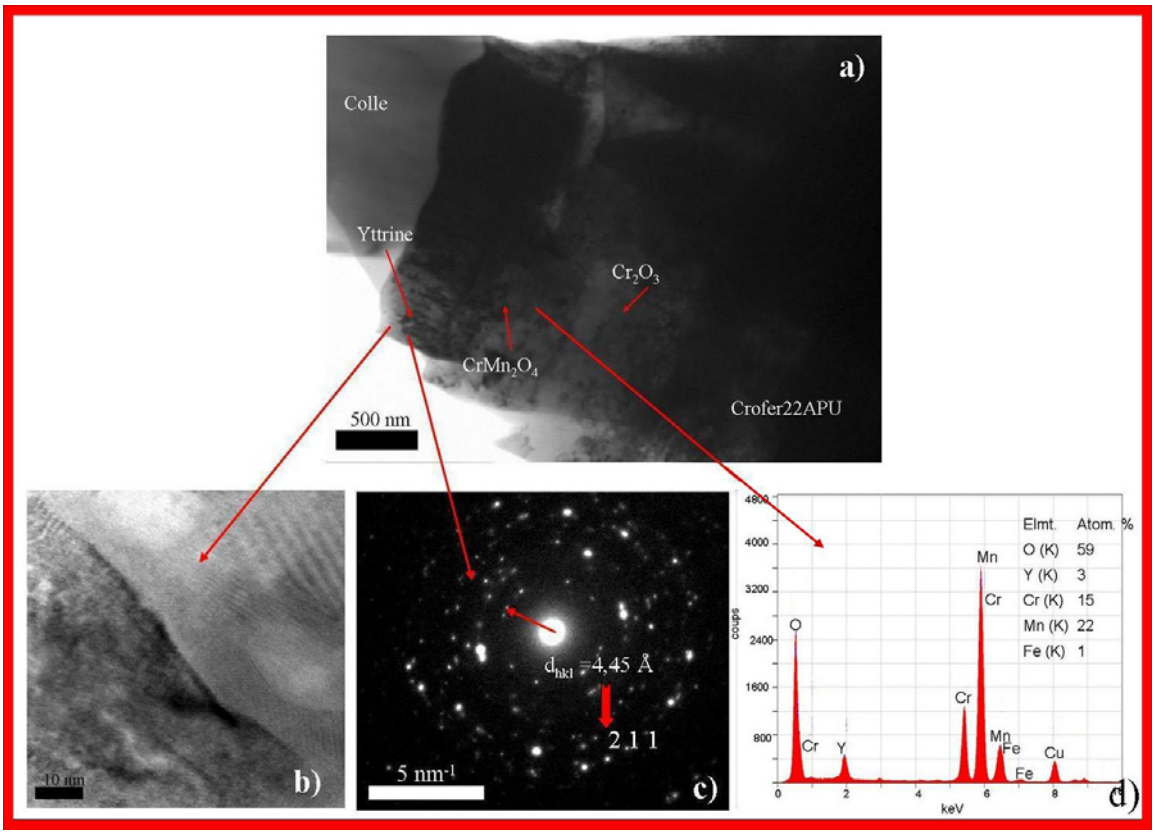


Figure III.19 : Observation MET d'une coupe transverse de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 après 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique ; (a) image en champ clair ; (b) détail de la couche d'yttrine ; (c) cliché de diffraction de la couche d'yttrine ; (d) spectre EDX de la couche de spinelle

La présence d'un oxyde d'élément réactif en surface limite la formation de pores et de fissures à l'interface oxyde/métal, améliorant ainsi l'adhérence de la couche d'oxyde au substrat. Cette amélioration pourrait éventuellement s'expliquer par le changement de mécanisme de formation de la couche d'oxyde. En effet, de nombreux travaux démontrent qu'à des températures supérieures à 900°C et en présence d'un revêtement d'éléments réactifs à la surface du métal, la diffusion des ions O^{2-} devient prépondérante et permet la formation de la couche de chromine à l'interface oxyde/métal, bloquant ainsi la formation des cavités à cette même interface. Ce changement de mécanisme s'explique par la ségrégation des éléments réactifs aux joints de grains de la chromine, bloquant alors la diffusion externe des cations Cr^{3+} [**20**, **21**]. Ces résultats ont toutefois été obtenus à des températures supérieures à 900°C. Des microanalyses effectuées sur quelques grains et joints de grains de la chromine formés sur l'alliage revêtu d'yttrine n'ont pas permis de déceler l'yttrium. Cette absence de ségrégation est probablement due à une température d'oxydation trop faible (800°C). Le

chapitre VI tentera cependant d'établir si, à 800°C, le changement de mécanisme de diffusion est possible sans la ségrégation d'éléments réactifs aux joints de grains de la chromine.

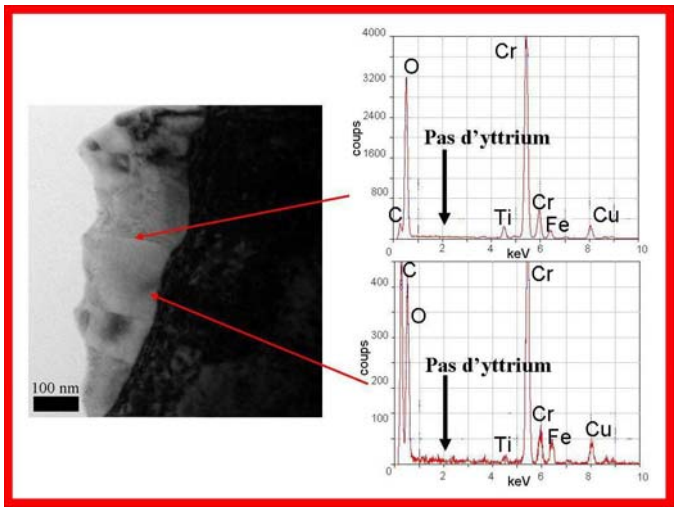


Figure III.20 : Observations MET et microanalyses X de grains et joints de grains de la chromine développés sur l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 après 100 h d'oxydation à 800°C sous air à la pression atmosphérique

III.1.5. Mesures de conductivité : détermination du paramètre ASR

Il faut rappeler qu'une diminution de la cinétique d'oxydation d'un alliage métallique et l'amélioration des propriétés électriques de sa couche d'oxyde sont assez souvent contradictoires. En effet, une augmentation de la conductivité électrique se traduit par l'augmentation du mouvement et du nombre de porteurs de charges dans la couche d'oxyde engendrant alors une augmentation de la vitesse de croissance de l'oxyde.

L'évolution du paramètre ASR des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus (La_2O_3, Y_2O_3) pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique est présentée *Figure III.21*, *Figure III.22* et *Figure III.23*. Le paramètre ASR ne suit pas une évolution parabolique, ce qui semble démontrer qu'il n'est pas uniquement contrôlé par l'épaississement de la couche d'oxyde. L'étude des propriétés électriques sous air des couches d'oxyde des alliages Crofer22APU et Haynes230 conçus spécifiquement pour les interconnecteurs de pile à combustible SOFC et de l'alliage modèle Fe30Cr a montré que ces trois alliages étaient parfaitement adaptés puisque leur paramètre ASR est voisin de 80 $m\Omega.cm^2$ (après 100 h à 800°C) ; cette valeur est inférieure au 100 $m\Omega.cm^2$, limite maximum d'utilisation mais en est malheureusement extrêmement proche [**22**, **23**]. Dans le cas de l'acier Crofer22APU, la conductivité électrique de cet acier pourrait être améliorée en limitant le taux d'Al puisque celui-ci forme à l'interface interne des précipités d'Al_2O_3 isolants. Cette idée a récemment conduit au développement de nouvelles coulées de l'acier Crofer22APU contenant de plus faibles teneurs en Al. Celles-ci présentent une conductivité électrique de la couche d'oxyde meilleure que celle de l'acier Crofer22APU de cette présente étude [**24**]. Concernant l'alliage Haynes230, la présence du mélange Al_2O_3/SiO_2 à l'interface interne pourrait avoir à long terme un effet considérablement néfaste sur les propriétés électriques de cet alliage. Une des solutions pour limiter leur formation serait également de limiter la teneur en Al et Si dans l'alliage, au risque cependant de modifier la résistance à l'oxydation de l'alliage puisque leur concentration initiale est importante (0,4%).

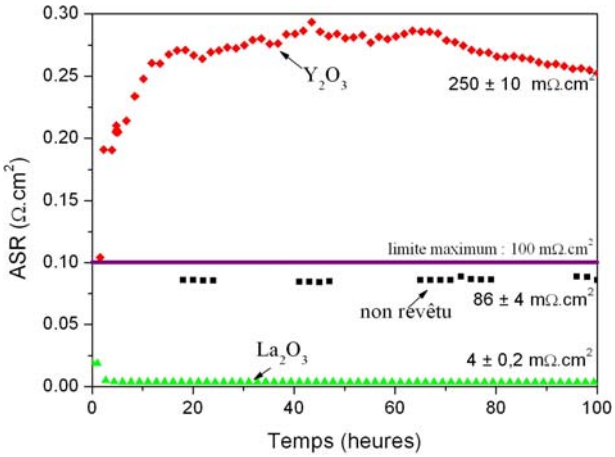


Figure III.21: Courbes ASR de l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

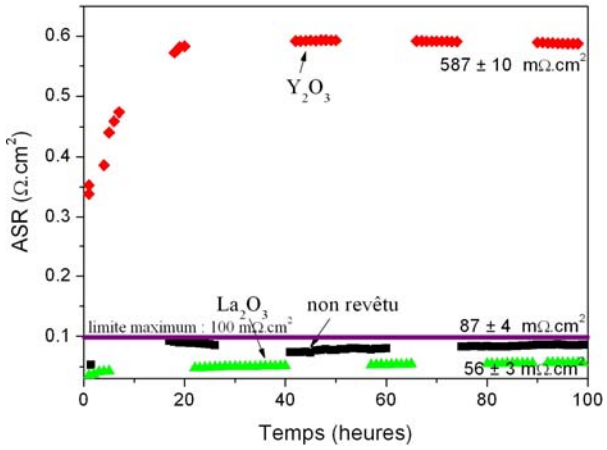


Figure III.22 : Courbes ASR de l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

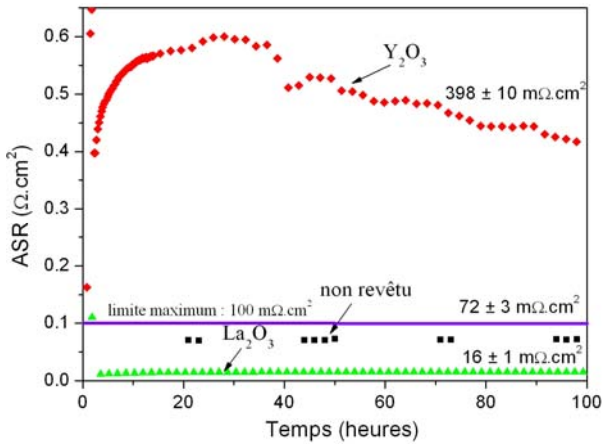


Figure III.23 : Courbes ASR de l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

Les résultats de thermogravimétrie et les observations réalisées au MEB ont montré que les éléments réactifs jouaient un rôle crucial. Les revêtements d'oxyde d'éléments réactifs modifient les valeurs du paramètre ASR sous air. Dans le cas du revêtement d'yttrine, la conductivité de la couche d'oxyde des trois alliages métalliques est sérieusement détériorée (ASR=252 $m\Omega.cm^2$ pour l'acier Crofer22APU, ASR=587 $m\Omega.cm^2$ pour l'acier Fe30Cr et ASR=398 $m\Omega.cm^2$ pour l'alliage Haynes230). Ce phénomène s'explique par le fait que l'yttrine, possédant une très mauvaise conductivité électrique par rapport à celle de la chromine (*Tableau I.2 – page 15*), est encore majoritairement présente après 100 h d'oxydation à 800°C sous air. Cependant, le paramètre ASR des alliages commerciaux revêtus d'yttrine semble diminuer au cours du temps, synonyme de l'apparition probable au cours du temps de quelques grains de pérovskite $YCrO_3$. Ceci montre également la nécessité de mener des tests ASR sur de plus longues durées.

En revanche, la présence de pérovskite $LaCrO_3$ qui a une conductivité électrique assez élevée à la surface des alliages métalliques, améliore nettement la conductivité de la couche d'oxyde (ASR=4 $m\Omega.cm^2$ pour l'acier Crofer22APU, ASR=56 $m\Omega.cm^2$ pour l'acier Fe30Cr et ASR=16 $m\Omega.cm^2$ pour l'alliage Haynes230) ; cette amélioration est favorisée par le dopage de la pérovskite $LaCrO_3$ par d'autres éléments d'alliage (Fe, Mn, Ti, Ni…) comme l'ont révélé les profils SIMS. Dans le cas de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3, la diminution du paramètre ASR est également liée à l'absence du mélange Al_2O_3/SiO_2 à l'interface interne.

Les revêtements MOCVD semblent très efficaces, comparés à d'autres revêtements déjà testés dans la littérature. En effet, Alman et Jablonski trouvent un paramètre ASR égal à 7 $m\Omega.cm^2$ après 500 h à 800°C sur de l'acier Crofer22APU revêtu de Ce [**25**]. Chen et al. trouvent un paramètre ASR égal à 2,5 $m\Omega.cm^2$ après 200 h à 850°C sur de l'acier Crofer22APU revêtu d'un spinelle $(Mn,Co)_3O_4$ [**26**]. Enfin Brylewski et al. [**27**] trouvent un paramètre ASR égal à 20 $m\Omega.cm^2$ après 100 h à 800°C sur de l'acier SUS430 revêtu d'une pérovskite $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$.

III.2. Vieillissements sous H_2/H_2O (côté anode de la pile)

III.2.1. Etude cinétique

Des oxydations isothermes pendant 100 h ont été effectuées sur les aciers Crofer22APU, Fe30Cr et l'alliage Haynes230 non revêtus et revêtus d'oxyde d'éléments réactifs (La_2O_3, Y_2O_3) sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar à 800°C. Le suivi cinétique de croissance des couches d'oxyde (*Figure III.24*, Figure III.25 et Figure III.26) montre que, comme dans le cas d'une oxydation sous air, le processus de corrosion suit un régime d'oxydation parabolique. Une comparaison des prises de masse et des constantes de vitesse parabolique k_p obtenues sous air et sous $H_2/10\%H_2O$ est présentée *Figure III.27*, *Figure III.28* et *Figure III.29*. D'une manière générale, la présence de vapeur d'eau dans le milieu anodique semble diminuer la résistance à l'oxydation des alliages non revêtus. En effet, la prise de masse des aciers Crofer22APU, Fe30Cr et de l'alliage Haynes230 non revêtus oxydés sous $H_2/10\%H_2O$ est accrue respectivement de 25%, de 91% et de 228% par rapport aux mêmes échantillons vieillis sous air. Il faut néanmoins noter que l'augmentation de la prise de masse de l'acier Crofer22APU est principalement due à un régime transitoire significatif en début d'oxydation (durant les 8 premières heures), la constante de vitesse parabolique déterminée après établissement du régime stationnaire étant similaire à celle obtenue sous air. Les constantes de vitesse paraboliques de l'acier Fe30Cr et de l'alliage Haynes230 non revêtus ont augmenté d'un

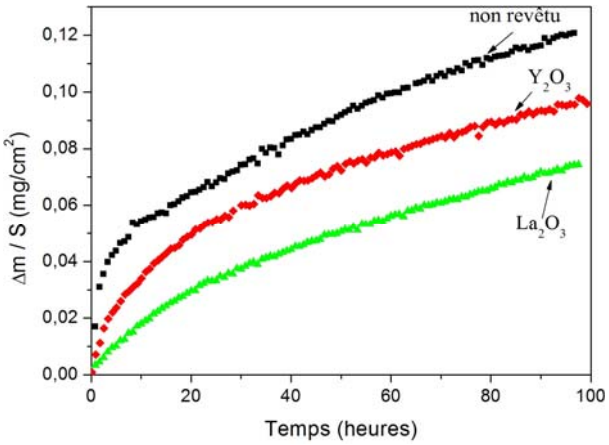


Figure III.24 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

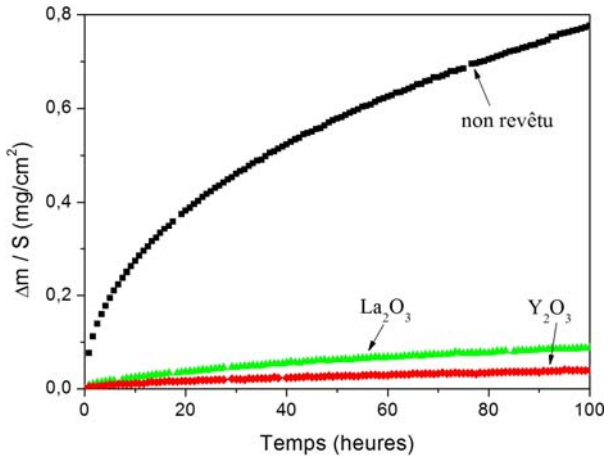


Figure III.25 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

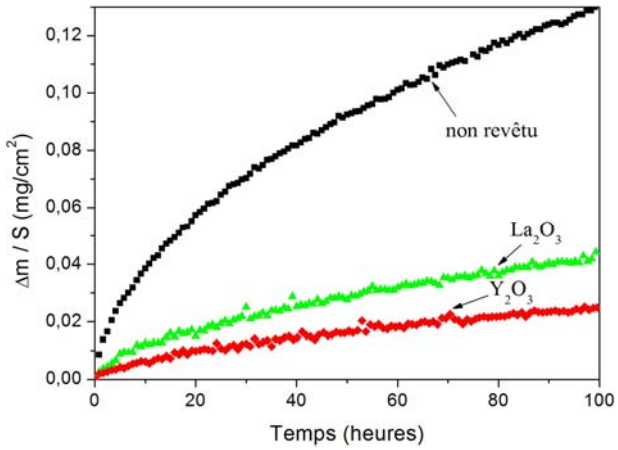


Figure III.26 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de RE_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

ordre de grandeur. Cette accélération du processus d'oxydation de l'alliage Haynes230 est en accord avec les travaux d'England et Virkar [**28**] qui ont trouvé sous $H_2/7\%H_2O$ à 800°C une constante de vitesse parabolique de $3{,}3.10^{-14}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$, très proche de la valeur déterminée dans ce travail. De plus, cet alliage, alors qu'il est apparu le plus performant en terme de résistance à l'oxydation du côté cathodique, ne conserve pas cette propriété sous $H_2/10\%H_2O$.

Cette augmentation de cinétique est, à première vue, assez surprenante puisque la pression partielle en oxygène sous air ($p_{O_2}=2.10^4$ Pa) est très nettement supérieure à celle sous $H_2/10\%H_2O$ ($p_{O_2}=6.10^{-16}$ Pa). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Sous $H_2/10\%H_2O$, la pression partielle en oxygène étant extrêmement faible, les espèces $CrO_2(OH)_2$ et CrO_3 ne sont pas volatiles [**29**, **30**]. Ainsi, la perte de masse due à l'évaporation des espèces chromées sous milieu anodique est quasiment nulle alors qu'elle existe sous air. Cette hypothèse a été partiellement validée, puisque la coloration des suspensions en quartz de la thermobalance, due à la condensation des espèces chromées, est nettement moins prononcée que sous air. Cette diminution de la volatilisation des oxydes de chrome peut ainsi expliquer la prise de masse plus faible sous air de l'acier Crofer22APU non revêtu.
- La très nette augmentation de la constante de vitesse parabolique sous $H_2/10\%H_2O$ de l'alliage Haynes230 et de l'acier Fe30Cr non revêtus ne peut s'expliquer que par un accroissement significatif de la vitesse de transport des espèces diffusantes telles que le chrome et l'oxygène. Le C*hapitre VI* tentera de déterminer la cause de l'accélération et le rôle de l'oxygène, de la vapeur d'eau et de l'hydrogène dans le mécanisme de corrosion.

La présence de vapeur d'eau semble atténuer globalement le rôle bénéfique des oxydes d'éléments réactifs sur la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables ferritiques. Par rapport à l'alliage Crofer22APU non revêtu, la diminution de la prise de masse est de l'ordre de 38% avec un revêtement de La_2O_3 et de 20% avec un dépôt de Y_2O_3. Si l'effet transitoire observé sous air disparaît totalement sous milieu anodique, les constantes de vitesse parabolique sont plus importantes que sous air, notamment dans le cas du revêtement d'yttrine. Pour l'acier Fe30Cr, l'effet bénéfique du revêtement de La_2O_3 est beaucoup plus faible sous $H_2/10\%H_2O$, avec une constante de vitesse parabolique 5 fois plus grande que celle obtenue sous air. Seule la cinétique du Fe30Cr revêtu d'yttrine n'est pas modifiée. En revanche, l'effet inverse est observé sur l'alliage Haynes230. Un effet bénéfique notable des revêtements sur la cinétique d'oxydation apparaît sous $H_2/10\%H_2O$ alors qu'il était complètement absent sous air. En effet, la prise de masse de l'échantillon revêtu d'yttrine est réduite d'environ 80 % et celle du spécimen revêtu de La_2O_3 de 66%. Il semble donc que le rôle des éléments réactifs sur l'augmentation de la résistance à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$ soit beaucoup plus complexe que sous air.

III.2.2. Morphologie des couches d'oxyde

La morphologie de l'acier Crofer22APU non revêtu après 100 h à 800°C sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar (*Figure III.30.a*) est très nettement différente de celle obtenue après oxydation sous air. La couche d'oxyde est très hétérogène et parsemée de nombreuses aiguilles. Les joints de grains du métal sous-jacent sont décorés par des amas de plaquettes. Le reste de la couche d'oxyde se compose de nodules riches en Mn, vraisemblablement un oxyde de manganèse MnO (fiche ICDD n°75-1090) d'après les analyses cristallographiques (*Tableau III.3*), recouvrant une strate poreuse constituée de petits grains de chromine. Si les analyses DRX ont révélé, comme sous air, un oxyde de type spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$, leur

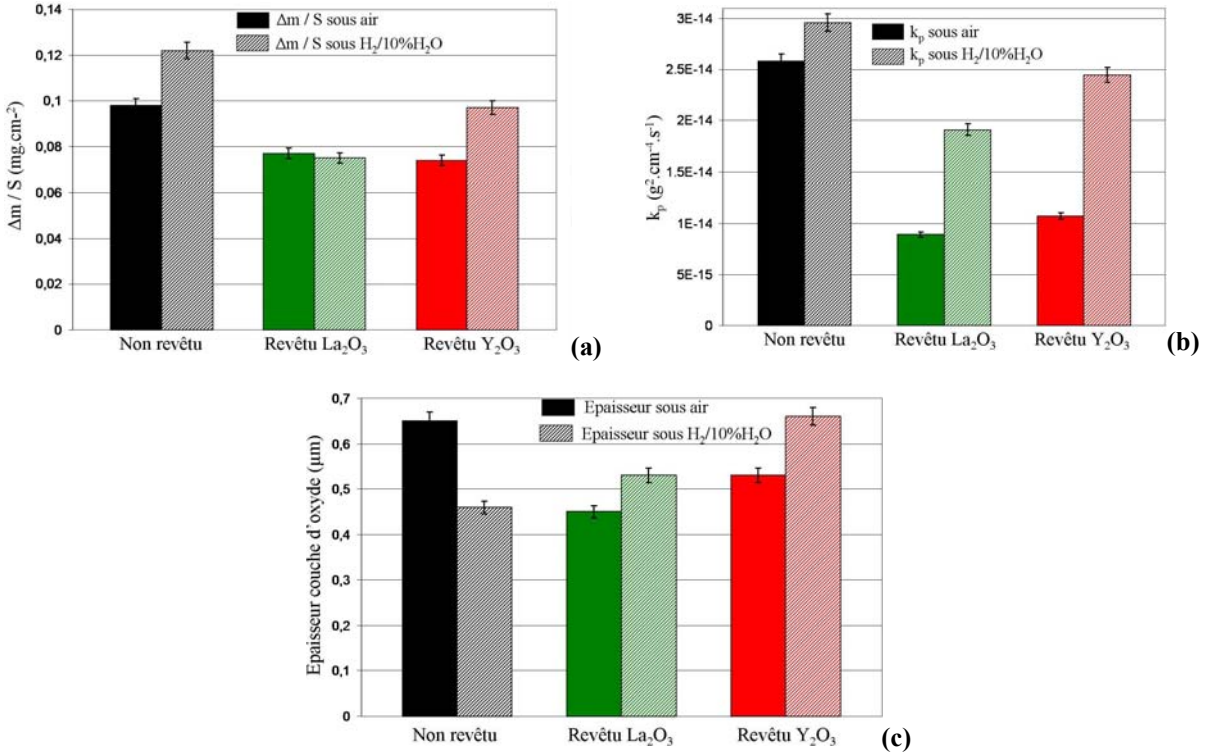


Figure III.27 : Comparaison de Δm/S (a), de k_p (b) et de l'épaisseur des couches d'oxyde (c) sur l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 après 100 h sous air et sous H_2/H_2O à 800°C

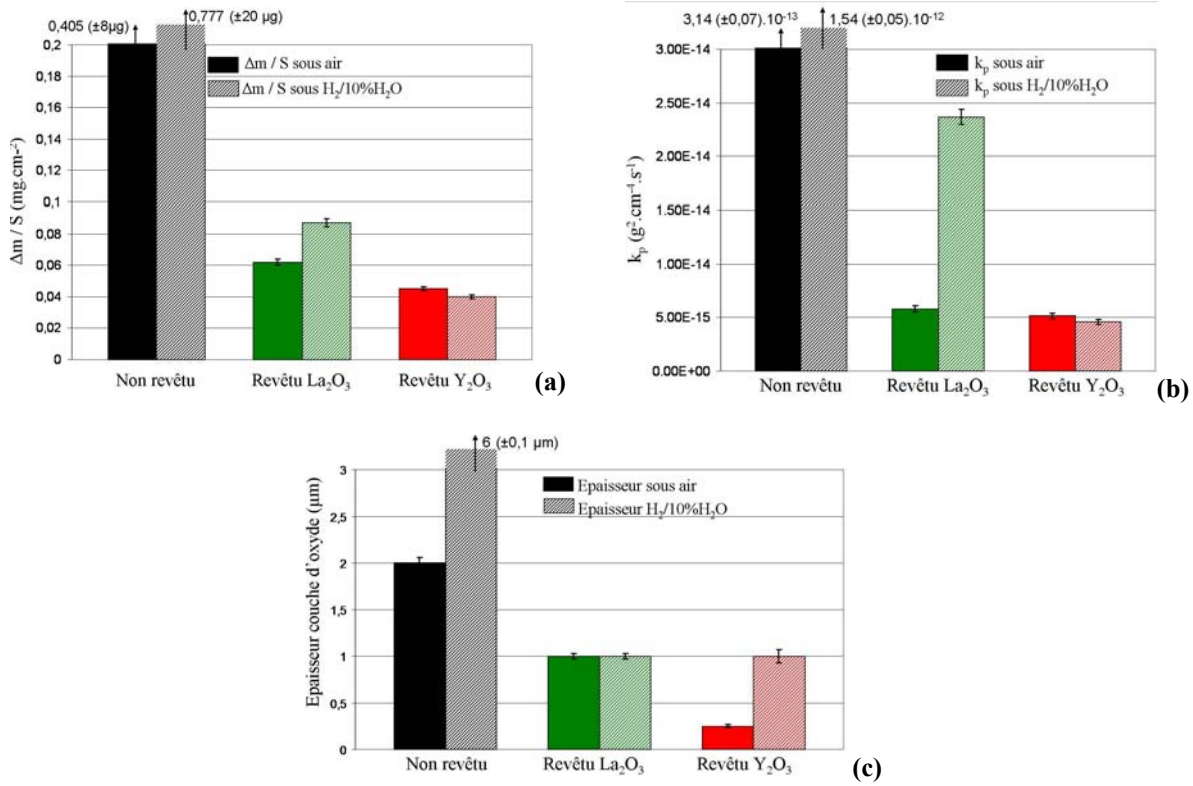


Figure III.28 : Comparaison de Δm/S (a), de k_p (b) et de l'épaisseur des couches d'oxyde (c) sur l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 après 100 h sous air et sous H_2/H_2O à 800°C

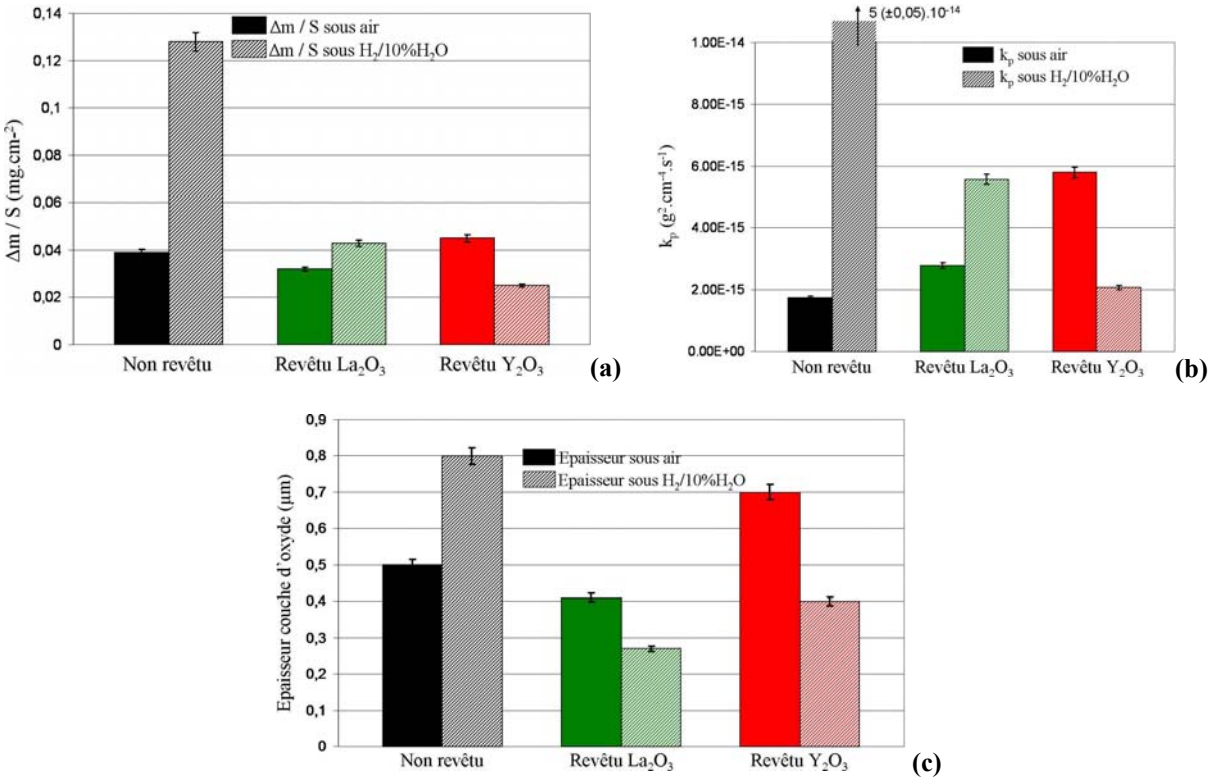


Figure III.29 : Comparaison de Δm/S (a), de k_p (b) et de l'épaisseur des couches d'oxyde (c) sur l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu RE_2O_3 de après 100 h sous air et sous H_2/H_2O à 800°C

géométrie est nettement différente, puisqu'aucune morphologie pyramidale n'est visible. Par ailleurs, la couche présente de très fortes traces de Ti, plus particulièrement à l'aplomb des joints de grains du métal ; en revanche, aucune trace de nodule de rutile (TiO_2) n'a été détectée. Cette absence de rutile en surface de l'oxyde a déjà été observée par Chandra-Ambohrn et al. [**31**] : elle s'explique simplement par une pression partielle en oxygène insuffisamment élevée pour permettre, comme sous air, au titane de précipiter sous forme de TiO_2 à l'interface oxyde/gaz. L'image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse (*Figure III.30.b*) montre une couche d'oxyde parfaitement adhérente, régulière, homogène et légèrement poreuse d'une épaisseur de 460 nm. La comparaison des épaisseurs des couches d'oxyde mesurées lors des observations MEB (*Figure III.27.c*, *Figure III.28.c* et *Figure III.29.c*) montre que la couche semble à première vue plus mince que celle obtenue sous air, ce qui va à l'encontre des résultats thermogravimétriques. Cette différence pourrait s'expliquer par une couche d'oxyde plus dense sous $H_2/10\%H_2O$ que sous air. Cependant, les observations de surface ont montré le contraire puisque que la couche d'oxyde était plus poreuse sous atmosphère anodique. L'autre hypothèse expliquant cette différence pourrait s'expliquer par le fait que les aiguilles et les nodules observés en surface ne soient pas très adhérents au substrat et se soient arrachés pendant la réalisation de la coupe transverse. A l'interface interne, des nodules de TiO_2 sont toujours présents.

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$, MnO
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaMnO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$, MnO
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$, MnO
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, La_2O_3, $La(OH)_3$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3
Haynes230	Non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	Revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$

Tableau III.3 : phases cristallines identifiées par DRX après oxydation pendant 100 h à 800°C sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3

Comme sous milieu cathodique le revêtement de La_2O_3 a un effet important sur la morphologie des produits de corrosion de l'acier Crofer22APU (*Figure III.31.a*) sous milieu anodique. La couche d'oxyde est plus fine, plus homogène, constituée de petits grains équiaxes par rapport à l'alliage non revêtu mais est légèrement plus épaisse qu'après oxydation sous air : 530 nm contre 450 nm d'épaisseur. La décoration aux joints de grains du métal est plus faible et se caractérise simplement par un léger épaississement de la couche. En revanche, il semble que la vapeur d'eau ait un effet néfaste sur l'interaction entre la chromine et l'oxyde de lanthane. Au cours de l'oxydation sous air, le revêtement de La_2O_3 interagissait avec la chromine (en croissance) pour former un oxyde pérovskite $LaCrO_3$; sous $H_2/10\%H_2O$, l'oxyde de lanthane semble préférentiellement interagir avec MnO présent dans la couche pour former un manganite de lanthane $LaMnO_3$ (fiche ICDD n°87-2012). Il est intéressant de noter qu'à la différence d'un chromite de lanthane, la cinétique de formation du manganite de lanthane n'est pas contrôlée par la vitesse de diffusion de La^{3+} dans la

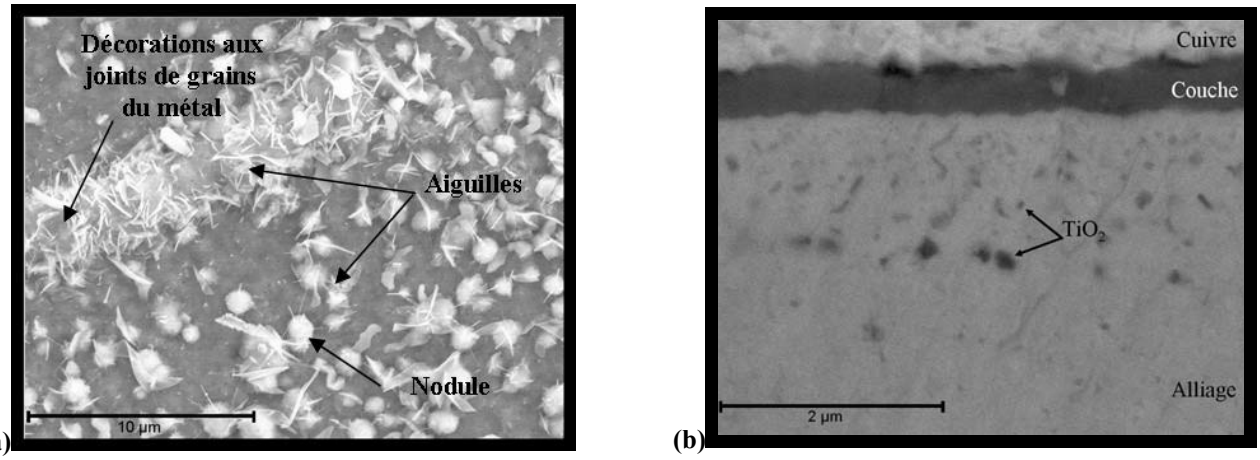


Figure III.30 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

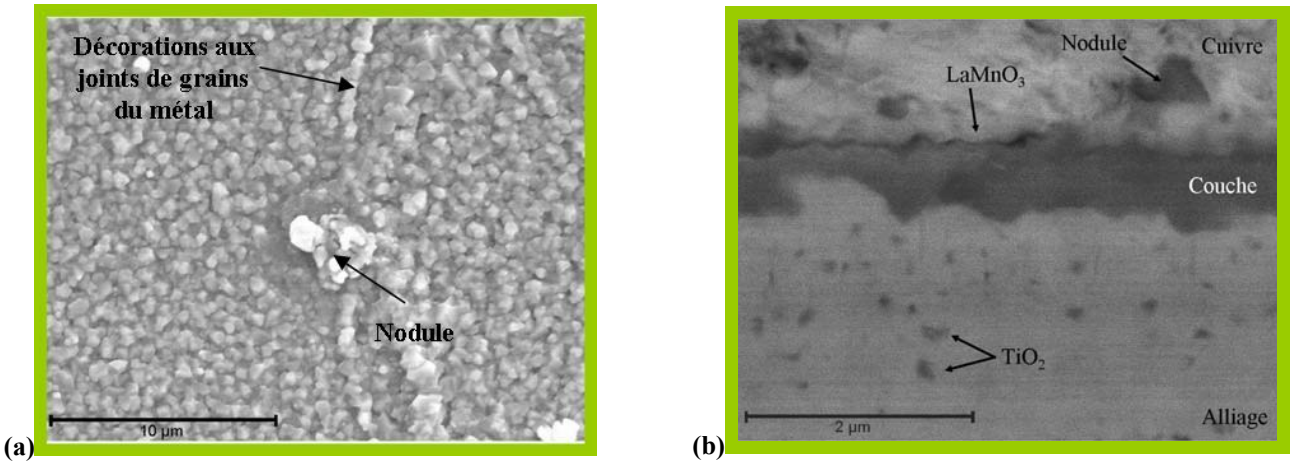


Figure III.31 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

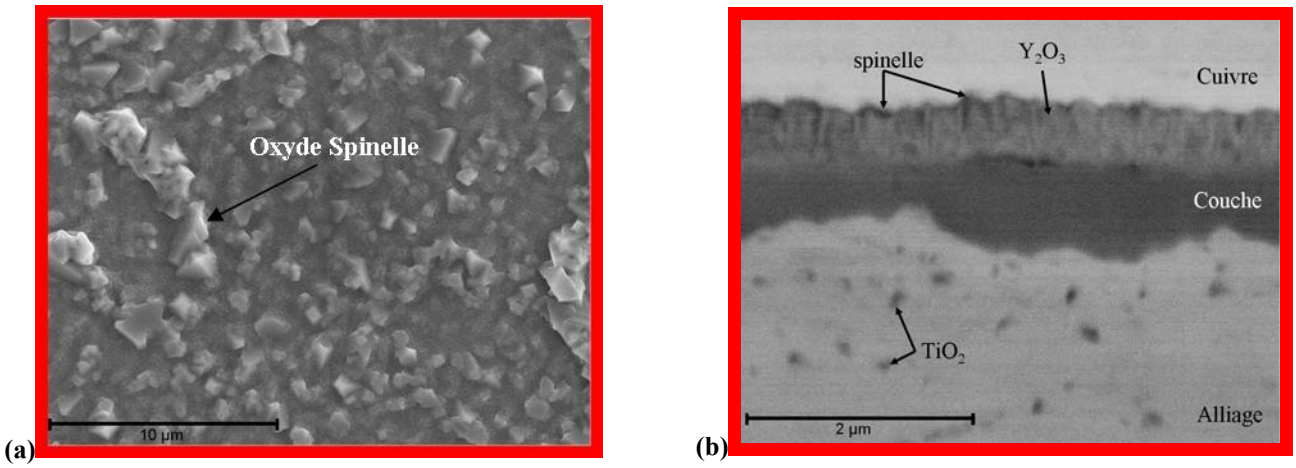


Figure III.32 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

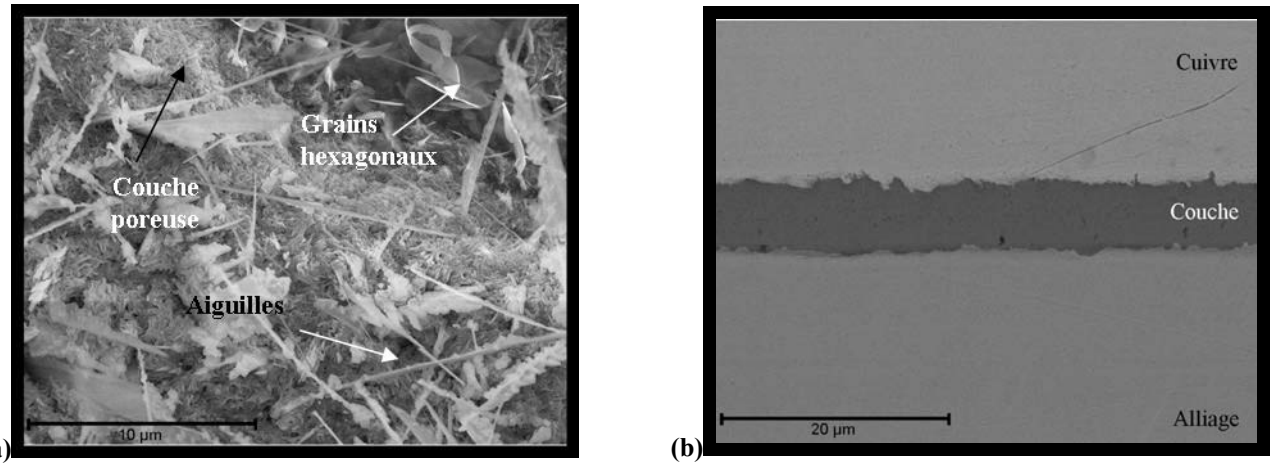
pérovskite mais par celle de Mn^{2+} [**32**]. L'observation de la coupe transverse (*Figure III.31.b*) montre toujours la ségrégation du Ti à l'interface oxyde/métal.

La vapeur d'eau n'apparaît pas avoir d'effet sur la réactivité de la couche d'yttrine (*Figure III.32*), puisqu'après 100 h à 800°C sous H_2/10%H_2O, l'yttrine est encore la phase cristalline majoritaire. Cependant, cette dernière semble, sous milieu anodique, plus « perméable » aux éléments d'alliage, puisque des grains très géométriques d'oxyde spinelle sont détectés à l'aplomb des joints de grains du métal sous-jacent et au sein même du dépôt d'yttrine. Comme dans le cas précédent, le revêtement d'yttrine ne semble pas aussi efficace que sous air, puisque la couche d'oxyde est plus épaisse (660 nm).

Après oxydation sous atmosphère anodique, l'acier Fe30Cr non revêtu (*Figure III.33.a*) présente macroscopiquement une couche parfaitement adhérente de couleur vert foncé, typique de l'oxyde de chrome. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, la couche de corrosion est très hétérogène. La surface de l'échantillon est recouverte de nombreuses aiguilles (de longueur 10 µm) recouvrant une couche interne composée de deux types de microstructure. La première microstructure est très poreuse et est constituée de grains très fins. La seconde se compose de grains ayant une géométrie hexagonale. Ces deux types d'oxyde sont distribués de façon homogène sur toute la surface. Si la morphologie est très hétérogène, les analyses DRX n'ont révélé la présence que d'un seul oxyde : la chromine Cr_2O_3 (*Tableau III.3*). L'observation au MEB d'une coupe transverse (*Figure III.33.b*) démontre une nouvelle fois l'effet néfaste de la vapeur d'eau sur le processus de corrosion. La couche de chromine mesure 6 µm d'épaisseur et est donc trois fois plus épaisse que celle obtenue sous air. En revanche, à l'interface oxyde/métal aucun pore ou fracture n'est décelé. Elle se répartit uniformément dans toute l'épaisseur du film et les pores semblent nettement plus petits. L'absence de ségrégation des pores à l'interface oxyde/métal explique alors la meilleure adhérence de la couche de corrosion sous H_2/10%H_2O.

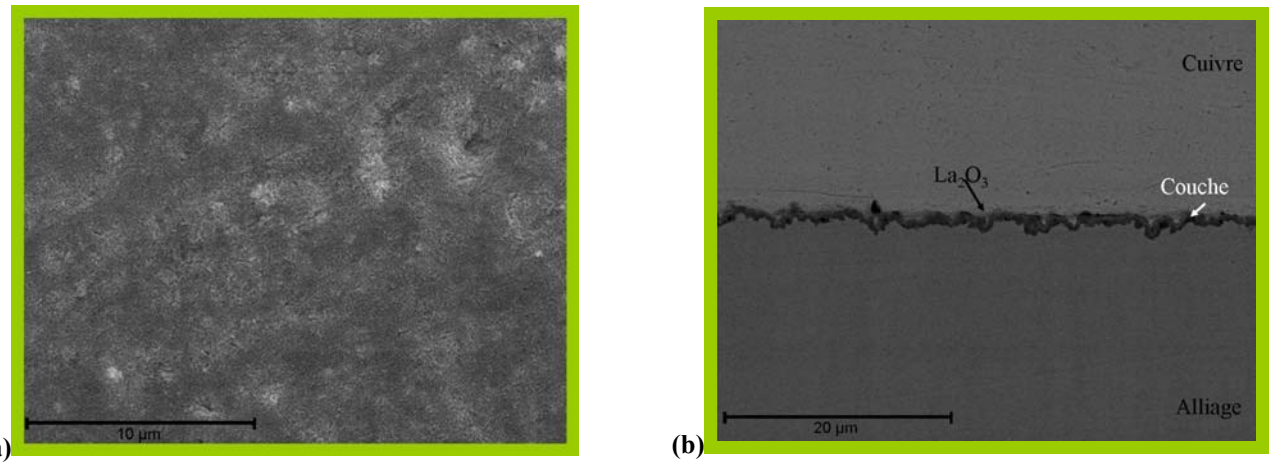
L'analyse des produits de corrosion de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 confirme l'influence très importante de la vapeur d'eau sur la réactivité de ce revêtement (*Figure III.34.a*). Si la couche d'oxyde présente de légères circonvolutions (parfaitement visible sur l'image de la coupe transverse – *Figure III.34.b*), elle est globalement peu différente de celle obtenue sous air et a une épaisseur similaire (1 µm). En revanche, les analyses DRX n'ont décelé aucune trace de pérovskite $LaCrO_3$ mais la présence majoritaire de chromine, de $La(OH)_3$ (fiche ICDD n°36-1481) et du revêtement de La_2O_3 de départ (fiche ICDD n°22-0369). La présence de $La(OH)_3$ s'explique vraisemblablement par l'hydrolyse partielle de La_2O_3 (oxyde fortement hygroscopique) lors de la phase de refroidissement de la thermobalance. Sa présence est cependant néfaste pour la tenue mécanique du revêtement et donc pour son effet protecteur. Ce retard à la formation de la pérovskite $LaCrO_3$ issue de la réaction du revêtement de La_2O_3 et de la couche de chromine en croissance s'explique par la faible pression partielle en oxygène présente dans le milieu anodique. Akaschi et al. [**14**] ont démontré en effet que la cinétique de formation de la pérovskite $LaCrO_3$ à partir des oxydes simples était fortement dépendante de la pression partielle en oxygène, avec un minimum de réactivité aux faibles pressions. Pour le revêtement d'yttrine (*Figure III.35*), il y a peu de différences observées par rapport au vieillissement sous air. L'image en coupe transverse montre que la couche de chromine présente de nombreuses irrégularités d'épaisseur.

La couche d'oxyde développée à la surface de l'alliage Haynes230 non revêtu (*Figure III.36*) oxydé sous condition anodique est également nettement différente de celle formée sous air. La couche poreuse se compose d'un mélange d'oxyde de type spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ et de



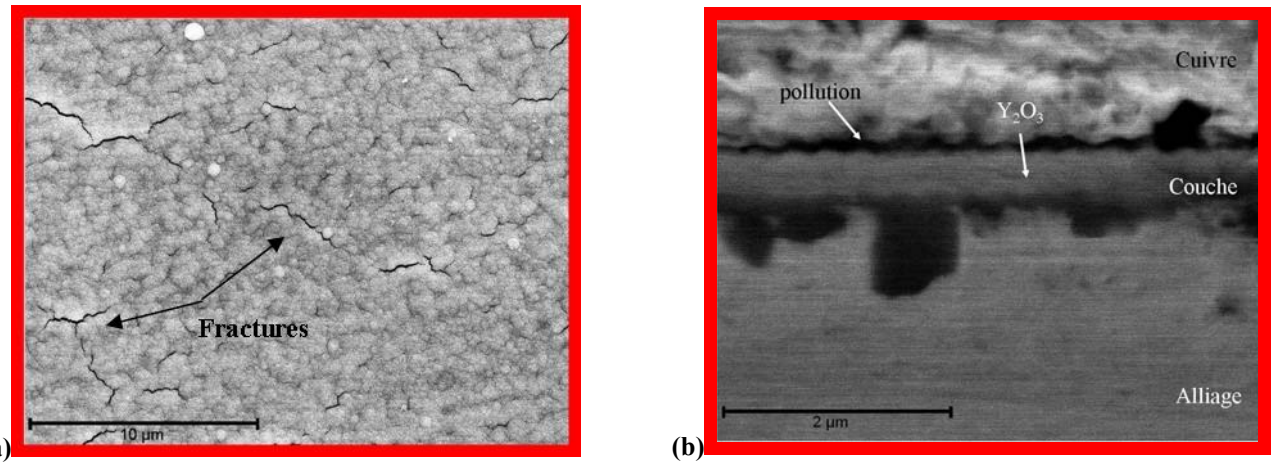
(a) (b)

Figure III.33 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons secondaires d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure III.34 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure III.35 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

chromine (*Tableau III.3*). Quelques aiguilles et plaquettes parsèment la surface. Les joints de grains du métal sous-jacent sont clairement visibles, la couche de corrosion les couvrant étant plus fine et enrichie en W. A proximité de ces joints de grains, des cavités riches en W et Mo peuvent être distinguées. La coupe transverse montre une couche d'oxyde régulière de 800 nm d'épaisseur, soit le double de celle de l'échantillon oxydé sous air, ce qui confirme l'effet néfaste de la vapeur d'eau sur la résistance à l'oxydation de l'alliage Haynes230. La vapeur d'eau semble accélérer l'oxydation du silicium et de l'aluminium puisqu'à l'interface interne la ségrégation du mélange SiO_2/Al_2O_3 est nettement plus importante et constitue quasiment une couche continue de 200 nm d'épaisseur. Il est fort probable que l'oxydation inter-granulaire (non décelée lors des observations MEB) soit également plus importante. Cette ségrégation plus importante du mélange SiO_2/Al_2O_3 aux joints de grains du métal pourrait expliquer l'épaisseur plus fine de la couche d'oxyde à l'aplomb des joints de grains du métal en bloquant la diffusion du Cr et du Mn vers l'interface externe et en limitant leur oxydation.

Lors de l'application du revêtement de La_2O_3 (*Figure III.37*), la couche est certes plus fine (270 nm) mais sa morphologie et sa nature chimique sont peu différentes par rapport à l'alliage non revêtu. Seules quelques plaquettes riches en W, déjà observées après oxydation sous air, sont présentes. Le phénomène le plus troublant concerne l'absence de La dans toute la couche, celui-ci s'étant très vraisemblablement dissous dans toute l'épaisseur de la couche. En revanche, le revêtement de La_2O_3 a complètement bloqué la formation du mélange Al_2O_3/SiO_2 à l'interface interne, seuls quelques nodules sont observés. La microstructure de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 (*Figure III.38*) est nettement différente. La couche est très homogène, poreuse, assez fine (400 nm) et constituée de grains très fins d'yttrine recouvrant une strate composée d'un mélange de spinelle et de chromine, celle-ci n'ayant toujours pas réagi avec la chromine. De larges nodules (5 µm) composés principalement d'Y et de W parsèment la surface : il s'agit de carbure de tungstène ayant partiellement réagi lors de l'oxydation. Si l'yttrium permet une limitation du phénomène d'oxydation, il ne stoppe pas totalement la formation du mélange Al_2O_3/SiO_2.

Dans le cas de l'alliage Haynes230 revêtu et non revêtu, les analyses DRX décèlent la présence de NiO dans la couche d'oxyde formée sous air, mais pas dans celle formée sous $H_2/10\%H_2O$. L'absence de NiO s'explique par la pression d'équilibre d'oxygène permettant l'oxydation du Ni en NiO. En effet, à 800°C, la pression d'équilibre en oxygène du couple Ni/NiO est de $p_{O_2}=10^{-11}$ Pa, supérieure à la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère anodique qui est de $p_{O_2}=10^{-16}$ Pa. Le Ni reste donc sous forme métallique après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$.

