



**HAL**  
open science

# Elaboration de couches de protection pour interconnecteurs de piles à combustible à oxyde solide

Elise Saoutieff

► **To cite this version:**

Elise Saoutieff. Elaboration de couches de protection pour interconnecteurs de piles à combustible à oxyde solide. Energie électrique. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010. Français. NNT : 2010BELF0129 . tel-00606527

**HAL Id: tel-00606527**

**<https://theses.hal.science/tel-00606527>**

Submitted on 6 Jul 2011

**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.

Ecole Doctorale « Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques »

Université de Franche-Comté

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

en Sciences pour l'Ingénieur

Par

**Elise Saoutieff**

---

**Elaboration de couches de protection pour  
interconnecteurs de piles à combustible à oxyde solide**

---

Soutenue le 12 Janvier 2010 devant le jury composé de :

- Président : Nicolas MARTIN, Professeur des universités, FEMTO-ST, Besançon
- Rapporteurs : Gilles CABOCHE, Professeur des universités, ICB, Dijon  
Christophe RAPIN, Professeur des universités, Institut Jean Lamour, Nancy
- Examineurs : Ghislaine BERTRAND, Maître de conférences, LERMPS, Sévenans  
Julie MOUGIN, Ingénieur de recherche, LITEN, CEA, Grenoble
- Invitée : Pauline GIRARDON, Ingénieur de recherche, ArcelorMittal, Isbergues

Thèse préparée en collaboration entre le laboratoire LERMPS (Laboratoire de l'UTBM), Sévenans et EIFER (European Institut for Energy Research), Karlsruhe, Allemagne



*A ma Famille et mes Proches  
Ainsi que ceux que je n'oublie pas  
Ma Grand-Mère  
Et François*

The image shows a musical score for guitar and piano. The guitar part is written on a six-line staff with a treble clef and a key signature of two flats (B-flat and E-flat). The piano part is written on a five-line staff with a bass clef and the same key signature. The music is in common time (C). The guitar part features a melodic line with various fret numbers (8, 9, 10) and some 'x' marks indicating muted strings. The piano part provides harmonic support with chords labeled D<sup>b</sup>, A<sup>b</sup>, E<sup>b</sup>, and F<sup>m</sup>. The score is tilted at an angle.

*Bonne idée - JRG*



## Remerciements

*Quelques ingrédients clés pour réussir une thèse :*

- *des moyens techniques et financiers*

*J'ai effectué ma thèse à l'Institut Européen de Recherche sur l'Energie à Karlsruhe, en collaboration avec le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. Pour cela, je remercie F. Baron, Directeur d'EJFER et C. Coddet, Directeur du LERMPS de m'avoir accueillie.*

- *un encadrement scientifique*

*Je remercie vivement Ghislaine Bertrand, Maître de conférences à l'UTBM, pour avoir supervisé cette thèse, ainsi que pour sa disponibilité et ses conseils lors de mes séjours à Sévenans et lors de la rédaction de ce manuscrit. Merci également de m'avoir encouragée dans les moments délicats.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Ludmila Gautier, Chef du groupe « Energie Répartie », pour son écoute attentive, sa disponibilité et ses précieux conseils lors de ma dernière année de thèse ainsi que pour sa lecture constructive de mon manuscrit et de la confiance qu'elle m'a accordée.*

*Je remercie Antoine Aslanides, ancien Directeur Délégué d'EJFER, pour m'avoir permis de me lancer dans cette aventure ainsi que pour ses conseils et les lectures attentives de mes travaux lors de mes deux premières années de thèse.*

- *un bon sujet*

*Je remercie Mohsine Zahid, Chef de projet à EJFER, pour l'idée du sujet et pour son encadrement scientifique les deux premières années. Dommage que ...*

- un jury d'expert pour la soutenance

*Merci infiniment à Pauline Girardon, Julie Mougin, Gilles Caboche, Nicolas Martin et Christophe Rapin d'avoir lu, rapporté et examiné mon manuscrit et d'avoir participé à ce qui restera pour moi une journée riche en émotions.*

- un laboratoire (voir plusieurs)

*Je tiens à remercier toute l'équipe du labo JCF : Vladislav, Mar, Carmen, Birgit, Petia, Harry, Harald, Volker ainsi que Thomas et Peter pour leurs aides précieuses, leurs disponibilités ainsi que leur bonne humeur qui ont rendu meilleures mes journées à l'JCF surtout en hiver, la nuit, perdue sur la colline enneigée!*

*Merci à toutes les personnes du laboratoire LERMPS pour leurs disponibilités et leurs aides chères lors mes séjours à Sévenans et à Monthéliard et plus particulièrement : Sophie, Odile, Olivier, Khalid, Christian et Rafik. Alain, merci beaucoup de m'avoir permis de dompter la machine Alcatel. Et Pierre, grand merci également pour tout, ainsi que pour les dépôts que tu as si bien réalisés.*

- des rencontres scientifiques

*Un grand merci à Yngve Larring de m'avoir accueillie durant 3 mois au sein de son laboratoire chez SINTEF à Oslo. Ces trois mois ont été très enrichissants scientifiquement et humainement. Merci à Unni, Bente, Izumi, Sissel, Paul Inge, Egil et bien sûr Christian pour leurs aides et gentillesse. La Norvège c'était aussi des paysages somptueux et quelques rencontres très agréables.*

*Merci à Alan Davidson pour m'avoir accueilli dans son labo « Advanced Material » de Napier University à Edimbourg et de m'avoir fait découvrir le monde magique des piles à combustible en 2005.*

*Philippe Stevens, tu m'as ouvert les portes d'IFER, merci, ainsi que pour ta disponibilité et ta gentillesse.*

*Merci aux partenaires du projet Céra.Met pour nos rencontres toujours très appréciées.*

*Et à tous les instits, enseignants et profs que j'ai pu rencontrer entre Morestel, Cormeilles en Parisis, Bourgoin-Jallieu, Grenoble, Edimbourg, Marseille, merci de m'avoir donné l'envie d'apprendre.*

- un encadrement quotidien agréable et humain

*Merci à mes Chers Collègues de bureau qui se sont succédés au fil des 39 mois : Doc. Nadia, Doc. Maria, Caroline, Pia, Christian, Doc. Lionel, Andreas, Markus, David, Marc, pour avoir supporté mes hauts et surtout mes bas, parfois muette plusieurs jours dans les moments de grands stress (il ne faut pas stresser !), parfois heureuse lors de l'impression d'un chapitre, d'un poster... Et Merci pour ces discussions agréables et rigolotes autour de quelques gâteaux et chocolats... Attention à la ligne, n'est-ce pas... Mais super pour garder la pêche !*

- des amis et des gens très chouettes

*Faire la liste des gens que j'apprécie et qui m'ont soutenue à EJFER serait trop long, mais je tiens à dire un grand MERCI à (par ordre alphabétique, pas de jaloux !) Carolina, Elodie, Hanna, Lioba, Maria, Marie, Nadia, Solveig, Sophie C., Sophie Q., Sylvaine, Sylvie, Ulrike, Boris, Clément, Corentin, Dominique, Emmanuel, Zuper Fabrice (Ch. !), l'autre Fabrice (Ca. ! super aussi !), Lionel, Pierre, Sébastien et Vincent, pour tous ces moments ma foi fort sympathique. Marie-Eve, merci pour tes cours de Yoga toujours bienvenus même si je n'étais pas très assidue la dernière année. Merci à Lioba, Félix, Sébastien et David pour les soirées tarot. Josef, merci d'être venu quasiment tous les jours me dire bonjour. Heike, merci pour ton aide lors du dépouillage de tous les papiers administratifs en allemand ! A tous ceux qui mangent dans la cuisine du 4<sup>ème</sup> ou du 6<sup>ème</sup> étage, veillez à laisser la cuisine propre en partant et à ne pas partir avec les fourchettes et les cuillères, Séb surveille !! En tout cas, c'était bien cool !! J'en oublie c'est sûr, arghhh !*

*Astrid, merci de m'avoir fait découvrir un peu mieux la culture allemande, à l'aide de livres ou de quelques séances ciné.*

*Cécile et Morgane, même si on ne se voit que trop rarement, je ne vous oublie pas. Merci pour tout.*

*Les fous de l'Union (Jie, Aymeric, Christophe, Clément, Kévin et Matthieu), Edimbourg fût une expérience géniale. Content de toujours vous connaître 6 ans après. Et puis Lorène, La Jule et La Marie, je crois que l'on peut dire que je suis presque une amie internationale, non ?!!*

*Marie, merci de m'avoir fait connaître des gens formidables. Christine, Walter, Wendy, Scott, Nicola: Thanks for all your attention, during my year in Edinburgh with the girls. Thanks a lot for your help and your kindness during my 3 months without them. The wee bosom!*



*Gaëlle, Laetitia, mes années à Grenoble ont passé bien vite, mais je pense toujours à vous. Il va falloir que je vienne embêter vos garçons un petit peu !*

*Mais non, les stagiaires EFER 2006, alias la TTF, je ne vous ai pas oubliés ! Antoine, Charles, Chloé, Jeff, Marc, Momo et Nadia : Merci à vous tous pour ces quelques mois inoubliables à Karlsruhe.*

*Et merci à Elise Thomas pour ses encouragements judicieux et savamment placés !!!*

*- une famille*

*Je ne remercierai jamais assez mes parents, ma sœur et mon frère pour leurs présences. ENORME MERCI à toute ma famille répartie aux quatre coins de la France. Merci de m'avoir soutenue, de ne pas avoir trop posé de questions quand je voulais déconnecter ! Merci de ne pas avoir été « vexés » de mes absences. Dédicace spéciale à Matis, fière d'être Marraine de ce Bout d'Chou ; Alors, elle t'a plu ma soutenance ?*

*- une personne qui croit en vous, un « coach », de la sérénité*

*Yoann, sans toi je ne serais certainement pas allée au bout de l'aventure. Merci pour ta patience, tes conseils constructifs et pertinents, ton soutien quotidien indispensable et tes B.D.*

*- une vie rythmée par sa thèse (cela devient limite une obsession)*

*- de la patience, du courage, de la volonté, de la confiance en soi,  
Il en fallu car le parcours fût long et semé d'embûches...*

*- une organisation la plus efficace possible*

*Bien planifier son travail, un bon sommeil (8-9 heures !!), des vrais week-ends pour se reposer (sauf avant la soutenance !).*

*Bref, rester calme et ne pas stresser !!!*

*Maintenant une nouvelle page se tourne, je vais pouvoir me consacrer à ma future carrière de rockstar, de joueuse de ukulélé, de chef cuisinière, faire le tour du monde à vélo, écrire un polar ou que sais-je encore ?*

*Et pour finir, énorme pensée à tous les Rêveurs et à tous les membres de l'association Rêves. Mention spéciale aux équipes de Rêves Isère et de Trévoux. Continuez de les faire rêver ([www.reves.fr](http://www.reves.fr)).*

---

# Sommaire

---



---

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 Etat de l'art sur les piles à combustible à oxyde solide et les interconnecteurs</b>	<b>21</b>
<b>Partie 1 : SOFC et mécanismes de dégradation</b>	<b>23</b>
I. Généralités sur les piles à combustible	23
II. Différents types de piles à combustible	24
III. Piles à combustible à oxyde solide SOFC	25
III.1) Matériaux de cellule	26
III.1.a) Matériaux d'électrolyte	26
III.1.b) Matériaux de cathode	27
III.1.c) Matériaux d'anode	27
III.2) Matériaux d'interconnecteur	28
IV. Mécanismes de dégradation des SOFC en fonctionnement	31
IV.1) Fonctionnement des SOFC	31
IV.2) Mécanismes de dégradation induits par l'interconnecteur	34
IV.2.a) Pertes ohmiques dues à la formation d'un oxyde en surface de l'interconnecteur	35
IV.2.b) Réduction de l'activité due à l'empoisonnement au chrome	35
<b>Partie 2: Matériaux d'interconnecteur et couches barrières de diffusion</b>	<b>37</b>
I. Matériaux d'interconnecteur	37
II. Etat de l'art des couches barrières de diffusion	38
II.1) Revêtements pérovskites	39
II.2) Revêtements spinelles	39
III. Intérêts de la structure spinelle et des métaux de transition	42
<b>Partie 3: Procédés de dépôt</b>	<b>44</b>
I. Dépôt électrolytique	44
I.1) Principe et paramètres de dépôts	44
I.2) Morphologies et vitesses de dépôts	46
I.3) Difficultés attendues	46
II. Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique magnétron	47
II.1) Principe et paramètres de dépôts	47
II.2) Morphologies et vitesses de dépôt	48
II.3) Difficultés attendues	48
III. Projection plasma atmosphérique	49
III.1) Principe et paramètres de dépôts	49
III.2) Morphologies et vitesses de dépôts	50
III.3) Difficultés attendues	51
<b>Partie 4 : Démarche de la thèse</b>	<b>52</b>
<b>Chapitre 2 Moyens expérimentaux</b>	<b>59</b>
<b>Partie 1 : Matériau d'interconnecteur</b>	<b>61</b>
I. Matériau	61
II. Comportement en oxydation	61
<b>Partie 2 : Procédés de dépôts</b>	<b>63</b>
I. Dépôt électrolytique	63
I.1) Méthodologie expérimentale	63
I.2) Contrôle de la stœchiométrie	63
I.3) Reproductibilité des mesures et rendements	65
II. Pulvérisation cathodique magnétron	68
II.1) Paramètres de dépôt PVD	68
II.2) Vitesse de dépôt en fonction de la position du substrat par rapport au centre de la cible	69
III. Projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique	70
III.1) Préparation des poudres	70
III.2) Paramètres de dépôts APS	71
<b>Partie 3 : Méthodes de caractérisation</b>	<b>72</b>
I. Mesures de résistance spécifique de surface: ASR (Area Specific Resistance)	72
I.1) Principe de la mesure et méthodes	72
I.2) Préparation des échantillons	74
I.3) Influence de la couche de contact et de la cathode sur les mesures ASR	75

