

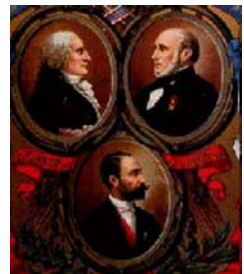
Sébastien Fontana

Interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC

Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température



15 octobre 2009 14 heures
Amphithéâtre de l'ESIREM



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



Réchauffement climatique



Augmentation de la température terrestre
de 1,8°C à 3,4°C d'ici 2100 *

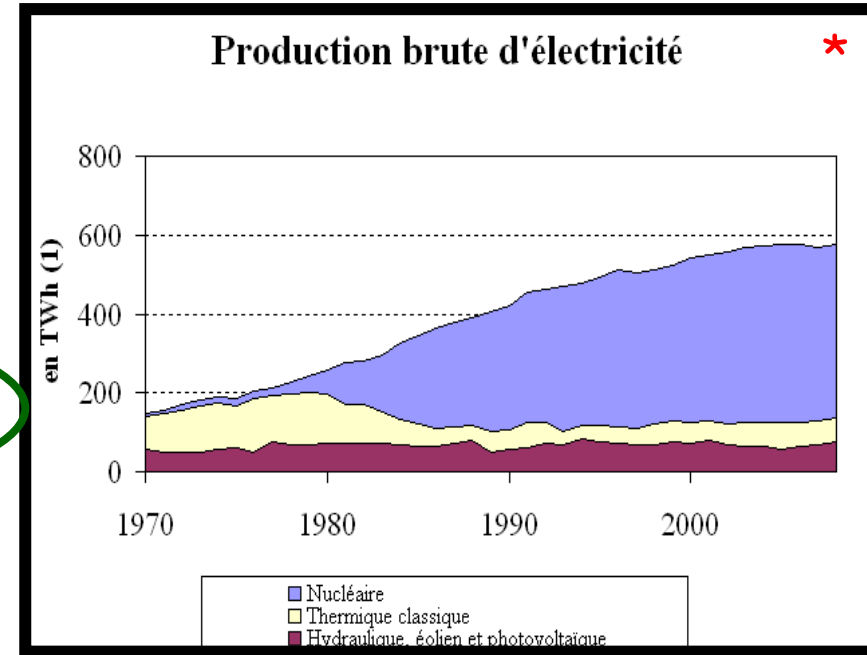
* Rapport de synthèse du GIEC sur l'évolution du Climat, 2007

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

Production d'énergie électrique en France



10 % provenant de centrale thermique classique



Réchauffement climatique



Réduction des émissions de CO_2 de 5,2 % d'ici 2012 par rapport à 1990 *



© Ponts Formation Edition

* Protocole de Kyoto, Nations Unies, 1998. FCCC/INFORMAL/83. GE.05-61647 (F) 070605 090605.

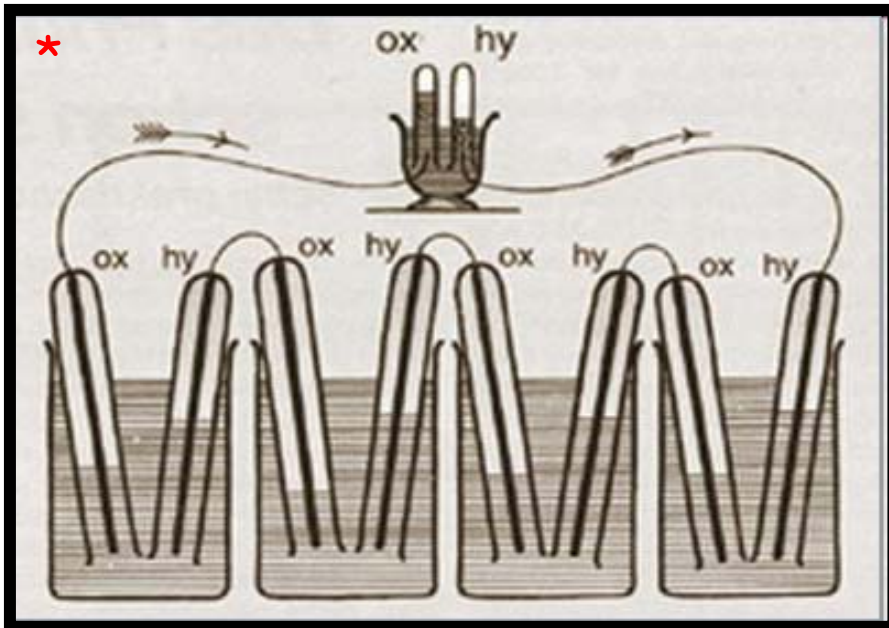
* Commission générale au développement durable, n°40, juin 2009

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

Développement de nouveaux modes de production d'énergie électrique*



Biomasse, Energie solaire, Géothermie, Eolienne



La pile à combustible

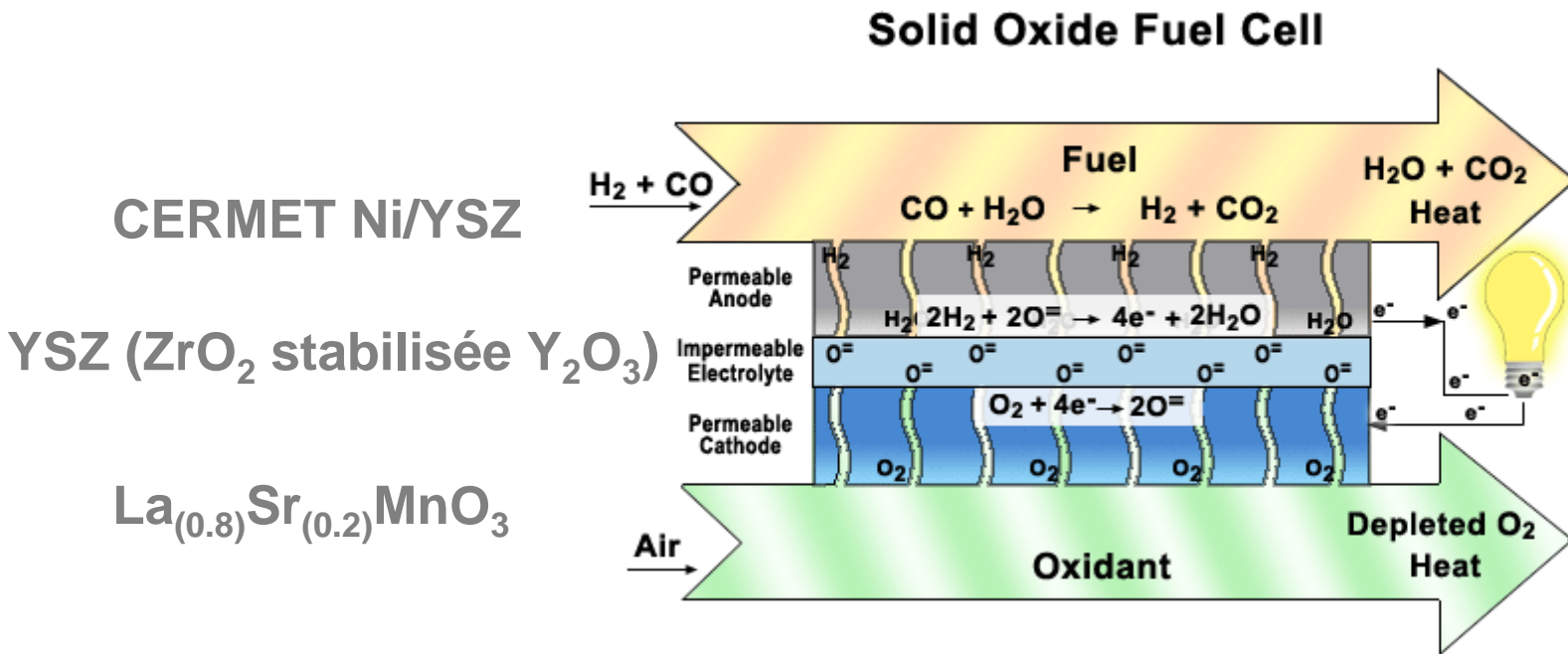


AFC, PEMFC, PAFC, MCFC, **SOFC**

* W. R. Grove : Philosophical Magazine and Journal of Science, 15 (96) (1839)

* Document récapitulatif des tables rondes du grenelle, Paris, novembre 2007

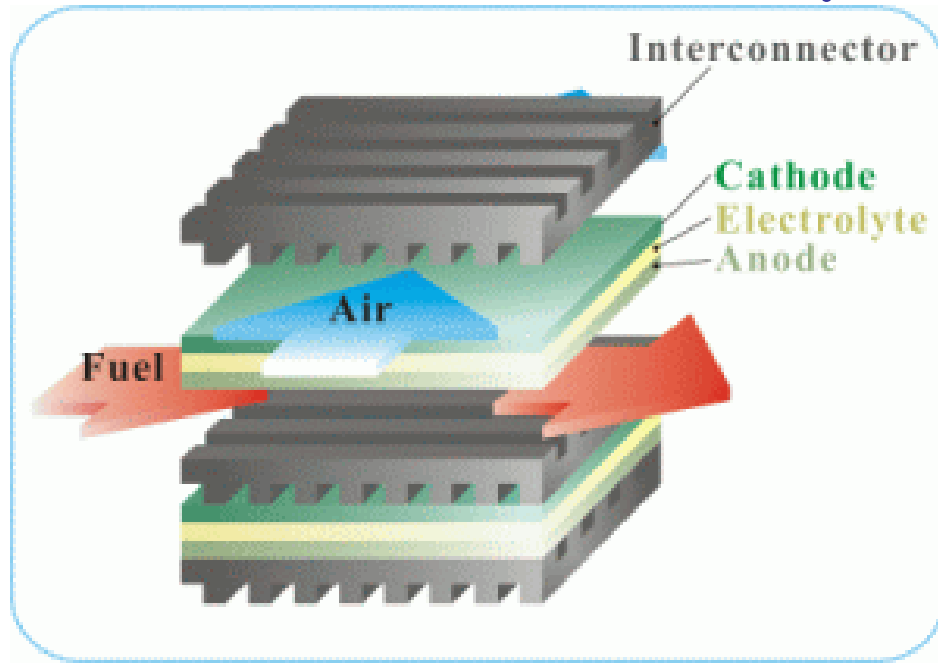
Fonctionnement d'une pile SOFC



➡ Pour augmenter la quantité d'énergie produite

↳ Réalisation d'un « stack »

Fonctionnement d'une pile SOFC



➔ La réalisation d'un stack nécessite l'utilisation d'interconnecteurs

➔ Rôle de l'interconnecteur

- Collecter le courant
- Jouer le rôle de barrière entre la cathode et l'anode

➔ Environnement de l'interconnecteur

- Air
- H_2/H_2O

Interconnecteurs

- Excellente résistance à l'oxydation sous air et sous H_2/H_2O pendant 40 000 heures à $800^\circ C$
- Excellente conductivité électrique sous air et sous H_2/H_2O avec une valeur du paramètre ASR inférieure à $0,1 \Omega.cm^2$ à $800^\circ C$
- Coefficient de dilatation thermique autour de $10,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, voisin de celui des autres composants de la pile
- Imperméabilité à l'oxygène et à l'hydrogène
- Aucune réaction ou inter-diffusion chimique avec les autres composants de la pile
- Facilité de mise en œuvre
- Faible coût

Interconnecteurs métalliques



Alliages métalliques chromino-formeurs

- Aciers inoxydables ferritiques : Crofer22APU*, AL453, Fe30Cr...
- Base nickel : Haynes230



Améliorer la résistance à l'oxydation
Améliorer la conductivité électrique



Comment ?

* W. J. Quadackers et al. : Materials at high temperatures 20 (2003) 115-127.

Interconnecteurs métalliques



Alliages métalliques chromino-formeurs

- Aciers inoxydables ferritiques : Crofer22APU*, AL453, Fe30Cr...
- Base nickel : Haynes230



Améliorer la résistance à l'oxydation
Améliorer la conductivité électrique



Comment ?

Nouvelles nuances

JS-3*

* W. J. Quadackers et al. : Materials at high temperatures 20 (2003) 115-127.

* W. J. Quadackers et al. : Materials Research 7 (2004) 203-208.

Interconnecteurs métalliques



Alliages métalliques chromino-formeurs

- Aciers inoxydables ferritiques : Crofer22APU*, AL453, Fe30Cr...
- Base nickel : Haynes230



Améliorer la résistance à l'oxydation
Améliorer la conductivité électrique



Comment ?

Nouvelles nuances
JS-3*

Revêtements

Pérovskites
 $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}/\text{Ca})_x\text{CrO}_3^*$

Spinelles
 $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4^*$

Oxydes
 RE_2O_3^*

* W. J. Quadackers et al. : Materials at high temperatures 20 (2003) 115-127.

* W. J. Quadackers et al. : Materials Research 7 (2004) 203-208.

* K. Przybylski et al. : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150.

* P. E. Gannon et al. : Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 55-61.

* W. Qu et al. : Journal of Power Sources 157 (2006) 335-350

Interconnecteurs métalliques



Alliages métalliques chromino-formeurs

- Aciers inoxydables ferritiques : Crofer22APU, AL453, Fe30Cr...
- Base nickel : Haynes230

Fe- 22 Cr - 0,5 Mn - 0,08 Ti - 0,06 La

Améliorer la résistance à l'oxydation
Améliorer la conductivité électrique

Comment ?

Revêtements :

Une couche nanométrique d'oxyde d'éléments réactifs :

La_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3

Technique :

Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)*

Plan

• Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Oxydation sous air

Oxydation sous $H_2/10\%H_2O$



Vitesse d'oxydation
Morphologie des couches d'oxydes
Propriétés électriques

→ Influence de la vapeur d'eau

• Effet d'un traitement de pré-oxydation de 2 h à 1 000°C



Pourquoi ?



Améliorer la résistance à l'oxydation*

* S. Chevalier et al. : Materials and Corrosion 58 (2007) 353-361.

* Narita et al. : Oxidation of Metals 65 (2006) 181-194.

Plan

• Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Oxydation sous air
Oxydation sous $H_2/10\%H_2O$

Vitesse d'oxydation
Morphologie des couches d'oxydes
Propriétés électriques

→ Influence de la vapeur d'eau

• Effet d'un traitement de pré-oxydation de 2 h à 1 000°C

• Vieillessement longue durée sous air à 800°C

320 jours (7 680 heures)

640 jours (15 360 heures)

960 jours (23 040 heures)

→ Effet des revêtements ?
Effet de la pré-oxydation ?

• Mécanismes de corrosion

Effet d'un revêtement de La_2O_3

Effet d'une pré-oxydation

Rôle de la vapeur d'eau

• Conclusion et perspectives

Plan

- Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Oxydation sous air

Oxydation sous $H_2/10\%H_2O$



Vitesse d'oxydation

Morphologie des couches d'oxydes

Propriétés électriques

- Effet d'un traitement de pré-oxydation de 2 h à 1 000°C

- Vieillessement longue durée sous air à 800°C

- 320 jours (7 680 heures)

- 640 jours (15 360 heures)

- 960 jours (23 040 heures)

- Mécanismes de corrosion

- Effet d'un revêtement de La_2O_3

- Effet d'une pré-oxydation

- Rôle de la vapeur d'eau

- Conclusion et perspectives

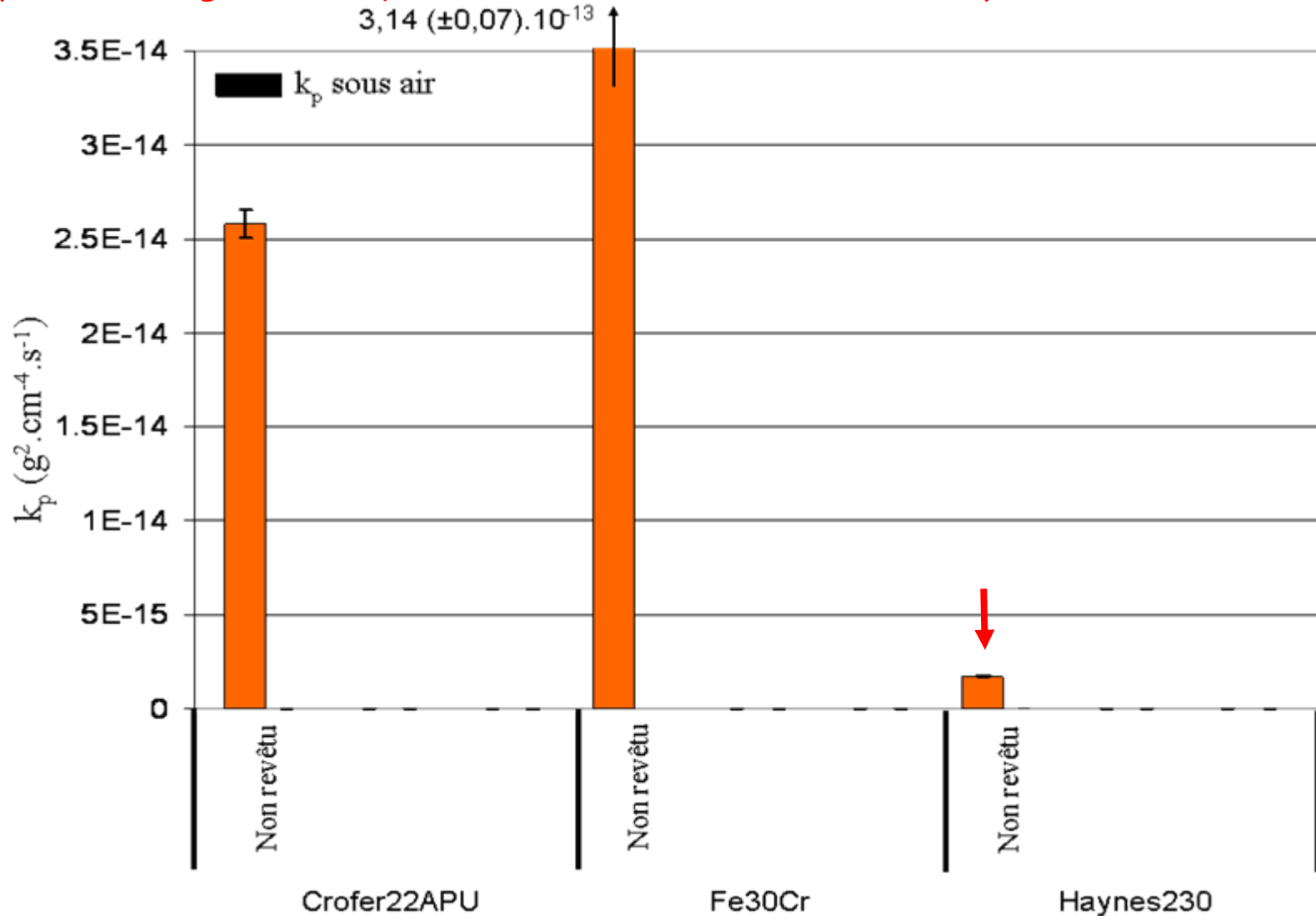
Tenue à la corrosion sous air
(côté cathode)...

Tenue à la corrosion sous air

Analyses thermogravimétriques à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures

Tenue à la corrosion sous air

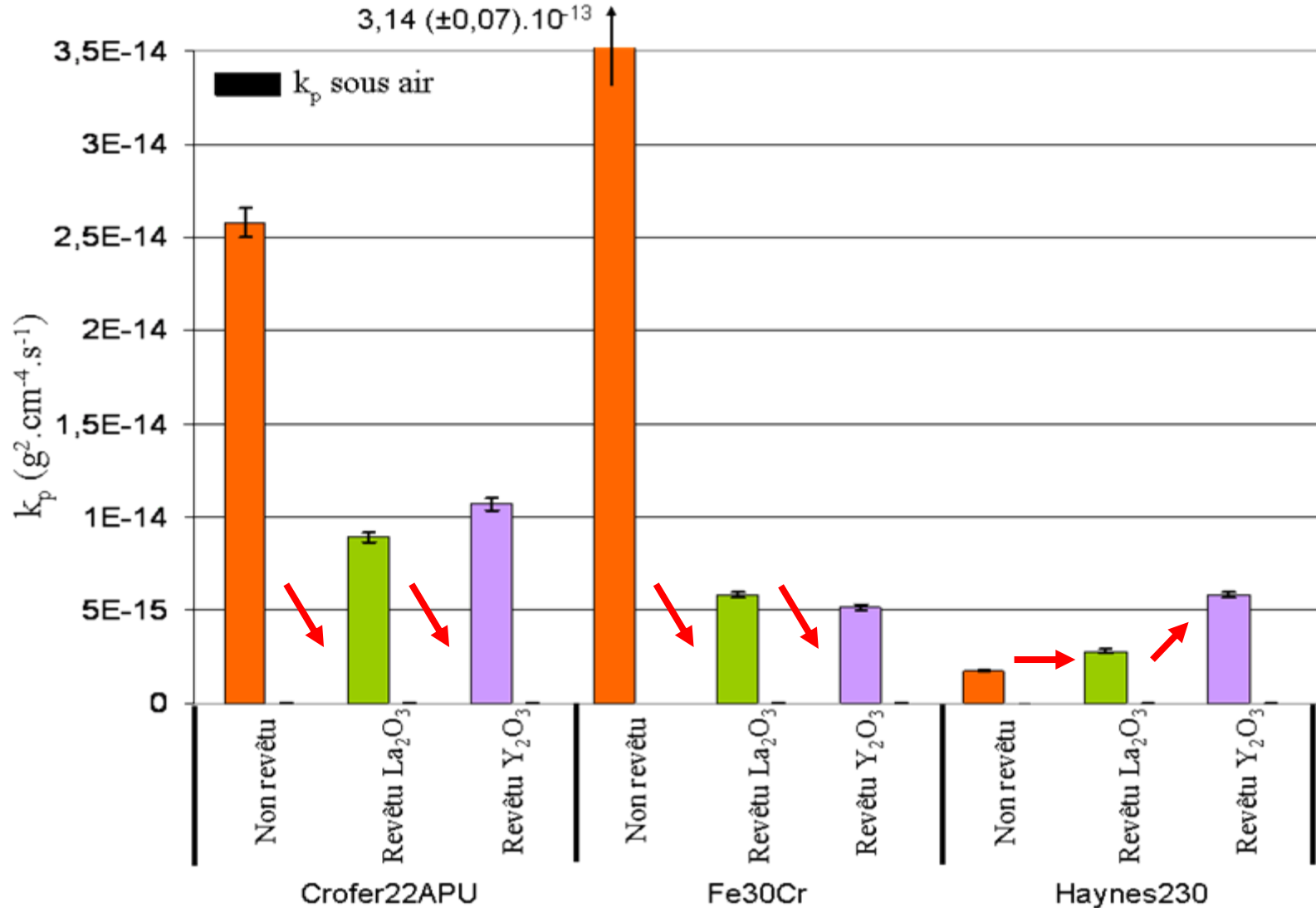
Analyses thermogravimétriques à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



➡ L'alliage Haynes230 présente la meilleure résistance à la corrosion

Tenue à la corrosion sous air

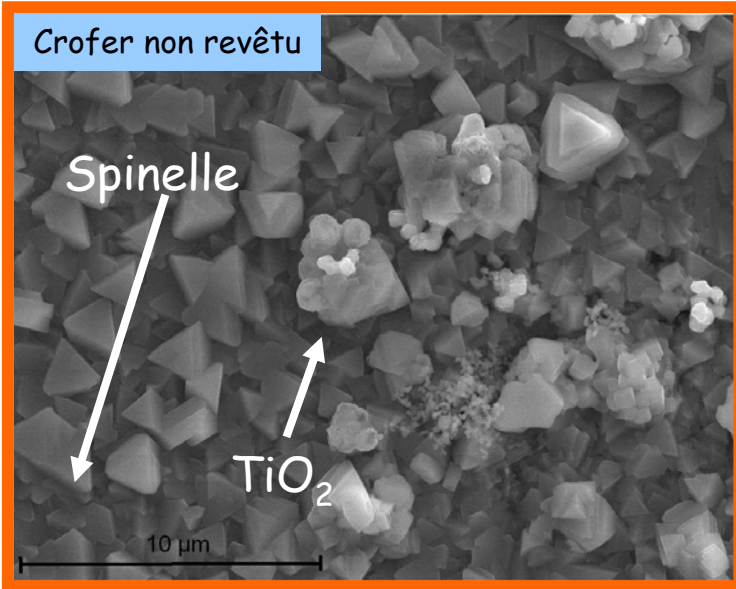
Analyses thermogravimétriques à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



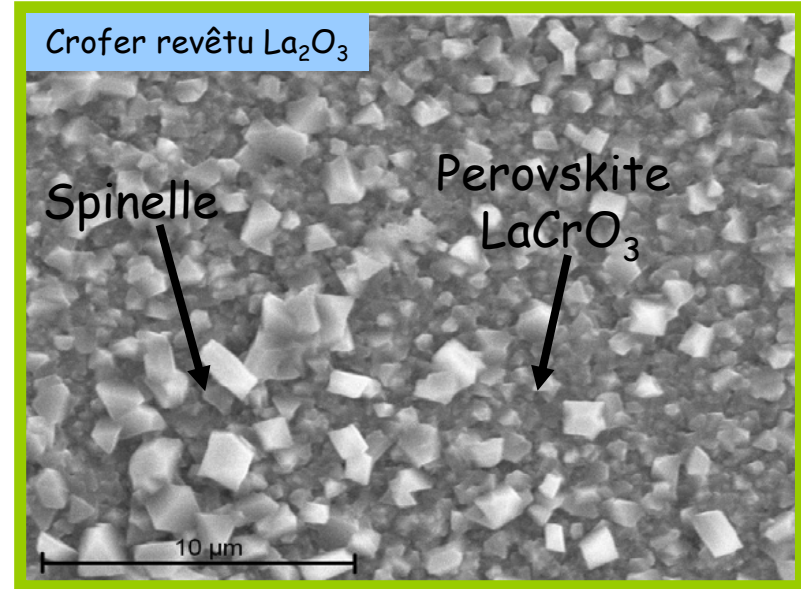
➡ L'alliage Haynes230 présente la meilleure résistance à la corrosion

➡ Effet bénéfique des oxydes d'éléments réactifs sur les aciers inoxydables

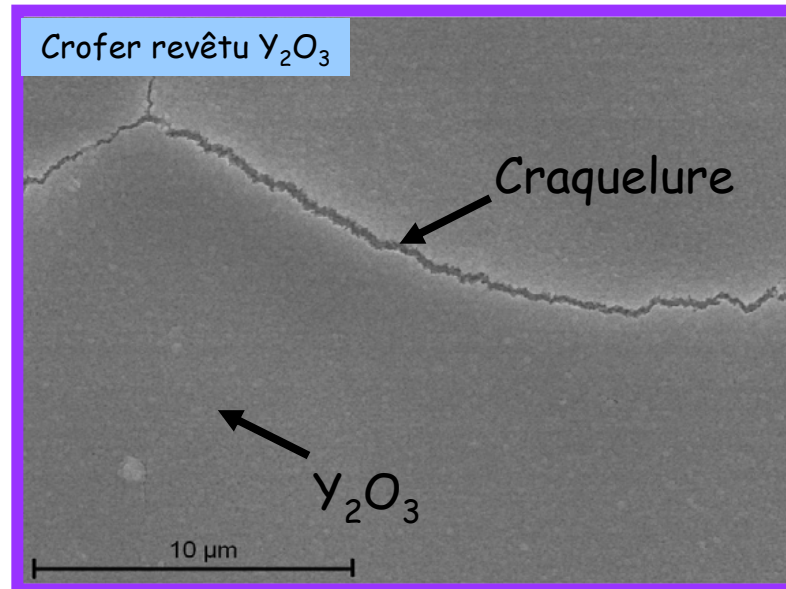
Morphologie après 100 h sous air



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, LaCrO₃



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, Y₂O₃

Mesure du paramètre ASR

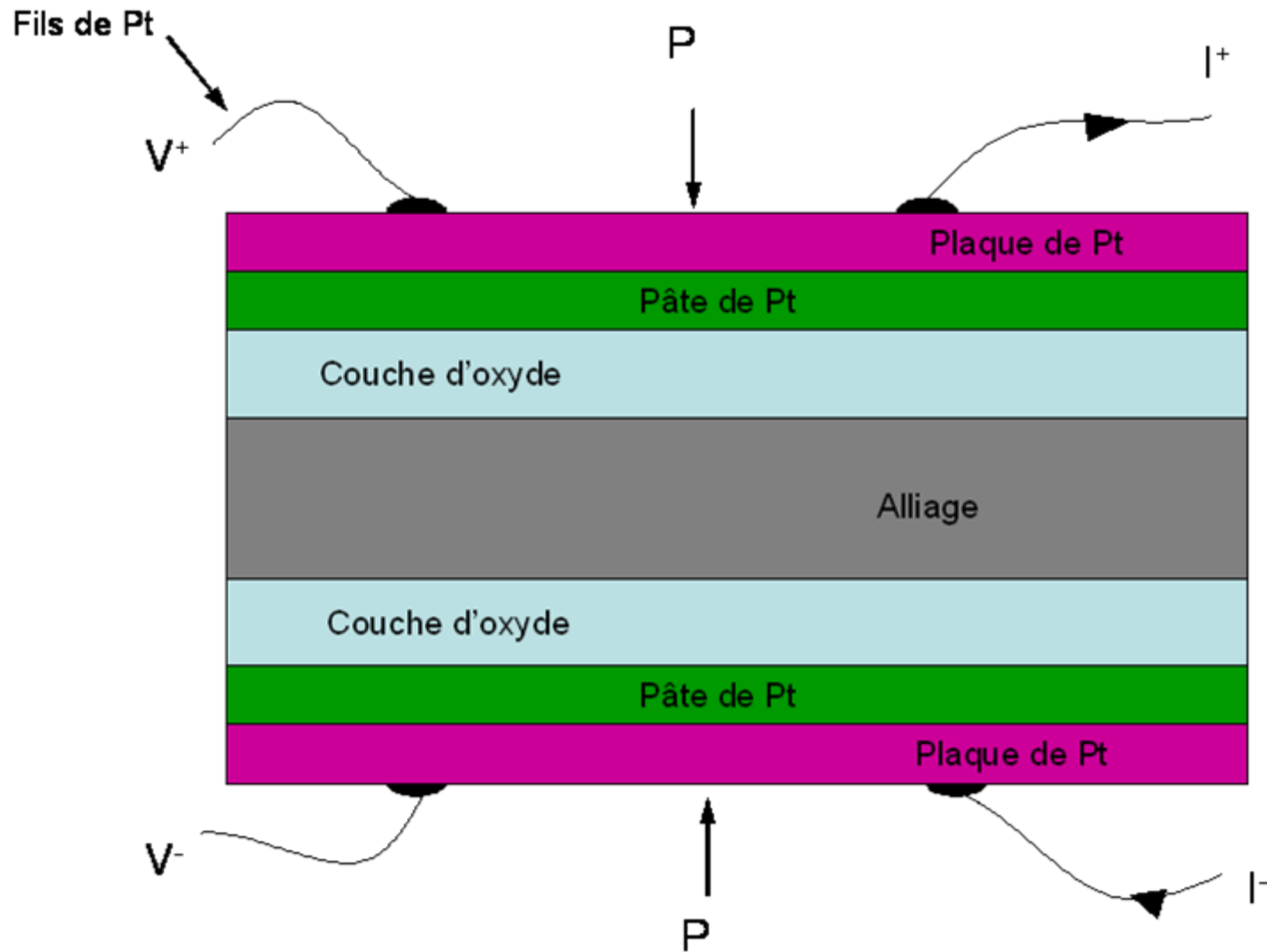
ASR : Area Specific Resistance
Résistance Surfacing Spécifique

$$ASR = e \cdot \rho < 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

The equation shows the relationship between ASR, thickness (e), and resistivity (ρ). Arrows indicate the units: 'cm' for thickness (e) and 'Ω.cm' for resistivity (ρ).

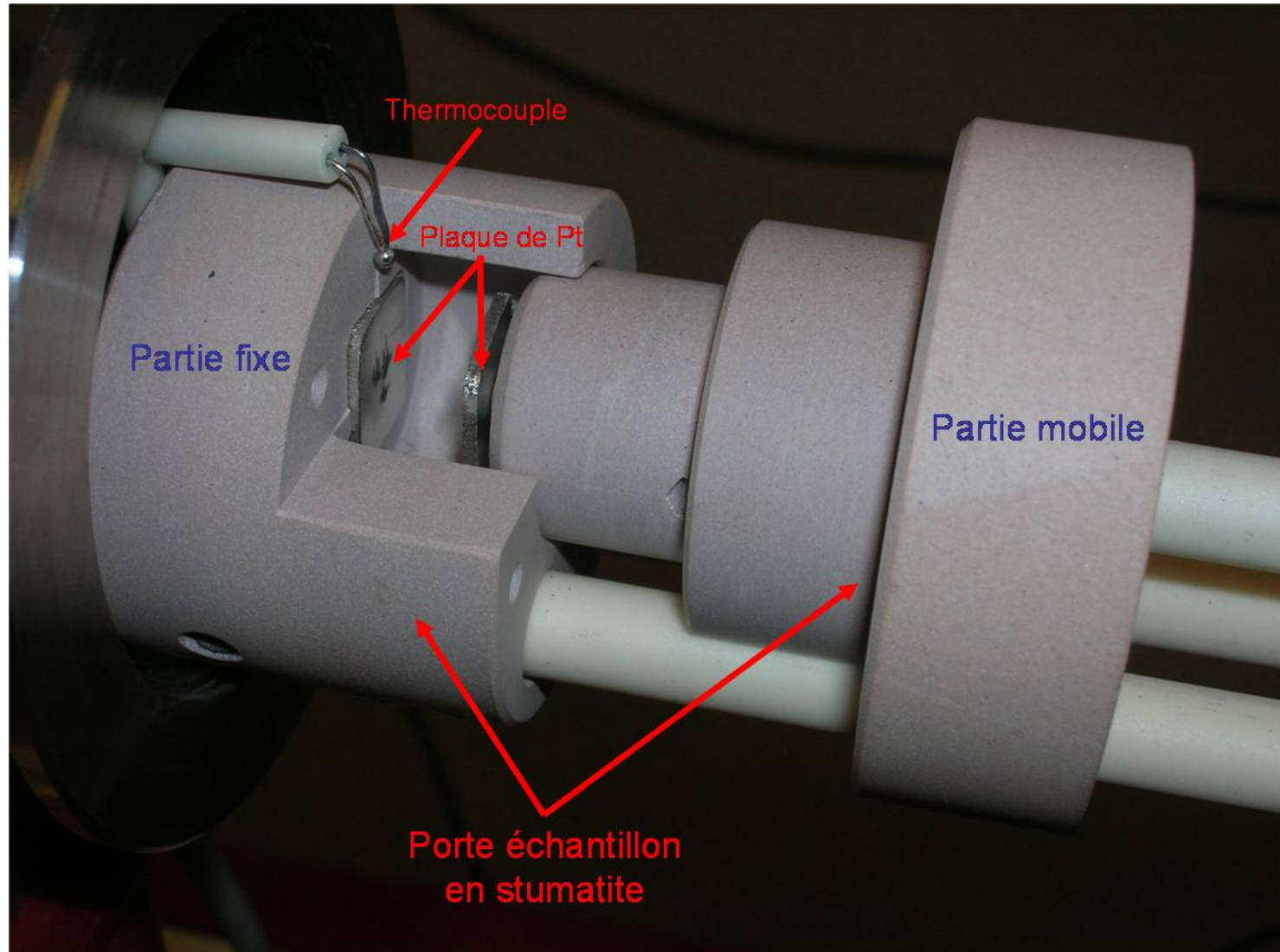
Mesure du paramètre ASR

Dispositif de mesure



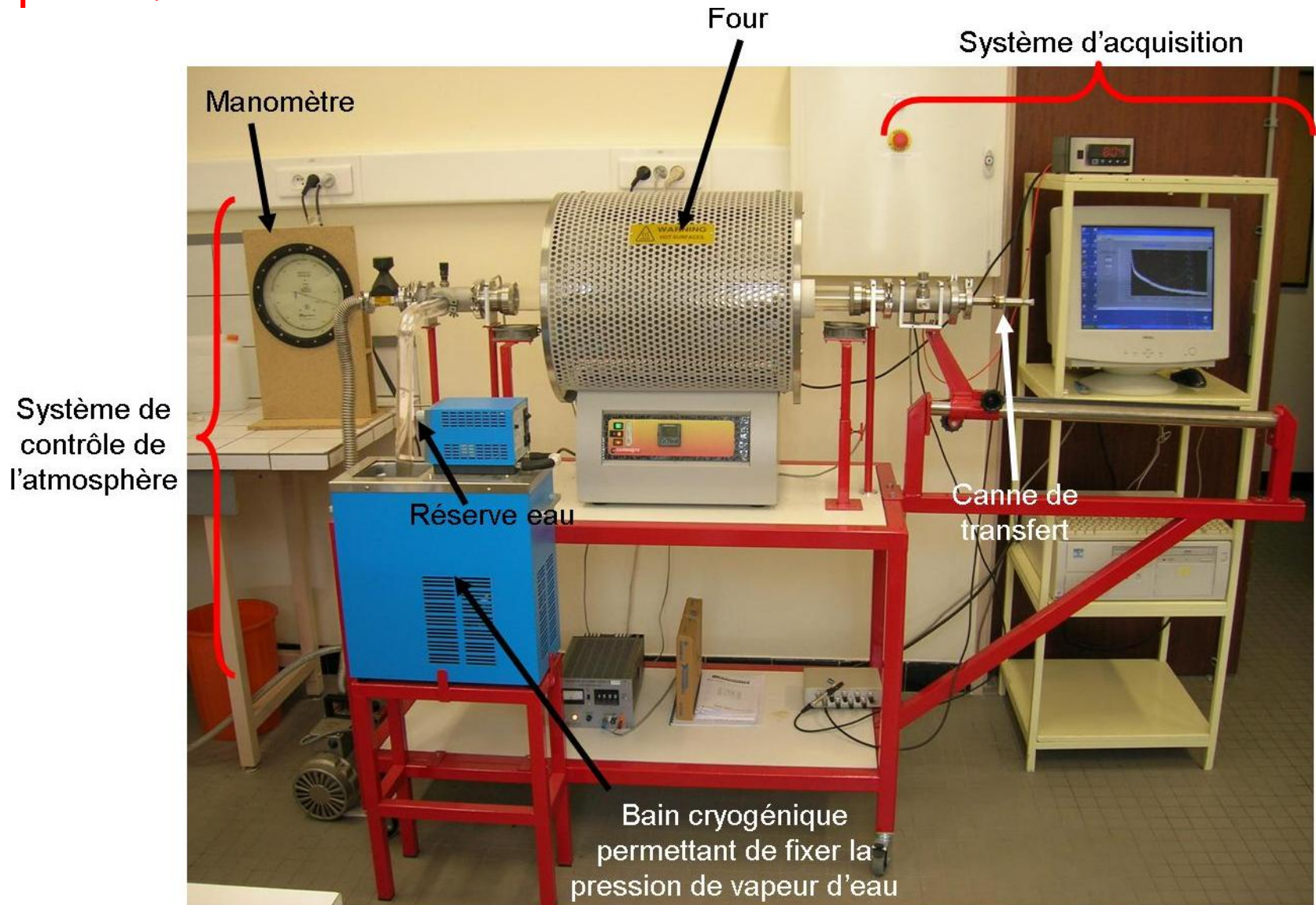
Mesure du paramètre ASR

Dispositif de mesure



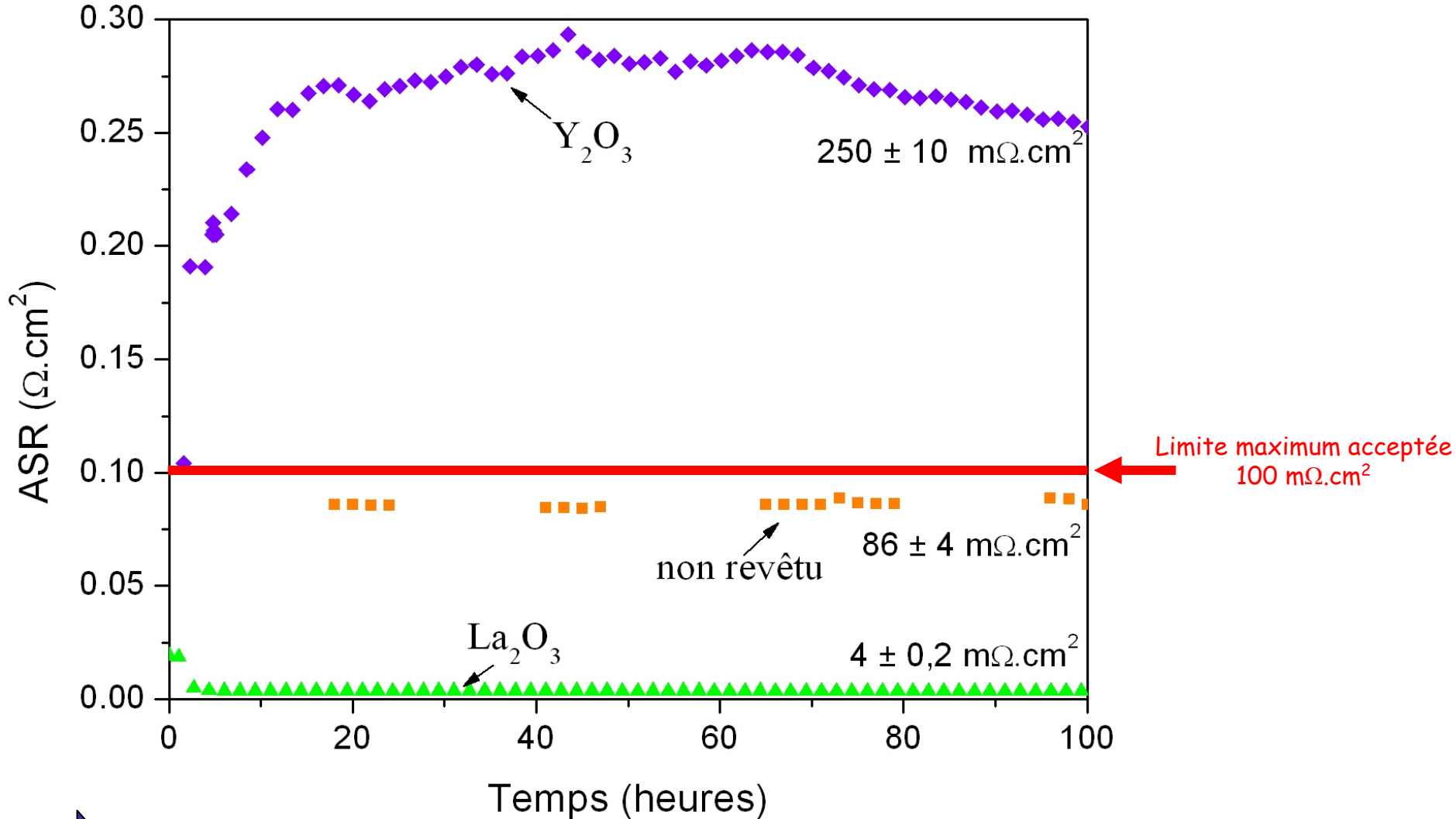
Mesure du paramètre ASR

Dispositif de mesure



Mesure du paramètre ASR

Détermination du paramètre ASR à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



➡ Effet bénéfique du revêtement de La₂O₃

➡ Effet néfaste du revêtement de Y₂O₃

Mesure du paramètre ASR

Détermination du paramètre ASR à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures

	Non revêtu	Revêtu La_2O_3	Revêtu Y_2O_3
ASR ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	86 ± 4	$4 \pm 0,2$	250 ± 10
Phases cristallines	Chromine	LaCrO_3 Chromine	Yttrine Chromine

Matériaux	Coefficient d'Expansion Thermique (TEC : 25-1000°C) (10^{-6} K^{-1})	Résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Al_2O_3	8	$5 \cdot 10^8$ 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
LaCrO_3	9,5	$2,9$ à 1000°C
Crofer22APU	12,2	$5 \cdot 10^{-5}$
AL 453	12,3	$7,3 \cdot 10^{-5}$
Haynes 230	15,2	$1,25 \cdot 10^{-4}$
La_2O_3	-	10^7 à 600°C
Y_2O_3	-	10^{11} à 800°C
LaMnO_3		10^{-2} à 1000°C
$\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	7.5	20

* 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).