III.2.3. Profil de composition des couches d'oxyde

Les résultats thermogravimétriques et les observations MEB ont montré que l'oxydation sous atmosphère anodique était complètement différente de celle sous milieu cathodique. La distribution des éléments chimiques établie par SIMS sur les aciers Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus d'oxyde d'éléments réactifs confirme ce phénomène. Le profil de l'alliage Crofer22APU non revêtu oxydé sous $H_2/10\%H_2O$ (*Figure III.39.a*) présente quelques différences par rapport à celui obtenu sous air. La ségrégation du titane à l'interface interne est toujours présente ; néanmoins, le signal du Ti dans la couche de chromine semble plus élevée que dans celle formée sous air. La diffusion du Ti semble donc plus rapide en présence de vapeur d'eau. Cette observation est parfaitement cohérente avec ce qui a été rapporté dans la littérature. Wouters et al. [**33**] ont établi par exemple que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère corrosive augmente d'un facteur 3 la cinétique

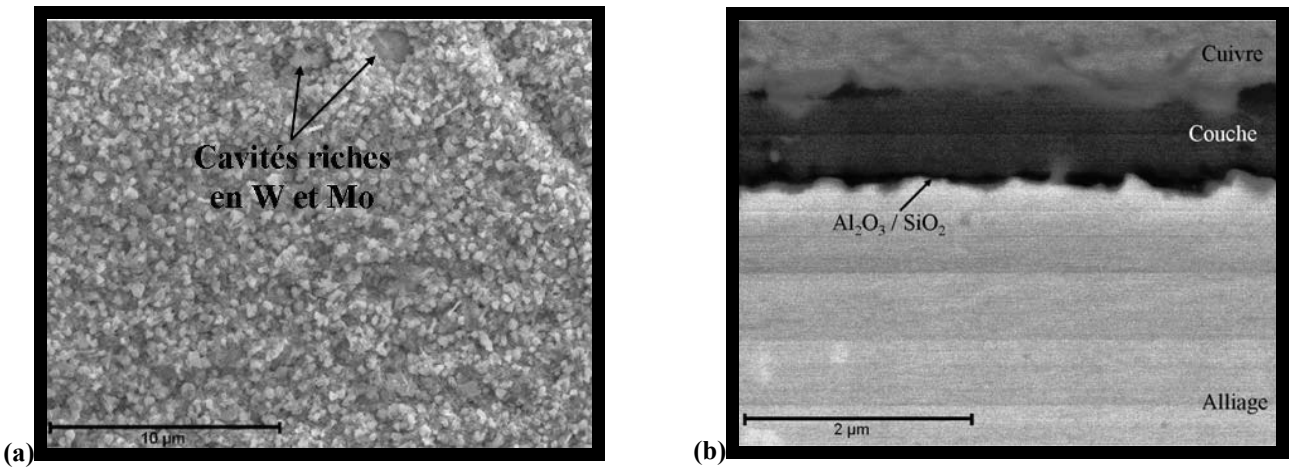


Figure III.36 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 non revêtu après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

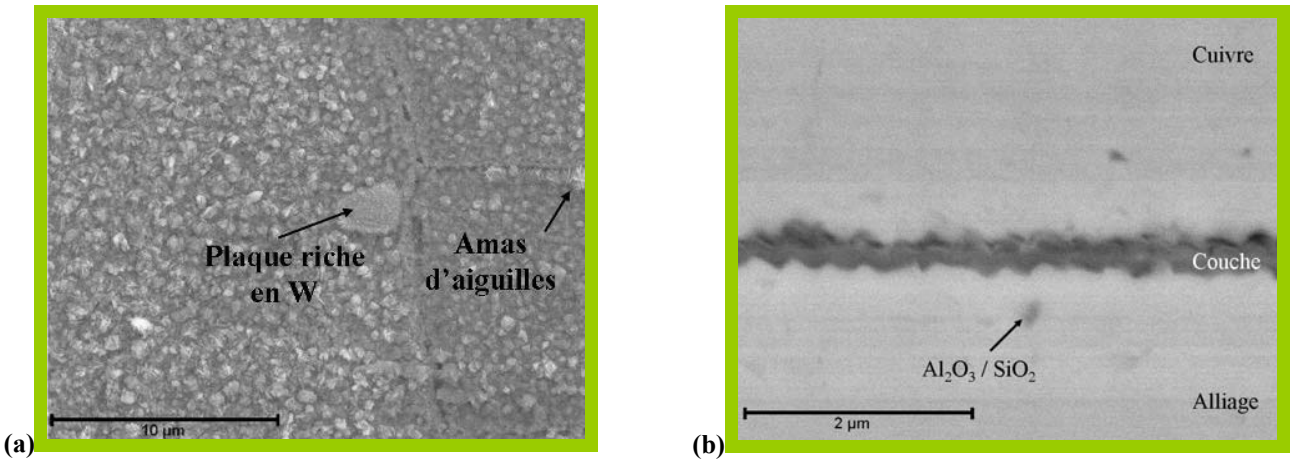


Figure III.37 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

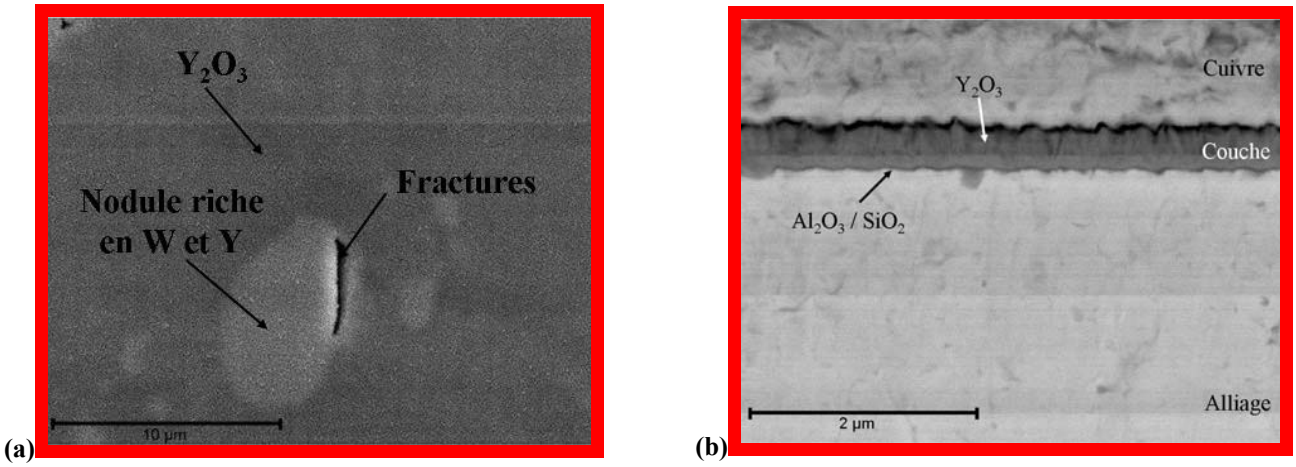


Figure III.38 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

d'oxydation du Ti. Toutefois, le Ti présente une plus faible ségrégation à l'interface externe, s'expliquant vraisemblablement par l'absence d'oxyde rutile. Par ailleurs, ce profil indique certes un signal faible en Fe dans la partie externe du spinelle mais relativement élevée dans la couche de chromine. Cette manifestation a déjà été discutée par Larring et al. [**34**]. L'augmentation de la concentration en protons dans la couche de chromine augmente indirectement la solubilité et la diffusion du Fe dans les couches de chromine. Ce même phénomène est accentué lors de l'oxydation sous atmosphère duale (c'est-à-dire lorsque l'alliage métallique est exposé simultanément d'un côté à de l'air et de l'autre à de l'hydrogène humide). Yang et al. observent par exemple que, du côté cathodique, la couche d'oxyde contient des oxydes de type spinelle $(Fe, Cr)_3O_4$ et des nodules de Fe_2O_3 (hématite) [**35**]. Enfin, la partie externe de la couche présente toujours des signaux en Mn et Cr plus élevés, correspondant à l'oxyde de type spinelle et à l'oxyde de manganèse.

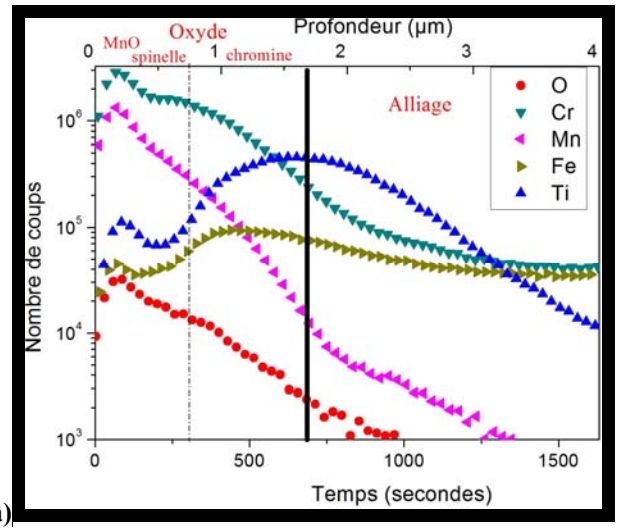
Le profil SIMS obtenu sur l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 (*Figure III.39.b*) est nettement différent de celui obtenu sous air et illustre le caractère néfaste du milieu anodique sur l'effet bénéfique du revêtement de La_2O_3. Les signaux du La et du Mn atteignent leur maximum à l'interface externe, correspondant aux phases $LaMnO_3$ et MnO caractérisées précédemment. En revanche, contrairement au chromite de lanthane qui, sous air, avait agi comme barrière de diffusion au Fe et au Ti, le manganite de lanthane n'a pas empêché une légère ségrégation du fer à l'interface externe. En outre, l'enrichissement en Fe et surtout en Ti de la couche interne de chromine observé sur l'échantillon non revêtu est toujours présent. Le profil SIMS de l'acier Crofer22APU revêtu d'yttrine (*Figure III.39.c*) confirme le fait que le revêtement de Y_2O_3 est plus perméable aux éléments d'alliage. En effet, même si l'yttrine reste concentrée à l'interface externe, celle-ci présente un net enrichissement en Mn correspondant à l'oxyde de manganèse MnO. Cependant, la diffusion du Fe et du Ti vers l'interface externe est toujours stoppée, ceux-ci se retrouvant alors dans la couche interne de chromine.

Les profils SIMS réalisés sur l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu oxydé sous $H_2/10\%H_2O$ présentent de nettes différences par rapport aux vieillissements sous air. La couche de chromine de l'alliage non revêtu (*Figure III.40.a*), nettement plus épaisse que celle obtenue sous air, présente à l'interface externe une nette décroissance du signal du Cr, liée sans doute à un enrichissement notable en Fe. En présence d'un dépôt de lanthane (*Figure III.40.b*), la terre rare est concentrée à la surface de l'alliage, correspondant aux phases La_2O_3 et $La(OH)_3$. En revanche, même si le Fe est présent dans la strate de chromine, aucune ségrégation de cet élément n'est présente à la surface, contrairement à l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3. Il semble donc que le lanthane sous sa forme La_2O_3 soit capable de stopper la diffusion des éléments d'alliages. Le revêtement d'yttrine (*Figure III.40.c*) stoppe, comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, la diffusion du fer et du chrome.

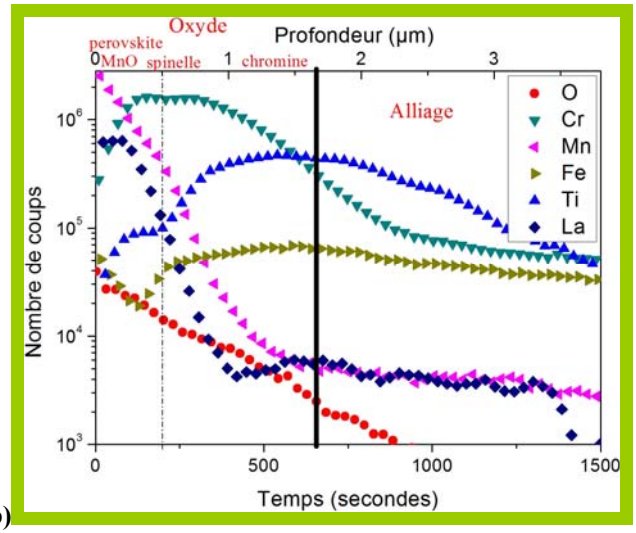
III.2.4. Mesure de conductivité

Pour l'instant, sans mesure du paramètre ASR sous $H_2/10\%H_2O$, il est très difficile de déterminer l'influence de la vapeur d'eau sur les propriétés électriques, cependant quelques pistes peuvent être émises. Dans la littérature, le paramètre ASR mesuré sous atmosphère anodique est supérieur au paramètre ASR mesuré sous air [**28**, **36**, **37**]. Cette différence est tout d'abord due à la différence d'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, il est très clair que la présence de microporosités observées dans les couches d'oxyde formées sur les alliages revêtus et non revêtus sous $H_2/10\%H_2O$ est très préjudiciable pour la conductivité électrique de la couche d'oxyde. A. Holt et P. Kofstad [**38**] ont de plus démontré que la conductivité électrique de la chromine peut être affectée par la dissolution de protons.

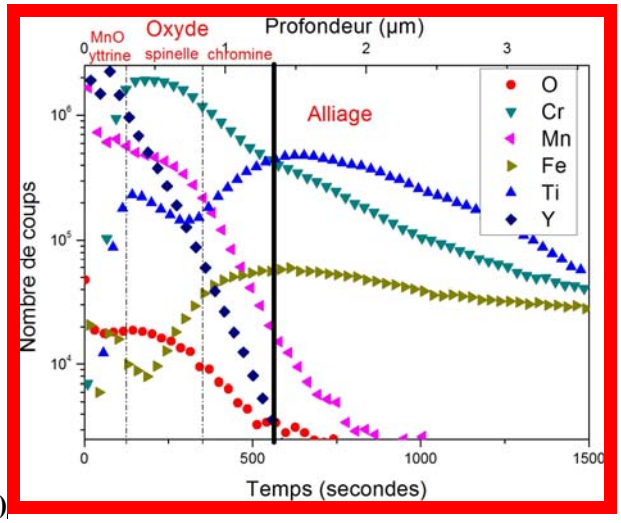
Figure III.39 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.



(a)

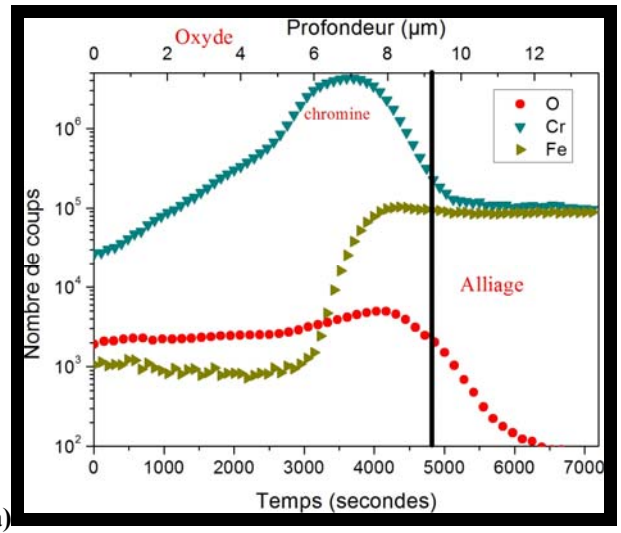


(b)

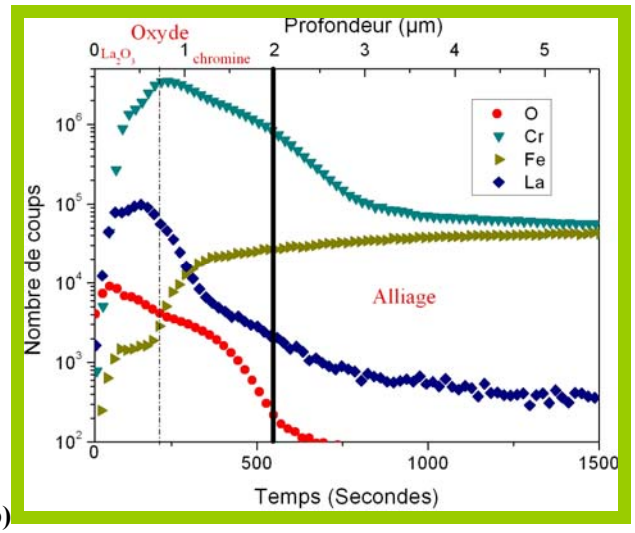


(c)

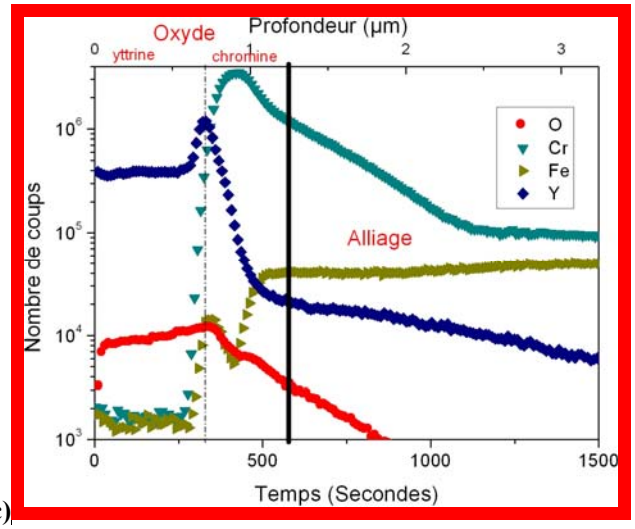
Figure III.40 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.



(a)



(b)



(c)

C. Piaget [**39**] observe sous H_2/90%H_2O (conditions de fonctionnement d'une cellule EHT) une très nette augmentation du paramètre ASR de l'alliage Crofer22APU, avec un paramètre frôlant les 1 $\Omega.cm^2$. La modification des phases cristallines due à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère corrosive peut évidemment modifier la conductivité électrique de la couche d'oxyde. Dans le cas de l'alliage Crofer22APU oxydé sous H_2/10%H_2O, la présence de MnO qui a une conductivité électrique plus faible que l'oxyde spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ devrait diminuer la conductivité électrique de la couche d'oxyde. Cette diminution de conductivité a déjà été observée par Y. Liu [**37**]. Il observe également, comme England et Virkar [**28**], une importante augmentation du paramètre ASR de l'alliage Haynes230 non revêtu sous atmosphère anodique. Plusieurs explications peuvent expliquer cette augmentation. La première est une couche d'oxyde nettement plus épaisse sous H_2/H_2O que sous air. La formation, lors de l'oxydation sous air (et pas sous H_2/10%H_2O), de NiO ayant une conductivité électrique élevée explique la meilleure conductivité de l'alliage Haynes230 non revêtu sous air que sous H_2/10%H_2O. Enfin, la présence nettement plus importante du mélange Al_2O_3/SiO_2 sous H_2/10%H_2O peut aussi expliquer l'augmentation du paramètre ASR. Sous air, la présence d'une pérovskite telle que $LaCrO_3$ augmente considérablement la conductivité de la couche d'oxyde. Sous H_2/10%H_2O l'absence de ce type d'oxyde pourrait expliquer une augmentation du paramètre ASR, en particulier dans les cas où le revêtement de départ (La_2O_3 ou Y_2O_3), ayant une conductivité nettement inférieure à celle de la chromine (*Tableau I.2*), est encore présent. En revanche, la présence d'un oxyde pérovskite $LaMnO_3$ (Alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 oxydé 100 h à 800°C sous H_2/10%H_2O), qui a une conductivité supérieure à celle de la chromine (*Tableau I.2 – page 15*), pourrait améliorer les propriétés électriques de la couche d'oxyde.

En résumé…

En premier lieu, il faut noter que **la croissance de la couche d'oxyde à la surface des alliages non revêtus suit une loi parabolique à 800°C sous air, l'alliage Haynes230 présentant la meilleure résistance à la corrosion. L'efficacité des revêtements est très dépendante du substrat sous-jacent.** En effet, les revêtements de La_2O_3 et de Y_2O_3 diminuent la cinétique de corrosion des aciers Crofer22APU et Fe30Cr mais ne réduisent pas celle de l'alliage Haynes230. Contrairement à ce qui est traditionnellement observé dans la littérature à des températures supérieures à 900°C**, les éléments réactifs ne viennent pas, à 800°C, doper les joints de grains de la chromine, au moins après 100 h d'oxydation.**

D'une manière générale, **concernant les alliages Crofer22APU et Haynes230, la strate supérieure du film d'oxyde se compose d'un oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ permettant une diminution de la volatilisation des oxydes de chrome. En revanche, une oxydation interne du Ti, de l'Al et du Si est parfois observée.**

En ce qui concerne l'évolution du paramètre ASR des couches d'oxyde en présence d'éléments réactifs, il apparaît clairement que la présence d'une pérovskite $LaCrO_3$ améliore sensiblement la conductivité électrique de la couche d'oxyde alors que la présence de Y_2O_3 n'ayant pas réagi au cours de l'oxydation engendre une augmentation drastique de la résistance électrique du film d'oxyde.

Sous atmosphère anodique, les cinétiques de corrosion sont plus rapides, notamment dans le cas de l'alliage Haynes230, même si **les éléments réactifs conservent leur effet bénéfique.** Dans cette étude, **la vapeur d'eau a clairement influencé la morphologie et la nature chimique des couches d'oxyde**. En effet, en absence de vapeur d'eau, la couche

d'oxyde est plutôt lisse et compacte. **En présence de vapeur d'eau, les plaquettes et les aiguilles sont la principale morphologie observée et le film d'oxyde est beaucoup plus poreux.** Si **l'ajout d'un revêtement bloque la formation des aiguilles**, elle n'en limite pas la porosité.

La vapeur d'eau semble promouvoir la diffusion des éléments Fe et Mn, ce qui induit notamment la formation d'oxyde de manganèse, MnO. Par ailleurs, **la formation de la pérovskite $LaCrO_3$ est limitée**, au bénéfice de la pérovskite $LaMnO_3$. Enfin, **la vapeur d'eau accentue le phénomène d'oxydation interne de l'Al et du Si.**

III.3. Références

[1] P. Huczkowsky, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W. J. Quadakkers : Material and Corrosion 55 (2004) 825-830.
[2] D. M. England, A. V. Virkar : Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) 3196-3202.
[3] S. Chevalier, G. Bonnet, K. Przybylski, J. C. Colson, J. P. Larpin, Oxidation of Metals 54 (2000), 527-547.
[4] W. J. Quadakkers, T. Malkow, P. Albellan : Proceedings of the Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 juillet 2000, Lucerne, Suisse, Ed. U. Bossel, The Electrochemical Society, Pennington, vol. 2, (2000) 827.
[5] P.Y. Hou, Z.R. Shui, G.Y. Chuang, J. Stringer : Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) 1119-1126.
[6] Y. Saito, B. Önay, T. Maruyama : Journal de Physique IV, Colloque C9, supplément au Journal de Physique III 3 (1993) 217-230.
[7] S. Chevalier, C. Nivot, J. P. Larpin : Oxidation of Metals 61 (2004) 195-217.
[8] K. Konysheva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert : Journal of Material Science 42 (2007) 5778-5784.
[9] W. J. Quadakkers, J. Prion-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser : Materials at High Temperatures 20 (2003) 115-127.
[10] S. Chevalier, J. P. Larpin : Acta Materiala 50 (2002) 3105-3114.
[11] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, J. W. Stevenson : Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) A1188-A1201.
[12] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J. C. Colson, J. P. Larpin : Materials Science and Engineering A343 (2003) 257-264.
[13] T. A. Ramanarayaman, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D. P. Leta : Oxidation of Metals 29 (1988) 445-472.
[14] T. Akashi, M. Nanko, T. Maruyama, Y. Shiraishi, J. Tanabe : Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) 2090-2095.
[15] K.-I. Kawamura, A. Saiki, T. Maruyama, K. Nagata : Jourrnal of the Electrochemical Society 142 (1995) 3073-3077.
[16] T. Akashi, Y. Mizuno, M. Nanko, T. Maruyama, A. Saiki, K. Tsukui, J. Tanabe : Materials Transactions 42 (2001) 1411-1416.
[17] S. Chevalier, G. Bonnet, L.-C. Dufour, J. P. Larpin : Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 208-213.
[18] Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
[19] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa : Solid State Ionics 174 (2004) 41-48.
[20] B. A. Pint : Oxidation of Metals 45 (1996) 1-37.
[21] S. Chevalier, J. P. Larpin, P. Dufour, G. Strehl, G. Borchardt, K. Przybylski, S. Weber, H. Scherrer : Materials at High Temperatures 20 (2003) 365.
[22] W. Z. Zhu, S. C. Deevi : Material Research Bulletin 38 (2003) 957-972.
[23] W. Z. Zhu, S. C. Deevi : Materials Science and Engineering A348 (2003) 227-243.
[24] W. J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet : Materials Research 7 (2004) 203-208.
[25] D. E. Alman, P. D. Jablonski : International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3743-3753.
[26] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe : Solid State Ionics 176 (2005) 425-433.

[27] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150.
[28] D. M. England, A. V. Virkar : Journal of the Electrochemical Society 145 (2001) 330-338.
[29] F. J. Perez-Trujillo, S. I. Casteneda : Oxidation of Metals 66 (2006) 231-251.
[30] F. J. Perez, S. I. Casteneda : Surface and Coatings Technology 201 (2007) 6239-6246.
[31] S. Chandra-Ambhorn, Y. Wouters, L. Antoni, F. Toscan, A. Galerie : Journal of Power Sources 171 (2007) 688-695.
[32] M. Palcut, K. Wiik, T. Grande : The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 813-822.
[33] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit : Solid State Ionics 104 (1997) 89-96.
[34] Y. Larring, R. Haugsrud, T. Norby : Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) B374-B379.
[35] Z. Yang, M. S. Walker, P. Singh, J. W. Stevenson : Electrochemical Solid State Letters 6 (2003) B36-B37.
[36] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150.
[37] Y. Liu : Journal of Power Sources 179 (2008) 286-291.
[38] A. Holt, P. Kofstad : Solid State Ionics 117 (1999) 21-25.
[39] C. Piaget, rapport de DRT, CEA-saclay/DEN/DANS/DPC/SCCME, 2007.

Chapitre IV. Effet d'une pré-oxydation

Les revêtements réalisés jusqu'alors ont pour objectif de former des oxydes de type pérovskite tels que $LaCrO_3$ ou $YCrO_3$ lors de l'oxydation puisqu'ils possèdent une meilleure conductivité électrique que la chromine. Cependant, dans le cas du revêtement d'yttrine (qui possède une très mauvaise conductivité électrique à 800°C – *Tableau I.2 – page 15*), une température de 800°C semble trop faible pour garantir la formation de la pérovskite $YCrO_3$ après 100 h de vieillissement. En outre, les vieillissements sous $H_2/10\%H_2O$ ont démontré que, sous faible pression partielle en oxygène, la synthèse de la pérovskite est quasiment impossible. L'objectif de ce chapitre est donc d'exposer l'influence d'une pré-oxydation sous air de laboratoire à la pression atmosphérique pendant 2 h à 1000°C sur la résistance à l'oxydation ainsi que sur les propriétés électriques des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et de Haynes230 non revêtus et revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3. Comme précédemment, les résultats sur l'alliage AL453 et le revêtement de Nd_2O_3, qui ont un comportement respectivement similaire à celui de l'alliage Crofer22APU et du revêtement de La_2O_3, ne seront pas présentés.

IV.1. Caractérisation des revêtements

Les échantillons pré-oxydés 2 h à 1000°C ont été caractérisés par MEB, DRX et SIMS afin de connaître l'état « pré-oxydé », avant vieillissement à 800°C sous air ou sous $H_2/10\%H_2O$.

IV.1.1. Prise de masse des échantillons pré-oxydés

Afin de s'assurer que la pré-oxydation ne provoque pas une oxydation excessive des matériaux d'interconnecteurs, une mesure de la prise de masse nette des échantillons a été réalisée après la pré-oxydation (*Figure IV.1*). Les prises de masse sont deux fois plus élevées que celles obtenues après 100 h d'oxydation à 800°C sous air ; toutefois, le phénomène de corrosion n'apparaît pas catastrophique. La présence d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs diminue le phénomène de corrosion de l'acier Fe30Cr, mais n'a que très peu d'influence sur les alliages Crofer22APU et Haynes230.

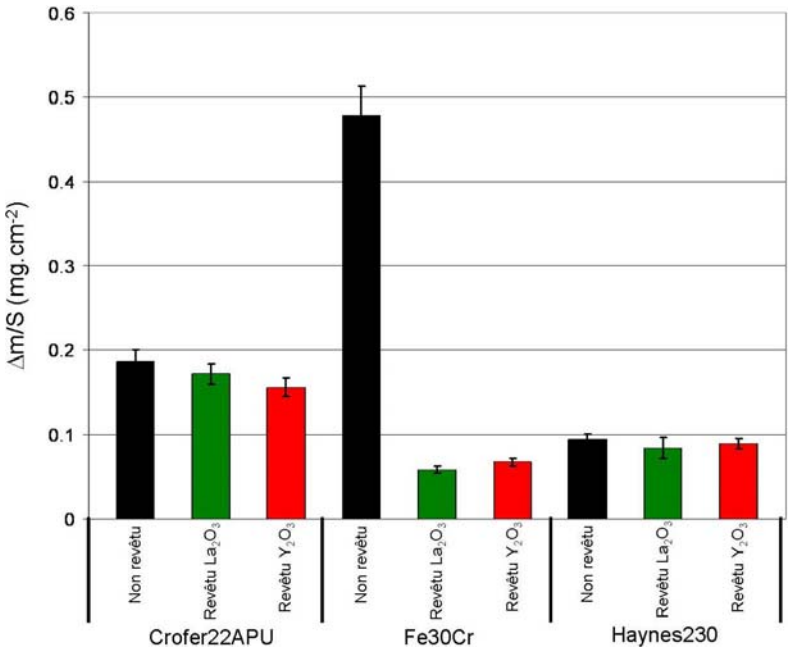


Figure IV.1 : Prises de masse des alliages non revêtus et revêtus de RE_2O_3 après 2 h de pré-oxydation à 1000°C sous air à la pression atmosphérique

IV.1.2. Morphologie des échantillons pré-oxydés

La microstructure du film d'oxyde à la surface de l'acier Crofer22APU non revêtu après pré-oxydation à 1000°C pendant 2 h sous air (*Figure IV.2*) est très nettement différente de celle observée après 100 h à 800°C sous air (*Chapitre III*). La couche est homogène et est composée de grains fins (600 nm de diamètre) enrichis en Cr, Mn, O et présentant des traces de Ti. L'observation en coupe transverse révèle que la couche d'oxyde a une épaisseur d'environ 1 µm. A l'interface interne, la présence de précipités de TiO_2 est détectée.

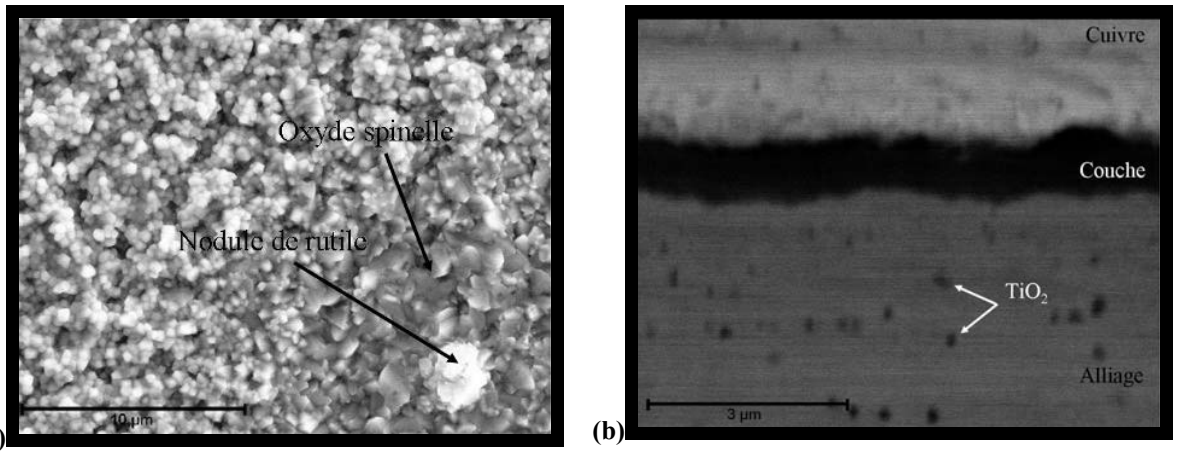


Figure IV.2 : Observation MEB de l'alliage Crofer22APU non revêtu après 2 h de pré-oxydation à 1000°C sous air à la pression atmosphérique. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

L'analyse DRX à faible angle d'incidence (*Tableau IV.1*) a permis de démontrer que la pré-oxydation préserve la structure double du film d'oxyde avec en surface un oxyde de type spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ et en interne la chromine Cr_2O_3. Toutefois, les raies de diffraction sont beaucoup plus larges que celles observées préalablement : ceci peut être relié à la taille plus faible des cristallites composant l'oxyde. Enfin, la couche est décorée de quelques nodules de TiO_2, autour desquels la géométrie typique de l'oxyde spinelle est discernée. La morphologie des échantillons revêtus pré-oxydés est semblable à celle de l'alliage non revêtu pré-oxydé.

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3
Haynes230	Non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$
	Revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$

Tableau IV.1 : phases cristallines identifiées par DRX après 2 h de pré-oxydation à 1 000°C sous air à la pression atmosphérique des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3

Dans le cas de l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3, la couche se compose en surface d'un mélange d'oxyde spinelle et de pérovskite $LaCrO_3$, la chromine constituant toujours la strate interne. En revanche, le revêtement d'yttrine n'a toujours pas réagi après 2 heures à 1000°C. Les analyses DRX démontrent en effet que le film d'oxyde se compose d'yttrine en surface et d'un mélange chromine-spinelle à l'interface interne.

L'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé 2 h à 1 000°C sous air présente une morphologie très similaire à ce qui a pu être observé dans le *chapitre III* après oxydation sous air. La couche est globalement homogène et est composée de grains colonnaires de chromine. En revanche, quelques fissures au niveau de la couche de chromine sont présentes, témoignant de la faible adhérence du film de corrosion au substrat. La microstructure de l'alliage Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après pré-oxydation (*Figure IV.3.a*) paraît légèrement circonvoluée et se compose d'amas de petits cristallites dont les formes arrondies semblent indiquer des déformations de la couche d'oxyde. Les analyses DRX ont permis la caractérisation de deux phases : la chromine ainsi qu'une phase pérovskite $LaCrO_3$. L'observation de la coupe transverse (*Figure IV.3.b*) montre que la couche mesure environ 1 µm, constituée en surface de pérovskite et à l'interface interne de chromine. L'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 révèle une morphologie après pré-oxydation quasiment identique à celle observée après vieillissement sous air : elle se compose de grains très fins d'yttrine en surface et de chromine à l'interface interne. Ainsi, comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, une simple pré-oxydation à 1000°C n'a pas permis de former la phase $YCrO_3$.

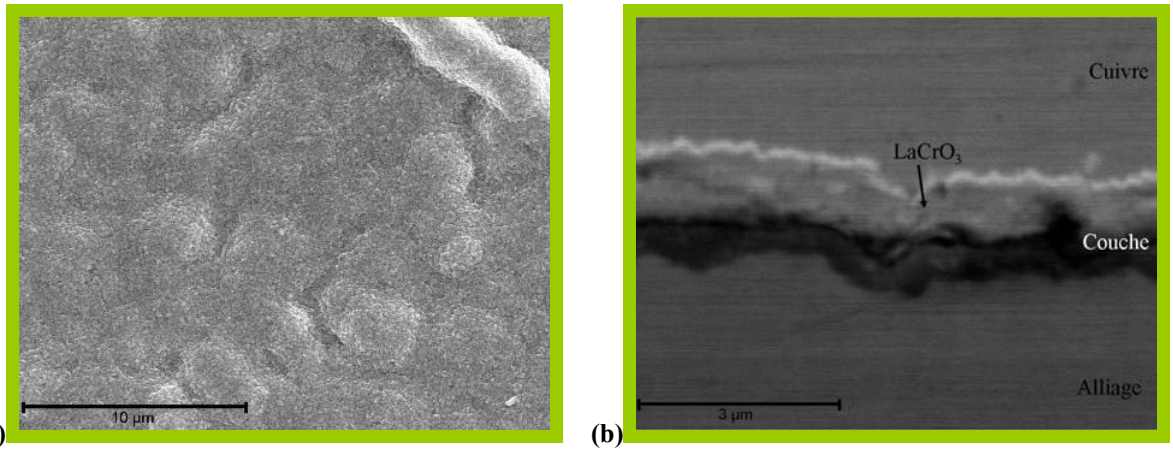


Figure IV.3 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après 2 h de pré-oxydation à 1 000°C sous air à la pression atmosphérique. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

Le film de corrosion formé à la surface de l'alliage Haynes230 non revêtu après 2 h de pré-oxydation à 1000°C est similaire à celle de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé. Elle se compose d'une strate externe de grains fins (600 nm) d'oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ et d'une couche interne de chromine. L'échantillon revêtu de La_2O_3 possède une microstructure plus complexe. La surface est parsemée de grains d'oxyde de structure spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ surplombant une couche interne composée de petits grains riches en Cr, La et O, certainement un mélange de pérovskite $LaCrO_3$ et de chromine d'après les analyses cristallographiques. La morphologie de l'échantillon revêtu d'yttrine (*Figure IV.4*) est nettement différente. La couche d'oxyde mesure 1 µm et se compose d'yttrine en surface (250 nm) recouverte par quelques grains spinelles. La couche interne se compose d'une strate d'oxyde spinelle et d'une strate de chromine. Après 2 h à 1000°C, le mélange Al_2O_3/SiO_2 n'a pas été décelé sous la couche d'oxyde.

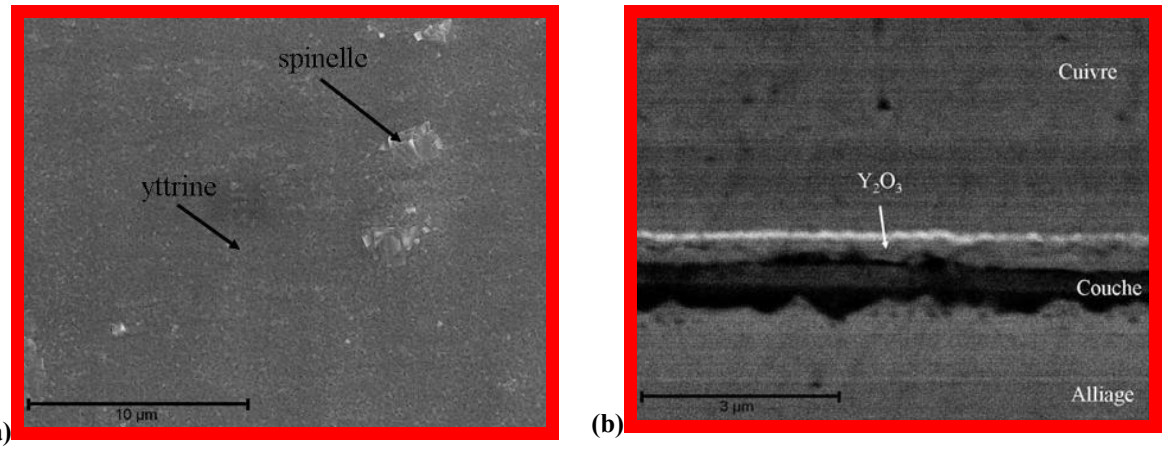


Figure IV.4 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 après 2 h de pré-oxydation à 1000°C sous air à la pression atmosphérique. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

IV.1.3. Profil de composition des revêtements

Afin de caractériser plus finement le revêtement formé lors de la pré-oxydation et de déterminer l'évolution de ce dernier lors des vieillissements, des analyses par SIMS ont été réalisées sur les aciers Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus après pré-oxydation.

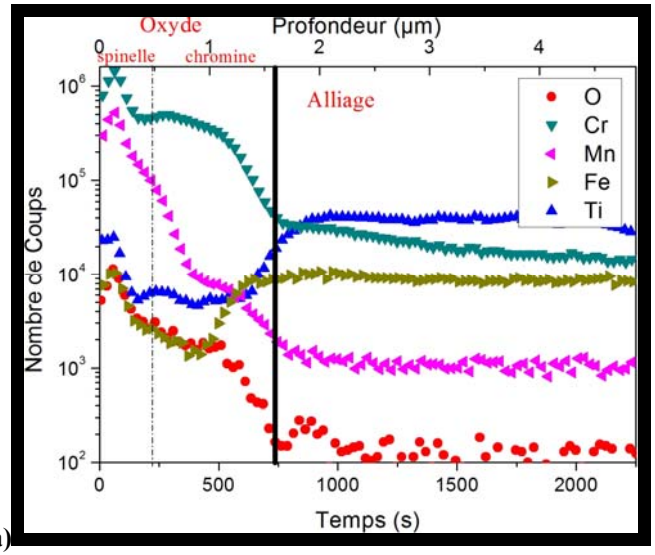
Le profil de composition de l'alliage Crofer22APU non revêtu pré-oxydé (*Figure IV.5.a*) présente de nombreuses similitudes avec celui obtenu après 100 h d'oxydation à 800°C (*Figure III.15.a – page 66*). La couche présente une ségrégation en Ti et en Fe à l'interface externe. Avec ou sans revêtement, une température de 1000°C semble accélérer la migration du Ti vers l'interface oxyde/métal, puisque à cette interface, l'épaisseur affectée par la ségrégation en Ti est plus importante (de l'ordre de 3 µm).

Les analyses SIMS effectuées sur l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé sous air à 1000°C (*Figure IV.5.b*) montrent que le lanthane s'est accumulé à l'interface oxyde/gaz associé à la pérovskite $LaCrO_3$. D'autre part, ce profil montre que cette structure pérovskite est intimement mélangée à un oxyde spinelle. L'intérêt de ce mélange est double : l'oxyde spinelle permet de limiter la volatilisation des oxydes de chrome et la pérovskite améliore la conductivité électrique. En revanche, la couche externe est dopée par du Fe et du Ti, augmentant les propriétés électriques de l'oxyde spinelle et de la pérovskite.

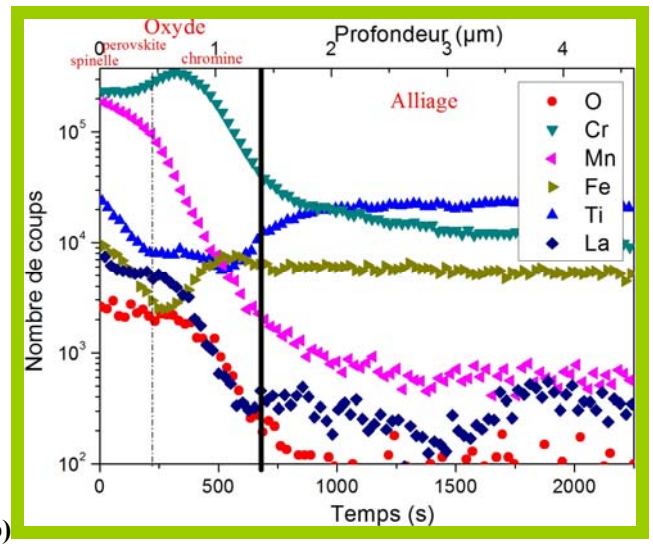
Le revêtement de Y_2O_3 (*Figure IV.5.c*) a un comportement légèrement différent de celui observé après 100 h de vieillissement sous air à 800°C. Ainsi, si l'yttrine est toujours présente après 2 h à 1000°C, un début de réactivité avec la couche d'oxyde en croissance est décelé. En effet, la partie inférieure du revêtement initial d'yttrine est enrichie en Cr et Mn. Par ailleurs, l'interface entre la chromine et l'yttrine est enrichie en Ti et Fe.

Hormis une épaisseur d'oxyde plus importante (plus de 4 µm), le profil SIMS effectué sur l'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé (*Figure IV.6.a*) est similaire à celui obtenu après 100 h à 800°C. En présence d'un revêtement de La_2O_3 (*Figure IV.6.b*), les analyses SIMS démontrent que la couche d'oxyde est plus fine et que la terre rare se répartit uniformément dans la couche dès 2 heures de pré-oxydation à 1000°C, avec une accumulation près de l'interface externe ($LaCrO_3$). Le revêtement d'yttrine (*Figure IV.6.c*) a très peu évolué : seule la partie interne du revêtement est dopée par du Cr.

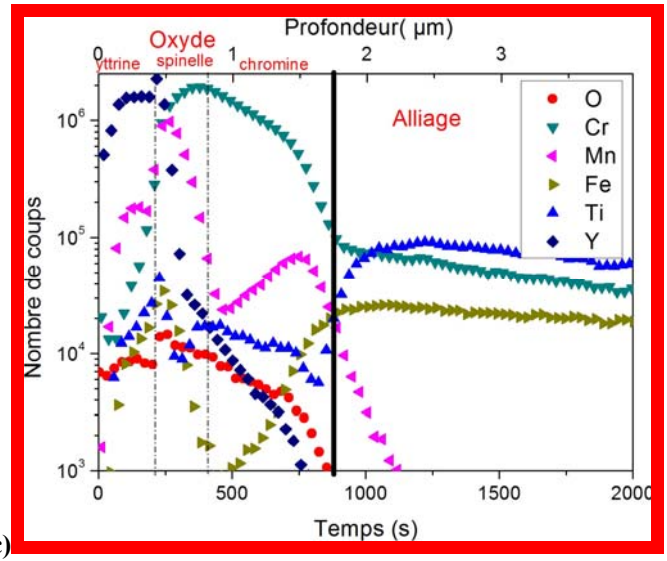
Figure IV.5 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après 2 h de pré-oxydation à 1 000°C sous air à la pression atmosphérique.



(a)

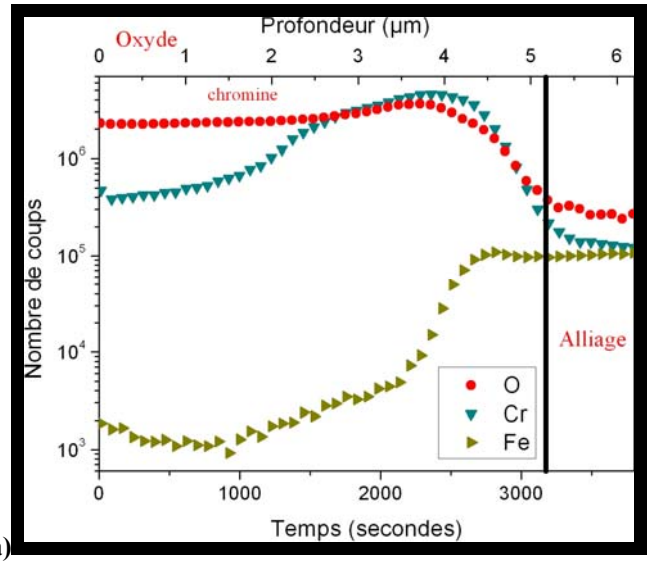


(b)

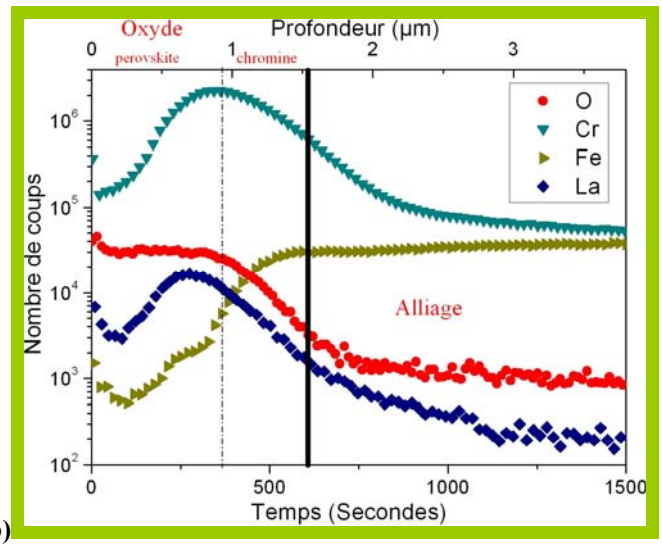


(c)

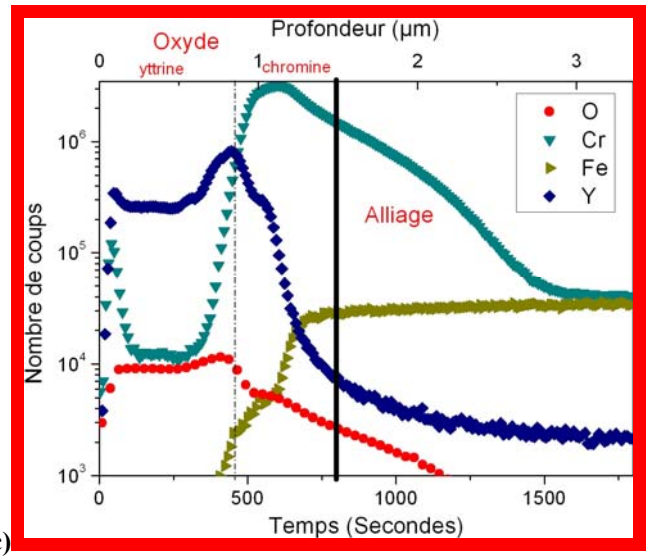
Figure IV.6 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après 2 h de pré-oxydation à 1 000°C sous air à la pression atmosphérique.



(a)



(b)



(c)

IV.2. Vieillissement sous air (côté cathode de la pile)

IV.2.1. Etude cinétique

Afin de déterminer l'influence d'une pré-oxydation sur la résistance à l'oxydation des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 revêtus et non revêtus, des oxydations isothermes sous air à la pression atmosphérique ont été réalisées à 800°C pendant 100 h (*Figure IV.7*, *Figure IV.8* et *Figure IV.9*). Le début de la cinétique d'oxydation ne commence pas à 0 mg/cm^2, mais débute à la masse obtenue après la pré-oxydation de 2 h à 1000°C. Une comparaison des prises de masse obtenues des différents alliages après vieillissement avec et sans pré-oxydation (*Figure IV.10*, *Figure IV.11* et *Figure IV.12*) montre clairement que la pré-oxydation a un effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation (la comparaison ne tient pas compte de la prise de masse ayant eu lieu lors de la pré-oxydation).

La pré-oxydation permet une diminution de la prise de masse de l'acier Crofer22APU revêtu et non revêtu de plus de 70% par rapport aux échantillons non pré-oxydés. Néanmoins, après 100 h, l'effet bénéfique des éléments réactifs sur la cinétique d'oxydation n'est pas clair. En analysant les courbes cinétiques (*Figure IV.7*) et les courbes transformés ($(\Delta m/S)=f(t^{1/2})$), il apparait très difficile de déterminer le type de régime cinétique en raison d'une prise de masse extrêmement faible. Si sur une courte durée, l'effet de la pré-oxydation semble très intéressant, il pourrait complètement disparaître après plusieurs centaines d'heures d'oxydation et même devenir néfaste si le régime cinétique est linéaire.

Concernant l'acier Fe30Cr non revêtu, la cinétique d'oxydation de l'alliage pré-oxydé est parfaitement parabolique et la constante de vitesse parabolique calculée est égale à 2,73 $(\pm 0{,}08).10^{-14}$ g^2.cm^{-4}.s^{-1}, soit un ordre de grandeur inférieur à celle mesurée sans pré-oxydation. Même sans revêtement d'oxyde d'éléments réactifs, la pré-oxydation augmente à première vue la résistance de l'acier Fe30Cr. Dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 ou de Y_2O_3 pré-oxydé, les prises de masse sont réduites respectivement de 95 % et de 77 % par rapport aux mêmes échantillons non pré-oxydés. Néanmoins, en raison de la très faible prise de masse il a été impossible de déterminer le régime cinétique d'oxydation.

Enfin, dans le cas de l'alliage Haynes230, la pré-oxydation permet de diminuer d'environ 66% la prise de masse de l'alliage non revêtu. En outre, il existe un effet bénéfique des oxydes d'éléments réactifs sur la résistance à l'oxydation de l'alliage Haynes230 pré-oxydé. En effet, la prise de masse du base-nickel revêtu de La_2O_3 et de Y_2O_3 pré-oxydé est réduite de 46 % par rapport à l'alliage non revêtu pré-oxydé. Enfin comme dans le cas des aciers inoxydables ferritiques, il a été impossible de déterminer le régime cinétique d'oxydation sous air de l'alliage Haynes230 revêtu et non revêtu pré-oxydé.

En comparant les comportements des différents alliages, il en découle que l'alliage Fe30Cr revêtu de La_2O_3 ou de Y_2O_3 pré-oxydé possède la meilleure résistance à l'oxydation. La présence de Mn dans l'alliage pourrait expliquer la cinétique légèrement plus rapide des alliage Haynes230 et Crofer22APU. En effet, l'élément Mn est connu dans la littérature pour diffuser très rapidement vers l'interface externe, ayant pour conséquence d'une part l'augmentation de la vitesse d'oxydation, et d'autre part la formation d'oxyde spinelle. Il faut cependant rappeler que la possible volatilisation des oxydes de chrome peut encore une fois brouiller l'interprétation des résultats. Les vieillissements longue durée présentés dans le *chapitre V* permettront de conclure sur l'effet bénéfique ou non de la pré-oxydation sur la résistance à l'oxydation des différents alliages sur une plus longue durée.