---

---

I.4) Paramètres de mesures	76
II. Analyses des échantillons	77
II.1) Microscopie électronique à balayage	77
II.2) Diffraction des rayons X	77
<b>Chapitre 3 D'un dépôt métallique à la formulation d'une couche de protection</b>	<b>81</b>
<b>Partie 1 : Formulation de la couche de protection</b>	<b>83</b>
I. Couche à partir de cuivre-cobalt-manganèse	85
II. Couche à partir de nickel-cobalt-manganèse	87
III. Couche à partir de cuivre-nickel-cobalt-manganèse	88
<b>Partie 2 : Conclusions sur les compositions de couches de protection envisagées</b>	<b>91</b>
<b>Chapitre 4 Validation du cahier des charges et des performances de la couche de protection finale</b>	<b>95</b>
<b>Partie 1 : Formation de couches de protection à partir d'un dépôt métallique</b>	<b>98</b>
I. Du dépôt métallique à la production de la couche après 10 heures à 900°C	98
I.1) Couche Co/Mn/Fe/Cu	99
I.2) Couche Co/Mn/Fe/Ni	101
I.3) Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	104
I.4) Bilan après 10 heures à 900°C	106
II. Comportement en oxydation – 800°C 500 heures	108
II.1) Couche Co/Mn/Fe/Cu	108
II.2) Couche Co/Mn/Fe/Ni	109
II.3) Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	110
II.4) Bilan	112
III. Mesures ASR	112
IV. Bilan sur les couches de protection réalisées à partir d'un dépôt métallique	114
<b>Partie 2 : Formation de couches de protection par projection plasma atmosphérique</b>	<b>116</b>
I. Couche Co/Mn/Fe/Cu	116
II. Couche Co/Mn/Fe/Ni	119
III. Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	122
IV. Mesures ASR	124
V. Bilan sur les couches de protection réalisées par ex situ	126
<b>Partie 3 : Discussion des résultats</b>	<b>128</b>
<b>Chapitre 5 Conclusions et perspectives</b>	<b>135</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>143</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>151</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>155</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>157</b>

---

---

# **Introduction**

---



## Introduction

Le contexte énergétique actuel se caractérise par la raréfaction des énergies fossiles et le réchauffement climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique.

Cette situation est due au fait que :

- d'une part la population mondiale ne cesse d'augmenter, surtout depuis le début de la révolution industrielle. C'est ainsi qu'elle est passée de 1 milliard d'habitants en 1800 à 2 milliards en 1930 pour atteindre 6,8 milliards en 2009 [Jancovici-2008].
- d'autre part, les consommations unitaires d'énergie primaire sont passées de 0,2 tonne équivalent pétrole (tep) par habitant en 1890 à 0,6 tep en 1940 puis 1,6 tep en 2005 [Jancovici-2008].

De nombreuses actions sont menées à différents niveaux :

- Faire acte de sobriété en réduisant sa consommation énergétique: les films d'Al Gore en 2006 « *Une vérité qui dérange* » ou de Yann Arthus-Bertrand en 2009 « *Home* » font prendre conscience petit à petit de l'urgence du problème à la population mondiale, également motivée par les politiciens avec par exemple le protocole de Kyoto en 1998 ou encore la taxe carbone en France à partir de 2010.
- Consommer efficacement : par exemple avec l'utilisation d'ampoules basse consommation.
- Développer et utiliser de nouvelles ressources : les scientifiques sensibilisés depuis les prémices de la chute de l'or noir en 1973-1985, ont développé des alternatives en valorisant



les systèmes énergétiques (cogénération d'électricité et de chaleur) et en développant les énergies renouvelables.

Parmi les solutions existantes, les énergies renouvelables sont envisagées. Cependant, certaines d'entre elles comme le solaire et l'éolien sont intermittentes. Il est alors intéressant de stocker l'électricité produite. Les recherches sur le stockage d'électricité ont permis de promouvoir des technologies innovantes.

C'est ainsi qu'un moyen de stocker l'énergie est d'associer un électrolyseur (permettant la production de l'hydrogène), un réservoir de gaz (pour confiner l' $H_2$  produit) et une pile à combustible (générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique du combustible  $H_2$  en énergie électrique).

De nombreuses études sont réalisées sur les matériaux des piles à combustible, sur l'électrolyseur ainsi que sur les unités de stockage. Nous avons choisi de nous focaliser sur la pile à combustible à oxyde solide (SOFC), utilisée pour produire, à un haut rendement électrique, de l'électricité et de la chaleur.

Afin de se diriger vers une production de masse des piles à combustible, il est nécessaire d'améliorer la durée de vie et de diminuer les coûts des différents matériaux ; particulièrement celui de la plaque bipolaire qui reste un des matériaux les plus coûteux. Dans le cas d'une cellule 3<sup>ème</sup> génération (cellule à support métallique poreux + interconnecteur), d'après les calculs technico-économiques du Lawrence Berkeley National Laboratory en 2006, le coût du support métallique et de l'interconnecteur représente 80% du coût total.

Dans la pile à combustible, la plaque bipolaire fait la connexion électrique entre les cellules empilées (collecteur de courant), sépare les différents gaz dans l'empilement et assure une distribution uniforme de la chaleur et des combustibles dans la pile.

Les alliages ferritiques métalliques utilisés comme interconnecteurs, constitués de fer et de chrome, subissent des sollicitations à haute température sous air et il en résulte la formation d'oxydes de chrome engendrant une dégradation de la tenue et des performances du système.

Pour limiter les pertes de performance du système, l'objectif de cette thèse est de développer une couche barrière contre la diffusion du chrome pour des interconnecteurs

conçus en alliage ferritique K41X commercial d'ArcelorMittal. Pour cela, trois procédés, le dépôt électrolytique, la pulvérisation cathodique et la projection thermique, ont été mis en œuvre afin de formuler et déposer cette couche de protection.

Dans le premier chapitre, un état de l'art est dressé sur la pile à combustible à oxyde solide, avec les différents éléments la constituant. Les mécanismes de dégradation de la SOFC en fonctionnement sont décrits. L'interconnecteur jouant un rôle majeur dans les pertes de performance d'une SOFC, une partie concerne les couches barrières de diffusion en tant que solution envisagée pour pallier ce problème. Les procédés utilisés par la suite pour déposer les couches de protection ainsi que leurs intérêts sont détaillés.

Une étude bibliographique sur la possibilité d'utilisation de l'alliage K41X en tant qu'interconnecteur de SOFC fait l'objet du chapitre deux. Ce chapitre présente également les moyens expérimentaux mis en œuvre tout au long de cette étude, les paramètres de dépôt pour les différents procédés ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.

Dans le chapitre trois, la méthodologie appliquée pour formuler une couche de protection de structure spinelle à partir de couches métalliques est détaillée.

Dans le chapitre quatre, les compositions de couches de protection formulées sont déposées par trois procédés différents (épaisseurs de couche entre 1 et 40  $\mu\text{m}$  selon le procédé utilisé). L'étude permet de valider les performances de ces couches.

Enfin, le chapitre cinq conclut ce travail et aborde les perspectives s'offrant à la poursuite de ce travail.



---

# **Chapitre 1**

**Etat de l'art  
sur les piles à combustible à oxyde solide  
et les interconnecteurs**

---



# Chapitre 1

## Etat de l'art

### sur les piles à combustible à oxyde solide et les interconnecteurs

---

<b>Partie 1 : SOFC et mécanismes de dégradation</b>	<b>23</b>
I. Généralités sur les piles à combustible	23
II. Différents types de piles à combustible	24
III. Piles à combustible à oxyde solide SOFC	25
III.1) Matériaux de cellule	26
III.1.a) Matériaux d'électrolyte	26
III.1.b) Matériaux de cathode	27
III.1.c) Matériaux d'anode	27
III.2) Matériaux d'interconnecteur	28
IV. Mécanismes de dégradation des SOFC en fonctionnement	31
IV.1) Fonctionnement des SOFC	31
IV.2) Mécanismes de dégradation induits par l'interconnecteur	34
IV.2.a) Pertes ohmiques dues à la formation d'un oxyde en surface de l'interconnecteur	35
IV.2.b) Réduction de l'activité due à l'empoisonnement au chrome	35
<b>Partie 2: Matériaux d'interconnecteur et couches barrières de diffusion</b>	<b>37</b>
I. Matériaux d'interconnecteur	37
II. Etat de l'art des couches barrières de diffusion	38
II.1) Revêtements pérovskites	39
II.2) Revêtements spinelles	39
III. Intérêts de la structure spinelle et des métaux de transition	42
<b>Partie 3: Procédés de dépôt</b>	<b>44</b>
I. Dépôt électrolytique	44
I.1) Principe et paramètres de dépôts	44
I.2) Morphologies et vitesses de dépôts	46
I.3) Difficultés attendues	46
II. Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique magnétron	47
II.1) Principe et paramètres de dépôts	47
II.2) Morphologies et vitesses de dépôt	48
II.3) Difficultés attendues	48
III. Projection plasma atmosphérique	49
III.1) Principe et paramètres de dépôts	49
III.2) Morphologies et vitesses de dépôts	50
III.3) Difficultés attendues	51
<b>Partie 4 : Démarche de la thèse</b>	<b>52</b>

---



## Partie 1 : SOFC et mécanismes de dégradation

### I. Généralités sur les piles à combustible

Une pile à combustible transforme l'énergie chimique de carburants gazeux (hydrogène, gaz naturel obtenus par reformage direct ou vaporeformage) en électricité et chaleur par une réaction électrochimique. Les piles à combustible sont des convertisseurs et doivent être alimentées continuellement en réactifs pour produire de l'électricité [Cappadonia-2002, Stambouli-2002].

Le cœur de pile est une cellule composée de deux électrodes (une anode chargée négativement et une cathode chargée positivement) séparées par un matériau conducteur d'ion : l'électrolyte (figure 1).

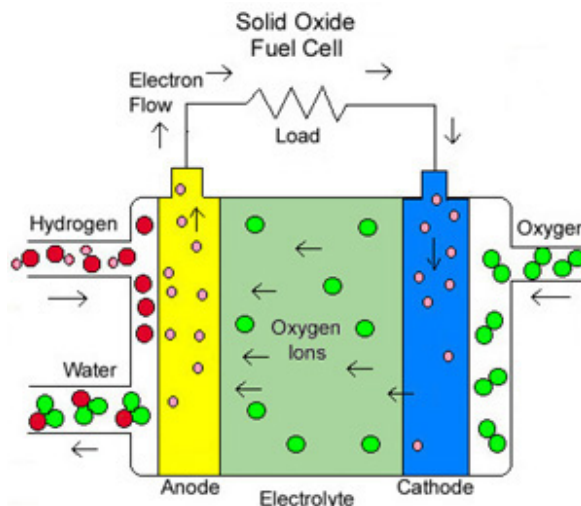


Figure 1: Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC [chmltech-2005]

Le combustible est introduit à l'anode, où se produit une réaction d'oxydation qui libère des électrons dans le circuit externe. Les électrons arrivent à la cathode où se déroule une réaction de réduction.

La réaction globale est la suivante:



Sir William Grove réalisa en 1839 le premier prototype de pile à combustible. Cette pile était basée sur l'acide sulfurique comme électrolyte. La puissance de la batterie était insuffisante pour être utilisée en raison de la faible surface de contact entre les gaz, l'électrolyte et les électrodes.