Mesure du paramètre ASR

Détermination du paramètre ASR à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures

	Non revêtu	Revêtu La_2O_3	Revêtu Y_2O_3
ASR ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	86 ± 4	$4 \pm 0,2$	250 ± 10
Phases cristallines	Chromine	LaCrO_3 Chromine	Yttrine Chromine



Détermination plus fine de la composition de la couche d'oxyde

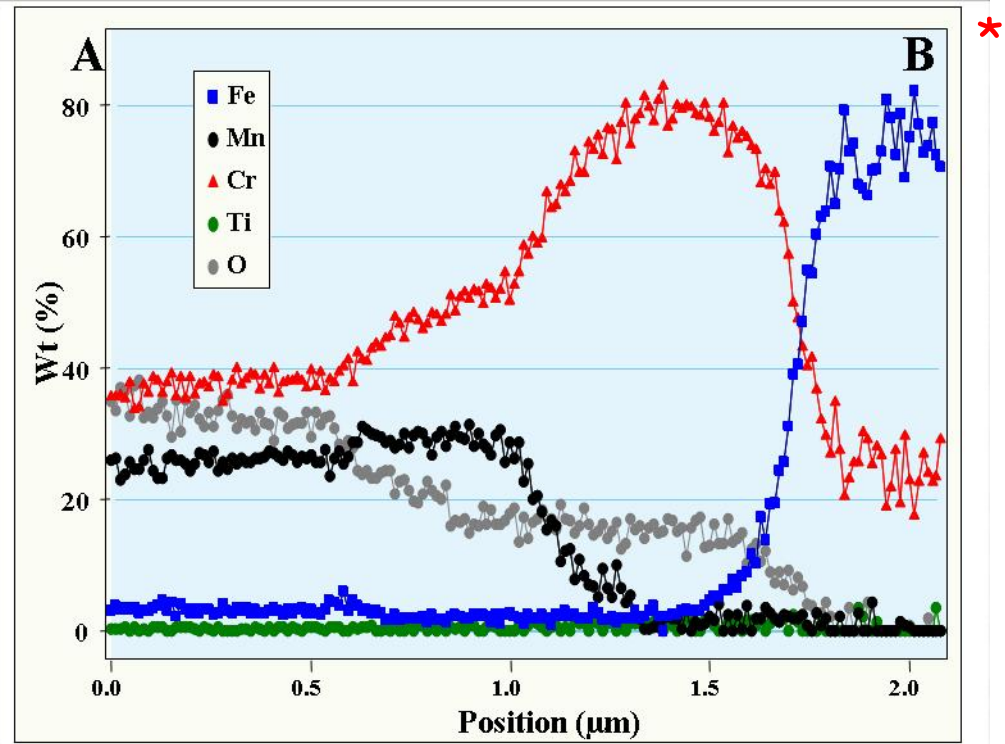
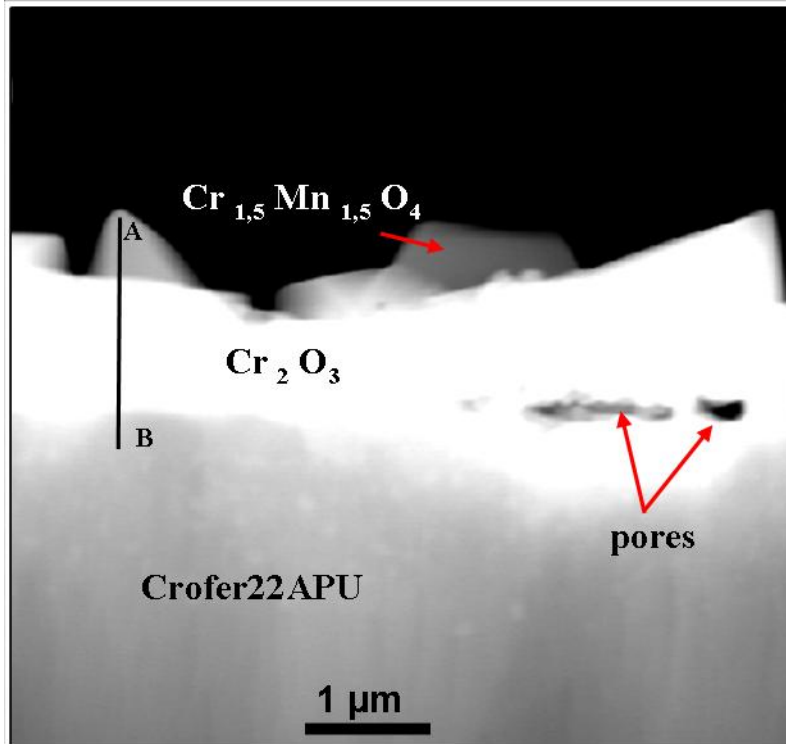


Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Microscopie en Transmission

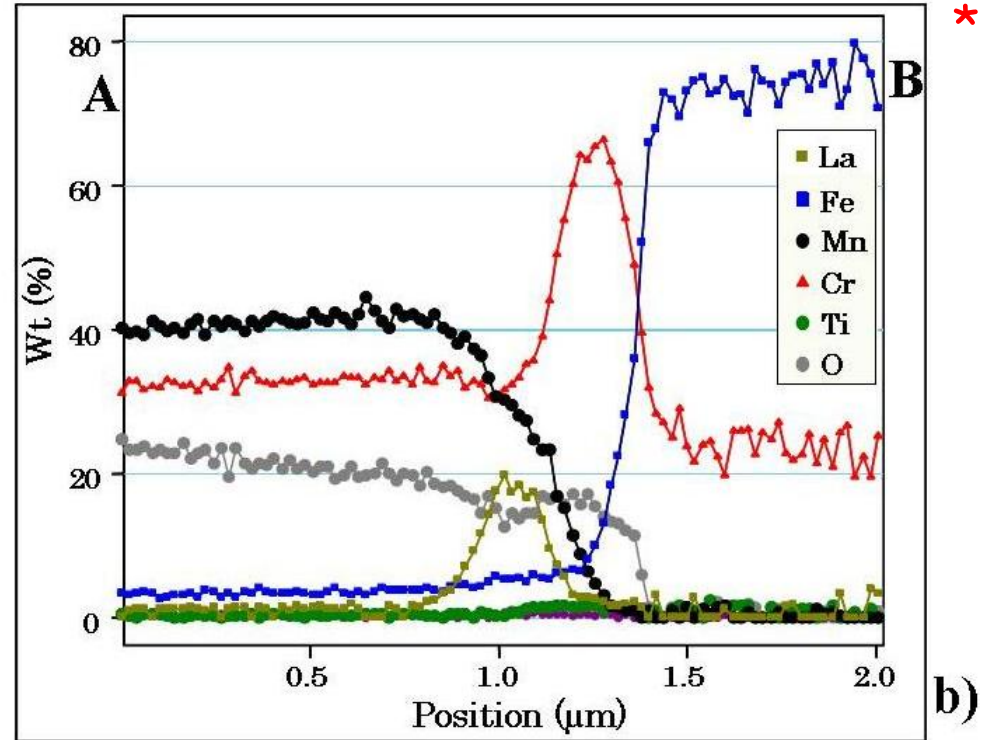
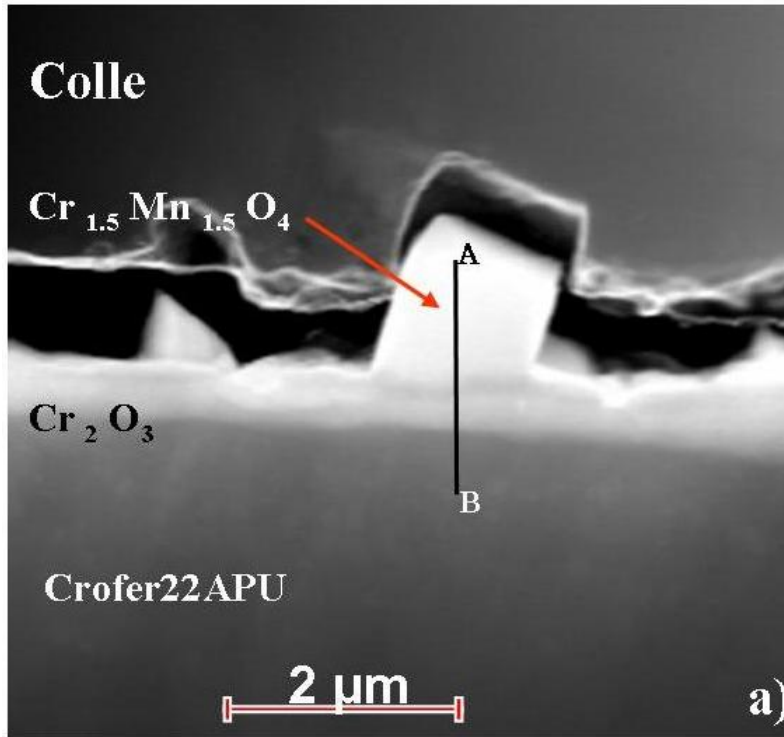
Collaboration : R. Mollins, M. Sennour - Centre des matériaux d'Evry - ENSMP



Crofer22APU non revêtu

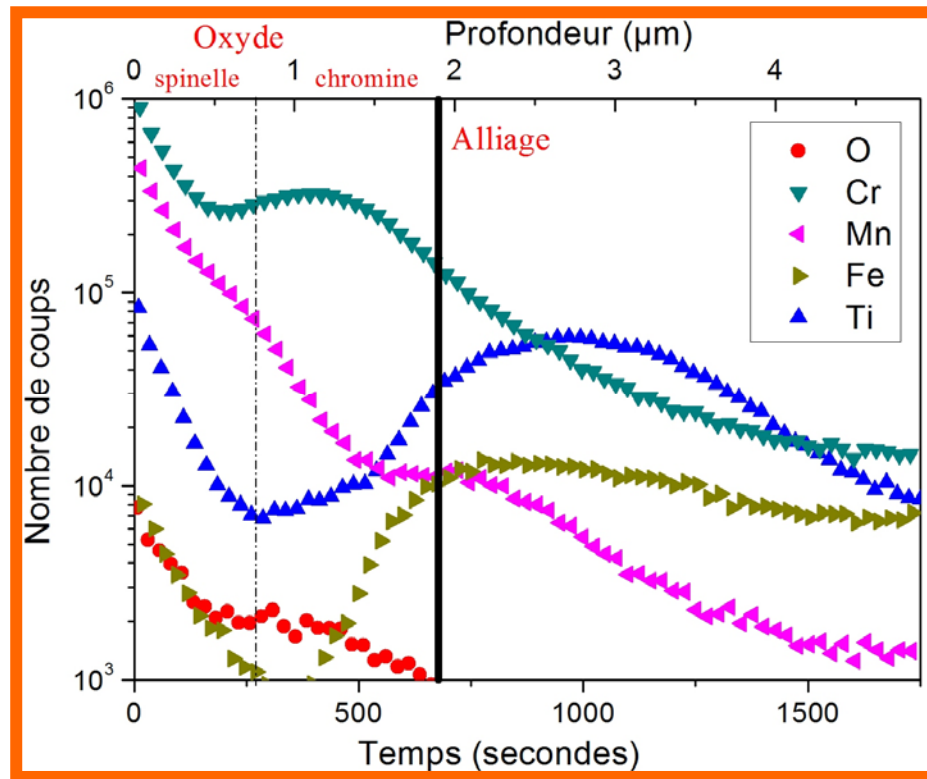
Microscopie en Transmission

Collaboration : R. Mollins, M. Sennour - Centre des matériaux d'Evry - ENSMP



Crofer22APU revêtu La_2O_3

Profil SIMS après 100 h sous air



Crofer22APU non revêtu

- ➡ Diffusion du Ti vers la surface
- ➡ Diffusion du Fe vers la surface
- ➡ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

Profil SIMS après 100 h sous air

Crofer non revêtu

Cuivre

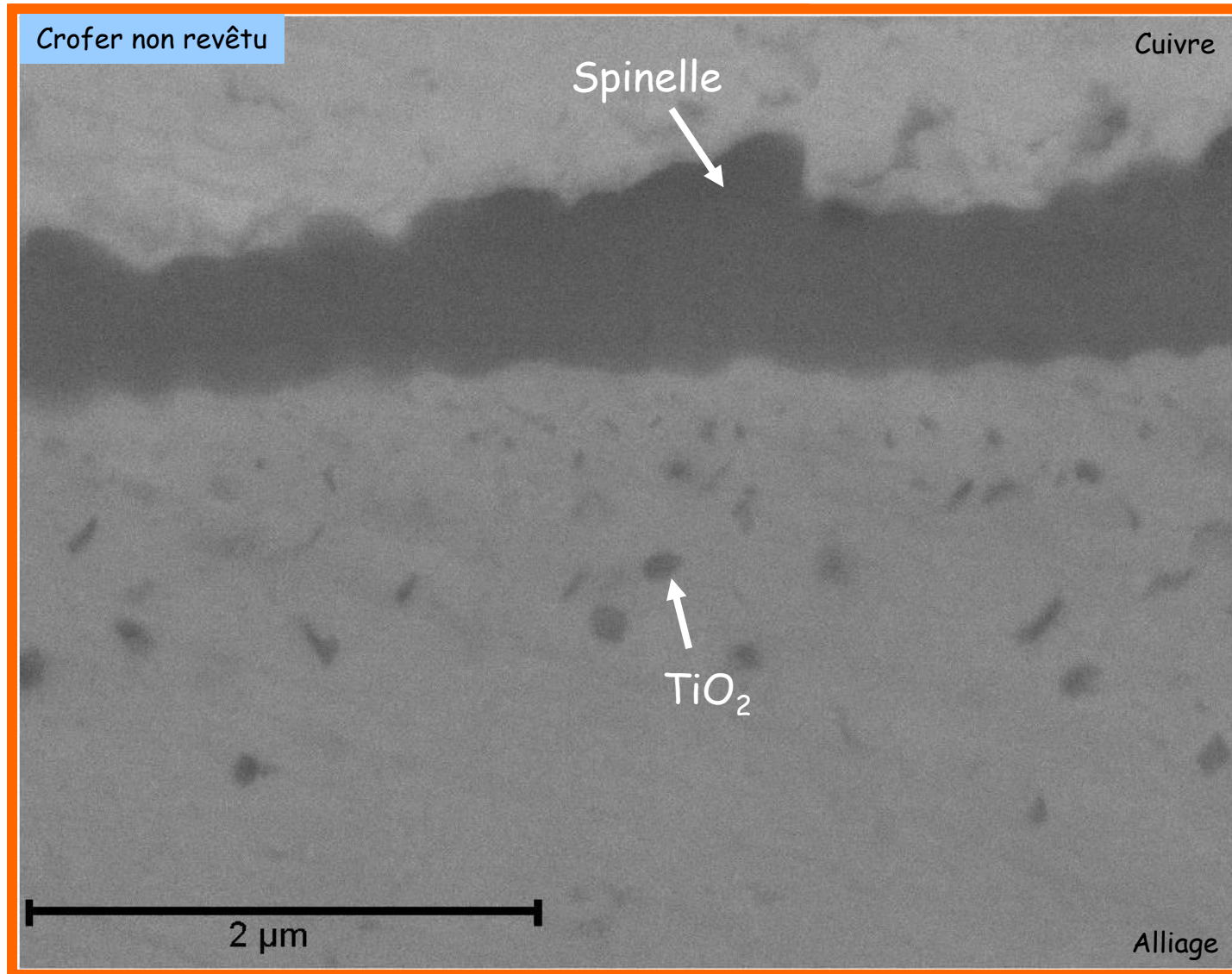
Spinelle

TiO₂

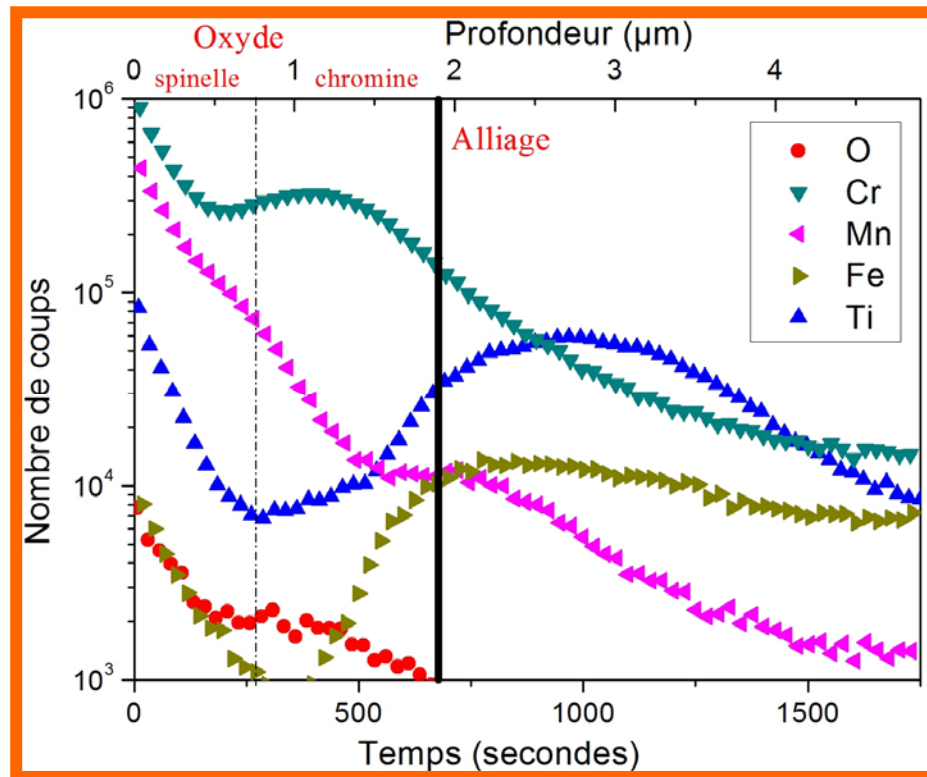
2 μm

Alliage

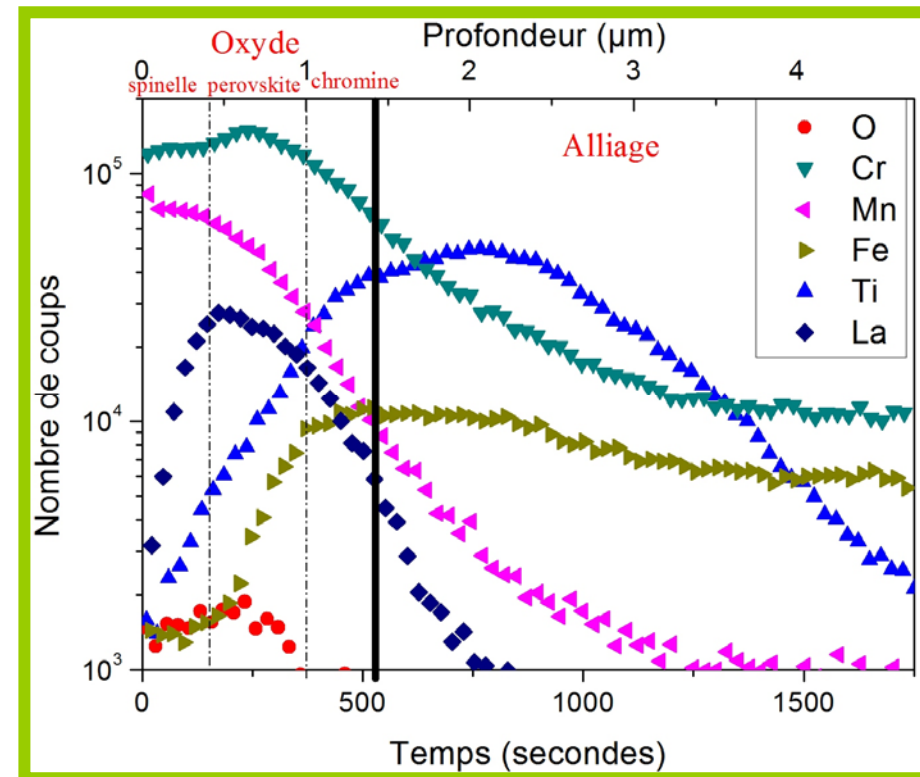
➡ TiO₂ à l'interface oxyde/métal



Profil SIMS après 100 h sous air



Crofer22APU non revêtu



Crofer22APU revêtu La_2O_3

➡ Diffusion du Ti vers la surface

➡ Diffusion du Fe vers la surface

➡ TiO_2 à l'interface oxyde/métal

➡ Dopage de LaCrO_3 par Mn, Ti et Fe

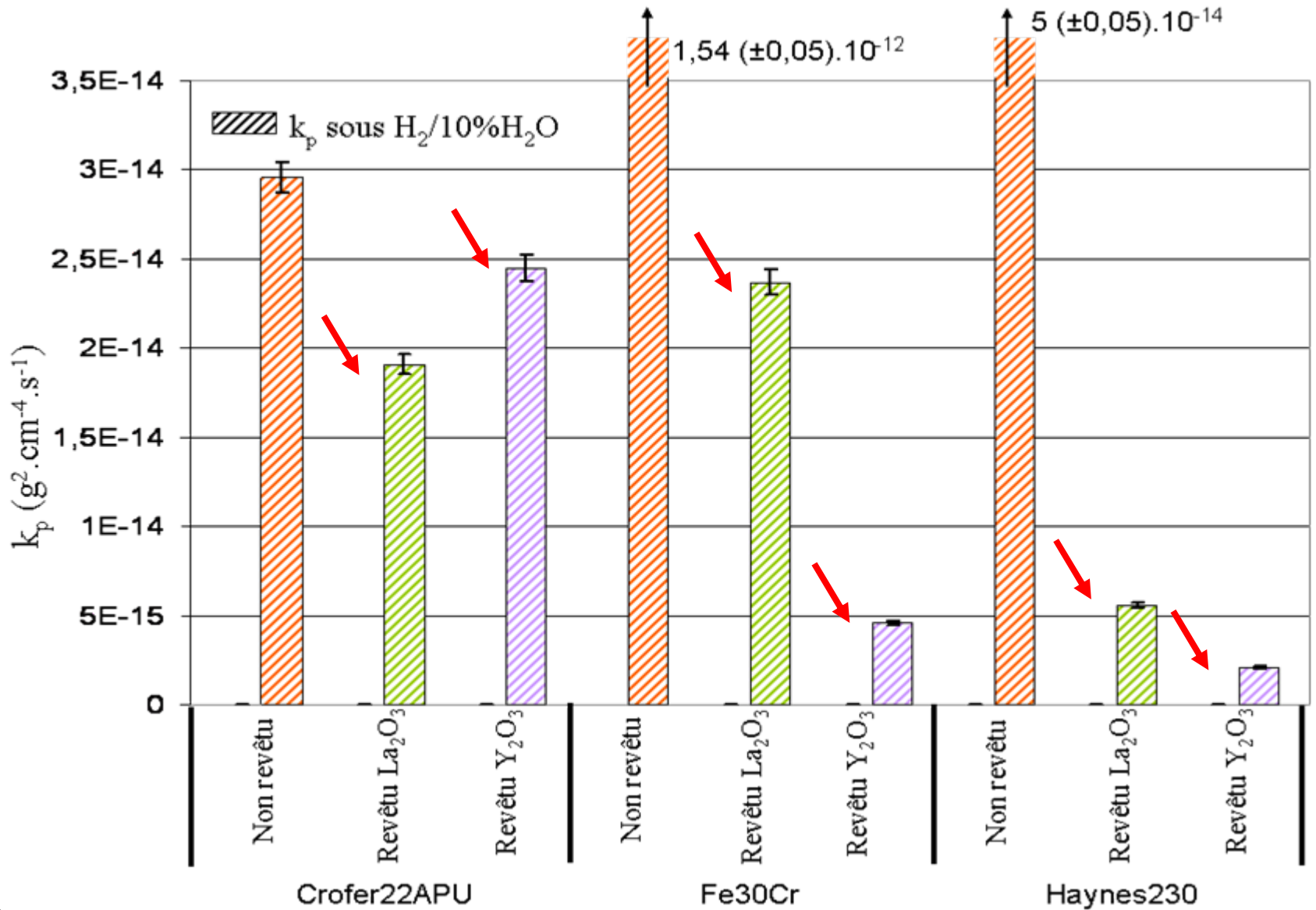
➡ Dopage de Cr_2O_3 par Mn, Ti, Fe et La

➡ TiO_2 à l'interface oxyde/métal

Tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$
(côté anode)...

Tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$

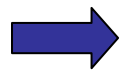
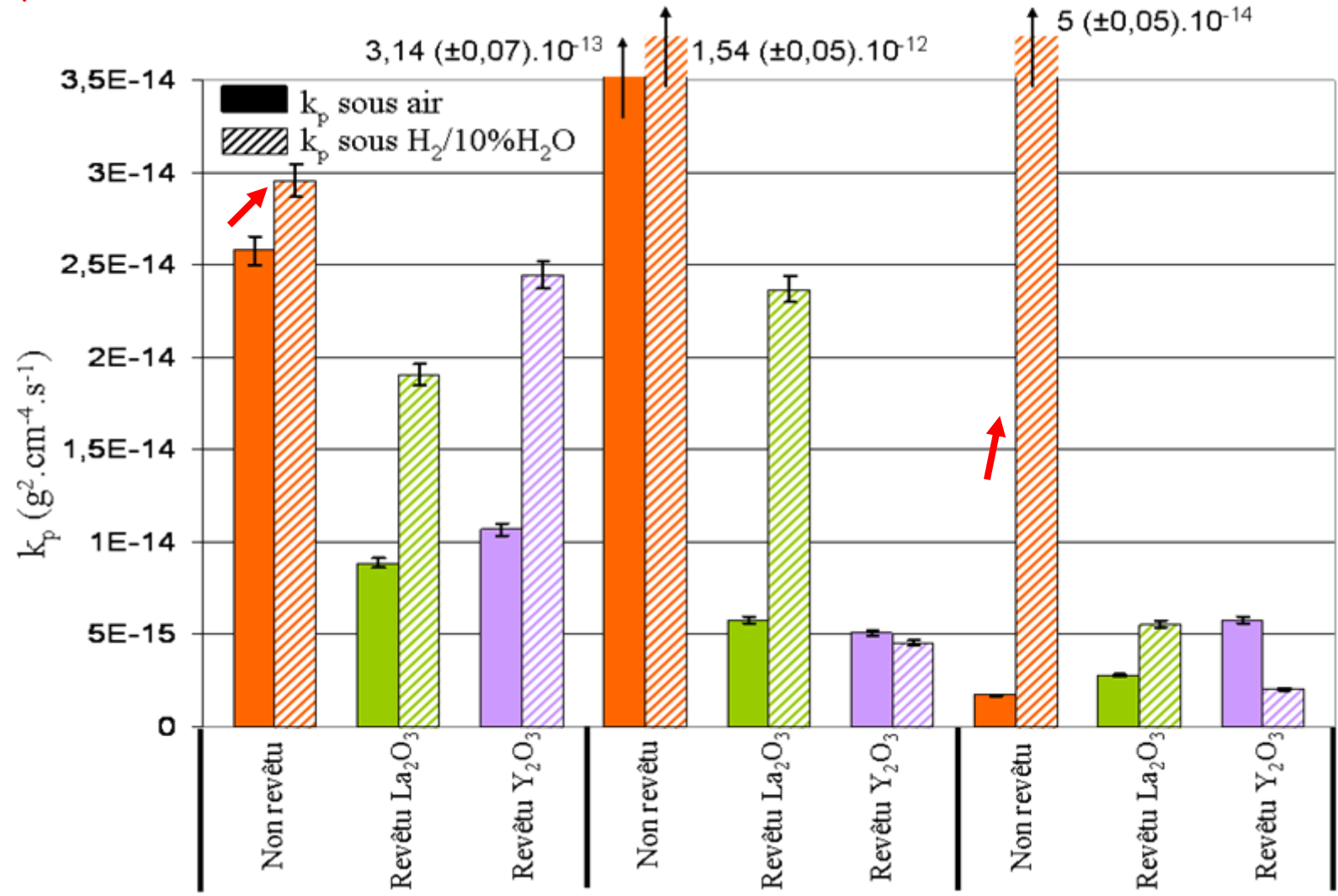
Analyses thermogravimétriques à $800^\circ C$ sous $H_2/10\%H_2O$ sous 150 mbar pendant 100 heures



➡ Effet bénéfique des oxydes d'éléments réactifs même pour l'alliage Haynes230

Tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$

Comparaison avec les résultats obtenus sous air de laboratoire à $800^\circ C$



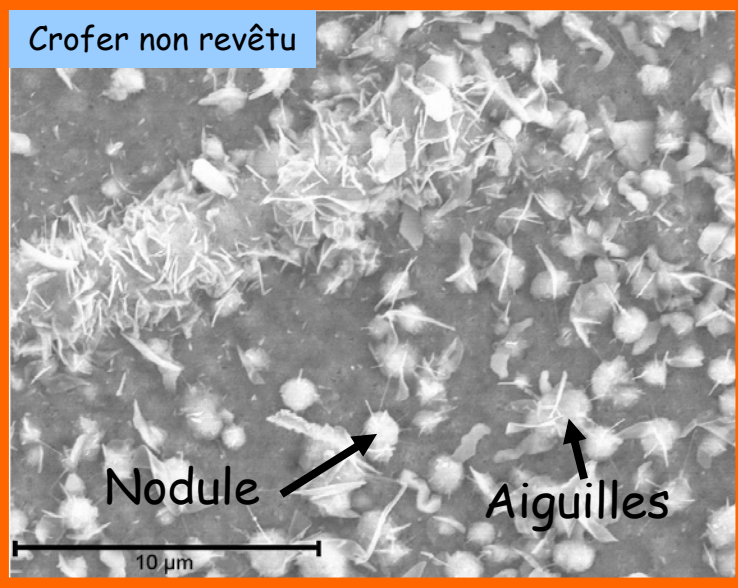
Effet néfaste de la vapeur d'eau sur la résistance à l'oxydation



Effet plus faible des éléments réactifs

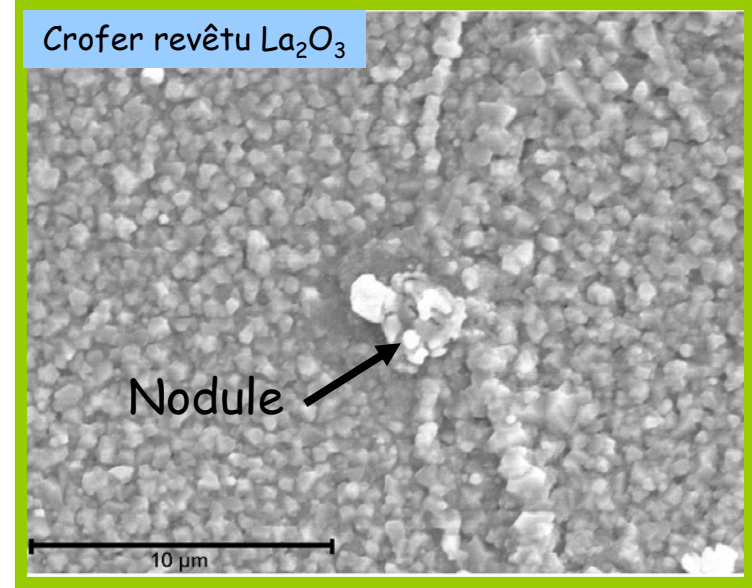
Morphologie sous $H_2/10\%H_2O$

Crofer non revêtu



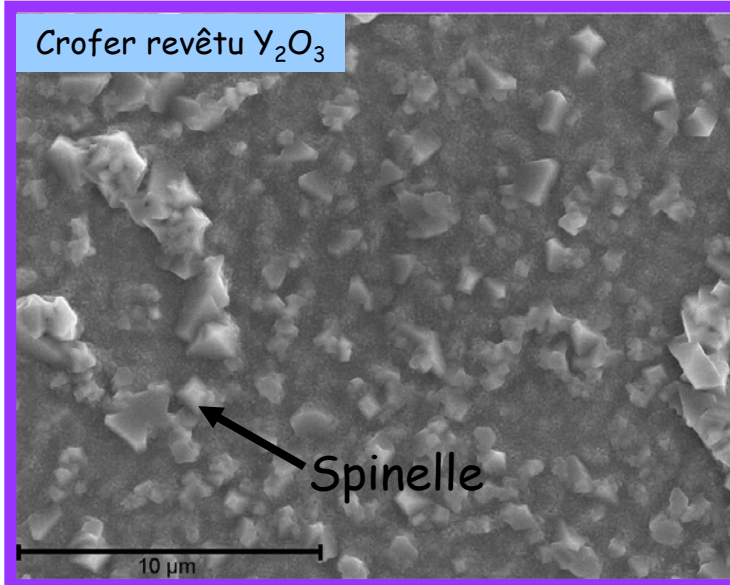
DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , MnO

Crofer revêtu La_2O_3



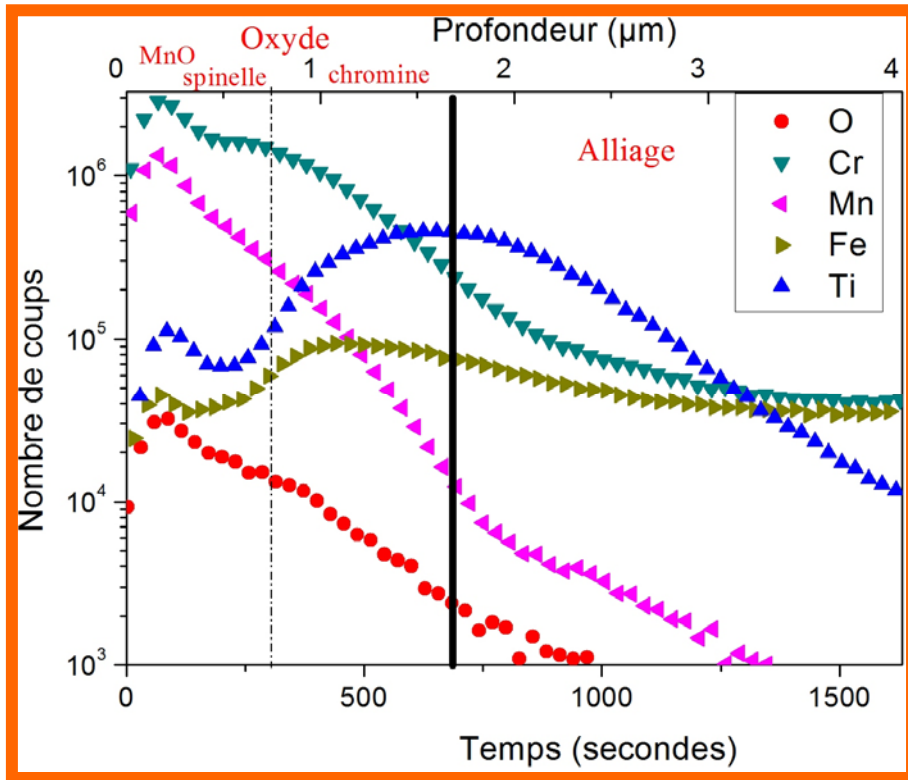
DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , $LaMnO_3$, MnO

Crofer revêtu Y_2O_3



DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , Y_2O_3 , MnO

Profil SIMS sous $H_2/10\%H_2O$



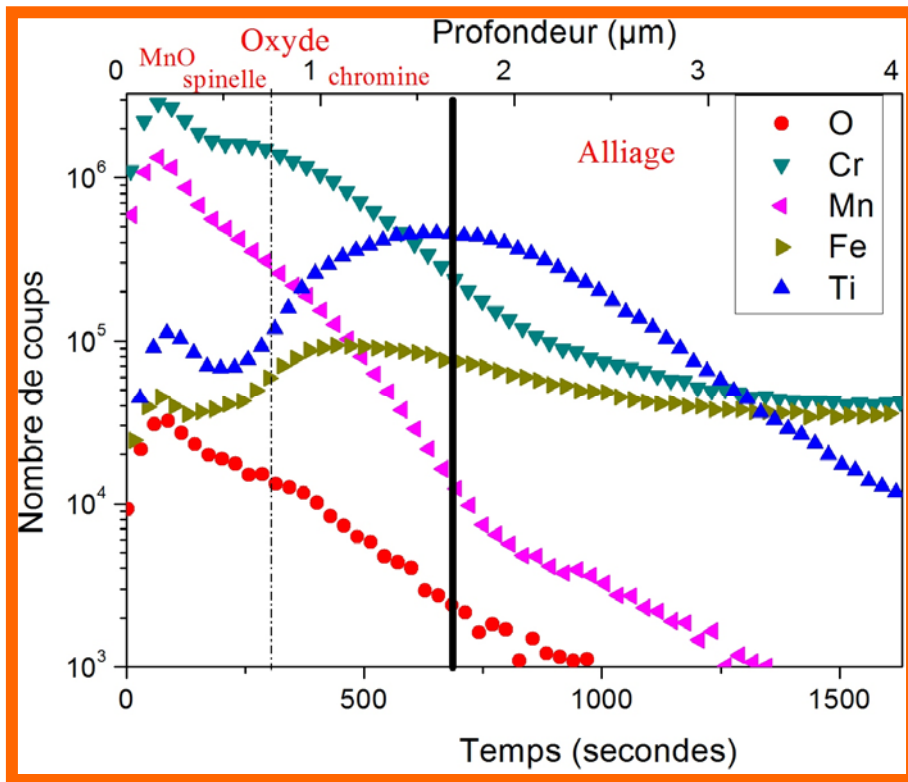
Crofer22APU non revêtu

➔ Présence importante de Fe dans la chromine

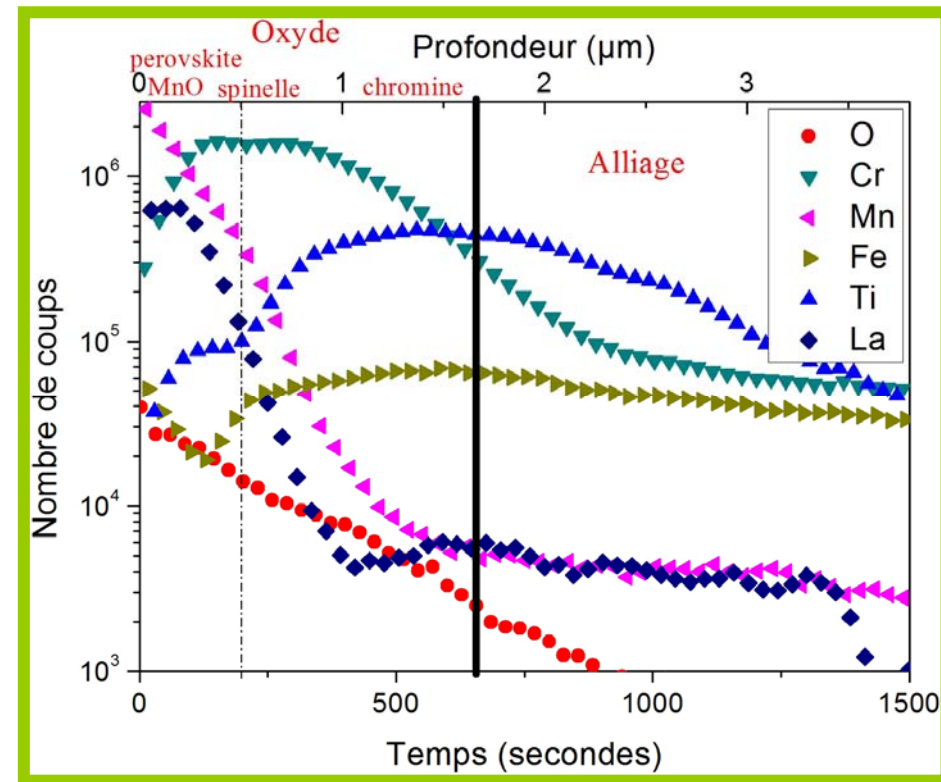
➔ Diffusion du Ti vers la surface mais plus faible que sous air

➔ TiO_2 à l'interface oxyde/métal

Profil SIMS sous $H_2/10\%H_2O$



Crofer22APU non revêtu



Crofer22APU revêtu La_2O_3

➔ Présence importante de Fe dans la chromine

➔ Diffusion du Ti vers la surface mais plus faible que sous air

➔ TiO_2 à l'interface oxyde/métal

➔ La phase pérovskite $LaMnO_3$ recouvre la phase spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$

➔ Présence importante de Fe et de Ti dans la chromine

➔ TiO_2 à l'interface oxyde/métal

Quel est l'effet du milieu $H_2/10\%H_2O$ sur l'évolution du paramètre ASR ?

D. M. England et al. : Journal of the Electrochemical Society 145 (2001) 330-338

T. Brylewski et al. : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150

Y. Liu : Journal of Powers Sources 179 (2008) 286-291

C. Piaget, rapport de DRT, CEA-saclay/DEN/DANS/DPC/SCCME, 2007



Augmentation du paramètre ASR



Dopage de la chromine
par des protons*



Augmentation de
l'épaisseur de la couche



Apparition de la
phase MnO isolante

Conclusion...

Côté cathodique

L'alliage Haynes230 présente la meilleure résistance à la corrosion

Aucune influence des éléments réactifs

Dans le cas du Crofer22APU

Le revêtement de La_2O_3 est prometteur

↓ k_p
↓ ASR

Présence de la pérovskite LaCrO_3 dopée

Le revêtement de Y_2O_3 est moins prometteur

↓ k_p
↑ ASR

Synthèse de YCrO_3 très lente à 800°C^*

Conclusion...

Côté anodique

- ↗ k_p , en particulier dans le cas des alliages Fe30Cr et Haynes230
- ↘ effet bénéfique de La_2O_3 et de Y_2O_3
sauf dans le cas de l'alliage Haynes230

Dans le cas du Crofer22APU

Morphologie nettement différente de la couche d'oxyde

- ↗ concentration en Fe dans Cr_2O_3
- ↗ diffusion du Mn : MnO en surface
- ↘ Réactivité entre La_2O_3 et Cr_2O_3
présence de LaMnO_3
pas d'effet sur la teneur en Fe dans Cr_2O_3

Réactivité entre Y_2O_3 et Cr_2O_3 inchangée

Plan

- Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Oxydation sous air

Oxydation sous $H_2/10\%H_2O$



Vitesse d'oxydation

Morphologie des couches d'oxydes

Propriétés électriques

- Effet d'un traitement de pré-oxydation de 2 h à 1 000°C

- Vieillessement longue durée sous air à 800°C

320 jours (7 680 heures)

640 jours (15 360 heures)

960 jours (23 040 heures)

- Mécanismes de corrosion

Effet d'un revêtement de La_2O_3

Effet d'une pré-oxydation

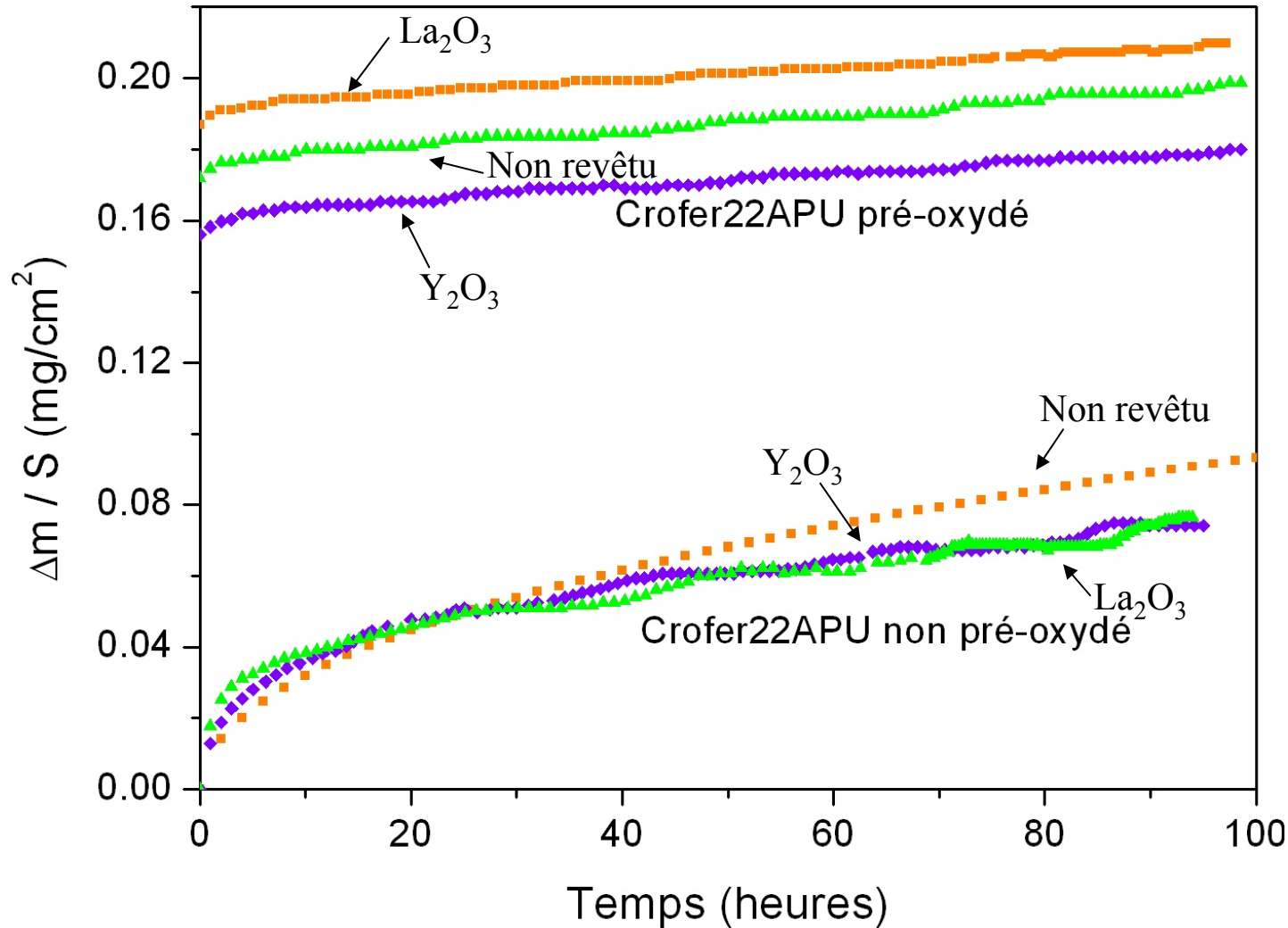
Rôle de la vapeur d'eau

- Conclusion et perspectives

Effet d'une pré-oxydation de 2 h à 1 000°C
sur la tenue à la corrosion sous air
(côté cathode)...

Influence d'une pré-oxydation

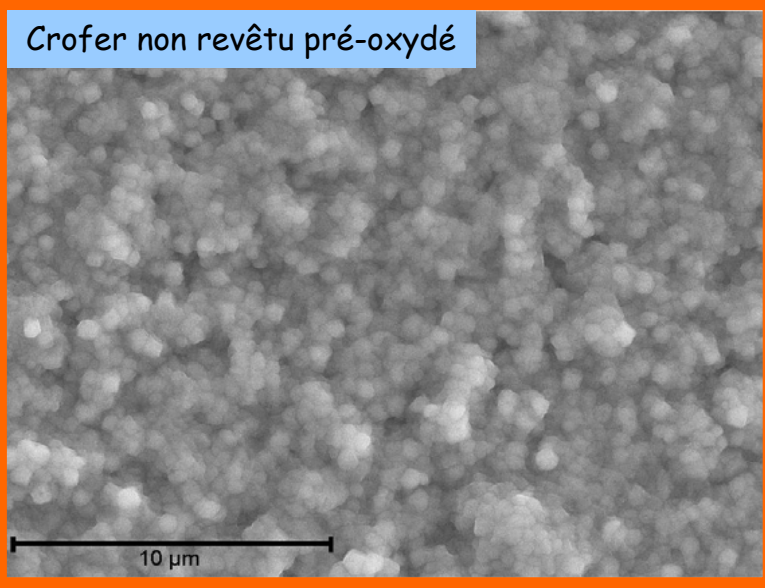
Analyses thermogravimétriques à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



Effet bénéfique du traitement de pré-oxydation

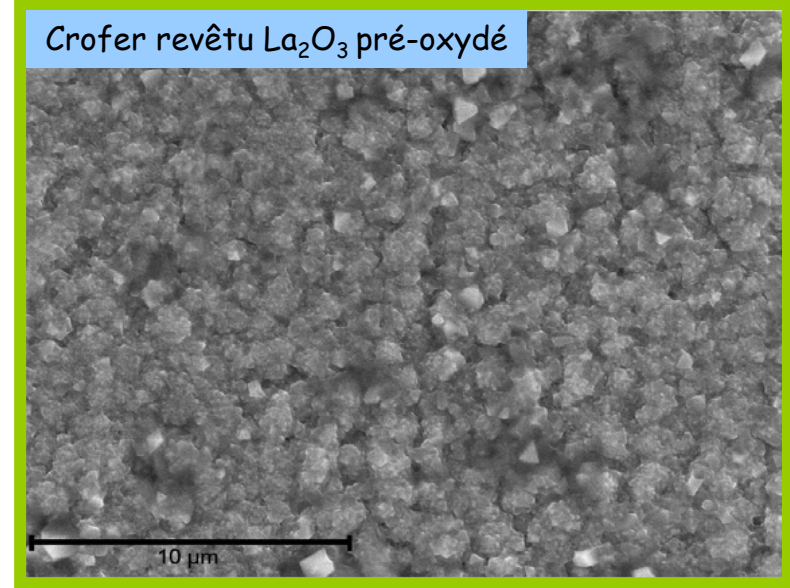
Morphologie après 100 h sous air

Crofer non revêtu pré-oxydé



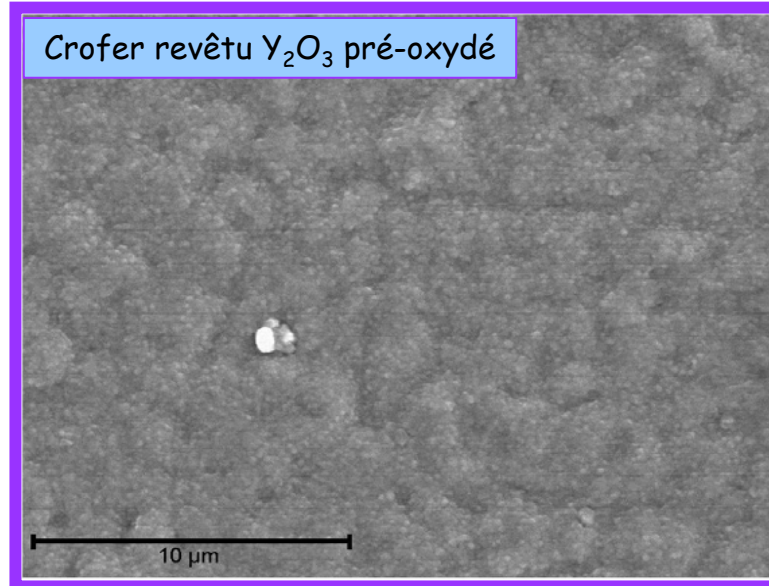
DRX : $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3

Crofer revêtu La_2O_3 pré-oxydé



DRX : $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , LaCrO_3

Crofer revêtu Y_2O_3 pré-oxydé

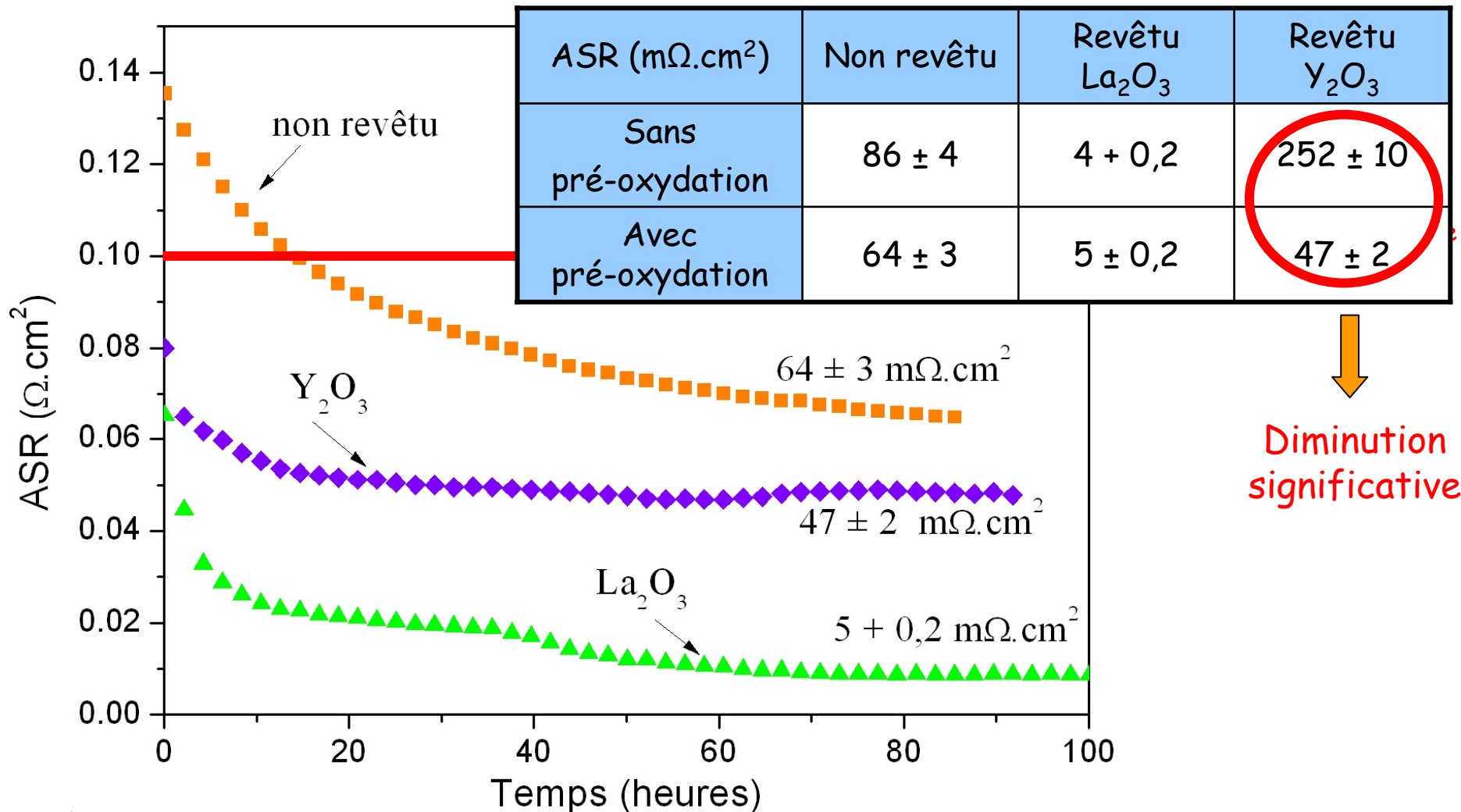


DRX : $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , YCrO_3

Quel est l'effet de la pré-oxydation sur l'évolution du paramètre ASR ?