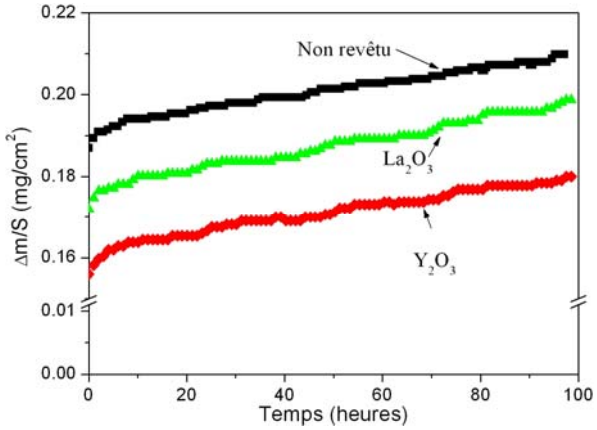


Figure IV.7 : courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'alliage Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé puis oxydé 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

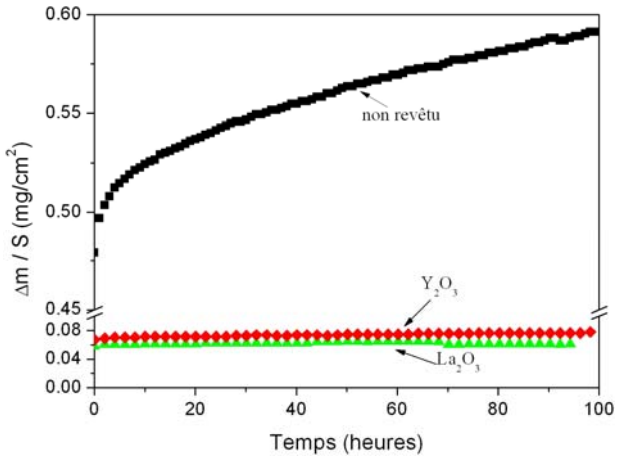


Figure IV.8 : courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'alliage Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé puis oxydé 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

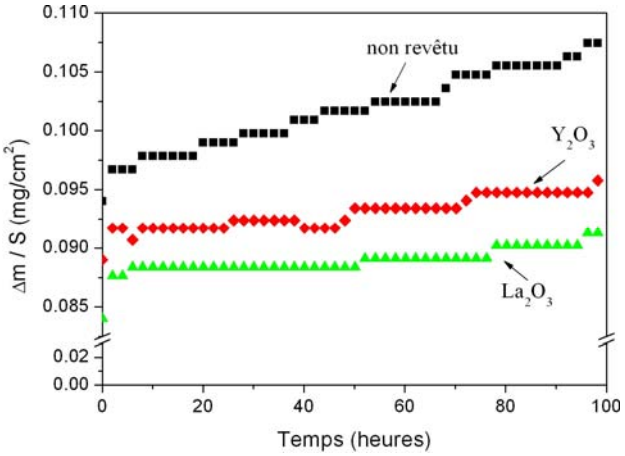


Figure IV.9 : courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé puis oxydé 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique

L'influence bénéfique d'une pré-oxydation sur des alliages non revêtus a déjà été démontrée dans le passé. Chevalier et al. [**1**] ont, par exemple, démontré le bénéfice d'une pré-oxydation sur la résistance à la chloration de différents alliages. Cette amélioration serait liée à la formation lors de la pré-oxydation d'une couche de chromine plus épaisse et plus dense au détriment des oxydes spinelles qui sont connus pour être moins protecteurs [**2**]. Dans le cas des alliages revêtus ; l'amélioration de la résistance à l'oxydation pourrait s'expliquer par une ségrégation plus importante des éléments réactifs aux joints de grains de la chromine lors de la pré-oxydation. En effet, à 800°C, il a été démontré que les éléments réactifs ne ségrégaient pas aux joints de grains de la chromine. Lors de la pré-oxydation à 1000°C, les éléments La et Y pouvant plus facilement ségréger aux joints de grains [**3**, **4**], la couche d'oxyde est susceptible de jouer le rôle de barrière de diffusion aux cations métalliques lors du vieillissement à 800°C.

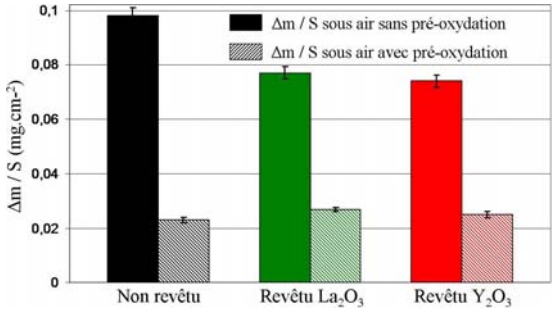


Figure IV.10 : comparaison de Δm/S de l'alliage Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé ou non après 100 h sous air à la pression atmosphérique à 800°C

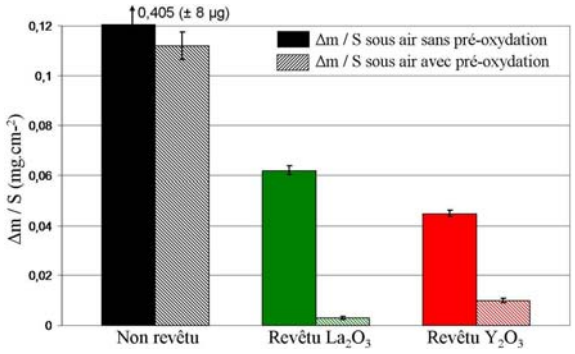


Figure IV.11 : comparaison de Δm/S de l'alliage Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé ou non après 100 h sous air à la pression atmosphérique à 800°C

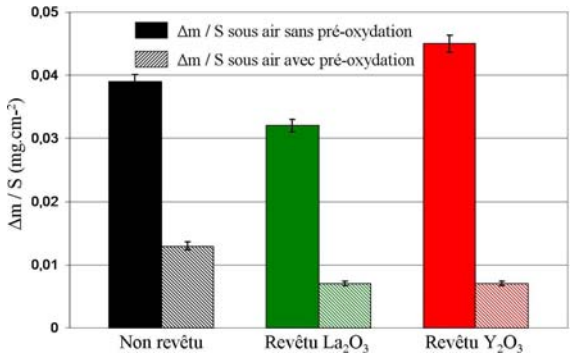


Figure IV.12 : comparaison de Δm/S de l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé ou non après 100 h sous air à la pression atmosphérique à 800°C

IV.2.2. Morphologie des couches d'oxyde

La morphologie de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé après vieillissement pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique est présentée *Figure IV.13*. La microstructure du film d'oxyde est homogène, adhérente à l'alliage et semblable à celle observée à l'issue de la pré-oxydation (*Figure IV.2*). Elle est composée de grains très fins d'oxyde spinelle (Cr, Mn)$_3$O$_4$ (*Tableau IV.2*) et surplombés par quelques nodules de rutiles TiO$_2$. La strate interne se compose toujours d'oxyde de chrome Cr$_2$O$_3$. La pré-oxydation semble avoir donc bloqué toute évolution de la microstructure de la couche de corrosion. L'alliage Crofer22APU revêtu de La$_2$O$_3$ pré-oxydé (*Figure IV.15*) n'a également que très peu évolué. Quelques grains d'oxyde de structure spinelle (Cr, Mn)$_3$O$_4$ parsèment une couche composée d'un mélange de petits grains d'oxyde pérovskite LaCrO$_3$ et d'oxyde spinelle. La chromine constitue toujours la couche interne. Les observations MEB montrent qu'à première vue, le film d'oxyde de l'alliage Crofer22APU revêtu d'yttrine pré-oxydé (*Figure IV.17*) n'a que très peu évolué. Néanmoins, les analyses cristallographiques ont révélé de très grandes différences (*Tableau IV.2*). En effet, la principale phase cristalline détectée est la pérovskite YCrO$_3$. Ainsi, si l'étape de pré-oxydation de 2 h à 1000°C n'a pas permis de former la phase YCrO$_3$, elle s'est révélée toutefois fondamentale, permettant « d'activer » la réaction de Y$_2$O$_3$ et de la couche de chromine en croissance. La présence de cette structure cristalline est bien évidemment intéressante aux vues de ses propriétés de conductivité électrique.

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	Cr$_2$O$_3$, (Cr,Mn)$_3$O$_4$
	revêtu La$_2$O$_3$	Cr$_2$O$_3$, LaCrO$_3$, (Cr,Mn)$_3$O$_4$
	revêtu Y$_2$O$_3$	Cr$_2$O$_3$, YCrO$_3$, (Cr,Mn)$_3$O$_4$
Fe30Cr	non revêtu	Cr$_2$O$_3$
	revêtu La$_2$O$_3$	Cr$_2$O$_3$, LaCrO$_3$
	revêtu Y$_2$O$_3$	Cr$_2$O$_3$, YCrO$_3$, Y$_2$O$_3$
Haynes230	Non revêtu	Cr$_2$O$_3$, (Cr,Mn)$_3$O$_4$
	revêtu La$_2$O$_3$	Cr$_2$O$_3$, LaCrO$_3$, (Cr,Mn)$_3$O$_4$
	Revêtu Y$_2$O$_3$	Cr$_2$O$_3$, YCrO$_3$, Y$_2$O$_3$, (Cr,Mn)$_3$O$_4$

Tableau IV.2 : phases cristallines identifiées par DRX après vieillissement à 800°C pendant 100 h sous air à la pression atmosphérique des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE$_2$O$_3$ pré-oxydés

L'étude cinétique avait permis de démontrer l'effet bénéfique de la pré-oxydation sur la résistance à la corrosion de l'acier Fe30Cr non revêtu. Les conclusions des analyses microstructurales après vieillissement sont plus nuancées (*Figure IV.14 – Tableau IV.2*). La majeure partie de la couche d'oxyde est composée de grains colonnaires de chromine. Néanmoins, quelques zones écaillées sont également présentes, certainement formées lors du refroidissement. Elles sont caractéristiques d'une très faible adhérence de la couche de corrosion. Après vieillissement, les surfaces de l'alliage revêtu de La$_2$O$_3$ et de Y$_2$O$_3$ pré-oxydé restent quasiment inchangées (*Figure IV.16* et *Figure IV.18*). Seule la taille des grains d'oxyde a légèrement augmenté. Comme dans le cas de l'alliage Crofer22APU, lors du vieillissement à 800°C, l'yttrine a réagi avec la sous-couche de chromine pour former la pérovskite YCrO$_3$. Néanmoins, quelques traces d'yttrine sont encore détectées.

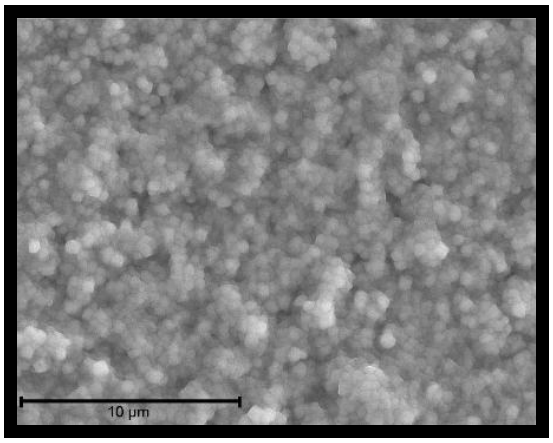


Figure IV.13 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

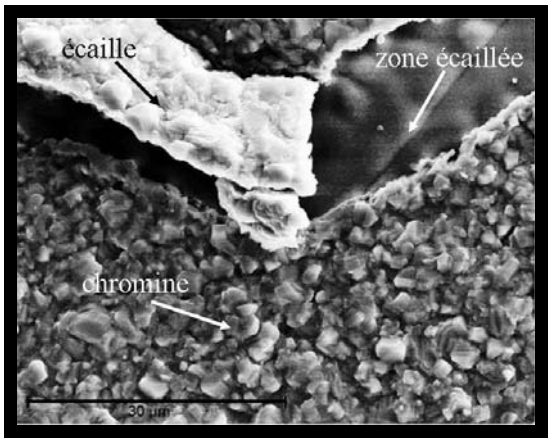


Figure IV.14 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

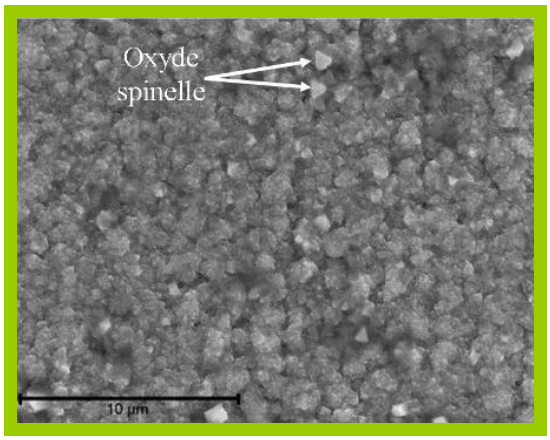


Figure IV.15 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

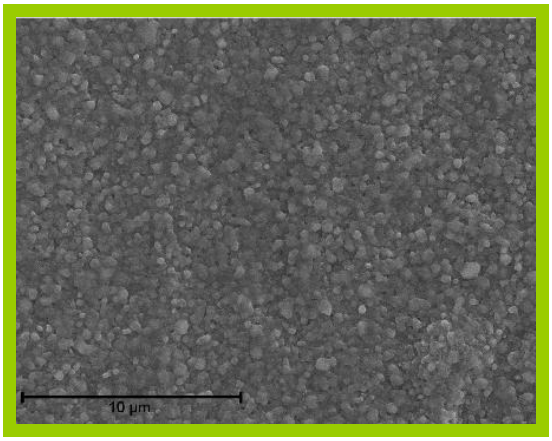


Figure IV.16 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

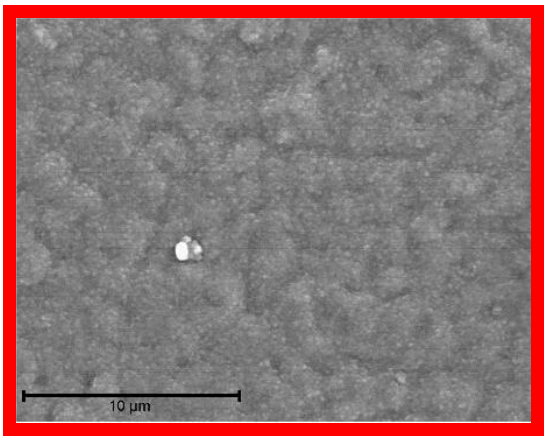


Figure IV.17 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

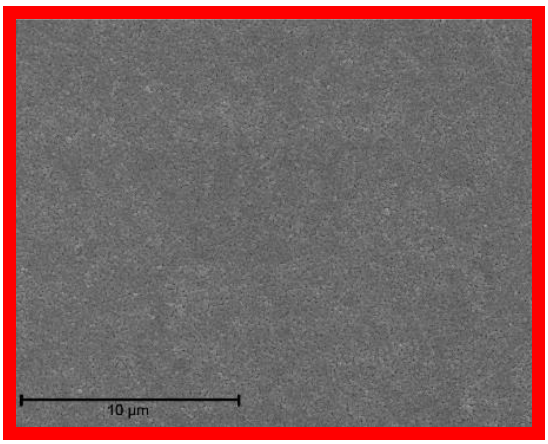


Figure IV.18 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

Comme pour les aciers inoxydables ferritiques, le film d'oxyde formé sur l'alliage Haynes230 non revêtu pré-oxydé a très peu évolué (*Figure IV.19 – Tableau IV.2*). La couche de corrosion est composée d'un mélange de deux microstructures. La première se compose de grains très fins équiaxes, probablement de la chromine d'après les analyses DRX ; la seconde a une géométrie typique des oxydes spinelles. Concernant l'Haynes230 revêtu de La_2O_3 pré-oxydé (*Figure IV.20*), la couche a légèrement évolué. Deux strates peuvent être distinguées : des cristaux d'oxyde spinelle surplombent une couche de grains fins équiaxes de pérovskite, $LaCrO_3$. Enfin, l'yttrine initialement présente après la pré-oxydation a également réagi partiellement pour former un oxyde pérovskite, $YCrO_3$ (*Figure IV.21*).

IV.2.3. Profil de composition des couches d'oxyde

L'étude cinétique et les observations MEB ont montré que la pré-oxydation permettait de bloquer quasiment le phénomène d'oxydation au cours du vieillissement sous air à 800°C (au moins pendant 100 h). La distribution des éléments chimiques établie par SIMS sur les aciers Crofer22APU et Fe30Cr revêtus ou non revêtus pré-oxydés confirme l'influence bénéfique de la pré-oxydation.

Concernant l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé (*Figure IV.22.a*), le profil SIMS après vieillissement est quasiment identique à celui observé préalablement au vieillissement, seule l'épaisseur de l'oxyde de type spinelle semble avoir augmenté. L'importante épaisseur du métal affecté par la ségrégation du Ti à l'interface interne est toujours présente. Toutefois, la ségrégation externe n'est plus observée. Le Ti semble s'être dilué dans la couche interne de chromine. La pré-oxydation semble donc favoriser la dilution du Ti dans toute l'épaisseur de la couche de chromine au détriment de la formation d'oxyde rutile. La couche de chromine ainsi dopée pourrait avoir de meilleures propriétés électriques que celle obtenue sans pré-oxydation. Enfin, ce profil indique que la pré-oxydation ne permet pas de stopper la migration du Fe vers l'interface externe.

Dans le cas de l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé (*Figure IV.22.b*), le vieillissement à 800°C ne modifie que très partiellement le profil de composition chimique. La couche externe, légèrement plus épaisse, se compose toujours d'un mélange intime d'oxyde spinelle et de pérovskite, dopé par du Fe. La ségrégation du Ti à la surface de cette couche n'apparaît plus, mais est toujours présente à l'interface interne. La couche interne de chromine n'a pas épaissi. Toutefois c'est la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Crofer22APU revêtu d'yttrine qui semble avoir le plus évolué (*Figure IV.22.c*). L'yttrium est toujours accumulé à l'interface externe mais cette accumulation est cette fois-ci associée à la phase pérovskite $YCrO_3$ identifiée par DRX. Celle-ci est dopée par d'autres éléments, tels que le Mn, le Ti ou le Fe, permettant une amélioration des propriétés électriques. La couche intermédiaire d'oxyde spinelle a, comme précédemment, légèrement épaissi alors que la couche de chromine n'a pas évolué. Un enrichissement en Ti à l'interface interne est présent.

Les profils SIMS réalisés après vieillissement sous air sur l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu pré-oxydé n'ont que très peu évolué. Dans le cas de l'alliage non revêtu (*Figure IV.23.a*), la couche de chromine, non dopée par le Fe, a une épaisseur plus importante après vieillissement. En présence du revêtement de La_2O_3 (*Figure IV.23.b*), la couche est identique à celle observée avant vieillissement. Comme dans le cas du Crofer22APU, c'est le profil obtenu sur l'échantillon revêtu d'yttrine pré-oxydé qui a le plus évolué (*Figure IV.23.c).* L'yttrium se concentre préférentiellement à la surface du matériau, sous forme d'yttrine, mais commence cependant à se répartir dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde, ceci étant associé à la phase pérovskite détectée en DRX.

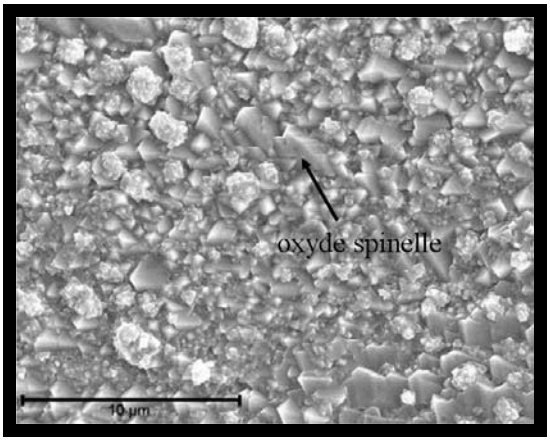


Figure IV.19 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 non revêtu pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

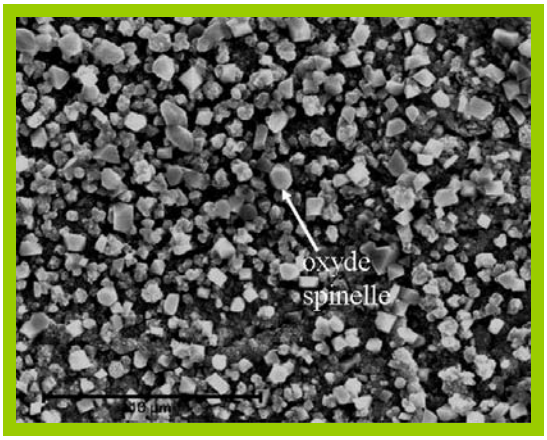


Figure IV.20 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

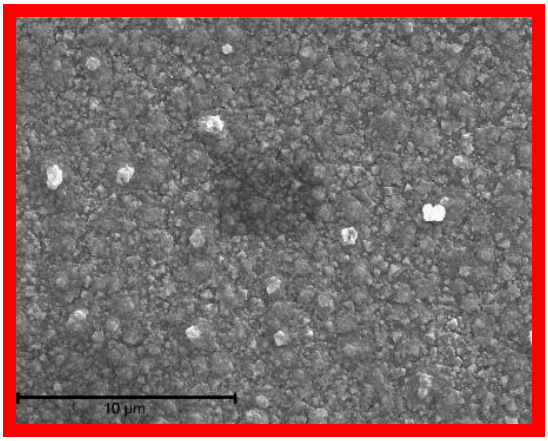
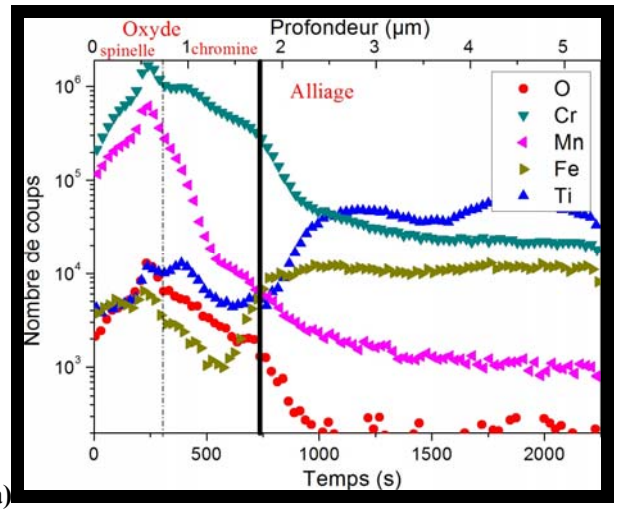
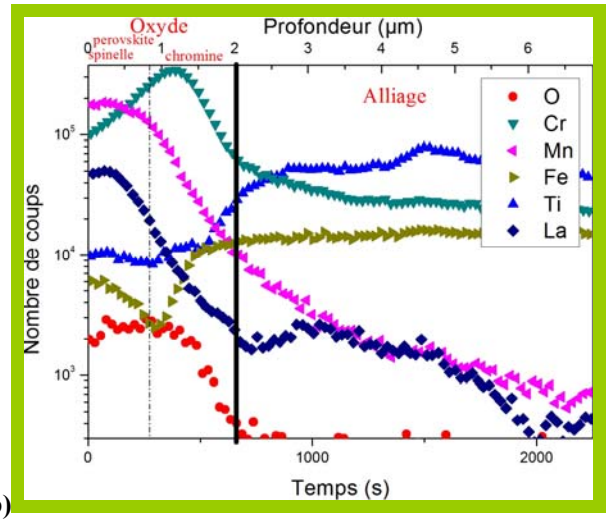


Figure IV.21 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.

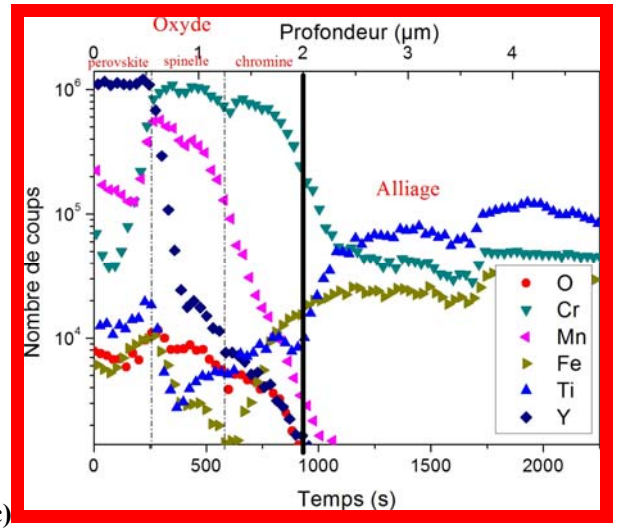
Figure IV.22 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) pré-oxydés après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.



(a)

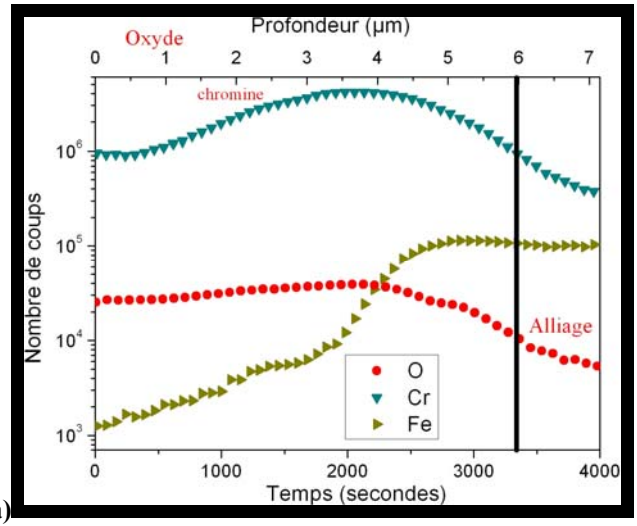


(b)

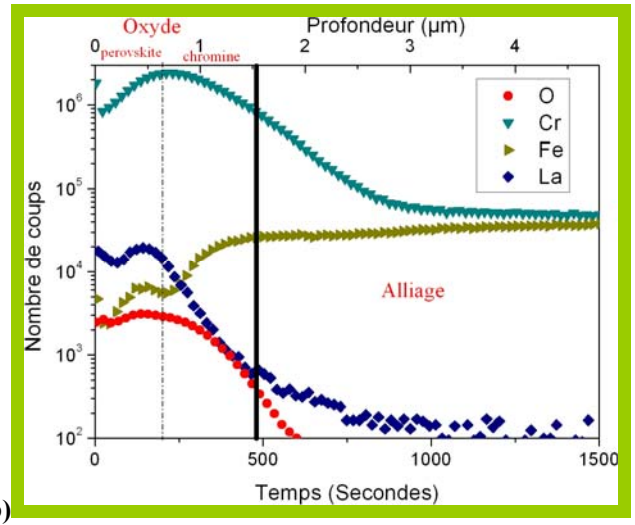


(c)

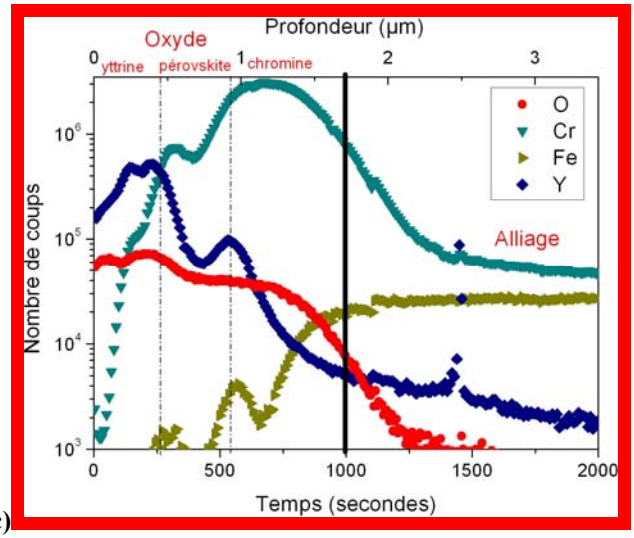
Figure IV.23 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et d'Y_2O_3 (c) pré-oxydés après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 100 h à 800°C.



(a)



(b)



(c)

En résumé, les analyses SIMS ont donc démontré que sur 100 h la pré-oxydation bloque, lors du vieillissement à 800°C, la formation de la couche de chromine pour les alliages Fe30Cr et Crofer22APU revêtus, et l'alliage Crofer22APU non revêtu. Le phénomène d'oxydation dans le cas de l'acier Crofer22APU ne se caractérise alors que par l'épaississement de la couche de spinelle.

IV.2.4. Mesure de conductivité

L'évolution du paramètre ASR n'a été suivie que dans le cas de l'acier Crofer22APU revêtu et non revêtu pré-oxydé (*Figure IV.24.a*). Dans tous les cas, la valeur du paramètre ASR après 100 heures est inférieure à la limite maximum acceptée. Comme dans le cas des résultats de thermogravimétrie, la comparaison des valeurs ASR obtenues de l'alliage Crofer22APU avec et sans pré-oxydation (*Figure IV.24.b*) montre que la pré-oxydation a un effet bénéfique sur les propriétés électriques de l'alliage. Dans le cas de l'échantillon non revêtu, la pré-oxydation permet une diminution de 25 % par rapport à l'échantillon non pré-oxydé (ASR=64 mΩ.cm^2). Ce résultat peut paraître un peu étrange. En effet, même si la cinétique d'oxydation est très faible, la couche d'oxyde formée lors de la pré-oxydation est nettement plus épaisse, ce qui présuppose une résistance électrique plus grande du film de corrosion. Deuxièmement, si les cinétiques d'oxydations sont plus lentes, l'augmentation du paramètre ASR au cours du temps sera forcément plus faible. Toutefois, une diminution de la vitesse d'oxydation se traduit par une diminution du nombre et du mouvement des porteurs de charge et donc de la conductivité électrique de l'oxyde [**5**]. La présence d'une couche d'oxyde spinelle couvrante (au détriment de la chromine) dans le cas de l'alliage non revêtu pré-oxydé pourrait expliquer cette très nette amélioration de la conductivité électrique de la couche.

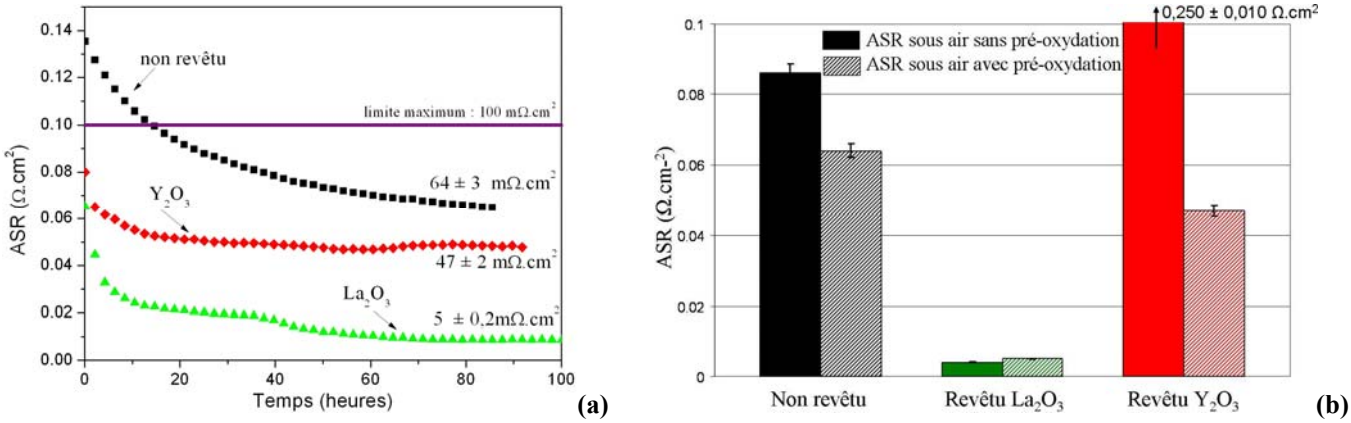


Figure IV.24 : (a) Courbes ASR de l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé pendant 100 h à 800°C sous air à la pression atmosphérique. (b) Comparaison du paramètre ASR de l'alliage Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé ou non.

Dans le cas de l'alliage revêtu de La_2O_3, la pré-oxydation n'a pas d'influence sur les propriétés électriques (ASR=5 mΩ.cm^2). Ce phénomène s'explique très certainement par le fait que la pré-oxydation n'a aucune influence sur la formation de la pérovskite. L'augmentation de la réactivité de l'yttrine grâce à la pré-oxydation est forcément un point très positif. En effet, après pré-oxydation, la présence de $YCrO_3$ dopée qui a une conductivité électrique élevée a permis une très nette diminution du paramètre ASR (ASR=47 mΩ.cm^2). En revanche, même dopée la pérovskite $YCrO_3$ a des propriétés électriques plus faibles que celle de la pérovskite $LaCrO_3$ dopée. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de matériau d'interconnecteurs céramiques. Par exemple, à 1000°C, la pérovskite $Y_{0,85}Ca_{0,15}CrO_{3-\delta}$ possède une résistivité de 83 mΩ.cm alors que celle de la pérovskite $La_{0,85}Ca_{0,15}CrO_{3-\delta}$ est de 55 mΩ.cm [**6**].

IV.3. Vieillissement sous $H_2/10\%H_2O$ (côté anode de la pile)

IV.3.1. Etude cinétique

Des oxydations sous 150 mbar de $H_2/10\%H_2O$ à 800°C ont été réalisées pendant 100 h de manière à déterminer l'influence de la pré-oxydation en milieu anodique. Comme sous air, le point de départ des cinétiques de croissance (*Figure IV.25*, *Figure IV.26* et *Figure IV.27*) correspond à la prise de masse acquise lors de la pré-oxydation. La pré-oxydation améliore nettement le phénomène de corrosion sous $H_2/10\%H_2O$. Il se caractérise par une prise de masse plus faible que celle obtenue sans pré-oxydation.

L'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé présente après vieillissement une prise de masse 77 % plus faible que celle obtenue sans pré-oxydation. L'oxydation suit, après un régime transitoire plus lent, un régime cinétique parabolique dont la constante de vitesse parabolique k_p est égale à 1,79 (±0,05).10^{-13} $g^2.cm^{-4}.s^1$. Elle est certes dix fois plus grande que celle obtenue sous air avec pré-oxydation mais reste dix fois plus petite que celle obtenue sous $H_2/10\%H_2O$ sans pré-oxydation préalable. Le caractère néfaste de la vapeur d'eau en milieu anodique semble donc être atténué. Un effet bénéfique est observé en présence de dépôt de La_2O_3 ou de Y_2O_3. La prise de masse étant extrêmement faible (inférieure à 10 µg.cm^2) lors du vieillissement, il a été impossible de déterminer le type de régime cinétique d'oxydation.

Dans le cas de l'alliage Crofer22APU, le comportement à l'oxydation semble plus complexe. L'alliage non revêtu ou revêtu d'yttrine présente un comportement similaire à celui observé sous air. La vitesse d'oxydation étant faible, toute conclusion sur le type de régime le cinétique est de nouveau impossible. Dans le cas de l'alliage revêtu de La_2O_3, comportement est légèrement différent. La cinétique est extrêmement rapide en début d'oxydation (plus de 50 µg.cm^2 en quelques heures) puis ralentit fortement pour former un plateau.

Concernant l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 ou de Y_2O_3, les mêmes conclusions sur l'effet bénéfique de la pré-oxydation peuvent être tirées de l'interprétation des courbes cinétiques. En l'absence de revêtement, la courbe connaît en début d'oxydation une légère perte de masse. Cette perte de masse pourrait être liée au phénomène de réduction du NiO formé lors de la pré-oxydation. En effet, la pression d'équilibre en oxygène du couple Ni/NiO est à 800°C de $p_{O_2}=10^{-11}$ Pa ; elle est supérieure à la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère anodique, $p_{O_2}=10^{-16}$ Pa. Ainsi, au début de la mesure cinétique, une réduction du NiO en Ni peut avoir lieu et se caractérise alors par une légère perte de masse.

Si les tests sur 100 heures sont très encourageants pour la suite, il faut néanmoins être très vigilant. Aucune explication convaincante ne peut encore être envisagée pour expliquer l'effet bénéfique d'une pré-oxydation sur la résistance à la corrosion en milieu anodique. Dans la plupart des cas, les courbes cinétiques présentent des ondulations. Ce problème a déjà été évoqué dans le chapitre précédent. Celles-ci sont de plus faible amplitude (de l'ordre de quelques microgrammes) et la périodicité est proche de 24 heures. Elles sont liées à la thermobalance : le cordon chauffant permettant de thermostater la tête de balance ne permet pas de corriger entièrement les phénomènes d'alternances jour-nuit. Enfin, il faut noter que les cinétiques d'oxydation ne peuvent en aucun cas être perturbées par les phénomènes de volatilisation. Sous $H_2/10\%H_2O$, la pression partielle en oxygène ($5{,}82*10^{-16}$ Pa) est trop faible pour considérer les espèces volatiles d'oxyde de chrome.

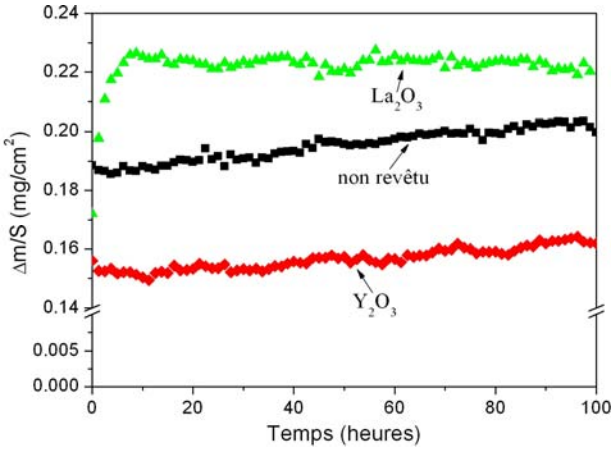


Figure IV.25 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'acier Crofer22APU non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé puis oxydé 100 heures à 800°C sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

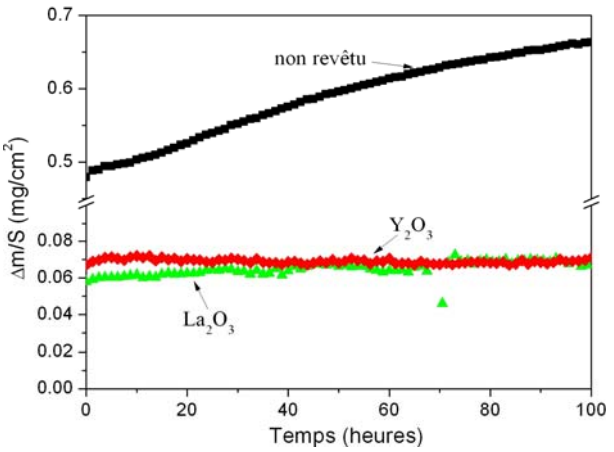


Figure IV.26 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'acier Fe30Cr non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé puis oxydé 100 heures à 800°C sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

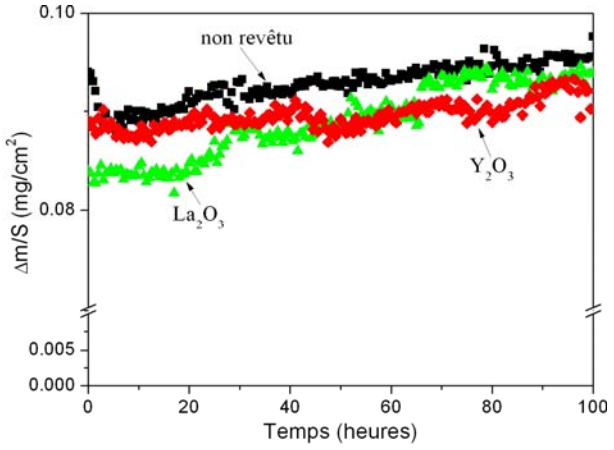


Figure IV.27 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de RE_2O_3 pré-oxydé puis oxydé 100 heures à 800°C sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

IV.3.2. Morphologie des couches d'oxyde

Après oxydation sous air, les morphologies des alliages revêtus et non revêtus pré-oxydés n'étaient que partiellement affectées. Sous $H_2/10\%H_2O$, ce n'est pas toujours le cas.

La microstructure de l'alliage Crofer22APU non revêtu pré-oxydé vieilli 100 h à 800°C sous $H_2/10\%H_2O$ est présentée *Figure IV.28*. La couche d'oxyde est homogène et se compose de trois strates. La strate la plus profonde se compose de chromine. La strate intermédiaire est similaire à celle obtenue après pré-oxydation. Elle est constituée de grains fins riches en Cr, Mn et O : probablement la phase spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ (*Tableau IV.3*). La couche externe n'est pas totalement couvrante et se compose de fines aiguilles et plaquettes. Cette microstructure, déjà observée dans le chapitre précédent, est caractéristique d'un vieillissement sous atmosphère enrichie en vapeur d'eau et pauvre en oxygène. Les analyses chimiques locales n'ont pas révélé de différence de composition. En outre, il semble que les nodules de rutile présent après la pré-oxydation aient complètement disparu. Cela s'explique par une solubilité plus importante de Ti dans la chromine et l'oxyde spinelle aux faibles pressions partielles en oxygène [**7**]. Enfin, la pré-oxydation semble stopper la formation de l'oxyde de manganèse MnO puisqu'aucune trace de ces oxydes n'a été détectée en DRX.

Comme cela avait été le cas sous air, la microstructure du Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé n'a que très peu évolué sous $H_2/10\%H_2O$ (*Figure IV.30*). Elle se compose en surface de grains fins, mélange d'un oxyde spinelle et de la pérovskite $LaCrO_3$, la strate interne étant toujours composée d'oxyde de chrome. Si, sans pré-oxydation, le milieu anodique a limité la formation d'un chromite de lanthane $LaCrO_3$ au profit de la synthèse d'un manganite de lanthane $LaMnO_3$ elle ne semble pas déstabiliser la pérovskite $LaCrO_3$ formée lors de la pré-oxydation. Cette observation est très intéressante mais n'est pas étonnante. En effet, au début des recherches sur les matériaux d'interconnecteurs, l'utilisation de matériaux céramiques tels que les chromites de lanthane dopés ($La_{1-x}Ca_xCrO_4$) était très courante [**8**, **9, 10**]. Ces matériaux avaient été choisis en raison de leur stabilité chimique aussi bien en milieu cathodique qu'en milieu anodique. Enfin, comme dans le cas de l'alliage non revêtu, il semble que la pré-oxydation limite la diffusion du Mn et la formation de MnO.

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $YCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $YCrO_3$
Haynes230	Non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$
	Revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $YCrO_3$, $(Cr,Mn)_3O_4$,

Tableau IV.3 : phases cristallines identifiées par DRX après vieillissement à 800°C pendant 100 h sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 pré-oxydés

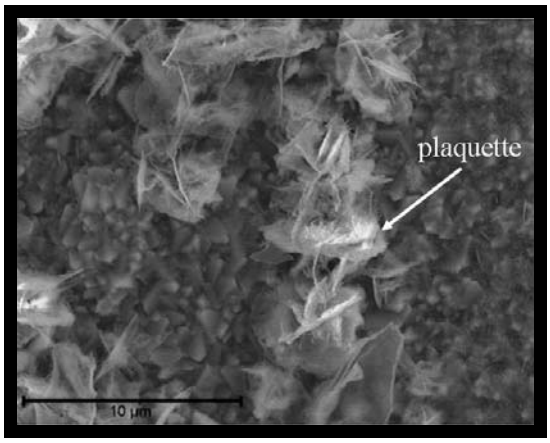


Figure IV.28 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

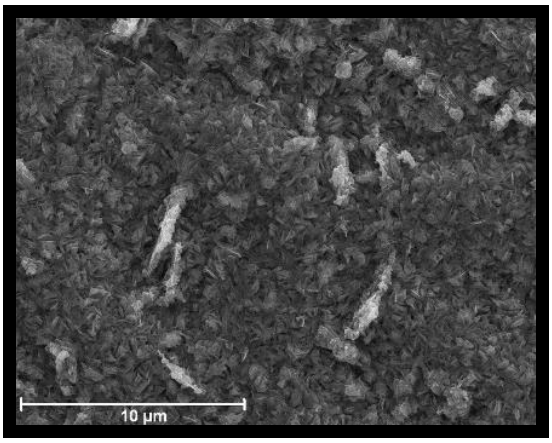


Figure IV.29 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

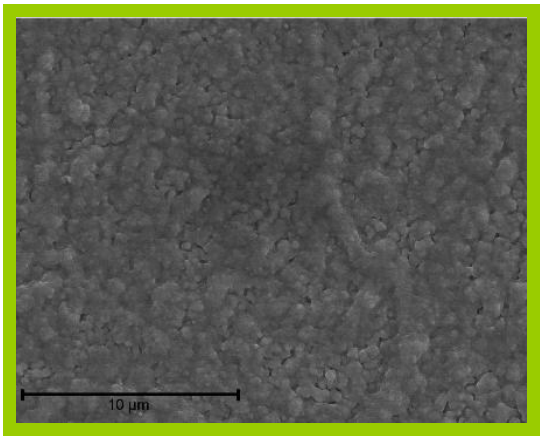


Figure IV.30 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

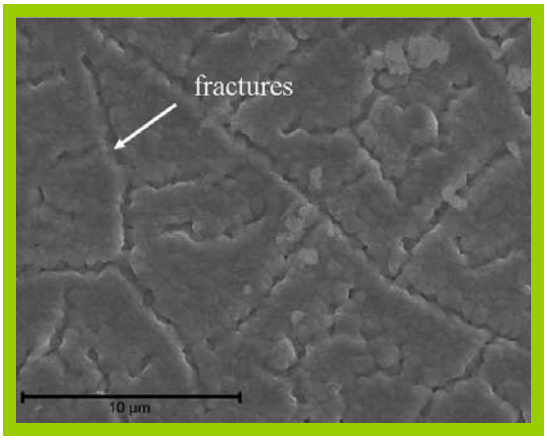


Figure IV.31 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

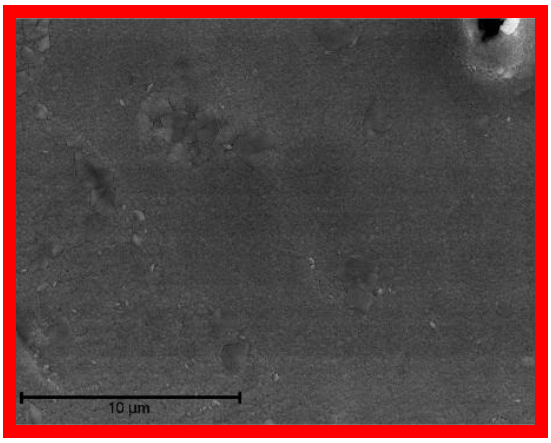


Figure IV.32 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

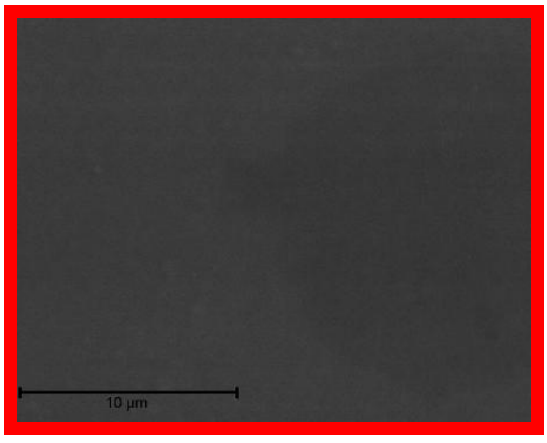


Figure IV.33 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

Concernant le revêtement de Y_2O_3, la morphologie du film de corrosion est très peu modifiée (*Figure IV.32*). Elle se compose de petits grains parsemés de quelques oxydes spinelle. L'oxyde MnO n'est toujours pas présent. Les analyses DRX ont révélé la présence de chromine, d'oxyde spinelle, d'une pérovskite $YCrO_3$ et surtout de Y_2O_3. Alors que, lors du vieillissement sous air, la pré-oxydation avait permis de former la phase pérovskite $YCrO_3$, sous $H_2/10\%H_2O$, cette phase de pré-oxydation à 1000°C ne semble pas suffire. Ce retard de formation a déjà été observé dans le cas du Crofer22APU revêtu de La_2O_3 non pré-oxydé vieilli sous $H_2/10\%H_2O$ et est en accord avec l'étude de Kawamura et al. [**11**] sur le minimum de réactivité entre les oxydes simples de chrome et d'yttrium. L'étape de pré-oxydation est indispensable à la formation de $YCrO_3$ mais un vieillissement sous une faible pression partielle en vapeur d'eau peut complètement la stopper.

Après oxydation sous $H_2/10\%H_2O$, l'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé présente une morphologie nettement différente de celle observée avant vieillissement (*Figure IV.29*). La couche est homogène et semble plus adhérente que sous air puisqu'aucune zone écaillée n'a été observée. Cette augmentation de l'adhérence des couches de chromine en présence de vapeur d'eau a été de nombreuses fois illustrée dans la littérature et s'explique par une augmentation de la diffusion anionique, limitant ainsi la formation de pores à l'interface oxyde/métal [**12**]. De plus, la couche se compose d'amas de petites aiguilles et de plaquettes de chromine.

Dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 (*Figure IV.31*), les analyses DRX confirment l'intérêt de l'étape de pré-oxydation. En effet, sans pré-oxydation, sous milieu anodique et en raison d'une pression partielle en oxygène trop faible, le revêtement de La_2O_3 n'avait pas réagi avec la chromine en croissance pour former la phase pérovskite $LaCrO_3$. La pré-oxydation a permis de préformer cette pérovskite $LaCrO_3$ à la surface de l'alliage Fe30Cr revêtu de La_2O_3. D'un point de vue morphologique, la surface est homogène. La strate supérieure de pérovskite est néanmoins parsemée de quelques fissures. Leur présence pourrait être due à la faible pression partielle en oxygène qui règne lors du vieillissement sous $H_2/10\%H_2O$. Lors du vieillissement sous milieu anodique, les interconnecteurs céramiques sont connus pour être victime d'une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène [**10**, **13**]. Cette augmentation génère des contraintes mécaniques pouvant causer la rupture mécanique du matériau. Il est envisageable de transposer ce phénomène à la fine couche de pérovskite formée lors de la pré-oxydation. Après vieillissement sous $H_2/10\%H_2O$, l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé (*Figure IV.33*) ne présente quasiment aucune différence de morphologie et de composition chimique par rapport à celles observées juste après la pré-oxydation. L'yttrine n'a que très partiellement réagi avec la chromine pour former la pérovskite $YCrO_3$.

Concernant l'alliage Haynes230 non revêtu pré-oxydé, la microstructure de l'oxyde est atypique (*Figure IV.34*). La strate la plus profonde se compose de grains très fins riches en Cr, Mn, et O : probablement l'oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$. La strate externe se compose de nodules brillants riches en Ni et pauvres en O. Il s'agit de nickel métallique provenant de la réduction de NiO formé lors de la pré-oxydation en Ni. Cette réduction de NiO avait été soupçonnée lors de l'analyse des courbes cinétiques. La microstructure de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après vieillissement (*Figure IV.35*) est semblable à celle formée précédemment. Elle se compose d'une strate externe d'oxyde spinelle, d'une strate intermédiaire d'oxyde pérovskite et d'un film interne de chromine. Le comportement sous $H_2/10\%H_2O$ de l'alliage Haynes230 revêtu d'yttrine pré-oxydé (*Figure IV.36*) est nettement différent de celui observé avant oxydation. La morphologie est semblable à celle

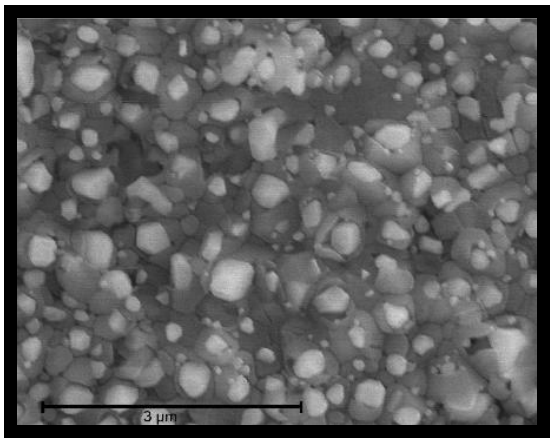


Figure IV.34 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 non revêtu pré-oxydé après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

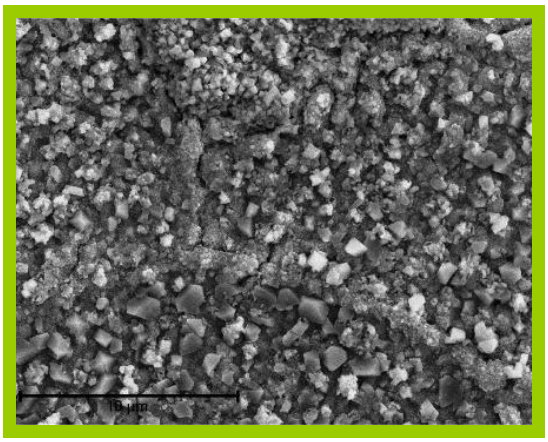


Figure IV.35 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

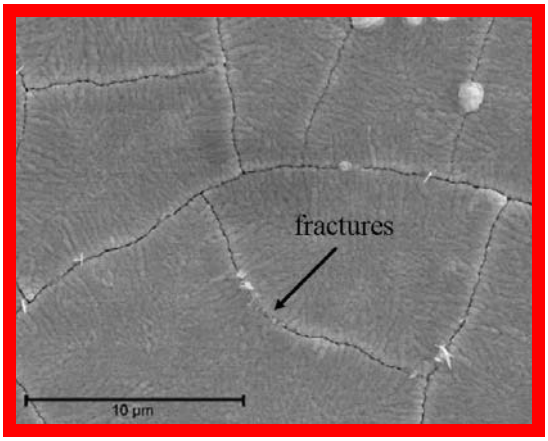


Figure IV.36 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.

observée sous air sans pré-oxydation préalable. La surface est homogène et montre une surface lisse riche en yttrium, présentant un aspect « boue séchée » : il s'agit de la couche d'yttrine qui, même si elle a subi une pré-oxydation, n'a pas interagi avec l'oxyde de croissance.