Depuis 1960, l'intérêt pour cette source de production d'électricité n'a cessé de croître, pour preuves les recherches effectuées par la NASA. A partir des années 1990, la prise de conscience de l'environnement (gaz à effet de serre et polluants locaux tels que CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>,... ) et la raréfaction des énergies fossiles ont été favorables au développement des piles à combustible. En effet, celles-ci permettent d'atteindre un rendement électrique potentiellement élevé, réduisant ainsi les émissions de gaz à effet de serre et sont envisagées pour se substituer aux moteurs à explosion fonctionnant à partir d'énergies fossiles.

## II. Différents types de piles à combustible

Il existe différents types de piles à combustible, classés selon le matériau d'électrolyte utilisé et leur température de fonctionnement :

- les piles à combustible à basse température (< 100°C) : piles à combustible à électrolyte polymère PEMFC et piles à combustible alcaline AFC
- les piles à combustible à moyenne température (~ 200-600°C) : piles à combustible à acide phosphorique PAFC et piles à combustible à membrane céramique conductrice protonique PCFC
- les piles à combustible à haute température (> 700°C) : piles à combustible à carbonate fondu MCFC et piles à combustible à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Les réactions mises en jeu par les différentes piles à combustible sont répertoriées à la figure 2.

Les applications possibles pour les piles à combustible sont :

- les applications mobiles pour les piles basse température soit en source principale d'énergie soit en auxiliaire de puissance (téléphones et ordinateurs portables, véhicules terrestres, bateaux, avions, sous-marins) [Acres-2001, Badwal-1996, Ivers Tiffée-2001];
- les applications stationnaires pour les piles moyenne et haute température pour la production de chaleur et d'électricité par cogénération (quelques kW aux MW) (ex : habitations, centrales électriques) [FZJ-2006, Fouletier-2002, Fuel cell-2007].

Les principaux avantages des piles à combustible sont leur haut rendement électrique compris entre 50 et 70%. De plus, les nuisances sonores sont réduites. Enfin, il est possible de combiner production de chaleur et production d'électricité. En contrepartie des inconvénients limitent encore leur développement comme le coût des matériaux (catalyseurs en platine, membranes, plaques bipolaires), le poids et le volume de l'ensemble, la dégradation des

performances du système dans le temps et la nécessité d'utiliser de l'hydrogène (production, stockage, risque, coût).

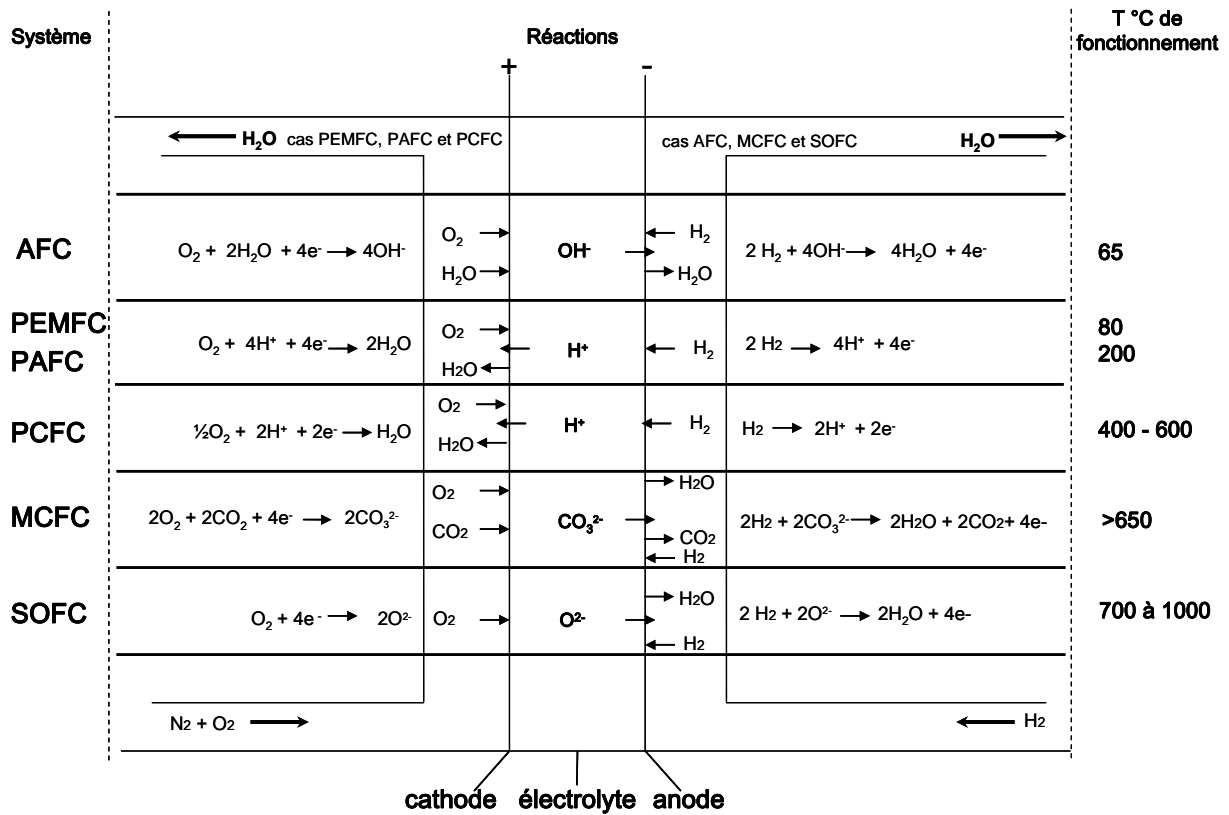


Figure 2: Réactions dans les différentes piles à combustible

### III. Piles à combustible à oxyde solide SOFC

Les SOFC fonctionnent entre 700 et 1000°C. Comparées aux autres types de piles, les SOFC présentent certains avantages :

- Peu de problèmes liés à l'utilisation d'électrolyte solide (comparé aux électrolytes liquides, souvent corrosifs) ;
- Rendement électrique élevé ~ 65% ;
- Fonctionnement à haute température permettant la cogénération de chaleur et d'électricité.

Pour obtenir une tension suffisante, les cellules sont assemblées en série (ce qui permet d'additionner les tensions des cellules). Les cellules sont séparées par une **plaque bipolaire** (interconnecteur) qui assure la connexion électrique.

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la figure 1. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur.

H<sub>2</sub> est le combustible et O<sub>2</sub> l'oxydant par l'intermédiaire de O<sup>2-</sup>



Dans un premier temps, un état de l'art sur les matériaux de cellule et d'interconnecteur sera rapporté. Puis les mécanismes de dégradation des SOFC et enfin les solutions envisagées seront détaillés.

### III.1) Matériaux de cellule

#### III.1.a) Matériaux d'électrolyte

L'électrolyte le plus couramment utilisé pour des températures de fonctionnement supérieures à 800°C est la zircone dopée par 8-10% en mole d'oxyde d'yttrium (YSZ) de formule (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. La limite basse de température d'utilisation du YSZ est de 700°C [Badwal-1996, Boulc'h-2002, Fouletier-2002]. Ce matériau qui sépare l'anode et la cathode doit être :

- dense et imperméable aux gaz,
- bon conducteur ionique pour les ions O<sup>2-</sup> à la température de fonctionnement des cellules,
- stable thermiquement dans un environnement à la fois oxydant et réducteur,
- stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- posséder des propriétés thermiques et mécaniques adaptées à l'utilisation,
- posséder un coefficient de dilatation thermique (CET) compatible avec les autres éléments de la pile.

### III.1.b) Matériaux de cathode

Le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) est la pérovskite la plus utilisée en association avec un électrolyte d'oxyde de zirconne stabilisée à l'yttrine (YSZ) jusqu'à des températures de 1000°C, ceci est dû à sa grande stabilité chimique. Notons que la ferrite de lanthane dopée Sr/Co est également utilisée [Haanappel-2005, Singhal-2003].

Les réactions à la cathode sont déterminées par les points triples (TPB "triple-phase boundary"). Les TPB sont les lieux où se produit la réduction de l'oxygène et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux (figure 3). Selon la notation Kröger et Vink [Kröger-1956], ce processus est noté:

$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + V_{O^{\cdot\cdot}} \rightarrow O_{Ox}$  où  $V_{O^{\cdot\cdot}}$  représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et  $O_{Ox}$  un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte

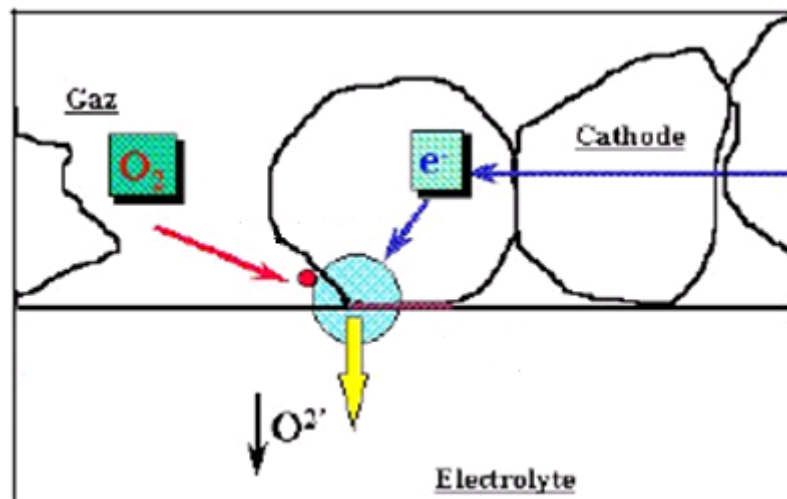


Figure 3 : Point Triple (TPB) [Brisse-2006]

La cathode doit combiner une grande conductivité électrique (pour que les électrons atteignent l'électrolyte), une porosité suffisante pour la diffusion des gaz, une activité catalytique importante pour la réduction de l'oxygène et une compatibilité chimique et mécanique avec les autres éléments de la cellule.

### III.1.c) Matériaux d'anode

Le cermet Ni/YSZ (matériau composite constitué de céramique mélangée avec un liant métallique) est le matériau d'anode le plus largement utilisé en SOFC. Les réactions

électrochimiques se produisent aux points triples et sont dépendantes de la microstructure des anodes poreuses.

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions  $O^{2-}$  provenant de l'électrolyte :  $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ . L'anode doit combiner activité catalytique et conductivité électrique élevée. La conductivité ionique permet à l'anode de faire diffuser les ions oxygène à travers la région d'interface anode/électrolyte. De plus, la conductivité électronique est nécessaire pour transporter les électrons résultant de la réaction d'électrode dans le circuit interne [Ogawa-1993]. Elle doit également présenter un coefficient de dilatation thermique compatible avec les autres éléments de la cellule et être stable chimiquement.

### III.2) Matériaux d'interconnecteur

Les fonctions de l'interconnecteur sont de faire la connexion électrique entre les cellules empilées (collecteur de courant), de séparer les différents gaz dans l'empilement et d'assurer une distribution uniforme de la chaleur et des combustibles dans la pile.

Il existe diverses conceptions de cellules pour SOFC schématiquement présentées sur la figure 4. Elles peuvent être classifiées en deux catégories:

- cellule autosupportée, configuration que nous retrouvons classiquement (un des composants de la cellule, souvent le plus épais, joue le rôle d'appui structural de la cellule)
- cellule à support externe, lequel est un concept émergent (les éléments de la cellule sont empilés sur l'interconnecteur dense ou poreux). Dans ce cas, le rôle et l'impact du matériau choisi pour l'interconnecteur sont plus importants.

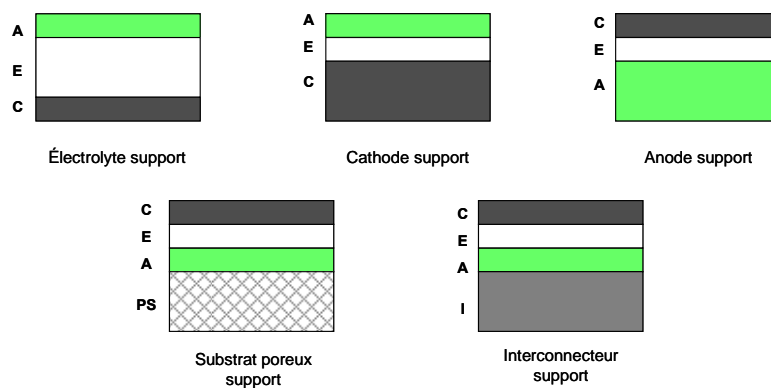


Figure 4: Configurations de cellules SOFC [Minh-2004]

*A : anode, C : cathode, E : électrolyte, PS : substrat poreux, I : interconnecteur*

Au-delà d'un faible coût, d'une facilité de fabrication et d'une étanchéité aux gaz, les interconnecteurs doivent posséder les propriétés suivantes [Anderson-2003]:

- grande conductivité électronique mais faible conductivité ionique ;
- coefficient de dilatation thermique semblable aux autres composants ( $=10-13.10^{-6}/K$ ) ;
- stabilité chimique et thermique sous atmosphère oxydante et réductrice aux températures de fonctionnement (650 -1000°C) ;
- grande résistance mécanique ;
- grande conductivité thermique.