Mesure du paramètre ASR

Détermination du paramètre ASR à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



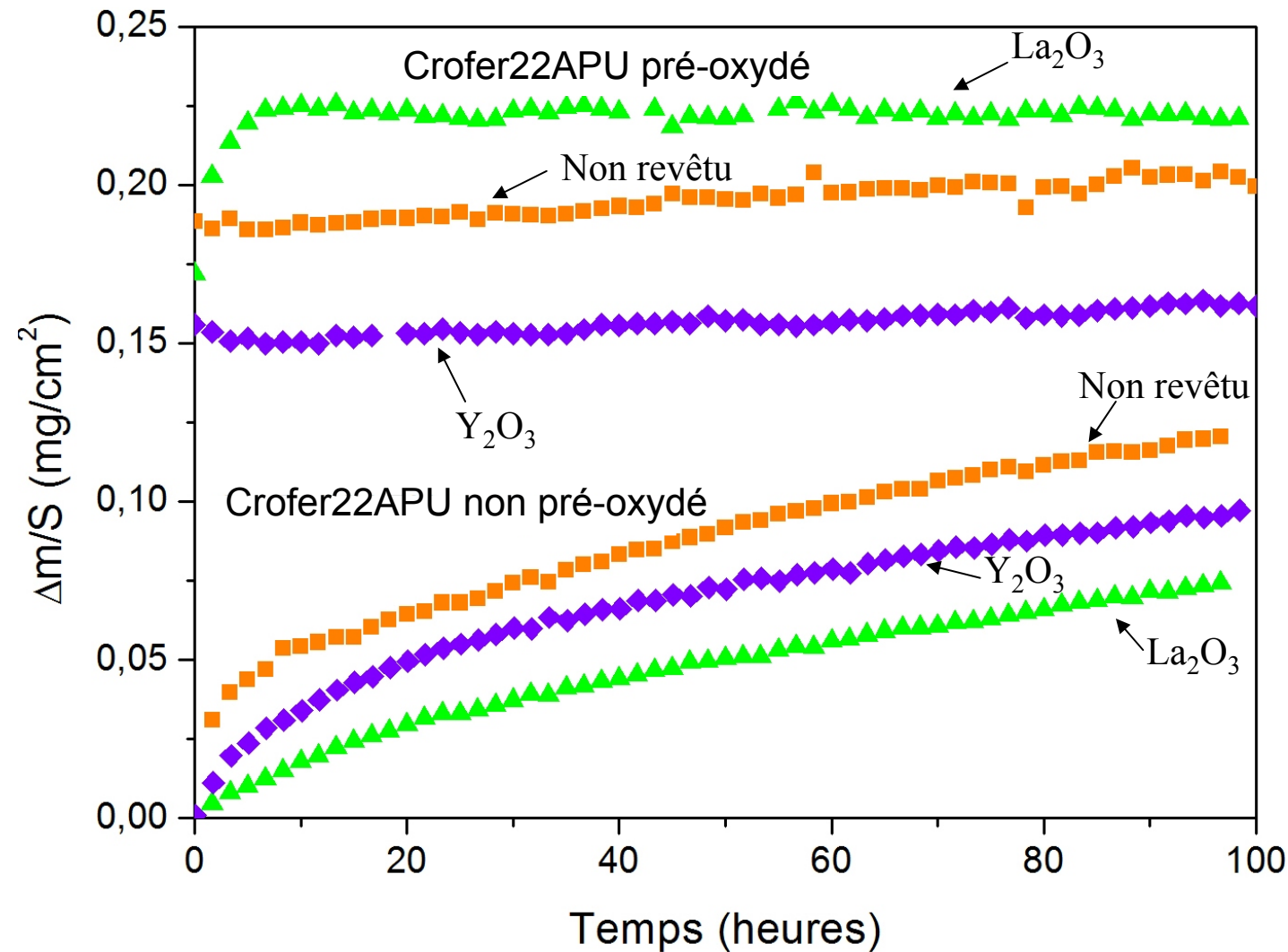
↓
Diminution
significative

➡ Effet bénéfique du traitement de pré-oxydation

Effet d'une pré-oxydation de 2 h à 1 000°C
sur la tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$
(côté anode)...

Influence d'une pré-oxydation

Analyses thermogravimétriques à 800°C sous H₂/10%H₂O sous 150 mbar pendant 100 heures



Effet bénéfique du traitement de pré-oxydation

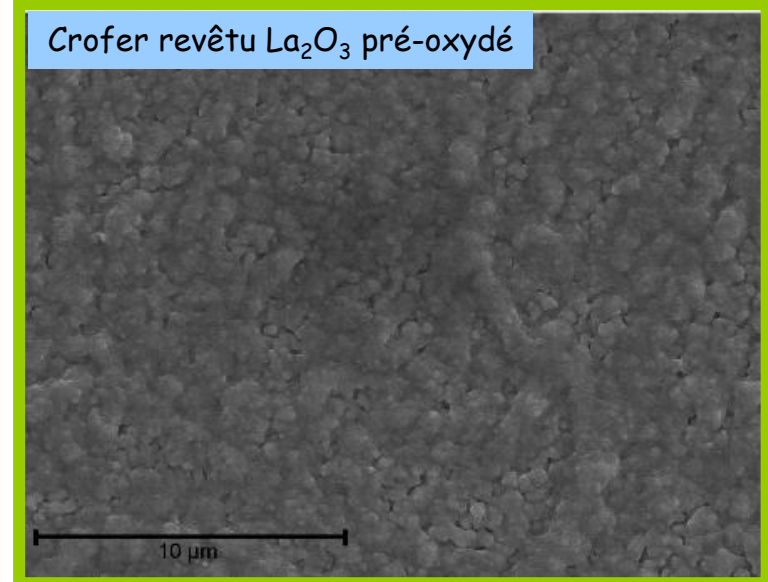
Morphologie sous $H_2/10\%H_2O$

Crofer non revêtu pré-oxydé



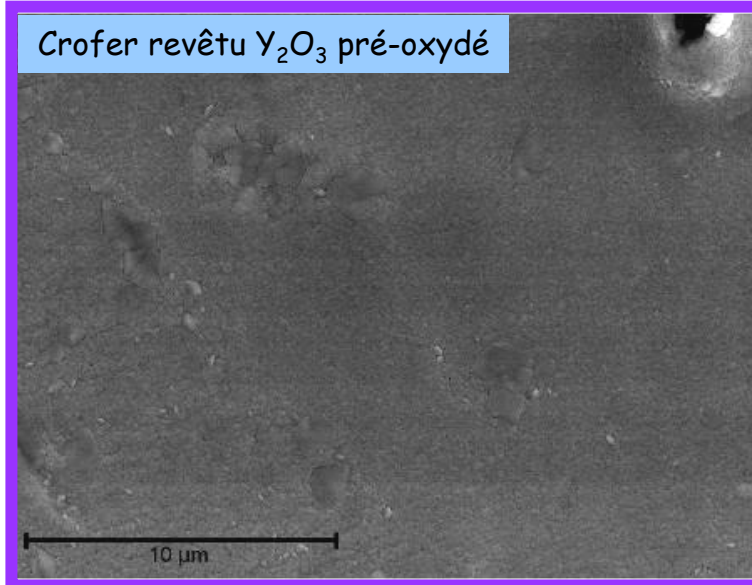
DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3

Crofer revêtu La_2O_3 pré-oxydé



DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , $LaCrO_3$

Crofer revêtu Y_2O_3 pré-oxydé



DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , Y_2O_3 , $YCrO_3$

Conclusion...

Côté cathodique

Le traitement de pré-oxydation est très prometteur

↘ prise de masse

Impossible de déterminer un régime cinétique

↘ ASR

Présence des pérovskites LaCrO_3 et YCrO_3 dopées

Côté anodique

Le traitement de pré-oxydation est très prometteur

↘ prise de masse

Impossible de déterminer un régime cinétique

Morphologie assez peu différente

Disparition de la phase MnO

Concentration toujours élevée en Fe dans Cr_2O_3

Plan

- Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Oxydation sous air
Oxydation sous $H_2/10\%H_2O$ } Vitesse d'oxydation
Morphologie des couches d'oxydes
Propriétés électriques

- Effet d'un traitement de pré-oxydation de 2 h à 1 000°C

- Vieillessement longue durée sous air à 800°C

320 jours (7 680 heures)

640 jours (15 360 heures)

960 jours (23 040 heures)



Effet des revêtements ?
Effet de la pré-oxydation ?

- Mécanismes de corrosion

Effet d'un revêtement de La_2O_3

Effet d'une pré-oxydation

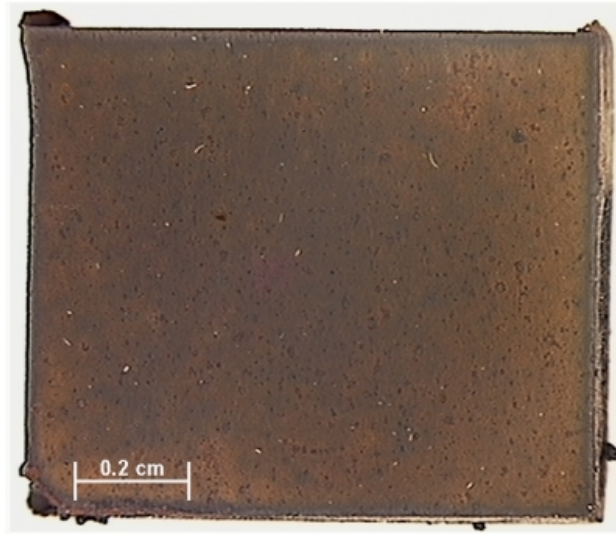
Rôle de la vapeur d'eau

- Conclusion et perspectives

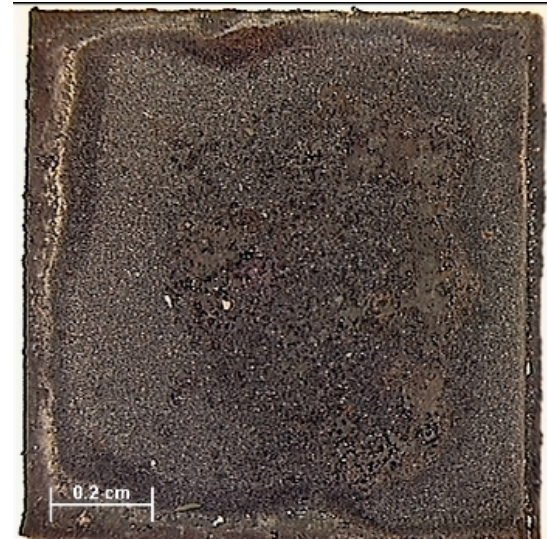
Effet d'un revêtement de La_2O_3 ou de Y_2O_3 ...

Comportement à l'oxydation après 320 jours ...

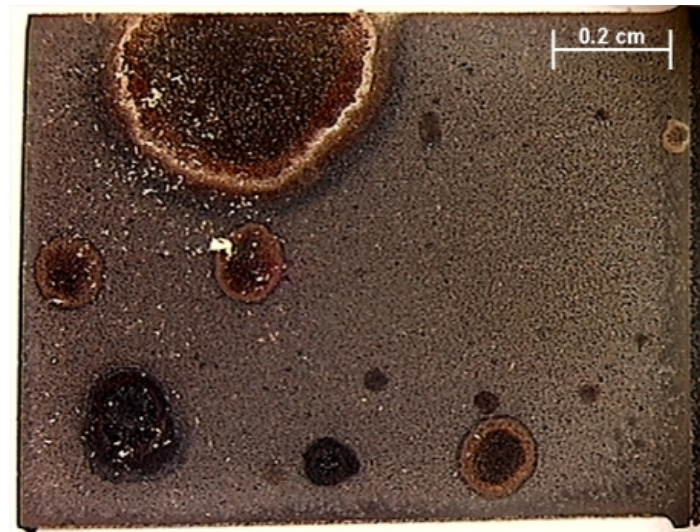
Après 320 jours...



Crofer22APU non revêtu

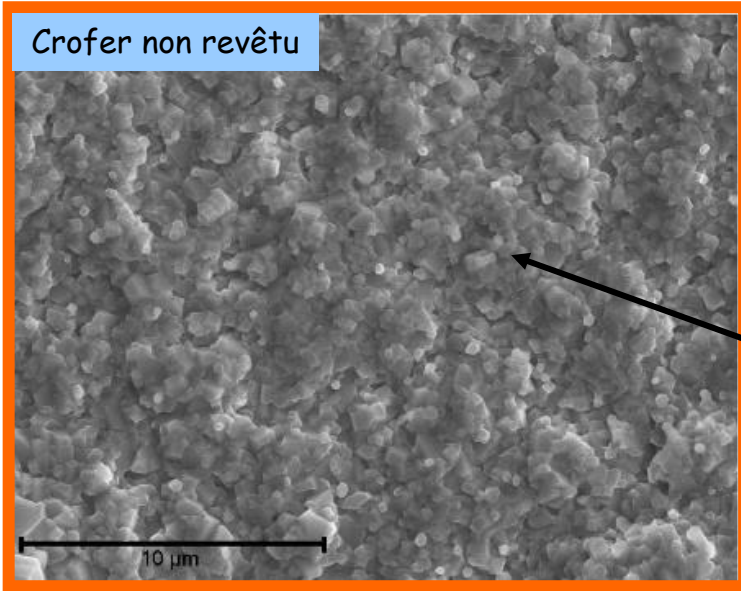


Crofer22APU revêtu La_2O_3

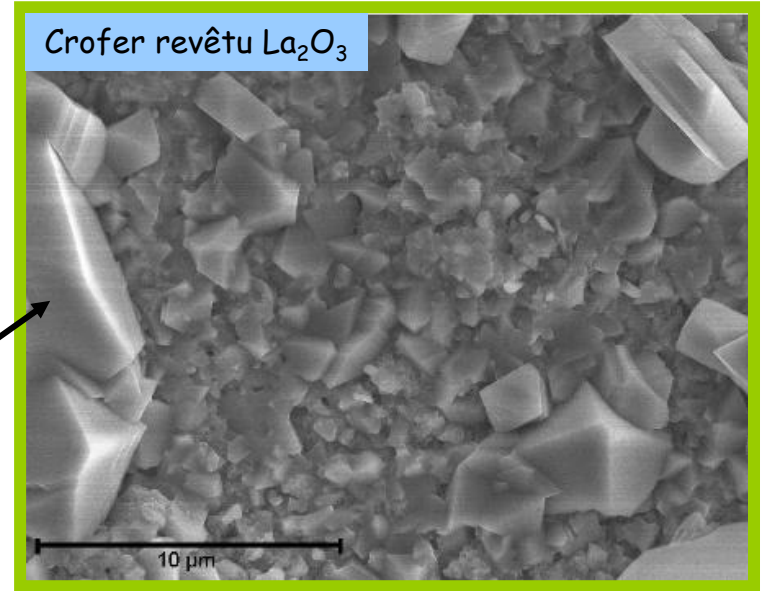


Crofer22APU revêtu Y_2O_3

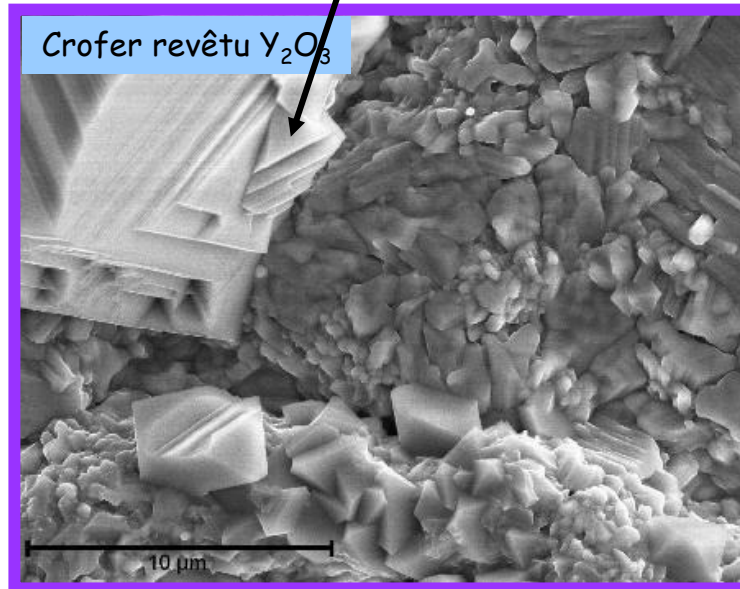
Après 320 jours...



DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , TiO_2



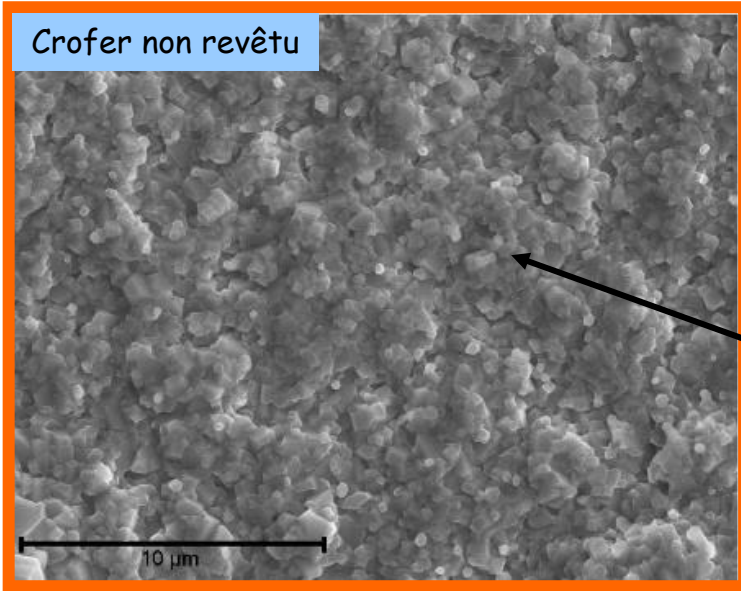
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3



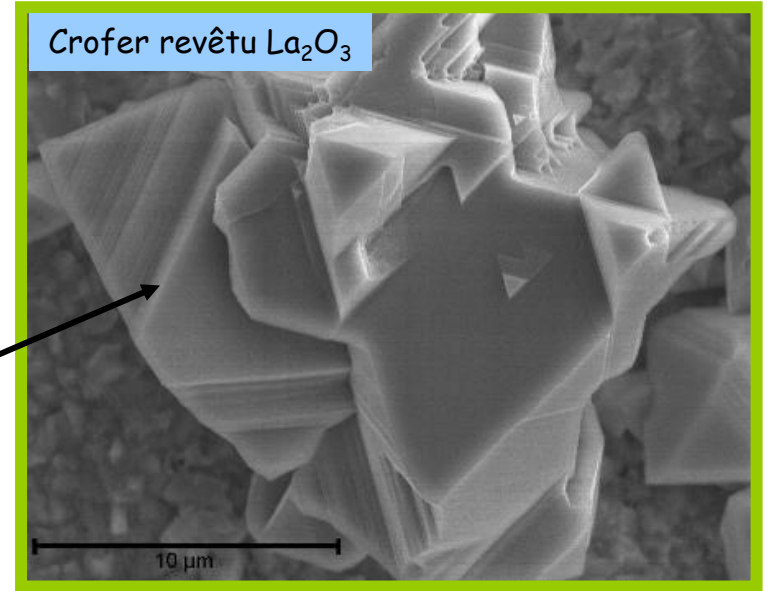
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , YCrO_3 , YMn_2O_5

Spinelle

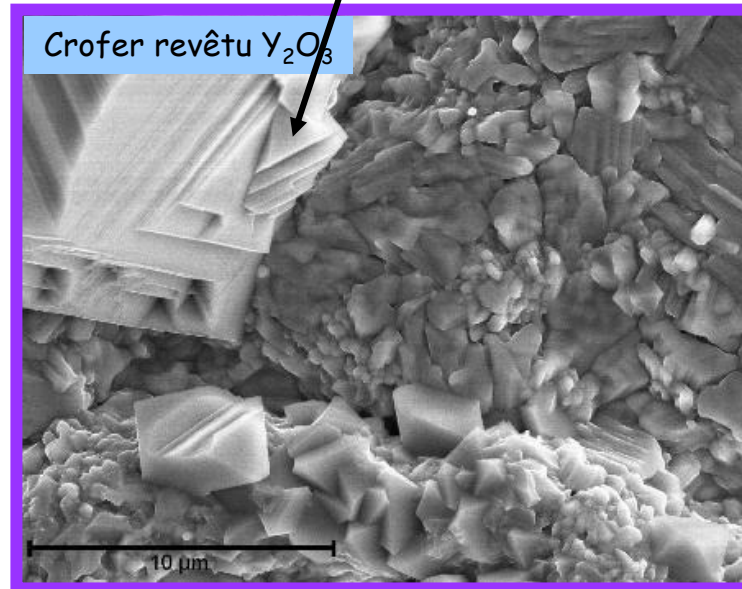
Après 320 jours...



DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , TiO_2



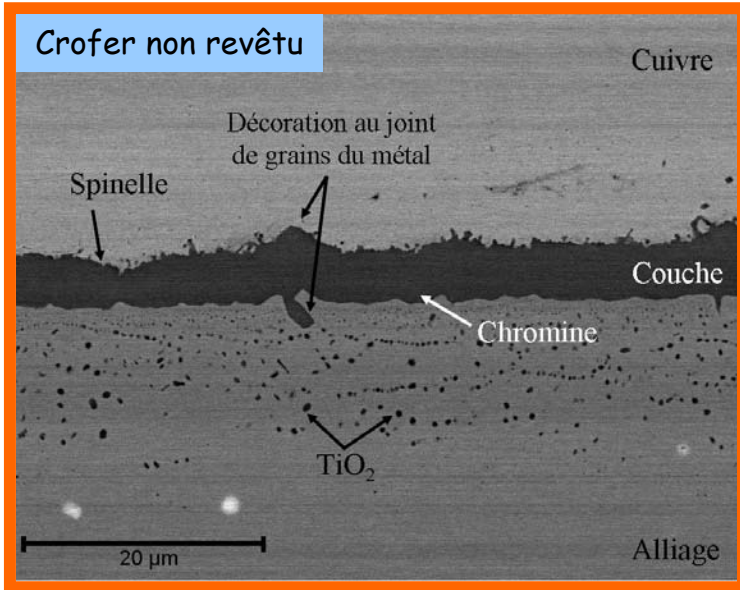
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3



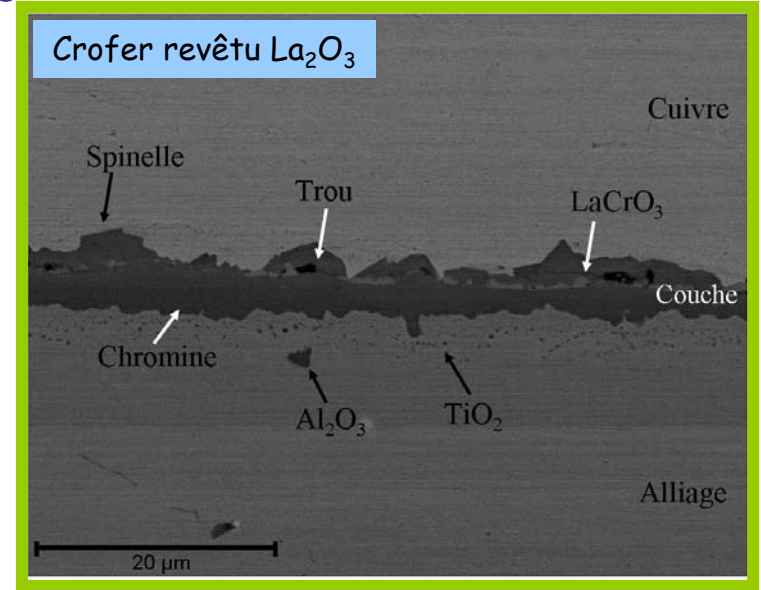
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , YCrO_3 , YMn_2O_5

Spinelle

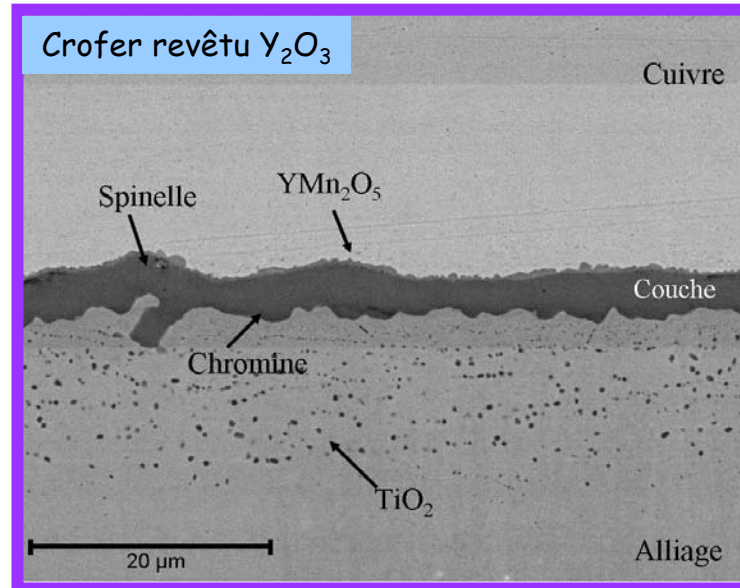
Après 320 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

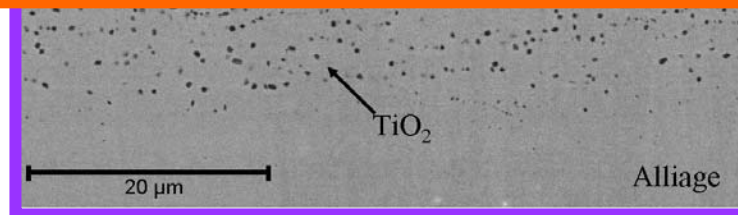
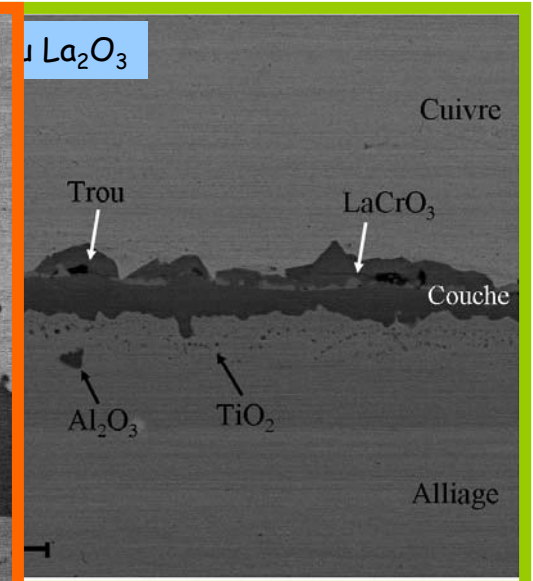
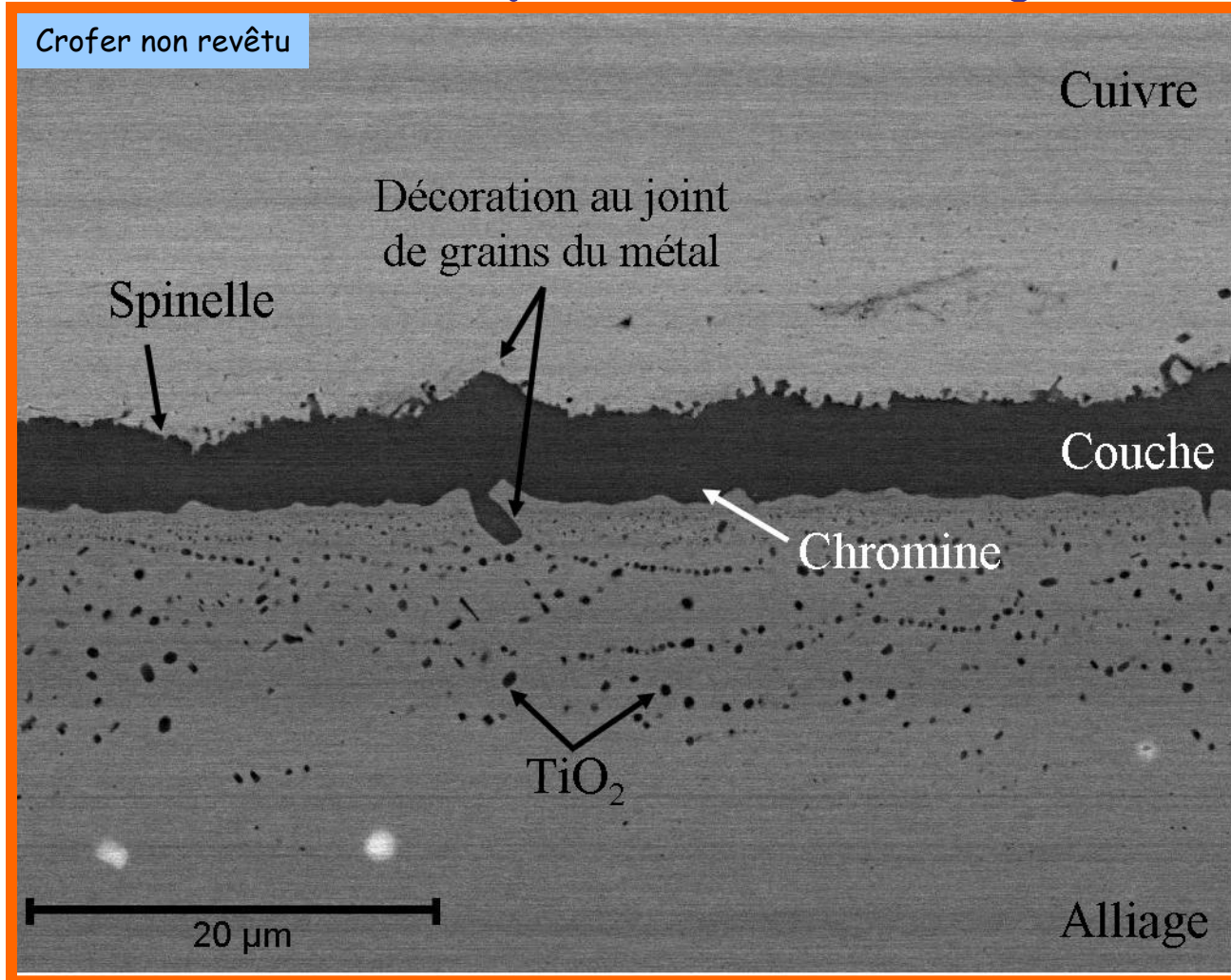


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃



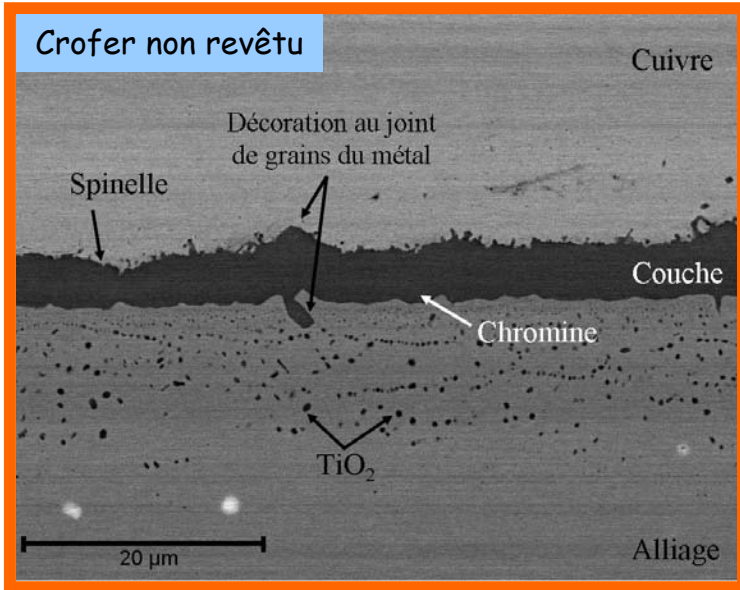
DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

Après 320 jours...

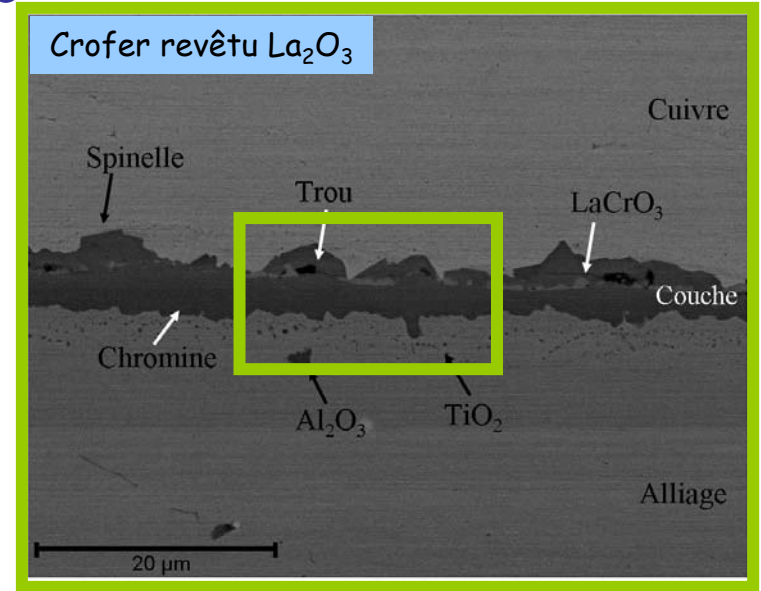


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

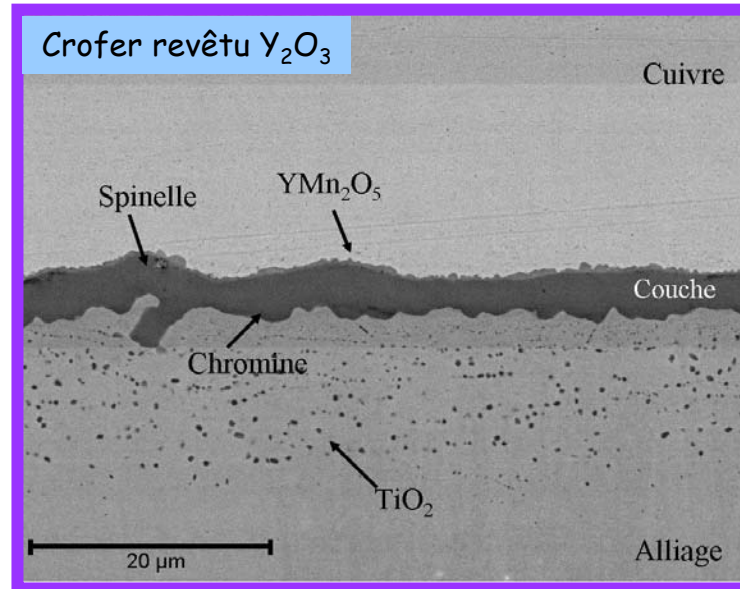
Après 320 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

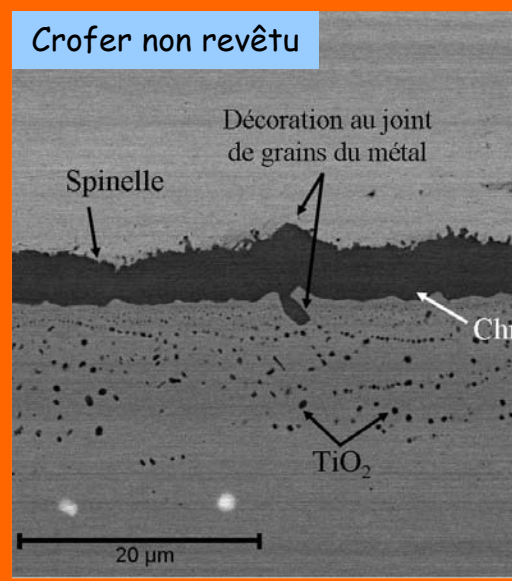


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

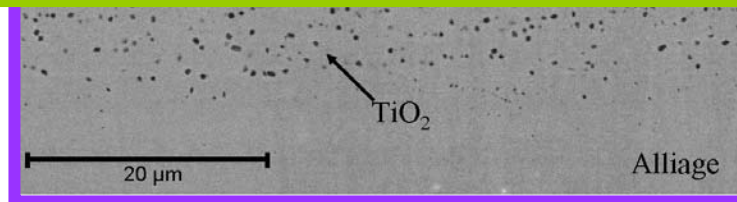
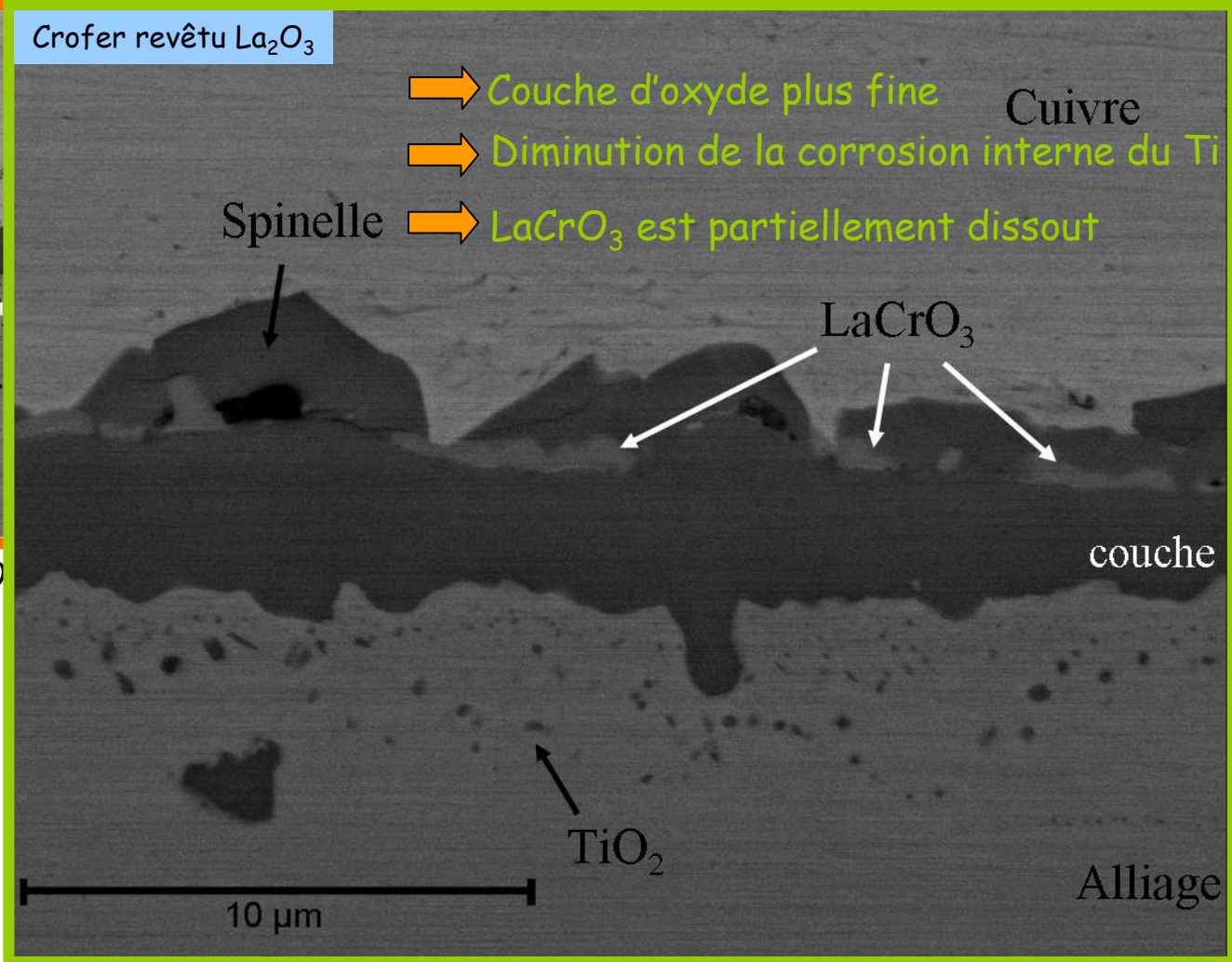


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

Après 320 jours...

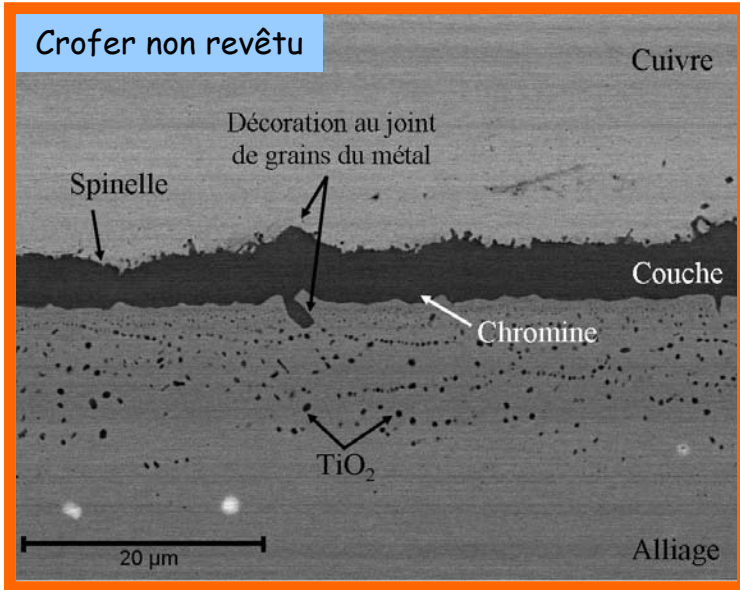


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO

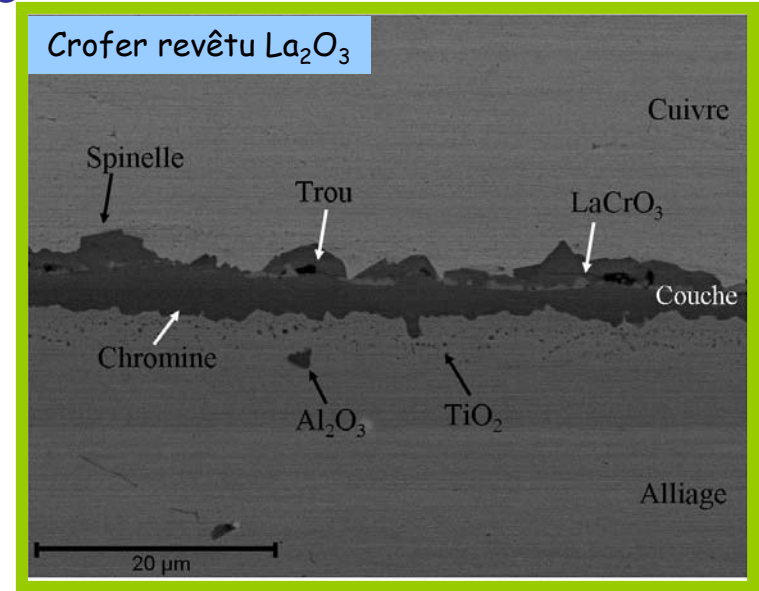


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

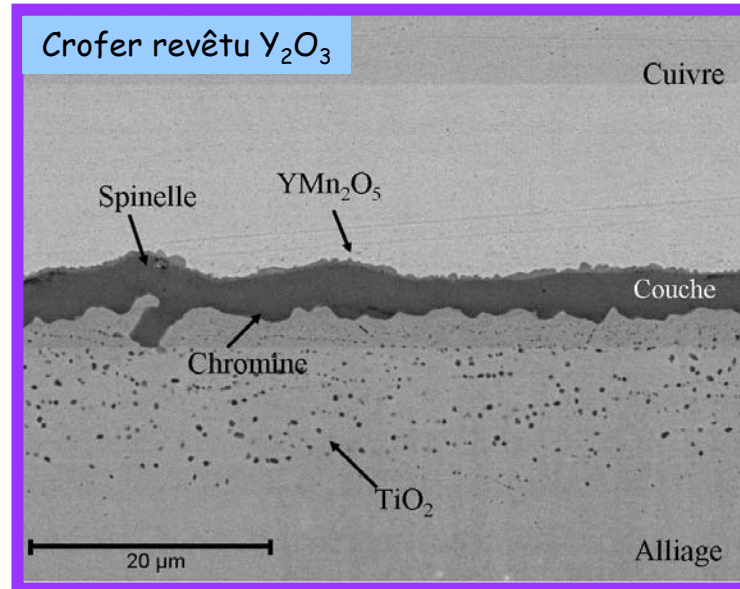
Après 320 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

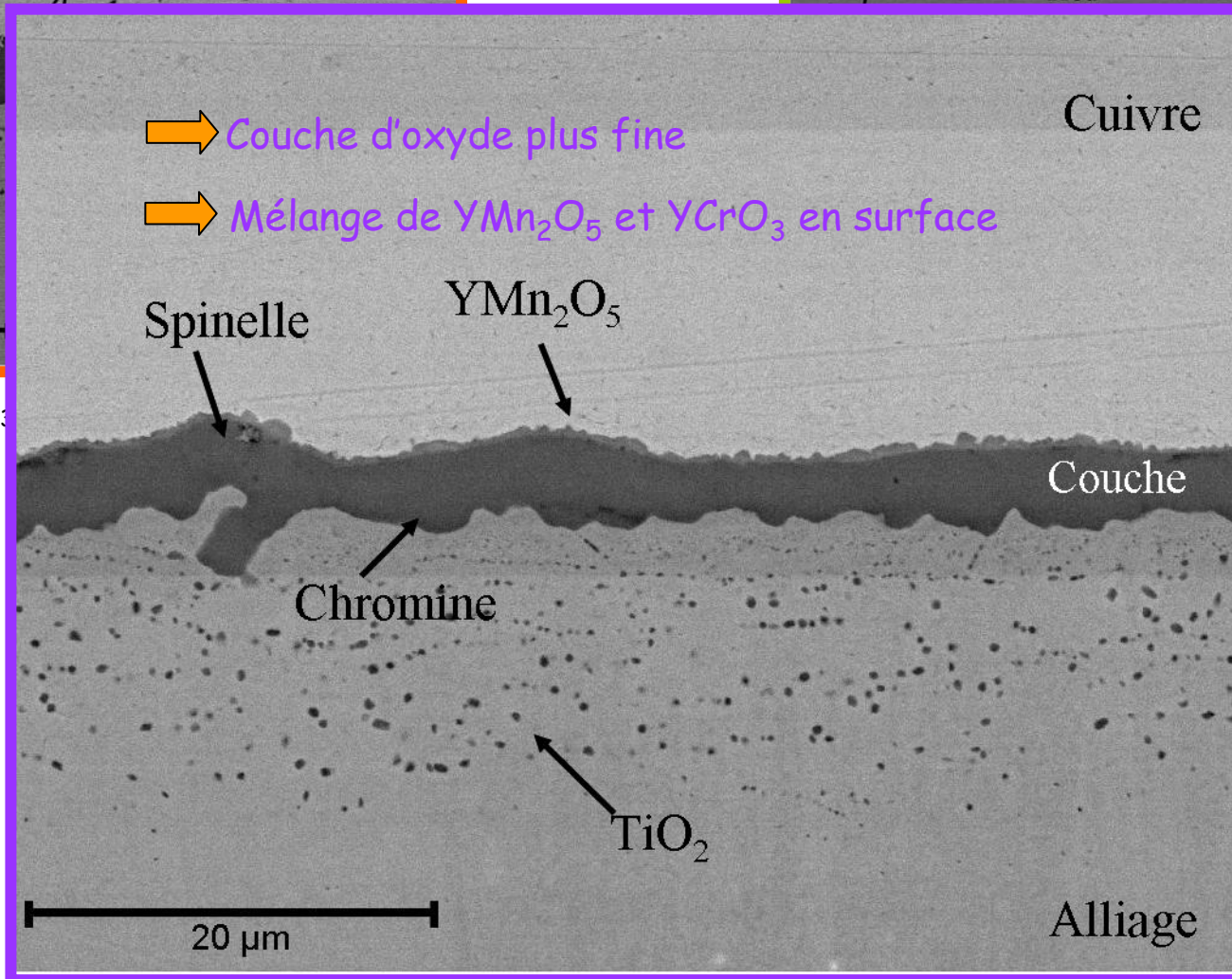
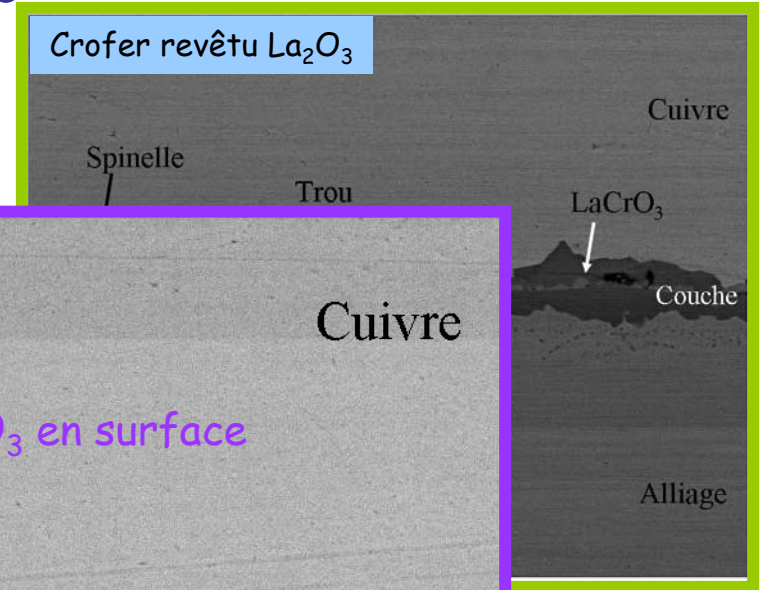
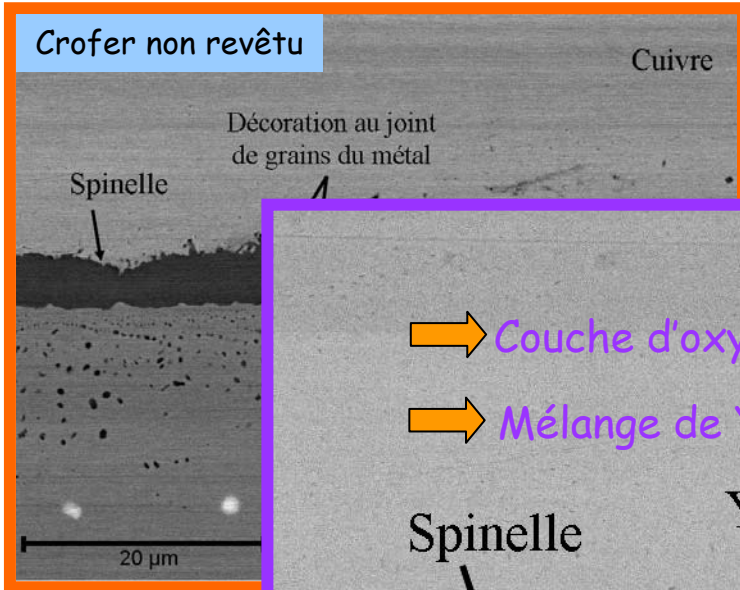


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

Après 320 jours...