IV.3.3. Profil de composition des couches d'oxyde

Les profils de composition chimique des couches d'oxyde obtenus par SIMS sur les échantillons pré-oxydés vieillis sous $H_2/10\%H_2O$ présentent de très nettes différences par rapport aux profils réalisés avant vieillissement.

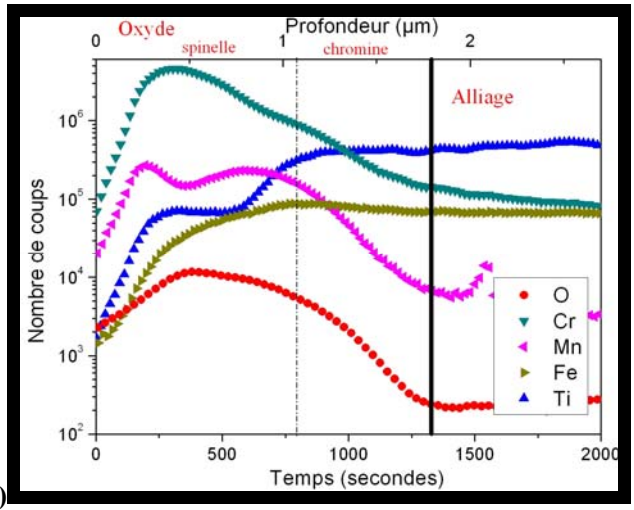
Dans le cas de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé (*Figure IV.37.a*), aucune trace de MnO n'a été détectée en DRX mais la couche de chromine interne s'est nettement enrichie en Mn et en Fe : la pré-oxydation ne semble donc pas stopper la diffusion importante du Fe et du Mn sous atmosphère anodique observée dans le *Chapitre III*. Comme sous air, la zone interne affectée par la ségrégation du Ti est très importante. En revanche, si aucune ségrégation en Ti à l'interface externe n'est observée après vieillissement, son signal est nettement plus important dans la chromine et dans l'oxyde spinelle qu'avant. Il s'agit probablement de l'effet conjugué de la présence de vapeur d'eau qui accélère la corrosion du Ti, et d'une faible pression partielle en oxygène qui permet de le solubiliser davantage dans les couches d'oxyde. Sa présence est intéressante puisqu'il augmente sensiblement la conductivité électrique de la chromine et des oxydes spinelles.

Concernant l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé (*Figure IV.37.b*), la composition chimique de la couche externe ne semble que très faiblement affectée par le vieillissement sous $H_2/10\%H_2O$. Le signal en La atteint son maximum à l'interface externe, ce qui correspond à la phase pérovskite $LaCrO_3$ détectée en DRX. Sous $H_2/10\%H_2O$, il semble que la pré-oxydation du revêtement de La_2O_3 soit très efficace puisque la pérovskite a parfaitement bloqué la migration du Fe et du Ti vers l'interface externe. Elle est néanmoins dopée par du Mn. Comme dans le cas de l'échantillon non revêtu, la délimitation de la frontière entre l'oxyde spinelle et la chromine est délicate. En effet, le signal de Mn est nettement plus important dans la partie interne qu'avant vieillissement à 800°C. Enfin, un enrichissement en Fe est nettement visible dans cette même partie interne de l'oxyde.

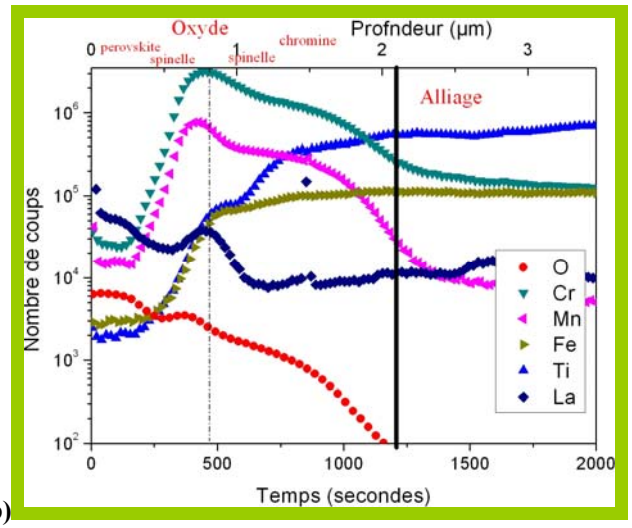
Contrairement au vieillissement sous air, c'est la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier Crofer22APU revêtu d'yttrine pré-oxydé qui semble avoir le moins évolué (*Figure IV.37.c*). L'yttrine est toujours accumulée à l'interface externe sans évolution notable depuis l'étape de pré-oxydation. La faible pression en oxygène bloque donc toute réactivité entre l'yttrine et les oxydes en croissance. En revanche, le film interne d'oxyde se compose principalement d'un oxyde spinelle, la couche de chromine ayant quasiment disparu.

L'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé (*Figure IV.38.a*) présente une couche de chromine qui s'est légèrement épaissie lors du vieillissement : la partie interne du film de corrosion s'est nettement enrichie en Fe. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé, la couche externe de pérovskite à la surface de l'alliage Fe30Cr revêtu de La_2O_3 pré-oxydé (*Figure IV.38.b*) n'a pas été modifiée : c'est la strate interne qui s'est simplement enrichie en Fe. Enfin, le début de réactivité observé dans le cas du revêtement d'yttrine pré-oxydé à la surface de l'acier Fe30Cr (*Figure IV.38.c*) n'a pas évolué.

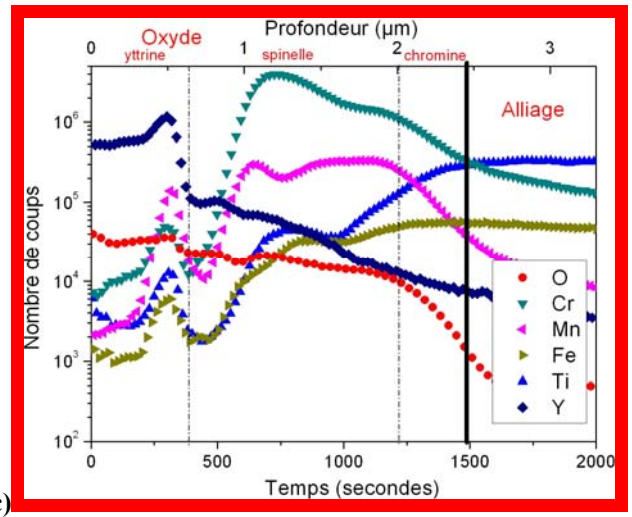
Figure IV.37 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) pré-oxydé après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.



(a)

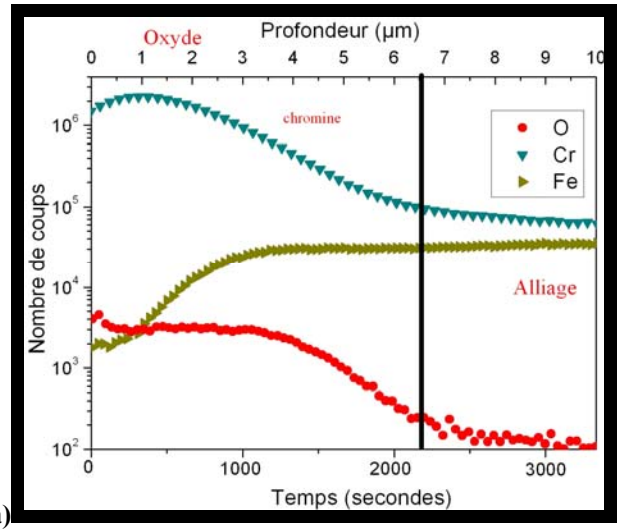


(b)

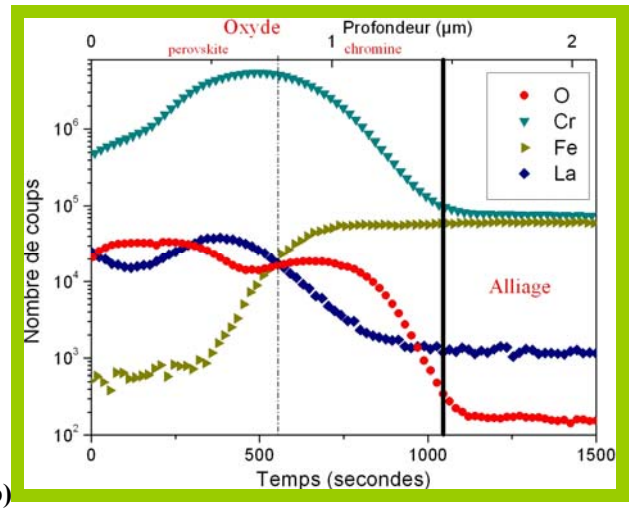


(c)

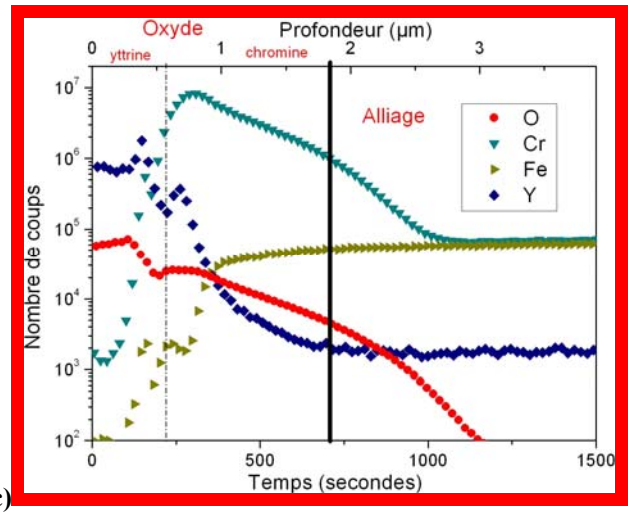
Figure IV.38 : Profil de composition réalisé par SIMS du Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) pré-oxydé après oxydation sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar pendant 100 h à 800°C.



(a)



(b)



(c)

IV.3.4. Mesures de conductivité

En ce qui concerne la conductivité électrique sous $H_2/10\%H_2O$, il est fort probable qu'elle soit bien meilleure avec une pré-oxydation que sans. La présence d'un oxyde pérovskite tel que $LaCrO_3$ semble à première vue intéressante. Les chromites de lanthane sont des semi-conducteurs de type p. Lors de la diminution de la pression partielle en oxygène, les trous d'électron sont consommés par la formation de lacunes d'oxygène. Ce phénomène engendre alors une nette diminution de la conductivité électrique [**14**]. Il est donc fort probable que la conductivité électrique des alliages revêtus de La_2O_3 pré-oxydés soit plus faible sous $H_2/10\%H_2O$ que sous air. La présence d'yttrine est quant à elle toujours défavorable. Enfin, la présence de Ni métallique dans la couche d'oxyde de l'alliage Haynes230 non revêtu pré-oxydé pourrait être très intéressant.

En résumé…

Le *chapitre III* avait permis de démontrer l'effet bénéfique des éléments réactifs sur la résistance à l'oxydation et sur les propriétés électriques à haute température. Dans ce chapitre, les tests d'oxydation pendant 100 h à 800°C sous atmosphères anodique et cathodique ont permis de démontrer **l'effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation d'une pré-oxydation de 2 h à 1000°C sous air**. **Si les vitesses d'oxydation sont beaucoup plus faibles, il est néanmoins difficile de déterminer les types de régimes cinétiques d'oxydation, en particulier dans le cas des alliages Haynes230 et Fe30Cr revêtus où les prises de masse sont quasiment nulles.**

La couche externe des films d'oxyde est toujours formée de l'oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$, qui limite la volatilisation des oxydes de chrome. **Un autre effet bénéfique de la pré-oxydation est l'augmentation significative de la réactivité entre l'yttrine et la chromine, permettant l'apparition de la pérovskite $YCrO_3$ et donc une augmentation de la conductivité électrique des couches d'oxydes**. En revanche, **l'oxydation interne du Ti semble beaucoup plus importante**. Que se soit sous air ou sous $H_2/10\%H_2O$, **l'oxydation de l'alliage Crofer22APU revêtu ou non pré-oxydé se traduit uniquement par un épaississement des couches d'oxyde de type spinelle**.

Sous atmosphère anodique, les couches de pérovskite $LaCrO_3$ sont parfaitement stables mais la synthèse de $YCrO_3$ est complètement bloquée. **La vapeur d'eau a toujours une influence importante sur la morphologie des films de corrosion et semble promouvoir la diffusion du Fe et du Mn vers l'interface externe.** Néanmoins, l'oxyde de manganèse MnO n'est pas présent après 100 h et les couches d'oxyde semblent moins poreuses. Ces manifestations expliquent la complexité des mécanismes contrôlant les processus d'oxydation.

Des mesures concrètes de conductivité sous $H_2/10\%H_2O$ permettraient de trancher sur l'effet de la pré-oxydation. **L'épaississement de la couche d'oxyde est néfaste mais la présence de pérovskite sous air et sous $H_2/10\%H_2O$ est bien évidemment intéressante**. Comme sous air, la cinétique lente est certes intéressante car elle limite l'augmentation du paramètre ASR, mais elle est également synonyme d'un mouvement des porteurs de charge plus faible.

IV.4. Références

[1] S. Chevalier, S. Ched'Homme, A. Bekaddour, K. Amilain-Basset, L. Buisson : Materials and Corrosion 58 (2007) 353-361.
[2] S. Chevalier, G. Bonnet, J. C. Colson, J. P. Larpin : Journal de Chimie Physique 95 (1998) 2083-2102.
[3] B. A. Pint : Oxidation of Metals 45 (1996) 1-37.
[4] S. Chevalier, J. P. Larpin, P. Dufour, G. Strehl, G. Borchardt, K. Przybylski, S. Weber, H. Scherrer : Materials at High Temperatures 20 (2003) 365.
[5] W. Z. Zhu, Y. Mi : Journal of Zhejang University Science 5 (2004) 1471-1503.
[6] W. J. Weber, C. W. Griffin, J. L. Bates : Journal of the American Society 70 (1987) 265-270.
[7] W. J. Quadakkers, J. Prion-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser : Materials at High Temperatures 20 (2003) 115-127.
[8] L. Antoni : Materials Sciences Forum 461-464 (20004) 1073-1090.
[9] S. P. S. Badwak : Solid State Ionics 143 (2001) 39-46.
[10] J. W. Fergus : Solid State Ionics 171 (2004) 1-15.
[11] K.-I. Kawamura, A. Saiki, T. Maruyama, K. Nagata : Journal of the Electrochemical Society 142 (1995) 3073-3077.
[12] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz, S. Chevalier : Scripta Materialia 57 (2007) 671-674.
[13] T. J. Armstrong, J. W. Stevenson, L. R. Pederson, P. E. Raney : Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) 2919-2925.
[14] T. Akashi, T. Maruyama, T. Goto : Solid State Ionics 64 (2003) 177-183.

Chapitre V. Vieillissement longue durée sous air

La durée de fonctionnement d'une pile SOFC étant de l'ordre de 40 000 heures, il a paru pertinent de réaliser des expériences d'oxydation de plus longues durées que la centaine d'heures testée jusqu'à présent et surtout qui se rapprochent d'une durée d'utilisation des matériaux plus conforme à la réalité. Ainsi, la résistance à l'oxydation des différents alliages revêtus et non revêtus a été évaluée après 320 jours (7 680 h) et 640 jours (15 360 h) à 800°C sous air de laboratoire. Des tests d'une durée de 960 jours (23 040 h) sont toujours en cours de vieillissement. Dans le cas des échantillons pré-oxydés, des tests d'oxydation de plus longue durée (320, 640 et 960 jours) ont également été réalisé sur les aciers Crofer22APU et Fe30Cr, mais seuls les résultats issus de 320 jours de vieillissement seront présentés.

V.1. Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

V.1.1. Après 320 jours (7 680 h)

V.1.1.1. Observations macroscopiques

D'une manière générale, les produits de corrosion des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3 après 320 jours d'oxydation à 800°C sous air de laboratoire (*Figure V.1*, *Figure V.2* et *Figure V.3*) se sont développés de façon privilégiée sur les arêtes. Ce sont des effets de bords qui sont liés à la faible taille des échantillons.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU non revêtu (*Figure V.1.a*), la couche de corrosion est lisse, homogène et adhérente au substrat, ne présentant ni écaillage, ni décollement. Celle de l'alliage revêtu de La_2O_3 (*Figure V.1.b*) est certes homogène mais très accidentée, très fragile et scintille à l'œil nu. La surface de l'échantillon revêtu de Y_2O_3 (*Figure V.1.c*) est très hétérogène. La majeure partie de la surface se compose, comme dans le cas précédent, d'un oxyde brillant et peu adhérent au substrat. Cependant, de larges nodules de couleur pourpre sont apparus préférentiellement sur les bords de l'échantillon. Ces premières constatations montrent que les éléments réactifs ne semblent plus avoir un effet bénéfique sur l'adhérence des couches d'oxyde de l'alliage Crofer22APU après un vieillissement de 320 jours.

Dans le cas de l'acier Fe30Cr, le comportement opposé est observé. En effet, l'alliage non revêtu présente un écaillage relativement important (zones brillantes sur la *Figure V.2.a*) et des petites fissures sont discernables sur toute la surface de l'oxyde. En présence d'un revêtement de La_2O_3 (*Figure V.2.b*), la couche est plus adhérente et les produits de corrosion se sont principalement développés sur les bords. La teinte verte de cet échantillon est typique de l'oxyde chrome et il est intéressant de remarquer que les grains du métal sous-jacent sont discernables : ils présentent des teintes légèrement différentes, témoignant de leur différence de réactivité. Le revêtement de Y_2O_3 (*Figure V.2.c*) semble le plus efficace. La couche paraît ne pas s'être développée et les irisations observées après le procédé MOCVD sont encore nettement discernables.

L'alliage Haynes230 a un comportement similaire à celui de l'acier Crofer22APU. L'alliage non revêtu (*Figure V.3.a*) et revêtu de La_2O_3 (*Figure V.3.b*) présente une couche d'oxyde lisse et très adhérente au substrat. La couche d'oxyde formée sur l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 (*Figure V.3.c*) est d'aspect brillant, plus accidentée mais est adhérente au substrat.

(a) **(b)** **(c)**

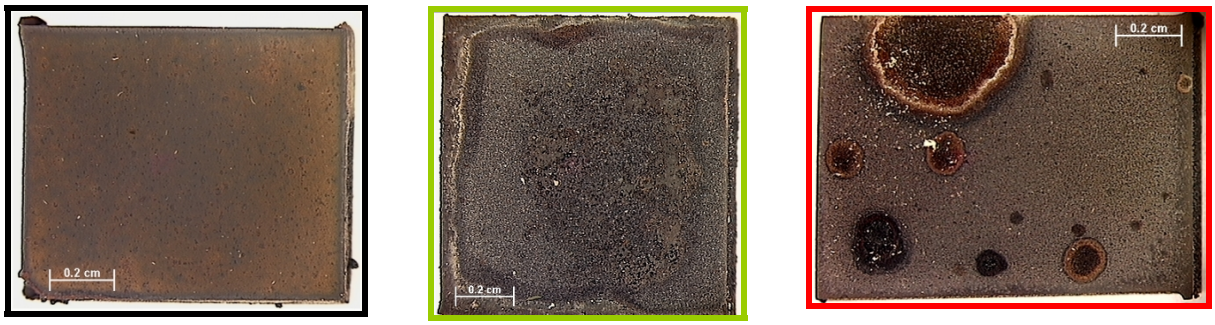


Figure V.1 : Observation macroscopique de l'alliage Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu de Y_2O_3 (c) après 320 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C.

(a) **(b)** **(c)**

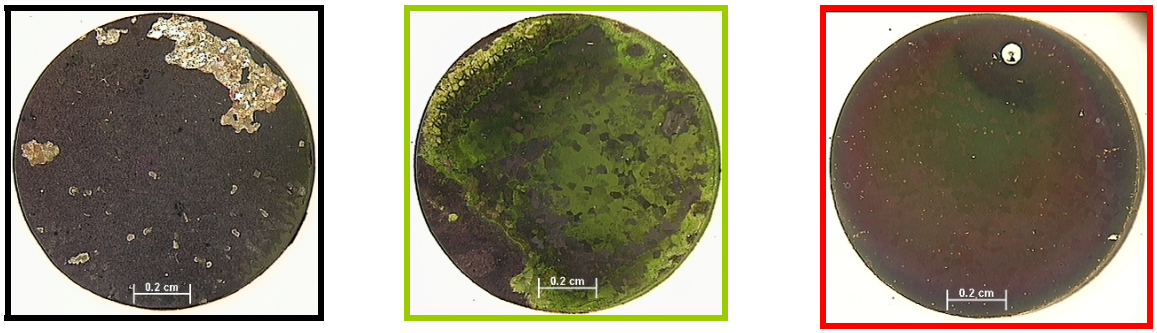


Figure V.2 : Observation macroscopique de l'alliage Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu de Y_2O_3 (c) après 320 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C.

(a) **(b)** **(c)**

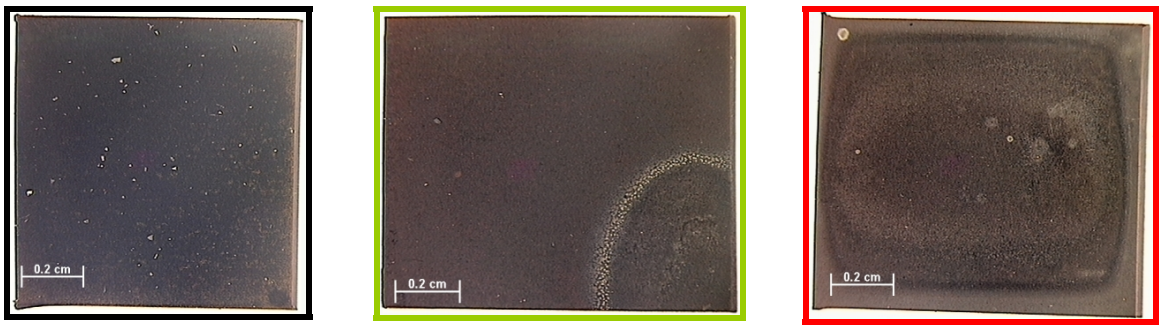


Figure V.3 : Observation macroscopique de l'alliage Haynes230 non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu de Y_2O_3 (c) après 320 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C.

V.1.1.2. Prise de masse

Les cinétiques d'oxydation des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3 n'ont pas été suivies en continu, mais les échantillons ont été pesés (prise de masse nette*) après vieillissement. Pour valider la reproductibilité, deux échantillons ont été testés à chaque fois (*Figure V.4*). La prise de masse estimée à partir des constantes de vitesse parabolique déterminées précédemment est donnée à titre de comparaison, cette estimation étant applicable en supposant que la formation de la couche d'oxyde suit la cinétique d'oxydation déterminée lors des oxydations de 100 h.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU non revêtu, il existe une parfaite adéquation entre la masse réelle et la masse estimée. En revanche, les masses nettes réelles de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 et de Y_2O_3 sont accrues respectivement de 148 et 68 % par rapport aux masses estimées et dépassent même celle de l'échantillon non revêtu. Cette accélération de la vitesse de corrosion démontre qu'au cours du vieillissement, un ou plusieurs changements de cinétique d'oxydation ont eu lieu en présence d'oxyde d'éléments réactifs. Par ailleurs, ces derniers ont un effet néfaste sur la résistance à la corrosion de l'acier Crofer22APU sur une longue période. Cette dernière affirmation est assez décevante et va à l'encontre des résultats observés après 100 h d'oxydation.

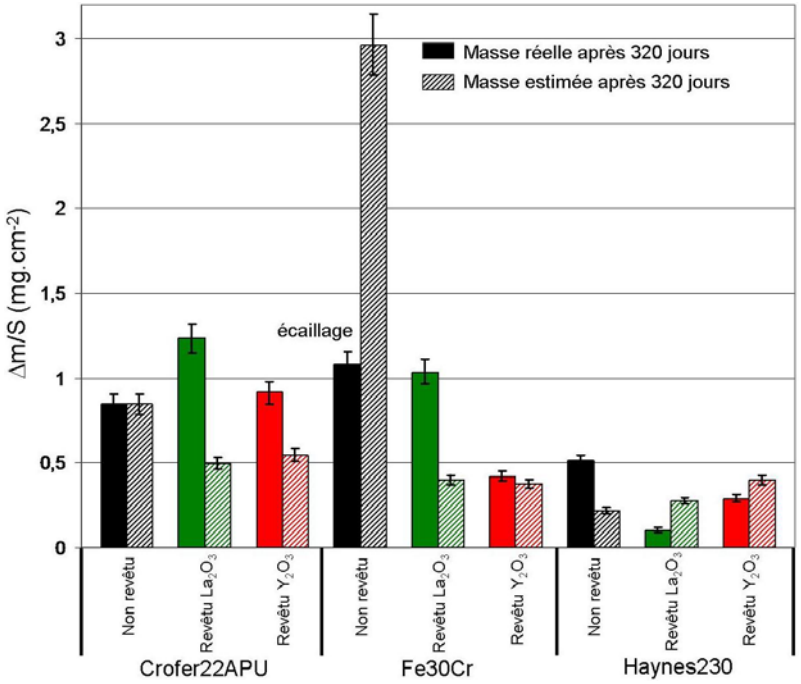


Figure V.4 : Prises de masse réelle et estimée des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 revêtus et non revêtus de RE_2O_3 après 320 jours sous air à la pression atmosphérique à 800°C

L'efficacité des oxydes de lanthane et d'yttrium est une fois de plus démontrée dans le cas de l'alliage Fe30Cr. Sans revêtement, cet alliage modèle présente une masse réelle nettement inférieure à la masse estimée, probablement à cause du phénomène d'écaillage décrit auparavant. Le revêtement d'yttrine permet de ralentir notablement la formation de la couche de corrosion et la cinétique d'oxydation ne semble pas avoir subi de changement drastique puisque la prise de masse estimée et la prise de masse réelle sont équivalentes. Toutefois, l'effet du revêtement de La_2O_3 est plus nuancé. Même s'il est toujours bénéfique à la résistance à la corrosion, la prise de masse réelle dépasse de 159 % la prise de masse estimée. Il semble donc qu'après 320 jours les limites de l'effet protecteur espéré des éléments réactifs vis-à-vis de la corrosion haute température aient été atteintes dans le cas des aciers.

L'alliage Haynes230 présente une excellente résistance au vieillissement même si la prise de masse réelle est supérieure à la masse estimée de 134 %. Les résultats concernant les revêtements vont à l'opposé des résultats obtenus après 100 h d'oxydation. Sur une courte durée, aucun effet bénéfique des éléments réactifs n'avait été observé. Toutefois, après 320 jours d'oxydation, l'effet protecteur, particulièrement dans le cas du dépôt de La_2O_3, est notable. Une durée d'oxydation plus longue permet probablement aux éléments réactifs de ségréger aux joints de grains de la chromine et de jouer alors leur rôle de barrière de diffusion comme le suggère la littérature (*cf. Chapitre I*).

Cette différence de comportement des revêtements entre les aciers ferritiques et l'alliage base-nickel pourrait s'expliquer par la différence de cinétique des alliages non revêtus. En effet, les aciers Crofer22APU et Fe30Cr possèdent une cinétique d'oxydation sous air nettement supérieure à celle de l'alliage Haynes230. Dès 100 h d'oxydation, les éléments réactifs jouent un rôle bénéfique sur la résistance à l'oxydation. Cet effet bénéfique se traduit par une consommation du réservoir constitué par le revêtement de départ. L'Haynes230 possédant à la base une très bonne résistance à l'oxydation, il est fort probable que la consommation du réservoir d'éléments réactifs soit beaucoup plus lente, permettant ainsi un effet bénéfique de ces éléments plus tardivement mais sur une plus longue période.

Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution. En effet, les mesures de masse réalisées ne tiennent pas compte des éventuels phénomènes de volatilisation des oxydes de chrome (cas des trois alliages) et de tungstène (uniquement dans le cas de l'alliage Haynes230). Ainsi, l'excellente résistance apparente à la corrosion de l'alliage Haynes230 pourrait être due à une simple perte de masse consécutive aux phénomènes de volatilisation.

V.1.1.3. Morphologie des couches d'oxyde

L'observation au MEB de l'alliage Crofer22APU non revêtu (*Figure V.5.a*) confirme les observations macroscopiques. La surface oxydée est homogène, adhérente au substrat et constituée de petits grains riches en Cr et Mn, correspondant à la phase spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ révélée en DRX (*Tableau V.1*). L'image en électron rétrodiffusés d'une coupe transversale (*Figure V.5.b*) montre que la couche a une épaisseur d'environ 4,2µm, parfaitement homogène, ne présentant ni pores ni fissures. La structure double, constituée de la strate interne de chromine et de l'oxyde spinelle en surface, est toujours observée. En raison de la taille importante de la poire d'interaction générée par le faisceau d'électron, il est difficile de déterminer les épaisseurs respectives de la chromine et de l'oxyde spinelle. Par ailleurs, l'enrichissement en Ti de la couche semble nettement plus important et se caractérise notamment par la présence de cristaux de TiO_2 de type rutile (fiche ICDD n°70-7347) à la surface. A l'interface oxyde/métal la corrosion interne du Ti est nettement plus importante qu'après 100 h de vieillissement et s'étend jusqu'à 15 µm de profondeur. Il est intéressant de remarquer que la taille des nodules de TiO_2 s'accroit lorsque la profondeur augmente. Enfin, à l'aplomb des joints de grains du métal (qui sont des court-circuit de diffusion), la couche d'oxyde est légèrement plus épaisse. D'autre part, quelques petites régions de l'oxyde de surface présentent un enrichissement notable en lanthane[i] sans qu'il soit possible d'identifier de phases cristallines associées. La très bonne tenue à l'oxydation de l'alliage non revêtu tient peut-être à ce dopage. Une analyse chimique à une soixantaine de micron de la surface ne montre pas d'appauvrissement en Cr.

[i] Il faut rappeler que l'élément La est présent dans le substrat de départ

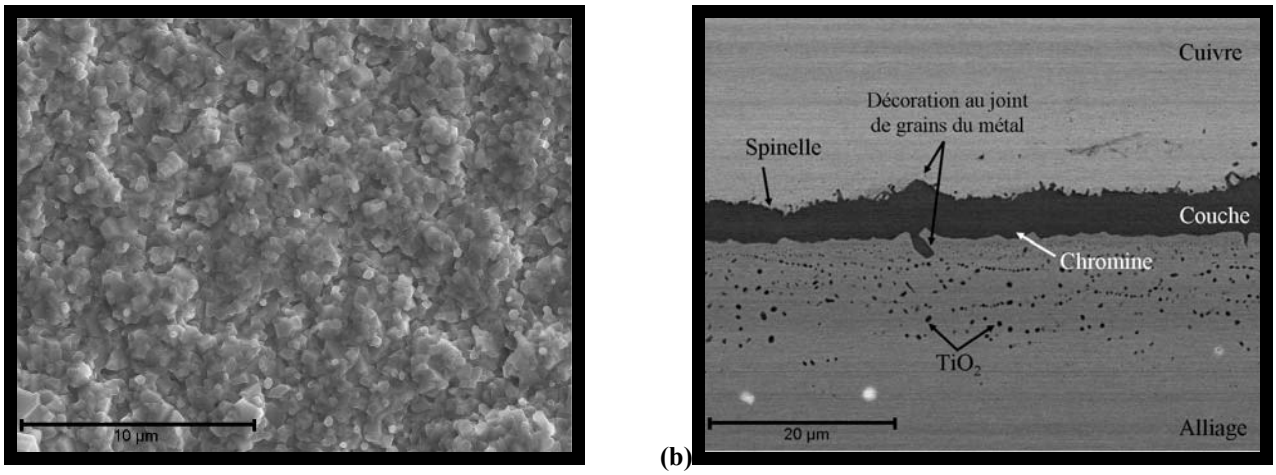


Figure V.5 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

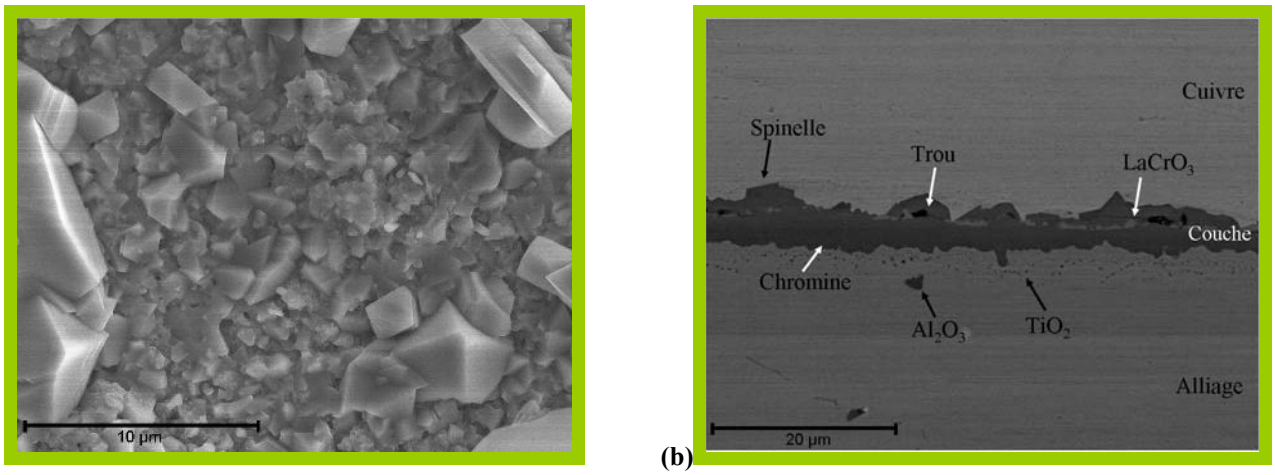


Figure V.6 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

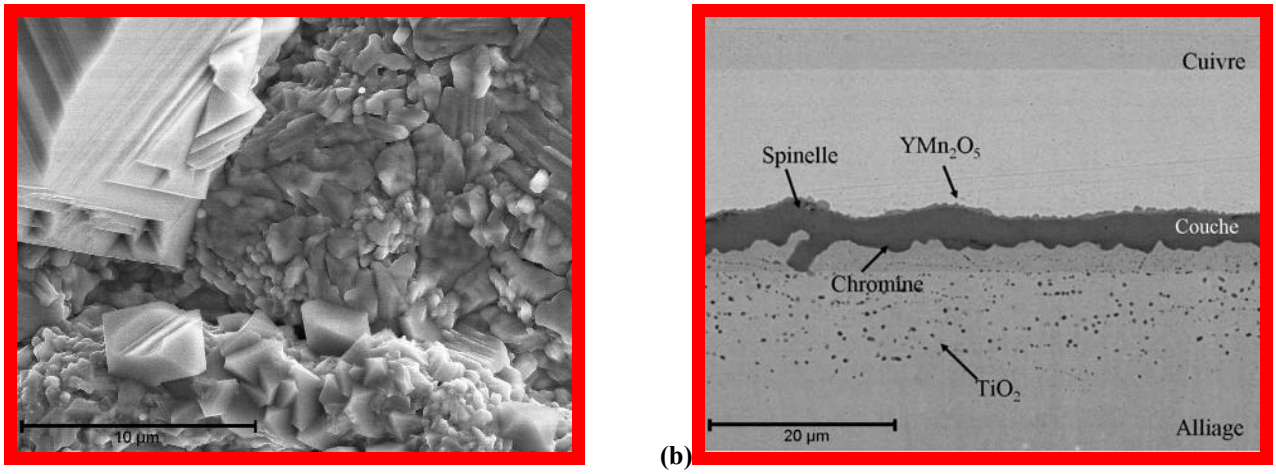


Figure V.7 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

Les morphologies des échantillons revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3 (*Figure V.6* et *Figure V.7*) sont similaires entre elles mais très nettement différentes de celle de l'alliage non revêtu. Les couches de corrosion ont respectivement une épaisseur de 2,9 et 3,6 µm. Les revêtements d'oxyde d'éléments réactifs permettent donc de diminuer nettement la couche continue d'oxyde. Si la strate interne d'oxyde se compose toujours de chromine, la couche externe en revanche se compose de deux couches d'oxyde spinelle bien distinctes. La première, totalement non couvrante, se compose de très larges cristaux d'oxyde de type spinelle proche de la phase $CrMn_2O_4$ (*Figure V.8*) pouvant atteindre une taille de 50 µm. Ces oxydes sont très facettés et sont la cause de l'aspect macroscopique brillant des couches d'oxyde. Cependant, ces oxydes ne semblent pas être très adhérents au substrat, comme le montre l'image d'une coupe transversale de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 (*Figure V.6.b*). Des pores sont fréquemment présents à l'interface de ces cristaux spinelle et de la couche continue. La deuxième couche, beaucoup plus adhérente, est complètement couvrante et se compose de grains d'oxyde plus petits, proche de la phase $MnCr_2O_4$. Dans le cas du revêtement de La_2O_3, ces grains d'oxyde ont une forme pyramidale alors que, pour le dépôt de Y_2O_3, les grains sont plus allongés. En outre, les fractures détectées à la surface de l'yttrine après 100 h n'apparaissent plus. Cette dernière couche est très intéressante puisqu'elle permet de limiter la formation des espèces volatiles d'oxyde de chrome.

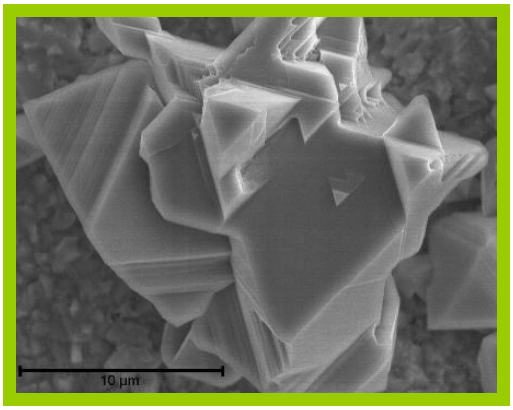


Figure V.8 : Détail d'un grain d'oxyde spinelle à la surface de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 oxydé 320 jours sous air à la pression atmosphérique à 800°C

Les analyses DRX révèlent des résultats assez déroutants : en effet, la phase pérovskite $LaCrO_3$ détectée après 100 h d'oxydation a complètement disparu. Néanmoins, l'image de la coupe transverse (*Figure V.6.b*) présente des taches plus brillantes proches de l'interface externe correspondant à cette pérovskite $LaCrO_3$, mais cette phase ne constitue pas une couche complètement continue. L'élément réactif semble s'être partiellement dilué dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le revêtement de Y_2O_3, qui avait très peu évolué au cours des premières heures d'oxydation, a disparu et a finalement réagi pour former principalement YMn_2O_5 (fiche ICDD n°34-0667) et quelques grains de chromite d'yttrium $YCrO_3$ (fiche ICDD n°34-0365). Ces deux phases forment un film continu à l'interface oxyde/gaz. L'épaisseur de film est de 200 nm environ, ce qui correspond à l'épaisseur du film d'yttrine de départ. Contrairement au La, l'Y ne s'est pas dilué dans la couche d'oxyde, ceci étant certainement lié à sa plus faible réactivité avec la chromine.

Concernant l'oxydation du Ti, les éléments réactifs semblent toujours bloquer la formation de l'oxyde rutile en surface. Dans le cas du revêtement de La_2O_3, la corrosion interne du Ti est extrêmement faible et ne s'étend que sur 2 µm en profondeur. En revanche, le revêtement de Y_2O_3 ne stoppe pas ce phénomène de corrosion interne. Comme dans le cas de l'alliage non revêtu, aucun appauvrissement en chrome n'a pu être mis en évidence.

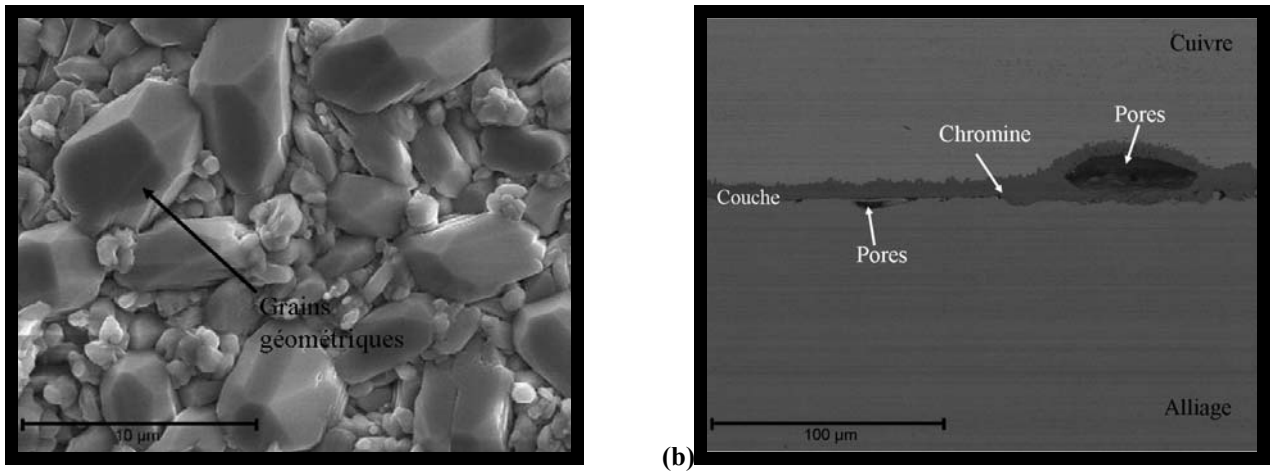


Figure V.9 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

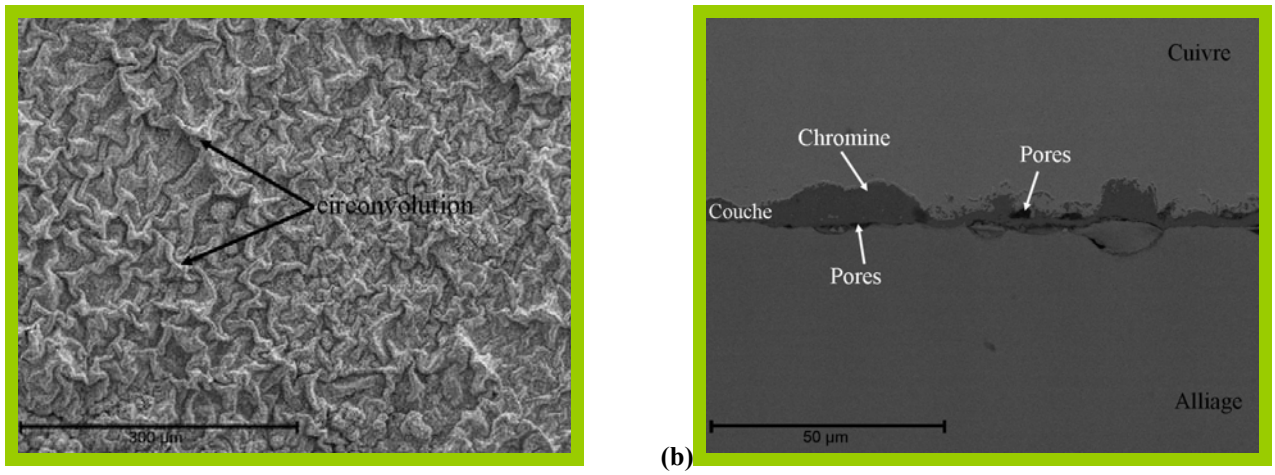


Figure V.10 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

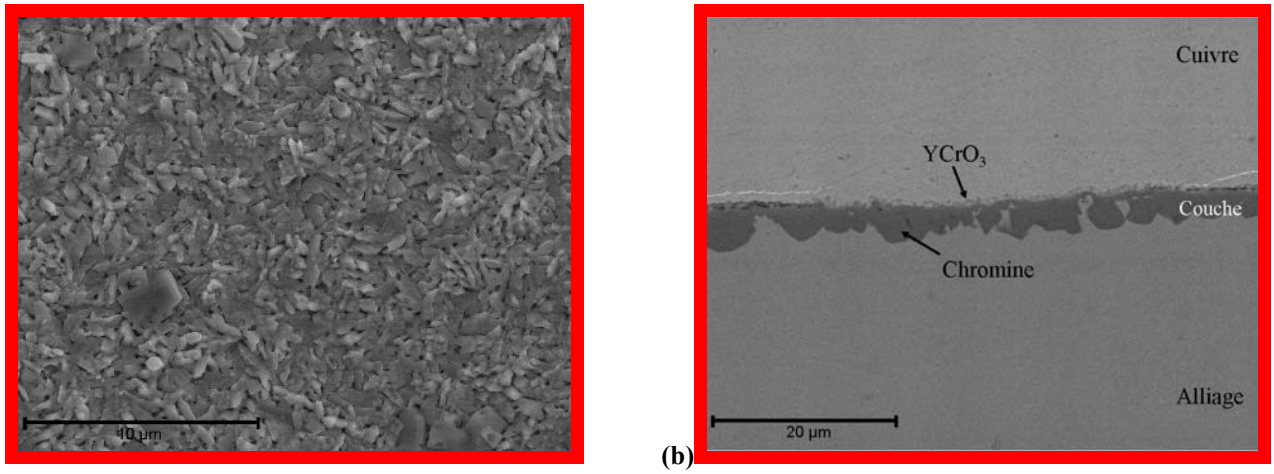


Figure V.11 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3, TiO_2
	revêtu La_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
	revêtu Y_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, YMn_2O_5, $YCrO_3$, Cr_2O_3
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$ (traces)
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, Y_2O_3, $YCrO_3$
Haynes230	Non revêtu	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
	Revêtu Y_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3, Y_2O_3, YMn_2O_5

Tableau V.1 : phases cristallines identifiées par DRX après oxydation pendant 320 jours à 800°C sous air à la pression atmosphérique des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3

L'acier Fe30Cr non revêtu oxydé pendant 320 jours à 800°C sous air à la pression atmosphérique (*Figure V.9.a – Tableau V.1*) présente une morphologie d'oxyde comparable à celle observée après 100 h de vieillissement. Elle se compose de grains équiaxes de chromine. Cependant, de nombreuses zones se sont écaillées, révélant ainsi la très faible adhérence de la couche d'oxyde. L'image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale (*Figure V.9.b*) confirme ce phénomène. La couche a une épaisseur moyenne de 6,9 µm mais elle est très irrégulière et présente de nombreux pores et fissures à l'interface oxyde/métal, témoins d'un mécanisme de croissance par diffusion cationique [**1**, **2**].

La surface de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 est très circonvoluée (*Figure V.10.a*) et est composée de petites cristallites riches en Cr et O présentant des traces de lanthane. Une seule phase a été caractérisée en DRX : il s'agit de la chromine. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, le lanthane s'est dilué dans toute l'épaisseur de la couche de chromine. Cette morphologie est identique à celle observée par Chevalier et al. sur l'acier Fe30Cr revêtu de Nd_2O_3 [**3**]. Cette morphologie peut être liée à une plasticité plus importante de la couche d'oxyde associée à l'incorporation de lanthane. Le lanthane permettant une diminution de la taille des grains composant la couche de chromine, il induit une augmentation de la plasticité de la chromine. Dans le cas de l'alliage non revêtu, les grains étant beaucoup plus gros, les contraintes thermiques se sont relaxées plutôt par décollement de la couche lors du refroidissement. Toutefois, l'observation de la coupe transverse associée (*Figure V.10.b*) permet d'être plus critique. La couche d'oxyde a une épaisseur moyenne de 6,2 µm (proche de celle de l'alliage non revêtu), est très irrégulière (ceci étant lié au phénomène de circonvolution) et présente quelques pores à l'interface interne, préjudiciable pour la tenue mécanique de cette couche. Ces pores sont toutefois moins nombreux et plus petits. Leur présence témoigne de l'inefficacité d'un revêtement de La_2O_3 sur la tenue à la corrosion sur une longue durée d'oxydation.

Le revêtement de Y_2O_3 (*Figure V.11*) a un comportement nettement différent de celui de La_2O_3. La couche de corrosion n'a guère évolué par rapport à ce qui a été observé après 100 h d'oxydation. Elle est homogène et se compose de grains lamellaires riches en Cr, Y et O. Son épaisseur est nettement plus faible, de l'ordre de 2,8 µm. De plus, l'yttrine, toujours majoritairement présente, a néanmoins partiellement réagi avec la chromine pour former la

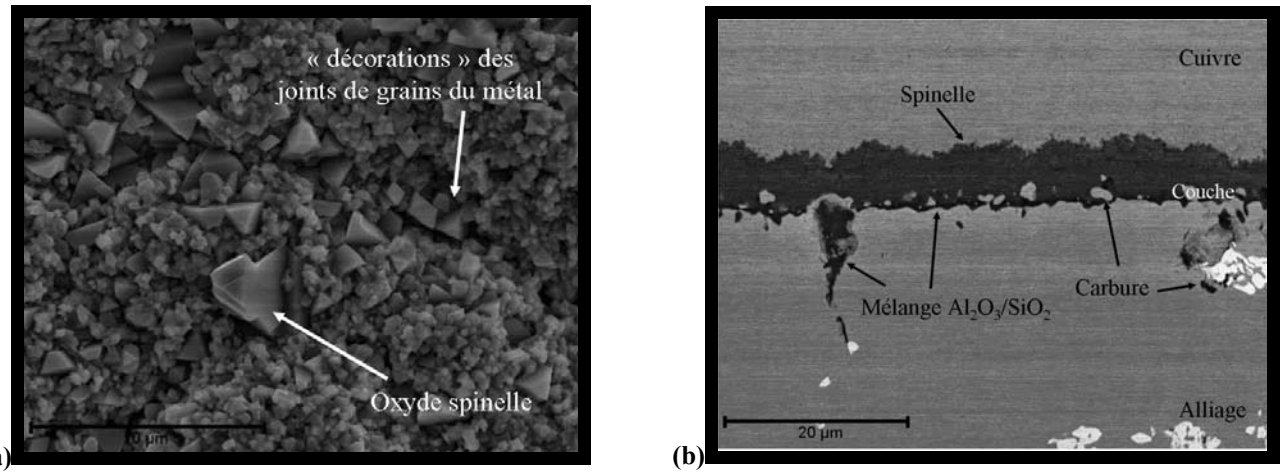


Figure V.12 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

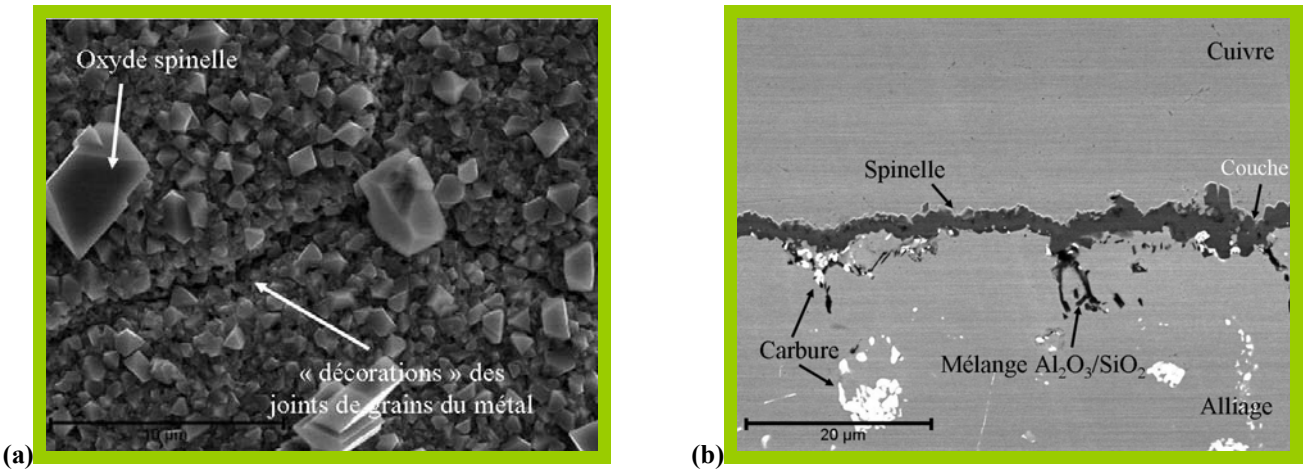


Figure V.13 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

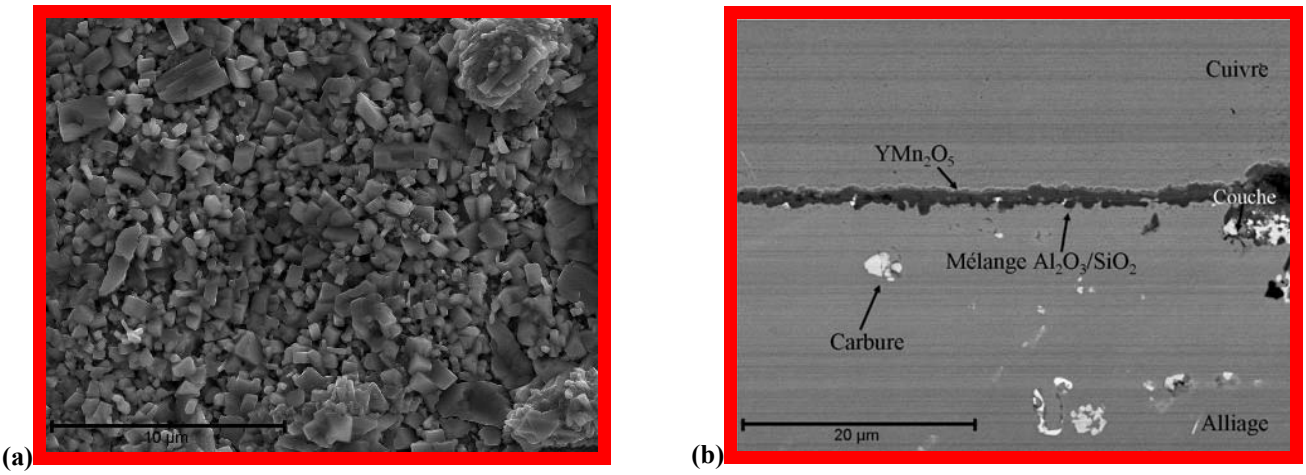


Figure V.14 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

pérovskite $YCrO_3$. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, ces phases constituent une couche continue dont l'épaisseur correspond au dépôt de départ. Quel que soit l'échantillon, aucun appauvrissement en Cr de l'alliage n'a pu être mis en évidence.