Deux classes de matériaux sont envisagées : les céramiques et les métaux (ou alliages métalliques) pour leurs fortes conductivités à haute température [Tietz-2006] (figure 5). Les caractéristiques et les propriétés des matériaux étudiés en tant qu'interconnecteur de SOFC sont répertoriées dans le tableau 1 [Hilpert-2003, Tietz-2002].

L'interconnecteur métallique présente un coût réduit par rapport aux céramiques, il est plus facile à usiner (des formes plus complexes sont possibles), et possède une meilleure conductivité électrique et thermique. Cependant en mode SOFC, il présente une durée de vie inférieure. Ceci est dû principalement à l'évaporation du chrome et à la formation d'oxydes qui créent de nouvelles pertes ohmiques (augmentation de la résistance électrique) [Quadackers-1994].

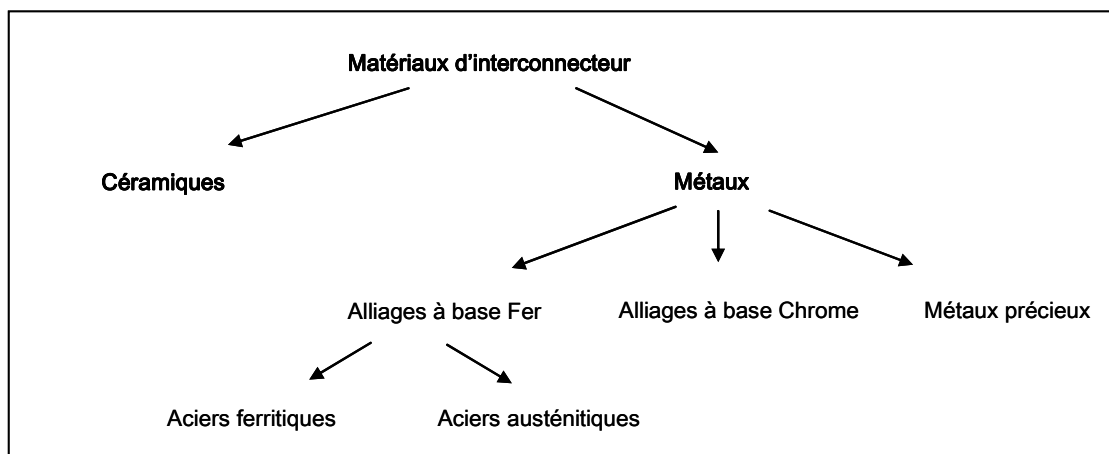


Figure 5 : Schéma des différents types de matériaux d'interconnecteurs

*Tableau 1: Propriétés des interconnecteurs*  
 [Das-1994, Greiner-1995, Hilpert-2003, Tietz-2002]

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Interconnecteur Céramique</b>  $\text{La}(\text{Ca},\text{Sr})\text{CrO}_{3-\delta}$ chromite de lanthane	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Coefficient de dilation thermique (CET) adapté à YSZ</li> <li>•Compatibilité chimique avec YSZ</li> <li>•Bonne résistance mécanique et longévité sous atmosphère réductrice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Coûts de matériaux et de fabrication élevés</li> <li>•Conductivité électrique et thermique faible (particulièrement en atmosphère réductrice)</li> </ul>
<b>Alliage à base de chrome</b>  contenant 5% de fer, 1% d'yttrine $(\text{Cr}_3\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>•CET adapté à YSZ</li> <li>•Bonne résistance mécanique et longévité sous atmosphère réductrice</li> <li>•Peu de corrosion sous air et atmosphère réductrice</li> <li>•Formation d'une couche mince d'oxyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Coûts de matériaux et de fabrication élevés</li> <li>•Evaporation du chrome importante (nécessité d'une couche de protection)</li> <li>•Conductivité électrique limitée des oxydes (<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)</li> </ul>
<b>Acier austénitique à base de nickel</b>  contenant 70% de fer, 10% de nickel, 18% de chrome	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Bonne résistance mécanique</li> <li>•Oxydation lente sous air et atmosphère réductrice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Coûts de traitements élevés (usinabilité et ductilité faible)</li> <li>•Disparité importante du CET avec le YSZ et le substrat d'anode</li> <li>•Evaporation du chrome de l'alliage importante (besoin d'une couche de protection)</li> <li>•Formation d'une couche conductrice de spinelle Cr-Mn sur la partie externe. Sous <math>\text{H}_2</math> humide, la croissance d'oxyde est plus rapide que sous <math>\text{H}_2</math> sec et la conductivité électronique inférieure, en raison de la domination du chrome dans la couche d'oxyde</li> <li>•Conductivité électrique limitée des oxydes (<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>)</li> </ul>
<b>Alliage ferritique</b>  contenant 70-80% de fer, et jusqu'à 27% de chrome	<ul style="list-style-type: none"> <li>•CET semblable aux autres parties de la cellule</li> <li>•Bonne usinabilité et ductilité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Evaporation du chrome (nécessité d'une couche de protection)</li> <li>•Faible résistance mécanique</li> <li>•Corrosion sous air et atmosphère réductrice fortement dépendante d'ajout d'éléments mineurs dans l'alliage</li> <li>•Conductivités électriques des couches d'oxydes (<math>\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4</math>) dépendent fortement de l'ajout d'éléments mineurs dans l'alliage.</li> </ul>

Les interconnecteurs métalliques les plus prometteurs sont les aciers ferritiques de par la faible disparité du coefficient de dilatation thermique avec les autres composants de la cellule (risque de fissuration en cas d'écart trop grand) [Stanislawski-2007].

Les aciers ferritiques FeCrAl (teneur en Al ~5%) sont écartés à cause de la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) sous atmosphère oxydante à hautes températures présentant une résistivité électrique à 800°C dans l'air trop importante ( $=10^8 \Omega.cm$ ) [Hammer-2007].

Des aciers ferritiques formant sous atmosphère oxydante à hautes températures une fine couche de spinelle présentant une bonne conductivité électrique, une adhérence suffisante et réduisant le dégagement des espèces volatiles de chrome ont été développés. Quelques études ont été effectuées en faisant varier les différents éléments d'alliage dans la gamme de 0.1-2.5% en masse pour des aciers Fe-Cr contenant entre 17 à 25% en masse de chrome. Il a été remarqué que les additions (inférieure à 1% en poids) de lanthane, titane et manganèse (qui diffusent rapidement dans la couche d'oxyde de chrome) optimisent le comportement de l'acier (baisse de la résistance de contact, augmentation de la conductivité électrique et limitation du dégagement d'espèces volatiles de Cr). Le manganèse présent dans l'alliage forme avec le chrome un spinelle de type  $(MnCr)_3O_4$ . L'addition d'aluminium et de silicium cause la formation d'une couche mince d'alumine ou de silice qui diminue le taux d'oxydation mais augmente la résistance électrique (oxydes isolants). Des quantités mineures de titane (<0,5% en poids) sont ajoutées pour obtenir de fins précipités de titane qui renforcent la région proche de la surface, réduisant ainsi l'effritement de la surface provoqué par la relaxation pendant le cycle thermique.

Les mécanismes de dégradation en SOFC ainsi que les problèmes liés aux interconnecteurs sont détaillés ci-après.

## **IV. Mécanismes de dégradation des SOFC en fonctionnement**

### **IV.1) Fonctionnement des SOFC**

Le rendement des performances d'une cellule en mode SOFC est quantifié par la différence de la puissance électrique de sortie comparée à une cellule idéale (pour des conditions de fonctionnement constantes, i.e. courant constant).



En fonctionnement, lorsque la cellule débite du courant, la tension à ses bornes chute à cause de plusieurs phénomènes :

- la résistance de l'électrolyte (qui dépend de la nature de l'électrolyte et de son épaisseur) ;
- la surtension cathodique ;
- la surtension anodique.

Ces deux surtensions sont issues des polarisations d'activation (zone I) et de concentration (zone III), ainsi que des pertes ohmiques (zone II) dues à la résistivité électronique des électrodes (figure 6).

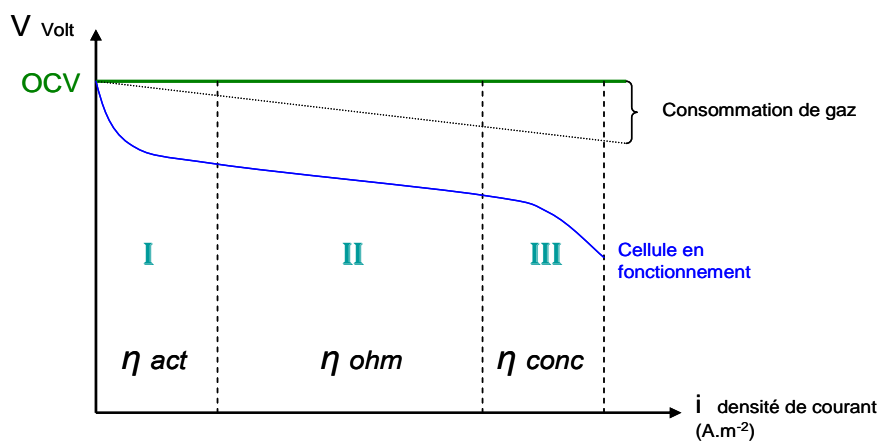


Figure 6 : Caractéristique courant – tension d'une pile SOFC [Singhal-2003]

L'abréviation OCV pour Open Circuit Voltage représente la tension de la pile à courant nul dans le cas idéal.

En zone I, lors d'une réaction chimique, il est nécessaire que les réactifs atteignent un certain niveau d'énergie (l'énergie d'activation  $E_a$ ) pour que la réaction se produise. Ceci se traduit dans le cas des SOFC par une polarisation d'activation «  $\eta_{act}$  » qui reflète le phénomène de transfert électronique entre le conducteur ionique (électrolyte) et le conducteur électronique (électrode). La polarisation d'activation est liée à la densité de courant  $i$ , à la densité de courant d'échange  $i_0$  et aux nombres d'électrons transférés  $n$  par l'équation de Butler-Volmer  $\eta_{act} = \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{i}{i_0}$  où  $\beta$  est le coefficient de transfert d'électrons et  $i_0$  la densité de courant d'échange en  $A.m^{-2}$ ) [Singhal-2003].

En zone II, les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes (anode et cathode). Cependant, les pertes apparaissant au niveau de l'électrolyte sont les plus

importantes et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique.

En zone III, lorsque la demande en courant augmente, le système ne peut maintenir une concentration en réactifs suffisante. Ceci conduit à un effondrement rapide de la tension aux bornes de la pile. La polarisation de concentration «  $\eta_{conc}$  » dépend de la diffusion des gaz, de la microstructure des composants de la cellule, des pressions partielles et de la densité de courant. Pour des densités de courant élevées, la faible vitesse de transport des réactifs (ou des produits) vers le site de la réaction est le facteur influençant la polarisation de concentration [Kim-1999].

Les différents facteurs influençant les performances d'un assemblage cellule / interconnecteur sont:

- **les conditions opératoires**
  - densité de courant et tension : la tension diminue lorsque la densité de courant augmente, la puissance électrique augmente avec la densité de courant [Singhal-2003] ;
  - atmosphère oxydante ou réductrice (utilisation de l'air et de différents combustibles) : cinétique de corrosion et formation d'oxydes différents créant des pertes ohmiques ;
  - température : sous condition cathodique, le taux d'évaporation du chrome de l'interconnecteur augmente avec la température ;
  - pression : sous condition cathodique, le taux d'évaporation du chrome de l'interconnecteur augmente avec la pression  $P_{H_2O}$  et  $P_{O_2}$  ;
  - composition des gaz et impuretés : la nature et le débit des gaz employés ainsi que le taux d'humidité engendrent des cinétiques différentes.
  
- **les matériaux** [Minh-1995 ; Steinberger-2006 ; Tu-2004] :
  - interconnecteur : pour les alliages ferritiques, la précipitation de  $Cr_2O_3$  au TPB de la cathode inhibe la réaction de réduction d'oxygène favorisant les pertes de contact et l'augmentation de la résistance de contact créant ainsi une dégradation des performances ;
  - anode : changement de microstructure et de composition du matériau dû à l'interdiffusion des éléments de la cellule, désactivation de l'électrode. Pour les

cermets Ni-YSZ, l'agglomération de particules de Ni réduit le nombre de sites électrochimiques actifs (TPB) ;

- cathode: changement de microstructure et de composition du matériau, interdiffusion, désactivation de l'électrode. Pour les LSM, la microstructure choisie est importante puisque la formation de pores à l'interface électrode/électrolyte engendre une diminution du nombre des TPB et une diminution de la surface de contact et donc une augmentation de la résistance de polarisation ;
- électrolyte: les pertes ohmiques peuvent être diminuées en réduisant son épaisseur.