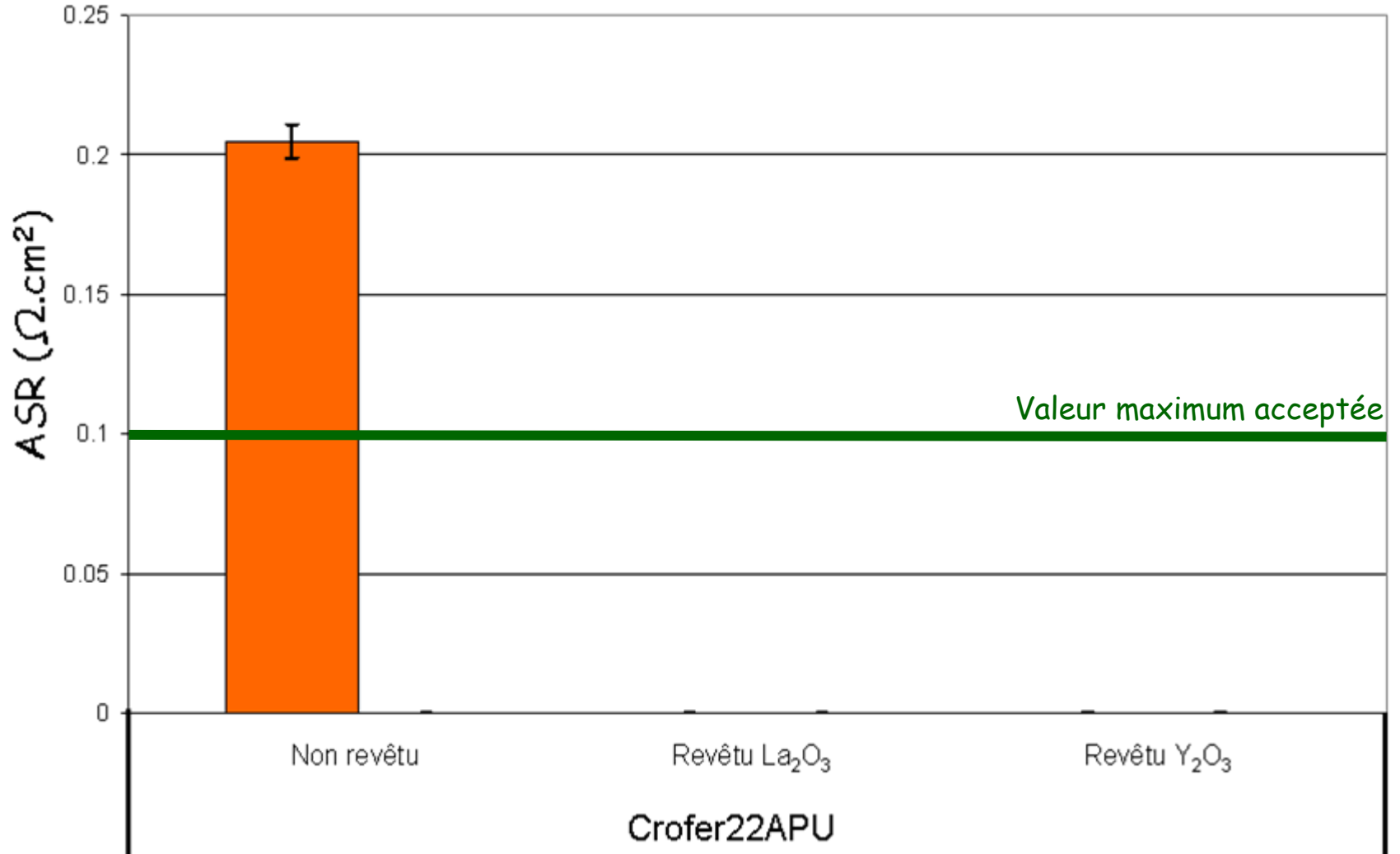


DRX : $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$

DRX : $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{YCrO}_3, \text{YMn}_2\text{O}_5$

Après 320 jours...

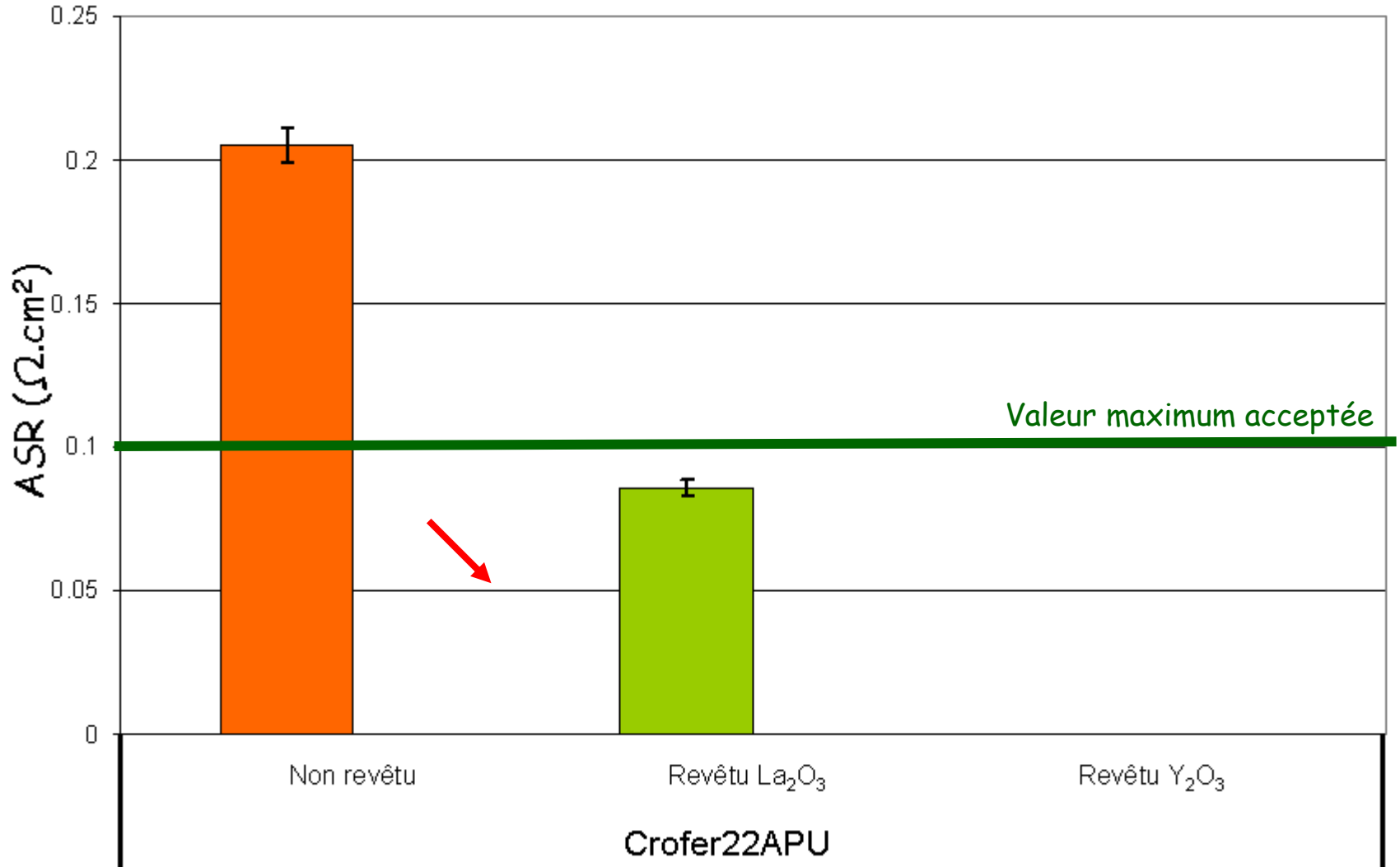
Propriétés électriques : paramètre ASR à 800°C sous air



Le paramètre ASR du Crofer22APU non revêtu est supérieur à 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Après 320 jours...

Propriétés électriques : paramètre ASR à 800°C sous air

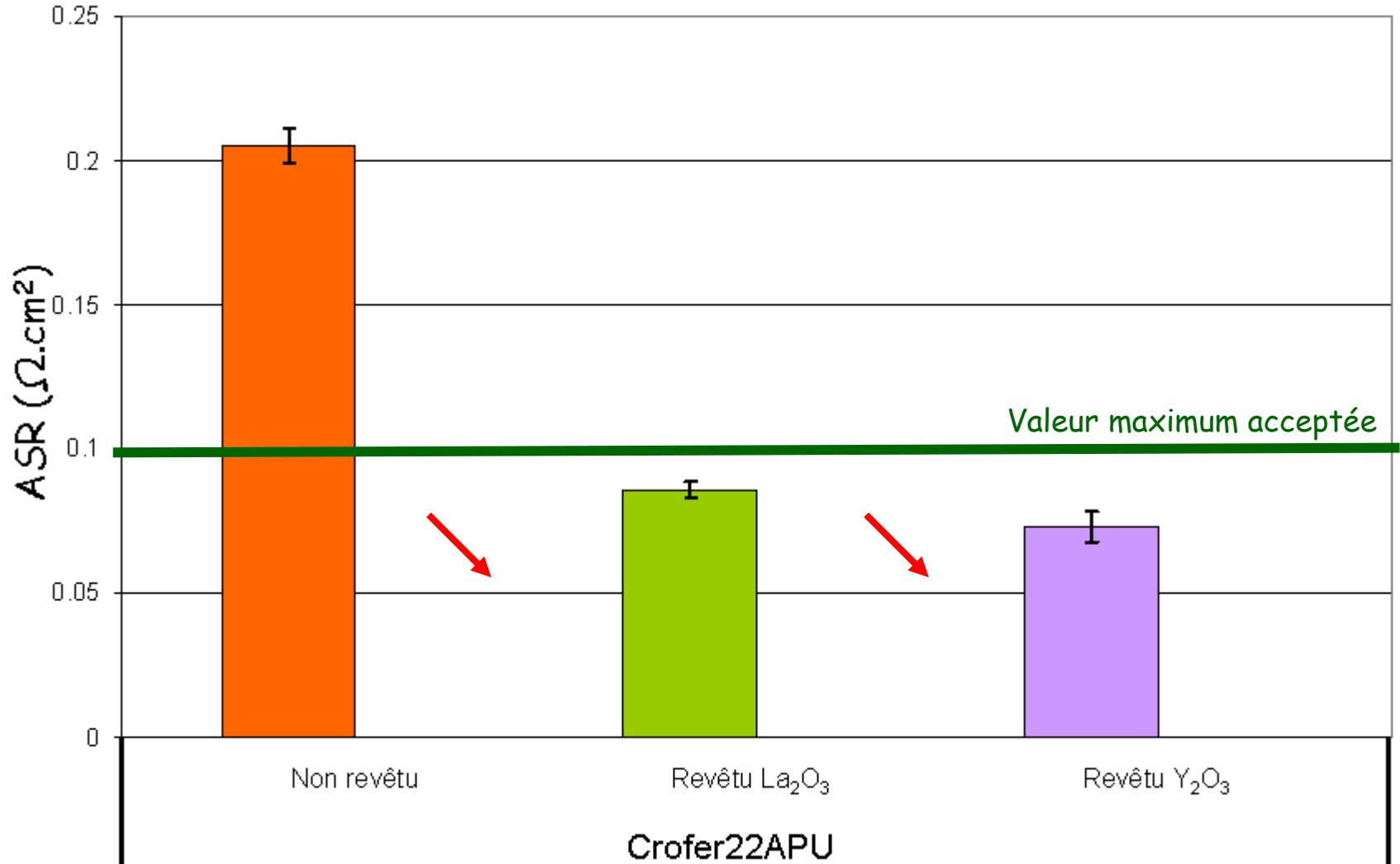


➡ Le paramètre ASR du Crofer22APU non revêtu est supérieur à $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$

➡ Effet bénéfique du revêtement de La_2O_3

Après 320 jours...

Propriétés électriques : paramètre ASR à 800°C sous air

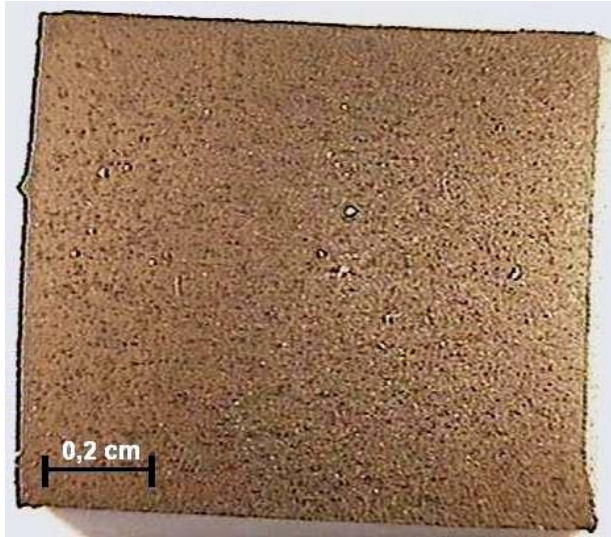


➡ Le paramètre ASR du Crofer22APU non revêtu est supérieur à $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$

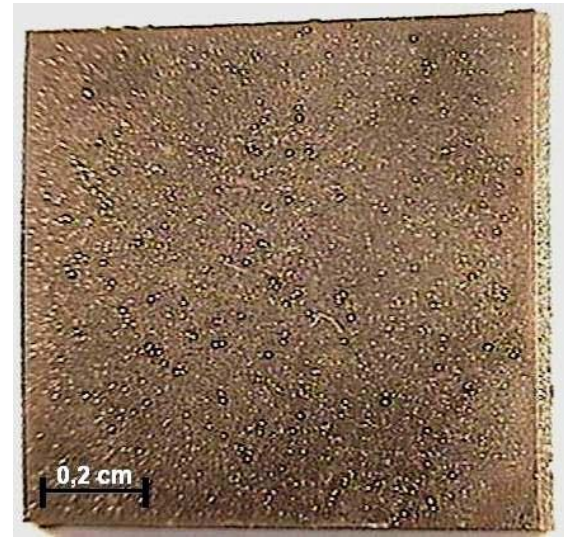
➡ Effet bénéfique du revêtement de La_2O_3 et du revêtement de Y_2O_3

Comportement à l'oxydation après 640 jours ...

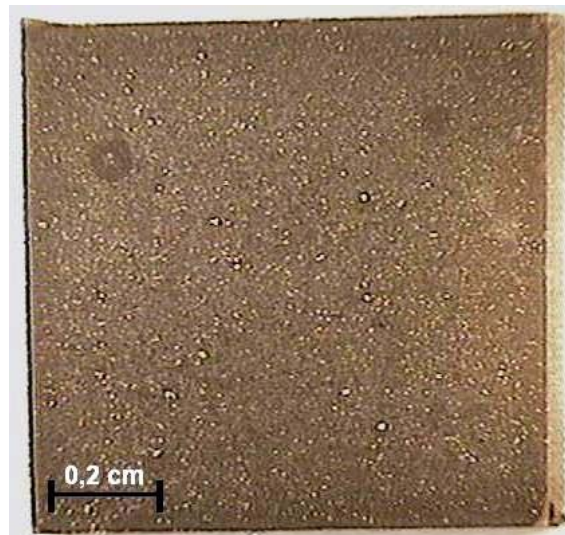
Après 640 jours...



Crofer22APU non revêtu

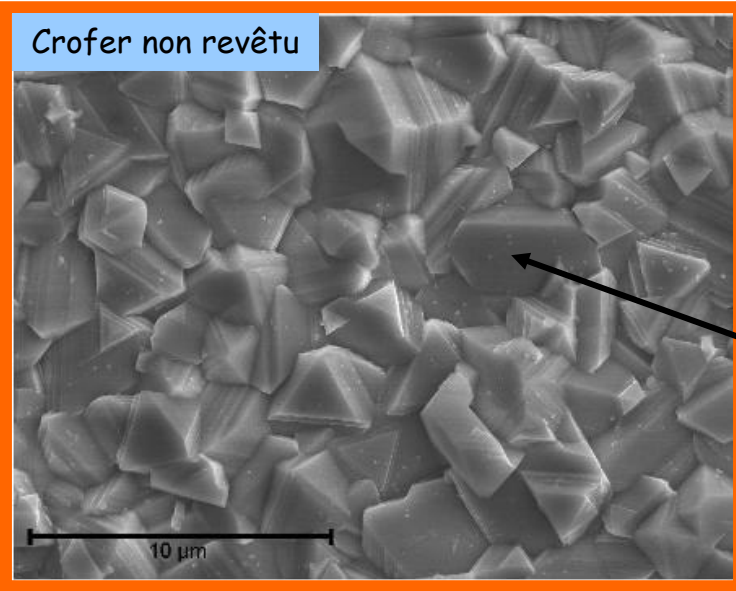


Crofer22APU revêtu La_2O_3

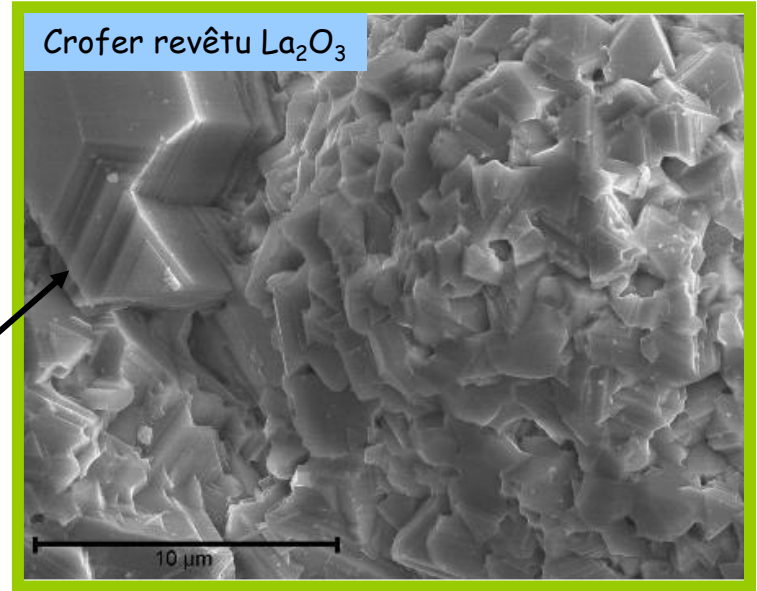


Crofer22APU revêtu Y_2O_3

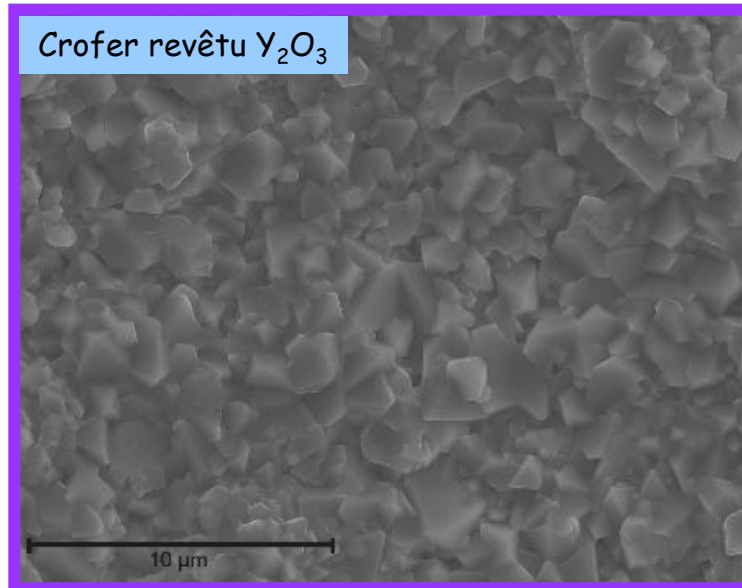
Après 640 jours...



DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , TiO_2

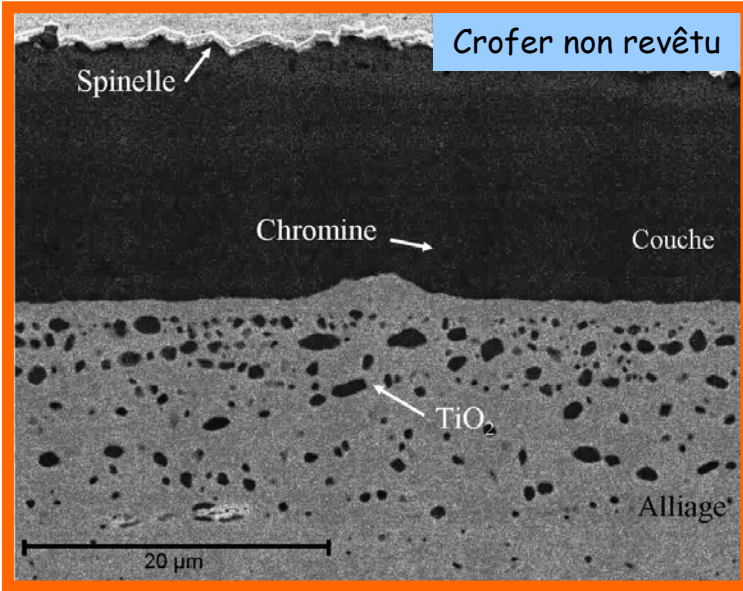


DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3

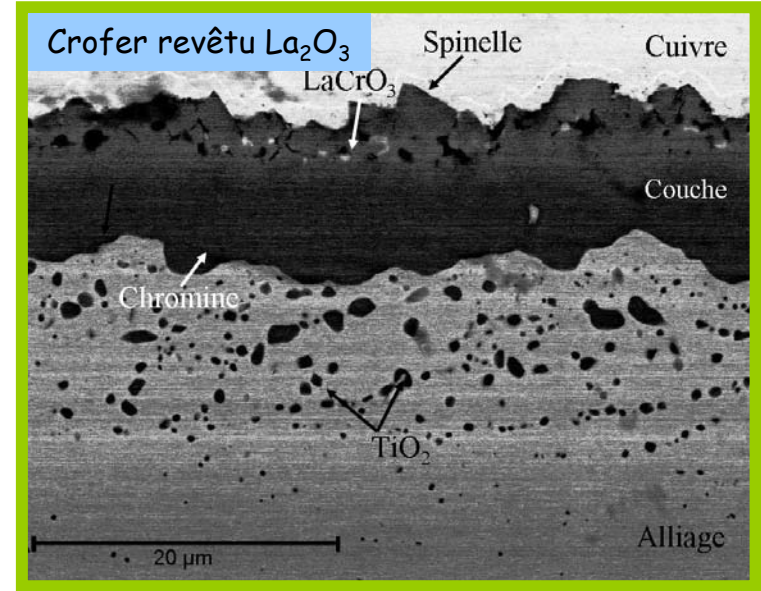


DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3

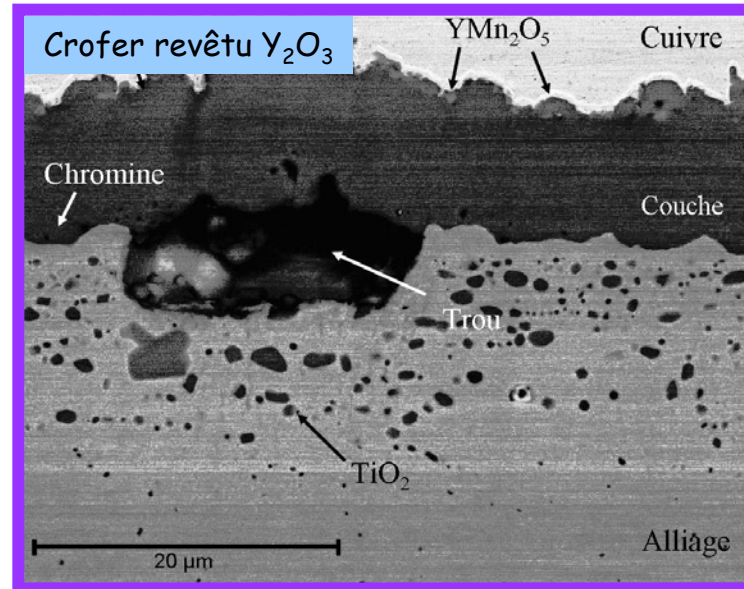
Après 640 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

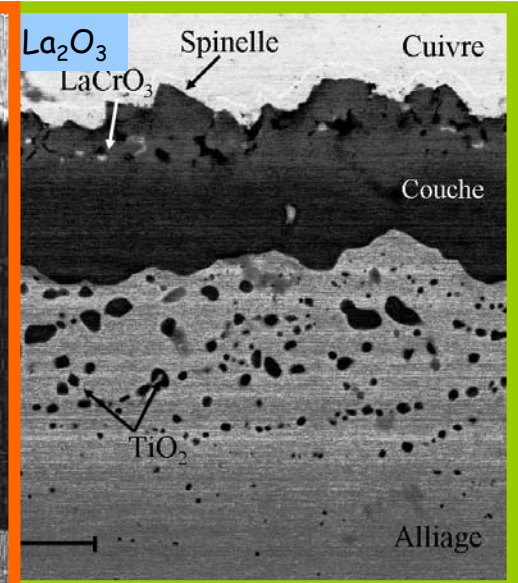
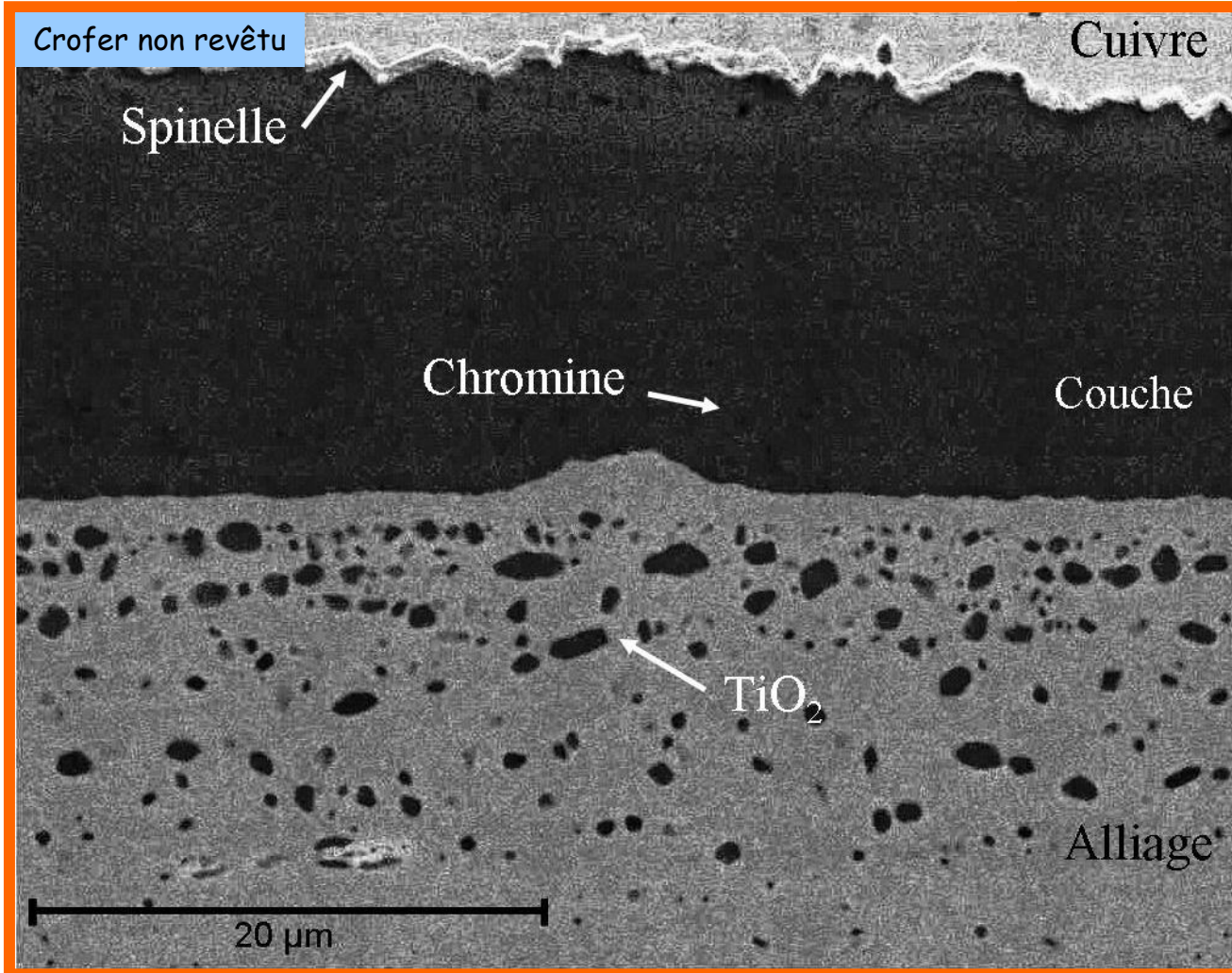


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

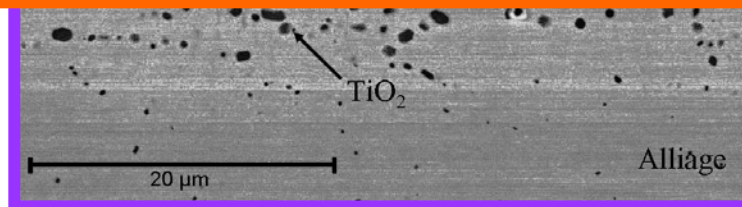


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

Après 640 jours...

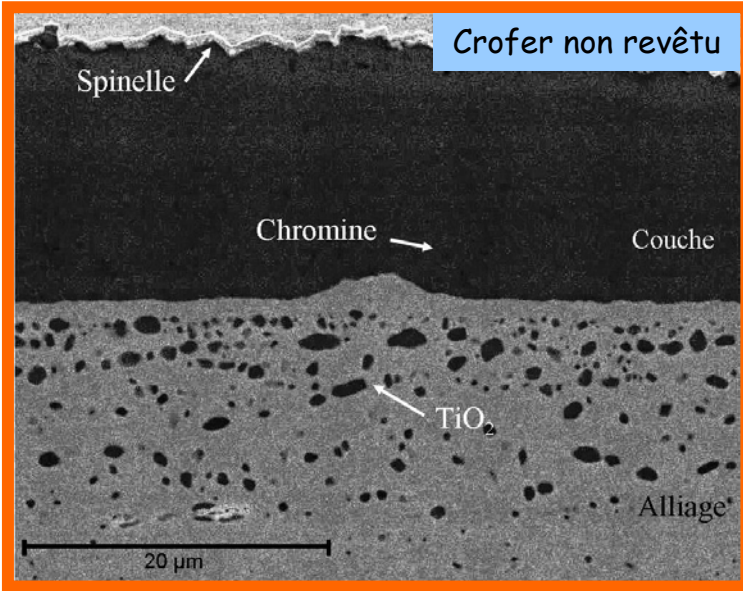


$(Cr, Mn)_3O_4, Cr_2O_3$

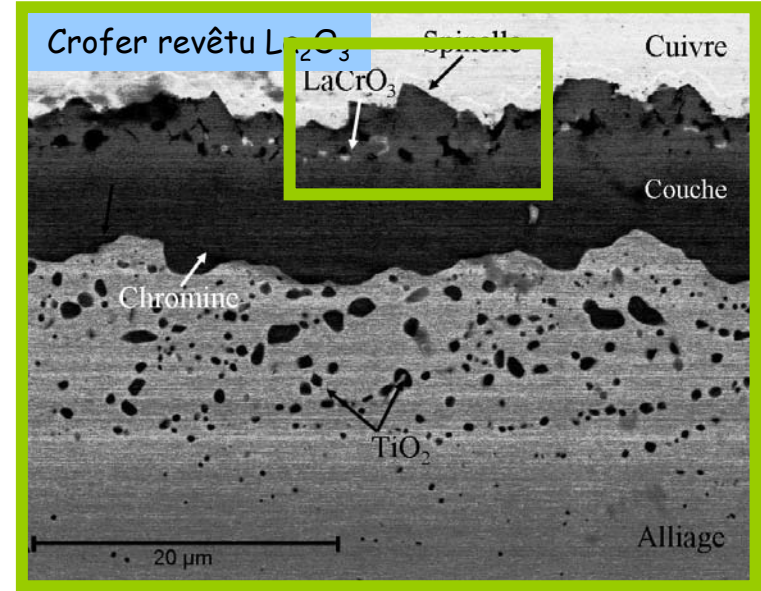


DRX : $(Cr, Mn)_3O_4, Cr_2O_3$

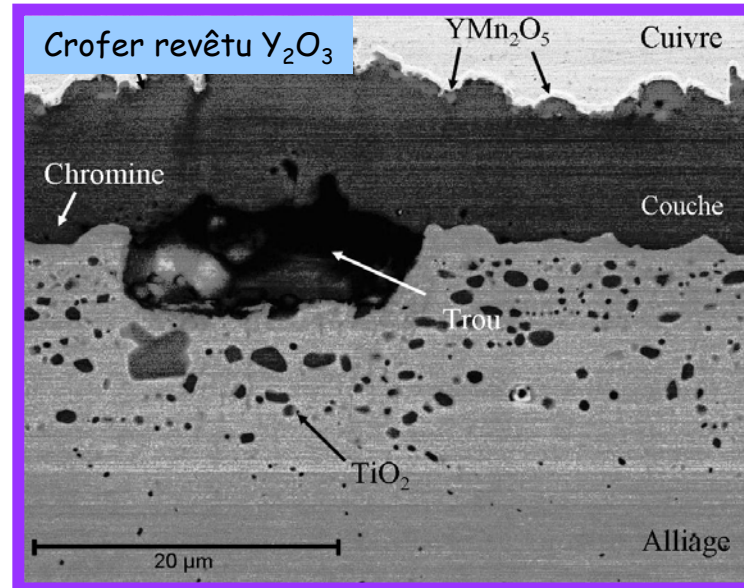
Après 640 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

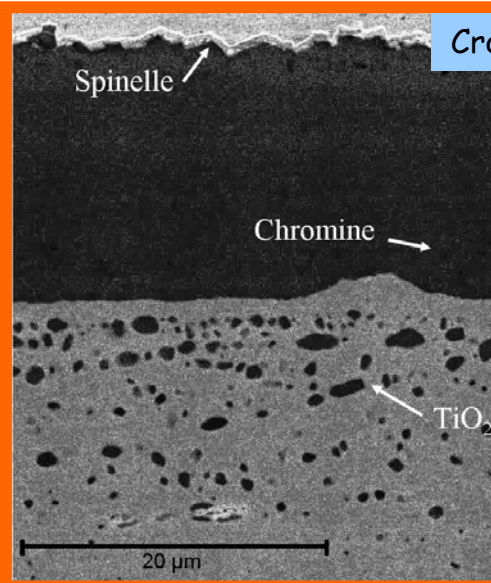


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

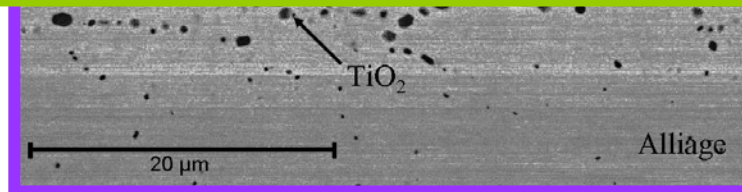
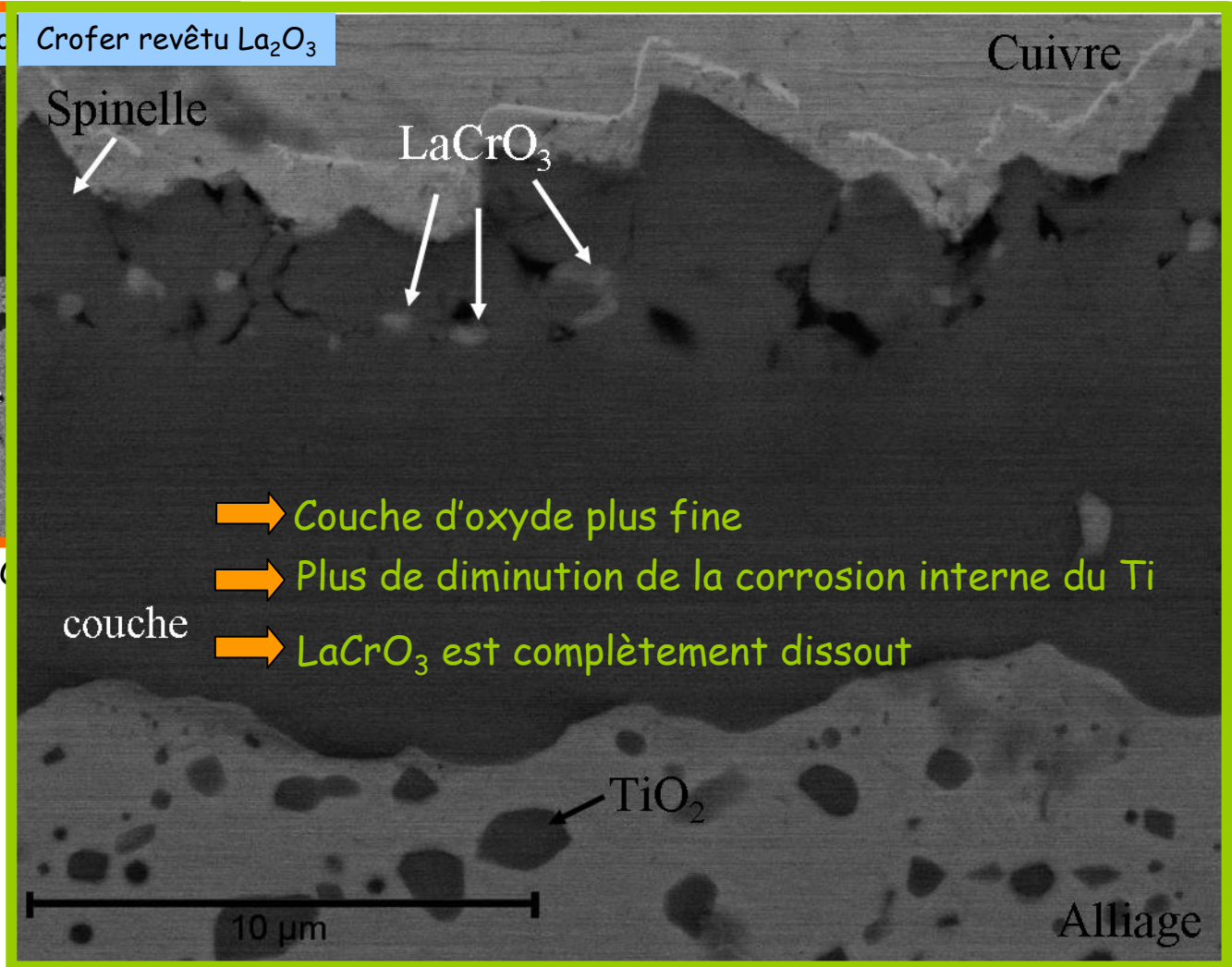


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

Après 640 jours...

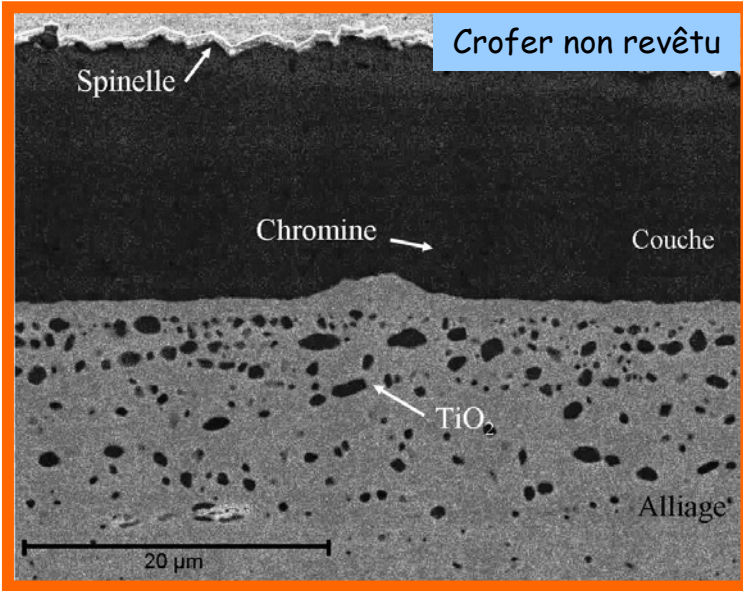


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

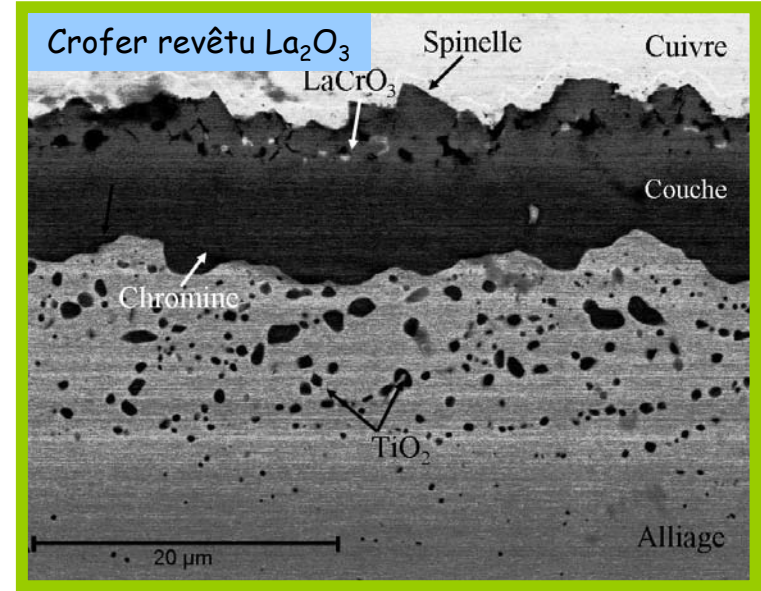


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

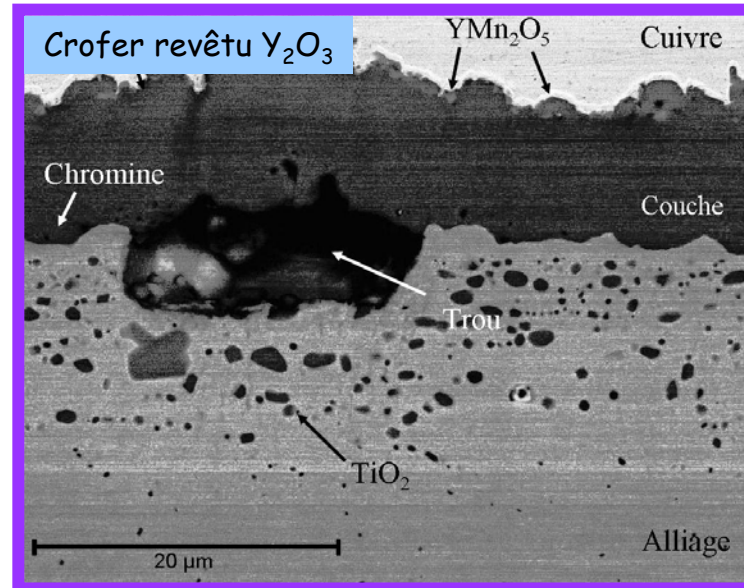
Après 640 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

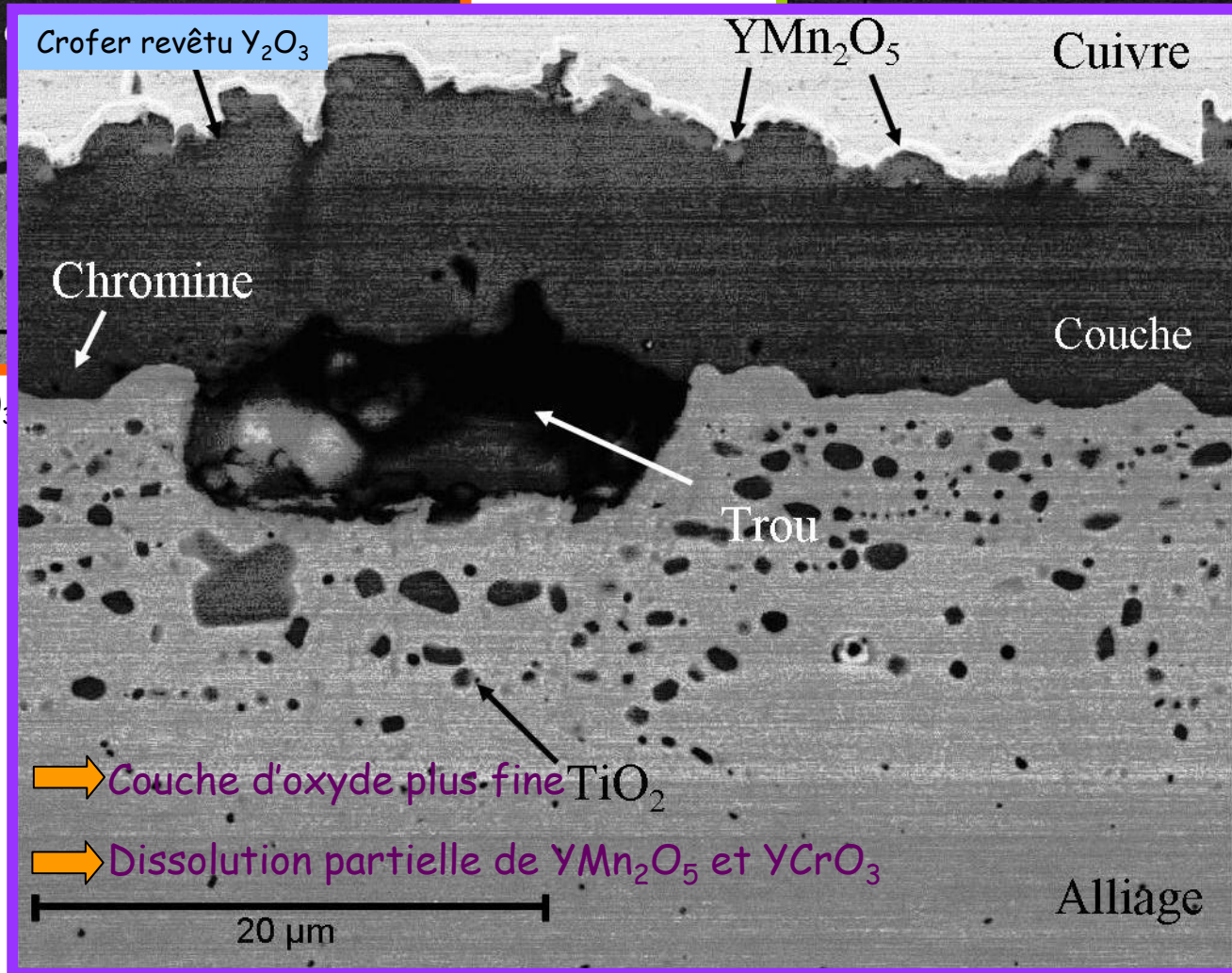
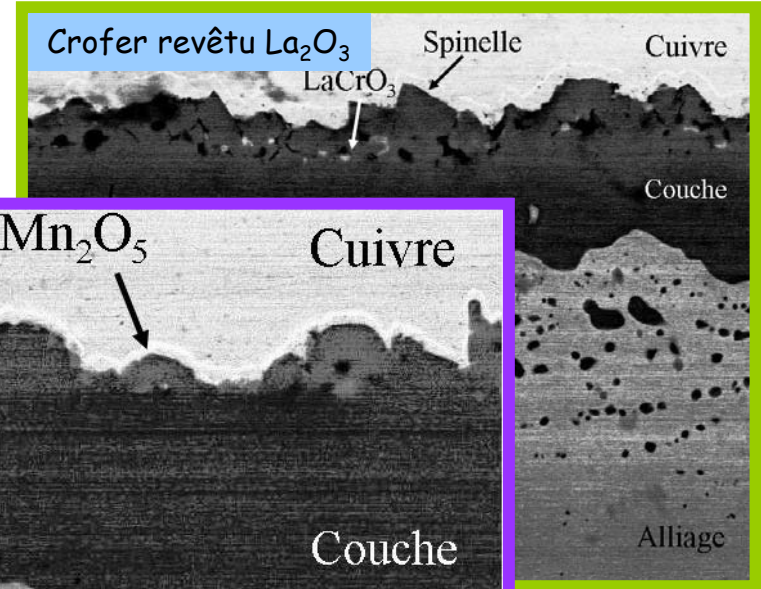
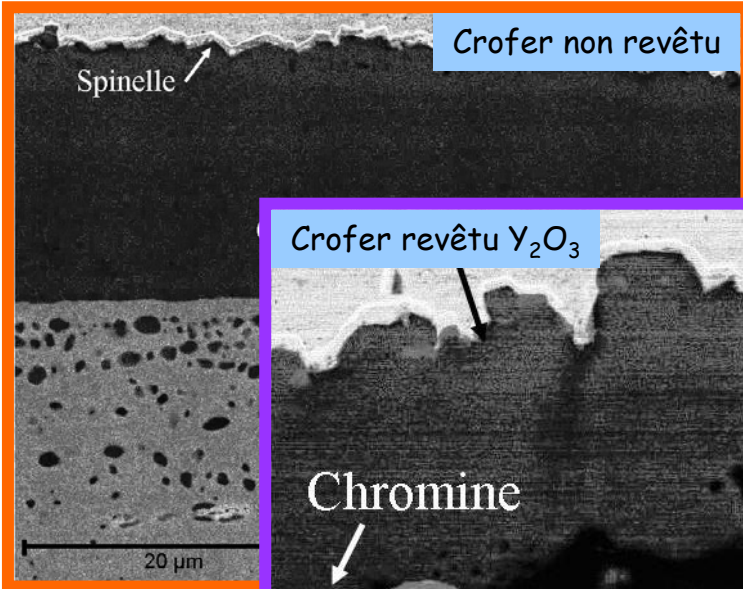


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃

Après 640 jours...