La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Haynes230 non revêtu (*Figure V.12*) est homogène et parfaitement adhérente au substrat. Elle mesure environ 5,5 µm d'épaisseur et se décompose en deux strates, la première étant constitué de grains géométriques de type spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ et la seconde se composant de grains assez fins de chromine (*Tableau V.1*). En analysant l'interface chromine/substrat une couche discontinue d'oxyde d'Al_2O_3 et de SiO_2 (probablement amorphe) est présente. L'oxydation interne intergranulaire est toujours observée et semble légèrement plus importante. A l'aplomb de celle-ci, le film de corrosion est légèrement plus mince (zone correspondant à « décorations »), ce phénomène s'expliquant par la présence du mélange Al_2O_3/SiO_2 qui bloque la migration du Cr et du Mn vers l'interface externe. Il est intéressant de remarquer enfin que certains carbures de tungstène sont présents dans la couche d'oxyde, ce qui témoigne de leur grande stabilité après 320 jours d'oxydation.

Dans le cas de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 (*Figure V.13*), la couche d'oxyde est certes plus mince (2,2 µm) mais est semblable à celle de l'échantillon non revêtu. Comme dans le cas des aciers ferritiques, le revêtement d'oxyde de lanthane s'est dilué dans toute l'épaisseur du film d'oxyde. Les analyses DRX ne révèlent aucun composé contenant du La, seules quelques traces de pérovskite $LaCrO_3$ ont pu être révélées ici ou là à l'interface externe par l'observation au MEB d'une coupe transversale. Dans le cas de l'alliage Haynes230 revêtu d'yttrine (*Figure V.14*), les craquelures présentes après 100 h de vieillissement ont complètement disparu après 320 jours et la morphologie est similaire à l'alliage Haynes230 non revêtu et revêtu de La_2O_3. Le revêtement de Y_2O_3 est le plus efficace puisque la couche est assez mince, de l'ordre de 1,6 µm. Contrairement au revêtement de La_2O_3, l'yttrium est encore révélé sous forme d'une couche continue d'un mélange yttrine/YMn_2O_5, dont l'épaisseur est proche de celle du revêtement de départ. En revanche aucune trace de pérovskite $YCrO_3$ n'a été décelée. Concernant l'oxydation interne de l'Al et du Si, les éléments réactifs semblent extrêmement efficaces, puisque, hormis l'oxydation inter-granulaire, aucune trace du mélange Al_2O_2/SiO_2 n'a pu être mise en évidence à l'interface interne sur les échantillons revêtus. Si aucun appauvrissement en chrome n'a pu être détecté, une teneur plus faible en tungstène a été révélée (de l'ordre de 7%), ceci pourrait être lié à la formation d'oxyde de tungstène WO_3 et à leur volatilisation.

V.1.1.4. Epaisseur des couches d'oxyde

Dans le paragraphe V.1.1.2, le « suivi cinétique » d'oxydation par la détermination de la prise de masse des alliages revêtus et non revêtus après 320 jours a été effectué démontrant l'écart important entre la masse réelle et la masse estimée et l'effet limité des revêtements d'oxyde d'éléments réactifs sur 320 jours d'oxydation. A partir des résultats du paragraphe précédent, il est possible de « suivre » la cinétique d'oxydation à partir des épaisseurs des films d'oxyde. La *Figure V.15* présente donc l'épaisseur réelle et l'épaisseur estimée après 320 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C. Dans le cas de l'alliage Crofer22APU non revêtu et revêtu de La_2O_3 et de Y_2O_3, l'épaisseur estimée et l'épaisseur réelle sont quasiment identique. Ces résultats démontrent qu'après 320 jours d'oxydation les oxydes d'éléments réactifs conservent un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion de l'acier Crofer22APU, ce qui est très encourageant. Néanmoins les résultats concernant l'alliage revêtu contredisent ceux obtenus par une simple prise de masse des échantillons oxydés. Cette différence provient probablement du fait que la couche continue est surplombée

par de très larges oxydes de type spinelle. Une autre explication mais qui semble très peu probable est que la couche d'oxyde formée à la surface des échantillons revêtus soit nettement plus dense que la chromine. L'accélération de la vitesse de corrosion pressentie lors de la mesure des prises de masse n'a donc en réalité pas eu lieu et n'est due qu'à la présence de cristaux d'oxyde spinelle.

Dans le cas de l'alliage Fe30Cr, les résultats concernant l'épaisseur des couches d'oxyde est en accord avec les résultats « thermogravimétriques ». Sans revêtement, l'alliage présente une épaisseur réelle nettement inférieure à l'épaisseur estimée. Cette différence provient du phénomène d'écaillage décrit précédemment. L'effet bénéfique du revêtement sur la résistance à la corrosion d'yttrine est toujours conservé. Toutefois celui du revêtement de La_2O_3 semble avoir atteint ses limites après 320 jours puisque l'épaisseur réelle de la couche de chromine est de plus de 3 fois supérieure à celle estimée.

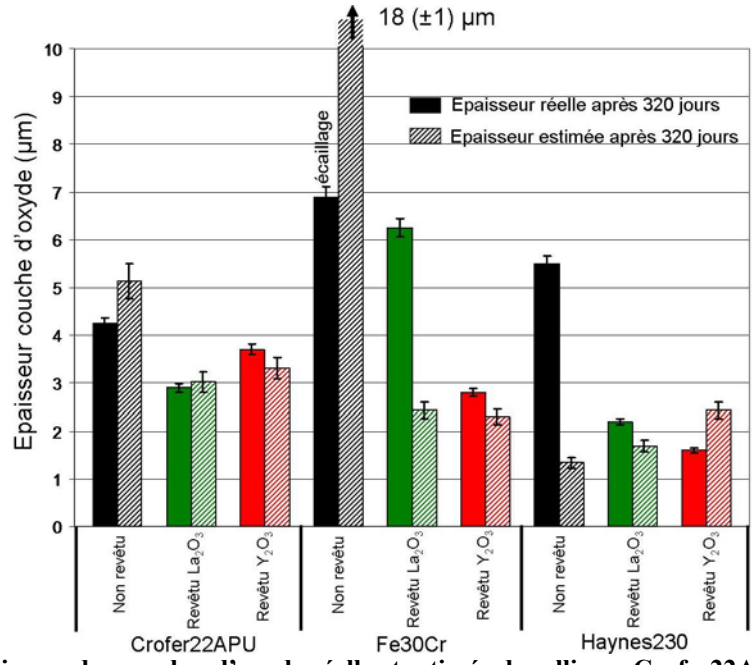


Figure V.15 : Epaisseur des couches d'oxyde réelle et estimée des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 après 320 jours sous air à la pression atmosphérique à 800°C

Concernant l'alliage Haynes230 non revêtu, l'épaisseur réelle de la couche d'oxyde est 4 fois plus grande que l'épaisseur estimée et est plus importante que celle de l'acier Crofer22APU non revêtu. Une nouvelle fois, les résultats « thermogravimétrique » sont contredits. Dans ce cas, la différence observée pourrait être due à la formation d'espèces volatiles de tungstène générant une perte de masse de l'échantillon. Cette hypothèse est corroborée par le fait qu'un appauvrissement en tungstène contenu dans l'alliage a été observé lors des analyses EDX sur la coupe transversale. Dans le cas des revêtements d'oxyde d'éléments réactifs, l'épaisseur estimée est assez proche de l'épaisseur réelle, le revêtement de Y_2O_3 étant le plus efficace.

V.1.1.5. Mesures de conductivité

L'évolution du paramètre ASR après 320 jours n'a été suivie que dans le cas des alliages Crofer22APU et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 (*Figure V.16*). L'étude après 320 jours des propriétés électriques sous air de la couche d'oxyde de l'alliage Crofer22APU (conçus spécifiquement pour les interconnecteurs de pile à combustible SOFC) a montré que cet alliage n'était pas du tout adapté puisque son paramètre ASR est voisin de 205 $m\Omega.cm^2$;

valeur supérieure au 100 mΩ.cm^2. Néanmoins cette valeur réelle est trois fois plus faible que la valeur attendue, ce qui démontre que l'augmentation de la résistivité électrique de la couche d'oxyde n'est pas uniquement contrôlée par son épaississement. Concernant l'alliage Haynes230, la présence du mélange Al_2O_3/SiO_2 à l'interface interne ne semble pas avoir un effet considérablement néfaste (comme présagé) sur ses propriétés électriques, puisque sa conductivité électrique n'est que de 98 mΩ.cm^2, valeur deux fois plus faible que la valeur attendue. Ces deux exemples démontrent parfaitement qu'il est très difficile de prévoir un comportement à très long terme uniquement à partir des constantes de vitesse parabolique, des paramètres ASR et des produits de corrosion obtenus après 100 heures de vieillissement.

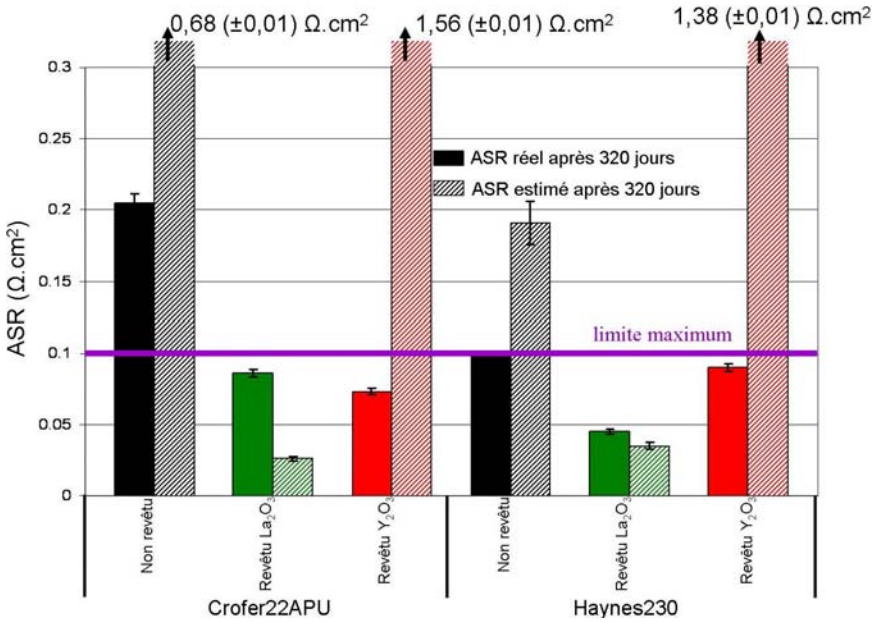


Figure V.16 : Paramètre ASR réel et estimé des alliages Crofer22APU et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 après 320 jours sous air à la pression atmosphérique à 800°C

Les mesures du paramètre ASR sur les alliages Crofer22APU et Haynes230 revêtus de RE_2O_3 après 320 jours d'oxydation démontrent que les oxydes d'éléments réactifs jouent un rôle bénéfique sur la conductivité électrique des alliages. Le revêtement de La_2O_3, qui avait déjà démontré toute son efficacité après 100 heures de vieillissement, améliore la conductivité de la couche d'oxyde (ASR=86 mΩ.cm^2 pour l'acier Crofer22APU, ASR=45 mΩ.cm^2 pour l'alliage Haynes230). Néanmoins dans les deux cas, le paramètre ASR mesuré est légèrement supérieur à celui attendu, ceci pouvant être relié à la dissolution de la pérovskite $LaCrO_3$ dans toute la couche de corrosion. Dans le cas des alliages revêtus de Y_2O_3, le paramètre ASR mesuré (ASR=73 mΩ.cm^2 pour l'acier Crofer22APU, ASR=90 mΩ.cm^2 pour l'alliage Haynes230) est très nettement inférieur à celui estimé, ceci étant *a priori* lié à la disparition de l'yttrine, encore présente après 100 heures de vieillissement, au profit de la pérovskite $YCrO_3$.

L'ensemble des résultats obtenus après un vieillissement de 320 jours (7 680 h) à 800°C permet déjà de tirer quelques conclusions :

- Dans le cas des aciers inoxydables ferritiques, aucune trace d'oxyde de fer de type hématite ou d'oxyde spinelle contenant du fer n'a été détecté. **Le « réservoir » de chrome n'est donc pas consommé après 320 jours d'oxydation sous air**. En ce qui concerne l'alliage base-nickel, une conclusion similaire peut être émise, puisqu'aucune oxydation catastrophique n'est observée. Néanmoins sa résistance à l'oxydation n'est pas aussi exceptionnelle qu'après 100 h de vieillissement. **Dans**

le cas des alliages commerciaux, les couches de corrosion sont parfaitement adhérentes au substrat et sont parfaitement denses.

- **Même si la teneur en Mn est très faible dans le cas des alliages commerciaux, il est l'un des principaux éléments constituant les films de corrosion.** Sa présence sous forme d'oxyde de type spinelle est très intéressante puisqu'elle permet de limiter la formation des oxydes de chrome et d'augmenter la conductivité électrique de l'interconnecteur.
- Comme l'ont montré les caractérisations morphologiques des couches de corrosion et l'évaluation de leurs propriétés électriques, **il semble que l'effet protecteur du revêtement de La_2O_3 ait atteint ses premières limites après 320 jours à 800°C. Ce dernier est en partie dilué dans le film, limitant alors la diminution du paramètre ASR. Quant au revêtement d'yttrine, il n'a que partiellement réagi avec l'oxyde en croissance pour former une couche continue de $YCrO_3$. Cette lenteur de réaction pourrait expliquer l'effet encore positif de ce revêtement à la fois sur les propriétés de résistance à la corrosion et sur les propriétés électrique.** De plus, ces deux éléments diminuent la taille des grains d'oxyde et augmentent donc la plasticité des couches de corrosion.
- Enfin, une comparaison des résultats « thermogravimétriques » et des épaisseurs des couches d'oxyde démontrent qu'**une simple prise de masse des échantillons n'est pas très judicieuse afin d'évaluer les performances des matériaux étudiés.** Une prise de masse peut en effet cacher certains phénomènes comme la volatilisation. L'observation en épaisseur des couches de corrosion est donc fondamentale.

V.1.2. Après 640 jours (15 360 h)

V.1.2.1. Observations macroscopiques

Les observations macroscopiques réalisées sur les différents alliages revêtus et non revêtus oxydés pendant 640 jours à 800°C (*Figure V.17*, *Figure V.18* et *Figure V.19*) exposent une structure similaire à celle obtenue après 320 jours, même si l'épaisseur des films de corrosion semble plus importante. Néanmoins, les effets de bords sont nettement moins perceptibles. Concernant l'alliage Crofer22APU non revêtu (*Figure V.17.a*), la couche d'oxyde est homogène et parfaitement adhérente au substrat. La microstructure de l'alliage revêtu de La_2O_3 et de Y_2O_3 (*Figure V.17.b* et *Figure V.17.c*) est homogène mais toujours accidentée, d'aspect brillant et peu adhérente. Quelques écailles sont mêmes apparues en particulier, sur le coupon revêtu de La_2O_3.

La surface de l'acier Fe30Cr non revêtu (*Figure V.18.a*) est toujours endommagée : un écaillage important est visible et de multiples fractures parsèment le reste de la couche. La détérioration de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 (*Figure V.18.b*) est cette fois-ci discernable : les bords de l'échantillon se sont écaillés et la couche semble globalement beaucoup moins adhérente. Même si les irisations du dépôt d'yttrine ne sont plus observables, l'yttrium semble jouer encore son rôle bénéfique : la couche de corrosion est homogène et parfaitement adhérente (*Figure V.18.c*).

Enfin, les morphologies de l'alliage Haynes230 revêtu et non revêtu (*Figure V.19*) sont semblables et similaires à ce qui a été observé après 320 jours. Les couches d'oxyde sont homogènes et adhérentes. Seuls quelques nodules brillants sont présents à la surface de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3.

(a) **(b)** **(c)**

Figure V.17 : Observation macroscopique de l'alliage Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu de Y_2O_3 (c) après 640 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C.

(a) **(b)** **(c)**

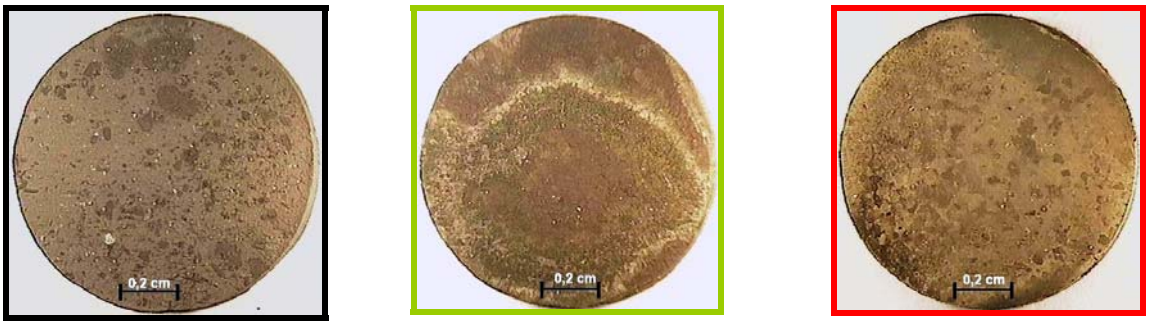


Figure V.18 : Observation macroscopique de l'alliage Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu d'Y_2O_3 (c) après 640 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C.

(a) **(b)** **(c)**

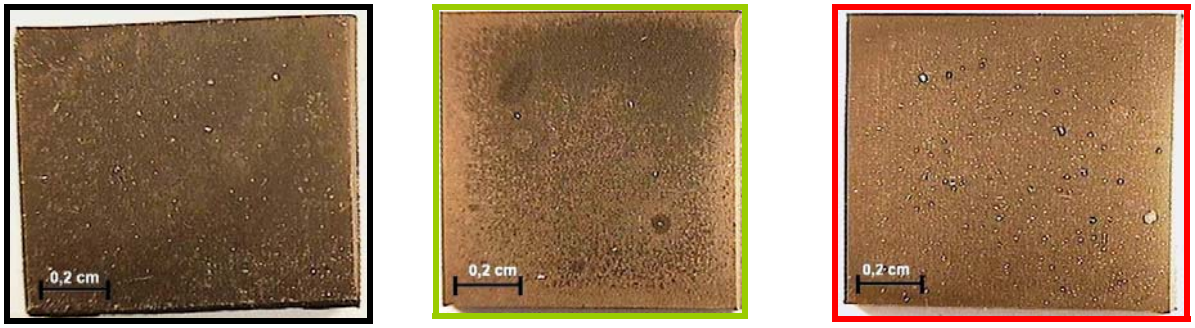


Figure V.19 : Observation macroscopique de l'alliage Haynes230 non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu d'Y_2O_3 (c) après 640 jours d'oxydation sous air à la pression atmosphérique à 800°C.

V.1.2.2. Prise de masse

La *Figure V.20* permet d'évaluer l'évolution des cinétiques d'oxydation entre 320 et 640 jours. L'acier Crofer22APU montre, après 640 jours d'oxydation, ses premières limites. En effet, une accélération de la cinétique de corrosion a eu lieu entre 320 et 640 jours. En observant cette même figure, il semble en outre que les éléments réactifs possèdent de nouveau un effet bénéfique sur la tenue à l'oxydation. Cette apparence n'est en réalité qu'illusion puisque les observations macroscopiques ont montré un écaillage partiel de l'alliage revêtu. Par ailleurs, une accélération significative de la vitesse d'oxydation de l'alliage revêtu de Y_2O_3 entre 320 et 640 jours est discernable. Cette augmentation pourrait même être plus importante puisque un léger écaillage de la couche a été observé. Ces mesures confirment donc les résultats obtenus après 320 jours : les revêtements ne limitent plus la prise de masse de l'alliage.

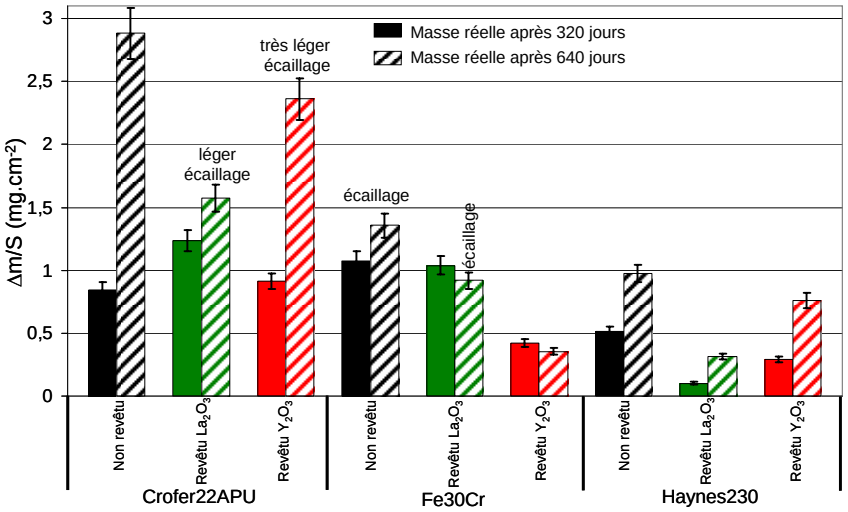


Figure V.20 : Prises de masse réelle des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 revêtus de RE_2O_3 et non revêtus après 320 et 640 jours sous air à la pression atmosphérique à 800°C

L'alliage Fe30Cr non revêtu présente une prise de masse réelle après 640 jours légèrement supérieure à celle après 320 jours ; cela est dû à l'important phénomène d'écaillage déjà observé après 320 jours. Le revêtement de La_2O_3 avait montré ses premières limites après 320 jours d'oxydation, avec une accélération significative de la cinétique d'oxydation. Après 640 jours, ce revêtement semble avoir perdu tout effet. En effet, même si à première vue la prise de masse réelle après 640 jours est similaire à celle après 320 jours, ce phénomène est dû au décollement et à l'endommagement de la couche d'oxyde. En revanche, le revêtement d'yttrine semble encore jouer parfaitement son rôle protecteur. Il est cependant surprenant de constater que la prise de masse après 640 jours est similaire à celle obtenue après 320 jours. Est-ce dû à un phénomène de volatilisation des oxydes de chrome ?

Concernant l'alliage Haynes230, les résultats sont très encourageants. Dans le cas de l'alliage non revêtu, l'alliage base-nickel offre toujours la meilleure résistance à la corrosion. En outre, l'effet bénéfique des éléments réactifs est encore nettement visible.

V.1.2.3. Morphologie des couches d'oxyde

Le film d'oxyde formé à la surface de l'acier Crofer22APU non revêtu (*Figure V.21.a*) après 640 jours à 800°C sous air à la pression atmosphérique est parfaitement homogène et adhérent (absence de zones écaillées ou de fissures). Il se compose d'une strate externe d'oxyde spinelle $Cr_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ décorée par des cristaux de TiO_2 de type rutile et d'une strate

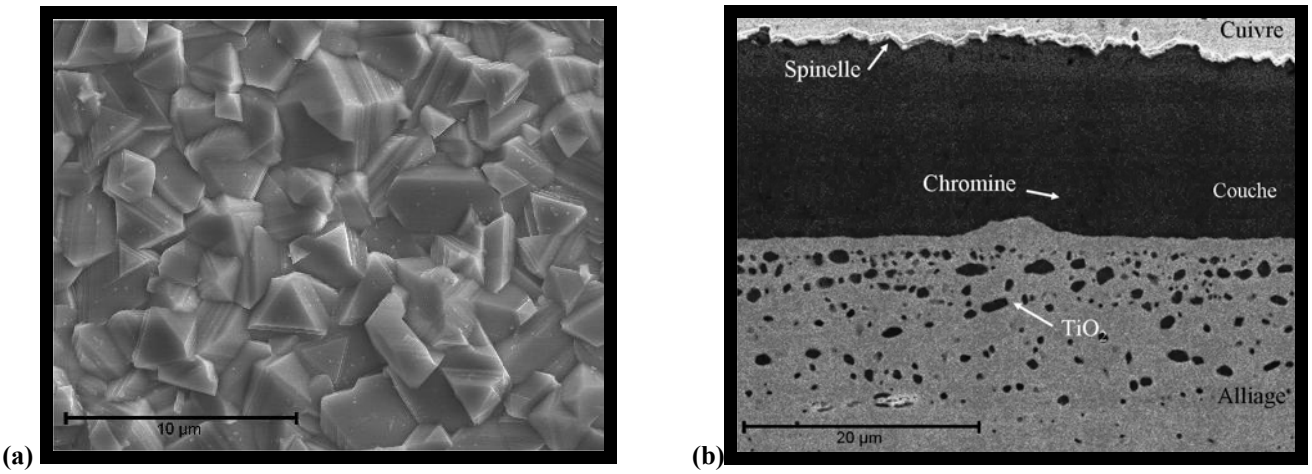


Figure V.21 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

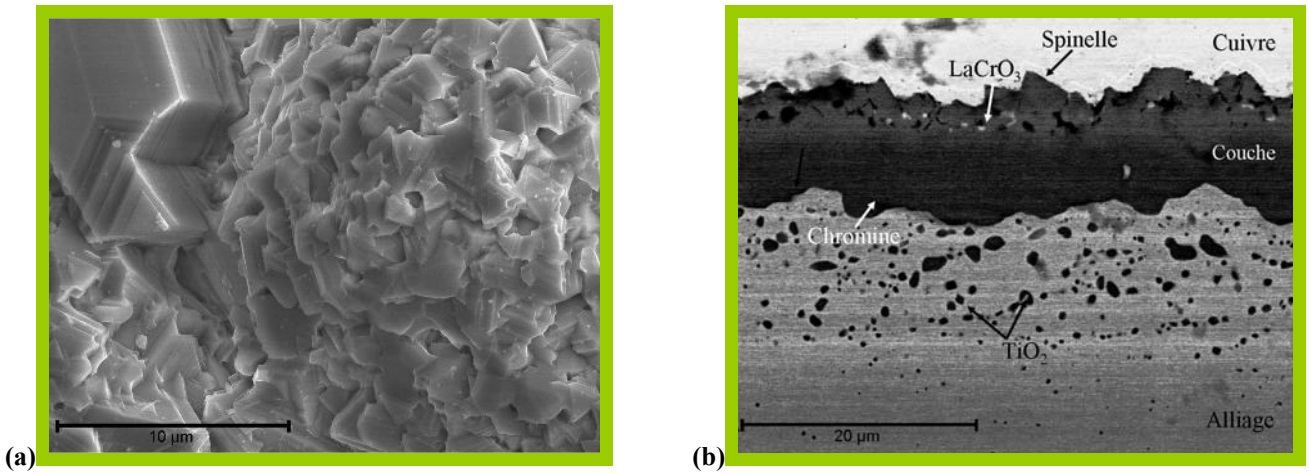


Figure V.22 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

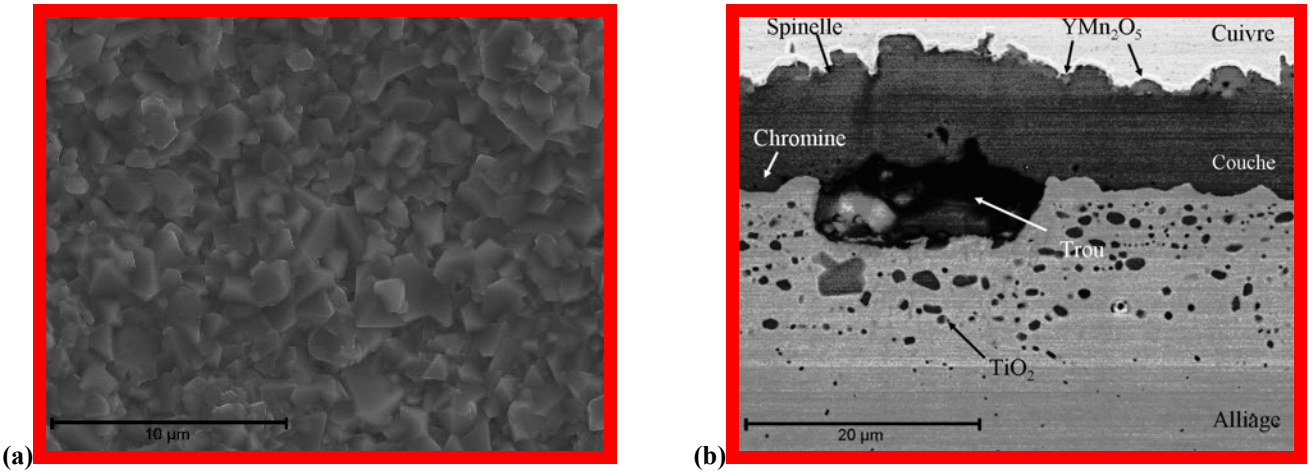


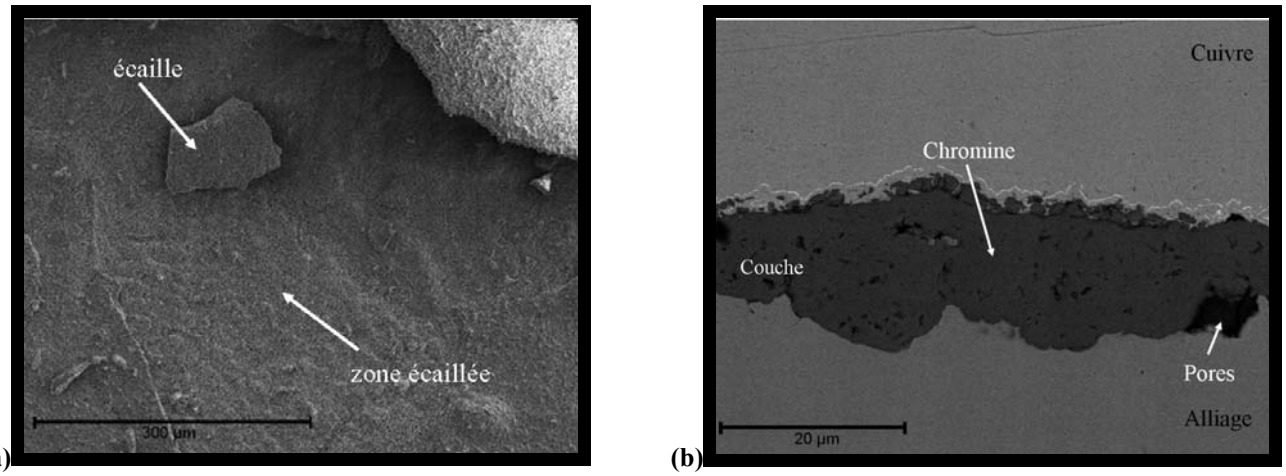
Figure V.23 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

interne de chromine, Cr_2O_3 (*Tableau V.2*). Néanmoins, la morphologie de l'oxyde spinelle a nettement évolué par rapport à celle observée après 320 jours, les grains d'oxyde étant nettement plus gros. L'image en électron rétrodiffusés d'une coupe transversale (*Figure V.21.b*) montre que la couche a une épaisseur d'environ 15.7 µm, parfaitement homogène, dense et ne présentant pas de fractures à l'interface oxyde/métal. Même si en raison de la taille de la poire d'interaction, la réalisation d'un profil chimique correcte est impossible, l'analyse chimique a permis de montrer que l'épaississement du film d'oxyde est principalement dû à un épaississement de la couche de chromine. Ainsi après 640 jours, d'oxydation le réservoir en Mn de l'alliage est quasiment épuisé et ne participe plus à l'oxydation. Par ailleurs, l'épaisseur affectée par la corrosion interne du Ti n'a pas évolué, elle est toujours d'environ 15 µm. La taille des nodules de TiO_2 est cependant plus homogène et nettement plus importante. Une analyse chimique à 60 µm de la surface ne montre toujours pas d'appauvrissement en Cr de l'alliage.

La morphologie de l'échantillon revêtu de La_2O_3 (*Figure V.22*) est semblable à celle qui avait été observée après 320 jours d'oxydation sous air. La couche d'oxyde a une épaisseur de 10,3 µm, toujours plus faible que celle de l'alliage non revêtu. Le revêtement de La_2O_3 semble donc limiter le phénomène de corrosion. La couche d'oxyde externe se compose de très larges cristaux d'oxyde spinelle proche de la phase $CrMn_2O_4$ dont l'adhérence au film d'oxyde interne est quasiment nulle, source du phénomène d'écaillage observé préalablement. En revanche, la couche interne, composée d'un oxyde spinelle $MnCr_2O_4$ et de chromine est parfaitement adhérente au substrat sous-jacent. Comme pour l'échantillon non revêtu, l'épaississement de la couche d'oxyde n'est dû qu'à l'accroissement de la couche de chromine. Le La n'a donc pas limité la consommation du réservoir en Mn. Après 640 jours d'oxydation, la phase pérovskite $LaCrO_3$ s'est quasiment complètement diluée dans toute l'épaisseur du film de corrosion, seuls quelques précipités de $LaCrO_3$ (plus brillants) parsèment l'interface oxyde/gaz. Concernant la ségrégation du TiO_2 à l'interface interne et la formation du rutile à l'interface externe, ceux-ci ne sont plus stoppés par le revêtement comme il l'avait fait jusqu'à 320 jours de vieillissement. Le revêtement de La_2O_3 a donc atteint ses premières limites.

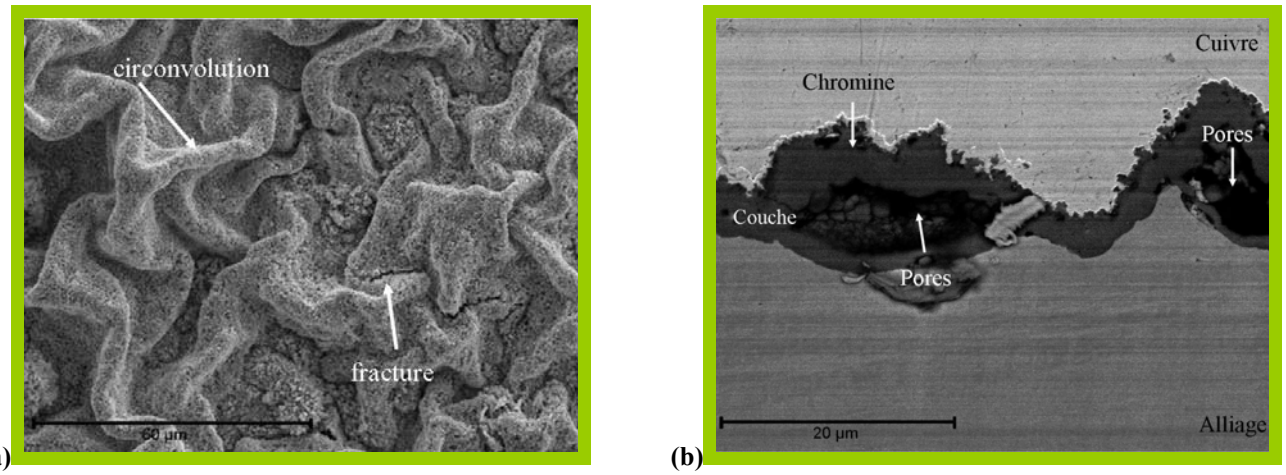
Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3, TiO_2
	revêtu La_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
	revêtu Y_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3, $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$, Fe_2O_3 (traces)
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ (traces)
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, $YCrO_3$
Haynes230	Non revêtu	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
	revêtu La_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3
	Revêtu Y_2O_3	$(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3, YMn_2O_5

Tableau V.2 : phases cristallines identifiées par DRX après oxydation pendant 640 jours à 800°C sous air à la pression atmosphérique des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3



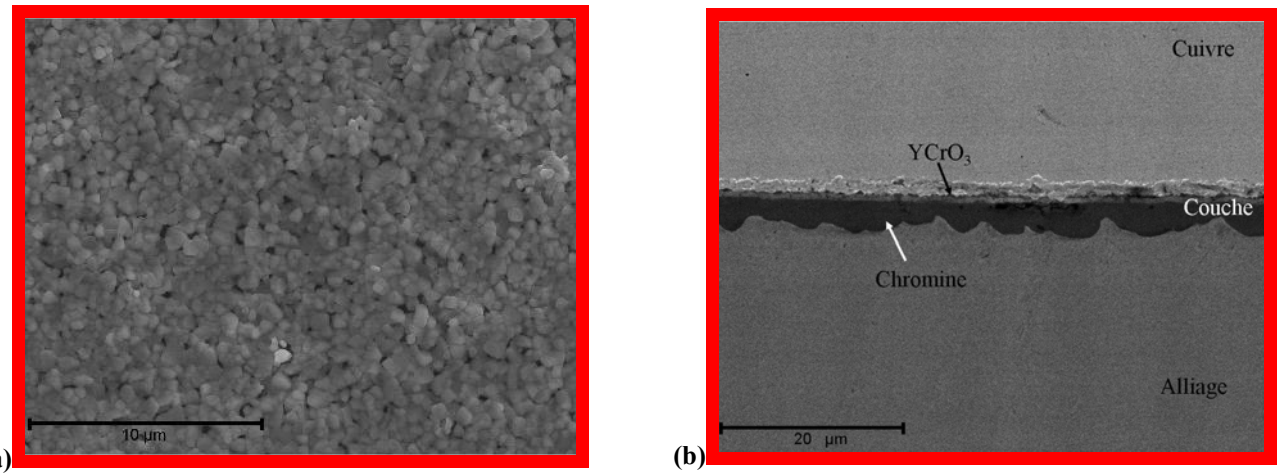
(a) (b)

Figure V.24 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure V.25 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.



(a) (b)

Figure V.26 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

L'alliage revêtu de Y_2O_3 (*Figure V.23*) semble avoir un comportement nettement différent. La couche externe se compose de quelques cristaux d'oxyde spinelle et la strate interne est composée de grains plus fins présentant des traces d'yttrium. Néanmoins, aucune phase associée à cet élément n'a pu être identifiée par DRX. L'image de la coupe transverse montre que la couche a une épaisseur d'environ 9,8 µm (accroissement de la couche de chromine) et que l'yttrium est préférentiellement présent à l'interface externe sous la forme d'une couche discontinue de YMn_2O_5. L'yttrium a donc commencé à se dissoudre dans toute l'épaisseur du film. En revanche de très larges trous ont été détectés dans la couche de chromine et à l'interface métal/oxyde. Leur présence n'est pas expliquée mais elle est extrêmement préjudiciable pour la tenue mécanique et pour la conductivité électrique de la couche. Enfin, comme dans le cas précédent, l'yttrium ne stoppe pas la corrosion du Ti.

La couche d'oxyde formée à la surface de l'acier Fe30Cr non revêtu (*Figure V.24 – Tableau V.2*) après 640 jours est extrêmement accidentée avec d'importantes zones d'écaillage comme le montrent l'image de surface. Ce phénomène d'écaillage très important permet l'analyse complète de l'ensemble couche d'oxyde-substrat métallique. La partie externe de la couche d'oxyde est formée de grains micrométriques riches en Cr et O : il s'agit de la chromine. L'analyse chimique associée aux analyses DRX indique que les zones révélées après le décollement de la couche d'oxyde sont un mélange de chromine, d'oxyde $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ (fiche ICDD n°35-1112) et d'hématite Fe_2O_3 (fiche ICDD n°71-5088). L'épaisseur de la couche d'oxyde est en moyenne de 13,3 µm mais est très irrégulière. Une analyse chimique de l'alliage à 60µm de la surface montre qu'il y a un début d'appauvrissement en Cr du substrat, sa teneur étant passée de 30 % à 27 % massique. Cela démontre parfaitement les limites d'utilisation de cet alliage modèle.

La surface de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 après 640 jours présente une morphologie très circonvoluée, similaire à celle observée après 320 jours (*Figure V.25*). En revanche, dans certaines zones, les circonvolutions présentent des fractures et un léger écaillage est visible. Lorsqu'il y a écaillage, celui-ci se produit au sein de la couche, mais jamais au niveau de l'interface. Les zones non écaillées sont constituées de grains fins de chromine dopée par du lanthane, alors que les zones écaillées se composent de chromine et d'un oxyde $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$. La couche d'oxyde a une épaisseur moyenne de 12,8 µm mais est très irrégulière et présente de nombreux pores et fissures à l'interface oxyde/métal, sources de la faible adhérence de la couche d'oxyde et témoin de l'effet limité du revêtement de La_2O_3 sur la résistance à la corrosion sur une longue période. En revanche, le revêtement d'yttrine (*Figure V.26*) semble toujours très efficace : la couche composée de grains très fins est encore parfaitement intègre, ne présentant ni fracture, ni circonvolution. Elle a une épaisseur de l'ordre de 4,9 µm, ce qui est relativement faible. Néanmoins, après 640 jours, le revêtement d'yttrine initial a intégralement réagi avec la chromine pour former un oxyde pérovskite de type $YCrO_3$, ce dernier se situant à l'interface externe. L'épaisseur de ce film pérovskite correspond à l'épaisseur initiale du revêtement d'yttrine. Comme pour le revêtement de La_2O_3, le revêtement de Y_2O_3 permet d'éviter l'épuisement du réservoir en Cr, puisqu'à 60 µm de profondeur la teneur de cet élément est toujours de 30 %.

Les surfaces de l'alliage Haynes230 non revêtu (*Figure V.27 – Tableau V.2*) et revêtu de La_2O_3 (*Figure V.28*) sont semblables et similaires à celles observées après 320 jours. La structure en double couche est encore une nouvelle fois observée avec une strate interne composée de grains de chromine surplombée par des grains d'oxyde de type spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$. Concernant l'alliage non revêtu, la couche d'oxyde est homogène, parfaitement continue et a une épaisseur d'environ 5,8 µm. La ségrégation du mélange Al_2O_3/SiO_2 à

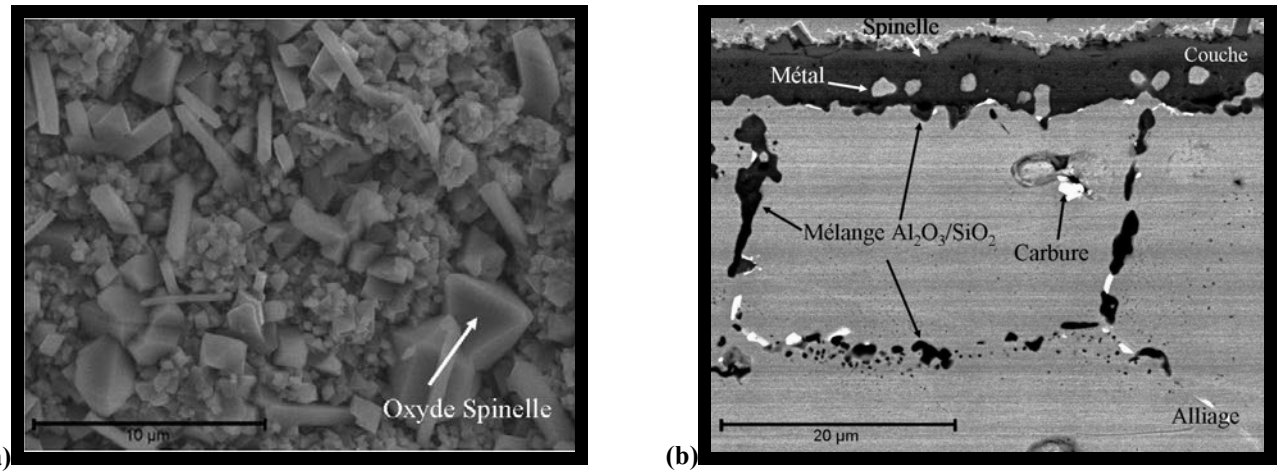


Figure V.27 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 non revêtu après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

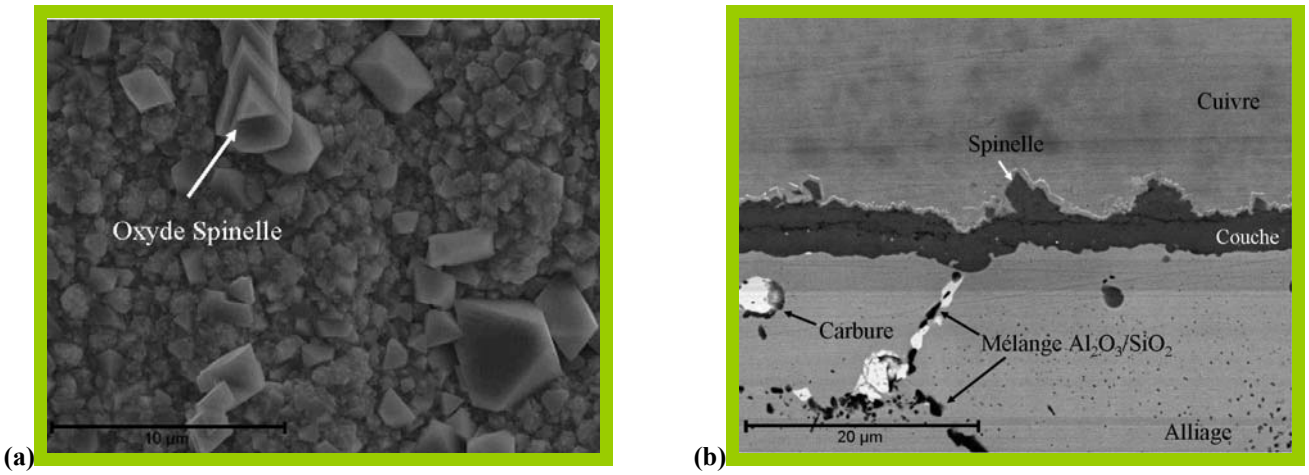


Figure V.28 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

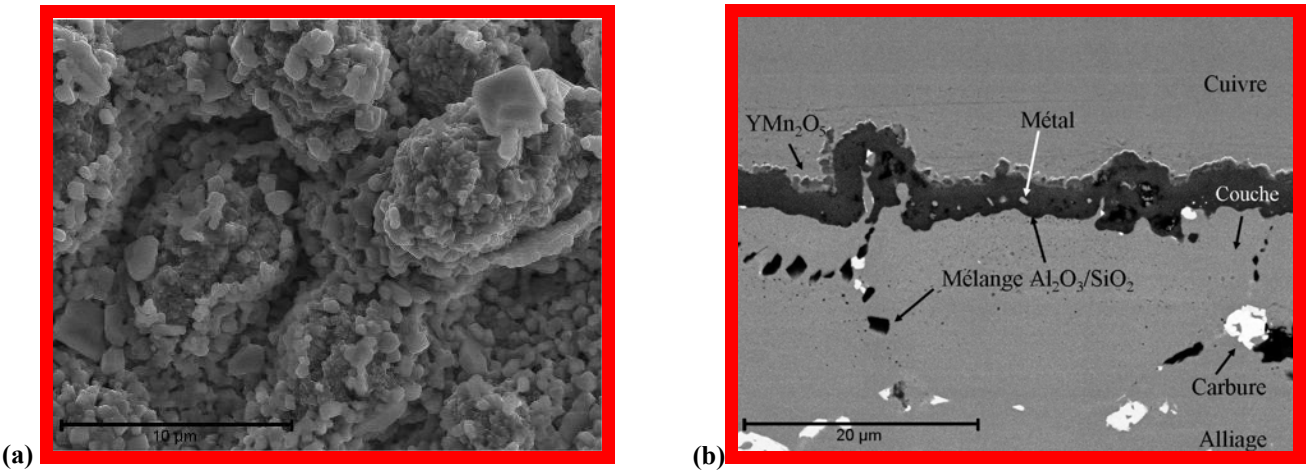


Figure V.29 : Observation MEB de l'alliage Haynes230 revêtu de Y_2O_3 après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 640 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

l'interface interne est toujours présente mais n'a que très peu évolué depuis les 320 jours de corrosion. Cependant, la corrosion interne inter-granulaire est nettement plus importante et la profondeur affectée dépasse les 20 µm. A l'aplomb de cette corrosion interne, la couche d'oxyde est toujours plus mince. Enfin, quelques grains métalliques, proches de l'interface interne et composés principalement de Ni, sont présents dans la couche de chromine. L'origine de la présence de ce nickel métallique dans la couche d'oxyde n'est pas entièrement appréhendée. Une explication possible est que ce Ni ait été oxydé durant les premières heures d'oxydation et soit resté proche de l'interface métal/oxyde. Avec l'épaississement de la couche d'oxyde, la pression partielle en oxygène près de l'interface interne a pu devenir suffisamment faible pour permettre au nickel de se réduire et de redevenir métallique.

Le revêtement de La_2O_3 permet une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, elle n'est que de 3,7 µm. Comme dans le cas des aciers Crofer22APU et Fe30Cr, la couche de pérovskite $LaCrO_3$ s'est complètement diluée dans toute l'épaisseur du film limitant toujours la ségrégation du mélange Al_2O_3/SiO_2 à l'interface interne mais ne stoppant pas la corrosion inter-granulaire. La couche d'oxyde de l'alliage revêtu de Y_2O_3 (*Figure V.29*) est très nettement différente de celle de l'échantillon non revêtu et revêtu de La_2O_3. Elle est relativement compacte ; son épaisseur est d'environ 2,9 µm et présente quelques nodules et circonvolutions. En outre, le revêtement d'yttrine a lui aussi complètement interagi avec la chromine pour former un oxyde de type YMn_2O_5 discontinu à l'interface externe. Néanmoins, contrairement au revêtement de La_2O_3, une fine couche du mélange Al_2O_3/SiO_2 s'est formée à l'interface interne. Comme après 320 jours de vieillissement, avec ou sans revêtement, un appauvrissement en tungstène a été mis en évidence. Hormis la présence de carbure de tungstène, la teneur en W n'est plus que de 3%.

V.1.2.4. Epaisseur des couches d'oxyde

Concernant l'épaisseur des films d'oxyde, la *Figure V.30* permet d'évaluer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde entre 320 et 640 jours. La couche de corrosion de l'alliage Crofer22APU non revêtu a quadruplé et celle des échantillons revêtus a triplé. Concernant l'acier Crofer22APU revêtu ou non, celui-ci présente ces premières limites. La couche continue a une épaisseur deux fois plus importante que celle attendue. Une très nette accélération du phénomène d'oxydation a eu lieu entre 320 et 640 jours, ce qui confirme les résultats « thermogravimétriques » présentés précédemment. Néanmoins, les éléments réactifs semblent bénéfiques puisqu'ils permettent de limiter cette accélération. Ces résultats doivent être cependant pris avec précaution puisqu'un léger écaillage est perceptible dans le cas des échantillons revêtus.