La durée de vie visée pour un stack est de 40 000 heures pour application stationnaire, les résultats actuels montrent que les améliorations effectuées sont encore insuffisantes (dégradation de 1% / 1000 heures au meilleur des cas selon les conditions opératoires, figure 7). La dégradation de l'interconnecteur reste le cœur du problème (problèmes liés à la cathode principalement dus à la formation d'oxyde de chrome à la surface de l'interconnecteur) [Wu-2009]. Les mécanismes de dégradation de la plaque bipolaire métallique sont donc précisés ci-après.

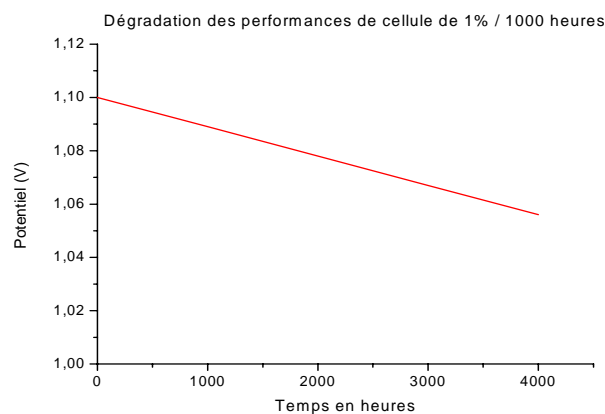


Figure 7: Courbe  $V=f(t)$  du fonctionnement d'une SOFC à courant constant ( $I=0,5A/cm^2$ ) [Steinberger-2008]

#### IV.2) Mécanismes de dégradation induits par l'interconnecteur

A haute température sous conditions anodique ( $H_2$ ) et cathodique ( $O_2$ ), il se forme une double couche d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  et de spinelle  $MnCr_2O_4$  en surface des alliages contenant du chrome et un peu de manganèse [Zahid-2004].

L'apparition de ces oxydes induit deux modes de dégradation :

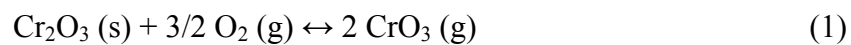
- les pertes ohmiques dues à l'oxyde formé en surface de l'interconnecteur,
- la vaporisation des oxydes ou oxyhydroxydes de chrome à l'interface cathode/électrolyte (connu comme l'empoisonnement au chrome).

#### IV.2.a) Pertes ohmiques dues à la formation d'un oxyde en surface de l'interconnecteur

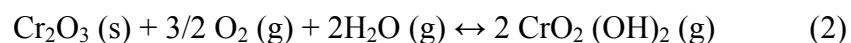
La résistivité électrique des alliages ferritiques est comprise entre 50 et  $130 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  à 20°C [Yang-2004]. Or la formation d'une couche d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en surface de l'interconnecteur présente une résistivité importante de l'ordre de 0,1-1  $\Omega \cdot \text{m}$  à 750°C [Qu-2-2006] ce qui conduit à augmenter la résistance de contact entre l'interconnecteur et la cellule, causant ainsi les pertes de performance de la cellule.

#### IV.2.b) Réduction de l'activité due à l'empoisonnement au chrome

La réaction de vaporisation du chrome dépend de l'humidité. A faible taux d'humidité ( $p(\text{H}_2\text{O}) < 0,005 \text{ bar}$ ) [Gindorf-2005], l'espèce volatile  $\text{CrO}_3$  est la plus abondante (réaction (1)).

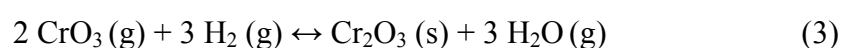


Si l'humidité est importante ( $p(\text{H}_2\text{O}) > 0,005 \text{ bar}$ ), il y a formation d'oxyhydroxyde de chrome :  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  (réaction (2)) [Stanislawski-2007]:



Les espèces volatiles de Cr (VI) provenant de l'interconnecteur métallique réagissent avec la cathode, produisant le dépôt des oxydes de chrome. Selon la composition de la cathode, la réaction a lieu soit à l'interface interconnecteur-cathode soit à l'interface cathode-électrolyte.

La réaction électrochimique globale de la cellule, impliquant la réduction à la cathode de l'espèce volatile principale «  $\text{CrO}_3 (\text{g})$  » et l'oxydation de  $\text{H}_2$  à l'anode est donnée par l'expression suivante :



Le processus complet est expliqué schématiquement à la figure 8.

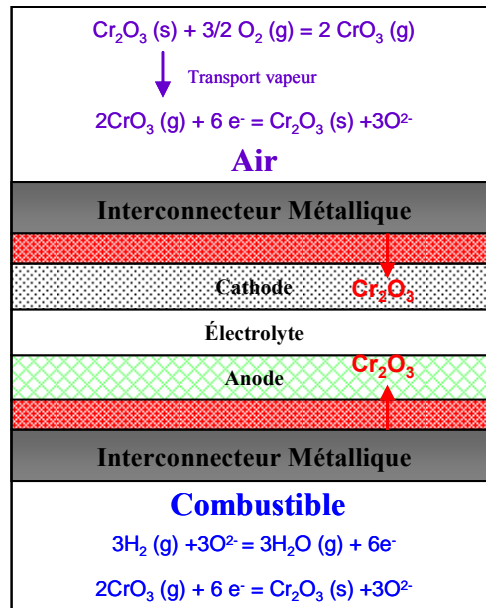


Figure 8 : Réactions chimiques impliquant l'évaporation du chrome dans une SOFC

La présence d'oxyde diminue voire bloque l'arrivée des gaz aux points triples de la cathode. La réaction de réduction à la cathode est donc ralentie voire stoppée. La diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans l'électrolyte est réduite, par conséquent la réaction à l'anode entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{H}_2$  ne se fait pas, la réaction globale n'a plus lieu.

La vaporisation du chrome ainsi que la formation d'une couche d'oxyde contribuent donc de manière significative à la réduction de la puissance et de la durée de vie de la pile à combustible [Badwal-1997 ; Matsuzaki-2000].

Dans cette première partie, les mécanismes de dégradation des SOFC en fonctionnement ont été étudiés. La problématique la plus importante est la dégradation du matériau d'interconnecteur. C'est pour cela que l'interconnecteur possède un cahier des charges très strict (paragraphe III. 2)).

## ***Partie 2: Matériaux d'interconnecteur et couches barrières de diffusion***

Les interconnecteurs sont en contact direct avec les électrodes. Une des solutions pour minimiser les effets de la formation d'oxyde de chrome au niveau des points triples de la cathode et augmenter la durée de vie du système, est le dépôt d'une couche barrière de diffusion sur la surface de l'interconnecteur métallique. Cette couche en plus de son rôle de barrière de diffusion pour le chrome doit posséder les caractéristiques suivantes:

- coefficient de dilatation thermique semblable à l'interconnecteur et aux électrodes ( $10^{-6}$  K<sup>-1</sup>);
- excellente conductivité électrique avec une résistance spécifique de surface la plus faible possible ( $< 50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ );
- couche la plus dense possible;
- phase stable chimiquement sous atmosphères oxydante et réductrice.

### **I. Matériaux d'interconnecteur**

Les matériaux d'interconnecteur couramment utilisés sont les alliages ferritiques fer-chrome contenant du manganèse comme le Crofer 22 APU de Thyssen Krups (spécialement conçu pour cette application), l'IT-11 de Plansee, le E-brite de Allegheny-Ludlum et le ZMG 232 d'Hitachi Metals [Hammer-2007, Quadackers-2003]. Leurs compositions chimiques sont répertoriées dans le tableau 2.

*Tableau 2 : Compositions chimiques (en % massique) d'alliages utilisés comme interconnecteur [Montero-2009]*

<b>Désignation</b>	<b>Composition chimique (% massique)</b>							
	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>	<b>Autres</b>
<b>Crofer22APU</b>	76,45	22,78	0,4	0,02	0,07	-	0,006	La 0,086
<b>ZMG 232</b>	~75,4	21-23	≤ 1	≤ 0,1	-	-	≤ 0,5	Zr 0,1-0,4 ; La 0,03-0,1 ; Ni 0,7
<b>IT-11</b>	71,8	26,4	-	0,01	-	-	0,02	Y 0,08
<b>E-Brite</b>	73,2	24,1	0,04	0,19	0,01	0,96	0,02	-

Les quatre alliages présentés ci-dessus sont des alliages ferritiques à base de fer. L'IT-11 et le E-Brite sont choisis pour leur faible et haut pourcentage de Si et Al respectivement et parce qu'ils sont connus pour former un oxyde de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la surface de l'alliage à  $800^\circ\text{C}$  sous air [Montero-2009]. Le Crofer22APU et le ZMG sont aussi choisis pour leur faible et haut taux de Si respectivement mais aussi parce qu'ils contiennent du manganèse qui favorisent la formation de la couche duplex  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{MnCr})_3\text{O}_4$  sur la surface de l'alliage à  $800^\circ\text{C}$  sous air. La conductivité électrique des alliages formant le bicouche  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{MnCr})_3\text{O}_4$  est plus grande que pour les alliages formant seulement une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Montero-2009]. Les alliages Crofer22APU et ZMG sont les deux matériaux d'alliages les plus adaptés pour l'application interconnecteur puisqu'ils respectent le cahier des charges défini préalablement. Cependant, ces deux alliages restent chers et subissent une dégradation par oxydation en service [Hammer-2007, Pedersen-2003].

Une solution pour limiter la dégradation de l'interconnecteur est d'agir sur la composition de l'alliage. Un interconnecteur contenant des éléments comme le manganèse, le cobalt ou le nickel en plus du fer et du chrome, forme sous oxydation à haute température une couche de spinelle de type  $((\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4)$ ,  $((\text{Cr,Co})_3\text{O}_4)$ ,  $((\text{Cr,Ni})_3\text{O}_4)$ , ou  $((\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4)$ . Ces spinelles réduisent la croissance de l'oxyde de chrome ainsi que l'évaporation du chrome en conservant une résistance spécifique de surface acceptable ( $50\text{-}100\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) [Hammer-2007, Quadackers-2000, Quadackers-2003, Shemet-2005]. Il s'agit donc de sélectionner un acier ferritique contenant du manganèse et dont le cycle de production minimise le coût. Par exemple avec un matériau issu du recyclage, ce qui n'est pas le cas du Crofer 22 APU, cet alliage étant développé spécialement pour l'application pile à combustible, avec des proportions bien définies.

## II. Etat de l'art des couches barrières de diffusion

L'ajout sur la surface de l'interconnecteur d'une couche barrière de diffusion est actuellement la solution la plus efficace envisagée [Stanilowski-2007, Yang-2006].

Différents matériaux ont été développés. Les matériaux proposés dans la littérature pour jouer le rôle de couches barrières sont les pérovskites ayant des compositions similaires aux matériaux de cathode comme LSM ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ) ou encore les chromites de lanthane

LaCrO<sub>3</sub> [Brylewski-2001, Brylewski 2003, Kim-2004, Zhu-2004] et les oxydes spinelles comme (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou (Cu,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [Chen-2005, Collins-2006].

### II.1) Revêtements pérovskites

Les pérovskites testées sont principalement des chromites de lanthane LaCrO<sub>3</sub>, (dopées ou non au strontium) [Ruckdäschel-1997, Schmidt-1995, Zhu-2004], des manganites de lanthane LaMnO<sub>3</sub> (dopées ou non au strontium) [Larring-2000, Ruckdäschel-1997], des cobaltites de lanthanes, LaCoO<sub>3</sub> et des manganites d'yttrium Y<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> [Konysheva-2006, Plas-2000]. Les principaux procédés utilisés pour déposer ces couches sont le dépôt physique en phase vapeur [Fontana-2007, Gannon-2008], le solgel [Zhu-2004], le dépôt électrolytique [Shaigan-2008], la sérigraphie [Zhang-Steenwinkel-2008] ou encore la projection plasma atmosphérique [Fu-2006].

Dans le cas du dépôt d'un oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'interconnecteur, lors de l'oxydation à haute température l'oxyde de chrome formé sur la surface de l'interconnecteur réagit avec la couche contenant le lanthane pour former le composé LaCrO<sub>3</sub>. Or les revêtements céramiques à base d'oxyde de lanthane présentent des microfissures, par conséquent ces couches n'assurent pas une protection suffisante contre l'évaporation du chrome : il y a diffusion rapide du chrome dans cette couche [Zhu-2004, Yang-2006]. [Fontana-2007] a montré que le dépôt de couches de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appliqué par dépôt chimique en phase vapeur MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) sur le Crofer22APU, l'AL453 et le Haynes230 améliore à la fois la résistance à la corrosion ainsi que les caractéristiques électriques sous air dans le cas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pas pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présente des microfissures.