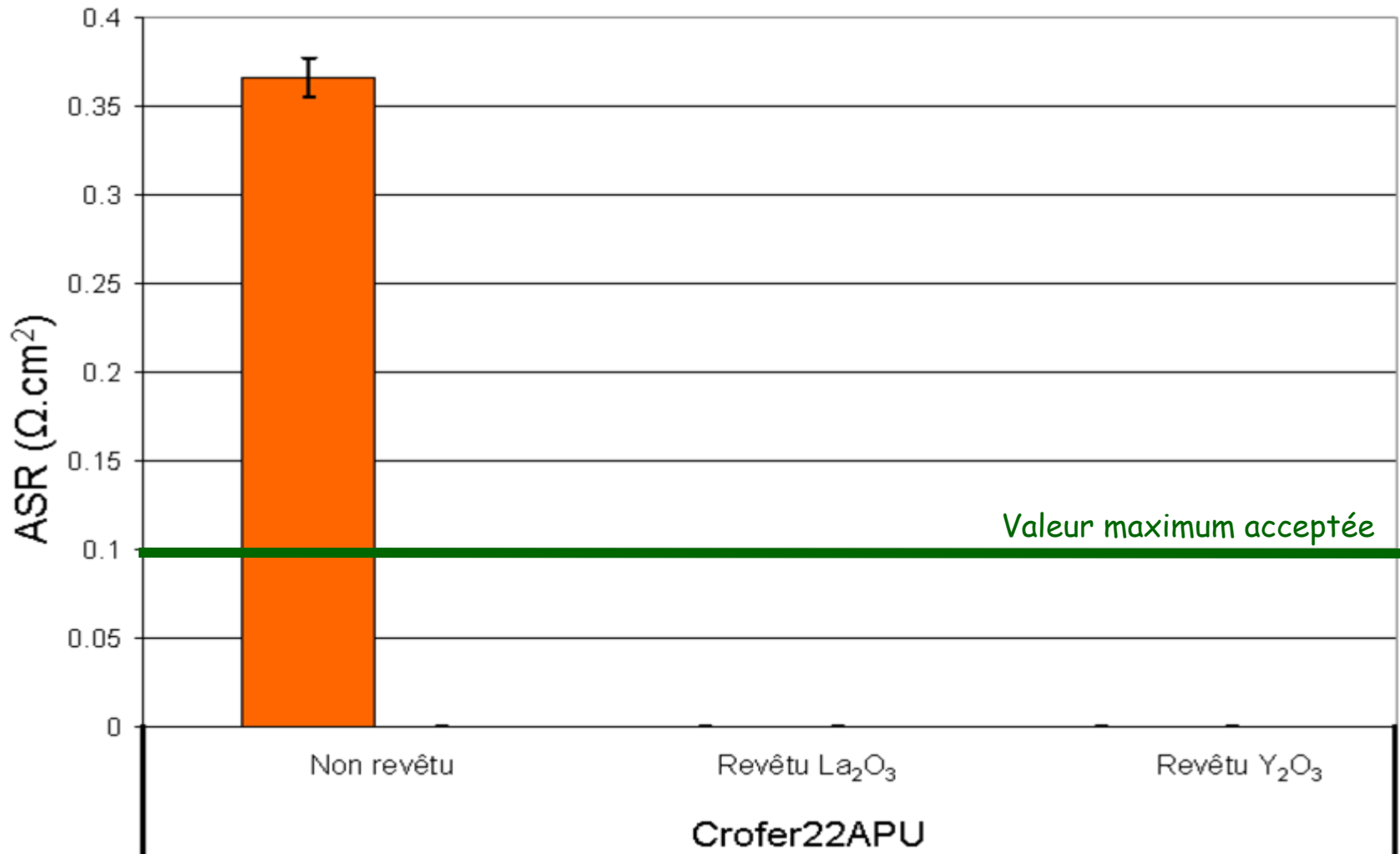


DRX : (Cr,Mn)

DRX : $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3

Après 640 jours...

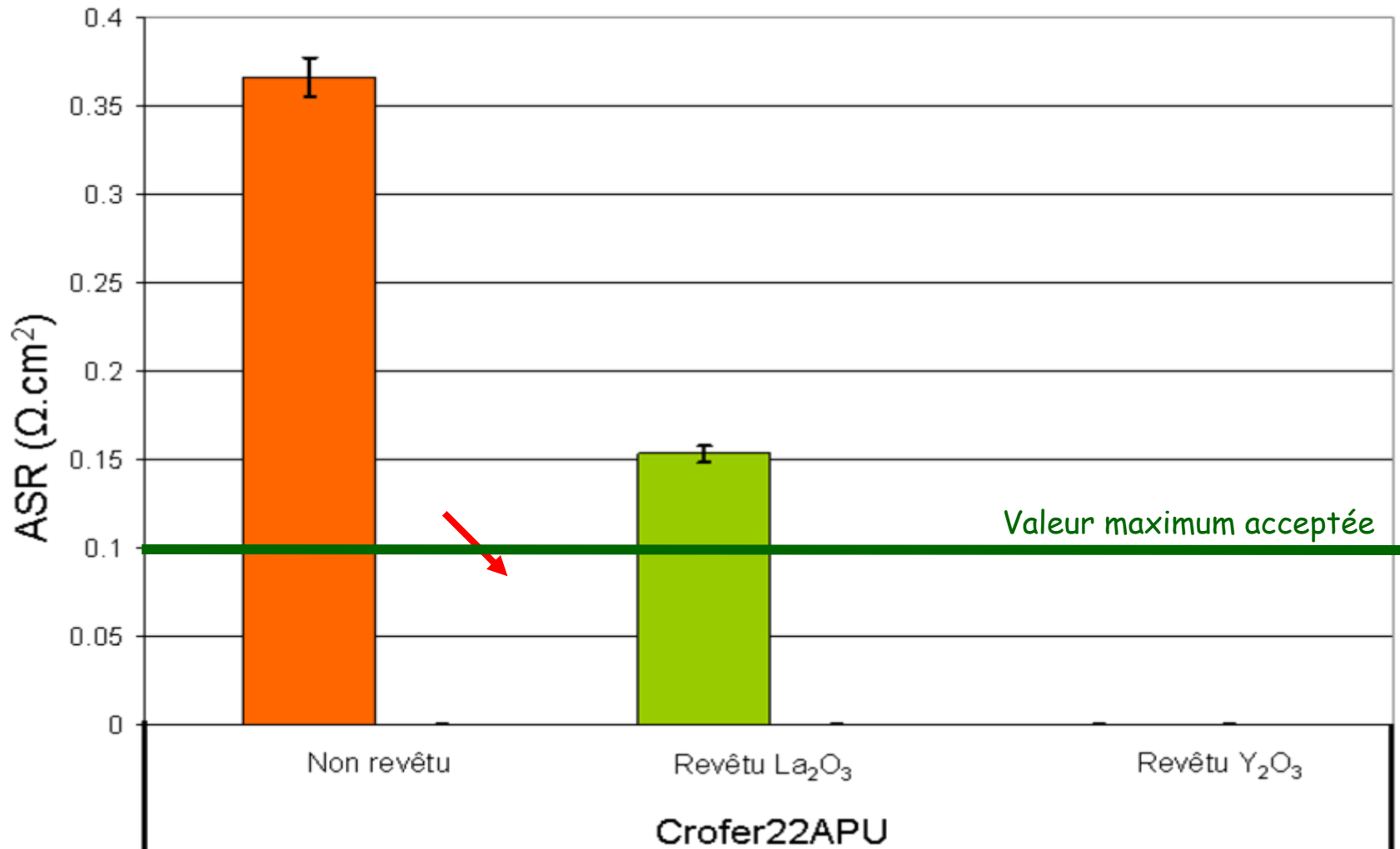
Propriétés électriques : paramètre ASR à 800°C sous air



Le paramètre ASR du Crofer22APU non revêtu est supérieur à $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Après 640 jours...

Propriétés électriques : paramètre ASR à 800°C sous air

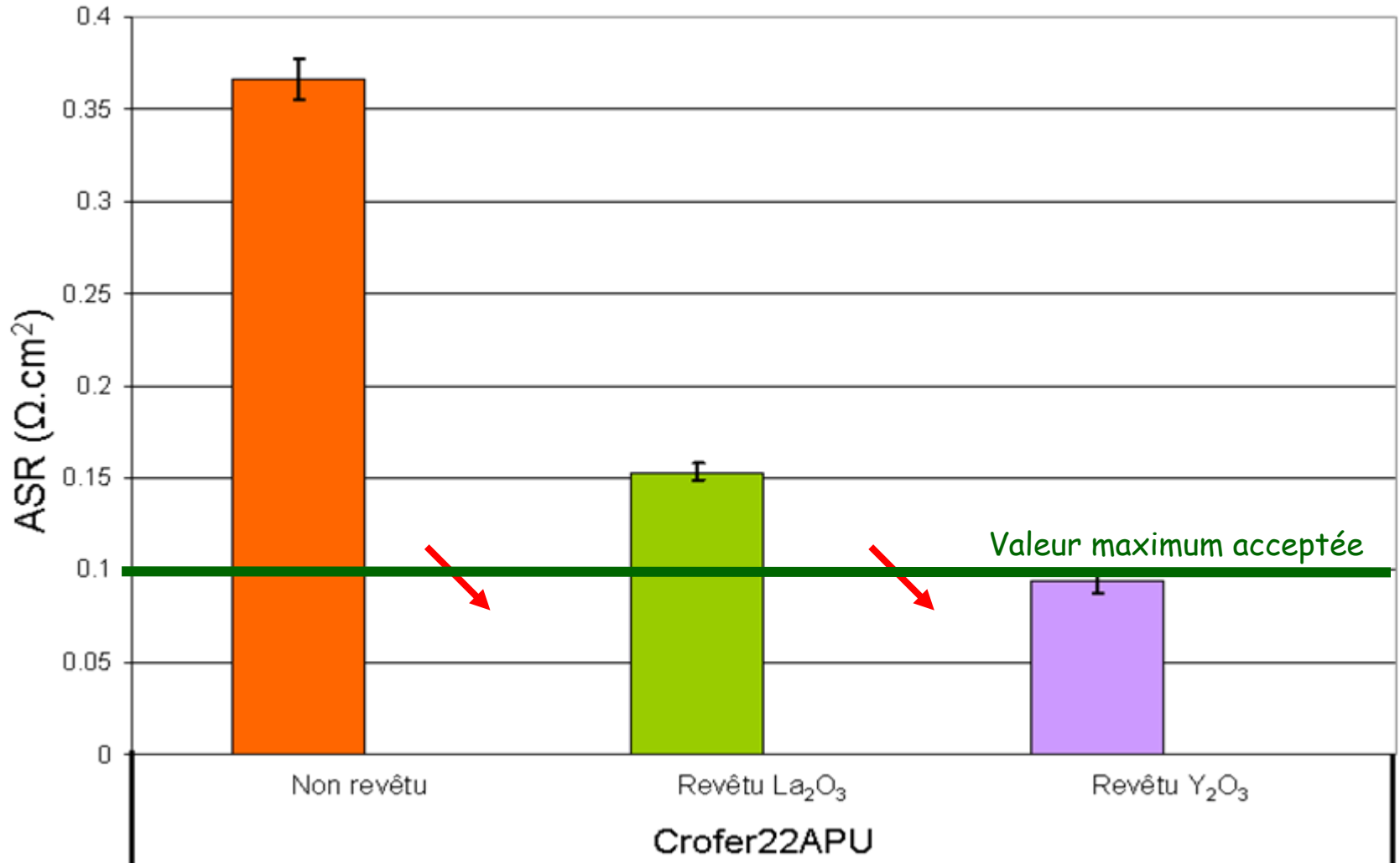


➡ Le paramètre ASR du Crofer22APU non revêtu est supérieur à $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$

➡ Effet bénéfique du revêtement de La_2O_3

Après 640 jours...

Propriétés électriques : paramètre ASR à 800°C sous air

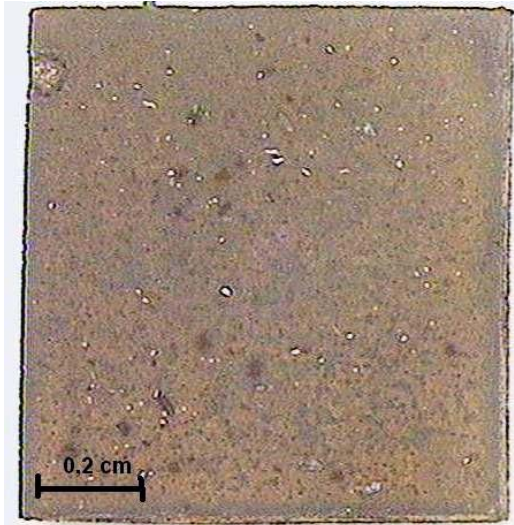


➡ Le paramètre ASR du Crofer22APU non revêtu est supérieur à 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

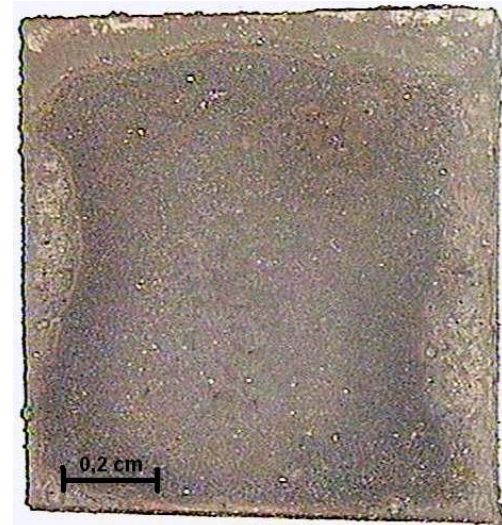
➡ Effet bénéfique du revêtement de La_2O_3 et du revêtement de Y_2O_3

Comportement à l'oxydation après 960 jours ...

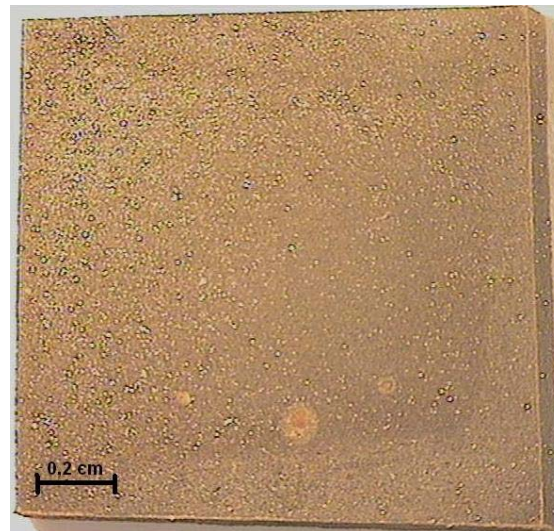
Après 960 jours...



Crofer22APU non revêtu



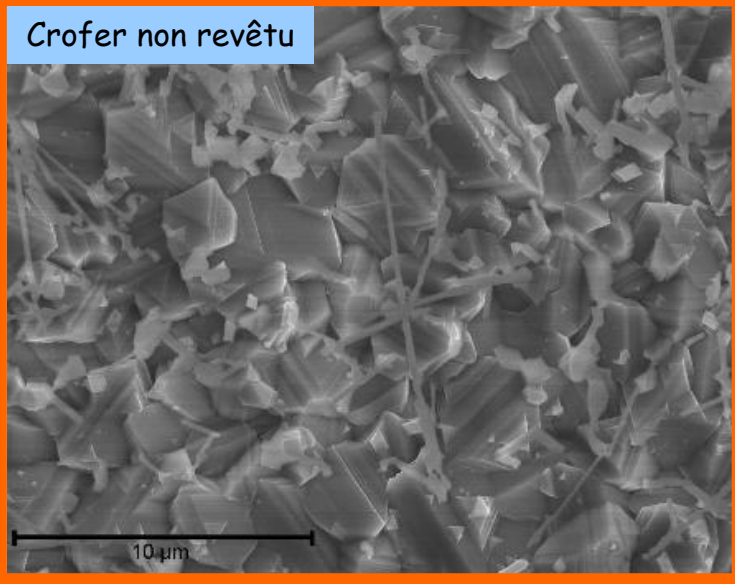
Crofer22APU revêtu La_2O_3



Crofer22APU revêtu Y_2O_3

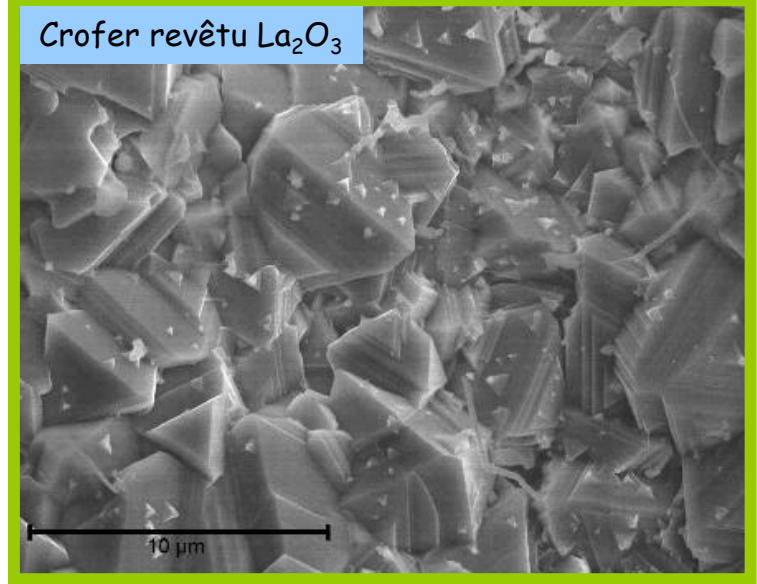
Après 960 jours...

Crofer non revêtu



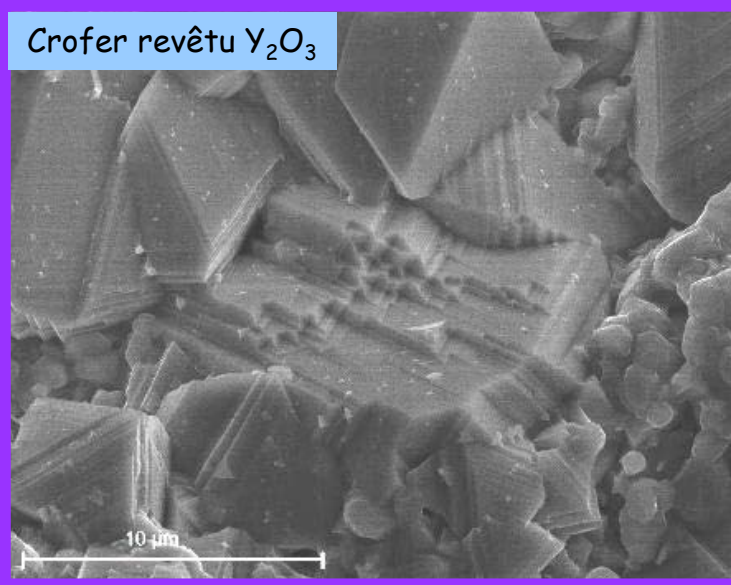
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , TiO_2

Crofer revêtu La_2O_3



DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3

Crofer revêtu Y_2O_3



DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3

Conclusion...

Résistance à la corrosion de l'alliage Crofer22APU :

Bonne adhérence de la couche d'oxyde

↗ ASR

Le revêtement de La_2O_3 est prometteur

↘ épaisseur oxyde

↘ ASR mais supérieur à $0,1 \Omega.\text{cm}^2$

LaCrO_3 entièrement dissout dans l'oxyde

Le revêtement de Y_2O_3 est prometteur

↘ épaisseur oxyde

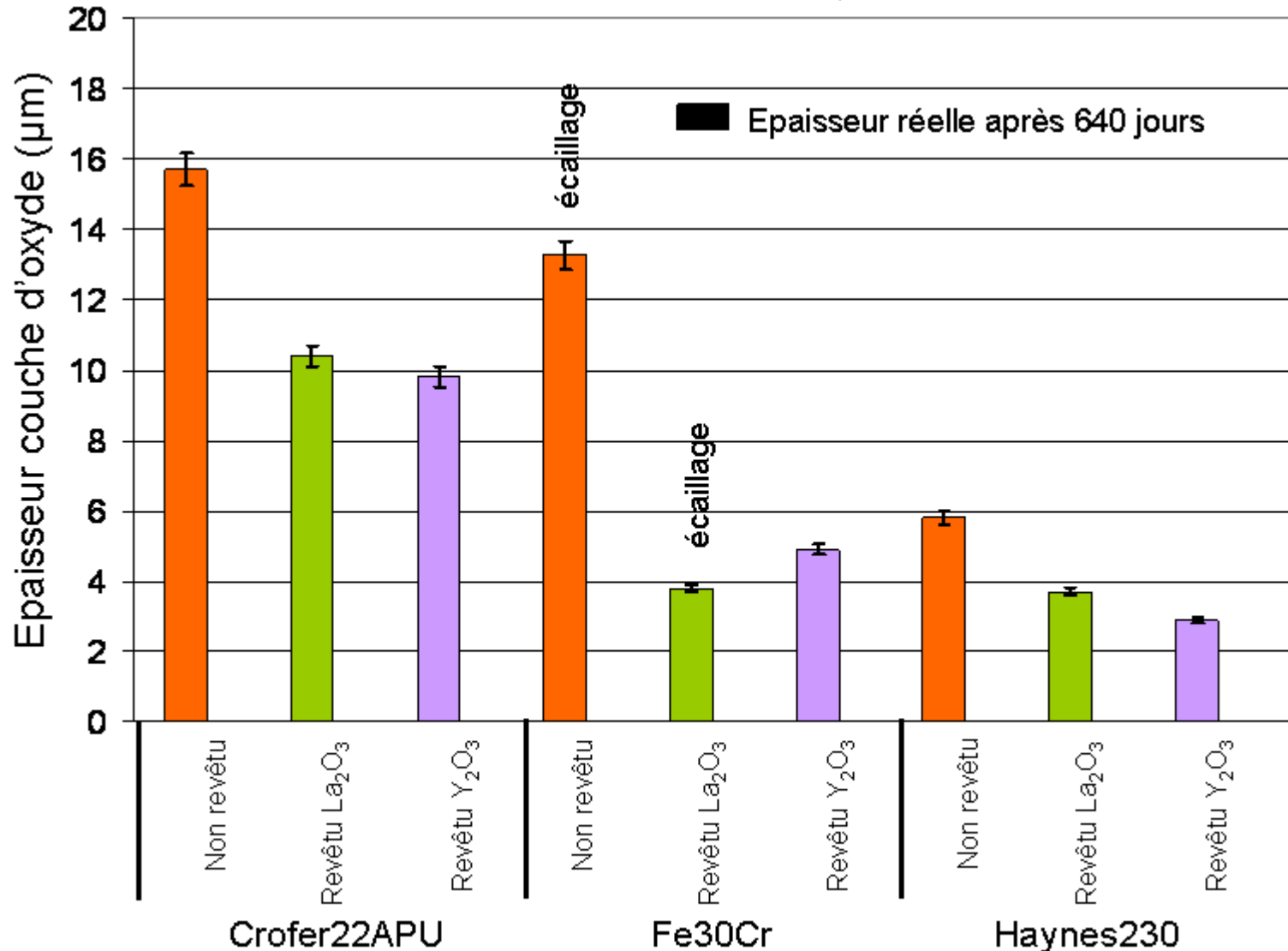
↘ ASR

Formation d'une couche de YMn_2O_5 et de YCrO_3

Présence de pores

Conclusion...

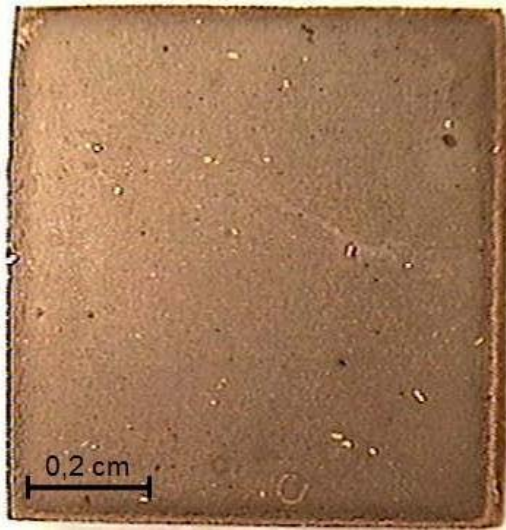
Comportement des autres alliages après 640 jours sous air à 800°C



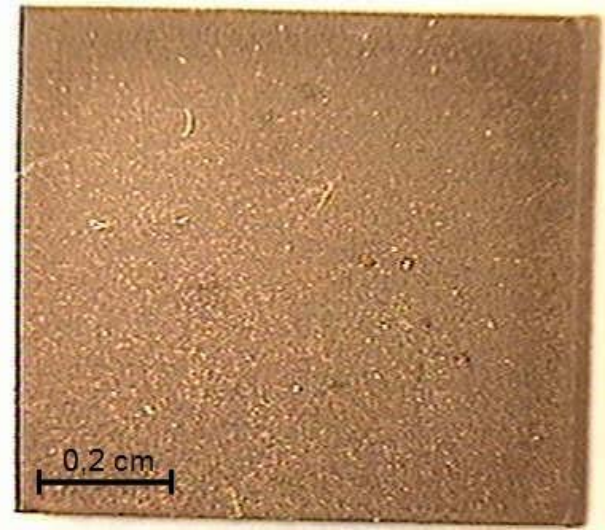
Effet d'un traitement de pré-oxydation ...

Comportement à l'oxydation après 320 jours ...

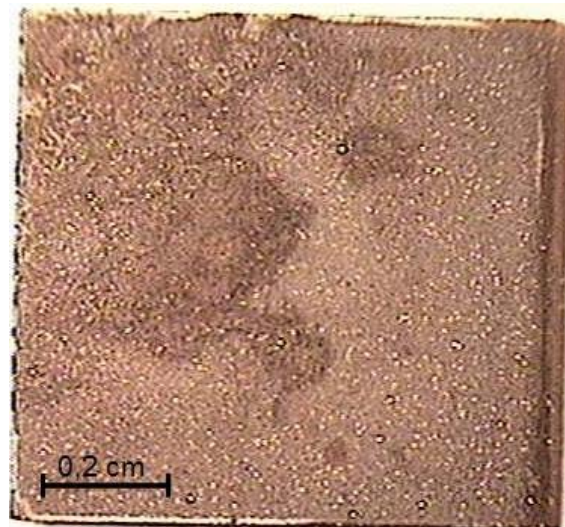
Après 320 jours...



Crofer22APU non revêtu pré-oxydé



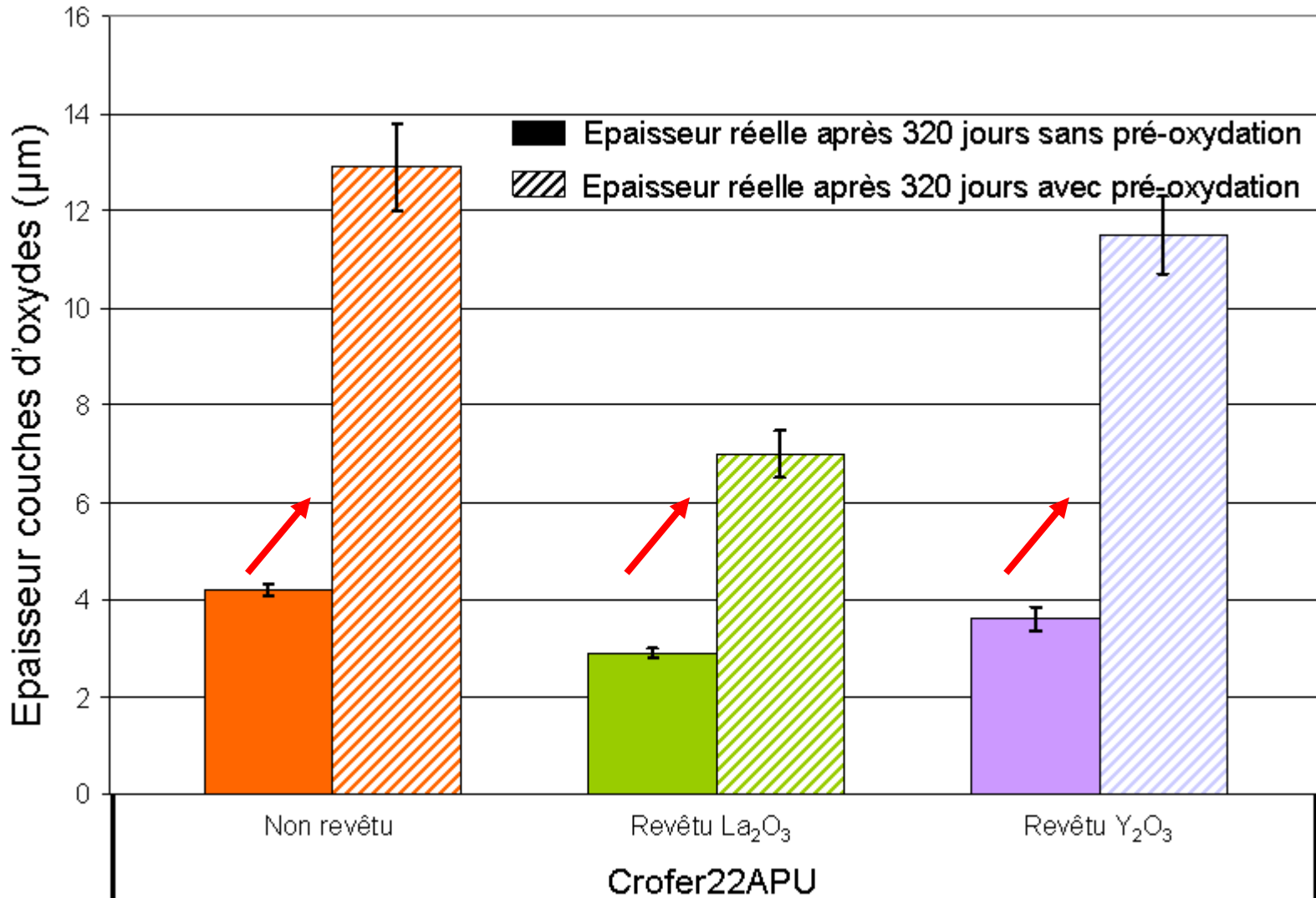
Crofer22APU revêtu La_2O_3 pré-oxydé



Crofer22APU revêtu Y_2O_3 pré-oxydé

Après 320 jours...

Cinétique de corrosion



Plus d'effet bénéfique de la pré-oxydation après 320 jours à 800°C

Plan

- Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs
 - Oxydation sous air
 - Oxydation sous $H_2/10\%H_2O$
- Vitesse d'oxydation
- Morphologie des couches d'oxydes
- Propriétés électriques
- Effet d'un traitement de pré-oxydation de 2 h à 1 000°C
 - Vieillessement longue durée sous air à 800°C
 - 320 jours (7 680 heures)
 - 640 jours (15 360 heures)
 - 960 jours (23 040 heures)
 - Mécanismes de corrosion
 - Effet d'un revêtement de La_2O_3
 - Effet d'une pré-oxydation
 - Rôle de la vapeur d'eau
- Conclusion et perspectives

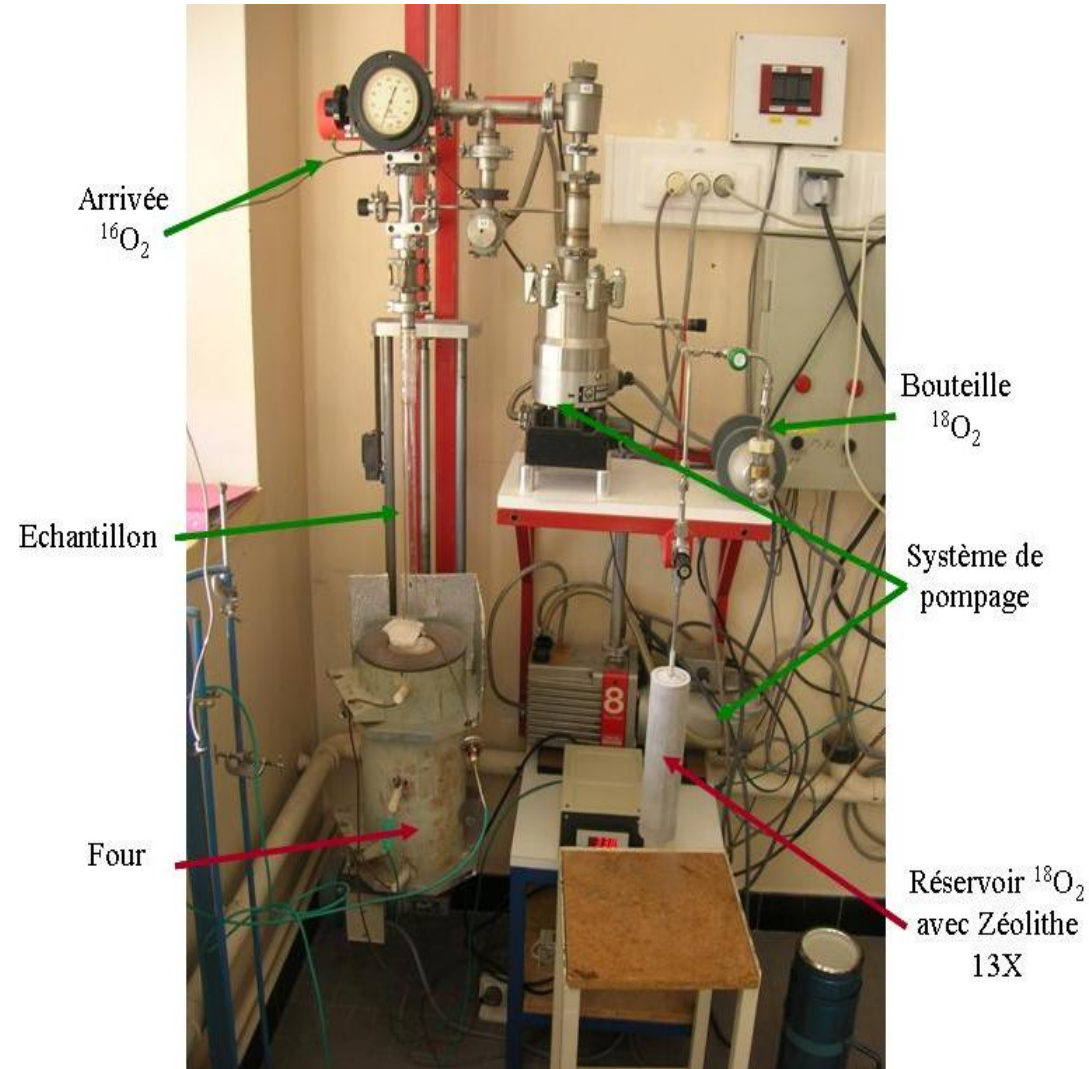
Effet d'un revêtement de La_2O_3 ...

Effet d'un revêtement de La_2O_3

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2$ / $^{18}\text{O}_2$



Détermination du temps de marquage



Effet d'un revêtement de La_2O_3

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2$ / $^{18}\text{O}_2$



Détermination du temps de marquage



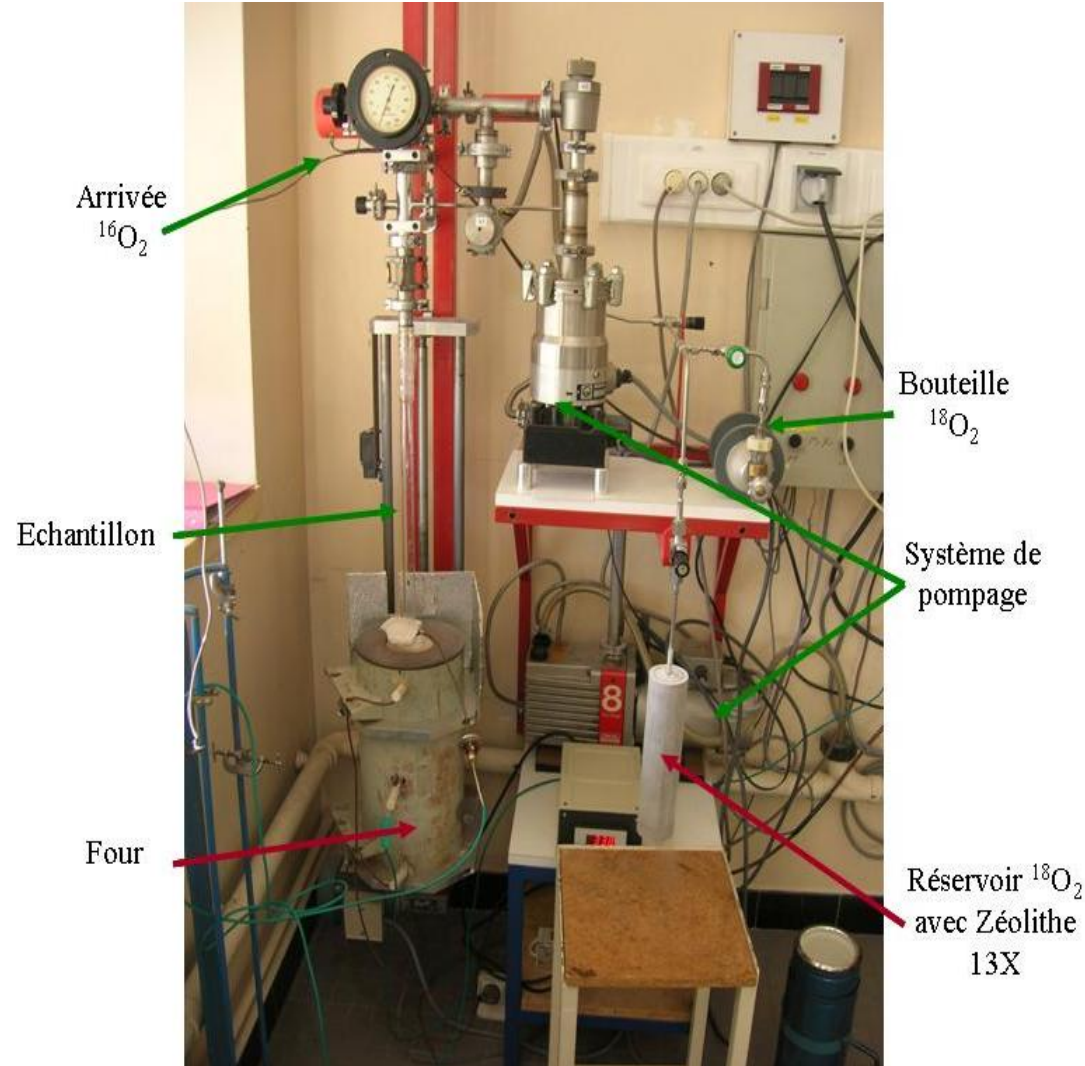
6 heures : $^{16}\text{O}_2$
16 heures : $^{18}\text{O}_2$



Détermination du profil de composition par SIMS

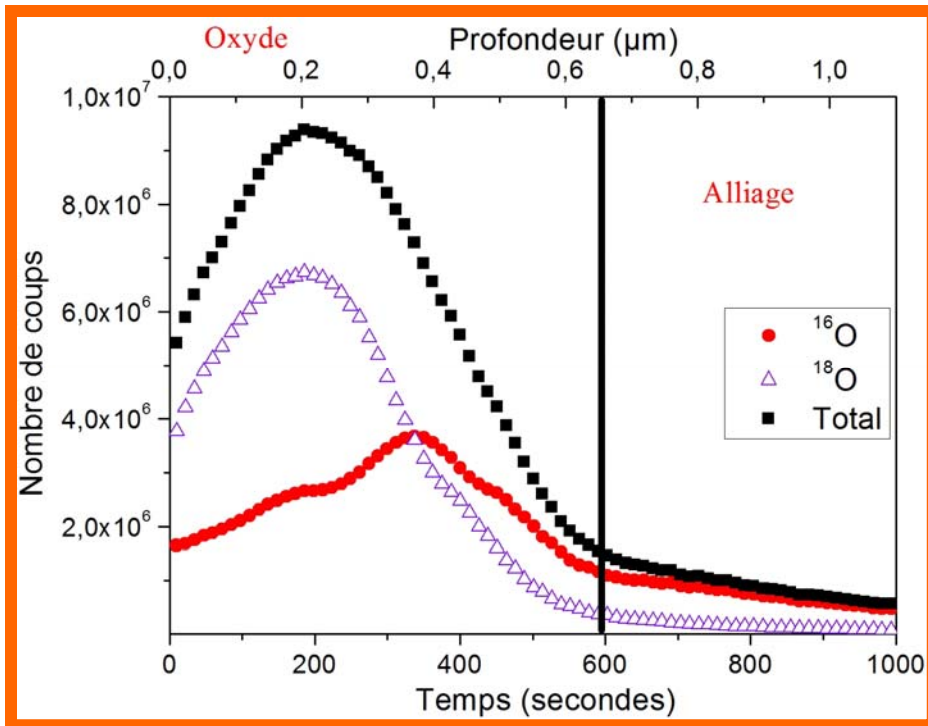


Interprétation



Effet d'un revêtement de La_2O_3

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2 / ^{18}\text{O}_2$



Crofer22APU non revêtu

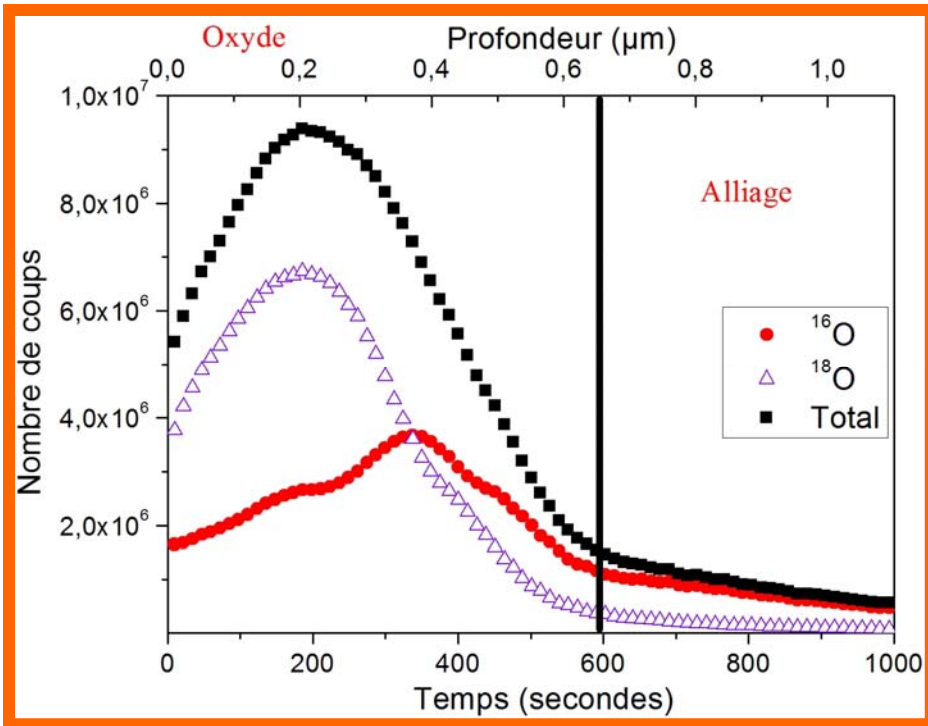
- ➔ Croissance par diffusion cationique
- ➔ Légère contribution anionique
- ➔ En accord avec la littérature*

Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).

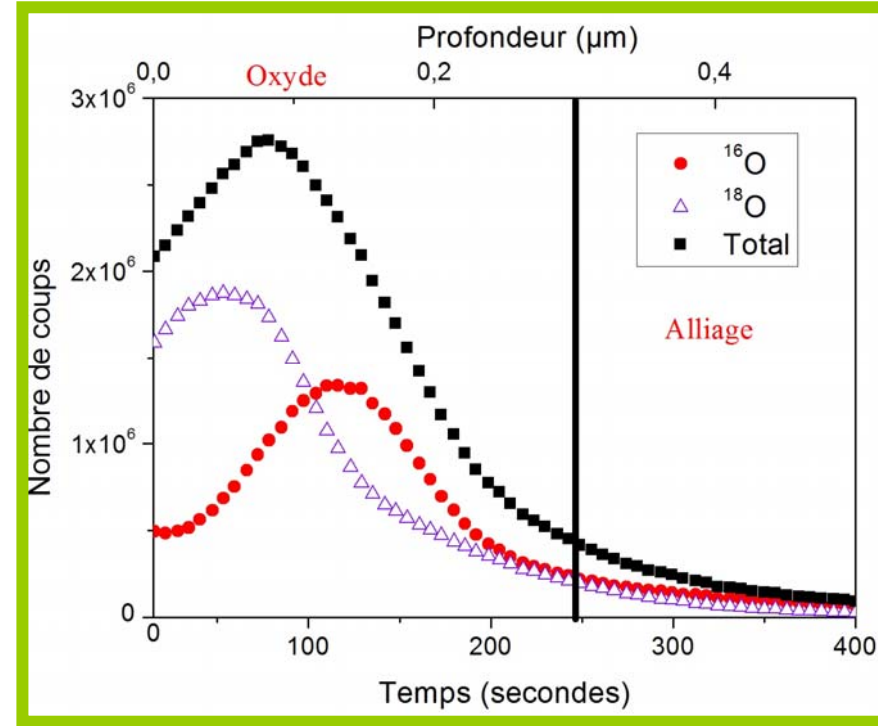
S. Chevalier et al. : Materials Science Forum 369-372 (2001) 327-336.