Concernant l'alliage Fe30Cr non revêtu, la couche d'oxyde présente une couche d'oxyde nettement plus épaisse après 640 jours. Néanmoins, ces résultats sont affectés par le phénomène d'écaillage important. Après 640 jours de vieillissement, l'alliage revêtu de La_2O_3 présentant un écaillage, l'épaisseur de la couche de corrosion est nettement plus faible que celle estimée et que celle obtenue après 320 jours d'oxydation. Enfin, concernant le revêtement de Y_2O_3 les résultats sont très surprenants et confirment ce qui a été observé lors de la mesure des prises de masse. Après 640 jours de vieillissement, la couche d'oxyde est plus fine qu'après 320 jours. Cette différence ne peut pas s'expliquer par un écaillage quelconque puisque les observations MEB ont démontré que la couche était parfaitement intègre. L'explication la plus plausible est le phénomène de volatilisation des oxydes de chrome qui consomment une partie de la couche de chromine, phénomène qui ne peut être limité par la présence d'une couche d'oxyde spinelle comme dans le cas de l'acier Crofer22APU. Le revêtement de Y_2O_3 a très bien pu limiter ce phénomène pendant les 320

premiers jours, puis ne plus être assez efficace et engendrer alors une consommation de la chromine.

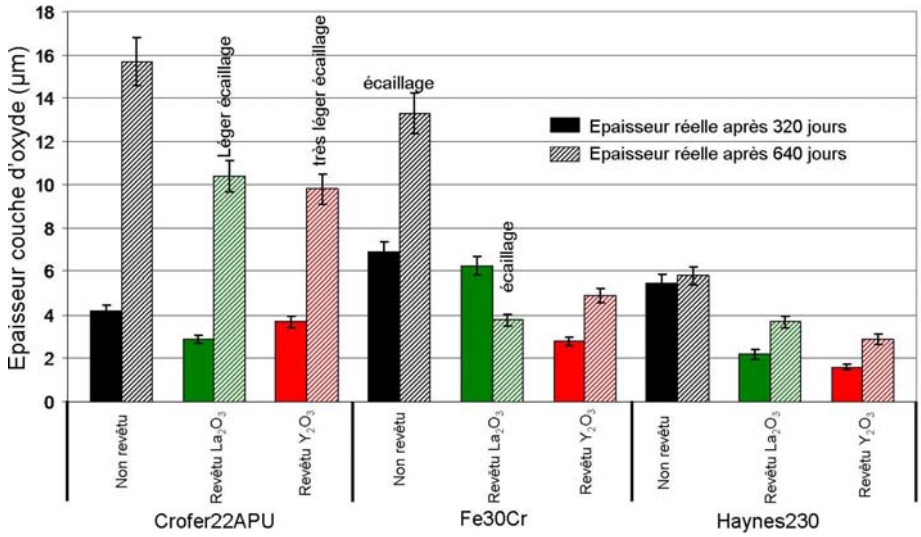


Figure V.30 : Epaisseur réelle des couches d'oxyde des alliages Crofer22APU, Fe30Cr et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 après 320 et 640 jours à 800°C

Enfin, dans le cas de l'alliage Haynes230 non revêtu, l'épaisseur de la couche d'oxyde est 3 fois plus importante que l'épaisseur estimée mais est similaire à celle obtenue après 320 jours. Ce résultat est assez surprenant : le phénomène de volatilisation des oxydes de chrome ne peut pas expliquer cela puisqu'une couche d'oxyde spinelle se forme à la surface de la chromine, limitant sa volatilisation. Il peut toutefois s'expliquer par la formation d'une couche quasiment continue du mélange Al_2O_3/SiO_2. Lorsque cette couche est formée, elle joue le rôle de barrière de diffusion bloquant la migration du Cr et du Mn vers la surface. Néanmoins, ces résultats contredisent ce qui avait été observé sur l'analyse « thermogravimétrique », montrant une nette augmentation de la prise de masse entre 320 et 640 jours. Au vue des observations MEB des coupes transversales, cette augmentation de prise de masse est principalement due à l'oxydation interne inter-granulaire. Dans le cas de l'alliage revêtu de La_2O_3 et de Y_2O_3, le gain d'épaisseur entre 320 et 640 jours est plus important, ceci étant dû à une diffusion plus importante du Mn et du Cr vers la surface, s'expliquant par l'absence (cas de La_2O_3) ou la faible épaisseur (cas de Y_2O_3) de la barrière de diffusion (Al_2O_3/SiO_2).

V.1.2.5. Mesures de conductivité

La *Figure V.31* permet d'évaluer l'évolution de la conductivité électrique des alliages Crofer22APU et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 entre 320 et 640 jours. Dans le cas de l'acier Crofer22APU non revêtu, le paramètre ASR a quasiment doublé (ASR=366 $m\Omega.cm^2$), ceci étant probablement lié à l'épaississement extrêmement important de la couche d'oxyde. Dans le cas de l'alliage Haynes230 non revêtu, le paramètre ASR a également très nettement augmenté et est égal à 230 $m\Omega.cm^2$. Cette augmentation assez nette de la résistivité électrique de la couche d'oxyde est probablement liée à l'augmentation du phénomène de corrosion interne inter-granulaire, le mélange Al_2O_3/SiO_2 ayant une conductivité électrique extrêmement faible. Après 640 jours, aucun alliage commercial non revêtu ne répond donc au critère de conductivité électrique.

Concernant le revêtement de La_2O_3, comme l'avaient déjà montré les mesures « thermogravimétriques » et les observations MEB, celui-ci atteint ses limites de protection

dans le cas de l'alliage Crofer22APU. En effet, après 640 jours à 800°C sous air, si le paramètre ASR de l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 est de 137 mΩ.cm^2 et est nettement inférieur à celui de l'alliage non revêtu, il est néanmoins supérieur à la limite maximum acceptée de 100 mΩ.cm^2. Cette nette augmentation de la résistivité électrique de la couche d'oxyde est probablement liée à un épaississement de la couche de chromine mais également à la dissolution quasiment totale de la pérovskite $LaCrO_3$. Dans le cas de l'alliage Haynes230 revêtu de La_2O_3 et contrairement à l'alliage non revêtu, l'augmentation du phénomène de corrosion interne inter-granulaire n'affecte que très peu la conductivité électrique : après 640 jours à 800°C, le paramètre ASR n'est que de 66 mΩ.cm^2.

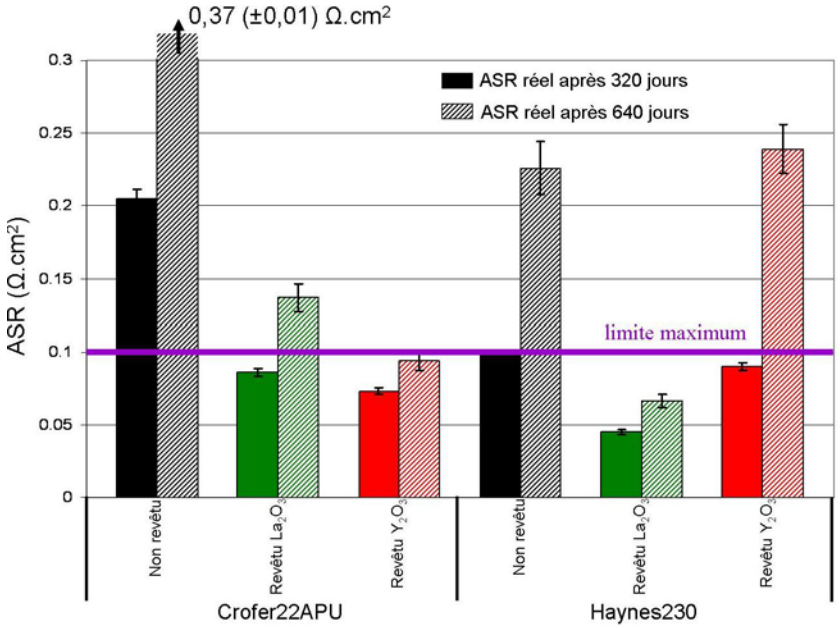


Figure V.31 : Paramètre ASR réel des alliages Crofer22APU et Haynes230 non revêtus et revêtus de RE_2O_3 après 320 et 640 jours à 800°C

Le paramètre ASR de l'alliage Crofer22APU revêtu de Y_2O_3, après 640 jours à 800°C est de 94 mΩ.cm^2. Cette valeur de conductivité, très intéressante, est difficile à expliquer. En effet les observations MEB ont révélé un épaississement notable de la couche de corrosion mais surtout la présence très importante de pores à l'interface métal/oxyde. La conductivité électrique de la couche aurait dû donc être plus faible. Concernant l'alliage Haynes230, le paramètre ASR de l'échantillon revêtu de Y_2O_3 est de 239 mΩ.cm^2, ce qui est très nettement supérieure à la limite maximum acceptée, et s'explique par la formation d'une couche continue et épaisse d'un mélange Al_2O_3/SiO_2 à l'interface métal/oxyde.

V.1. Effet d'une pré-oxydation

V.1.3. Après 320 jours (7 680 h)

V.1.3.1. Observations macroscopiques

Les premières observations des aciers Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3 pré-oxydés après 320 jours d'oxydation à 800°C sous air de laboratoire (*Figure V.32* et *Figure V.33*) démontrent une nouvelle fois l'effet bénéfique d'une pré-oxydation de 2 h à 1000°C sur la résistance à la corrosion. En effet, les films de corrosion après un long vieillissement ont un bien meilleur aspect que celui observé sur les échantillons non pré-oxydés (*chapitre III*).

(a) **(b)** **(c)**

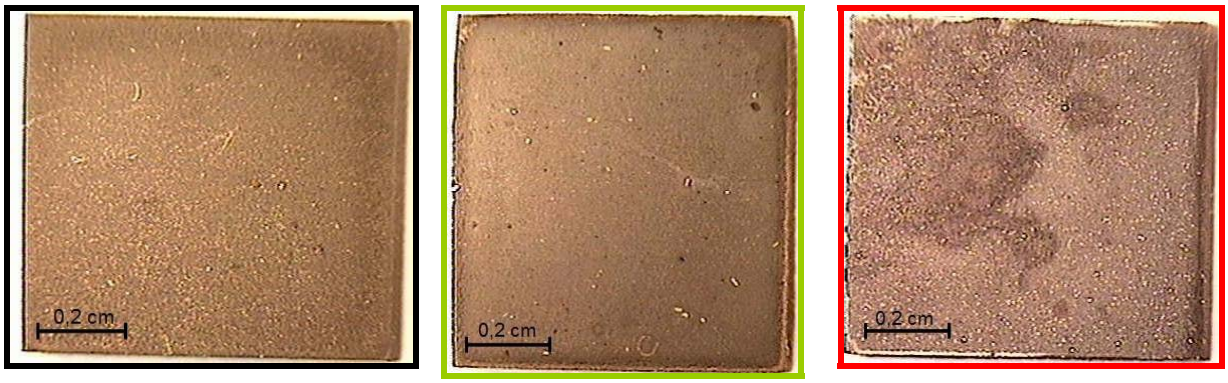


Figure V.32 : Observations macroscopiques de l'acier Crofer22APU non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu de Y_2O_3 (c) pré-oxydés après 320 jours d'oxydation sous air à 800°C.

(a) **(b)** **(c)**

Figure V.33 : Observations macroscopiques de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et revêtu de Y_2O_3 (c) pré-oxydés après 320 jours d'oxydation sous air à 800°C.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé, quelques particules brillantes parsèment une couche lisse, homogène et adhérente au substrat. La couche formée à la surface de l'échantillon revêtu de La_2O_3 pré-oxydé est similaire à l'alliage non revêtu. Concernant l'échantillon de Y_2O_3 pré-oxydé, le film de corrosion est beaucoup plus accidenté. La strate externe se compose d'un oxyde fragile, brillant et peu adhérent.

Dans le cas de l'acier Fe30Cr non revêtu, la pré-oxydation ne semble pas avoir joué son rôle bénéfique. La couche présente un écaillage assez important et quelques fissures parsèment la surface de la couche. Avec l'application d'un revêtement de La_2O_3 et de Y_2O_3 la couche est beaucoup plus adhérente. Les joints de grains du métal sous-jacent sont nettement discernables, la couche d'oxyde à l'aplomb de ces derniers se caractérisant par une épaisseur légèrement plus importante.

V.1.3.2. Prise de masse

La *Figure V.34* présente les prises de masse des aciers Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3 pré-oxydés et non pré-oxydés après vieillissement pendant 320 jours à 800°C sous air de laboratoire. Les valeurs de prises de masse ne tiennent pas compte du gain ayant eu lieu lors de la pré-oxydation.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU pré-oxydé, les vieillissements sur 100 h n'ont montré aucun effet protecteur des éléments réactifs. Cependant, après 320 jours d'oxydation, leur effet est clairement visible. Les masses nettes réelles sont respectivement réduites de 45 et de14 % pour les revêtements de La_2O_3 et de Y_2O_3, par rapport à l'alliage non revêtu pré-oxydé. L'efficacité des oxydes d'éléments réactifs est une fois de plus démontrée dans le cas du Fe30Cr pré-oxydé. Le revêtement de La_2O_3 permet une diminution de 95 % et celui de Y_2O_3, de 78 % par rapport à l'alliage non revêtu pré-oxydé. A première vue, il semble donc que, contrairement aux échantillons non pré-oxydés, la pré-oxydation permet de conserver l'effet bénéfique des éléments réactifs même après 320 jours. Contrairement au vieillissement des alliages revêtus non pré-oxydés, il a été impossible de réaliser une estimation des prises de masse après 320 jours de vieillissement pour les échantillons pré-oxydés puisque le type de régime cinétique et donc les constantes de vitesse d'oxydation n'ont pu être déterminés après 100 h d'oxydation.

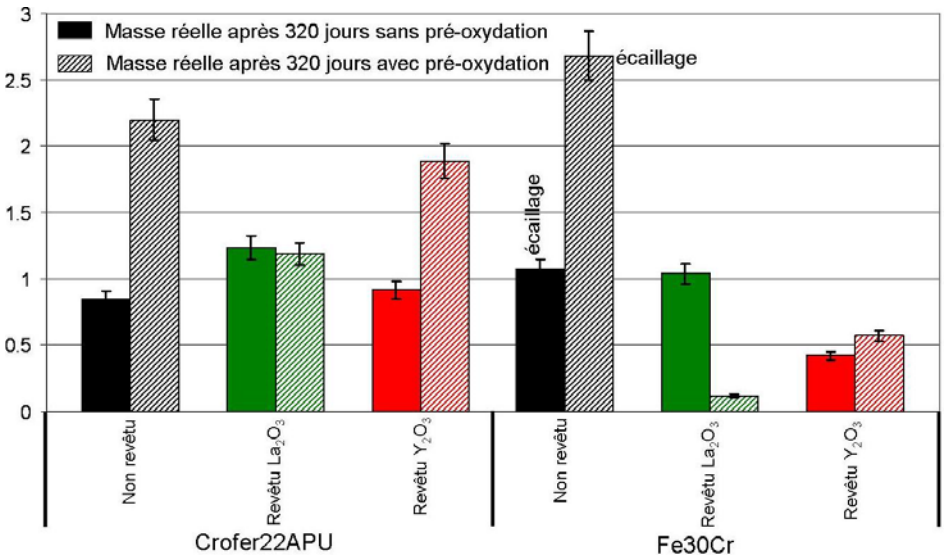


Figure V.34 : Prises de masse réelle des alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus de RE_2O_3 pré-oxydés ou non pré-oxydés après 320 jours à 800°C

La comparaison de la prise de masse réelle après 320 jours d'oxydation entre les échantillons pré-oxydés et non pré-oxydés (*Figure V.34*) est très décevante. Excepté dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3, la pré-oxydation n'a plus aucun effet bénéfique sur la prise de masse. Celles des échantillons pré-oxydés sont semblables ou supérieures à celle des échantillons non pré-oxydés.

V.1.3.3. Morphologie des couches d'oxyde

La couche de corrosion de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé après 320 jours d'oxydation à 800°C sous air à la pression atmosphérique (*Figure V.35*) a nettement évolué depuis les 100 premières heures d'oxydation : elle est parfaitement adhérente au substrat. En surface, la couche est très homogène et se compose de grains géométriques caractéristiques d'un oxyde spinelle. D'après les analyses DRX (*Tableau V.3*), la strate interne se compose de chromine. L'effet de la pré-oxydation sur la microstructure de la couche de corrosion après 320 jours est nettement visible puisque la morphologie de l'échantillon pré-oxydé est nettement différente de celle observée sur l'alliage non pré-oxydé (*Figure V.5*). L'image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale (*Figure V.35.b*) montre que la couche a une épaisseur d'environ 12,9 µm, parfaitement homogène, ne présentant ni pores ni fissures. L'enrichissement en Ti de la couche semble par ailleurs légèrement plus important qu'après 100 h d'oxydation ; mais contrairement à ce qui a été observé sur l'alliage non pré-oxydé, aucune trace de cristaux de TiO_2 n'a été détectée en DRX. Cette observation démontre une nouvelle fois l'effet de blocage de la pré-oxydation sur la diffusion du Ti vers l'interface oxyde/gaz. Cette caractéristique est confirmée par la ségrégation du TiO_2 à l'interface interne, qui est certes toujours présente mais qui ne se concentre que sur 6 µm (comparé au 15 µm de l'alliage non revêtu sans pré-oxydation).

La microstructure des échantillons revêtus d'oxyde d'éléments réactifs est nettement différente de celle de l'alliage non revêtu. Dans le cas de l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 (*Figure V.36*), la couche externe est parfaitement adhérente et se compose d'oxyde spinelle couvrant dont la géométrie est allongée. En revanche, la pré-oxydation a stoppé la formation des larges cristaux non adhérents d'oxyde spinelle décelés sur l'alliage revêtu de La_2O_3 non pré-oxydé. Les résultats DRX révèlent des résultats très intéressants puisque la phase pérovskite $LaCrO_3$ est détectée. Précédemment, dans le *paragraphe V.1.1*, après 320 jours de corrosion, plus aucune trace de La n'était détectée dans la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon non pré-oxydé. La pré-oxydation stabilise donc dans le temps les phases pérovskites contenant du La, ce qui du point de vue de la conductivité électrique, est très intéressant. Néanmoins, la pérovskite $LaCrO_3$ a partiellement réagi pour former l'oxyde $LaMn_2O_5$ (fiche ICDD n°88-0084) dont les propriétés électriques ne sont pas connues. Ces deux phases se situent préférentiellement à l'interface externe de la couche d'oxyde, mais ne forment pas une couche complètement continue. Comme pour les échantillons non pré-oxydés, l'élément réactif se dilue dans toute l'épaisseur du film. Par ailleurs le revêtement de La_2O_3 pré-oxydé diminue nettement l'épaisseur de la couche de corrosion puisque celle-ci mesure environ 7 µm. La couche est toujours dense, adhérente et homogène. En revanche, le revêtement n'a pas limité la corrosion interne du Ti.

Le comportement de l'alliage Crofer22APU revêtu d'yttrine pré-oxydé (*Figure V.37.a*) a un comportement légèrement différent de celui observé sur les échantillons non revêtu et revêtus de La_2O_3 pré-oxydés. La couche externe se compose de très larges cristaux (jusqu'à 30 µm) d'oxyde de type spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ peu adhérents et sources de l'aspect macroscopique brillant. La strate sous-jacente totalement couvrante se compose de grains plus petits d'oxyde spinelle. Comme pour le revêtement de La_2O_3, si la phase pérovskite $YCrO_3$

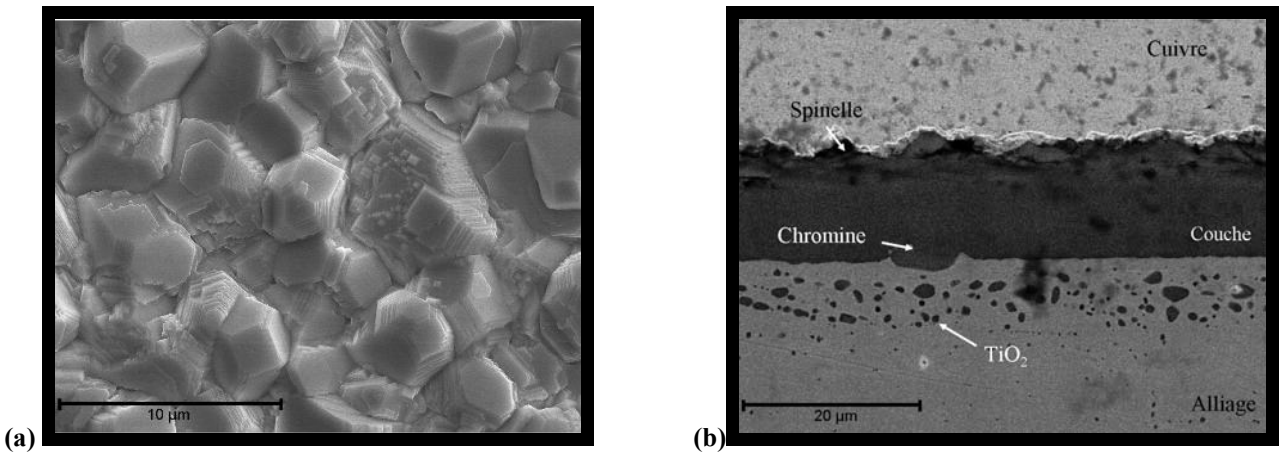


Figure V.35 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

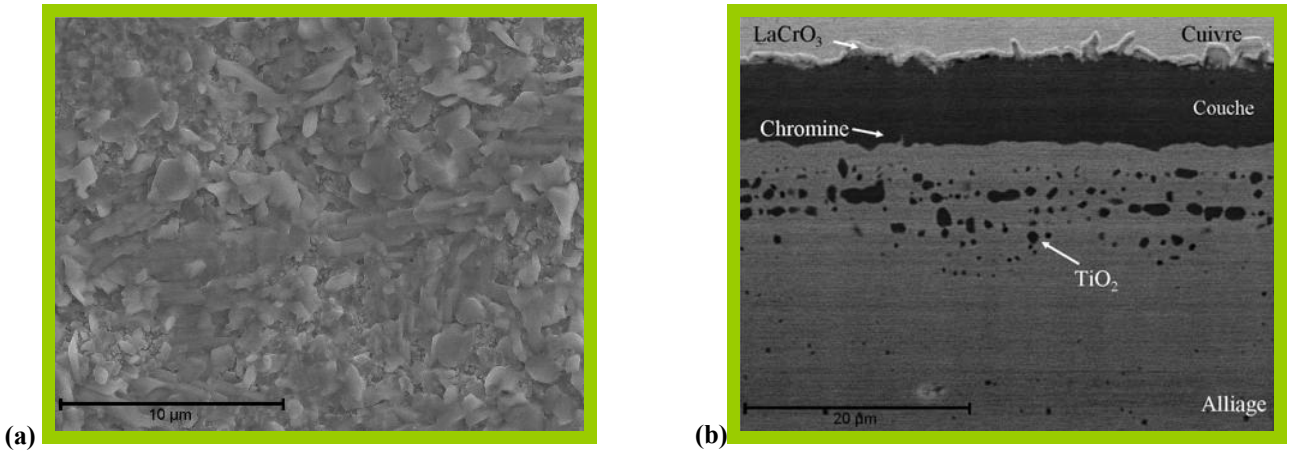


Figure V.36 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

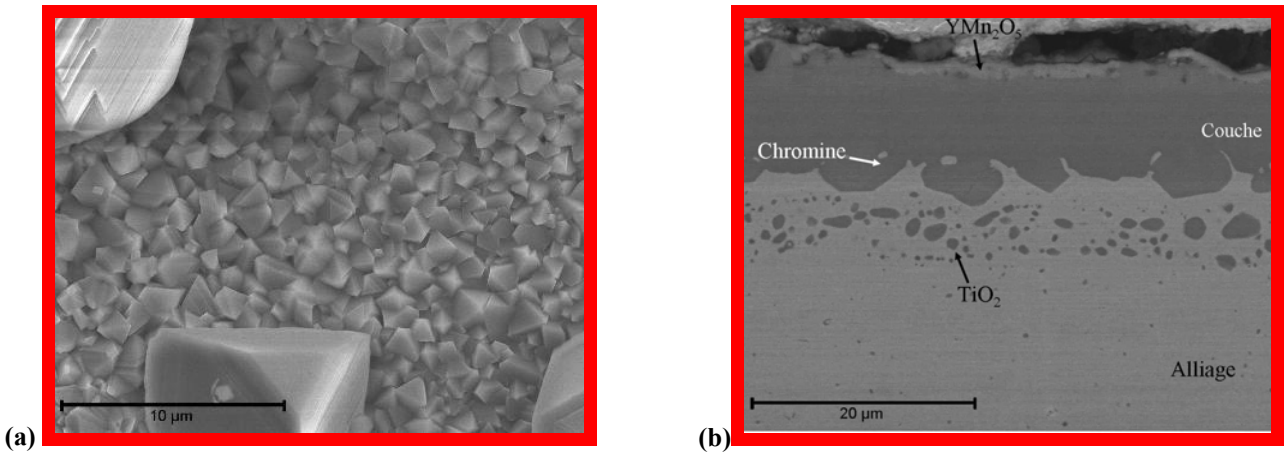


Figure V.37 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

est toujours majoritairement présente, elle a partiellement réagi pour former YMn_2O_5 après 320 jours de vieillissement. L'image en coupe transverse associée (*Figure V.37.b*) montre que ces deux phases se situent à l'interface externe et forment une couche continue dont l'épaisseur correspond au dépôt de départ d'yttrine. Cette observation confirme également que le revêtement de Y_2O_3 est moins efficace que celui de La_2O_3 car la couche d'oxyde est plus épaisse (11,5 µm).

Alliage	Revêtement	Phases cristallines
Crofer22APU	non revêtu	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$, $LaMn_2O_5$, $(Cr,Mn)_3O_4$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, $YCrO_3$, YMn_2O_5, $(Cr,Mn)_3O_4$
Fe30Cr	non revêtu	Cr_2O_3, $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$, Fe_2O_3
	revêtu La_2O_3	Cr_2O_3, $LaCrO_3$
	revêtu Y_2O_3	Cr_2O_3, $YCrO_3$

Tableau V.3 : phases cristallines identifiées par DRX après vieillissement à 800°C pendant 320 jours sous air à la pression atmosphérique des alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus de RE_2O_3 pré-oxydés

Concernant l'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé vieilli pendant 320 jours à 800°C sous air (*Figure V.38 – Tableau V.3*), la microstructure de la couche de corrosion est similaire à celle observée après 100 h d'oxydation. La couche se compose principalement de chromine dont l'adhérence est très faible puisque de nombreuses zones écaillées sont visibles. La couche a une épaisseur moyenne de 25 µm mais est très irrégulière et présente de nombreux pores et fissures à l'interface oxyde/métal. En outre, la pré-oxydation semble dans ce cas avoir un effet néfaste puisque des traces d'oxyde de fer Fe_2O_3 et de $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ sont décelées à la surface de l'oxyde. La présence de ces oxydes est synonyme d'un début d'épuisement du réservoir de chrome contenu initialement dans l'alliage et explique l'accélération de la cinétique d'oxydation observée lors des mesures thermogravimétriques. Cette hypothèse est confirmée par une analyse chimique à 60 µm de profondeur qui montre que le taux de chrome n'est plus que de 27%.

La surface de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 et de Y_2O_3 (*Figure V.39* et *Figure V.40*) présente de grandes différences par rapport à l'alliage non revêtu. La surface est très circonvoluée, composée de petits grains riches en Cr, en O et en éléments réactifs. Les analyses ont révélé la présence de chromine mais aussi des pérovskites $LaCrO_3$ et $YCrO_3$, résultats remarquables. Cette observation confirme une nouvelle fois l'effet de stabilisation de la pré-oxydation sur les chromites d'éléments réactifs. Les figures de circonvolutions ont été rencontrées préalablement (*Chapitre III*) et sont dues à une plus grande plasticité de la couche d'oxyde associée à la présence du lanthane ou de l'yttrium. Néanmoins l'yttrium semble moins efficace puisque quelques fractures parsèment la surface de l'oxyde. Les images en électrons rétrodiffusés montrent que les couches d'oxyde sont nettement plus fines que sur l'alliage Fe30Cr non revêtu pré-oxydé (3,8 µm). Dans les deux cas, les phases contenant l'élément réactif se situent près de l'interface externe et forment une couche quasiment continue. Dans le cas de l'acier revêtu de La_2O_3, il est intéressant de constater que sous l'effet de la croissance de la couche d'oxyde, le métal s'est déformé. Cela montre donc que la pré-oxydation permet d'améliorer très nettement le comportement mécanique du couple oxyde/métal.

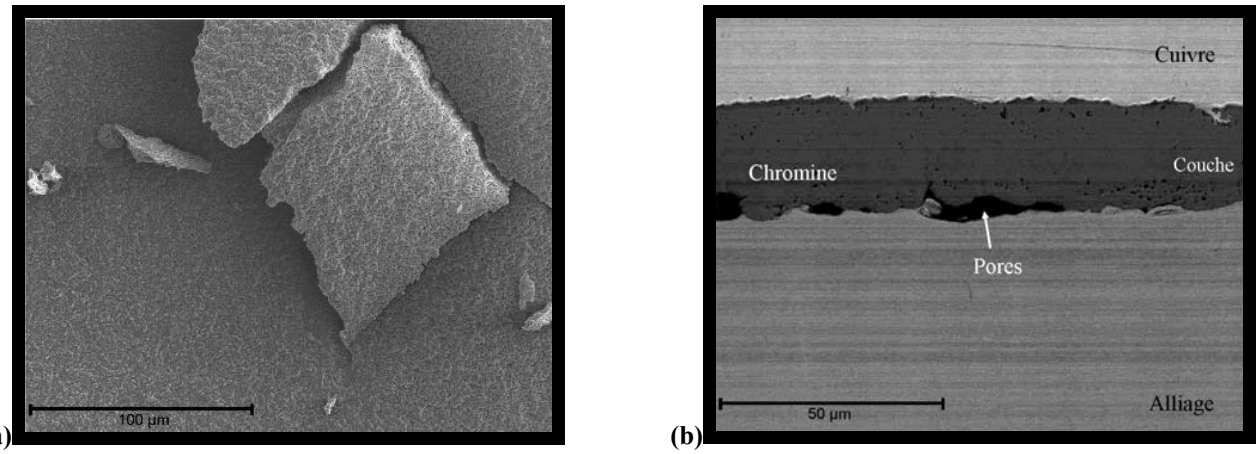


Figure V.38 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

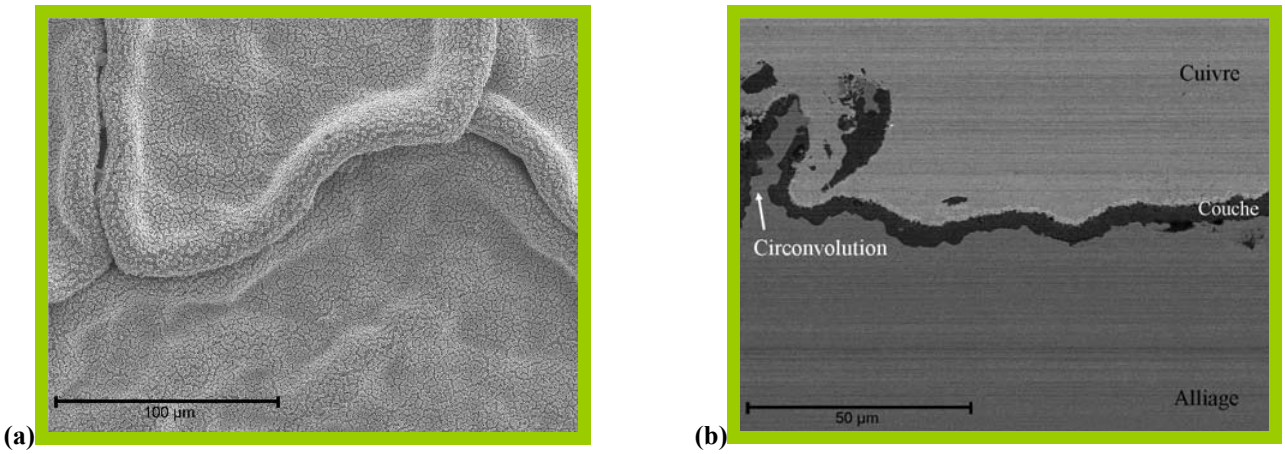


Figure V.39 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de La_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

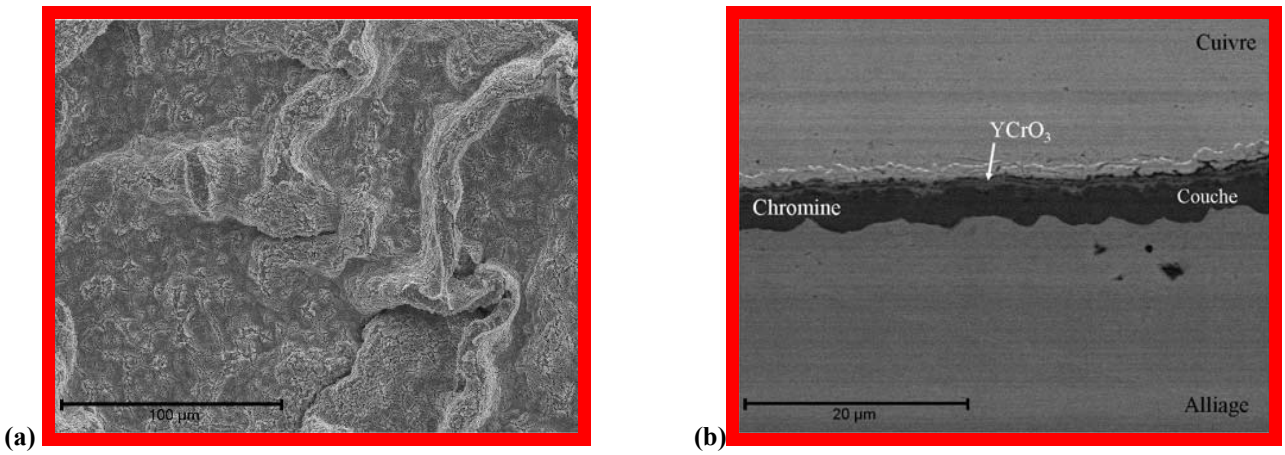


Figure V.40 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé après oxydation sous air à la pression atmosphérique pendant 320 jours à 800°C. (a) Image en électrons secondaires de la surface. (b) Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale.

V.1.3.4. Epaisseur des couches d'oxydes

Concernant l'épaisseur des films d'oxyde, il est difficile de comparer les épaisseurs d'oxyde obtenu après 320 jours des échantillons pré-oxydés et non pré-oxydés, puisque, après la pré-oxydation, une couche d'oxyde s'est déjà formée (d'une manière générale, elle a une épaisseur de l'ordre de 1 µm). Il est donc difficile de dissocier l'épaisseur d'oxyde provenant du traitement de pré-oxydation et l'épaisseur d'oxyde provenant du vieillissement. Néanmoins, la *Figure V.41* présente une comparaison des épaisseurs des couches d'oxyde obtenues après vieillissement pendant 320 jours sur les échantillons pré-oxydés et non pré-oxydés permettant d'évaluer et de comparer les cinétiques d'oxydation.

Concernant l'alliage Crofer22APU, l'épaisseur de la couche d'oxyde est toujours plus épaisse dans le cas des échantillons pré-oxydés. En considérant que l'épaisseur d'oxyde issue de la pré-oxydation soit de 1 µm dans le cas de l'alliage Crofer22APU non revêtu, il est remarquable de constater qu'il y a une accélération extrêmement importante du phénomène de corrosion, puisque l'épaisseur de la couche d'oxyde a été multiplié par 13. Les revêtements de La_2O_3 ou de Y_2O_3 permettent de limiter l'oxydation puisque l'épaisseur de couche d'oxyde est plus faible. Ces résultats confirment donc ceux issus de la prise de masse : la pré-oxydation perd son caractère bénéfique au cours du temps. Concernant l'alliage Fe30Cr, les mêmes constations peuvent être émises. Même après une analyse fine des morphologies des couches d'oxyde, la perte du rôle bénéfique de la pré-oxydation n'est toujours pas comprise.

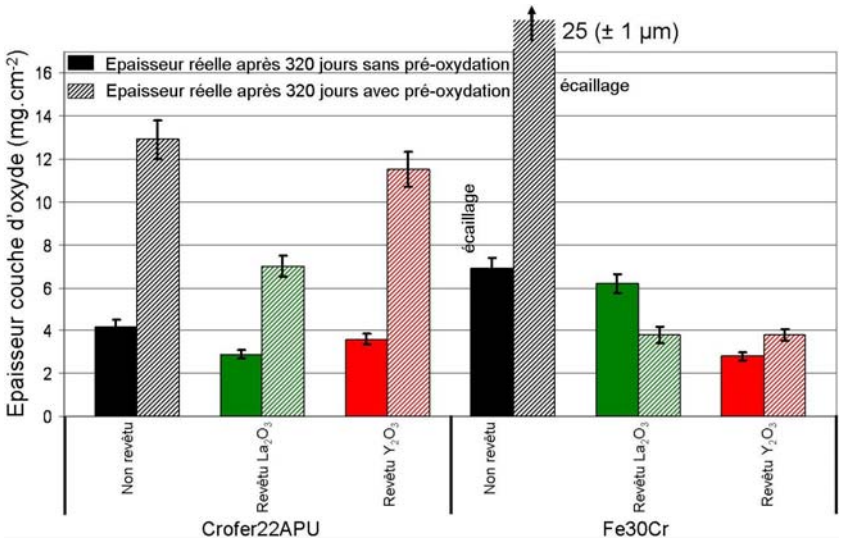


Figure V.41 : Epaisseur réelle des couches d'oxydes des alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus de RE_2O_3 pré-oxydés ou non pré-oxydés après 320 jours à 800°C

En résumé…

Concernant la prise de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde des alliages sans revêtement, **l'alliage Haynes230 présente la meilleure résistance à l'oxydation** après 640 jours. Le comportement de l'alliage Crofer22APU sur 320 jours est parfaitement conforme aux prédictions mais **à partir de 640 jours, il présente ses premières limites, avec une très nette augmentation de la cinétique d'oxydation. L'alliage Fe30Cr présente un écaillage très important dès 320 jours**, ce qui montre clairement les limites d'un alliage modèle, sans éléments d'addition.

D'une manière générale, **l'effet du revêtement de La_2O_3 sur la résistance à l'oxydation des alliages ferritiques est très décevant alors qu'il était très encourageant après 100 h d'oxydation.** Concernant l'acier Fe30Cr, les vieillissements de longue durée montrent l'effet limité de ce revêtement. Les grains fins et équiaxes constituant la couche de chromine obtenue après 320 jours de vieillissement permettent la relaxation des contraintes par fluage de la couche sans rupture de celle-ci. En revanche, après 640 jours, une fois le « réservoir » en lanthane épuisé, la relaxation des contraintes ne peut avoir lieu que par rupture et dégradation de la couche de chromine, entrainant alors une oxydation catastrophique de l'acier Fe30Cr. Dans le cas de l'alliage Crofer22APU, ce revêtement améliore nettement la tenue à l'oxydation après 320 jours mais, après 640 jours, il limite certes le phénomène d'accélération mais ne le supprime pas. Concernant la conductivité électrique, **dans le cas de l'alliage Crofer22APU le revêtement de lanthane permet d'obtenir un paramètre ASR de 86 $m\Omega.cm^2$ après 320 jours, mais après 640 jours ce paramètre ASR est supérieur à la limite maximum acceptée.**

Le revêtement de Y_2O_3 semble conserver son caractère bénéfique sur une plus longue durée en particulier dans le cas de l'acier Fe30Cr. **Cette qualité du revêtement d'yttrine est certainement liée à sa très lente réactivité avec Cr_2O_3 .** L'yttrium est encore présent sous la forme d'une pérovskite $YCrO_3$, ou sous forme de YMn_2O_5 ou de Y_2O_3. Après 640 jours, le réservoir en yttrium commence à diminuer. En particulier dans le cas de l'alliage Crofer22APU où de très larges pores, sources de fragilité, ont été observés à l'interface oxyde/métal. Cette réactivité, qui est certes faibles, permet d'augmenter nettement la conductivité des couches de corrosion. En effet **après 640 jours de vieillissement, le paramètre ASR du Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 n'est que de 94 $m\Omega.cm^2$. L'efficacité du revêtement semble fortement dépendre de la vitesse de réaction de l'élément réactif avec la chromine : plus la vitesse est lente, plus la durée d'efficacité est longue.**

Concernant l'alliage Haynes230, les revêtements d'oxyde d'éléments réactifs sont parfaitement efficaces après 320 et 640 jours et permettent de limiter l'oxydation et l'augmentation du paramètre ASR. Cette durée de vie plus longue est probablement liée au comportement intrinsèque de l'alliage Haynes230.

Même après une durée d'oxydation très longue (320 et 640 jours), **la strate supérieure du film de corrosion se compose d'un oxyde spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ permettant une diminution de la volatilisation des oxydes de chrome. Néanmoins, dans le cas de l'acier Crofer22APU, le réservoir en Mn semble être épuisé après 640 jours de vieillissement.** En outre, le phénomène de volatilisation des oxydes de tungstène semble être un phénomène assez important, consommant le tungstène contenu dans l'alliage et pouvant engendrer une modification des propriétés intrinsèques de l'alliage au cours du temps.

Les tests de vieillissement sur 320 jours démontrent une nouvelle fois l'intérêt de réaliser des vieillissements correspondant à une durée d'utilisation plus conforme à la réalité. Concernant les cinétiques d'oxydation, les résultats sont très nuancés. **Les premières interprétations démontrent que la pré-oxydation n'offre plus, après 320 jours de vieillissement, l'effet bénéfique sur la résistance à la corrosion observé après 100 h. Néanmoins, le comportement de l'alliage Crofer22APU revêtu d'oxyde d'éléments réactifs pré-oxydé est amélioré par rapport à l'alliage non revêtu pré-oxydé**.

Du point de vue de la microstructure du film de corrosion, l'influence des revêtements de La_2O_3 et de Y_2O_3 reste très intéressant. En effet, après 320 jours

d'oxydation, les phases pérovskite $LaCrO_3$ et $YCrO_3$ sont encore majoritairement présentes, ce qui devrait garantir leur impact sur les propriétés électriques des interconnecteurs. Cependant, **le revêtement d'yttrine semble légèrement moins efficace**, les couches de corrosion étant partiellement endommagées en sa présence. Dans ce cas, **l'efficacité des revêtements semble dépendre des phases formées lors de la pré-oxydation : si la phase pérovskite est présente dès la fin de la pré-oxydation, la résistance à la corrosion à 800°C sera plus importante.**

V.2. Références

[1] Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
[2] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa : Solid State Ionics 174 (2004) 41-48.
[3] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J. C. Colson, J. P. Larpin : Materials Science and Engineering A343 (2003) 257-264.

Chapitre VI. Mécanismes d'oxydation

La *chapitre III* a présenté l'effet bénéfique des oxydes d'éléments réactifs sur le comportement à 800°C sous air. Si à des températures supérieures à 900°C, l'effet des éléments réactifs sur les mécanismes d'oxydation est globalement compris, ce n'est pas le cas à 800°C. Ce chapitre essaiera donc dans un premier temps de déterminer les mécanismes d'oxydation mis en jeu à plus basse température. Dans un second temps, l'effet d'une pré-oxydation (présenté dans le *Chapitre IV*) sur le mécanisme d'oxydation sera présenté. Tout au long de cette étude nous avons vu que le comportement sous H_2/10%H_2O est nettement différent de celui observé sous air. La dernière partie de ce chapitre essaiera donc de comprendre le rôle exact de la vapeur d'eau sur le mécanisme de corrosion. Pour des raisons de clarté, seuls les résultats concernant les alliages Crofer22APU et Fe30Cr seront présentés.

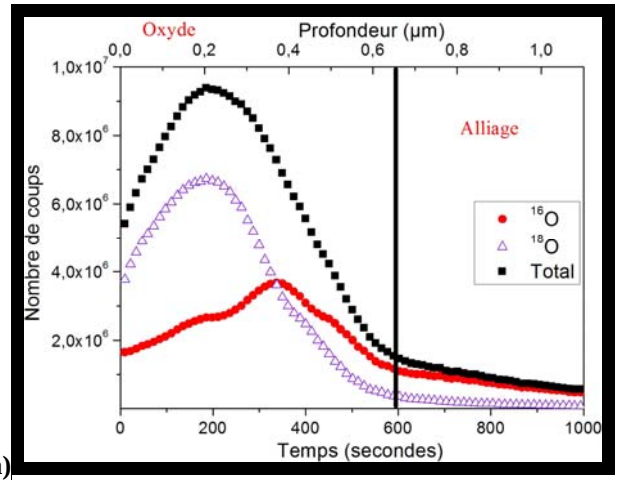
VI.1. Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Afin de déterminer les mécanismes d'oxydation mis en jeu à 800°C sous air, des expériences de marquages isotopiques* sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ ont été réalisées sur les alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus, puis sur les alliages revêtus de La_2O_3 et de Y_2O_3. Les conditions de marquages sont de 6 h d'oxydation sous $^{16}O_2$, suivies de 16 h d'oxydation sous $^{18}O_2$, ces conditions établies d'après les courbes cinétiques obtenues lors des oxydations isothermes sous air. Le temps d'oxydation total des tests de marquage est déterminé afin d'atteindre, en fin de marquage, le régime stationnaire observé sur les courbes cinétiques. Les temps de marquage sous $^{16}O_2$ et $^{18}O_2$ sont déterminés afin de faire croître des épaisseurs égales de couche d'oxyde sous ces deux atmosphères. L'analyse par SIMS de la couche d'oxyde permet ensuite d'établir les profils de distribution des deux isotopes et de déduire ainsi le mode de croissance de la couche d'oxyde.

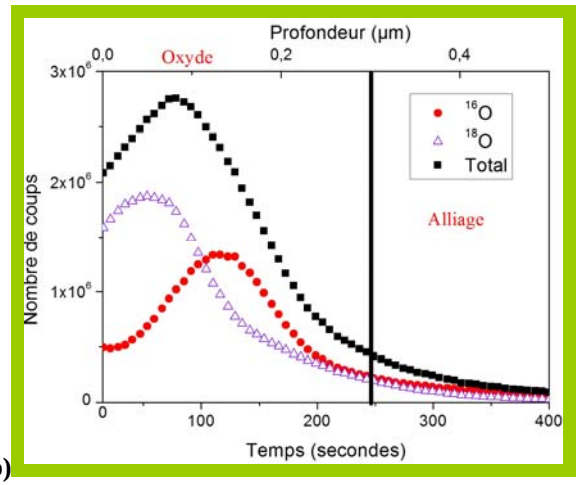
Dans le cas du Crofer22APU non revêtu (*Figure VI.1.a*), la couche externe contient majoritairement ^{18}O dont le signal décroît progressivement alors qu'augmente celui de ^{16}O. Néanmoins, la frontière entre les deux pics n'est pas clairement définie. Si la croissance de la couche a lieu principalement par diffusion cationique, il apparaît une légère contribution anionique. Cette contribution provient probablement du La présent comme élément d'alliage dans l'acier Crofer22APU qui est connu pour ségréger aux joints de grains de l'oxyde et limiter le transport des cations métalliques [**1**, **2**, **5**, **6**]. Par conséquent, même si l'ensemble des analyses présentées dans le *Chapitre III* n'ont pas permis de détecter la présence du La dans la couche de corrosion, il semble pourtant avoir une influence bénéfique sur le processus d'oxydation. Néanmoins, ces constatations sont à prendre avec précaution, puisque l'alliage Crofer22APU n'est pas un alliage purement chromino-formeur.

La surface de la couche d'oxyde formée sur le Fe30Cr non revêtu (*Figure VI.2.a*) est riche en ^{18}O ; le signal en ^{18}O diminue ensuite progressivement tandis que la couche s'enrichit en ^{16}O. Ce cas correspond à un mécanisme par diffusion cationique où les cations Cr^{3+} migrent depuis le métal vers l'interface gazeuse, où germent les nouveaux grains d'oxyde. La croissance à cette interface libre permet le développement d'une structure colonnaire dont le grand axe est orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Ceci est dû à la diffusion des cations. Par ailleurs, ce mécanisme conduit à la génération de lacunes métalliques à l'interface métal/oxyde et provoque la formation de pores plus ou moins importants, responsables de la faible adhérence de la couche d'oxyde (*Figure VI.3*). Ce résultat est parfaitement conforme aux théories établies jusqu'à présent dans la littérature dans le cas de la croissance d'une couche de chromine pure [**1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**].

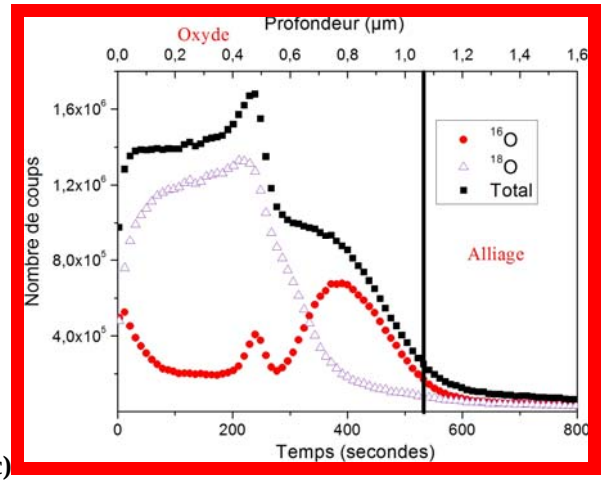
Figure VI.1 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$.



(a)

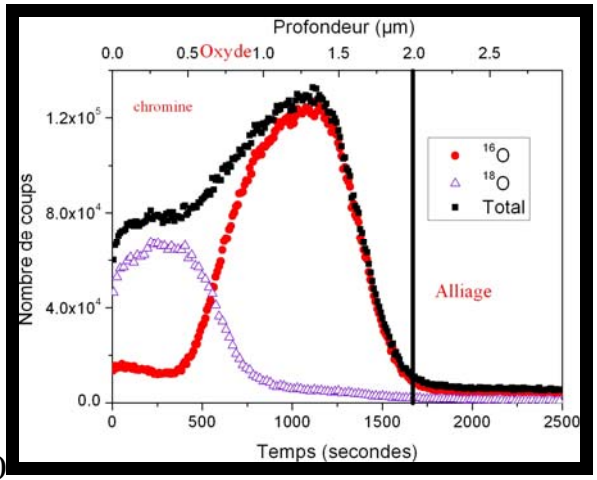


(b)

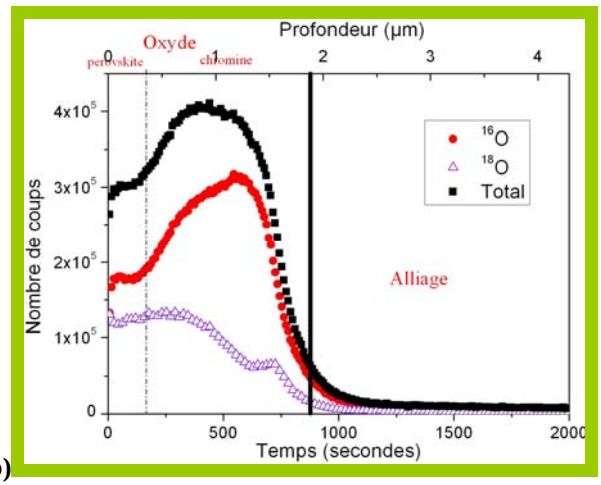


(c)

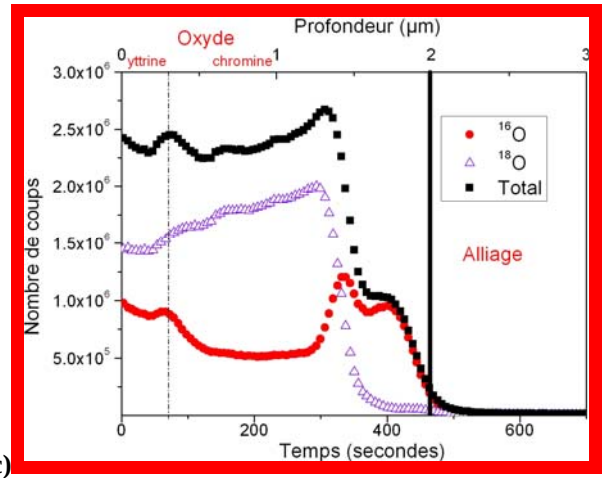
Figure VI.2 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) après marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$.