### II.2) Revêtements spinelles

La principale autre catégorie de couches barrières de diffusion est basée sur des spinelles. Ces spinelles sont composés de métaux de transition comme le chrome, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le fer ou le nickel.

[Larring-2000] en se basant sur des alliages à base de chrome a été le premier à suggérer un revêtement de type spinelle (Mn, Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> permettant de réduire l'évaporation des espèces volatiles de chrome. [Zahid-2004] a travaillé sur l'alliage « Crofer 22 APU »



spécialement conçu pour l'application interconnecteur. Le dépôt de spinelle de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par le procédé WPS (Wet Powder Spraying) a montré des résultats prometteurs mais cette couche présente une ASR (Area Specific Resistance) considérée comme trop élevée ( $60\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$  sous air). [Kiefer-2006] a quant à lui considéré les spinelles de type  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  et  $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  sur le « Crofer 22 APU » par wet powder spraying (WPS). L'ajout du manganèse à l'oxyde de cobalt permet de diminuer fortement la résistance de la couche d'après les travaux de [Ling-2005]. Malgré des ASR faibles ( $5\text{-}10\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), le coût du procédé de dépôt reste trop important, et de plus la couche déposée est poreuse. [Basu-2005] a utilisé le dépôt électrolytique pour déposer une couche métallique de  $\text{Fe} : \text{Cu} = 2 : 1$  sur un alliage commercial « UNS-430 ». L'ajout de cuivre est une alternative pour augmenter la conductivité. Puis par plusieurs traitements thermiques adaptés, il a constaté que la phase spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  attendue est obtenue en mélange avec plusieurs autres phases. La présence de plusieurs phases crée des problèmes d'instabilités thermodynamiques à long terme. [Yang-2005] a proposé un spinelle de type  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  déposée par coulage en bande sur le « Crofer 22 APU ». Bien que la couche soit stable, le procédé pour obtenir la couche désirée et la densifier est fastidieux (plusieurs étapes nécessitant différentes atmosphères de traitement thermique). [Reza Bateni-2007] s'est intéressé au spinelle  $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ . Il utilise comme [Basu-2005], le procédé électrolytique sur l'alliage « UNS-430 ». L'ajout de cuivre combiné au manganèse doit offrir une meilleure conductivité électrique et une meilleure compatibilité thermomécanique entre les matériaux. Cependant, la couche formée est hétérogène en composition et présente plusieurs phases, ce qui la rend instable thermiquement. [Montero-2008] a quant à lui appliqué une couche de  $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  sur l'alliage « K41X » d'ArcelorMittal utilisé en tant qu'interconnecteur. Mais l'ASR de  $38\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  peut être encore améliorée.

Nous constatons que l'ensemble des structures spinelles étudiés est de type  $(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ,  $[(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4]$  ;  $[(\text{Cu},\text{Fe})_3\text{O}_4]$  ;  $[(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4]$  ;  $[(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4]$ , combinant 2 ou 3 métaux de transition.

Plusieurs autres spinelles choisis pour leurs propriétés électriques, thermiques et leurs stabilités thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ) ont été étudiés par H. Ling et A. Petric [Ling-2005, Petric-2007] (tableau 3). Parmi les candidats potentiels qui pourraient être utilisés en tant que couche barrière, les chromites et aluminates ne peuvent pas être prises en compte étant donné leurs très faibles conductivités et un coefficient de dilatation thermique présentant des valeurs trop

éloignées (7-9 ppm/K) des autres éléments de la cellule (11-13 ppm/K [Singhal-2003]). En effet, l'aluminium n'existe que dans la valence +3 d'où la faible conductivité des aluminates. Par contre, le coefficient de dilatation thermique des ferrites (11-13 ppm/K) se rapproche de celui de l'électrolyte YSZ (10,5 ppm/K [Singhal-2003]), de l'anode (12,3 ppm/K [Shiratori-2003]) et de la cathode (11-13 ppm/K [Singhal-2003]). Les ferrites feraient de bons candidats (par exemple avec  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  qui a une conductivité de 9,1 S/cm à 800°C et un coefficient de dilatation thermique de 11,2 ppm/K). La conductivité des ferrites spinelles peut être modifiée en dopant ou en substituant la composition avec d'autres éléments. Mais le  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ne peut pas être envisagé comme couche de protection puisque si l'on se réfère au tableau 3, nous remarquons que nous n'aurons pas seulement formation de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , mais aussi du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  créant une instabilité étant donné la valeur de  $\Delta G^\circ$  de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  plus faible que le  $\Delta G^\circ$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

Les cobaltites (par exemple  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  qui a une conductivité de 60 S/cm à 800°C et un coefficient de dilatation thermique de 9,7 ppm/K) sont les spinelles les plus prometteurs.

	Mg	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	
Al	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -30,1 9 $10^{-6}$	$\text{MnAl}_2\text{O}_4$ -2,7 7,9 $10^{-3}$	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -25,9 8,7 $10^{-5}$	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -16 8,1 $10^{-4}$	$\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -3,9 - 0,05	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -37,9 8,7 $10^{-6}$	
Cr	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ -50,2 7,2 0,02	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ - 7,2 0,2	$\text{Mn}_{1,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$ -27,3 6,8 0,02	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ -41,8 7,5 7,4	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ -12,6 7,3 0,73	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -13,3 - 0,4	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -53,6 7,1 0,01
Mn	$\text{MgMn}_2\text{O}_4$ - 8,7 0,17	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ 11,6 8,8 0,10	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -28,1 7 6,4	$\text{NiMn}_2\text{O}_4$ - -8,5 1,4	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ - 7,6 53,2	$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ - - -	
Fe	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$ -3,1 12,3 0,08	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 19,7 12,5 8	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -23,2 12,1 0,93	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -20,7 10,8 0,26	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -8,9 11,2 9,1	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -9,3 7 0,07	
Co		$\text{MnCo}_2\text{O}_4$ -30,3 9,7 60	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - 9,3 6,7				

Spinelle :  $\text{AB}_2\text{O}_4$   
 $\Delta G^\circ$  (KJ/mol) à partir d'oxydes stable à  $\text{PO}_2 = 1$  atm et 800°C  
 $\alpha$  (ppmK)  
 $\sigma$  (S/cm) sous air à 800°C

Tableau 3: Propriétés électriques et thermiques des spinelles [Ling-2005, Petric-2007]

### III. Intérêts de la structure spinelle et des métaux de transition

La structure spinelle de formule générale  $(AB)_3O_4$  est décrite par une association de 8 mailles cubiques à faces centrées (figure 9) du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Il existe deux formes différentes de spinelles  $(AB)_3O_4$  selon le type d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Dans une structure spinelle normale, l'élément A occupe un site tétraédrique tandis que les deux cations B occupent des sites octaédriques, de formule  $A(B_2)O_4$ . En revanche, si la moitié des cations B va se placer sur les sites tétraédriques, nous obtenons un spinelle inverse de formule  $B(AB)_2O_4$ .

La structure spinelle est choisie au dépend de la structure pérovskite car le spinelle est tout d'abord intéressant pour ses stabilités chimique et thermodynamique [Ling-2005] dans la gamme de températures de fonctionnement de la pile SOFC ( $700^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ ) contrairement aux oxydes pérovskites, lesquels sont stables à plus haute température ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs, elle est choisie pour ses propriétés thermiques et électriques dont les valeurs diffèrent selon les éléments mis en jeu dans la structure spinelle [Ling-2005].

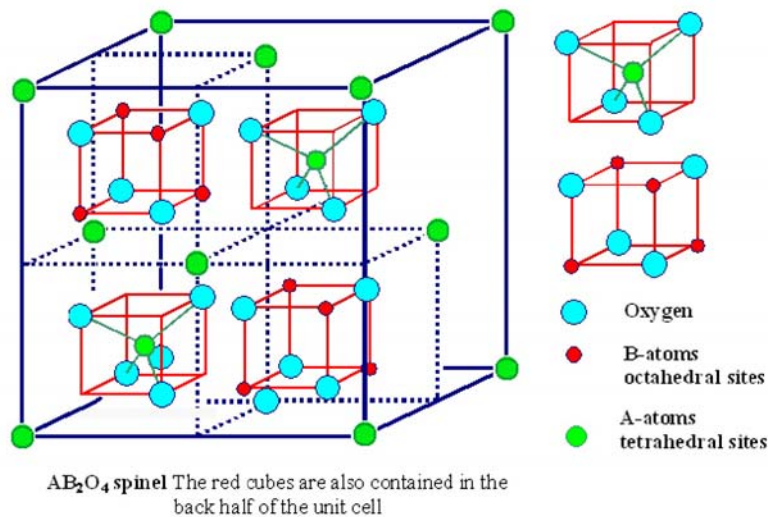


Figure 9: Structure spinelle [Pinault-2006]

Les propriétés électriques des spinelles sont améliorées par l'utilisation de métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). En effet, la conductivité est associée à la présence dans des positions équivalentes de la maille cristallographique d'ions de différentes valences (tableau 4). S'il y a des défauts dans le cristal, la présence simultanée de valences multiples ayant une sous-couche électronique « d » partiellement remplie facilite les déplacements des

électrons (changements de niveaux d'énergie) d'un site occupé vers un site vacant. C'est le mouvement des porteurs de charge entre les différentes valences des cations sur les sites octaédriques, et donc la délocalisation du site vacant (changement de position dans la structure), qui confère au matériau ses propriétés conductrices. La conductivité est également influencée par la présence de cations aux valences mixtes sur les sites tétraédriques. Par exemple, un transfert d'électrons entre un ion  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  joue un rôle positif sur la conductivité. Donc plus il y a d'états de valence différents dans la structure, plus la conductivité sera élevée [Goodenough-1973, Ling-2005].

*Tableau 4 : Etats de valence des spinelles des métaux de transition*

Eléments	Etat d'oxydation	Configuration électronique
<b>Cr</b>	+2 +3 +4 +6	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^5 (4s)^1$
<b>Mn</b>	+2 +3 +4	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^5 (4s)^2$
<b>Fe</b>	+2 +3	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^2$
<b>Co</b>	+2 +3 +4	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^7 (4s)^2$
<b>Ni</b>	+2 +3	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^8 (4s)^2$
<b>Cu</b>	+1 +2 +3	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^1$

## ***Partie 3: Procédés de dépôt***

L'état de l'art sur les couches barrières de diffusion a mis en avant les matériaux utilisés (pérovskites et spinelles) mais également les différentes techniques utilisées. Pour le revêtement d'alliage ferritique, les procédés les plus utilisés sont le solgel, la projection plasma, la sérigraphie, le dépôt physique en phase vapeur et le dépôt électrolytique.

Parmi les procédés utilisés, trois techniques semblent particulièrement adaptées pour l'application souhaitée et ont été retenues dans cette étude.

Le dépôt électrolytique est répandu industriellement de par son bas coût. De plus, la possibilité de faire un dépôt métallique dense tout en contrôlant la stœchiométrie ainsi que l'épaisseur rend le procédé attractif. Le plus de la pulvérisation cathodique (notée PVD par la suite) est le dépôt d'alliages ternaires métalliques minces et denses, et ce procédé est également largement répandu industriellement notamment dans les secteurs de l'horlogerie, l'optique et le médical. Enfin la projection plasma atmosphérique est un procédé qui permet de manière très rapide et très simple le dépôt d'une poudre d'oxyde sur des substrats métalliques en formant une couche relativement dense.

### **I. Dépôt électrolytique**

#### **I.1) Principe et paramètres de dépôts**

Le dépôt électrolytique en milieu aqueux permet de déposer une couche métallique d'épaisseur variable sur un substrat métallique. Il y a deux modes de dépôt :

- mode galvanostatique : application d'une intensité,
- mode potentiostatique : application d'un potentiel.

Dans notre cas, le dépôt électrolytique est effectué dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Ces électrodes sont :

- l'électrode de travail (cathode) qui correspond au substrat sur lequel est déposée la couche,

- la contre électrode (anode) qui sera dans cette étude une plaque de métal pur du métal à déposer,
- l'électrode de référence (électrode Ag/AgCl avec une concentration en KCl de 1 mole/L,  $E = -0,24V/ENH$  (Electrode Normale à Hydrogène)) qui permet de connaître le potentiel par rapport au potentiel standard du couple oxydant/réducteur.