Effet d'un revêtement de La_2O_3

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2 / ^{18}\text{O}_2$



Crofer22APU non revêtu



Crofer22APU revêtu La_2O_3

➡ Croissance par diffusion cationique

➡ Croissance par diffusion cationique

➡ Légère contribution anionique

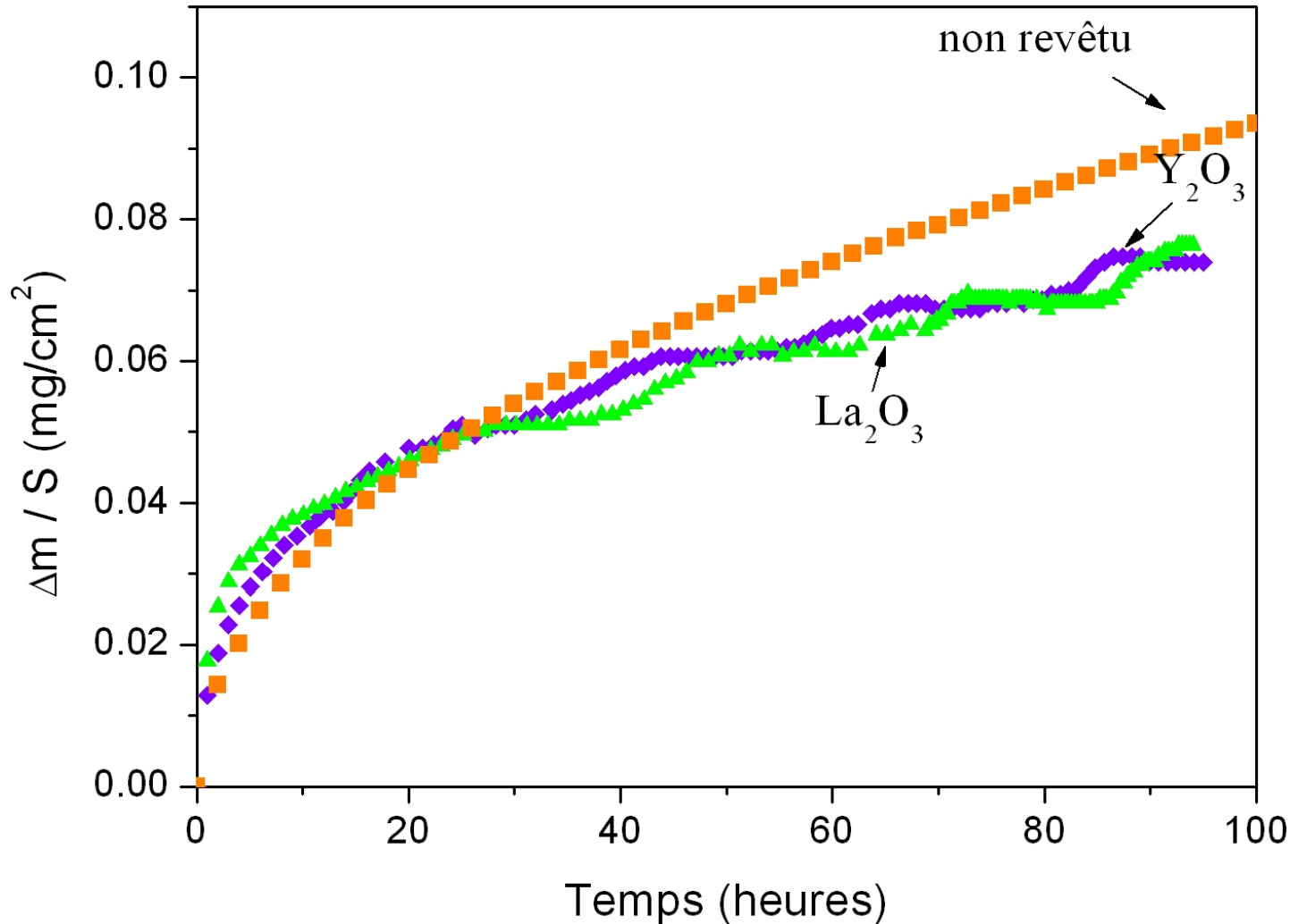
➡ Légère contribution anionique

➡ Pas de modification du mécanisme d'oxydation

➡ En contradiction avec la littérature*

Effet d'un revêtement de La_2O_3

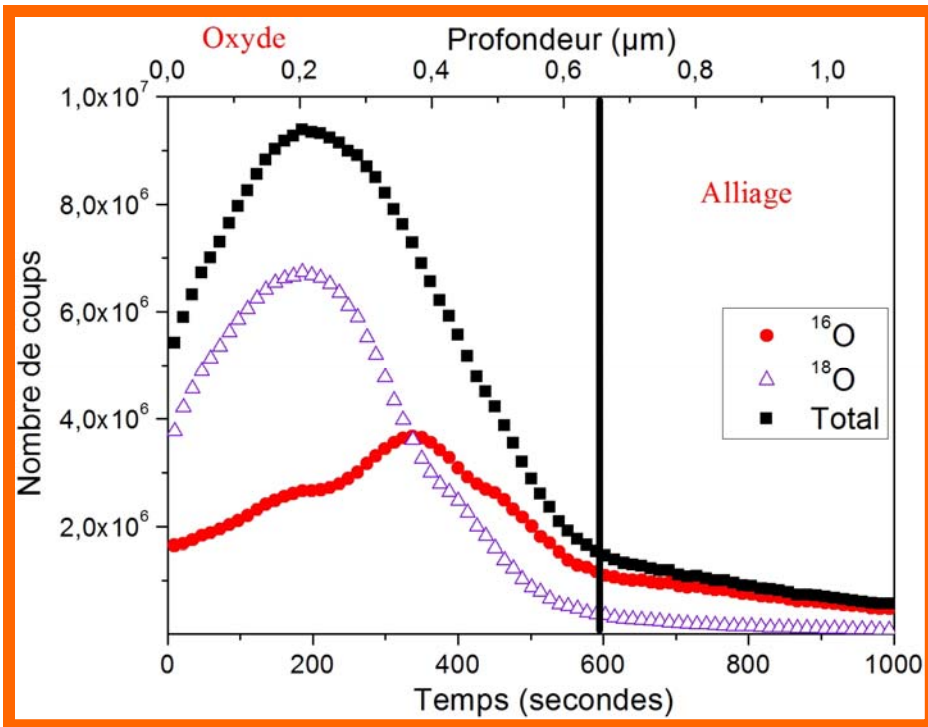
Analyses thermogravimétriques à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



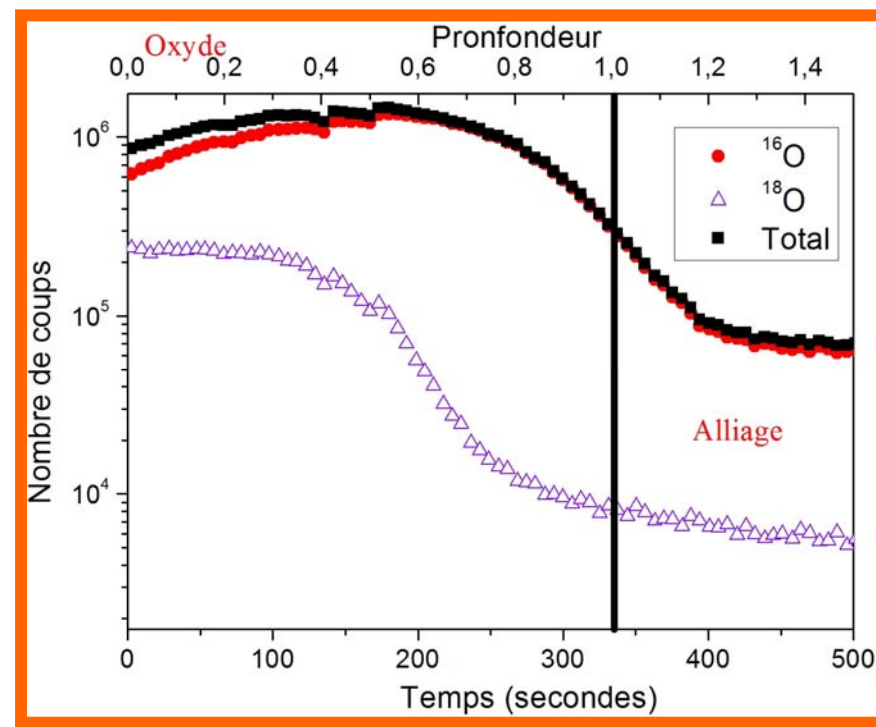
Effet d'une pré-oxydation

Effet d'une pré-oxydation

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2 / ^{18}\text{O}_2$



Crofer22APU non revêtu



Crofer22APU non revêtu pré-oxydé

➡ Croissance par diffusion cationique

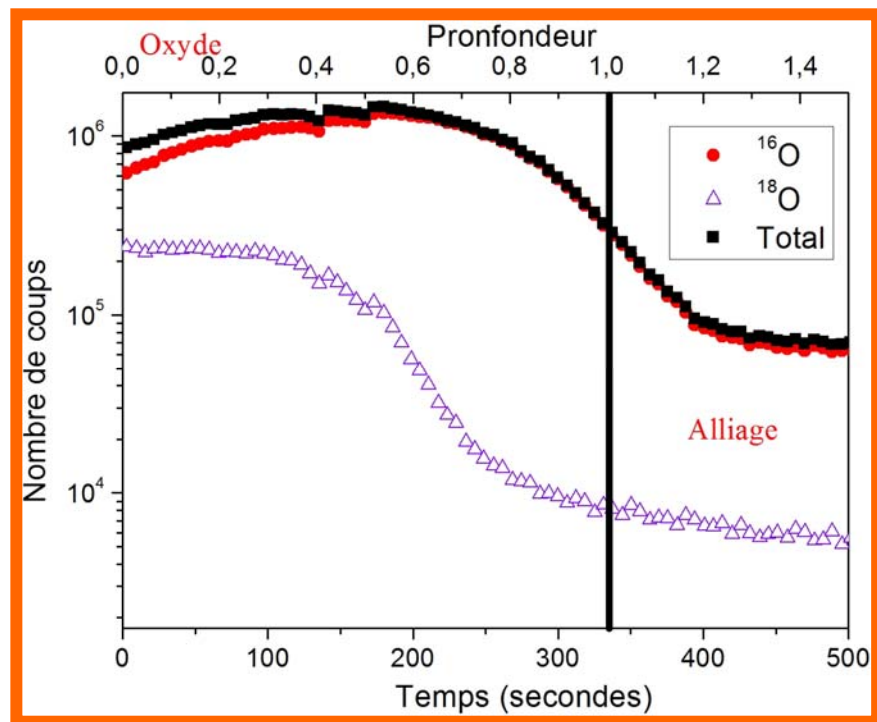
➡ Augmentation de la diffusion de l'Oxygène 18

➡ Légère contribution anionique

➡ La pré-oxydation augmente la diffusion de l'oxygène

Effet d'une pré-oxydation

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2$ / $^{18}\text{O}_2$

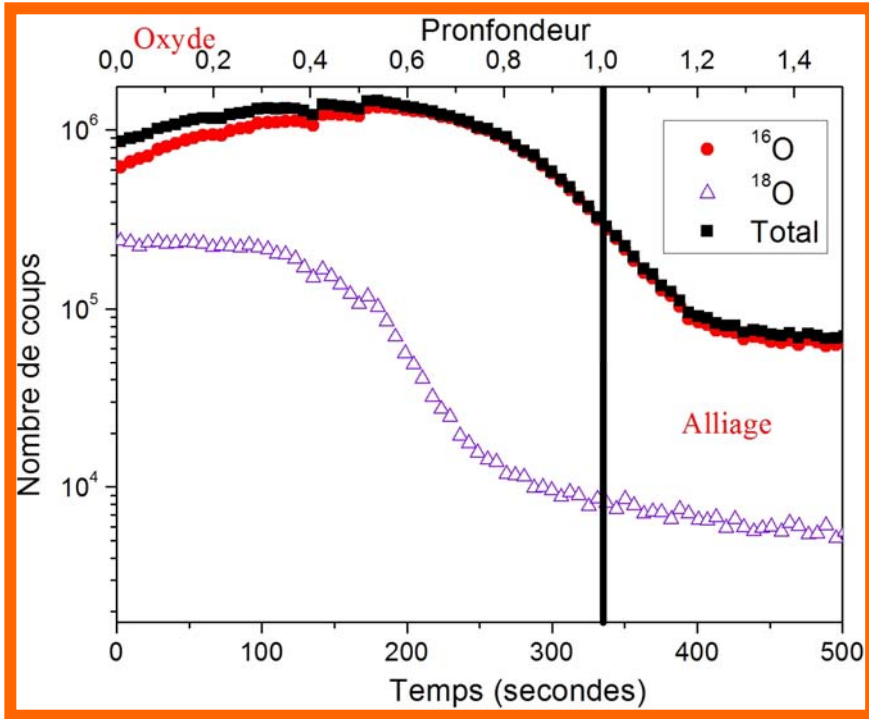


Crofer22APU non revêtu pré-oxydé

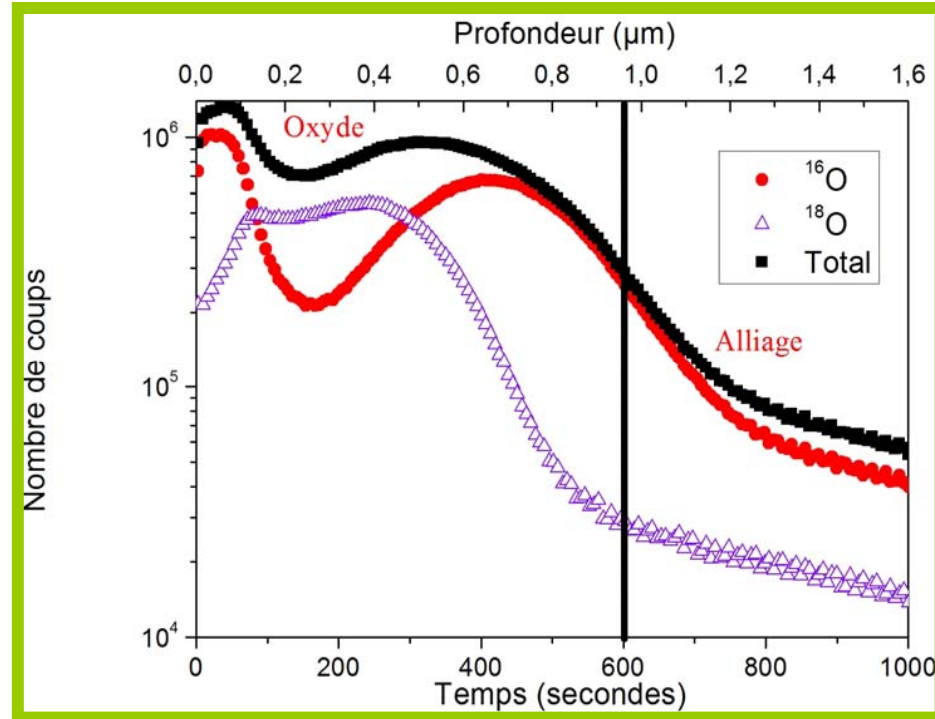
➔ Augmentation de la diffusion de l'Oxygène 18

Effet d'une pré-oxydation

Marquage isotopique sous $^{16}\text{O}_2 / ^{18}\text{O}_2$



Crofer22APU non revêtu pré-oxydé



Crofer22APU revêtu La_2O_3 pré-oxydé

➡ Augmentation de la diffusion de l'Oxygène 18

➡ Augmentation de la diffusion de l'Oxygène 18

➡ La pré-oxydation augmente la diffusion de l'oxygène

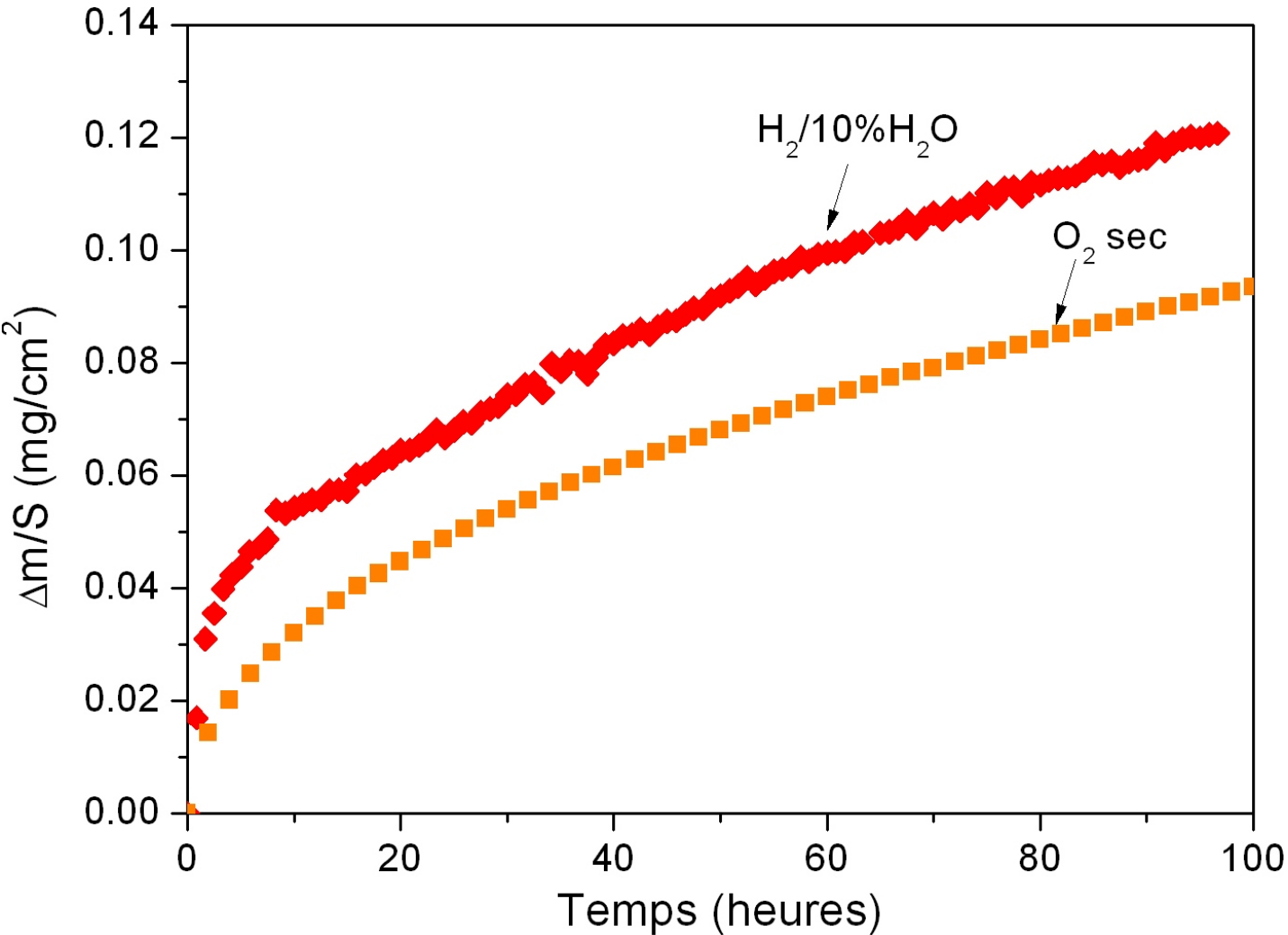
Rôle de la vapeur d'eau ...

Rôle de la vapeur d'eau

Vieillissement sous O_2 , H_2 /10% H_2O

Rôle de la vapeur d'eau

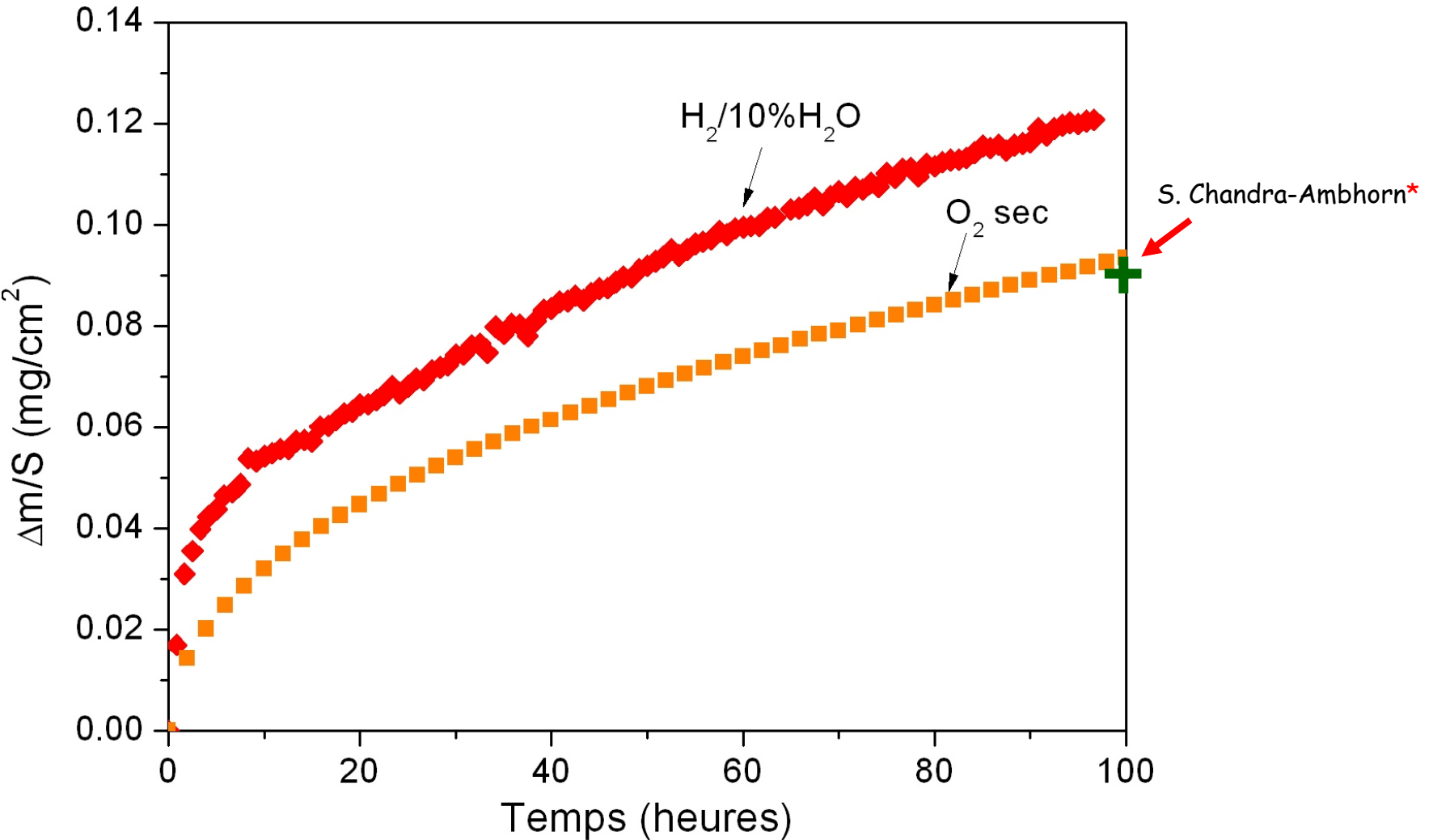
Vieillessement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$



➡ Sous hydrogène, la vapeur d'eau semble accélérer l'oxydation

Rôle de la vapeur d'eau

Viellissement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$



➡ Nos résultats semblent contradictoires avec la littérature

Rôle de la vapeur d'eau

Vieillessement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$

W. J. Quadackers et al. : The European Fuel Cell Forum, Switzerland, 2000, 827-836

H. Kurokawa et al. : Solid State Ionics 168 (2004) 13-21

T. Brylewski et al. : Solid State Ionics 143 (2001) 131-150

S. Chandra-Ambhorn et al.: Journal of power sources 171 (2007) 688-695

...



Vitesse d'oxydation similaire sous air et sous H_2/H_2O



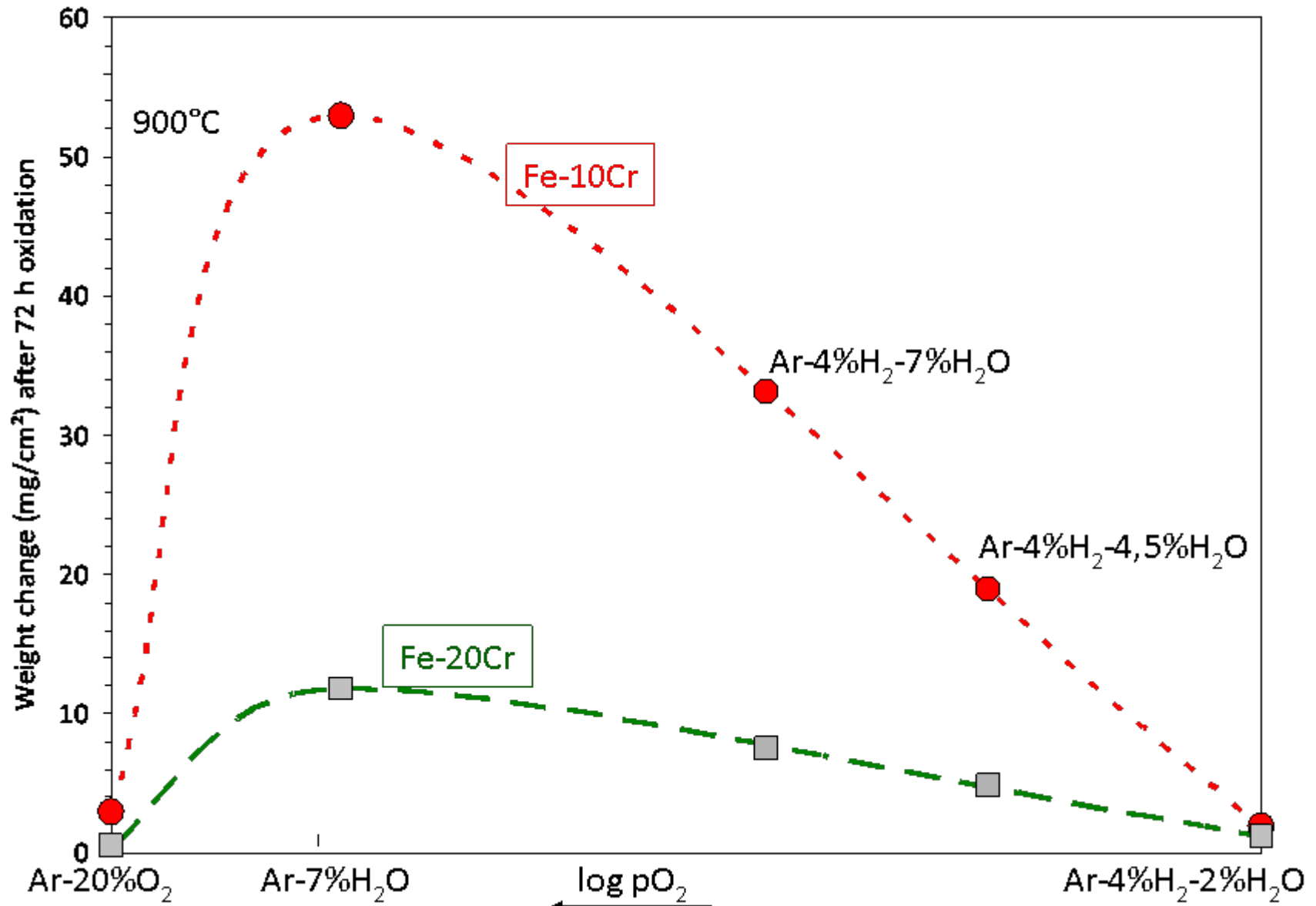
Leur vieillissement est réalisé sous moins de 5% de vapeur d'eau



Zurek et al. : European Federation Corrosion workshop, Dechema, Francfort, octobre 2009

Rôle de la vapeur d'eau

Vieillessement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$



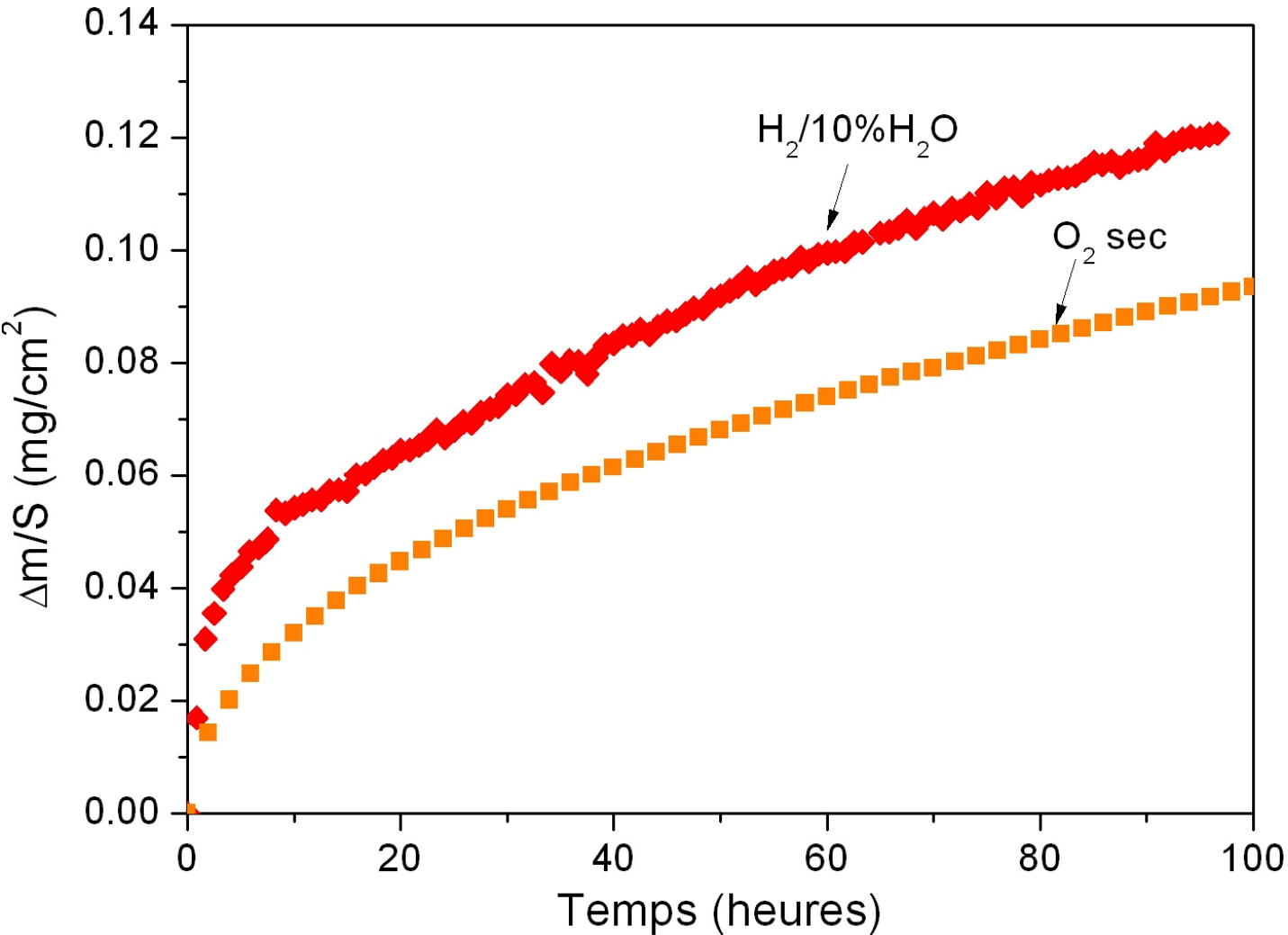
*Zurek et al. : European Federation Corrosion workshop, Dechema, Francfort, octobre 2009

*Zurek et al. : Scripta Materialia 57 (2007) 845-848

*Zurek et al. : Oxidation of metals 69 (2008) 143-162

Rôle de la vapeur d'eau

Vieillessement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$



➡ Sous H_2 , pour % (H_2O) > 5%, l' H_2O accélère le phénomène de corrosion

Rôle de la vapeur d'eau

Marquage isotopique sous H_2 / D_2O



Détermination du temps de marquage



24 heures



➡ Pas de deutérium, de deutons ou d'ions OD^- décelés par SIMS

➡ Le proton n'a aucune influence

➡ Le proton de l'eau n'a aucune influence

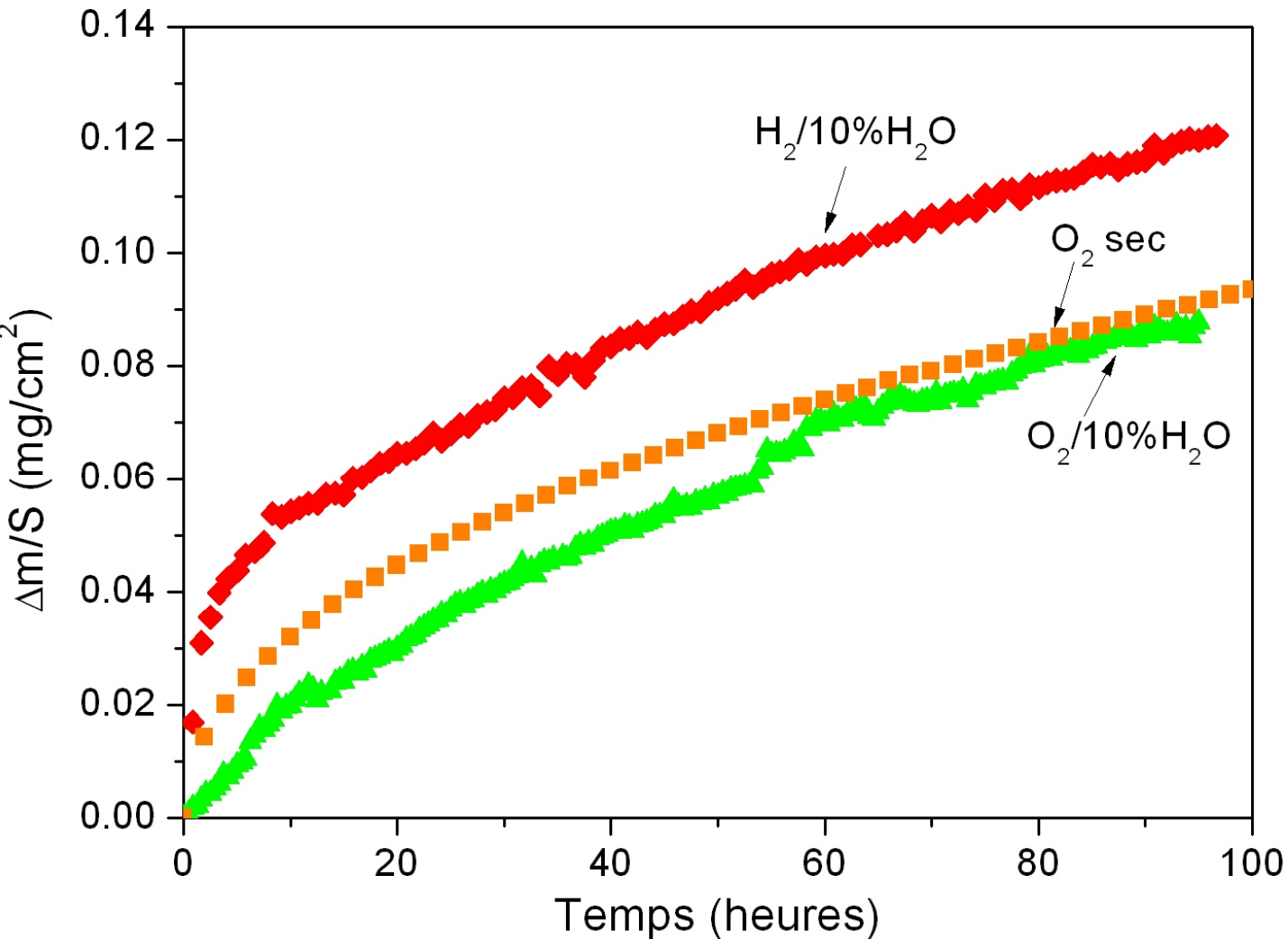
➡ Le proton n'est qu'un intermédiaire de réaction

➡ Le proton « disparaît » lors du refroidissement

➡ Le montage ne permet pas de marquer à l'eau deutérée

Rôle de la vapeur d'eau

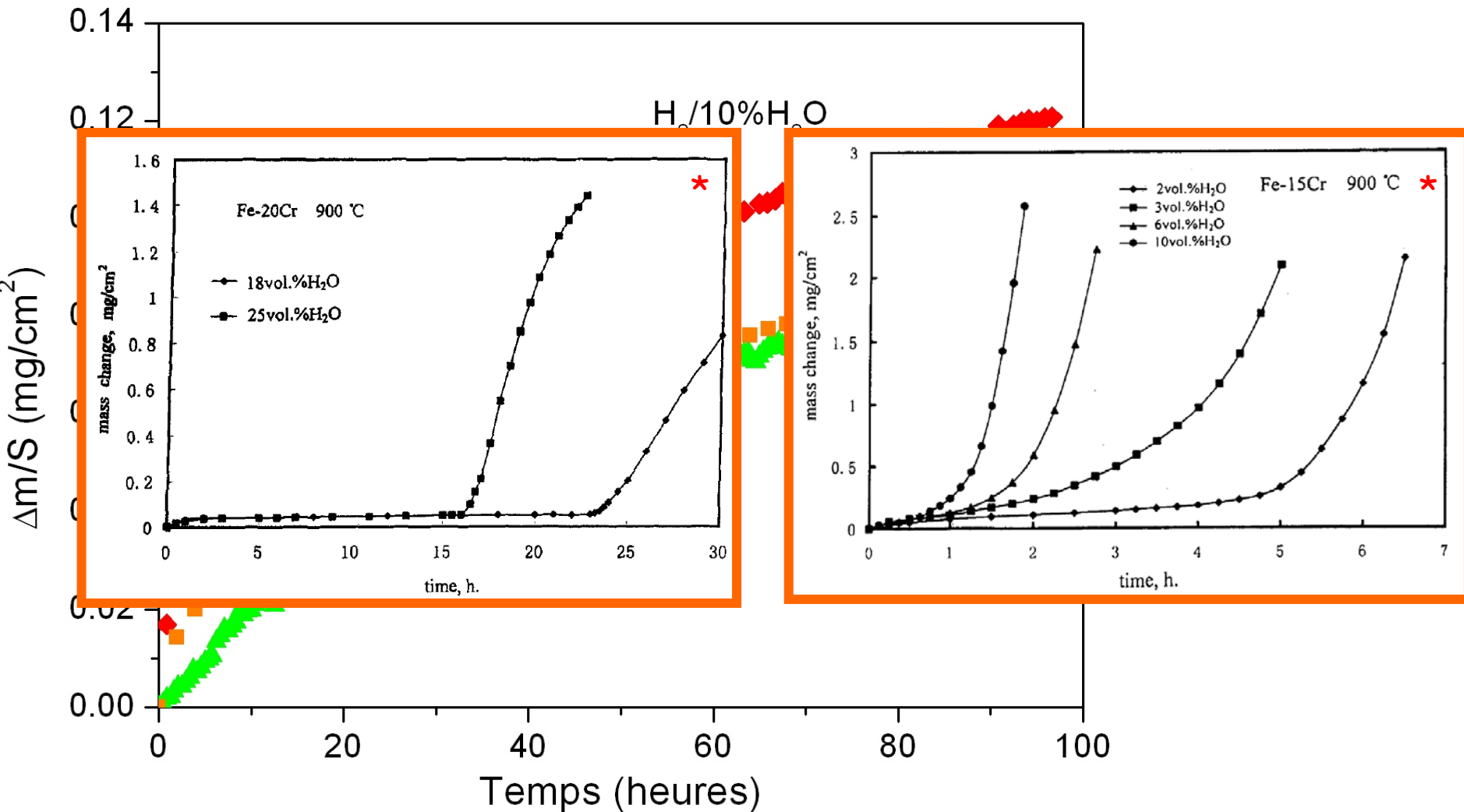
Viellissement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$, $O_2/10\%H_2O$



➡ Sur 100 heures la vapeur d'eau ne semble pas avoir d'influence

Rôle de la vapeur d'eau

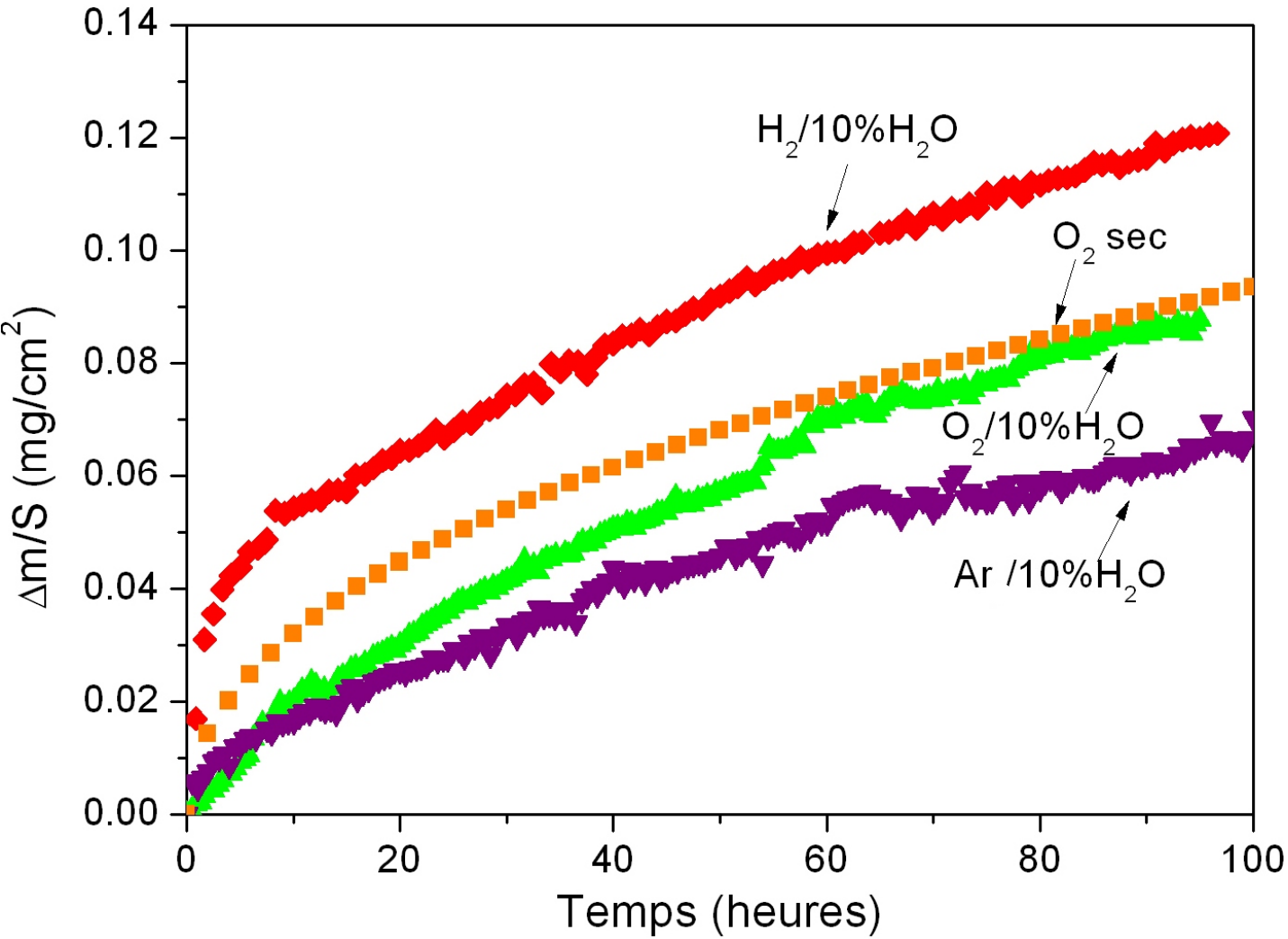
Viellissement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$, $O_2/10\%H_2O$



➡ La vapeur d'eau a un effet néfaste sur la résistance à la corrosion

Rôle de la vapeur d'eau

Viellissement sous O_2 , $H_2/10\%H_2O$, $O_2/10\%H_2O$, $Ar/10\%H_2O$



➡ Ce résultat est en contradiction avec la littérature *

*S. Henry, Thèse de doctorat, INP grenoble, 2000
*Zurek et al. : Scripta Materialia 57 (2007) 845-848
*Zurek et al. : Oxidation of metals 69 (2008) 143-162

Conclusion...

Effet d'un revêtement de La_2O_3 :

Alliage non revêtu : mécanisme d'oxydation principalement cationique

Présence du revêtement de La_2O_3

↘ vitesse d'oxydation

Pas d'inversion du mécanisme d'oxydation

Effet d'une pré-oxydation :

↘ vitesse d'oxydation

Augmentation de la diffusion en oxygène

Effet de la vapeur d'eau :

Effet néfaste de la vapeur d'eau
Pas de mécanisme clairement défini

Conclusion générale...

Conclusion générale

Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (640 jours)			100 heures	
		k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	écaillage
Crofer22APU	Nu								
	La ₂ O ₃								
	Y ₂ O ₃								
Fe30Cr	Nu								
	La ₂ O ₃								
	Y ₂ O ₃								
Haynes230	Nu								
	La ₂ O ₃								
	Y ₂ O ₃								

Conclusion générale

Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (640 jours)			100 heures	
		k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	écaillage
Crofer22APU	Nu	2,6*10 ⁻¹⁴	0,086						
	La ₂ O ₃	++	+++						
	Y ₂ O ₃	+	---						
Fe30Cr	Nu	3,1*10 ⁻¹³	0,087	x					
	La ₂ O ₃	+++	++						
	Y ₂ O ₃	+++	---						
Haynes230	Nu	2,8*10 ⁻¹⁵	0,072						
	La ₂ O ₃	≈	++						
	Y ₂ O ₃	≈	---						

Conclusion générale

Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (640 jours)			100 heures	
		k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	écaillage
Crofer22APU	Nu	2,6*10 ⁻¹⁴	0,086		16	0,370			
	La ₂ O ₃	++	+++		+	+	x		
	Y ₂ O ₃	+	---		+	++	x		
Fe30Cr	Nu	3,1*10 ⁻¹³	0,087	x	13		xxx		
	La ₂ O ₃	+++	++		+++		xx		
	Y ₂ O ₃	+++	---		+++				
Haynes230	Nu	2,8*10⁻¹⁵	0,072		6				
	La ₂ O ₃	≈	++		++				
	Y ₂ O ₃	≈	---		++				

Conclusion générale

Effet d'un revêtement d'oxyde d'éléments réactifs

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (640 jours)			100 heures	
		k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	écaillage
Crofer22APU	Nu	2,6*10 ⁻¹⁴	0,086		16	0,205		2,9*10⁻¹⁴	
	La ₂ O ₃	++	+++		+	+	x	+	
	Y ₂ O ₃	+	---		+	++	x	+	
Fe30Cr	Nu	3,1*10 ⁻¹³	0,087	x	13		xxx	1,5*10 ⁻¹²	
	La ₂ O ₃	+++	++		+++		xx	++	
	Y ₂ O ₃	+++	---		+++			+++	
Haynes230	Nu	2,8*10⁻¹⁵	0,072		6			5*10 ⁻¹⁴	
	La ₂ O ₃	≈	++		++			+++	
	Y ₂ O ₃	≈	---		++			+++	

Conclusion générale

Effet d'une pré-oxydation de 2 heures à 1000°C

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (320 jours)			100 heures	
		Prise de masse	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Prise de masse	écaillage
Crofer22APU	Nu								
	La ₂ O ₃								
	Y ₂ O ₃								
Fe30Cr	Nu								
	La ₂ O ₃								
	Y ₂ O ₃								
Haynes230	Nu								
	La ₂ O ₃								
	Y ₂ O ₃								

Conclusion générale

Effet d'une pré-oxydation de 2 heures à 1000°C

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (320 jours)			100 heures	
		Prise de masse	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Prise de masse	écaillage
Crofer22APU	Nu	+++	0,064						
	La ₂ O ₃	+++	+++						
	Y ₂ O ₃	+++	+						
Fe30Cr	Nu	+		x					
	La ₂ O ₃	+++							
	Y ₂ O ₃	+++							
Haynes230	Nu	+++							
	La ₂ O ₃	+++							
	Y ₂ O ₃	+++							

Conclusion générale

Effet d'une pré-oxydation de 2 heures à 1000°C

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (320 jours)			100 heures	
		Prise de masse	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Prise de masse	écaillage
Crofer22APU	Nu	+++	0,064		13				
	La ₂ O ₃	+++	+++		+				
	Y ₂ O ₃	+++	+		≈				
Fe30Cr	Nu	+		x	7		xxx		
	La ₂ O ₃	+++			≈				
	Y ₂ O ₃	+++			++				
Haynes230	Nu	+++							
	La ₂ O ₃	+++							
	Y ₂ O ₃	+++							

Conclusion générale

Effet d'une pré-oxydation de 2 heures à 1000°C

Substrat	Dépôt	Milieu cathodique (air)						Milieu anodique (H ₂ /10%H ₂ O)	
		100 heures			Longue durée (320 jours)			100 heures	
		Prise de masse	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Épaisseur (μm)	ASR (Ω.cm ⁻²)	écaillage	Prise de masse	écaillage
Crofer22APU	Nu	+++	0,064		13			+++	
	La ₂ O ₃	+++	+++		+			+++	
	Y ₂ O ₃	+++	+		≈			+++	
Fe30Cr	Nu	+		x	7		xxx	+	
	La ₂ O ₃	+++			≈			+++	
	Y ₂ O ₃	+++			++			+++	
Haynes230	Nu	+++						+++	
	La ₂ O ₃	+++						+++	
	Y ₂ O ₃	+++						+++	

Conclusion générale

Mécanismes d'oxydation

Effet d'un revêtement de La_2O_3 :

Alliage non revêtu : mécanisme d'oxydation principalement cationique

Présence du revêtement de La_2O_3

Pas d'inversion du mécanisme d'oxydation

Effet d'une pré-oxydation :

Augmentation de la diffusion en oxygène

Effet de la vapeur d'eau :

Effet néfaste de la vapeur d'eau

Pas de mécanisme clairement défini

Perspectives...

Réalisation de mesure ASR après 640 et 960 jours

Réalisation de mesure ASR sous $H_2/10\%H_2O$

Influence de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation



Mesure de volatilisation des oxydes de chrome :



Vieillessement sous atmosphère duale et sous courant



Compatibilité avec les autres composants de la pile

Mise en place de nouveaux types de revêtements

Oxyde de type spinelle $(Mn,Co)_3O_4^*$

MERCI

Hassan Sylvie Jonathan Olivier Romain Mohammed
Lionel Roberta Vincent Ioana Stéphanie
Kazimierz Massimo Elisabeth Céline Marion
Sébastien Régine Tomasz Michel Claudie Gilles
Olivier Nathalie Alexis
Marc Jean-Pierre Harold Rémi Farid
Jonathan Emmanuel Nicolas Marie Bernard
Paolo Magali Gilles Stéphane Claude Jacky
Samuel Caroline Mirko Michel Christiane Sébastien
Aurélien

Et tous les autres...