(a)



(b)



(c)

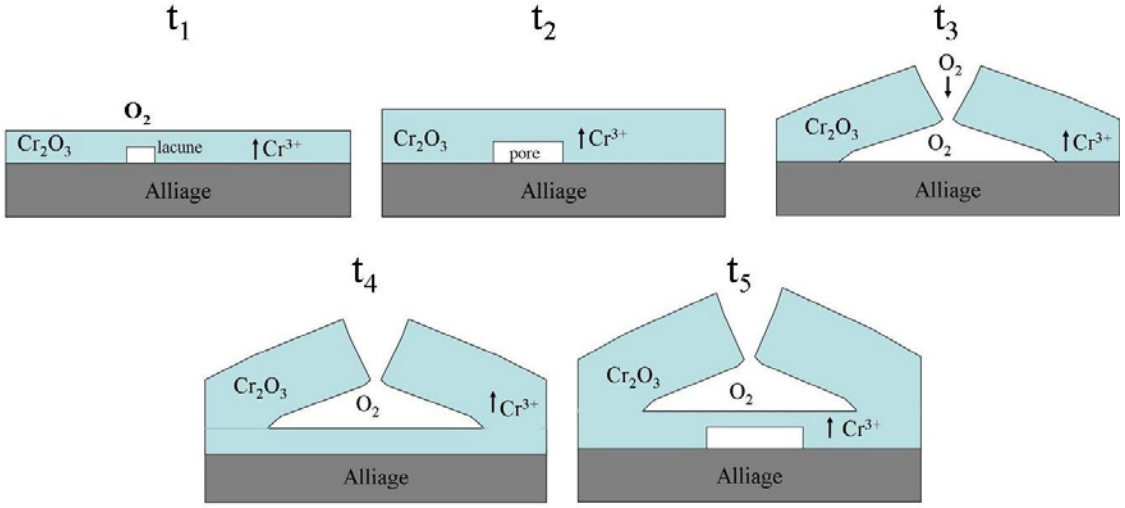


Figure VI.3 : Schéma du développement de la couche d'oxyde sous air

Dans le cas de l'acier Crofer22APU, l'ajout d'un revêtement de La_2O_3 (*Figure VI.1.b*) ne modifie pas le profil de composition chimique obtenu après marquage isotopique. La frontière entre le maximum du signal du ^{18}O et celui du ^{16}O n'est toujours pas discernable. La contribution anionique dans le mécanisme de croissance de la couche de corrosion reste donc très faible. Concernant l'alliage Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 (*Figure VI.1.c*), la contribution anionique semble légèrement plus importante. En effet, comme dans le cas de l'acier Fe30Cr, le signal du ^{16}O présente deux maxima dont le premier coïncide avec celui du signal du ^{18}O. Les éléments réactifs ne modifient donc que très partiellement le mécanisme de corrosion de l'acier Crofer22APU. L'absence de ségrégation des éléments réactifs aux joints de la chromine est sans aucun doute la raison de la non inversion du processus de croissance. En effet, les analyses MET présentées dans le *Chapitre III* n'ont pas montré de ségrégation aux joints de grains de la chromine après 100 h à 800°C sous air. Ces expériences de marquage isotopique n'ont été réalisées que sur les 22 premières heures d'oxydation. Il est envisageable qu'après plusieurs centaine d'heures d'oxydation, les éléments réactifs viennent ségréger aux joints de grains de l'oxyde et stopper la diffusion cationique externe. Un tel phénomène permettrait d'expliquer l'effet bénéfique des éléments réactifs sur la tenue à l'oxydation du Crofer22APU après plusieurs milliers d'heure.

L'ajout d'un revêtement de La_2O_3 à la surface de l'acier Fe30Cr (*Figure VI.2.b*) modifie les profils SIMS obtenus après marquage. L'extrême surface de l'oxyde (300 premiers nanomètres) correspond à la phase pérovskite $LaCrO_3$, issue de la réaction du revêtement de La_2O_3 et de la chromine en croissance. Le signal en ^{18}O présente deux maxima, l'un près de l'interface pérovskite/chromine, l'autre, plus faible à l'interface interne. L'hypothèse la plus probable est que la couche d'oxyde croit par diffusion mixte (anionique et cationique). Concernant le cas de l'acier Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 (*Figure VI.2.c*), la surface externe de l'oxyde est constituée de la couche d'yttrine n'ayant pas réagit avec la couche de chromine en croissance. Le profil du signal de l'^{16}O présente deux maxima dont l'origine n'a pas pu être déterminée. En revanche, le maximum de l'^{18}O coïncide quasiment avec le premier maximum du ^{16}O. Il est très probable que la croissance de la couche d'oxyde a lieu également par diffusion mixte. Ainsi, dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu d'oxyde d'élément réactif, la diminution de la vitesse de transport des cations métalliques permet une croissance nettement plus lente de la couche de chromine et donc une diminution de la constante de vitesse parabolique. En outre, ce changement de mécanisme confère aux grains de Cr_2O_3 une morphologie équiaxe plus fine et limite la formation de lacunes cationiques à l'interface

oxyde/métal. La couche d'oxyde possède donc une meilleure adhérence. Néanmoins, l'effet des éléments réactifs sur les mécanismes d'oxydation n'est pas totalement celui attendu. A des températures supérieures à 900°C, les éléments réactifs ségrégent aux joints de grains de la chromine et bloque totalement la diffusion cationique [**7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**]. Une température de 800°C ne semble donc pas suffisante pour inverser complètement le mécanisme d'oxydation au moins sur 22 h d'oxydation. Certains auteurs comme Tsai et al. [**13**] ont également observé, à des températures inférieures à 900°C, l'influence limitée de l'implantation d'yttrium sur un alliage Ni-30Cr sur le mécanisme de croissance de l'oxyde.

VI.2. Effet d'une pré-oxydation

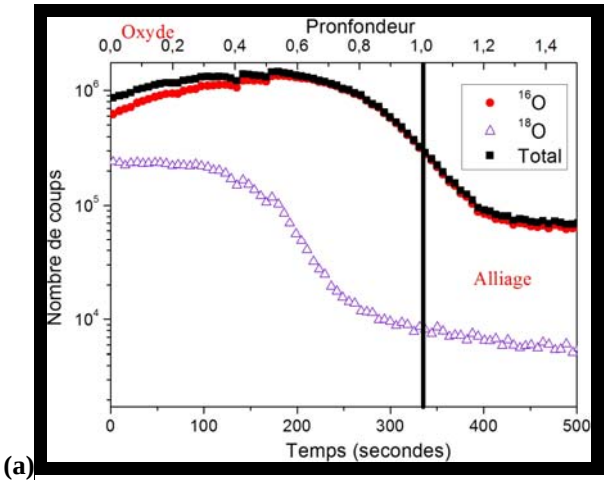
Afin de déterminer l'influence d'une pré-oxydation sur le mécanisme d'oxydation des alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus et revêtus de La_2O_3 ou de Y_2O_3, des expériences de marquages isotopiques sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ ont été réalisées. Les conditions de marquages sont identiques à celles qui précèdent. Les analyses thermogravimétriques sous air des échantillons pré-oxydés n'ayant pas permis de déterminer le type de régime cinétique (*Chapitre IV*), l'interprétation des profils de composition chimique considérera que le processus de diffusion est l'étape limitante dans le mécanisme de corrosion, ce qui est l'hypothèse la plus vraisemblable. En outre, les cinétiques de corrosion étant nettement plus lentes que dans le cas des échantillons non pré-oxydés, les profils de composition chimique sont présentés en échelle logarithmique.

Concernant l'alliage Crofer22APU non revêtu pré-oxydé (*Figure VI.4.a*), le profil SIMS est légèrement différent de celui réalisé sur l'alliage non pré-oxydé. Le signal en ^{18}O présente un maximum, relativement large, à l'interface externe puis décroit progressivement, alors que le signal en ^{16}O est quasiment continu sur toute l'épaisseur du film d'oxyde. L'hypothèse la plus probable est que la contribution anionique soit plus importante que dans le cas du Crofer22APU non revêtu non pré-oxydé. L'étape de pré-oxydation a donc limité fortement la contribution cationique, ce qui explique la diminution de la cinétique d'oxydation de l'alliage Crofer22APU non revêtu pré-oxydé. L'origine de ce changement provient probablement du La, contenu initialement dans l'alliage, qui a pu lors de la pré-oxydation à 1000°C ségréger plus facilement aux joints de grains et bloquer la diffusion cationique lors du vieillissement à 800°C.

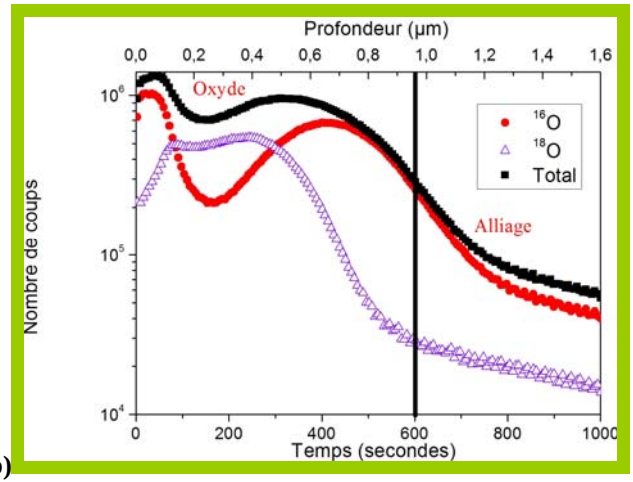
Dans le cas de l'alliage Fe30Cr non revêtu pré-oxydé (*Figure VI.5.a*) la couche semble croître par diffusion cationique puisque le maximum du signal en ^{18}O est proche de l'interface externe. Ce mécanisme de croissance était pressenti puisque aucun élément d'alliage n'est susceptible d'inverser le mécanisme de croissance. Celui-ci explique donc la présence de pores et de fractures à l'interface métal/oxyde lorsque l'acier Fe30Cr pré-oxydé est soumis à l'air pendant 100 h ou 320 jours (*Chapitre IV* et *V*). En outre, il est intéressant de remarquer que l'épaisseur en ^{16}O est considérable, ceci provenant de l'étape de pré-oxydation réalisée sous air de laboratoire (environ 1,5 µm après 2 h à 1 000°C), alors que l'épaisseur d'oxyde riche en ^{18}O est très mince. Ce phénomène démontre donc que la croissance de la couche de corrosion est nettement plus importante lors de la pré-oxydation pendant 2 h à 1000°C que pendant le vieillissement sous air à 800°C pendant 22 h.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU revêtu de La_2O_3 (*Figure VI.4.b*) ou de Y_2O_3 (*Figure VI.4.c*), la réalisation d'une pré-oxydation modifie les profils de composition chimique obtenus après marquage isotopique. Concernant l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 pré-oxydé, le signal en ^{18}O présente un seul maximum situé au milieu de la couche d'oxyde. La

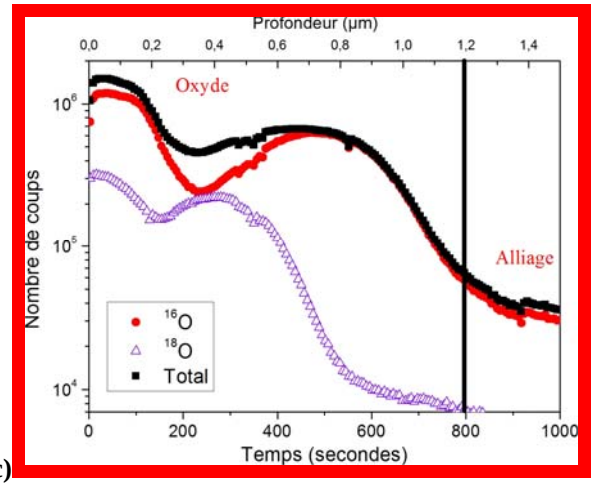
Figure VI.4 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Crofer22APU revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) pré-oxydé après marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$.



(a)

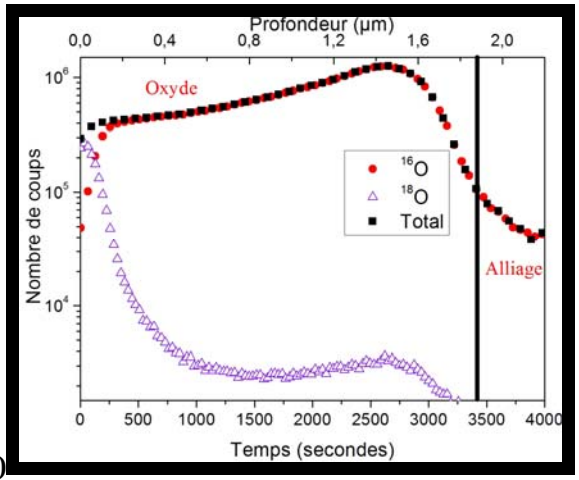


(b)

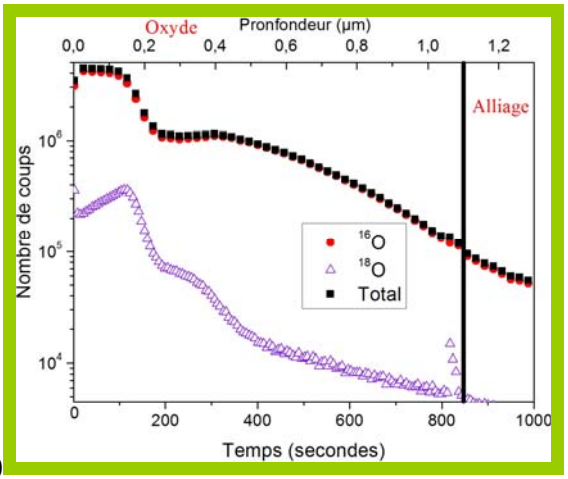


(c)

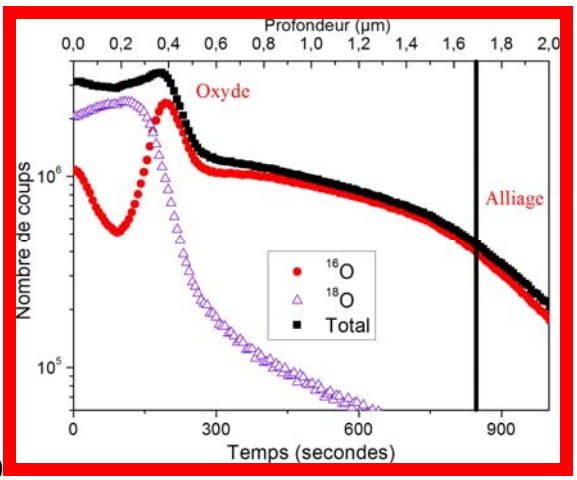
Figure VI.5 : Profil de composition réalisé par SIMS de l'acier Fe30Cr non revêtu (a), revêtu de La_2O_3 (b) et de Y_2O_3 (c) pré-oxydé après marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$.



(a)



(b)



(c)

contribution anionique est donc bien plus importante que dans le cas de l'échantillon non pré-oxydé. La présence d'un maximum en ^{16}O à l'interface interne provient probablement du mode opératoire. La cinétique d'oxydation étant relativement faible, l'étape de 16 h sous $^{18}O_2$ n'est peut-être pas assez longue pour permettre à ^{18}O de traverser toute la couche d'oxyde et réagir à l'interface interne avec le métal. Dans le cas de l'alliage Crofer22APU revêtu de Y_2O_3 pré-oxydé le signal en ^{18}O présente deux maxima, l'un près de l'interface externe, correspondant à la couche de Y_2O_3 ayant réagit partiellement, l'autre près de l'interface interne. La couche d'oxyde croît donc par diffusion mixte, la contribution anionique étant une nouvelle fois plus importante.

Concernant l'alliage Fe30Cr revêtu de La_2O_3 pré-oxydé (*Figure VI.5.b*), le profil obtenu montre que ^{16}O et ^{18}O présentent le même profil à travers la couche d'oxyde. L'hypothèse la plus probable est que la croissance de la couche d'oxyde a lieu majoritairement au sein de la couche de chromine préformée. Il est intéressant de remarquer que le signal en ^{18}O présente un léger maximum dans la couche d'oxyde : la contribution anionique est donc légèrement plus importante que la contribution cationique. Dans le cas de l'alliage Fe30Cr revêtu de Y_2O_3 (*Figure VI.5.c*), le profil de composition chimique est similaire au précédent : le mécanisme de croissance est mixte avec une contribution anionique légèrement plus importante. A la surface de l'oxyde le signal en ^{16}O présente un maximum ; il s'agit très probablement de la couche d'yttrine qui a partiellement réagi avec la couche de chromine en croissance. Ainsi, l'étape de pré-oxydation permet une diminution de la vitesse de transport des cations métalliques entrainant une croissance nettement plus lente de la couche d'oxyde. Ceci explique donc que la vitesse de corrosion soit plus faible que celle de l'alliage revêtu de La_2O_3 ou de Y_2O_3 non pré-oxydé. Ces expériences montrent tout l'intérêt de la réalisation d'une pré-oxydation pour améliorer la résistance à l'oxydation, au moins sur 100 h. Cette amélioration provient très certainement d'une ségrégation des éléments réactifs aux joints de grains de la couche de chromine lors de l'étape à 1000°C sous air, limitant ensuite le phénomène de corrosion à 800°C.

Si l'ensemble des résultats démontrent que la pré-oxydation permet d'augmenter notablement la contribution anionique et la résistance à l'oxydation sur 100 h, ils ne permettent pas de comprendre pourquoi l'effet bénéfique de la pré-oxydation est très limité dans le temps (*Chapitre V*). Il serait très intéressant de réaliser des observations au MET de coupes transverses de l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 ou de Y_2O_3 pré-oxydé afin d'observer la présence ou non d'éléments réactifs aux joints de grains de la chromine. Leur ségrégation expliquerait l'origine de la limitation de la diffusion cationique.

VI.3. Rôle de la vapeur d'eau, de l'oxygène et de l'hydrogène

Un des problèmes lié à interprétation des différences de cinétique d'oxydation sous air et sous $H_2/10\%H_2O$ est la variation simultanée des pressions partielles en vapeur d'eau, en oxygène et en hydrogène. Ainsi, dans le but de mieux appréhender l'influence exacte de chacun de ces paramètres sur le comportement à haute température des aciers Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus, des vieillissements sous O_2 sec, sous $O_2/10\%H_2O$ et sous $Ar/10\%H_2O$ à 800°C sous une pression totale de 150 mbar ont été réalisés. Les résultats obtenus seront comparés à l'oxydation effectuée sous $H_2/10\%H_2O$.

VI.3.1. Etude cinétique

La *Figure VI.6* et la *Figure VI.8* présentent le suivi cinétique d'oxydation des alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtu sous Ar/10%H_2O, sous O_2 sec, sous O_2/10%H_2O et sous H_2/10%H_2O pendant 100 h à 800°C. Les mélanges gazeux à 800°C correspondent à une p_{O_2}=20000 Pa pour O_2 sec et O_2/10%H_2O, p_{O_2}=5,82.10^{-16} Pa pour H_2/10%H_2, et p_{O_2}=2,98.10^{-3} Pa pour le mélange Ar/10%H_2O. Le phénomène de corrosion suit dans tous les cas un régime cinétique parabolique. Une comparaison des prises de masse et des constantes de vitesse est présentée *Figure VI.7* et *Figure VI.9*. Le comportement de ces deux alliages est sensiblement différent.

Concernant l'alliage Crofer22APU, la prise de masse la plus importante est obtenue dans le cas du vieillissement sous H_2/10%H_2O, elle est accrue de 25 % par rapport au vieillissement réalisé sous O_2 sec. Néanmoins, cette augmentation n'est principalement due qu'à un régime transitoire significatif en début d'oxydation (8 premières heures), la constante de vitesse parabolique déterminée après établissement du régime stationnaire étant similaire à celle obtenue sous O_2 sec. Sous O_2/10%H_2O, la prise de masse et la constante de vitesse parabolique sont semblables à celles obtenues sous O_2 sec. En revanche, sous Ar/10%H_2O, la prise de masse est 30 % plus faible et la constante de vitesse parabolique est divisée par 2.

En résumé, pour l'acier Crofer22APU non revêtu :

- sous faible p_{O_2}, faible p_{H_2} et forte p_{H_2O} l'oxydation est ralentie ;
- sous faible p_{O_2}, forte p_{H_2} et forte p_{H_2O} l'oxydation est plus rapide au début ;
- sous forte p_{O_2} la vapeur d'eau n'a aucune influence sur la cinétique d'oxydation.

Sous O_2 sec, les courbes cinétiques présentent des oscillations périodiques marquées. Ce phénomène avait déjà été évoqué dans le *Chapitre I*, et est certainement dû aux variations de la température ambiante de la pièce où se trouve la thermobalance. Dans les autres cas elles n'apparaissant pas car lors des conditions de mesures thermogravimétrique les variations de température de la pièce étaient beaucoup plus faibles.

Dans le cas de l'acier Fe30Cr, les choses sont nettement différentes. Premièrement, cet alliage modèle possède des prises de masse beaucoup plus élevées que celles obtenues sur l'alliage Crofer22APU
Sous H_2/10%H_2O, la prise de masse est augmentée de 91 % par rapport au vieillissement sous O_2 sec et la constante de vitesse parabolique est 10 fois plus grande. Sous Ar/10%H_2O, la prise de masse et la constante de vitesse parabolique sont similaires à celles obtenues sous O_2 sec. Enfin, sous O_2/10%H_2O la prise de masse est réduite de 60 % par rapport à l'échantillon oxydé sous O_2 sec et la constante de vitesse parabolique est 40 fois plus faible. En résumé, pour l'acier Fe30Cr non revêtu :

- sous faible p_{O_2}, faible p_{H_2} et forte p_{H_2O} la cinétique d'oxydation est semblable à celle obtenue sous forte p_{O_2} ;
- sous faible p_{O_2}, forte p_{H_2} et forte p_{H_2O} l'oxydation est nettement plus rapide ;
- sous forte p_{O_2} la vapeur d'eau diminue de façon très importante la cinétique d'oxydation.

Il faut cependant bien noter que ces résultats cinétiques ne tiennent en aucun compte des phénomènes de volatilisation éventuels des oxydes de chrome. Ces expériences démontrent que sous H_2/10%H_2O la cinétique d'oxydation est plus rapide que sous air. Néanmoins de nombreuses études contredisent ces résultats. Kurokawa [**14**] a développé un modèle

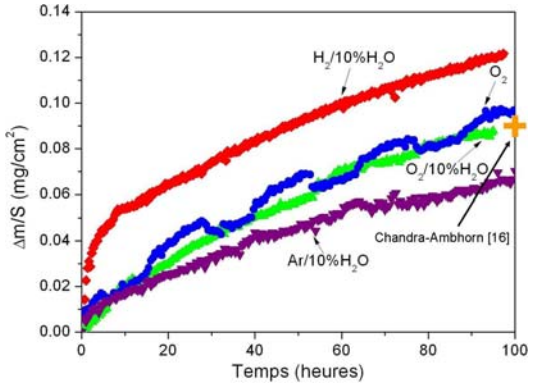
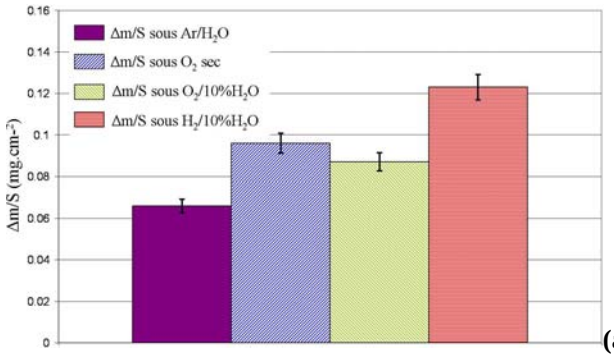
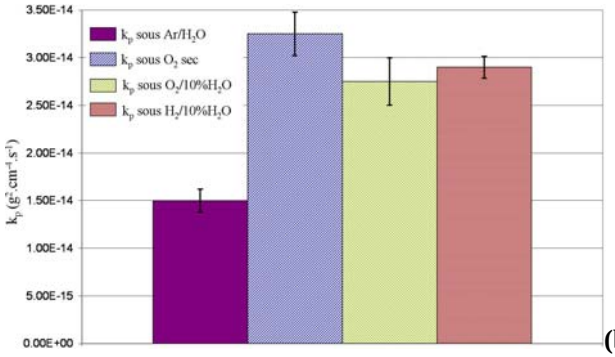


Figure VI.6 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'acier Crofer22APU non revêtu pendant 100 h à 800°C sous Ar/10%H_2O, O_2 sec, O_2/10%H_2O et sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar. La croix représente le Δm/S obtenu par Chandra-Ambhorn et al. sous air et sous H_2/2%H_2O à 800°C [16]



(a)



(b)

Figure VI.7 : Comparaison de Δm/S (a) et de k_p (b) sur l'acier Crofer22APU non revêtu oxydé pendant 100h à 800°C sous Ar/10%H_2O, O_2 sec, O_2/10%H2O et sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

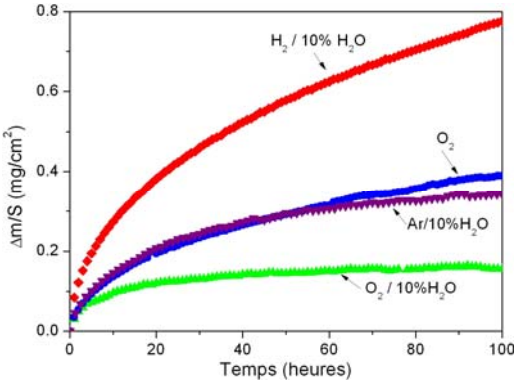
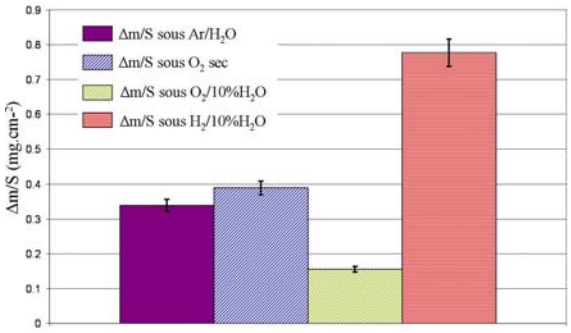
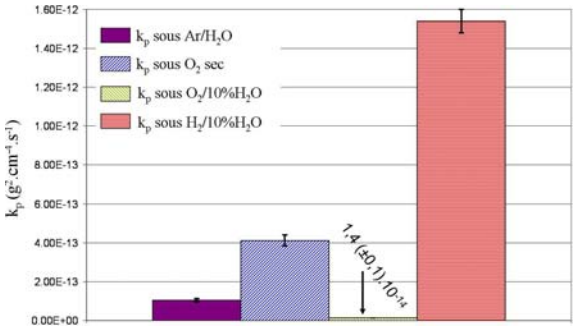


Figure VI.8 : Courbes cinétiques des oxydations réalisées sur l'acier Fe30Cr non revêtu pendant 100 h à 800°C sous Ar/10%H_2O, O_2 sec, O_2/10%H_2O et sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar



(a)



(b)

Figure VI.9 : Comparaison de Δm/S (a) et de k_p (b) sur l'acier Fe30Cr non revêtu oxydé pendant 100 h à 800°C sous Ar/10%H_2O, O_2 sec, O_2/10%H_2O et sous H_2/10%H_2O sous 150 mbar

démontrant que les constantes de vitesse parabolique sous air et sous H_2/H_2O sont identiques. Brylewski et al. [**15**] signalent pour l'alliage SUS430 des constantes de vitesse parabolique k_p similaires sous air et sous un mélange 97%H_2/3%H_2O. Chandra-Ambhorn et al. [**16**] observe également cela sur les aciers AISI441, AISI444 et Crofer22APU (sur la *Figure VI.6*, la croix représente la prise de masse obtenu sur l'alliage Crofer22APU par Chandra-Ambhorn et al. sous H_2/2%H_2O et sous air à 800°C). Cette différence pourrait être attribuée à un pourcentage de vapeur d'eau nettement plus élevée dans notre étude (10%) que dans la littérature (en général moins de 5%). En effet, Zurek et al. [**17**, **18**] a démontré à 900°C dans le cas des alliages modèles Fe10Cr et Fe20Cr que la teneur en vapeur d'eau était importante (*Figure VI.10*). En effet pour une teneur en vapeur d'eau inférieure à 4,5 %, la cinétique d'oxydation sous H_2/H_2O est similaire à celle obtenue sous air. Pour une teneur en vapeur d'eau supérieur à 4,5 %, les cinétiques d'oxydation sont plus importantes. Ce phénomène étant d'autant plus important que la teneur en vapeur d'eau est importante et que la teneur en Cr est faible.

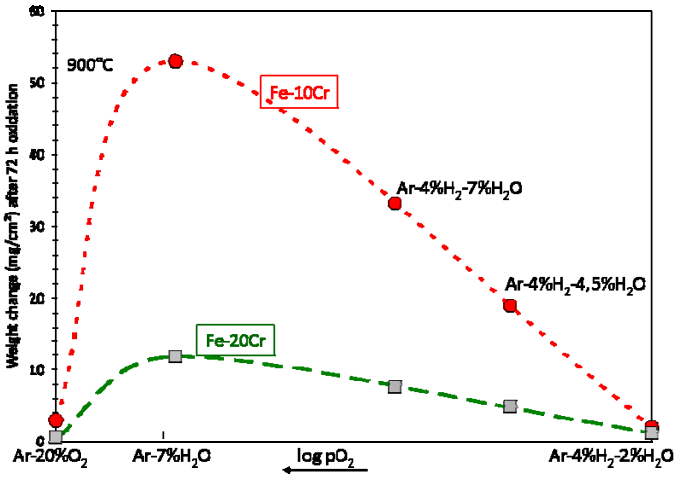


Figure VI.10 : Δm/S des alliages Fe10Cr et Fe20Cr sous différentes atmosphères après 72 heures à 900°C [17, 18]

Par ailleurs Hultquist et al. [**19**] a démontré que la présence d'hydrogène est néfaste pour la tenue à l'oxydation. Il a montré que le dopage du métal par de l'hydrogène est un facteur d'accélération de la cinétique d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau. La *Figure VI.10* et la littérature [**17**, **18, 20**] montre que l'oxydation est maximale sous Ar/H_2O, ce qui n'est pas le cas lors de notre étude. Aucune hypothèse valable n'a pu être formulée pour expliquer cette différence.

VI.3.2. Morphologie des couches d'oxyde

Afin de déterminer l'influence de l'atmosphère corrosive sur la morphologie et la nature des produits de corrosion, des observations MEB et des analyses DRX ont été effectuées. La morphologie de l'acier Crofer22APU non revêtu oxydé sous Ar/10%H_2O (*Figure VI.11.a*) est nettement différente de ce qui a pu être observé précédemment. La couche est homogène, légèrement poreuse et se compose de très petits cristallites riches en Cr, Mn et O, probablement un oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ d'après les analyses DRX (*Tableau VI.1*). Celles-ci ont également révélé la présence de chromine à l'interface interne. Des traces de Ti ont été détectées dans la couche mais aucun nodule de rutile n'a été décelé. L'absence de ces oxydes, déjà observé dans le cas du vieillissement sous H_2/10%H_2O (*Figure VI.11.d*), s'explique simplement par une pression partielle en oxygène insuffisante pour faire précipité sous forme rutile le titane dissout dans la couche de corrosion. Enfin, il est intéressant de remarquer que quelques aiguilles parsèment la surface de l'échantillon. Néanmoins, ces aiguilles sont moins

Figure VI.11 : Observation MEB de l'acier Crofer22APU non revêtu oxydé pendant 100 h à 800°C sous (a) Ar/10%H_2O, (b) O_2 sec, (c) O_2/10%H_2O et sous (d) H_2/10%H_2O sous 150 mbar

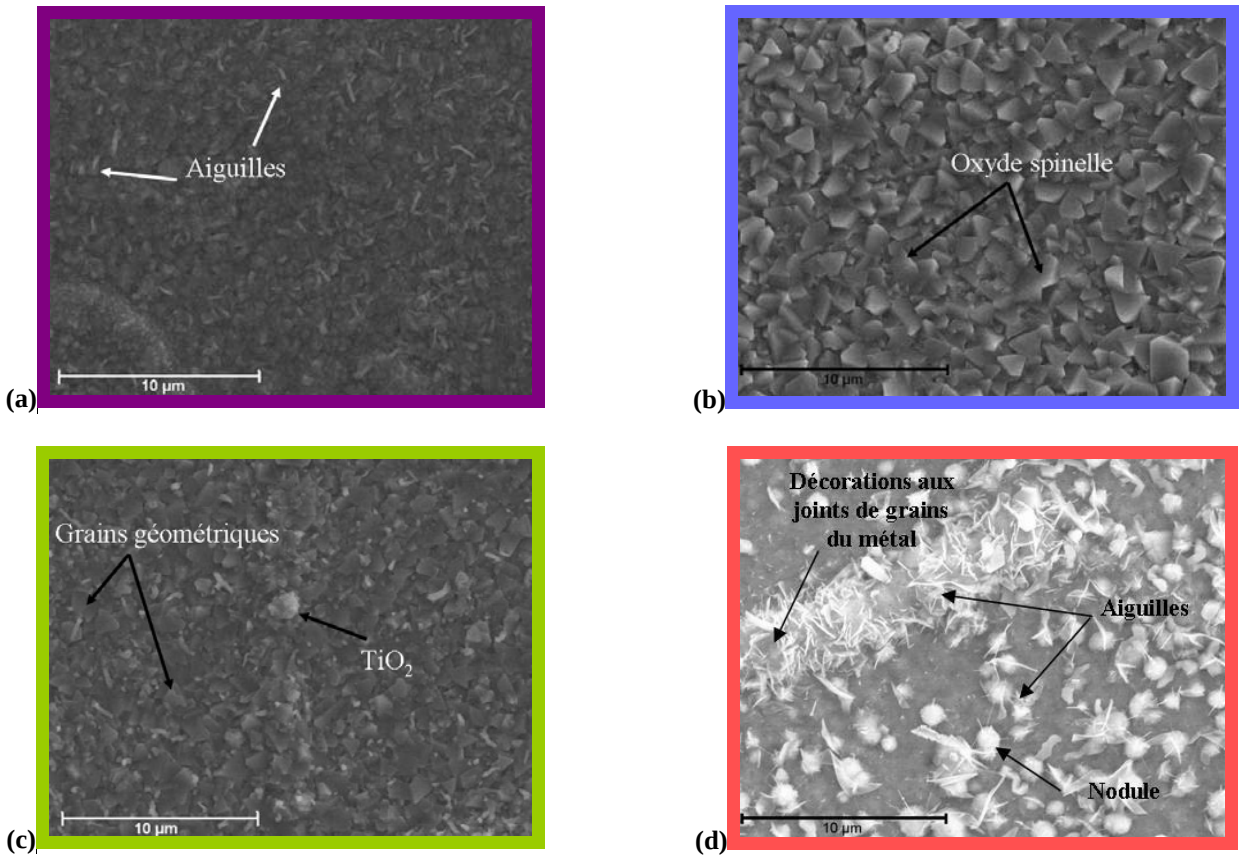
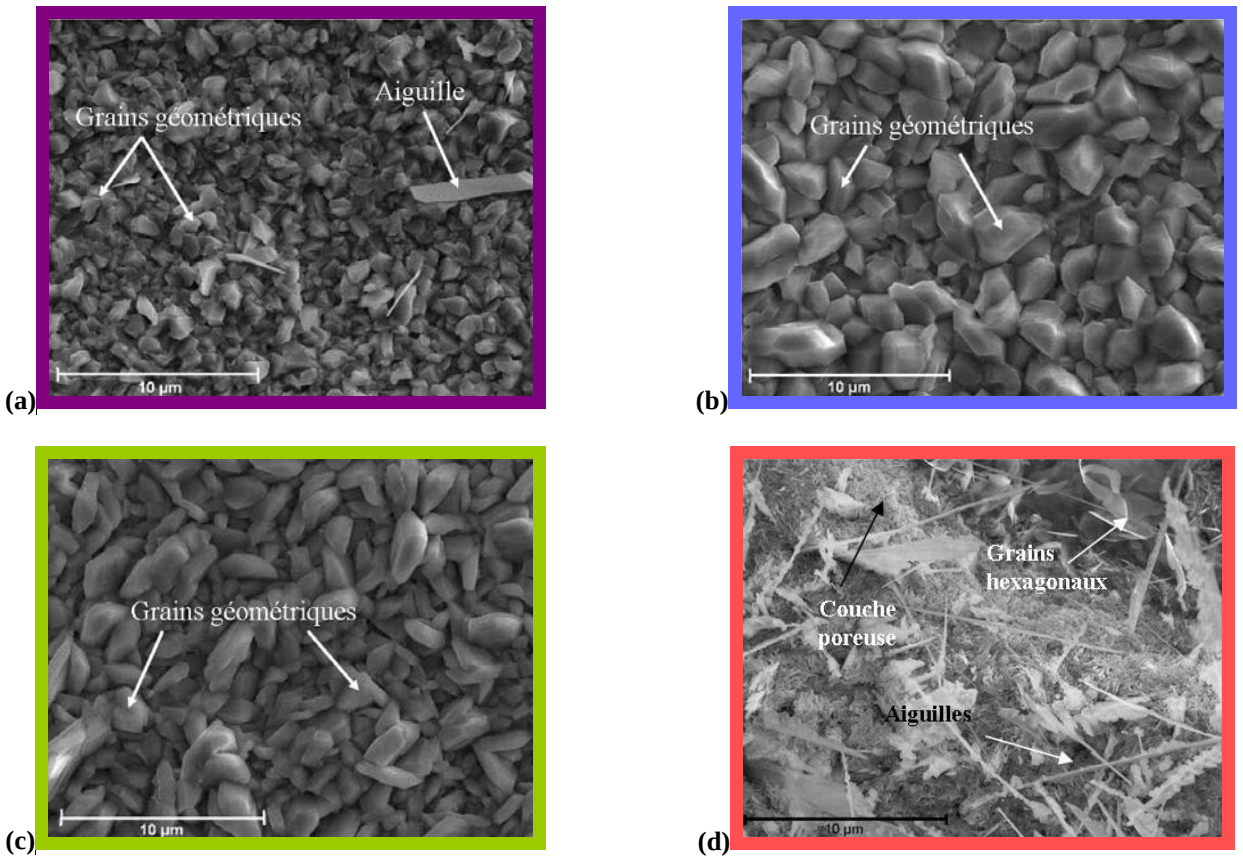


Figure VI.12 : Observation MEB de l'acier Fe30Cr non revêtu oxydé pendant 100 h à 800°C sous (a) Ar/10%H_2O, (b) O_2 sec, (c) O_2/10%H_2O et sous (d) H_2/10%H_2O sous 150 mbar



nombreuses et de plus petite taille que celles observées sous $H_2/10\%H_2O$. Sous O_2 sec, la morphologie de la couche d'oxyde est similaire à celle observée sous air de laboratoire (*Figure VI.11.b*). La surface, exempt d'oxyde rutile, se caractérise par des grains géométriques d'oxyde de type spinelle surplombant une couche de chromine. Enfin, concernant le vieillissement sous $O_2/10\%H_2O$, la surface se caractérise pas une couche continue d'oxyde spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$ recouverte par quelques nodules de rutile. Les joints de grains du métal sous-jacent se caractérisent par une couche d'oxyde plus épaisse à leur aplomb. D'une manière générale, la présence de vapeur d'eau dans le milieu corrosif réduit la taille des grains d'oxyde de l'acier Crofer22APU non revêtu, en particulier dans le cas où la pression partielle en oxygène est faible. La morphologie obtenue sous $H_2/10\%H_2O$ (*Figure VI.11.d*), déjà décrite dans le *Chapitre III*, est très nettement différente. La présence d'hydrogène semble donc jouer un rôle crucial autant sur la morphologie de la couche de corrosion que sur sa chimie, puisque l'oxyde de manganèse MnO a été décelé dans la couche. Par ailleurs, les analyses SIMS avaient révélé un enrichissement en Fe de la couche de chromine.

Alliage	Atmosphère	Phases cristallines
Crofer22APU	$Ar/10\%H_2O$	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$
	O_2 sec	
	$O_2/10\%H_2O$	
	$H_2/10\%H_2O$	Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$, MnO
Fe30Cr	$Ar/10\%H_2O$	Cr_2O_3
	O_2 sec	
	$O_2/10\%H_2O$	
	$H_2/10\%H_2O$	

Tableau VI.1 : phases cristallines identifiées par DRX des alliages Crofer22APU et Fe30Cr non revêtus oxydés pendant 100 h à 800°C sous $Ar/10\%H_2O$, O_2 sec, $O_2/10\%H_2O$ et sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar

Dans le cas de l'acier Fe30Cr non revêtu oxydé sous $Ar/10\%H_2O$ (*Figure VI.12.a*), la couche est parfaitement adhérente au substrat et est composée de petits grains géométriques de chromine surplombée de quelques aiguilles. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, ces aiguilles sont nettement moins nombreuses que lors du vieillissement sous $H_2/10\%H_2O$. Sous O_2 sec et sous $O_2/10\%H_2O$ (*Figure VI.12.b* et *c*), la couche est très homogène et comme sous air de laboratoire, elle se compose de cristallites de chromine. Néanmoins, la vapeur d'eau semble améliorer l'adhérence de la couche de corrosion, puisque sous $O_2/10\%H_2O$, aucun écaillage n'est présent alors que sous O_2 sec, quelques fractures du film d'oxyde ont été décelées sur les bords de l'échantillon. Comme dans le cas de l'acier Crofer22APU, c'est l'échantillon oxydé sous $H_2/10\%H_2O$ (*Figure VI.12.d*) qui présente le plus de différences, avec notamment une couche nettement plus épaisse, plus poreuse et enrichie en Fe.

VI.3.3. Mécanisme d'oxydation

VI.3.3.1. Formation des aiguilles

Dans le cas des alliages non revêtus, des aiguilles et des plaquettes sont fréquemment observées après vieillissement sous $H_2/10\%H_2O$, et plus occasionnellement sous $Ar/10\%H_2O$. Ce phénomène a été de nombreuses fois mentionné dans la littérature dans le cas d'oxydation

où l'oxygène est l'espèce gazeuse minoritaire. Raynaud et Rapp [**21**] se sont intéressés à la formation d'aiguilles et de plaquettes d'oxyde de nickel qui peut être transposée au mécanisme de formation des aiguilles de chromine. Lorsque la pression partielle en oxygène est élevée, l'oxygène s'adsorbe sans préférence sur toute la surface de l'échantillon, surplombant l'adsorption locale de la vapeur d'eau, la couche d'oxyde est alors plus homogène et plus lisse.

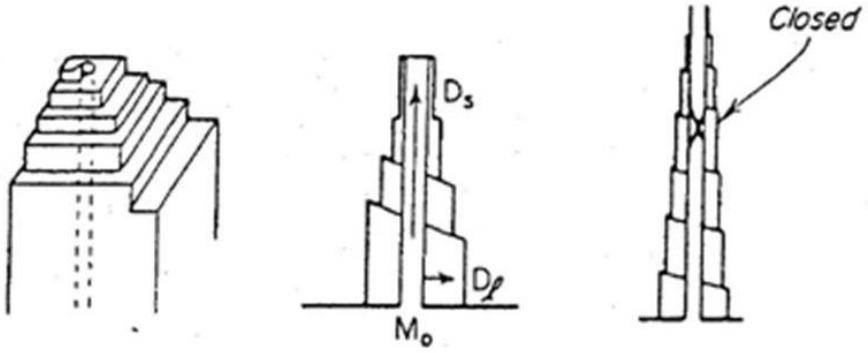


Figure VI.13 : Modèle schématique de croissance des aiguilles, d'après Raynaud et Rapp [21]

Lorsque la pression partielle en oxygène est très faible, l'adsorption locale des molécules d'H_2O devient un phénomène très important et la réaction de dissociation de ces molécules augmente très localement, permettant alors la formation d'aiguilles et de plaquettes à la surface de l'échantillon. Ils ont montré l'existence d'un tunnel et d'une dislocation vis le long de l'axe des aiguilles et des plaquettes. Le mécanisme dominant pour leur croissance est la diffusion surfacique du cation métallique le long du tunnel central jusqu'au sommet, où à lieu la croissance. L'étape limitante de la croissance est la dissociation de la molécule de gaz oxydant puisque la dislocation vis centrale autorise une diffusion très rapide des cations jusqu'à la pointe. La pointe des aiguilles devient alors un catalyseur de dissociation de la molécule d'eau, permettant la croissance rapide de ces aiguilles. Ce mécanisme de formation des aiguilles ne peut s'expliquer que si le transport du chrome est rapide. Les résultats cinétiques ont montré que, si les revêtements sont moins efficaces que sous air, ils permettent néanmoins de limiter le phénomène d'oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ (*Chapitre III*) et donc de diminuer la vitesse de diffusion du chrome. Ce ralentissement et l'inactivation de la dislocation vis par la présence d'éléments réactifs sont probablement la cause de l'absence d'aiguilles sur les échantillons revêtus.

Dans le cas présent, la pression partielle en oxygène joue un rôle considérable, plus la teneur en oxygène sera faible, plus la formation d'aiguilles sera facilitée. Cette affirmation est parfaitement illustrée par les morphologies des couches de corrosion, puisque la densité d'aiguilles et de plaquettes est plus forte sous $H_2/10\%H_2O$ ($p_{O_2}=5{,}82.10^{-16}$ Pa) que sous $Ar/10\%H_2O$ ($p_{O_2}=2{,}98.10^{-3}$ Pa).

VI.3.3.2. Rôle de la pression partielle en oxygène

Les résultats obtenus précédemment sur l'alliage Fe30Cr non revêtu ont permis de démontrer clairement que la cinétique d'oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ est nettement plus rapide que celle obtenue sous les autres atmosphères. Il y a donc un effet de synergie entre la vapeur d'eau et l'hydrogène conduisant à un phénomène d'oxydation plus important. L'ensemble des résultats obtenus ne permet pas d'élaborer le rôle exact de la vapeur d'eau et du proton dans le mécanisme d'oxydation mais quelques hypothèses peuvent cependant être émises.

La première hypothèse à considérer est que l'accélération du phénomène de corrosion est due à l'augmentation de la vitesse de diffusion des espèces. L'ensemble des cinétiques d'oxydation obéissent à une cinétique parabolique. La théorie développée par Wagner* [**22**] permet de relier la constante de vitesse parabolique, k_p, aux coefficients de diffusion des anions (O^{2-}, OH^-…) et des cations métalliques (Cr^{3+}). Ainsi, pour la chromine, la constante de cinétique parabolique s'exprime :

$$k_p = k\int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} D_M[M]d\ln p_{O_2} \qquad \textbf{Équation VI.1}$$

Avec k : une constante

D_M : coefficient de diffusion du défaut majoritaire

[M] : concentration de l'espèce diffusante majoritaire

p'_{O_2} : pression partielle en oxygène de décomposition de l'oxyde à l'interface métal/couche d'oxyde.

p''_{O_2} : pression partielle en oxygène à l'interface couche d'oxyde/gaz

Les espèces les plus mobiles dans la chromine sont les cations métalliques de chrome (Cr^{3+}), soit sous la forme d'ions interstitiels soit sous la forme de lacunes [**1**, **23**, **24**]. En utilisant la notation de Kröger et Vink* [**25**], l'équilibre chimique local entre l'oxyde et l'oxygène peut s'écrire dans ces deux cas sous la forme :

$$\frac{3}{4}O_{2(g)} \longleftrightarrow \frac{3}{2}O_O^x + V_{Cr}''' + 3h^{\bullet\bullet\bullet} \qquad \textbf{Équation VI.2}$$

$$Cr_{Cr}^x + \frac{3}{2}O_O^x \longleftrightarrow Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e' + \frac{3}{4}O_{2(g)} \qquad \textbf{Équation VI.3}$$

Si les lacunes cationiques (*Equation VI.2*) sont l'espèce diffusante majoritaire, l'électroneutralité permet d'écrire que :

$$[h^{\bullet}] = 3[V_{Cr}'''] \qquad \textbf{Équation VI.4}$$

L'*Equation VI.1* devient alors :

$$k_p = D_M.[(p''_{O_2})^{3/16} - (p'_{O_2})^{3/16}] \qquad \textbf{Équation VI.5}$$

Dans les expériences de vieillissement sous H_2/10%H_2O, O_2 sec et Ar/10%H_2O, la pression partielle en oxygène à l'interface oxyde/gaz est très nettement supérieure à la pression partielle en oxygène de décomposition de l'oxyde à l'interface métal/couche d'oxyde (p_{O_2}=10^{-23} Pa), cette dernière peut alors être considérée comme négligeable. Ainsi, lorsque la pression partielle en oxygène augmente, la constante de vitesse parabolique doit augmenter. Ce qui n'est absolument pas le cas dans cette étude. L'hypothèse de la croissance de la couche d'oxyde par la diffusion des lacunes de chrome n'est donc pas valide. Inversement, si les chromes interstitiels (*Equation VI.3*) sont l'espèce diffusante majoritaire, l'électroneutralité permet d'écrire que :

$$[e'] = 3[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] \qquad \textbf{Équation VI.6}$$

L'*Equation VI.1* devient alors :

$$k_p = const.[(p'_{O_2})^{-3/16} - (p''_{O_2})^{-3/16}] \qquad \textbf{Équation VI.7}$$

Comme il a été écrit précédemment, $p'_{O_2} << p''_{O_2}$, le deuxième terme de l'*Equation VI.7* peut alors être négligé, ceci impliquant que **la constante de vitesse parabolique est indépendante de la pression partielle en oxygène**. Sous O_2 sec et sous Ar/10%H_2O, les constantes de vitesse parabolique sont quasiment identiques. L'hypothèse des chromes interstitiels, très souvent évoquée dans la littérature [**26**, **27**, **28**], est dans ce cas validée. En revanche, comment expliquer que sous H_2/10%H_2O la constante de vitesse parabolique soit 10 fois plus grande que celle obtenue sous O_2 sec dans le cas du Fe30Cr ?

VI.3.3.3. Rôle de l'hydrogène

A la lumière de cette discussion, il est nécessaire de prendre en compte l'interaction entre la chromine, l'hydrogène et la vapeur d'eau. Holt et al. [**29**, **30**] ont émis l'hypothèse que l'hydrogène peut se dissoudre dans la chromine et affecter considérablement ses propriétés électriques. Cette dissolution entraîne alors un changement des défauts de structure de l'oxyde et donc une modification des vitesses d'oxydation. Dans les oxydes, l'hydrogène se dissout en général sous la forme de proton interstitiel $H_i^{\bullet}$ associé à un anion d'oxygène, sous la forme d'un anion hydroxyde ($OH_O^{\bullet}$). La dissolution des protons à partir de l'hydrogène gazeux s'écrit alors dans ces conditions suivant la réaction :

$$H_{2(g)} + 2O_O^x \longleftrightarrow 2OH_O^{\bullet} + 2e' \qquad \textbf{Équation VI.8}$$

De façon à préserver l'électroneutralité de la couche d'oxyde, une augmentation de la concentration en protons dans la couche engendre dans le même temps une élévation de la concentration en défauts chargés négativement, tels que les lacunes de chrome, et une diminution de la concentration des défauts chargés positivement, tels que les chromes interstitiels. En considérant que la croissance de la couche de chromine est contrôlée par la diffusion des cations métalliques interstitiels, l'introduction d'hydrogène dans la couche doit alors générer une diminution de la vitesse de croissance de la couche de chromine, ce qui n'est clairement pas le cas. Ainsi, l'accélération de la cinétique de corrosion ne peut être facilement expliquée par un changement de concentration des défauts de structure de la chromine.

Une autre explication possible de l'accélération du processus d'oxydation sous H_2/10%H_2O est un accroissement de la vitesse de diffusion des défauts cristallins après dopage de l'oxyde par les protons. Le rayon ionique est un des paramètres importants qui contrôlent la diffusion des espèces. Comme il a été évoqué précédemment, les protons sont liés à des anions d'oxygène. Or, le rayon ionique de l'ion hydroxyde (OH^-) est nettement plus faible que celui de l'oxyde : 0,95 Å pour OH^- contre 1,40 Å pour O^{2-} [**31**]. Ainsi, les ions hydroxydes peuvent diffuser nettement plus vite que les ions oxygène dans une couche de chromine dopée par de l'hydrogène. Comme l'ont suggéré Galerie et al. [**32**, **33**], l'augmentation de la vitesse de transport de l'oxygène à travers la chromine (dans le réseau cristallin et aux joints de grains de la chromine) peut être la source de l'augmentation de vitesse d'oxydation des aciers inoxydables ferritiques en présence de vapeur d'eau. Ils ont démontré par ailleurs, comme Zurek et al. [**34**], qu'en présence de vapeur d'eau, la couche de

chromine croît préférentiellement à l'interface oxyde/métal et non plus à l'interface oxyde/gaz (comme observé dans le *paragraphe VI.1*). Cette inversion de mécanisme empêche la formation de cavités à l'interface oxyde/métal, expliquant alors l'amélioration de l'adhérence de la couche de chromine à la surface de l'acier Fe30Cr non revêtu oxydé sous H_2/10%H_2O. Le film de corrosion obtenu sous H_2/10%H_2O est constitué de grains équiaxes nettement plus fins que ceux formés sous O_2 sec, ce qui peut illustrer l'inversion du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. En effet, lorsque l'oxyde se forme à l'interface externe aucune contrainte de compression ne peut bloquer la croissance des grains de chromine alors que lorsque l'oxyde se forme à l'interface interne les contraintes sont suffisantes pour favoriser la nucléation de nouveau grain au détriment de la croissance de ceux déjà existants. La plus faible taille de grains entraine une meilleure plasticité de la couche et donc une meilleure accommodation des contraintes mécaniques générées lors de la croissance de la couche et lors du refroidissement. Néanmoins, cette inversion du mécanisme n'est pas totale puisque des aiguilles sont présentes à l'interface externe, leur croissance étant assurée par une diffusion rapide des cations métalliques Cr^{3+}.