Les électrodes sont immergées dans un électrolyte, solution chimique contenant des ions métalliques de charge positive (figure 10). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode (échantillon). L'ion métallique  $Me^+$  est réduit par les électrons  $e^-$  fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal  $M$ , suivant la réaction :  $Me^+ + ne^- \rightarrow M$

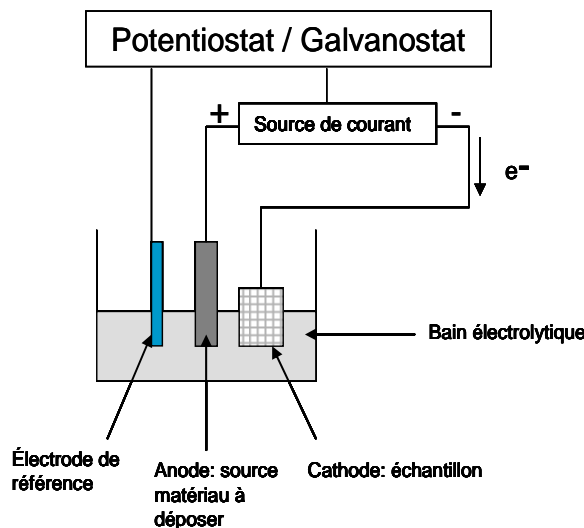


Figure 10: Principe du dépôt électrolytique

Plusieurs paramètres agissent sur la qualité et la vitesse du dépôt :

- la concentration en ions de l'électrolyte (si la contre électrode est en platine, la concentration de l'électrolyte va diminuer au cours du dépôt) ce qui n'est pas notre cas ;
- les proportions relatives des constituants de l'électrolyte (influence sur le pH et donc sur la nature du dépôt sous forme métallique ou d'oxyde) ;
- la température du bain (dépôt plus homogène quand la température augmente) ;
- la densité de courant au niveau de la cathode (meilleure adhérence des dépôts à faible densité de courant) ;
- la nature et la qualité du substrat (adhérence) ;
- le positionnement, la forme et la nature de l'anode (trajectoire des ions).

## **I.2) Morphologies et vitesses de dépôts**

La vitesse du dépôt métallique varie entre 200 et 500 nm/min en fonction de la densité de courant choisie et de la nature du métal à déposer.

Les dépôts obtenus sont sous forme de films métalliques minces ou de multicouches métalliques dense ou encore de films d'oxydes poreux dans certains cas.

## **I.3) Difficultés attendues**

Un problème rencontré dans ce procédé est la difficulté de déposer du manganèse métallique. Plusieurs auteurs ont utilisé le dépôt électrolytique pour déposer une couche de protection à base de manganèse. Or le dépôt était à base d'oxyde de manganèse et non de manganèse métallique. [Wei-2007, Wei-2008] a déposé directement un oxyde de type  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  ( $0 < x < 3$ ) par codéposition de Mn-Co-O pour différents ratios en mode galvanostatique.

Quant à [Wu-2008], il a également étudié les revêtements spinelles à base de Co-Mn sur l'alliage ferritique AISI 430 et a essayé de déposer le manganèse sous forme métallique. Les auteurs ont utilisé le mode galvanostatique pour la codéposition de Co et de Mn. La difficulté rencontrée est la formation d'hydroxyde de manganèse  $Mn(OH)_2$  à faible densité de courant et également la difficulté de contrôler la quantité déposée. L'ajout d'agent chélateur peut réduire la formation d'hydroxyde. Mais l'utilisation excessive d'agent chélateur implique la nécessité d'appliquer de très forte densité de courant ( $> 300 \text{ mA/cm}^2$ ), et l'utilisation de forte densité de courant a montré la formation d'un dépôt poreux et spongieux. Il est donc difficile de déposer du manganèse purement métallique.

De plus, avec le procédé électrolytique, le dépôt d'alliages est limité aux alliages binaires et la codéposition n'est pas toujours réalisable selon les matériaux utilisés (potentiel de dépôt trop éloigné). Enfin lorsque la surface à revêtir est trop importante, la densité de courant à appliquer est importante.

## II. Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique magnétron

### II.1) Principe et paramètres de dépôts

Le principe de la pulvérisation cathodique magnétron est le suivant. L'ionisation d'un gaz inerte par un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique forme un plasma. Les espèces positives du plasma sont attirées vers la cathode (cible polarisée négativement, constituée du matériau à déposer) lesquelles pulvérisent les atomes qui se condensent sur le substrat placé en regard (anode) (figure 11). Il se forme une couche mince métallique.

La condensation est le résultat de trois étapes :

- transfert de l'énergie cinétique (10 à 40 eV) des atomes incidents au réseau cristallin, les atomes sont absorbés,
- diffusion à la surface de ces atomes, lesquels échangent leur énergie avec le réseau cristallin et d'autres espèces adsorbées jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation ou repulvérisation ou piégés dans des sites de faible énergie,
- réajustement de la position dans le réseau cristallin des atomes incorporés par des processus de diffusion en volume.

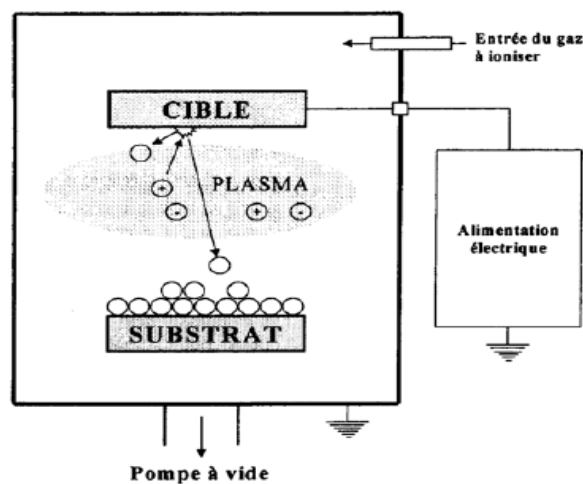


Figure 11: Dépôt par pulvérisation cathodique [SFV-1994]

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- la composition des gaz résiduels ;



- la puissance appliquée sur la cible ;
- la tension de polarisation du porte-substrats ;
- la densité de courant ;
- la géométrie de l'ensemble ;
- la présence ou non des champs magnétiques.

Les avantages de cette technique résident dans la possibilité de déposer des alliages ternaires et de déposer de faibles épaisseurs ( $\sim \mu\text{m}$ ).

## II.2) Morphologies et vitesses de dépôt

Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 1 à 30 nm/min selon la nature du matériau à déposer.

La morphologie des dépôts métalliques par pulvérisation magnétron a été décrite par Thornton dont le modèle est présenté sur la figure 12. Ce diagramme montre les 4 types de morphologies pouvant être obtenus par PVD en fonction de la pression d'argon et du rapport de la température du substrat sur la température de fusion du matériau à déposer ( $T/T_m$ ).

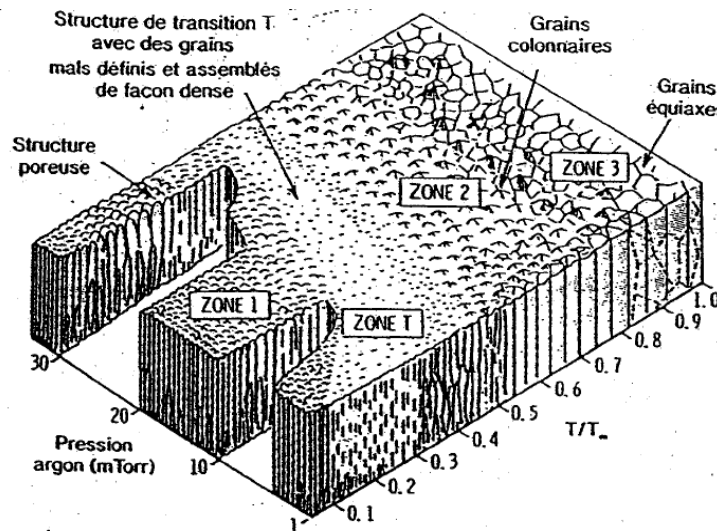


Figure 12: Modèle de zones structurales proposé par Thornton pour des dépôts élaborés par PVD [Thornton-1977]

## II.3) Difficultés attendues

Les limites de ce procédé sont la faible vitesse de dépôt. De plus, le contrôle de la stœchiométrie est plus difficile que lors du dépôt électrolytique puisqu'il peut y avoir

hétérogénéité de l'épaisseur déposée, d'autant plus que la surface est importante puisque l'épaisseur de dépôt est dépendante de la distance entre le porte substrat et le centre de la cible. De plus, pour déposer un métal il est nécessaire d'avoir un vide poussé car si le vide dans l'enceinte de pulvérisation n'est pas suffisant, le dépôt peut s'oxyder. L'obtention de ce vide peut prendre quelques heures.

### III. Projection plasma atmosphérique

#### III.1) Principe et paramètres de dépôts

Le procédé de projection atmosphérique par plasma d'arc soufflé le plus répandu est celui de la projection sous pression atmosphérique et sous air : Atmospheric Plasma Spraying (APS).

Le principe est le suivant, un arc électrique se forme entre deux électrodes, une cathode cylindrique en tungstène « thorié » et une anode en cuivre appelée tuyère ou buse. Le jet de plasma (gaz ionisé) est créé par le passage d'un gaz ou mélange de gaz au travers de l'arc électrique entretenu par une source de courant continu. Le plasma s'écoule dans la tuyère et se détend en sortie pour former un jet visible à l'extérieur de la torche (figure 13).

La poudre de projection (le matériau à déposer) est injectée dans le jet de plasma à la sortie de la tuyère, perpendiculairement à la direction d'écoulement.

Le jet (d'une température supérieure à 10000K) permet la fusion de tous types de matériaux et une vitesse de 600-800 m/s en sortie de tuyère permet le transport rapide du matériau fondu vers le substrat.

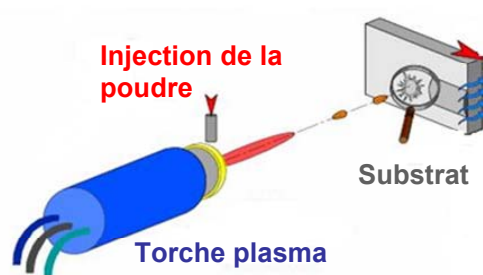


Figure 13: Dépôt par plasma d'arc soufflé [Bertrand-2007]

La qualité des revêtements est influencée par plusieurs paramètres interdépendants qui rendent l'optimisation des conditions de projection délicate :

- nature et débits des gaz plasmagènes,
- géométrie du substrat,
- refroidissement de la torche,
- source et intensité du courant,
- nature, morphologie et taille des particules,
- vitesse, angle et position d'injection,
- réactivité du substrat.

### III.2) Morphologies et vitesses de dépôts

La projection plasma atmosphérique permet le dépôt de métaux, céramiques et cermet. L'épaisseur des dépôts varie selon les paramètres de projection avec une limite basse autour de 20  $\mu\text{m}$ . La vitesse de dépôt est très élevée avec possibilité de déposer entre 0,8 à 25  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

La morphologie type d'un dépôt projeté est le résultat d'empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure formée est de type lamellaire (figure 14). Les dépôts sont poreux (1 à 25% de porosité), dû à un empilement imparfait des gouttelettes. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes (quand il s'agit de métaux) et des particules infondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement).

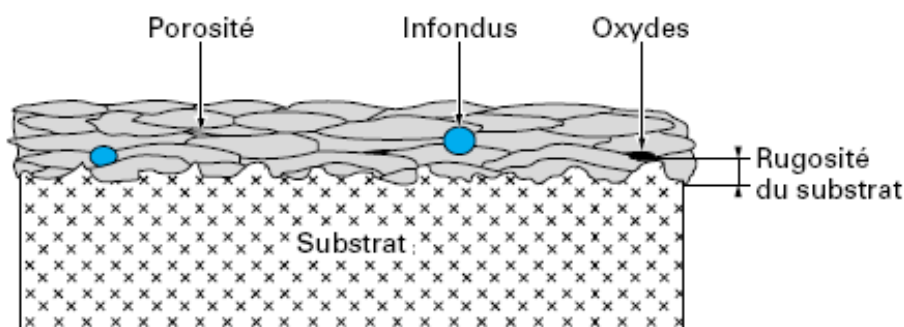


Figure 14: Coupe transversale d'un dépôt réalisé par projection plasma présentant certains défauts [Proner-1999]

### **III.3) Difficultés attendues**

La première difficulté est de préparer un mélange des poudres avec la stœchiométrie visée et la granulométrie adaptée au dépôt. Une autre difficulté est de déposer une couche la plus dense possible ou éventuellement de trouver un traitement thermique adapté pour homogénéiser et densifier le dépôt lamellaire.

## ***Partie 4 : Démarche de la thèse***

L'objectif de ce travail est de permettre l'utilisation d'un alliage commercial de coût modéré en tant qu'interconnecteur pour l'assemblage des SRU (Single Repeat Unit) des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Pour atteindre cet objectif, un revêtement servant de barrière de diffusion contre le chrome doit être développé par des méthodes de dépôts en voie humide ou en voie sèche. Le choix de l'alliage se porte sur l'alliage K41X d'ArcelorMittal, issu du recyclage. C'est un alliage ferritique contenant du manganèse. Dans un premier temps, son comportement en corrosion devra être étudié.