Merci de votre attention

Sébastien Fontana

Interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC

Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température

15 octobre 2009 14 heures - Amphithéâtre de l'ESIREM

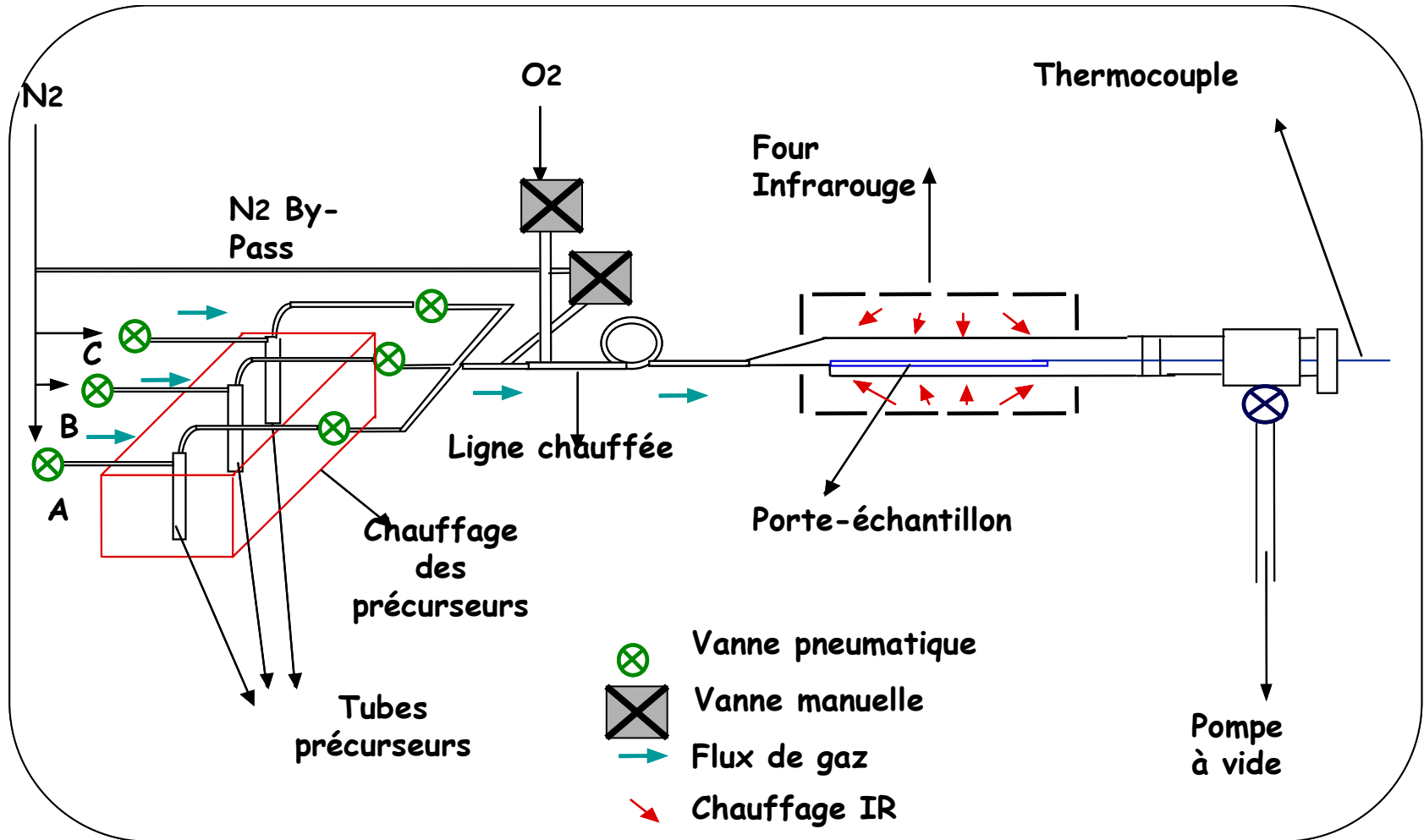
Jury

Alain Galerie
Jan Van Herle
Gilles Bertrand
Florence Ansart
Clara Desgranges
Paolo Piccardo
Sébastien Chevalier
Gilles Caboche



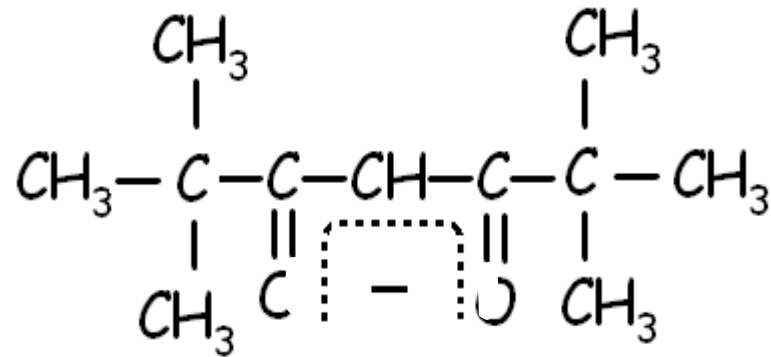
Matériaux	Coefficient d'Expansion Thermique (TEC : 25-1000°C) (10^{-6} K^{-1})	Résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Al_2O_3	8	$5 \cdot 10^8$ à 700°C
Cr_2O_3	9,6	10^2 à 800°C
TiO_2	7,5	10^2 à 900°C
SiO_2	0,5	10^5 à 600°C
NiO	14	5-7 à 900°C
MnO^*	-	10^4 à 600°C
LaCrO_3	9,5	$2,9$ à 1000°C
Crofer22APU	12,2	$5 \cdot 10^{-5}$
AL 453	12,3	$7,3 \cdot 10^{-5}$
Haynes 230	15,2	$1,25 \cdot 10^{-4}$
La_2O_3	-	10^7 à 600°C
Y_2O_3	-	10^{11} à 800°C
LaMnO_3		10^{-2} à 1000°C
$\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	7.5	20

Montage MOCVD

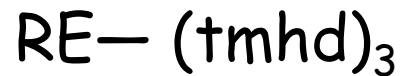


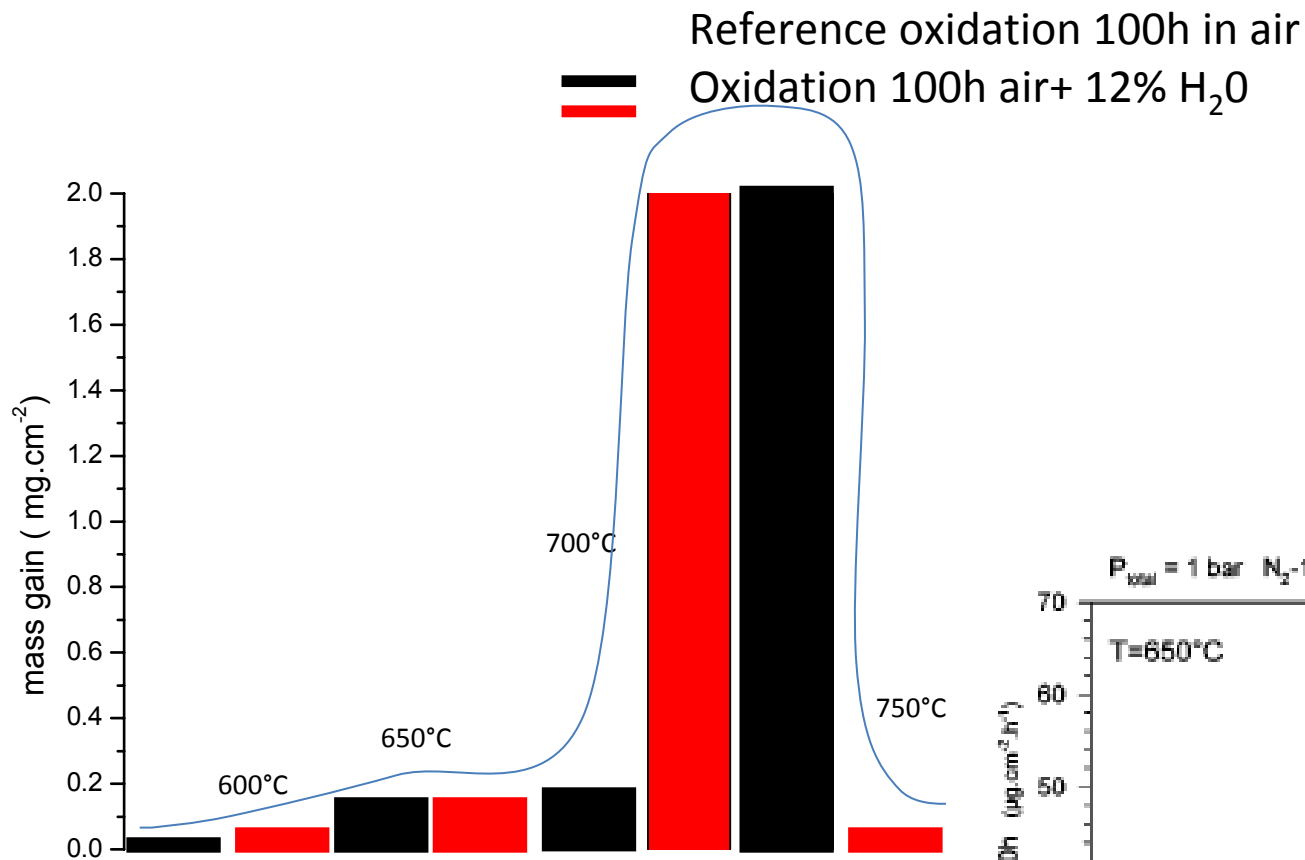
Formule métallo-organique

- Tmhd :

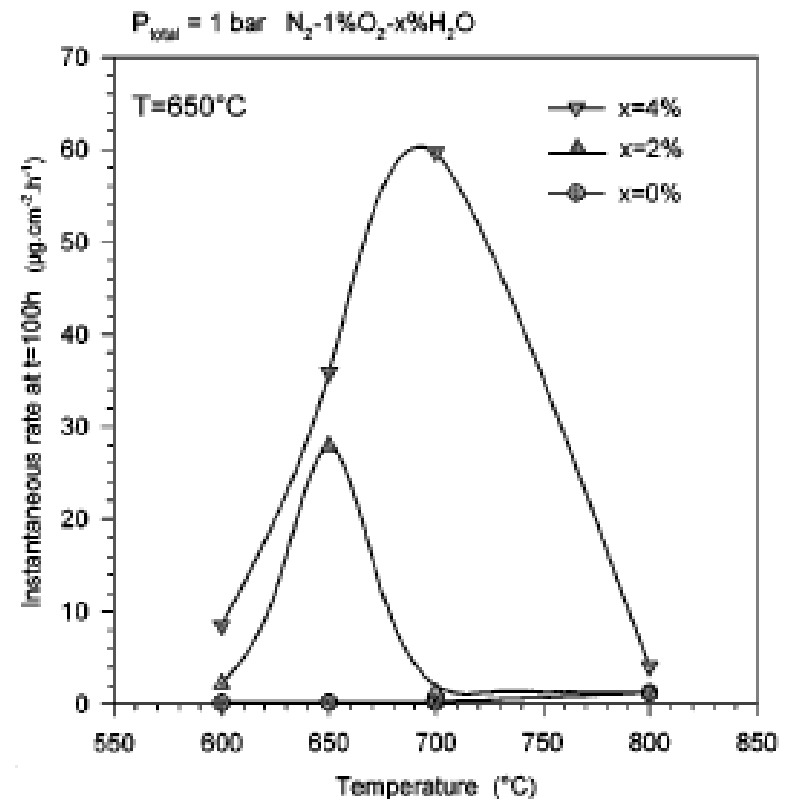


- Formule :





[40] H. Nickel, Y. Wouters, M. Thiele and W. J. Quadackers, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 361 (1998) 540.



Mesures de Conductivité : détermination du paramètre ASR

- Calcul du paramètre ASR

$$ASR = 2 \frac{(M_{Cr_2O_3}) \times \sqrt{k_p \times t}}{(3 \times M_o \times \rho_{Cr_2O_3}) \times \sigma} \quad (1)$$

ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

M_x masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

k_p constante parabolique ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

σ conductivité de la couche d'oxyde (S)

L'expérience permet de connaître la conductivité de la couche d'oxyde :

$$\sigma = \frac{2l_o}{RS} \quad (2)$$

R Résistance mesurée (Ω)

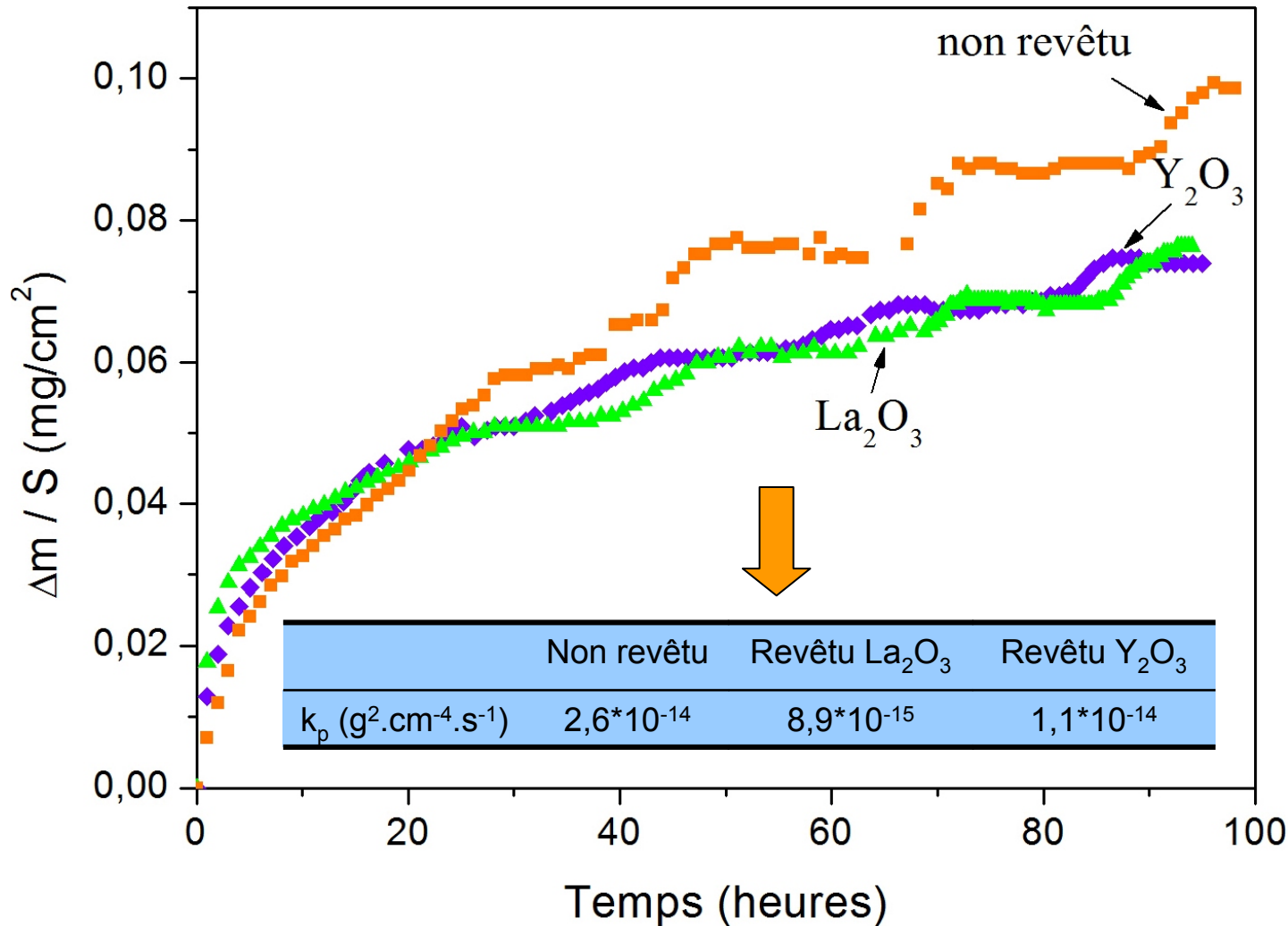
σ conductivité de la couche d'oxyde (S)

l_o épaisseur de la couche d'oxyde

S Surface de contact entre les échantillons (cm^2)

Tenue à la corrosion sous air

Analyse thermogravimétrique à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures



➡ Effet bénéfique des oxydes d'éléments réactifs

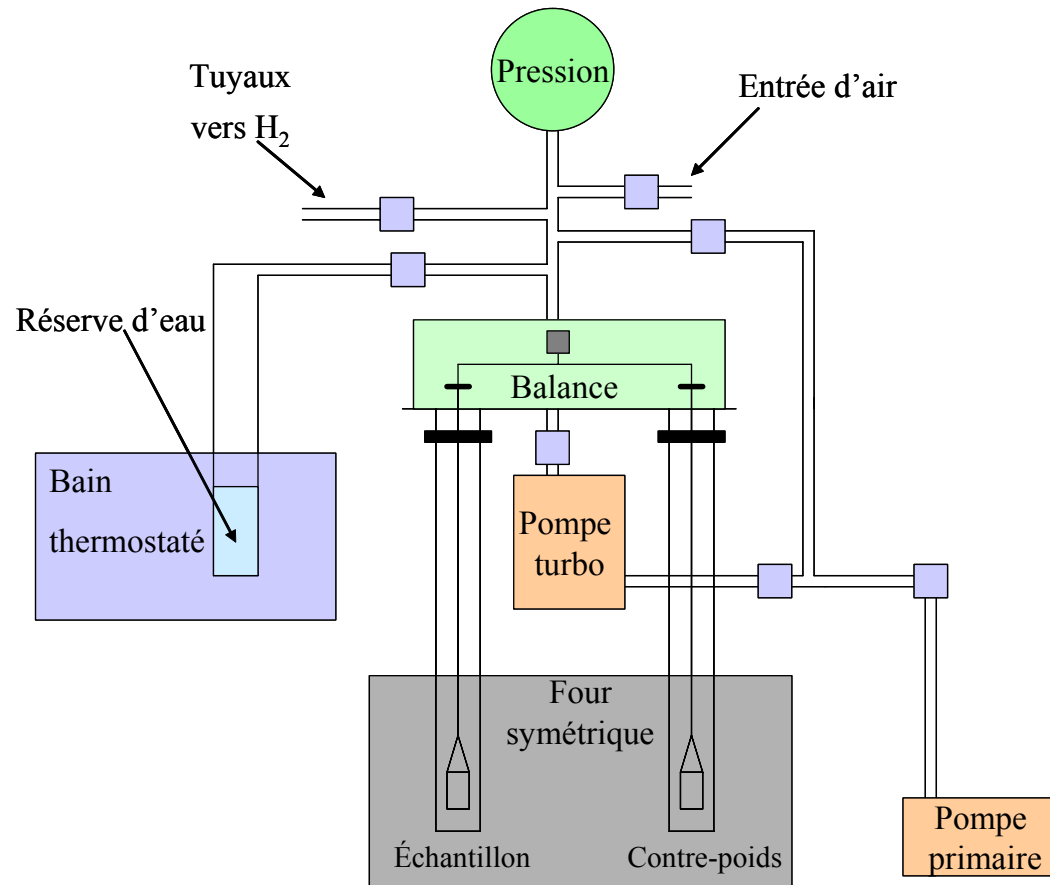
Tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$

Thermogravimétrie réalisée sous $H_2/10\%H_2O$ à $800^\circ C$ sous 150 mbar

➔ Expérience réalisée en régime statique : **sécurité !!**

➔ Réserve d'eau à $13^\circ C$ permettant d'avoir une pression de vapeur saturante d'eau de 15 mbar

➔ Possibilité de faire varier le pourcentage de vapeur d'eau



Tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$

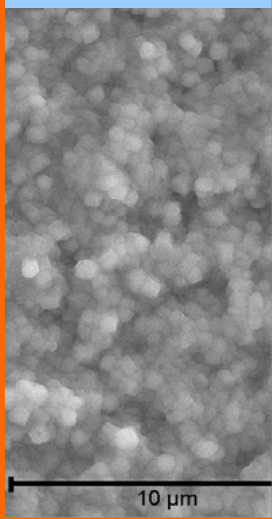
Thermogravimétrie réalisée sous $H_2/10\%H_2O$ à $800^\circ C$ sous 150 mbar

- ➔ Expérience réalisée en régime statique : **sécurité !!**
- ➔ Réserve d'eau à $13^\circ C$ permettant d'avoir une pression de vapeur saturante d'eau de 15 mbar
- ➔ Possibilité de faire varier le pourcentage de vapeur d'eau
- ➔ A $800^\circ C$ $P_{O_2} = 5,77 \cdot 10^{-16}$ Pa



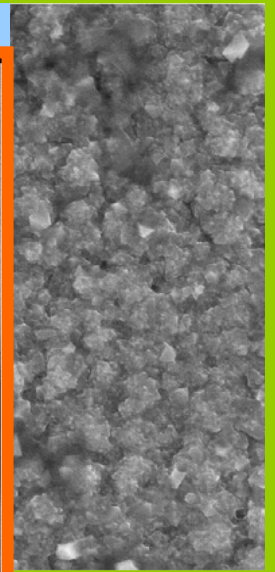
Morphologie après 100 h sous air

Crofer non revêtu pré-oxydé



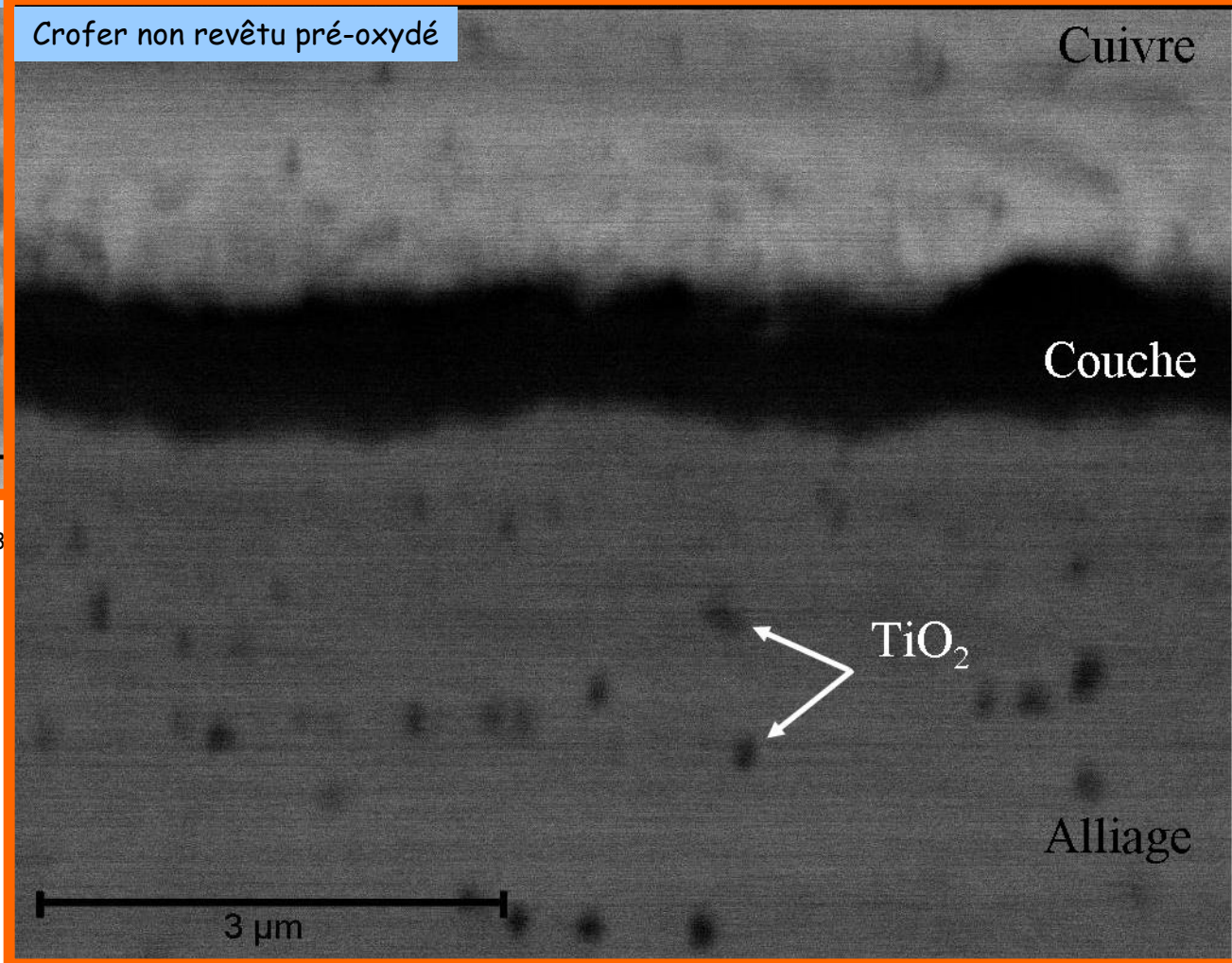
DRX : $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$

Crofer revêtu La_2O_3 pré-oxydé



O_3

Crofer non revêtu pré-oxydé



Cuivre

Couche

TiO_2

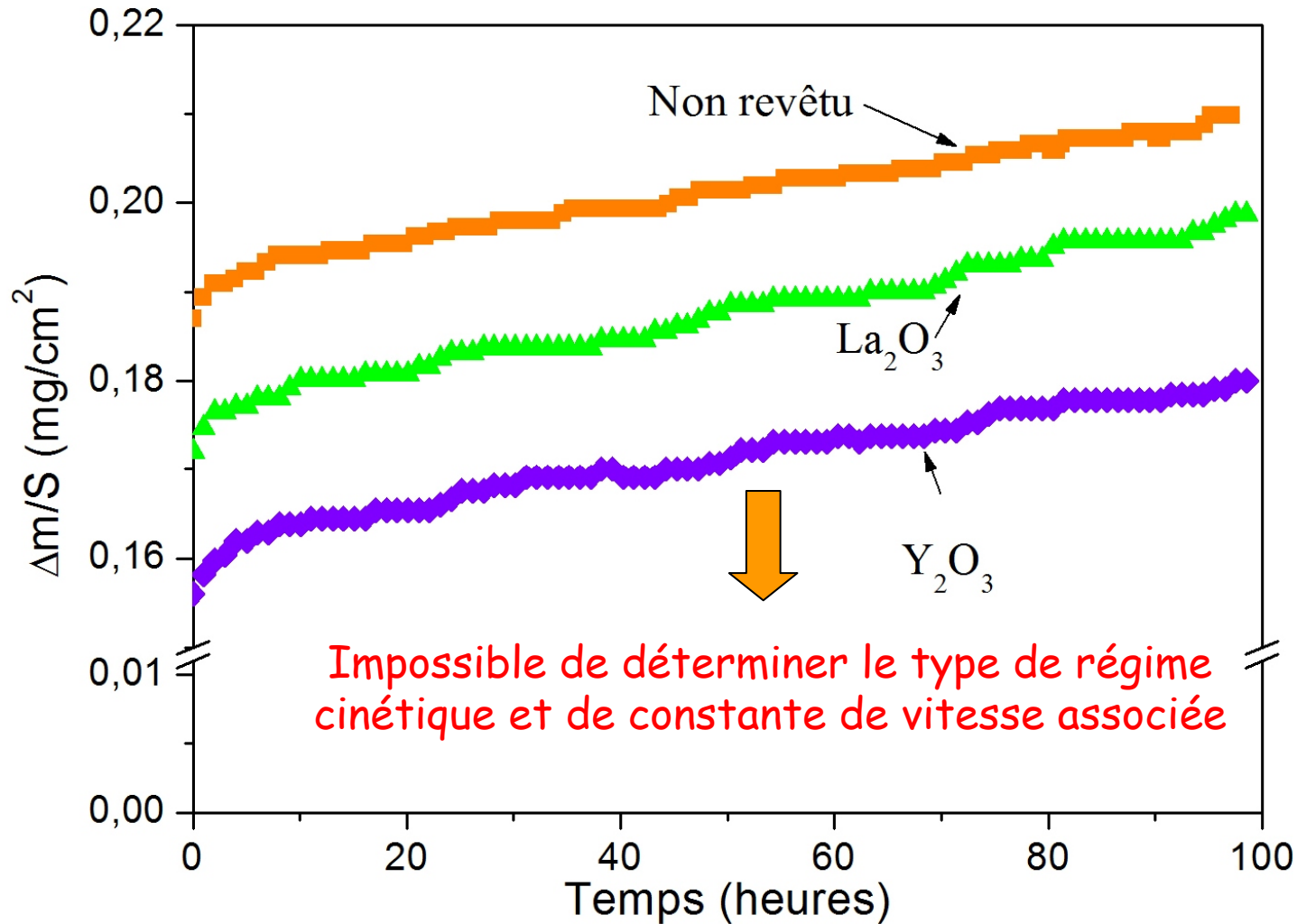
Alliage

10 μm

DRX : $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{YCrO}_3$

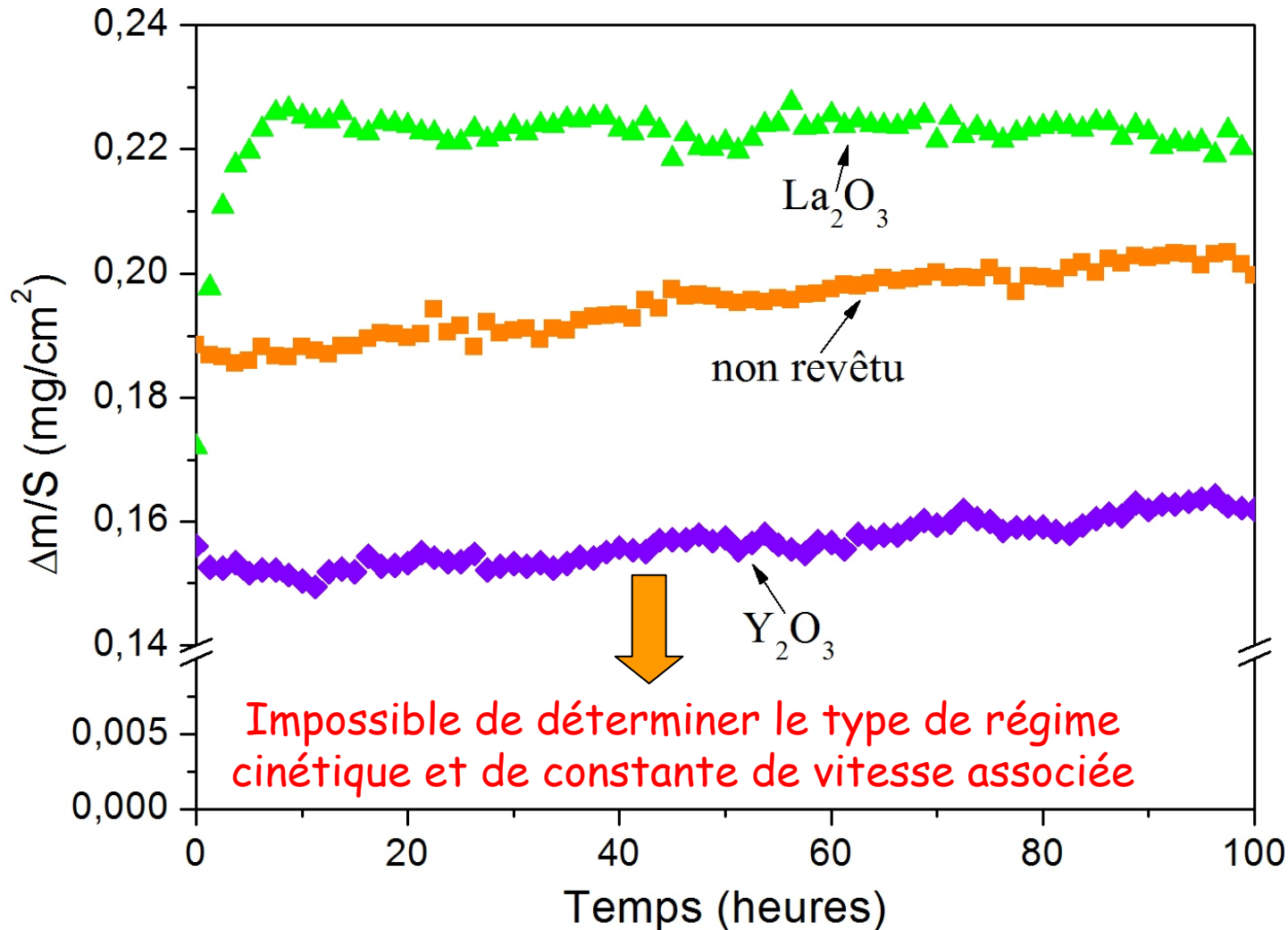
Tenue à la corrosion sous air

Analyse thermogravimétrique à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 heures

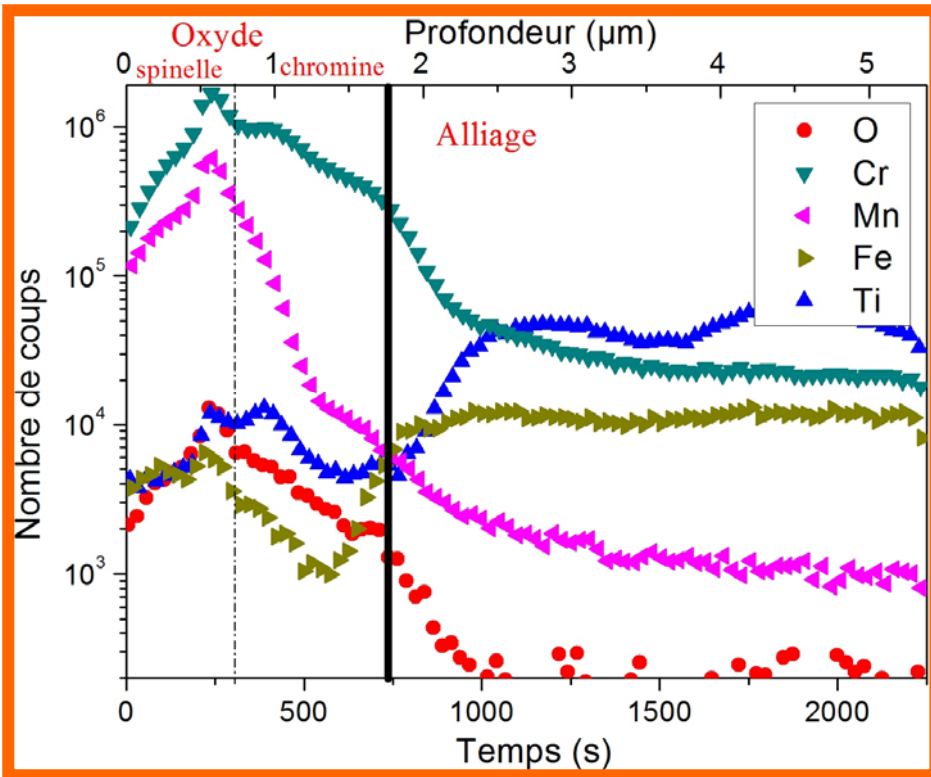


Tenue à la corrosion sous $H_2/10\%H_2O$

Analyse thermogravimétrique à $800^\circ C$ sous $H_2/10\%H_2O$ pendant 100 heures à $800^\circ C$



Profil SIMS après 100 h sous air



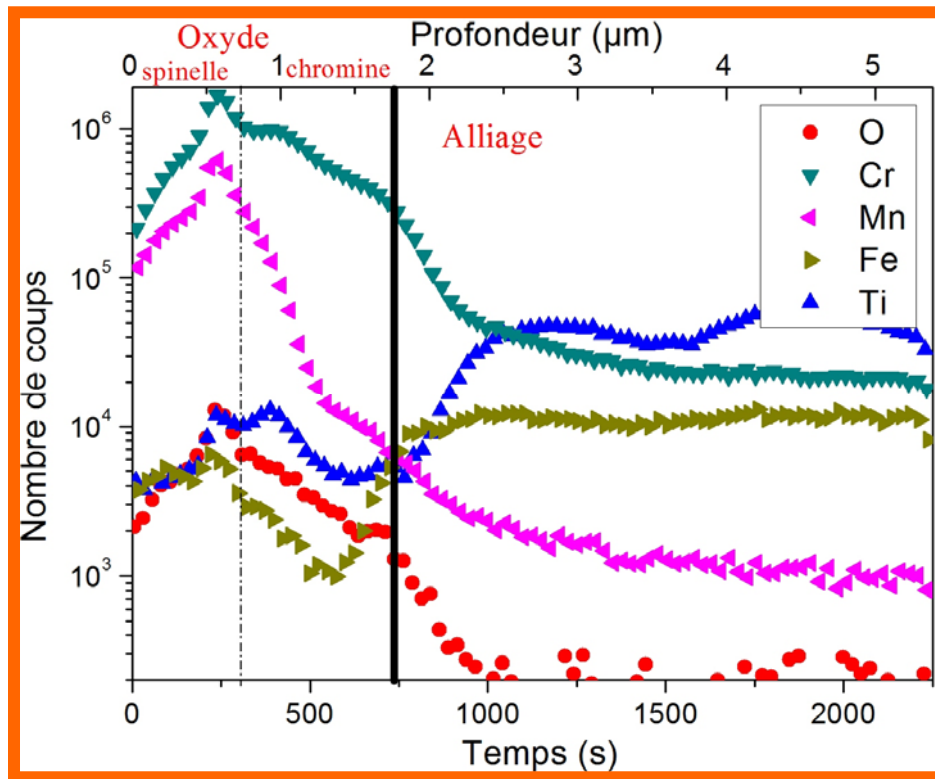
Crofer22APU non revêtu préoxydé

➡ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

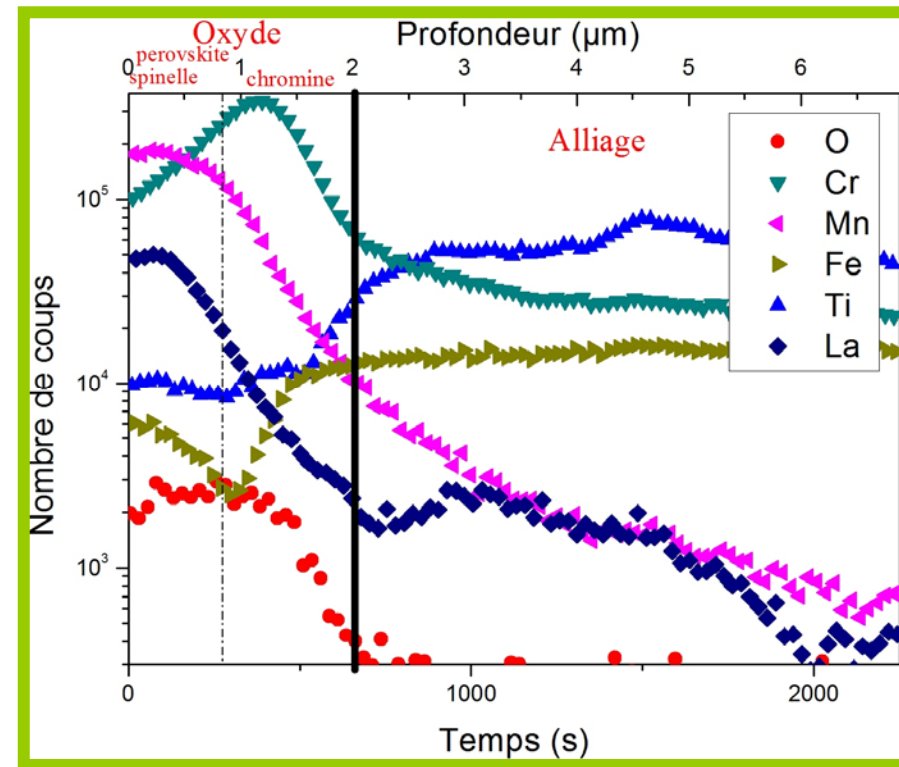
➡ Présence de Ti à l'interface chromine/spinel

➡ Diffusion du Fe vers la surface

Profil SIMS après 100 h sous air



Crofer22APU non revêtu préoxydé



Crofer22APU revêtu La_2O_3 pré-oxydé

➡ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

➡ Mélange de LaCrO_3 et de $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ en surface

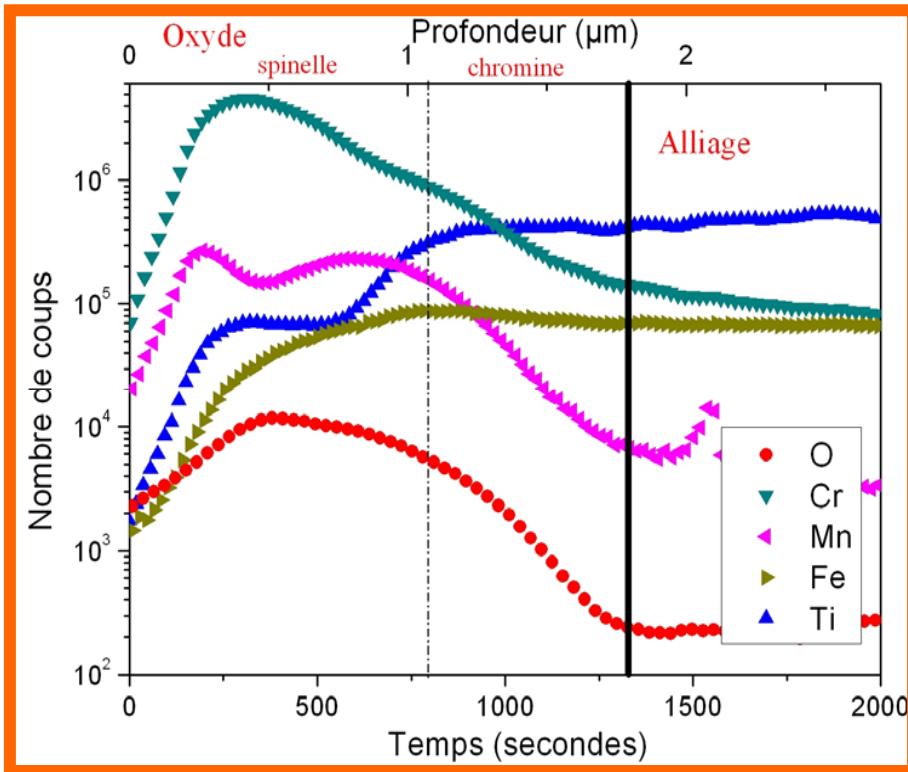
➡ Présence de Ti à l'interface chromine/spinel

➡ Le La n'empêche pas la diffusion du Ti et du Fe vers la surface

➡ Diffusion du Fe vers la surface

➡ Ti présent à l'interface oxyde/métal

Profil SIMS sous $H_2/10\%H_2O$

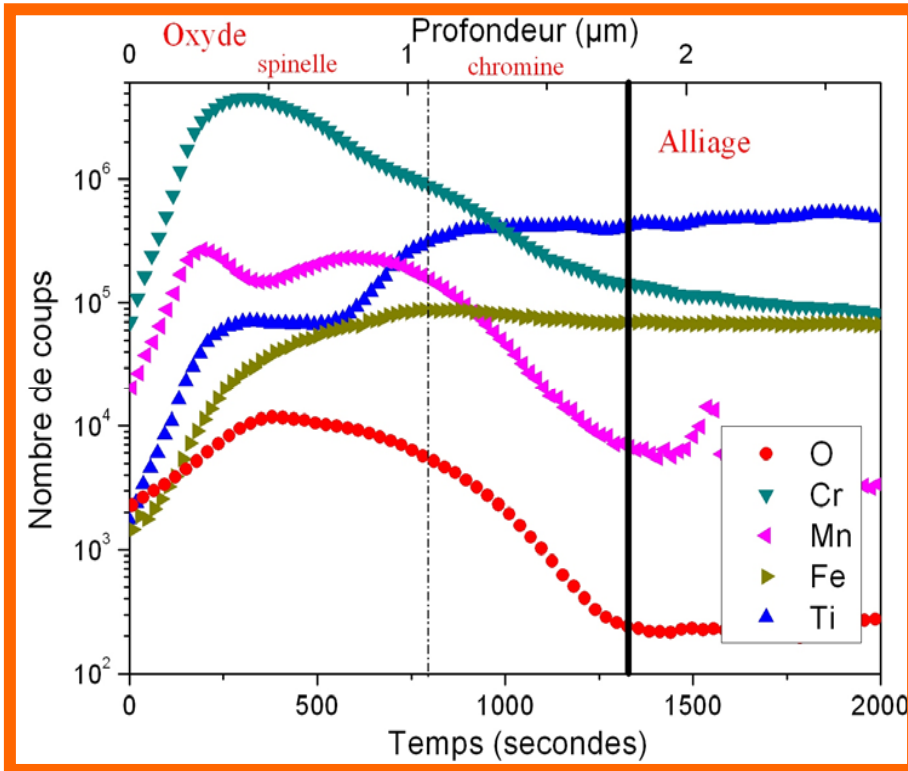


Crofer22APU non revêtu préoxydé

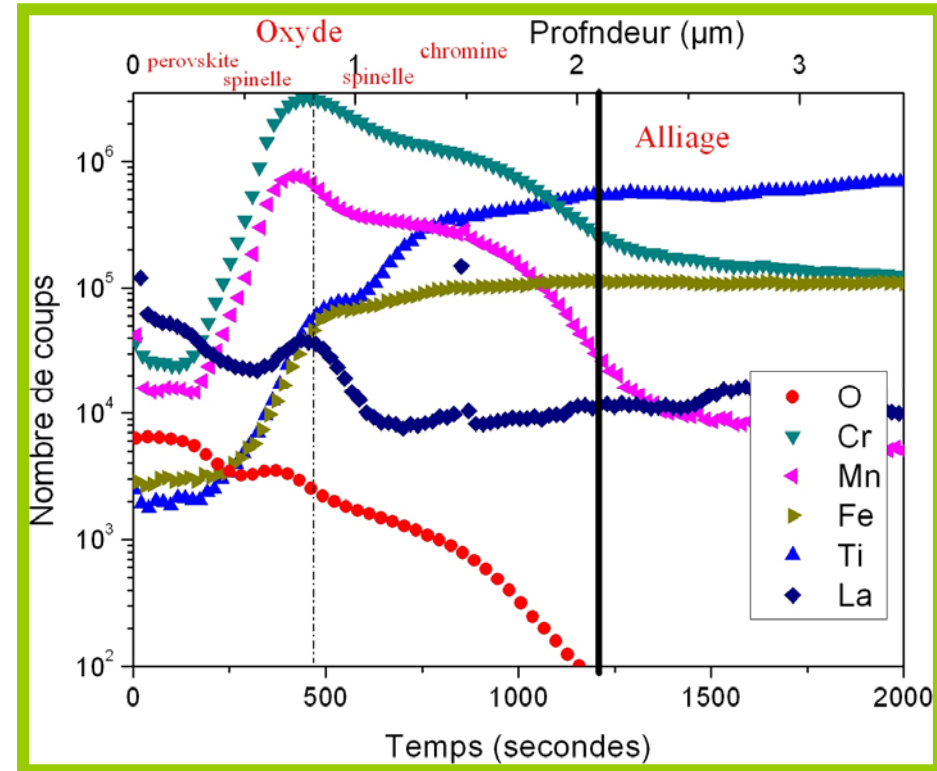
➔ Diffusion très faible du Ti vers la surface

➔ Présence importante de Fe dans la chromine

Profil SIMS sous $H_2/10\%H_2O$



Crofer22APU non revêtu préoxydé



Crofer22APU revêtu La_2O_3 pré-oxydé

➡ Diffusion très faible du Ti vers la surface

➡ Mélange de $LaCrO_3$ et de $(Cr,Mn)_3O_4$ en surface

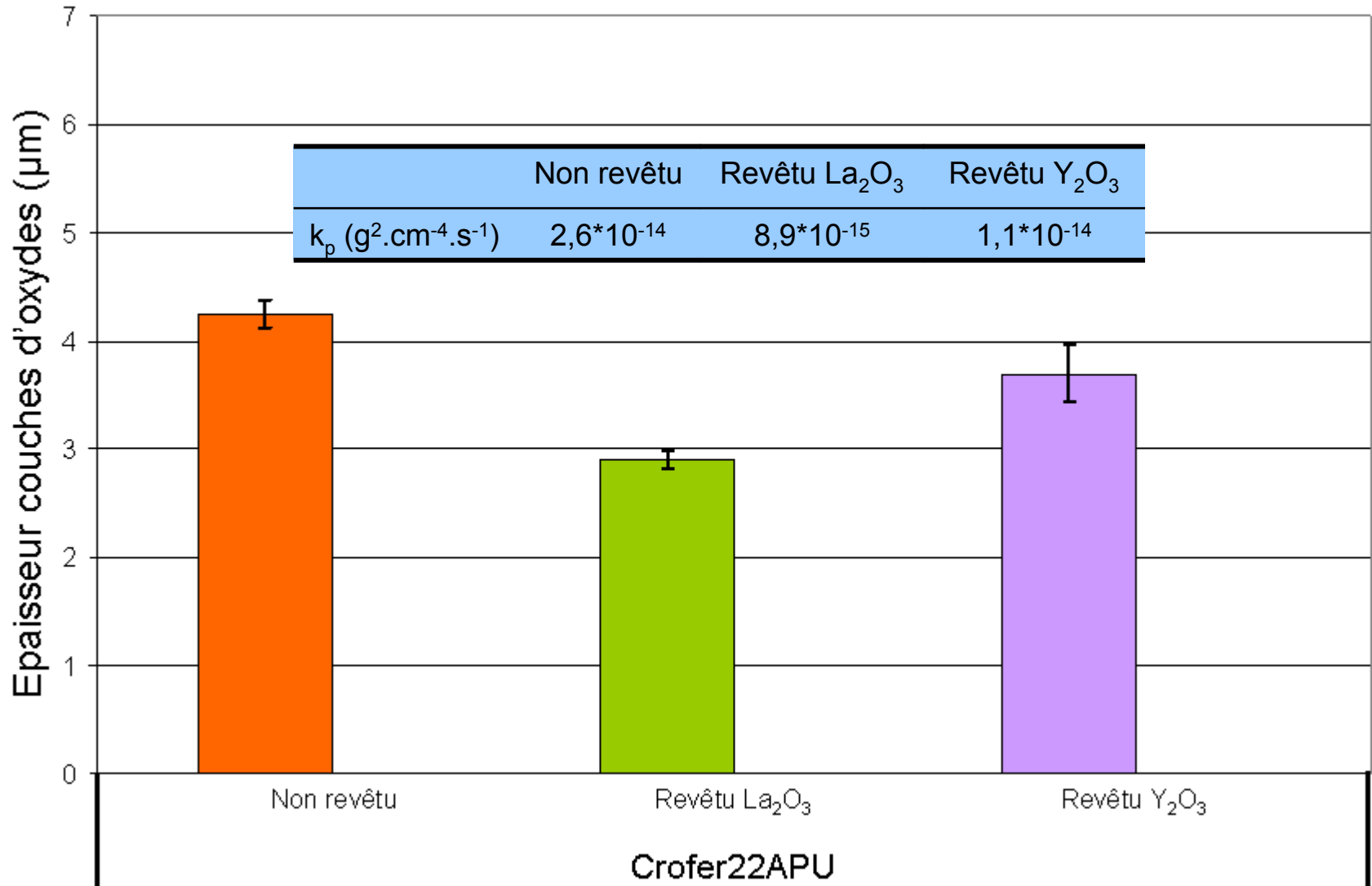
➡ Présence importante de Fe dans la chromine

➡ Le La n'empêche pas la diffusion du Fe dans la couche de chromine

➡ Diffusion très faible du Ti vers la surface

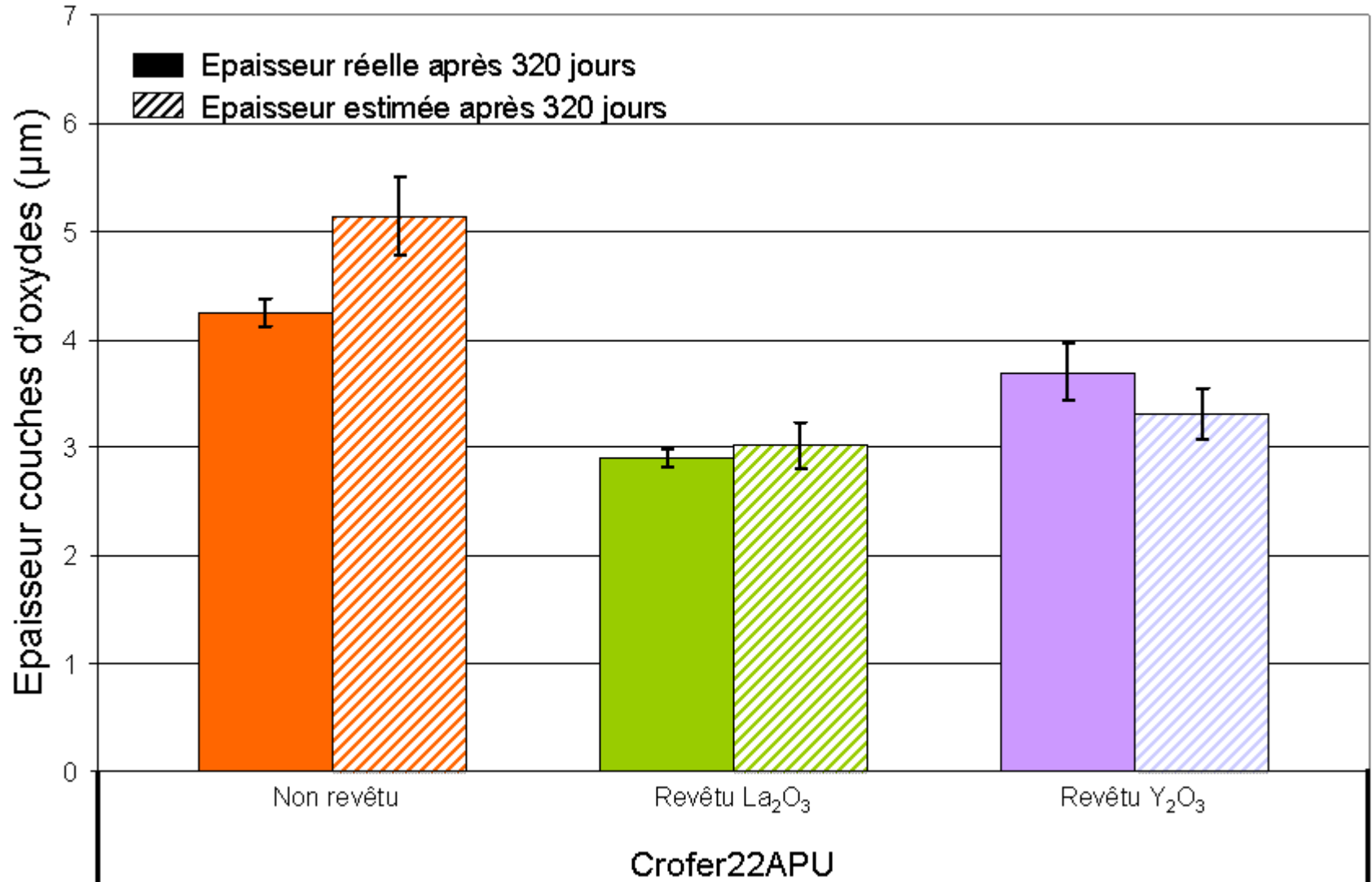
Après 320 jours...

Cinétique de corrosion



Après 320 jours...