Une des dernières caractéristiques témoignant d'un changement du mécanisme d'oxydation est la répartition des porosités dans le film de corrosion de l'alliage Fe30Cr non revêtu. Sous O_2 sec, les pores sont préférentiellement répartis à l'interface oxyde/métal alors que sous H_2/10%H_2O ils sont plus petits et répartis uniformément dans tout le film. Rahmel et Tobolski [**35**] ont développé un mécanisme, appelé mécanisme « H_2/H_2O bridge », décrivant la formation de pores dans les couches d'oxyde formées par diffusion cationique dans des atmosphères corrosives contenant de la vapeur d'eau. Lorsque de l'hydrogène, de la vapeur d'eau ou des espèces hydroxyles OH^- sont présents dans la couche de chromine, ceux-ci augmente la diffusion de l'oxygène dans les pores, selon la réaction :

$$H_2O \longleftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \textbf{Équation VI.9}$$

La *Figure VI.14* présente un schéma du développement d'une couche de chromine sous H_2/H_2O. La vapeur d'eau pénétrant dans les pores présents à l'interface oxyde/métal (t_1) peut réagir avec le métal pour former de la chromine et de l'hydrogène ; dans le même temps, l'hydrogène peut réduire l'oxyde présent à la surface du pore en produisant de l'eau. Ce mécanisme induit alors la diffusion externe des pores (t_2 à t_4) et limite la croissance des cavités présentes à l'interface métal/oxyde, permettant alors une amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde.

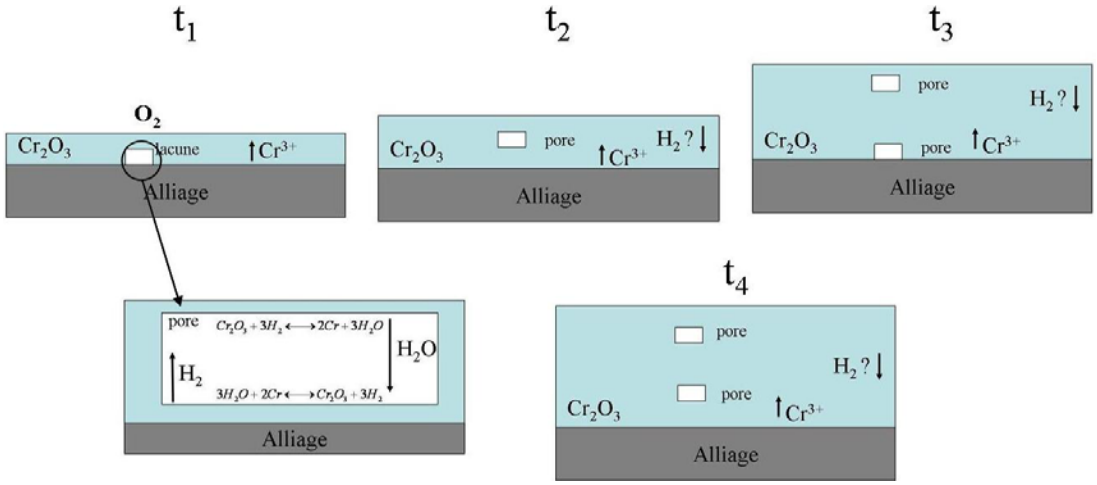


Figure VI.14 : Schéma du développement d'une couche de chromine sous H_2/H_2O

L'ensemble des analyses cinétiques et des observations morphologiques ont permis de démontrer que l'hydrogène (sous ses différentes formes) jouait un rôle crucial dans le mécanisme de corrosion. Afin de vérifier l'influence de la vapeur d'eau, des expériences de marquage isotopique sous $H_2/10\%D_2O$ ont été réalisées sur l'acier Fe30Cr non revêtu. Les conditions de marquages sont de 22 h d'oxydation sous un mélange $H_2/10\%D_2O$ sous 150 mbar. Comme préalablement, le temps d'oxydation du test de marquage a été déterminé afin d'atteindre, en fin de marquage, le régime stationnaire observé sur la courbe cinétique d'oxydation. **Les analyses SIMS effectuées après marquage n'ont pas permis de déceler la moindre trace de deutérium, de deutons ou d'ion OD^- dans le film de corrosion.**

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer son absence :

- L'hydrogène ne participerait pas au processus de corrosion. Au vu de nos résultats et de ceux de la littérature démontrant le rôle du proton dans la chromine, cette hypothèse ne semble pas pertinente.
- L'hydrogène contenu dans vapeur d'eau n'interviendrait pas dans le phénomène de corrosion, mais que ce serait le dihydrogène gazeux qui serait le principal responsable des modifications observées.
- Le proton ne serait qu'un intermédiaire de réaction et disparaîtrait donc après la réaction d'oxydation.
- Lors du refroidissement de l'échantillon, un phénomène physique comme une recombinaison des deutons en deutérium gazeux engendrerait un départ de ce dernier de la couche de corrosion.
- La concentration en deutérium (sous ses différentes formes) ne serait pas suffisante pour être détectée par SIMS.
- Enfin, la dernière hypothèse serait que le montage expérimental ne permettrait pas de marquer au deutérium.

Des marquages isotopiques sous $D_2/10\%H_2O$ aurait certainement permis de répondre à la question. L'analyse des vieillissements sous $Ar/10\%H_2O$ argumente cette dernière hypothèse puisque sous cette atmosphère la vitesse d'oxydation est similaire à celle obtenue sous O_2 sec. Pour pouvoir trancher et déterminer exactement le processus de corrosion, il faudrait réaliser des vieillissements sous H_2/H_2O en faisant varier à la fois la pression partielle en hydrogène (p_{H_2}), la pression partielle en vapeur d'eau (p_{H_2O}) et le rapport p_{H_2}/p_{H_2O}.

Dans le cas de l'acier Crofer22APU, l'accélération du phénomène d'oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ n'est pas aussi significative que celle observée sur l'acier Fe30Cr, elle ne se traduit que par une prise de masse plus importante en début d'oxydation puis par une constante de vitesse parabolique similaire à celle obtenue sous air. Cette accélération pourrait s'expliquer par les autres éléments d'alliage et notamment par le Ti. Sous H_2/H_2O, A. Holt et P. Kofstad [**30**] ont démontré que lorsque la chromine est dopée par du Ti, la solubilité du proton dans la chromine diminue. Ainsi sous H_2/H_2O, le Ti diminue les défauts protoniques de la couche de chromine permettant une diminution de la diffusion de « l'eau » et de celle des cations Cr^{3+} dans la couche de chromine. Le Ti pourrait alors être considéré comme un élément améliorant la tenue à la corrosion sous H_2/H_2O. Néanmoins, de nombreux autres tests devront être effectués pour démontrer la véracité de cette hypothèse. Une étude intéressante à réaliser serait la conception d'un alliage modèle tel que l'acier Fe30Cr contenant quelques dixièmes de pourcent de Ti et comparer le comportement de ce dernier sous $H_2/10\%H_2O$ avec le comportement de l'acier Fe30Cr.

VI.3.3.4. Oxydation sous $O_2/10\%H_2O$

Concernant l'oxydation sous $O_2/10\%H_2O$, un comportement très nettement différent est observé entre les aciers Crofer22APU et Fe30Cr. Dans le cas de l'alliage modèle, la cinétique d'oxydation sous $O_2/10\%H_2O$ semble 10 fois plus faible que celle obtenue sous O_2 sec, alors que dans le cas de l'acier Crofer22APU les cinétiques sont semblables. Cette différence ne s'explique que par une différence de nature des produits de corrosion et leur conséquence sur la volatilisation des espèces chromées. Dans le cas de l'acier Crofer22APU la couche est constituée de chromine surplombée par une couche quasi continue d'oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$ alors que dans le cas de l'acier Fe30Cr la couche n'est constituée que de chromine. Or, comme il a été présenté dans le *Chapitre I*, la chromine peut se transformer à haute température en espèces volatiles de Cr (VI) telles que CrO_3 suivant la réaction *VI.10* :

$$2Cr_2O_{3(s)} + 3O_{2(g)} \longleftrightarrow 4CrO_{3(g)} \qquad \textbf{Équation VI.10}$$

$$K_{10} = \frac{p_{CrO_3}^2}{a_{Cr_2O_3} p_{O_2}^{3/2}} \qquad \textbf{Équation VI.11}$$

Néanmoins, cette réaction est quasiment inexistante à des températures inférieures à 1000°C [**36**], ce qui est le cas dans cette étude. De même, Yamauchi et al.[**37**] ont démontré que sous vapeur d'eau pure la réaction de formation d'espèces volatiles de Cr (VI) suivant la réaction *VI.12* était quasiment nulle pour des températures inférieures à 1000°C. Ainsi la formation d'espèces volatiles sous $Ar/10\%H_2O$ et sous $H_2/10\%H_2O$ peut être considérée comme négligeable.

En revanche, sous forte pression partielle en oxygène et forte pression partielle en vapeur d'eau, la *réaction VI.12* décrivant la formation de CrO_2OH_2 devient importante même à 800°C. Ainsi, à 800°C la pression partielle de $CrO_2(OH)_2$ est très nettement supérieure à celle de CrO_3 ou CrOOH (*Figure I.17 – page 23*)

$$2Cr_2O_{3(s)} + H_2O_{(g)} \longleftrightarrow 2CrOOH_{(g)} \qquad \textbf{Équation VI.12}$$

$$K_{12} = \frac{p_{CrOOH}}{a_{Cr_2O_3} p_{H_2O}^{1/2}} \qquad \textbf{Équation VI.13}$$

Ainsi, sous $O_2/10\%H_2O$ le phénomène de volatilisation est très nettement marqué. Ceci explique alors que la cinétique d'oxydation de l'acier Fe30Cr non revêtu semble plus faible sous $O_2/10\%H_2O$ que sous O_2 sec. Une étude intéressante serait de déterminer la cinétique de volatilisation de l'acier Fe30Cr sous O_2 sec et sous $O_2/10\%H_2O$ afin de voir si ce phénomène n'engendre pas en réalité une accélération du processus d'oxydation sous $O_2/10\%H_2O$ puisque la volatilisation consomme au fur et à mesure qu'elle se forme la barrière protectrice que constitue la chromine ou bien de déterminer la consommation du réservoir en Cr contenue dans l'alliage. Dans la littérature de très nombreux auteurs ont démontré que la vapeur d'eau dans l'air ou dans l'oxygène avait un rôle particulièrement néfaste. En effet, après un temps d'incubation plus ou moins long, fonction de la température, de la teneur en Cr et de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère, l'oxydation devient catastrophique (phénomène de « breakaway ») [**38**].

En considérant que la volatilisation se manifeste principalement par la formation de $CrO_2(OH)_2$ (*Equation VI.14*), l'examen de la constante d'équilibre de la réaction (*Equation VI.15*) montre, qu'à une pression partielle en oxygène et vapeur d'eau fixée, la pression partielle en $CrO_2(OH)_2$ et donc le phénomène d'évaporation des oxydes de chrome, décroît avec la diminution de l'activité chimique de la chromine. Les éléments d'alliage comme le manganèse peuvent diminuer considérablement cette activité chimique par la formation d'une couche continue d'oxyde spinelle $(Mn, Cr)_3O_4$ à la surface de la chromine [**39**]. Ceci démontre donc que le phénomène de volatilisation des oxydes de chrome sous $O_2/10\%H_2O$ est plus faible dans le cas de l'acier Crofer22APU non revêtu que dans le cas de l'acier Fe30Cr. Ainsi, les cinétiques d'oxydation de l'acier Crofer22APU non revêtu sous O_2 sec et sous $O_2/10\%H_2O$ sont similaires.

$$\frac{1}{2}Cr_2O_{3(s)} + \frac{3}{4}O_{2(g)} + H_2O_{(g)} \longleftrightarrow CrO_2(OH)_{2(g)} \qquad \textbf{Équation VI.14}$$

$$K_{12} = \frac{p_{CrO_2(OH)_2}}{a_{Cr_2O_3}^{1/2} p_{H_2O} p_{O_2}^{3/4}} \qquad \textbf{Équation VI.15}$$

En résumé…

Dans cette partie, les tests de marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ ont permis de démontrer que **les oxydes d'éléments réactifs tels que La_2O_3 ou Y_2O_3 ne permettent pas à 800°C sous air d'inverser complètement le mécanisme d'oxydation au moins pendant les 22 premières heures d'oxydation**. **Dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu, la croissance de la couche est contrôlée par diffusion mixte** alors que dans le cas de **l'acier Crofer22APU revêtu ou non, la couche croît préférentiellement par diffusion cationique.** Cette non inversion du mécanisme de diffusion pourrait s'expliquer par l'absence de ségrégation des éléments réactifs aux joints de grains de la chromine (observé dans le *chapitre III*).

Les tests de marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ ont également permis de démontrer que **la pré-oxydation permet, dans le cas de l'alliage Crofer22APU non revêtu et revêtu et dans le cas de l'alliage Fe30Cr revêtu, de diminuer nettement la contribution cationique dans les mécanismes de croissance des couches d'oxyde.** Concernant **l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3, le mécanisme de corrosion est principalement anionique.**

Les vieillissements sous O_2 sec, $Ar/10\%H_2O$ et $H_2/10\%H_2O$ et les tests de marquage isotopique sous $H_2/10\%D_2O$ n'ont pas permis de déterminer l'influence exacte de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur le mécanisme d'oxydation. La morphologie des couches d'oxyde sous $H_2/10\%H_2O$, l'augmentation de la porosité de la couche, l'amélioration de l'adhérence et la diminution de la taille des grains, **portent à croire que la diffusion anionique devient prépondérante.** Néanmoins, des tests de marquage isotopique sous $H_2{}^{16}O/H_2{}^{18}O$ devront être réalisés afin de vérifier cette hypothèse.

Enfin, **l'oxydation sous O_2 sec et sous $O_2/10\%H_2O$ a permis de démontrer l'influence bénéfique d'une couche d'oxyde spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$ à l'aplomb d'une couche de chromine sur le phénomène d'évaporation des oxydes de chrome**. En absence d'oxyde spinelle, le phénomène de volatilisation est extrêmement important et conduit à une consommation de la couche de chromine pouvant engendrer à terme une oxydation catastrophique de l'alliage métallique.

VI.4. Références

[1] Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
[2] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin : Materials Science Forum 369-372 (2001) 327-336.
[3] M. Skeldon, J. M. Calvert, D. G. Lees : Oxidation of Metals 28 (1987) 109-125.
[4] M. J. Graham, D. F. Mitchell : Materials Science Forum 43 (1989) 207-242.
[5] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham : Oxidation of metal 34 (1990) 173-200.
[6] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham : Oxidation of metal 34 (1990) 201-216.
[7] C. Cotell, G. Yurek, R. Hussey, D. Mitchel, M. Graham : Journal of Electrochemical Society 134 (1987) 1871-1872.
[8] S. Chevalier, G. Bonnet, K. Przybylski, J. C. Colson, J. P. Larpin : Oxidation of metals 54 (2000) 527-547.
[9] B. A. Pint : Oxidation of metals 45 (1996) 1-37.
[10] S. Chevalier, J. P. Larpin, P. Dufour, G. Strehl, G. Borchardt, K. Przybylski, S. Weber, H. Scherrer : Materials at high temperatures 20 (2003) 365.
[11] R. J. Hussey, P. Papaiacovou, D. F. Mitchell, M. J. Graham : Material Science Engineering A120(1989) 147-151.
[12] R. J. Hussey, M. J. Graham : Oxidation of metals 45 (1996) 349-374.
[13] S. C. Tsaï, A. M. Huntz, C. Dolin : Material Science Engineering A 212 (1996) 6-.
[14] H. Kurokawa, K. Kawamura, T. Maruyama : Solid State Ionics 168 (2004) 13-21.
[15] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150.
[16] S. Chandra-Ambhorn, Y. Wouters, L. Antoni, F. Toscan, A. Galerie : Journal of Power Sources 171 (2007) 688-695.
[17] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, L. Singheiser, W. J. Quadakkers : Scripta Materialia 57 (2007) 845-848.
[18] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, W. J. Quadakkers : Oxidation of Metals 69 (2008) 143-162.
[19] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund : Oxidation of Metals 54 (2000) 1-10.
[20] S. Henry : Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome et de quelques aciers inoxydables ferritiques stabilisés, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2000).
[21] G. Raynaud, R. Rapp : Oxidation of Metals 21 (1984) 89-102.
[22] C. Wagner : Journal of the Electrochemical Society 99 (1952) 369.
[23] P. Kofstad, K. P. Lillerud : Journal of the Electrochemical Society 127 (1980) 2410.
[24] P. Kofstad, Oxidation of Metals 44 (1995) 3-27.
[25] F. A. Kröger : The chemistry of Imperfect Crystals, seconde edition, Editions Nort-Holland, Amsterdam (1974).
[26] E. A. Ploman, T. Fransen, P. J. Gellings : Oxidation of Metals 32 (1989) 433-447.
[27] W. J. Quadakkers, J. F. Norton, S. Canetoli, K. Schuster, A. Gil : Microscopy of Oxidation 3, S. B. Newcomb, J. A. Little (Eds.) (1997) 609-619.
[28] H. Hindam, D. P. Whittle : Journal of the Electrochemical Society 130 (1983) 1519-1523.
[29] A. Holt, P. Kofstad : Solid State Ionics 100 (1997) 201-209.
[30] A. Holt, P. Kofstad : Solid State Ionics 117 (1999) 21-25.
[31] H. Nickel, Y. Wouters, M. Thiele, W. J. Quadakkers : Fresenius Journal of Analytical Chemistry 361 (1998) 540-544.

[32] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet : Material Science Forum 369-372 (2001) 237-238.
[33] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz, S. Chevalier : Scripta Materialia 57 (2007) 671-674.
[34] J. Zurek, D. J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H. J. Penkalla, L. Niewolak, W. J. Quadakkers : Materials Science and Engineering A477 (2008) 259-270.
[35] A. Rahmel et J. Tobolski : Corrosion Science 5 (1965) 333-346.
[36] G. R. Holcomb, D. E. Alman : Scripta materialia 54 (2006) 1821-1825.
[37] A. YamauchiK. Kurokawa, H. Takahashi : Oxydation of Metals 59 (2003) 517-527.
[38] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan : Oxidation of Metals 48 (1997) 347-356.
[39] K. Konysheva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert : Journal of Material Science 42 (2007) 5778-5784).

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude, des revêtements de La_2O_3, de Y_2O_3 et de Nd_2O_3 ont été élaborés par MOCVD sur les aciers Crofer22APU, AL453, Fe30Cr et sur l'alliage Haynes230. L'objectif était d'augmenter la résistance à la corrosion et la conductivité électrique à haute température de ces matériaux en conditions de fonctionnement.

Sous atmosphère cathodique, la croissance de la couche d'oxyde à la surface des alliages revêtus et non revêtus suit une loi parabolique à 800°C. **L'efficacité des revêtements est très dépendante du substrat sous-jacent.** Si, **sur 100 heures d'oxydation, ils permettent de diminuer très nettement la vitesse de corrosion des aciers inoxydables, ils n'ont cependant aucune influence sur l'alliage Haynes230**. Contrairement à ce qui est traditionnellement observé dans la littérature à des températures supérieures à 900°C, **les éléments réactifs ne viennent pas, à 800°C, doper les joints de grains de la chromine et ne permettent pas d'inverser le mécanisme d'oxydation** au moins pendant les 22 premières heures d'oxydation. Dans le cas de l'acier Fe30Cr revêtu, la croissance de la couche est contrôlée par diffusion mixte alors que dans le cas de l'acier Crofer22APU revêtu ou non, la couche croit préférentiellement par diffusion cationique. Sous air, les alliages Crofer22APU et Haynes230 forment en surface un oxyde spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$. **L'oxydation sous O_2/10%H_2O** des aciers Fe30Cr et Crofer22APU **a parfaitement démontré l'intérêt de cet oxyde qui permet une nette diminution du phénomène de volatilisation des oxydes de chrome.**

En ce qui concerne l'évolution du paramètre ASR des couches d'oxyde, **les alliages non revêtus présentent tous un paramètre ASR inférieure à 0,1 Ω.cm^2 à 800°C**. En présence d'éléments réactifs, il apparaît clairement que **la présence d'une pérovskite $LaCrO_3$ améliore sensiblement la conductivité électrique de la couche d'oxyde alors que la présence de Y_2O_3 n'ayant pas réagi au cours de l'oxydation engendre une augmentation drastique de la résistance électrique du film d'oxyde.**

Sous atmosphère anodique, même si les éléments réactifs conservent leur effet bénéfique, les cinétiques de corrosion sont nettement plus rapides, notamment dans le cas des alliages Haynes230 et Fe30Cr. Néanmoins, les vieillissements sous O_2 sec, Ar/10%H_2O et H_2/10%H_2O et les tests de marquage isotopique sous H_2/10%D_2O n'ont pas permis de déterminer l'influence exacte de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur le mécanisme d'oxydation. Cependant, **l'augmentation de la porosité de la couche, l'amélioration de l'adhérence et la diminution de la taille des grains d'oxyde portent à croire que la diffusion anionique devient prépondérante.** Cette étude a confirmé que sous faible pression partielle en oxygène, la vapeur d'eau influence considérablement la morphologie et la nature chimique des couches d'oxyde. **Sous H_2/10%H_2O, les plaquettes et les aiguilles sont la principale morphologie observée et le film d'oxyde est nettement plus poreux.** Sous Ar/10%H_2O, l'atmosphère étant nettement plus riche en oxygène, la formation des aiguilles est plus difficile et la couche d'oxyde est donc plus lisse et plus homogène. **La vapeur d'eau semble promouvoir la diffusion du Fe et du Mn, caractérisée notamment par la formation d'oxyde de manganèse MnO et le phénomène d'oxydation interne de l'Al, du Si et du Ti.** Enfin, **en raison d'une pression partielle en oxygène trop faible, la synthèse de la pérovskite $LaCrO_3$ est limitée, au bénéfice de la pérovskite $LaMnO_3$.**

L'ensemble de ces observations porte à croire que **sous H_2/10%H_2O, la conductivité électrique des couches de corrosion est plus faible que sous air.** Il reste néanmoins à réaliser des tests de conductivité sous H_2/10%H_2O pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

L'effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation d'une pré-oxydation de 2 h à 1000°C sous air et sous H_2/10%H_2O a été parfaitement démontré. Cette amélioration s'explique par un changement du mécanisme de diffusion, **la pré-oxydation engendrant une très nette diminution de la contribution cationique. Un autre effet bénéfique de la pré-oxydation est la stabilisation de la pérovskite $LaCrO_3$ sous atmosphère anodique et l'augmentation significative de la réactivité entre l'yttrine et la chromine, permettant l'apparition de la pérovskite $YCrO_3$ et une augmentation de la conductivité électrique.** Comme précédemment des mesures du paramètre ASR sous atmosphère anodique des échantillons pré-oxydés devront être réalisées pour valider ou non ce traitement de pré-oxydation.

La réalisation des tests de plus longue durée (320 et 640 jours) s'est avérée très pertinente et riche en enseignements**. L'alliage Haynes230 présente la meilleure résistance à l'oxydation après 640 jours. Le comportement de l'alliage Crofer22APU sur 320 jours est parfaitement conforme aux prédictions mais à partir de 640 jours, il présente ses premières limites, avec une très nette augmentation de la cinétique d'oxydation. L'alliage Fe30Cr présente un écaillage très important dès 320 jours, ce qui montre clairement les limites d'un alliage modèle.** D'une manière générale**, l'effet du revêtement de La_2O_3 sur la résistance à l'oxydation est assez intéressant après 320 jours de traitement mais est plutôt décevante après 640 jours.** Jusqu'à 320 jours, le réservoir en lanthane constitué par le revêtement MOCVD est suffisant pour limiter le phénomène de corrosion et améliorer les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde. Une fois le réservoir épuisé, les alliages métalliques connaissent une accélération du processus d'oxydation. **En revanche, le revêtement de Y_2O_3 semble conserver son caractère bénéfique sur une plus longue durée, cette qualité du revêtement étant certainement liée à sa très lente réactivité.** Contrairement à ce qui avait été observé après 100 heures d'oxydation, **les revêtements permettent d'améliorer notablement la résistance à l'oxydation de l'alliage Haynes230.** Enfin, les tests de conductivité électrique de ces échantillons vieillis pendant 320 et 640 jours ont démontré également les limites du revêtement de La_2O_3 ; **après 640 jours d'oxydation le paramètre ASR de l'alliage Crofer22APU revêtu de La_2O_3 est supérieur à la limite maximum de 0,1 Ω.cm^2**. Néanmoins **dans le cas de l'alliage Crofer22APU revêtu de Y_2O_3, celui-ci permet d'obtenir une conductivité inférieure au 0,1 Ω.cm^2 après 640 jours,** ce qui n'était pas pressenti au départ. **Concernant la conductivité électrique de l'alliage Haynes230, le revêtement de La_2O_3 reste le plus efficace après 640 jours. Pour ce qui est de la pré-oxydation, les tests de longue durée ont démontré son effet bénéfique très limité dans le temps.** Une chose intéressante à réaliser serait de faire ces mêmes tests de longue durée sous H_2/10%H_2O.

Plusieurs questions restent sans réponse à l'issue de ce travail et méritent d'être approfondies. **Il faudra déterminer très précisément le mécanisme de corrosion sous H_2/H_2O.** L'ensemble des vieillissements dans cette étude a été effectué sous atmosphère simple mais, l'interconnecteur étant soumis simultanément à de l'air et de l'hydrogène humide et au vue des résultats de la littérature, **il sera donc important d'évaluer le comportement sous atmosphère duale des alliages non revêtus et revêtus de RE_2O_3. Enfin, la compatibilité de ces matériaux avec le reste des composants de la pile devra être déterminée.**

Dans cette étude, seuls les revêtements de La_2O_3 et de Y_2O_3 ont été évalués, mais des revêtements hybrides combinant par exemple l'effet bénéfique des éléments réactifs sur la vitesse de corrosion et l'effet bénéfique des oxydes de type spinelle $(Mn,Co)_3O_4$ sur la volatilisation des oxydes de chrome commencent à voir le jour et semblent très prometteur. La méthode utilisée jusqu'alors pour déposer les revêtements de RE_2O_3 est la technique MOCVD qui est certes très efficace mais sera très difficilement commercialisable. Ainsi, d'autres techniques de dépôts plus simples et plus économiques devront être développées.

Cette étude montre que les verrous technologiques au niveau de l'interconnecteur (et également au niveau du cœur de pile) permettant un développement commercial des piles à combustible sont encore très nombreux. Leur mise au point nécessitera un long travail de recherche et développement (avec les budgets conséquents) que ce soit au niveau national, au niveau des compagnies privées ou de programmes de coopération internationaux. Cependant, l'Europe du Nord est entrée dans l'« ère Hydrogène » : en témoignent le projet à court terme de 580 kilomètres d'autoroute à hydrogène reliant Oslo à Stavanger, en Norvège, l'avalanche de projets de transport propre en Suède, ou encore la kyrielle de projets d'usines de cogénération (jusqu'à 500 kWe), au Danemark et en Finlande. Plusieurs projets sont à l'étude concernant le stockage d'énergie sous forme d'hydrogène. Un exemple de projet de ce type est le Projet Pure (dans les îles Shetland), où des éoliennes sont associées à un électrolyseur pour produire de l'hydrogène en continue et de manière totalement propre. Enfin, à l'échelle nationale la mise en place de la plate-forme HyPaC (Hydrogène et Piles à Combustible) destinée à accélérer le déploiement industriel des technologies de l'hydrogène et des piles à combustibles montre l'intérêt de cette forme d'énergie.

L'hydrogène est certainement le vecteur d'énergie du futur. Cependant, une transition vers celui-ci prendra du temps et doit dépasser des obstacles industriels, économiques et politiques. Comme il n'existe pas à l'état naturel, à la différence du pétrole et autres gaz naturels il faudra le produire massivement. De plus, les infrastructures adéquates (production, transport, stockage) devront être mise en place pour qu'un tel carburant puisse avoir sa place dans ce siècle qui sera un siècle de transition énergétique. Enfin, utiliser l'hydrogène comme carburant devra être économiquement viable et être accepté par la population, ce qui nécessitera un long travail de préparation en amont.

Lexique [1, 2]

Acier : alliage à base fer contenant du carbone.

Acier inoxydable : acier constitué d'une solution solide de carbone dans le fer et dont la teneur en Cr est d'au minimum 12%, assurant l'établissement d'une couche continue de chromine lorsque l'alliage est placé dans une atmosphère oxydante à haut température.

Acier ferritique : acier constitué d'une solution solide de carbone dans le fer α de structure cubique centrée.

Acier austénitique : acier constitué d'une solution solide de carbone dans le fer γ de structure cubique à faces centrées.

AFC : Alkaline Fuel Cell pour pile à combustible alcaline.

AISI430 ou 1.4016 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-17Cr et contenant les éléments chimiques Si, Mn.

AISI441 ou 1.4509 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-18Cr et contenant les éléments chimiques Si, Mn, Ti, Nb.

AISI444 ou 1.4521 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-18Cr-2Mo et contenant les éléments chimiques Si, Mn, Ti, Nb.

AISI446 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-24Cr-1,5Mn-1Si.

AL453 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-22Cr et contenant les éléments chimiques Al, Si, La, Ce.

Alumine (Al_2O_3) : oxyde d'aluminium. Il existe de très nombreuses phases d'alumine (γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, χ-Al_2O_3) susceptibles de se transformer en la forme la plus stable qui est α-Al_2O_3 (structure corindon).

Alumino-formeur (alliage) : alliage capable de former une couche d'alumine.

Amorphe : non cristallisé.

APU : Auxiliary Power Unit pour groupe auxiliaire de puissance.

Arrhénius (loi d') : relation permettant de lier la vitesse d'un processus réactionnel à la température ($k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ avec E l'énergie d'activation, T la température et R la constante des gaz parfait).

[1] Sébastien Chevalier : Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
[2] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).

ASR : Area Specific Resistance pour Résistance Surfacique Spécifique (en $\Omega.cm^2$).

Atmosphère duale : atmosphère sous laquelle l'interconnecteur est soumis simultanément à de l'air et à un mélange H_2/H_2O sur chacune de ses faces.

Breakway : accident cinétique conduisant à une augmentation de la vitesse d'oxydation.

BTU ou *Btu*: British Thermal Unit. C'est une unité d'énergie anglo-saxonne qui est définie par la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une livre anglaise d'eau d'un degré Fahrenheit. 1 Btu équivaut à 1054,615 Joules.

Cermet : composite métal/céramique

Cermet Ni/YSZ : composite Nickel/zircone stabilisée yttrine

Chromine (Cr_2O_3) : oxyde de chrome de structure corindon.

Chromino-formeur (alliage) : alliage capable de former une couche de chromine.

Constante de vitesse parabolique : constante de vitesse établie dans le cas d'un régime parabolique.

Constante de vitesse linéaire : constante de vitesse établie dans le cas d'un régime linéaire.

Contraintes de croissance : contraintes générées lors de la croissance d'une couche d'oxyde.

Contraintes thermiques : contraintes générées lors de changement de température et dues aux différences de coefficients de dilatation thermique.

Contraintes résiduelles : contraintes tenant compte à la fois des contraintes de croissance et des contraintes thermiques.

Courts-circuits de diffusion : défauts constituant des chemins préférentiels de diffusion (les joints de grain par exemple).

Crofer22APU : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-22Cr et contenant les éléments chimiques Mn, Ti, La.

Crofer22H : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-22Cr-1W et contenant les éléments chimiques Mn, Nb, Si, Ti, La.

Diagramme d'Ellingham : graphe traçant la valeur de la pression en oxygène minimale pour laquelle l'oxyde M_aO_b est stable en fonction de la température.

DRX : Diffraction des Rayons X. Technique permettant de déterminer les strcutures cristallines et basée sur la diffraction des rayons X reposant sur la loi de Bragg ($2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du faisceau incident).

Diffusion : transport ou migration des atomes, des ions ou des molécules dans un milieu solide, liquide ou gazeux.
Dislocations : défauts linéaires permettant d'interpréter la déformation plastique des solides.

Ducralloy Cr5Fe1Y_2O_3 : alliage à base chrome composé principalement de (en % massique) Cr-5Fe-1Y_2O_3.

E-Brite : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-26Cr-1Mo et contenant les éléments chimiques Nb, Si.

Ecaillage (écailler) : décollement de couches d'oxyde lors du refroidissement.

EDX ou EDS : Energy dispersive X-Ray spectrometry pour analyse dispersive en énergie.

EHT : Electrolyse Haute Température.

Eléments alpha-gènes : éléments ayant tendance à stabiliser la phase ferritique d'un acier (Si,Cr, Mo, V, W, Ti, Nb, S…)

Eléments gama-gènes : éléments ayant tendance à stabiliser la phase austénitique d'un acier (Ni, Mn, C, N…)

Eléments réactifs : éléments chimiques ayant une grande affinité pour l'oxygène. Les lanthanides, l'yttrium, le zirconium et l'Hafnium sont considérés comme les principaux éléments réactifs.

Enthalpie : fonction d'état thermodynamique définie par la relation H=U+pV (où U désigne l'énergie interne, p la pression et V le volume).

Enthalpie libre : fonction d'état thermodynamique définie par la relation G=H-TS (où H désigne l'enthalpie, T la température et S l'entropie).

Enthalpie libre de formation : enthalpie libre établie dans un système en cours de formation.

Entropie : fonction d'état dont la source est positive.

Fe30Cr : alliage modèle à base fer composé de (en % massique) Fe-30Cr. Il s'agit d'un alliage modèle élaboré par le professeur J. Le Coze (Ecole des Mines de Saint Etienne) et dont les teneurs en C (0,0021%) et S (0,0009%) sont extrêmement faibles et contrôlées.

Germination : apparition des premiers germes d'une phase ou d'un composé.

Grains colonnaires : grains ayant une forme de colonne.

Grains équiaxes : grains ayant une forme sphérique.

Haynes230 : alliage à base nickel composé principalement de (en % massique) Ni-22Cr-14W et contenant les éléments chimiques Mo, Co, Fe.

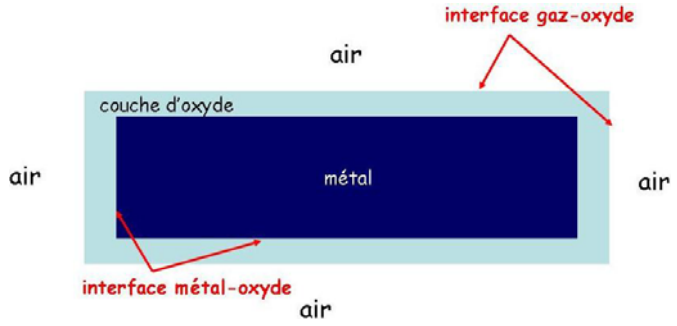
Haynes242 : alliage à base nickel composé principalement de (en % massique) Ni-25Mo-8Cr et contenant les éléments chimiques Fe, Co.

ICDD : International Centre for Diffraction Data pour Centre International des Données de Diffraction).

ID : Internal Diffusion pour diffusion interne.

Interface métal/oxyde : zone localisée entre la couche d'oxyde et le métal sous-jacent.

Interface gaz/oxyde : zone localisée à la surface de la couche d'oxyde au contact de l'atmosphère gazeuse.

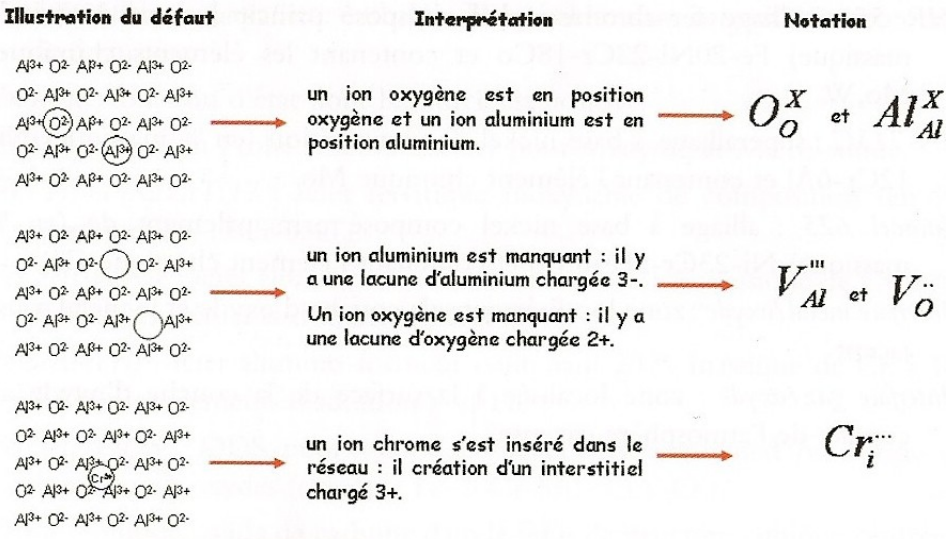


Intermétalliques : phases intermédiaires formées d'éléments métalliques (le plus souvent deux) ayant un structure cristalline différente de celles des éléments purs qui les constituent (exemples FeAl, TiAl, $MoSi_2$).

Joint de grains : interface entre deux grains.

JS3 : alliage semi commercial à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-22Cr et contenant les éléments chimiques Mn, Ti, La. Sa composition est similaire à celle du Crofer22APU mais avec des teneurs en Si et Al minimisées.

Kröger et Vink (notation de) : cette notation permet de noter les défauts ponctuels. La figure ci-dessous donne quelques exemples de défauts.

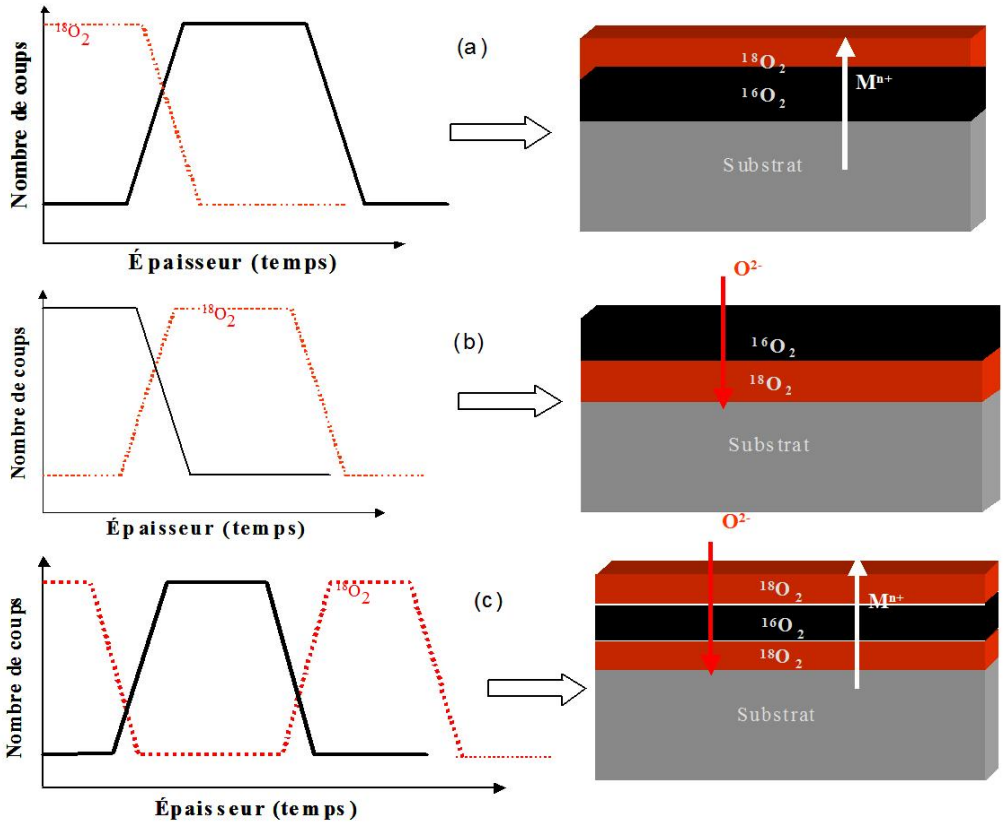


LSCF : ferro-cobaltite de lanthane dopée strontium, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

LSM : manganite de lanthane dopée strontium, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

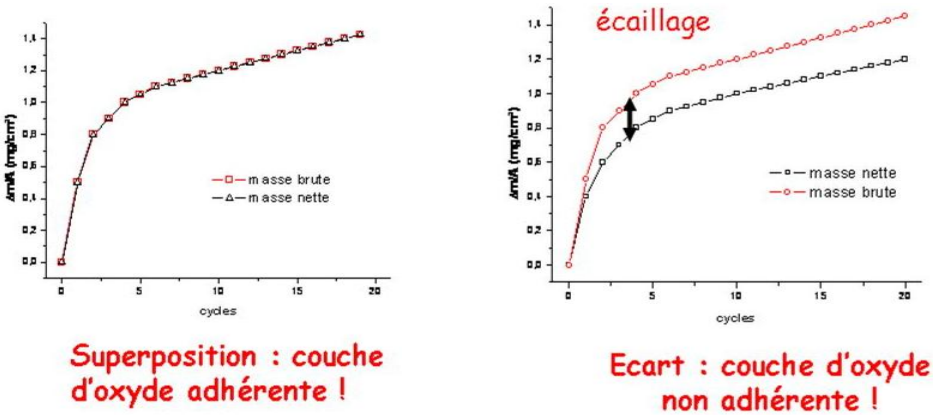
MA : mechanical alloying pour mécanosynthèse. Cette technique de broyage de poudres permet une réduction de la granulométrie des poudres, qui peut éventuellement s'accompagner d'une réaction chimique. Il peut s'agir notamment d'une synthèse d'alliage à partir de poudres métalliques élémentaires en formant des composés intermétalliques ou des solutions solides. Cette technique est intéressante notamment pour réaliser la dispersion d'une phase fragile dans une matrice métallique ; c'est le cas de la fabrication des alliages ODS.

Marquage isotopique : expérience consistant à oxyder un échantillon métallique à haute température sous oxygène 16 puis sous oxygène 18 et à localiser ensuite les isotopes de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde. Les schémas suivants illustrent les différents modes de croissance possibles lors de la croissance des couches d'oxydes. Si, après une oxydation successive sous $^{16}O_2$ puis $^{18}O_2$, les profils SIMS permettent de localiser le pic ^{18}O avant celui de ^{16}O quand on part de la surface vers le cœur, on peut conclure à une croissance majoritairement cationique (*Cas a*). Si au contraire, on observe successivement le signal de ^{16}O puis celui de ^{18}O, cela signifie que la croissance a lieu à l'interface métal/oxyde et que les ions oxygène ont traversé la couche : il s'agit dans ce cas d'un processus de croissance anionique (*Cas b*). Le cas intermédiaire, où ^{18}O est localisé à la fois à l'interface oxyde/gaz et à l'interface oxyde/métal, est représentatif de la croissance ayant lieu par diffusion mixte d'ions oxygène et des cations métalliques (Cas *c*).



Masse brute : masse d'un échantillon et des éventuelles particules d'oxyde écaillés tombées au fond de la nacelle. On la détermine selon :
$[(\text{masse échantillon + masse écailles})_{\text{cycle n}} - (\text{masse échantillon})_{t=0}]/\text{surface}$

Masse nette : masse de l'échantillon seul. On la détermine selon :
$[(\text{masse échantillon})_{\text{cycle n}} - (\text{masse échantillon})_{t=0}]/\text{surface}$
La figure ci-dessous illustre l'intérêt d'utiliser ces deux masses pour tester l'adhérence de couches d'oxyde lors d'expériences de cyclages thermiques.



MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell pour pile à combustible à carbonate fondu.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MET : Microscope Electronique en Transmission.

MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition pour dépôt chimique en phase gazeuse à partir d'un précurseur métallo-organique.

ODS : Oxide Dispersion Strengthened ou alliage à dispersion d'oxyde.

Oxydation cyclique (cyclage thermique) : oxydation correspondant à une succession d'expositions à l'atmosphère oxydante à haute température suivies de refroidissements plus ou moins rapides. L'échantillon subit alors des chocs thermiques.

Oxydation isotherme : oxydation correspondant à un maintien à température constante pendant toute sa durée.

PAC : pile à combustible

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell pour pile à combustible à l'acide phosphorique.

PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell pour pile à combustible à conducteur protonique.

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell pour pile à combustible à membrane polymère.

Pérovskite : structure cristalline cubique de type ABO_3 ; dans l'exemple de $CaTiO_3$, les ions Ca^{2+} occupent les sommets du cube, les ions Ti^{4+} le centre du cube et les ions O^{2-} le centre des faces du cube.

Pilling et Bedworth (rapport de) : volume d'oxyde rapporté au volume de métal lui ayant donné naissance.

P_{O_2} : pression partielle en oxygène. Dans le cadre de cette étude ce facteur est un paramètre clé. Sous air de laboratoire ou sous O_2/10%H_2O, la pression partielle en oxygène est égale à 2000 Pa à 800°C. Sous Ar/10%H_2O ou sous H_2/10%H_2O, l'atmosphère consiste en un mélange de H_2O, de H_2 et de O_2, si on considère l'équilibre chimique suivant :

$$H_2O \longleftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

L'expression de l'enthalpie libre de réaction est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln K$$

Avec l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$$

Avec p_{H_2} : pression partielle en hydrogène
p_{O_2} : pression partielle en oxygène
p_{H_2O} : pression partielle en vapeur d'eau

A l'équilibre c'est-à-dire lorsque $\Delta_r G = 0$, il vient :

$$\Delta_r G° = -RT \ln K$$

Par définition, la variation d'enthalpie libre de cette réaction $\Delta_r G°$ s'exprime également :

$$\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$$

Avec $\Delta_r H°$: variation d'enthalpie de réaction
$\Delta_r S°$: variation d'entropie de réaction
T : température de réaction

A 800°C, c'est-à-dire à 1073 K, l'enthalpie libre de réaction de dissociation de la vapeur d'eau est égale à :

$$\Delta_r G°(1073K) = 188{,}13 kJ.mol^{-1}$$

Sous Ar/10%H_2O à 800°C, $p_{H_2O} = 150 Pa$ et $p_{H_2} = 2p_{O_2}$, il en résulte : $p_{O_2} = 2{,}98.10^{3} Pa$.

Sous H_2/10%H_2O à 800°C, $p_{H_2O} / p_{H_2} = 10/90$, il en résulte : $p_{O_2} = 5{,}82.10^{-16} Pa$.

PVD : Physical Vapor Deposition pour dépôt physique en phase vapeur.

R : Constante des gaz parfaits. (8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Rutile (TiO_2) : oxyde de titane de structure tétragonale, à groupe d'espace P4/mnm, ayant pour paramètres de maille a=4,593 Å ; c=2,959 Å. C'est la forme la plus répandue et la plus stable de l'oxyde de titane.

Silice (SiO_2) : oxyde de silicium.

SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy pour Spectroscopie de Masse d'ions secondaires.

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell pour pile à combustible à oxyde solide.

Solubilité : capacité pour un soluté de se dissoudre dans un solvant. Pour les solides, c'est la capacité de former une solution solide.

Spinelle : structure cristalline cubique de type AB_2O_4 ; c'est un réseau cubique centré d'ions O^{2-} dans lequel les ions A^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions B^{3+} occupent ½ des sites octaédriques. On parle d'oxyde spinelle direct. Il existe également la strcuture spinelle inverse, $B(AB)O_4$, pour laquelle les ions B^{3+} se partagent pour moitié dans les sites tétraédriques et pour moitié dans les sites octaédriques (dont le complément est assuré par les ions A^{2+}).

TEC : Thermal Expansion Coefficient pour Coefficient d'Expansion Thermique (en $°C^{-1}$ ou K^{-1}) : propriété qui indique dans quelle mesure un matériau se dilate lorsqu'on le chauffe.

Tep : Tonne d'équivalent pétrole. C'est une unité d'énergie utilisée dans le monde économique et industriel. Elle vaut, par définition, 41,868 GJoules, ce qui correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole.

Thermogravimétrie : suivi in-situ de l'évolution de la masse d'un échantillon en conditions réactives dans une thermobalance.

TPB : Triple Phase Boundary. Point de contact triple gaz/electrolyte/cathode.

Traitement de surface : opérations mécaniques, physiques, chimiques ou électrochimiques…, qui ont pour conséquence de modifier l'aspect ou la microstructure de la surface des métaux, dans le but de l'adapter à des conditions d'emploi spécifiées.

Trempe : refroidissement plus ou moins rapide.

Wagner (théorie de) : théorie permettant de lier paramètre cinétique et diffusion des espèces au sein d'une couche d'oxyde en cours de croissance, à condition que la couche d'oxyde soit assez épaisse, adhérente et non fissurée, non poreuse, établie selon un régime de diffusion, à l'équilibre thermodynamique en tout point de l'oxyde ainsi qu'aux interfaces.

X10CrAlSi13 ou 1.4724 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-13Cr-1Al et contenant les éléments chimiques Mn, Si.

X10CrAlSi18 ou 1.4742 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-18Cr-1Al et contenant les éléments chimiques Mn, Si.

YSZ : Y_2O_3-ZrO_2, zircone stabilisée yttrine, en générale 8% d'yttrine dans la zircone.

ZMG232 : alliage à base fer composé principalement de (en % massique) Fe-22Cret contenant les éléments chimiques Si, Mn, Ni, Zr, La.

Interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC
Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température

Les interconnecteurs représentent une pièce maîtresse des piles à combustibles à oxyde solide (SOFC) car ils sont chargés de collecter et de délivrer les électrons produits lors de la réaction électrochimique du cœur de pile. Les matériaux d'interconnecteurs doivent donc être stables sous air et sous H_2/H_2O. Ce travail vise à étudier l'influence d'un mince revêtement d'oxydes d'éléments réactifs (La_2O_3, Y_2O_3) réalisé par MOCVD sur le comportement à haute température (800°C) de matériaux d'interconnecteurs métalliques, tels que les alliages Crofer22APU, Haynes230 et Fe30Cr. La réalisation de tests de longue durée (7 700 et 15 400 heures) s'est avérée être riche en enseignements. Le suivi cinétique, la caractérisation des couches d'oxyde et la détermination du paramètre ASR ont permis d'établir que la présence d'oxydes de type pérovskite ($LaCrO_3$, $YCrO_3$), formés lors de l'oxydation, permettaient d'améliorer sensiblement la conductivité électrique des matériaux d'interconnecteurs. Sous atmosphère anodique ($H_2/10\%H_2O$), même si les éléments réactifs conservent leur effet bénéfique, les cinétiques de corrosion sont plus rapides. L'augmentation de la porosité de la couche, l'amélioration de l'adhérence et la diminution de la taille des grains d'oxyde portent à croire que la diffusion anionique devient prépondérante sous vapeur d'eau. Enfin, l'effet bénéfique d'une pré-oxydation courte à 1 000°C sur le comportement des alliages revêtus et non revêtus est établi. Des expériences de marquage isotopique sous $^{16}O_2/^{18}O_2$ ont démontré que cette amélioration s'explique par un changement du mécanisme de diffusion, la pré-oxydation engendrant une diminution de la contribution cationique.

Mots clés

SOFC, Interconnecteurs métalliques, Corrosion haute température, MOCVD, Eléments réactifs, Vapeur d'eau, ASR, Marquage isotopique.

Metallic Interconnects for SOFC
Corrosion resistance and electrical conductivity at high temperature

The need of interconnect to connect individual cells into electrical series in a SOFC stack appears as one of the most important point in fuel cell technology. The main important criteria requires for interconnect is an excellent oxidation resistance in air and in H_2/H_2O. The goal of this study is to determine the influence on corrosion behaviour of a reactive element oxide coating (La_2O_3, Y_2O_3) realized by MOCVD on different metallic alloys like Crofer22APU, Haynes230 and Fe30Cr. The realisation of long ageing (7 700 and 15 400 hours) proved to be insightful. The corrosion kinetic experiments, the oxide scale characterisation and ASR measurements established that the presence of perovskite oxides ($LaCrO_3$, $YCrO_3$), formed during oxidation, can significantly improve the electrical conductivity of metallic interconnects. In $H_2/10\%H_2O$ (anode side), the beneficial effect of reactive element oxides is less important than in air. The oxide scales formed in wet hydrogen are more porous and have a smaller grain size; this fact increases the plasticity of the oxide scale and could be explained by an increase of the anionic diffusion. Finally, the study demonstrated that the realisation of a short pre-oxidation at 1,000°C on uncoated and coated alloys can improve the oxidation resistance. Two stage oxidation experiments at 800°C in $^{16}O_2/^{18}O_2$ demonstrated that this improvement could be explained by a change of the corrosion mechanism; the pre-oxidation decreases the cationic diffusion.

Key words

SOFC, Metallic Interconnects, High temperature corrosion, MOCVD, Reactive Elements, Water vapour, ASR, Two stage oxidation experiments.