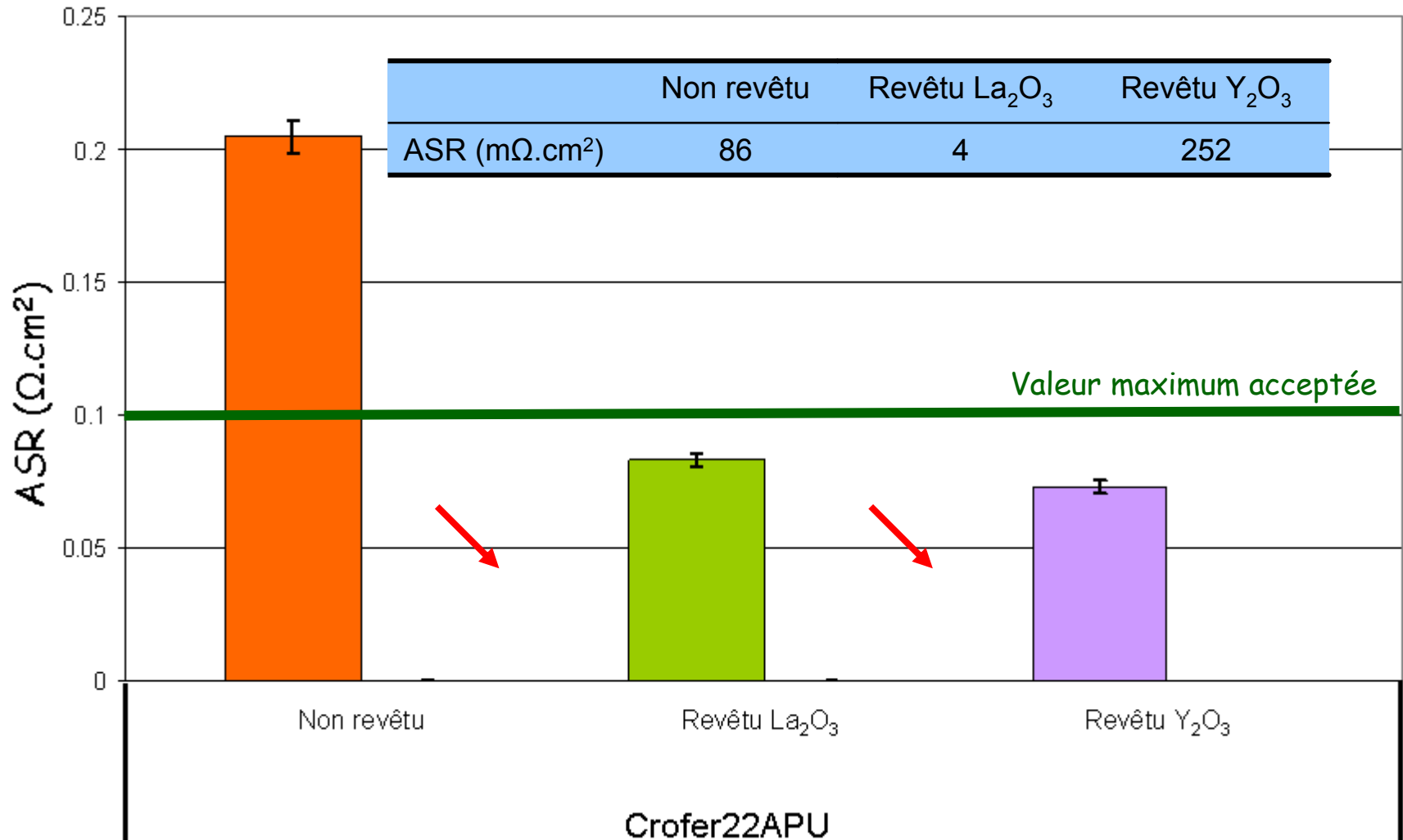
Cinétique de corrosion



Bonne corrélation entre l'épaisseur estimée et l'épaisseur réelle

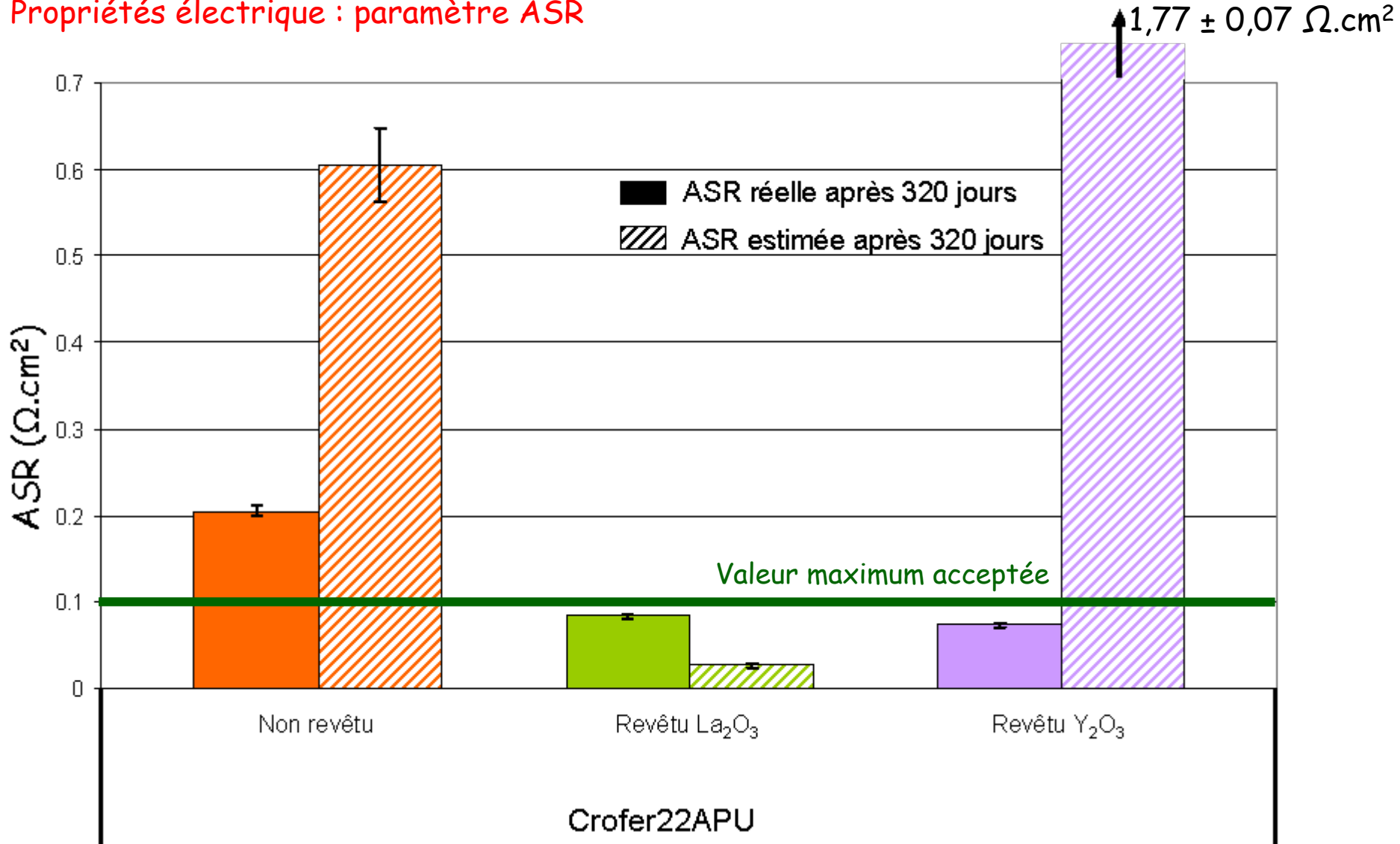
Après 320 jours...

Propriétés électrique : paramètre ASR



Après 320 jours...

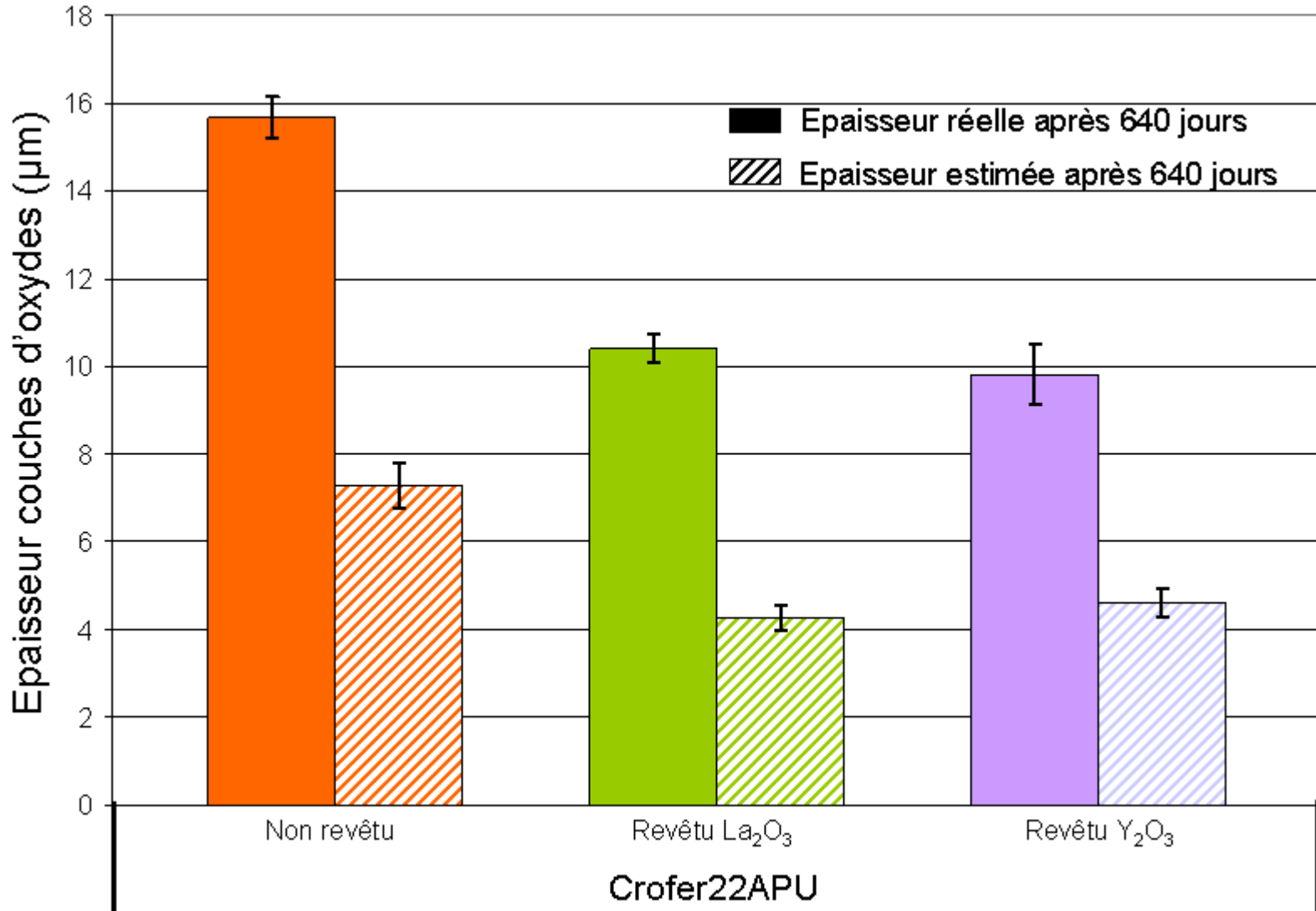
Propriétés électrique : paramètre ASR



Mauvaise corrélation entre ASR estimée et ASR réelle

Après 640 jours...

Cinétique de corrosion



➔ Accélération significative même dans le cas des échantillons revêtus

Après 640 jours...

Propriétés électrique : paramètre ASR



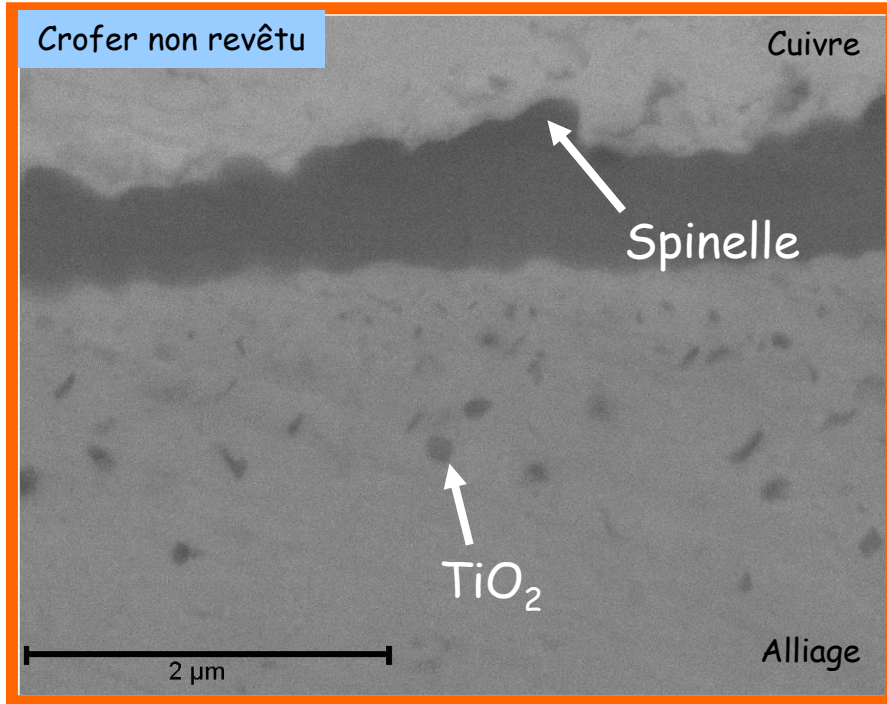
Mauvaise corrélation entre ASR estimée et ASR réelle

Estimation de l'épaisseur des couches d'oxyde

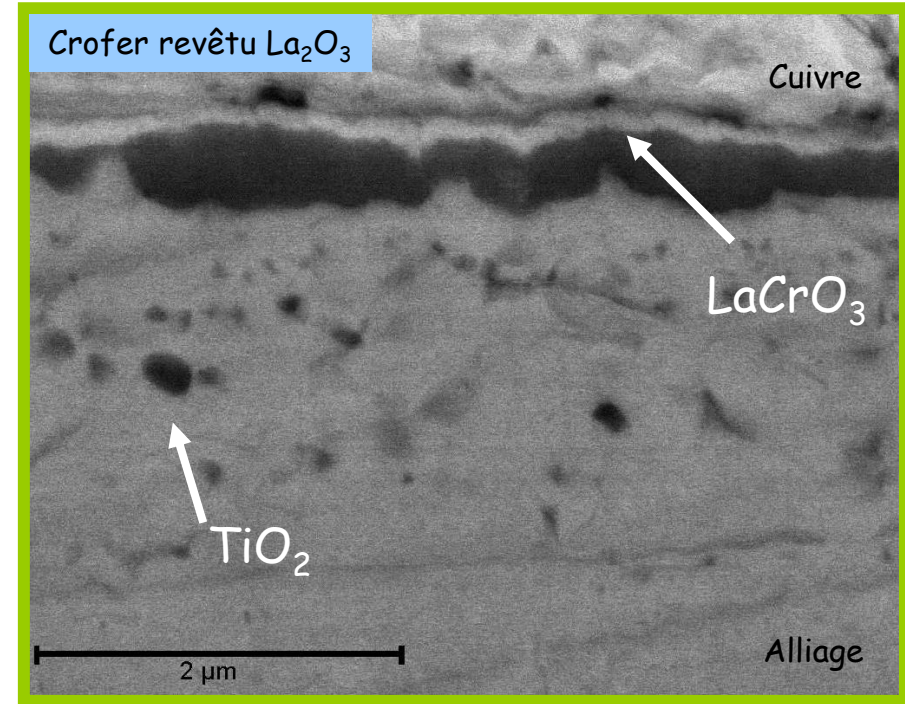
$$e = 2 \frac{M_{Cr_2O_3} \times \sqrt{k_p t}}{3 \times M_o \times \rho_{Cr_2O_3}} \quad (1)$$

e	épaisseur (cm)
M_x	masse molaire (g.mol ⁻¹)
k_p	constante de vitesse parabolique (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
ρ	densité (g.cm ⁻³)

Profil SIMS après 100 h sous air



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, LaCrO₃

➡ Diffusion du Ti vers la surface

➡ Diffusion du Fe vers la surface

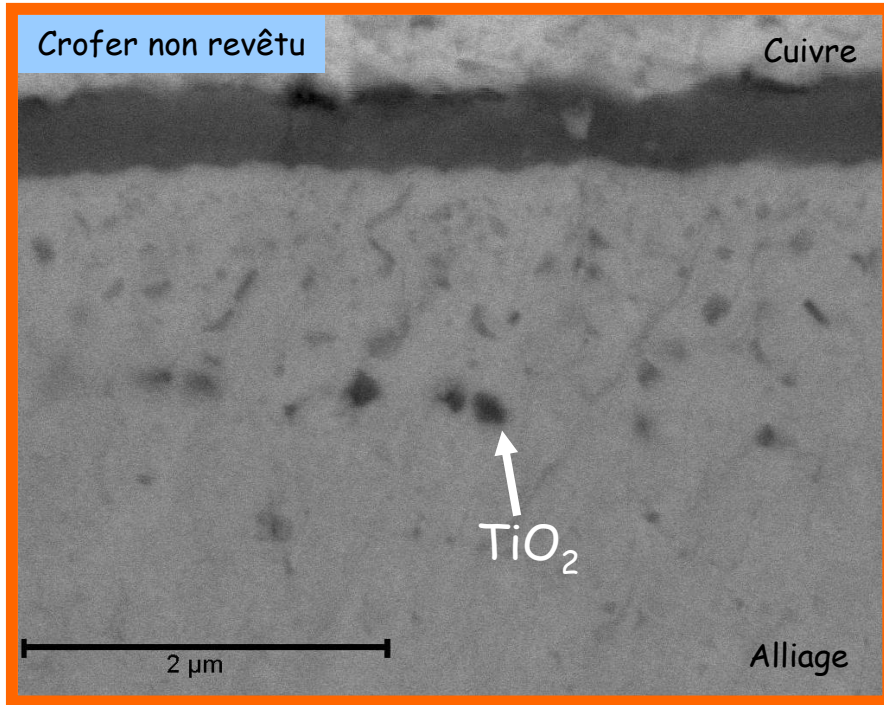
➡ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

➡ Dopage de LaCrO₃ par Mn, Ti et Fe

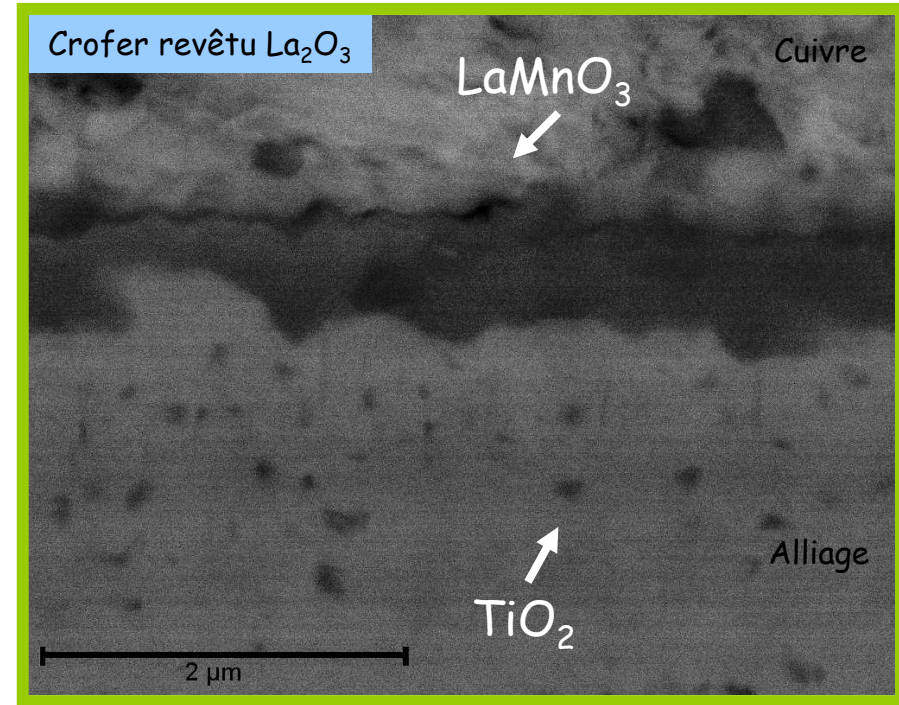
➡ Dopage de Cr₂O₃ par Mn, Ti, Fe et La

➡ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

Profil SIMS sous $H_2/10\%H_2O$



DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , MnO



DRX : $(Cr,Mn)_3O_4$, Cr_2O_3 , $LaMnO_3$, MnO

➔ Présence importante de Fe dans la chromine

➔ Diffusion du Ti vers la surface mais plus faible que sous air

➔ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

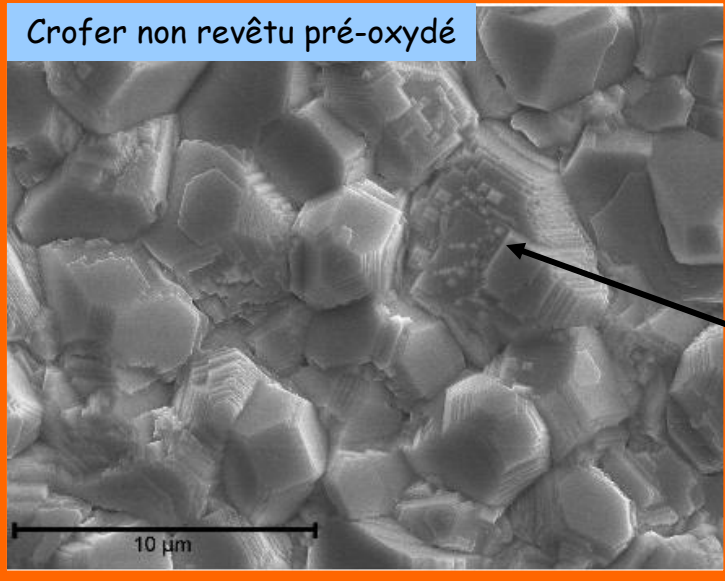
➔ La phase pérovskite $LaMnO_3$ recouvre la phase spinelle $(Cr,Mn)_3O_4$

➔ Présence importante de Fe et de Ti dans la chromine

➔ Présence de Ti à l'interface oxyde/métal

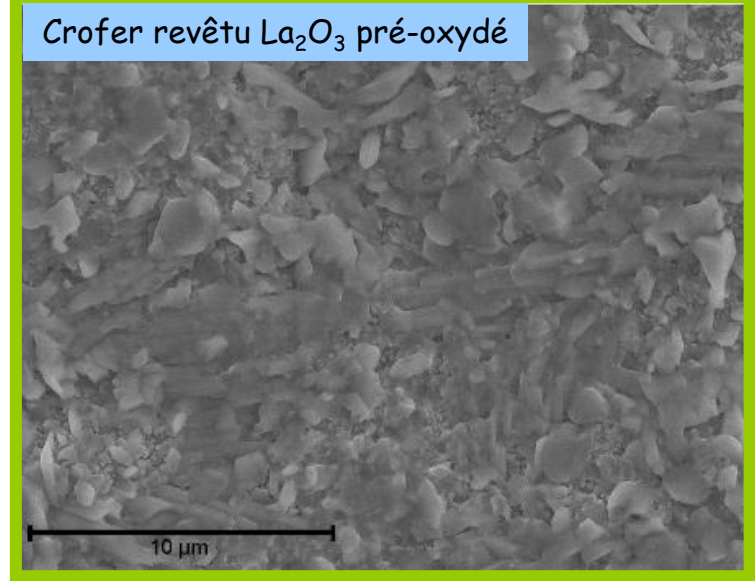
Après 320 jours...

Crofer non revêtu pré-oxydé



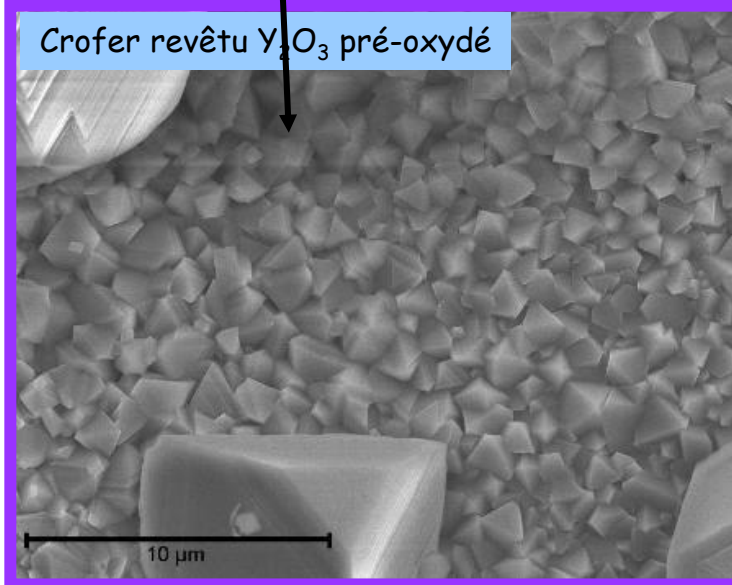
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , TiO_2

Crofer revêtu La_2O_3 pré-oxydé



DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , LaCrO_3 , LaMn_2O_5

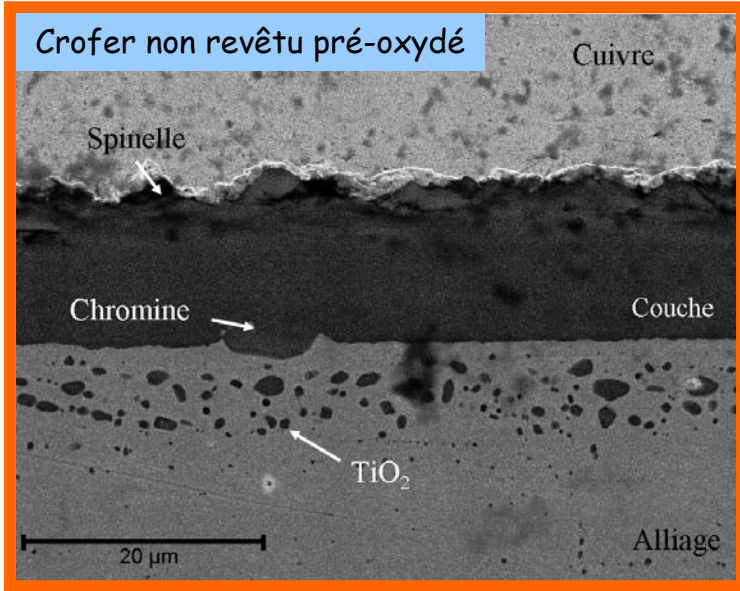
Crofer revêtu Y_2O_3 pré-oxydé



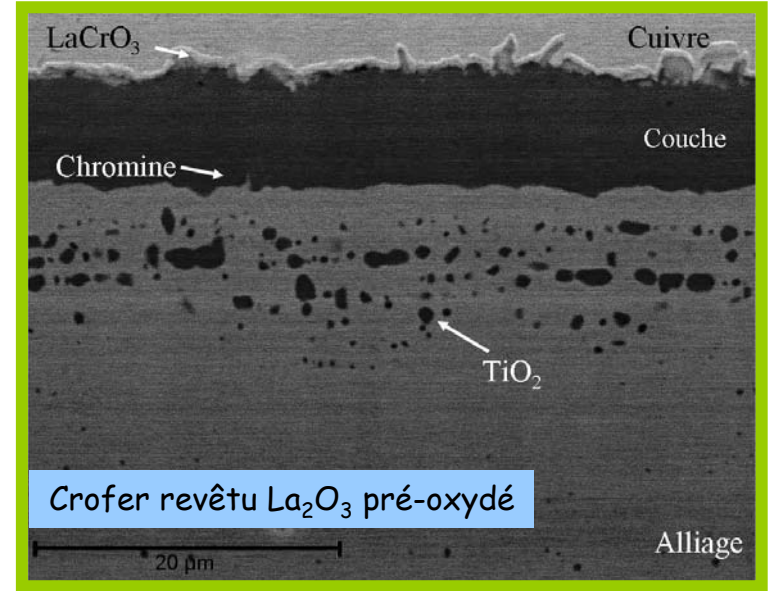
DRX : $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , YCrO_3 , YMn_2O_5

Spinelle

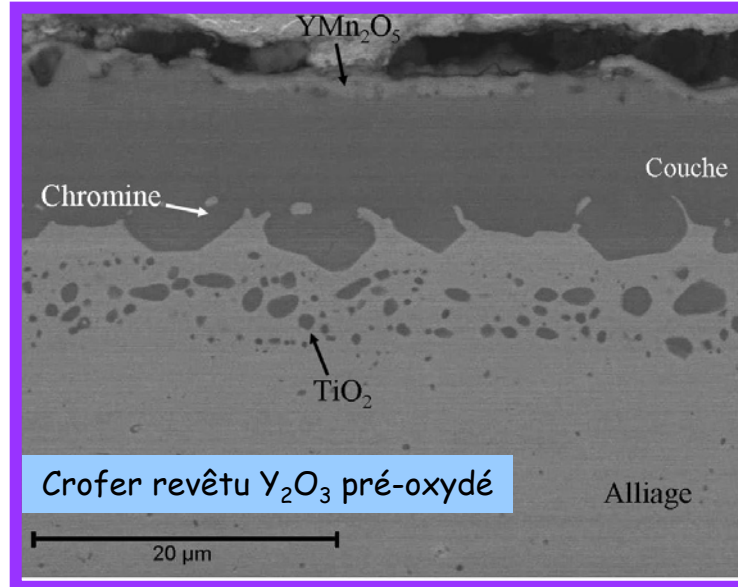
Après 320 jours...



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂

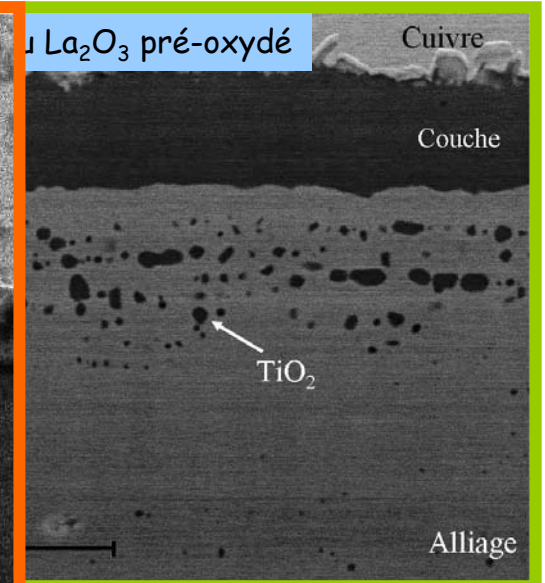
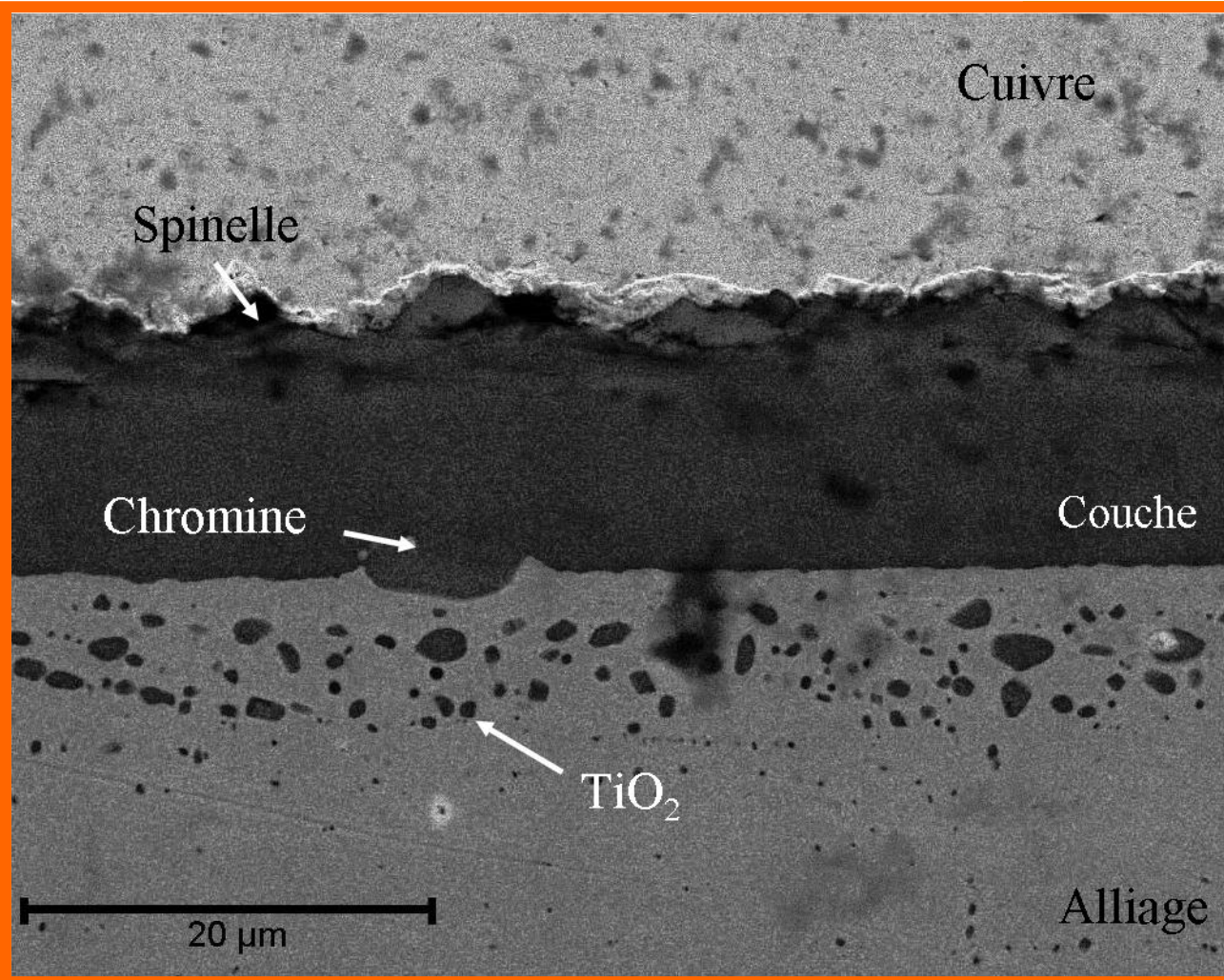


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, LaCrO₃, LaMn₂O₅

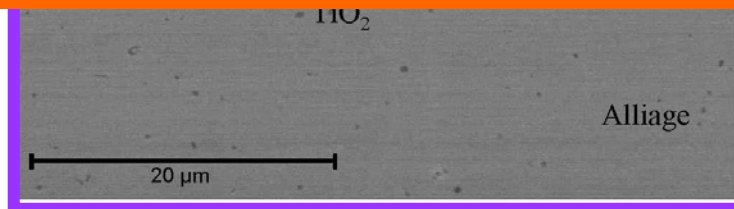


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

Après 320 jours...

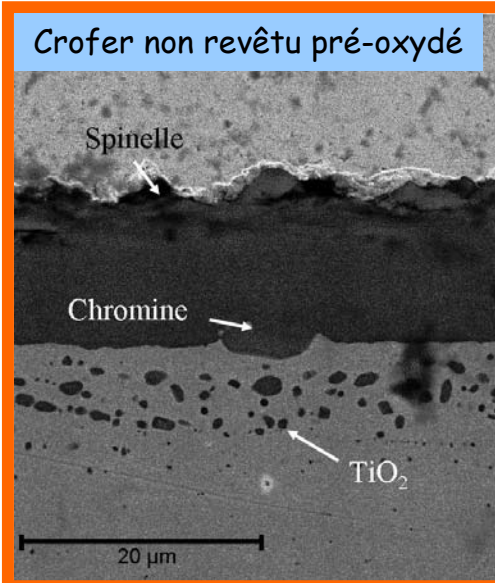


O₄, Cr₂O₃, LaCrO₃, LaMn₂O₅

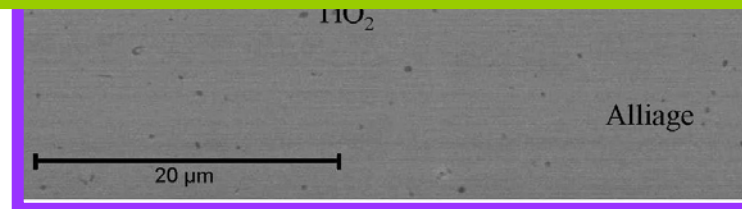
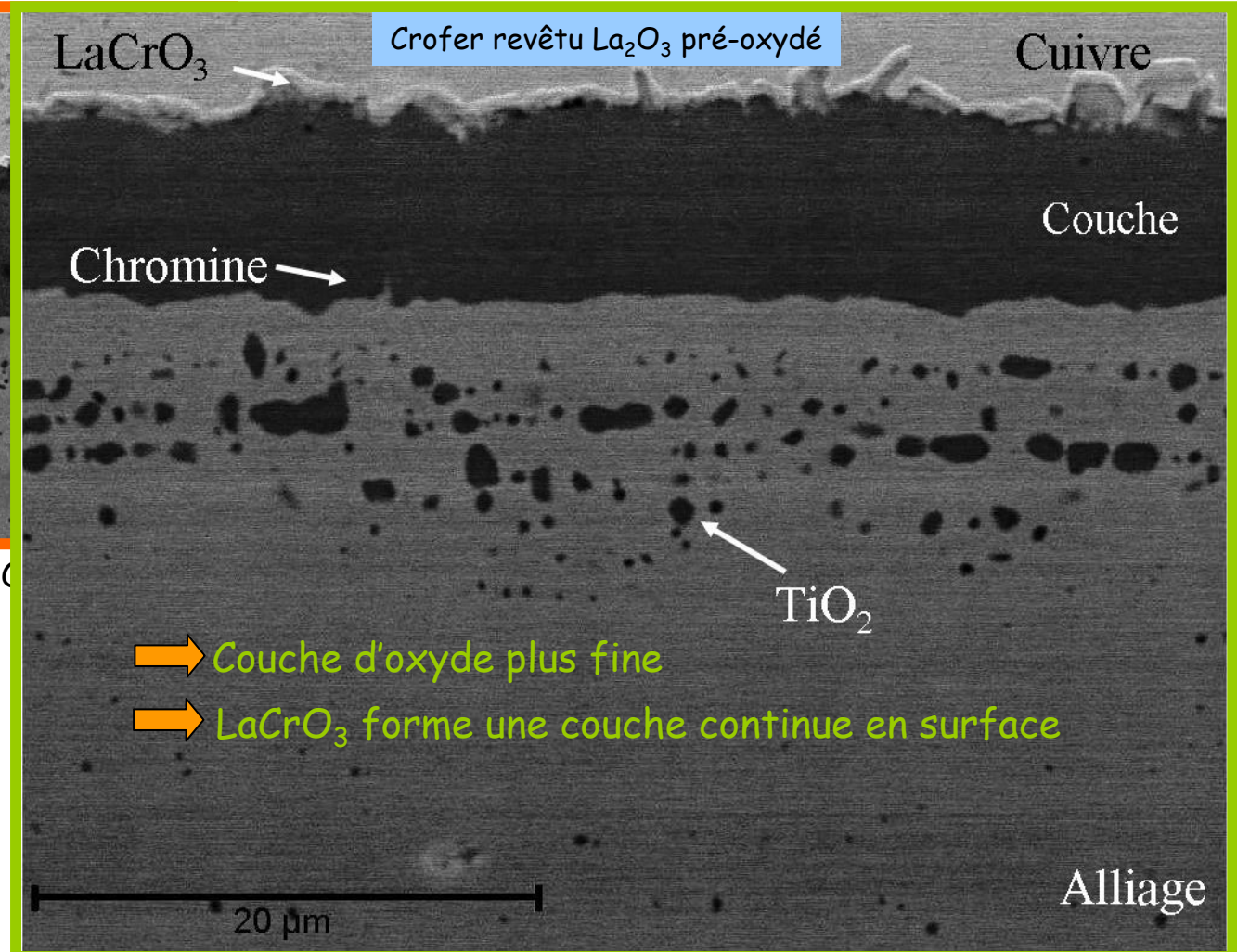


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

Après 320 jours...

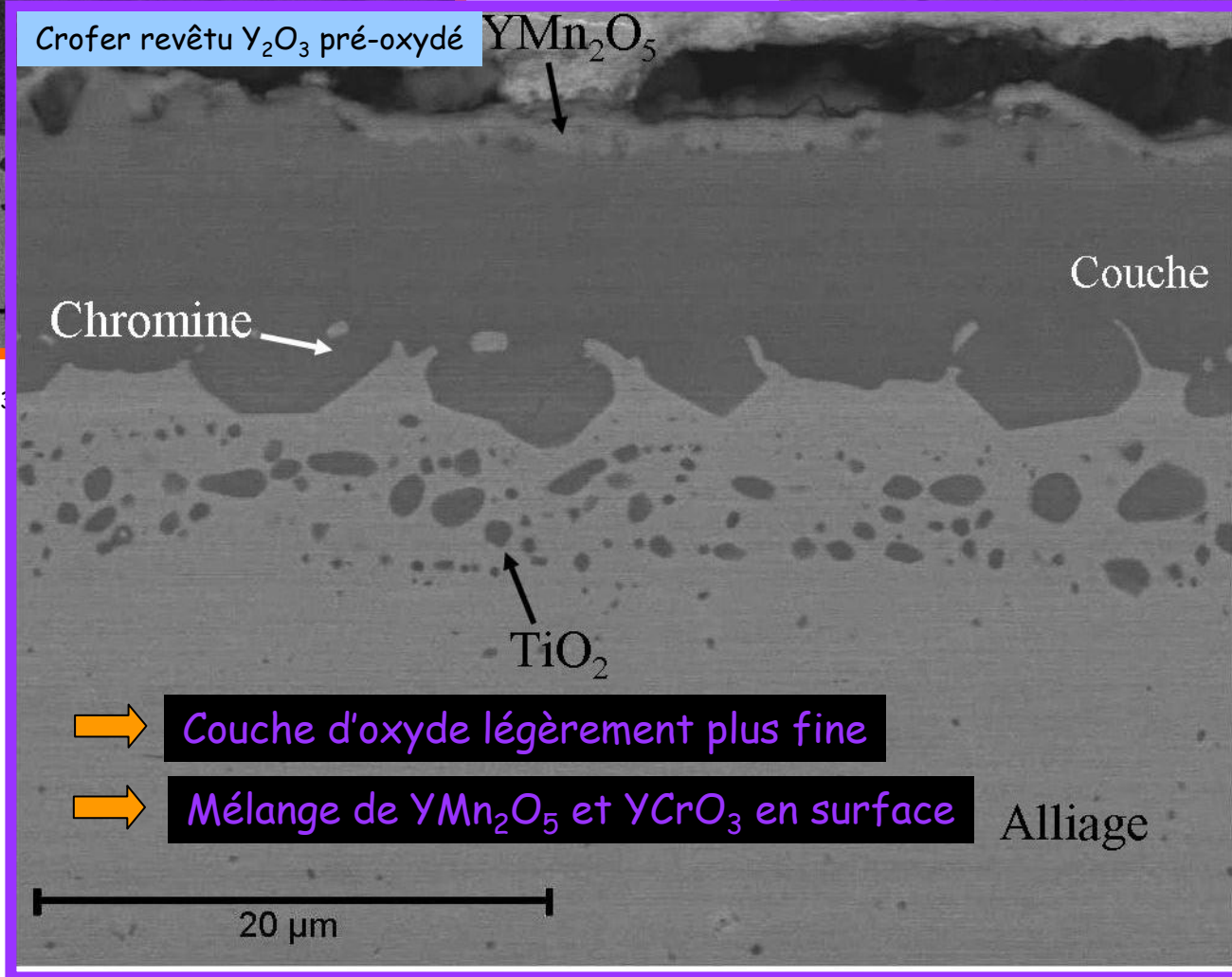
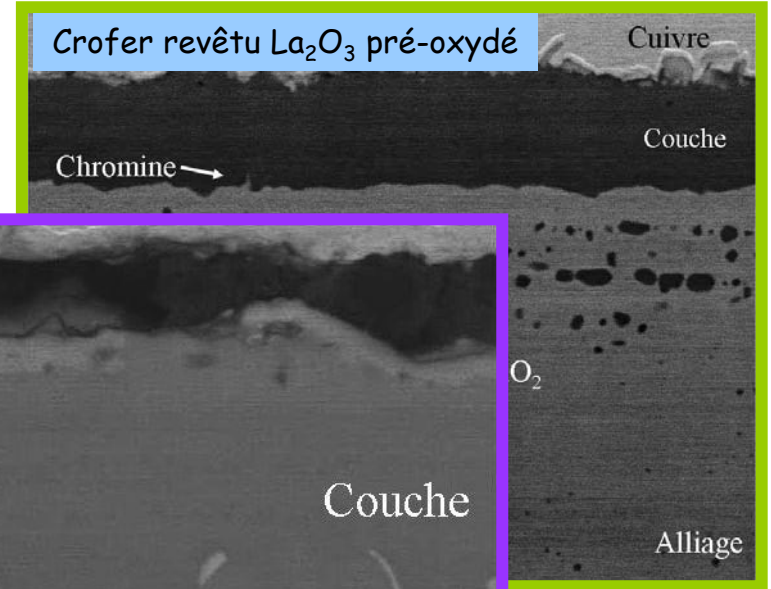
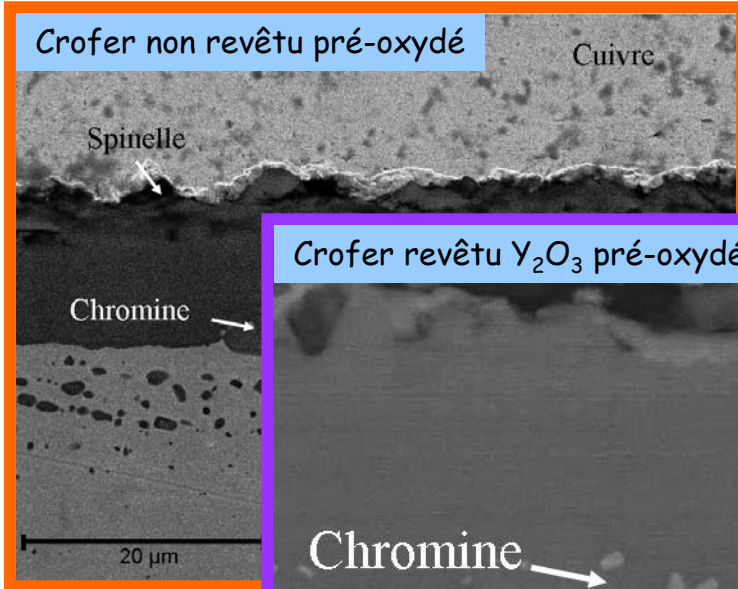


DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, TiO₂



DRX : (Cr,Mn)₃O₄, Cr₂O₃, YCrO₃, YMn₂O₅

Après 320 jours...



DRX : $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$

O_2 , LaMn_2O_5

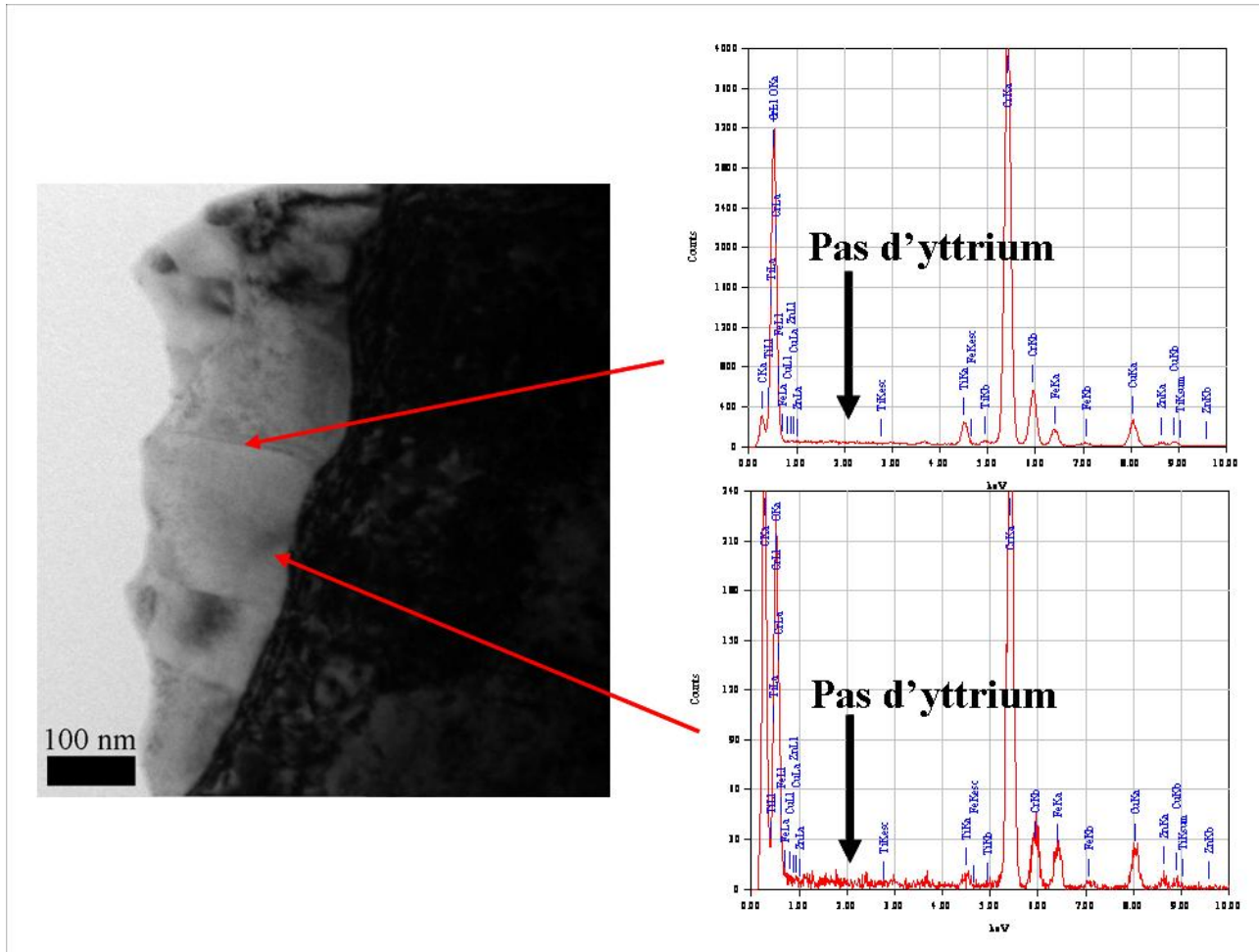
➡ Couche d'oxyde légèrement plus fine

➡ Mélange de YMn_2O_5 et YCrO_3 en surface

DRX : $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 , YCrO_3 , YMn_2O_5

Effet d'un revêtement de La_2O_3

Microscopie Electronique en Transmission



Crofer22APU revêtu Y_2O_3

➔ Pas de ségrégation de Y aux joints de grains de la chromine