Les couches de protection de structure spinelle déjà testées sont prometteuses et présentent une résistance (ASR) inférieure à  $50\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Afin d'améliorer les performances d'un empilement en mode SOFC, il est nécessaire d'augmenter encore la conductivité de la couche.

Les spinelles à base de manganèse et de cobalt présentent des conductivités élevées et permettent de réduire l'activité du chrome. La couche spinelle  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  présente actuellement les meilleurs résultats en particulier la meilleure conductivité électrique ( $60\text{ S/cm}$ ). La stratégie est d'améliorer la conductivité électrique de la spinelle par l'ajout d'éléments de transition présentant des valences différentes. L'assemblage de tous les différents états de valence doit conduire à une augmentation de la conductivité par rapport à des spinelles comportant 2 ou 3 éléments de transition.

Les éléments à ajouter au cobalt et au manganèse choisis sont le cuivre et le nickel de part leurs nombres de valences importants. De plus, à l'état métallique et à l'état oxyde, ils présentent des conductivités électriques élevées (tableau 5).

Enfin, [Barbulescu-1987] a travaillé sur le système  $\text{CuO-CoO-NiO-Mn}_3\text{O}_4$  et a mis en évidence la zone de stabilité des spinelles cubiques du système  $\text{NiMn}_2\text{O}_4 - \text{CuMn}_2\text{O}_4 - \text{MnCo}_2\text{O}_4$  homogène et stable à  $1200^\circ\text{C}$  (figure 15). L'utilisation combinée de ces quatre éléments permettrait d'obtenir une spinelle stable et conductrice.

Tableau 5 : Conductivités électriques des matériaux utilisés et de leurs oxydes

[Brandes-1983 ; Petric-2007 ; Samsonov-1973 ; Stanislawski-2007]

Nom	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) T (°C)
Co	1,71.10 <sup>4</sup> (800)
CoO	10 <sup>5</sup> (1000)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35,5 (800)
Ni	2,2.10 <sup>4</sup> (900)
NiO	10 <sup>3</sup> (1000)
Cu	1,23.10 <sup>5</sup> (977)
CuO	2-3.10 <sup>3</sup> (700) 10 <sup>5</sup> (1000)
Mn	2,5.10 <sup>4</sup> (20) 5,55.10 <sup>3</sup> (1244)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,1 (800)
Fe	9,5.10 <sup>3</sup> (800)
FeO	1,5.10 <sup>6</sup> (800)

La démarche consiste à définir la quantité de chaque élément pour former un spinelle stable (contenu dans le domaine hachuré sur le diagramme quaternaire). Les études de Ling [Ling-2005] permettent de montrer que l'élément « cobalt » sera majoritaire par rapport aux éléments « manganèse », « cuivre » et « nickel ».

Nous savons par exemple que  $\sigma(\text{MnCo}_2\text{O}_4) > \sigma(\text{Mn}_2\text{CoO}_4)$ , et que les proportions en cobalt : manganèse sont de l'ordre 2 : 1.

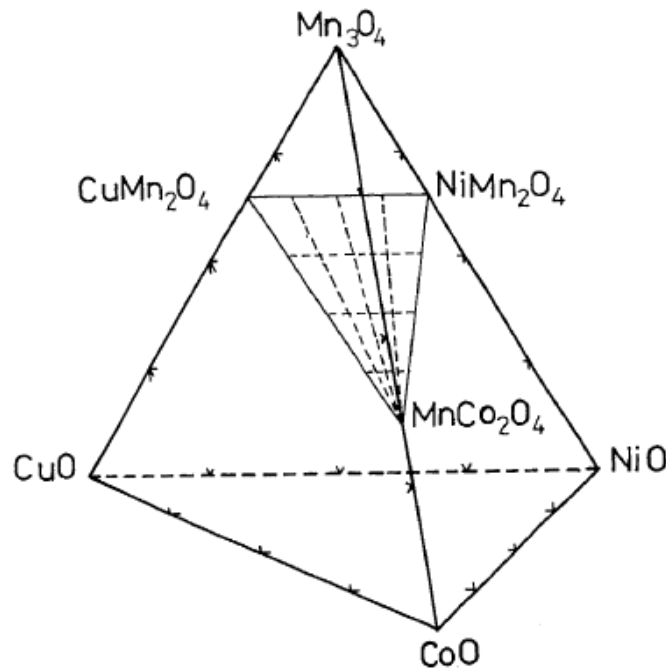


Figure 15: Diagramme de phases quaternaire du système CuO-CoO-NiO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [Barbulescu-1987]

Les proportions des éléments cuivre et nickel sont déterminées par l'étude de diagrammes de phases du cuivre et du nickel dans un oxyde de cobalt. Nous faisons l'hypothèse que la solubilité du cuivre et du nickel dans un oxyde de cobalt est la même que dans un oxyde de cobalt-manganèse puisque les rayons atomiques de manganèse et de cobalt sont très proches, 127 et 125,3 pm respectivement [MaTeck-2006].

La stœchiométrie du Cu dans le Co est choisie à partir du diagramme de phases CuO-CoO (figure 16) pour former une spinelle à la température de traitement thermique choisie. De même dans le cas du nickel, la stœchiométrie du Ni dans le Co est déterminée à partir du diagramme de phases NiO-CoO (figure 17). Lorsque les proportions en cuivre et en nickel sont connues, la composition de la couche est encadrée en tenant compte des proportions en cobalt et manganèse données par le diagramme quaternaire (figure 15).

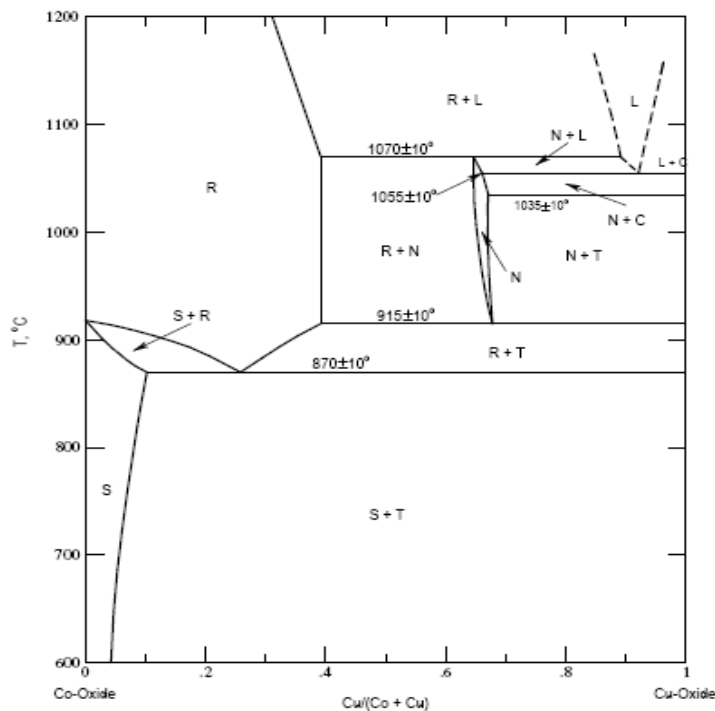


Figure 16 : Diagramme de phases CuO-CoO dans l'air [Driessens-1968]

Avec : S = Phase spinelle cubique,  $Cu_xCo_{3-x}O_{4+g}$ ; R = phase type NaCl-  $Cu_yCo_{1-y}O_{1+d}$ ; T = phase ténorite, CuO; C = phase cuprite,  $Cu_2O$ ; L = liquide; N = phase de composition approximative  $Cu_2CoO_3$

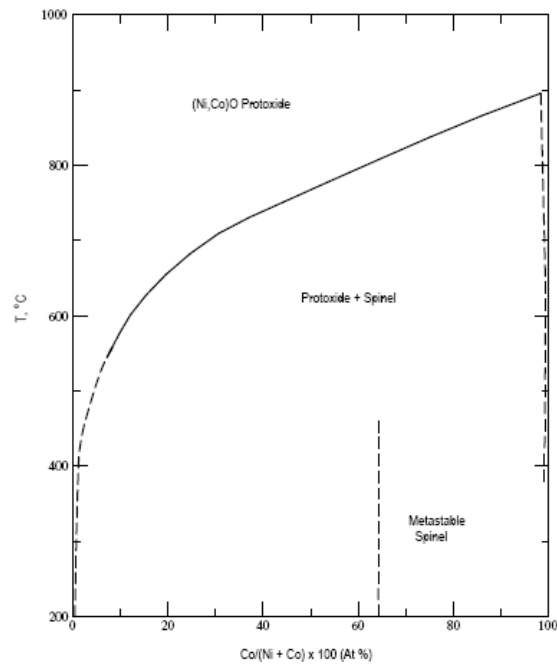


Figure 17: Diagramme de phases NiO-CoO dans l'air

Dans l'étude suivante, le dépôt électrolytique et la PVD permettent d'étudier les compositions de couches et d'identifier une formule stable vis-à-vis de l'interconnecteur. Cela soit par le dépôt de multicouches (par dépôt électrolytique) ou d'alliages métalliques (par PVD) traités thermiquement à haute température pour que la couche métallique s'oxyde et forme une spinelle.

Dans le cas de l'APS, l'oxyde de phase cristallographique considéré stable constituant la couche de protection est déposée directement sur la surface de l'interconnecteur.





---

# **Chapitre 2**

## **Moyens expérimentaux**

---



# Chapitre 2

## Moyens expérimentaux

<b>Partie 1 : Matériau d'interconnecteur</b>	<b>61</b>
I. Matériau	61
II. Comportement en oxydation	61
<b>Partie 2 : Procédés de dépôts</b>	<b>63</b>
I. Dépôt électrolytique	63
I.1) Méthodologie expérimentale	63
I.2) Contrôle de la stœchiométrie	63
I.3) Reproductibilité des mesures et rendements	65
II. Pulvérisation cathodique magnétron	68
II.1) Paramètres de dépôt PVD	68
II.2) Vitesse de dépôt en fonction de la position du substrat par rapport au centre de la cible	69
III. Projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique	70
III.1) Préparation des poudres	70
III.2) Paramètres de dépôts APS	71
<b>Partie 3 : Méthodes de caractérisation</b>	<b>72</b>
I. Mesures de résistance spécifique de surface: ASR (Area Specific Resistance)	72
I.1) Principe de la mesure et méthodes	72
I.2) Préparation des échantillons	74
I.3) Influence de la couche de contact et de la cathode sur les mesures ASR	75
I.4) Paramètres de mesures	76
II. Analyses des échantillons	77
II.1) Microscopie électronique à balayage	77
II.2) Diffraction des rayons X	77



## ***Partie 1 : Matériau d'interconnecteur***

### **I. Matériau**

Dans cette étude, l'alliage ferritique K41X (anciennement F18TNb) d'ArcelorMittal (tableau 6) est utilisé en tant qu'interconnecteur. Un des grands avantages de l'utilisation de cet alliage est la réduction des coûts de matériaux puisqu'il est issu de matériaux de recyclage.

*Tableau 6 : Composition chimique (% massique) de l'acier K41X d'ArcelorMittal*

[ArcelorMittal-2008]

Désignation			Composition chimique (% massique)						
AM	EN	AISI	Fe	Cr	Mn	Si	Ti	Nb	C
K41X	1.450	~441	bal.	17,8	0,5	0,5	0,3	0,4	0,02

### **II. Comportement en oxydation**

L'alliage K41X présente une composition semblable à celle des alliages ferritiques conventionnels utilisés en tant qu'interconnecteurs (tableau 2). Après un traitement d'oxydation isotherme ou cyclique de longue durée (>1000 h) à haute température (700-900°C) en conditions SOFC (air sec ou humide), ces alliages présentent la formation d'une couche d'oxydes de 5 à 20 µm d'épaisseur, traduisant à la fois la possible délamination de ces oxydes ainsi que leur évaporation. La composition de cette couche d'oxyde est à l'interface gazeuse constituée de spinelle  $MnCr_2O_4$  (quand l'alliage contient du manganèse) puis de chromite  $Cr_2O_3$ . Une oxydation interne ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) est parfois constatée en fonction des éléments d'alliage contenus (soit volontairement ajoutés soit présents en tant qu'impuretés) [Hammer-2007]. Pour l'alliage ferritique K41X, qui contient 0,5% en masse de manganèse, une couche d'oxydes de 3 à 5 µm a été observée qui est composée majoritairement de chromite  $Cr_2O_3$  en surface de l'alliage, lui-même recouvert par une couche de spinelle  $MnCr_2O_4$  [Garcia-2006, Girardon-2008].

[Montero-2009] a évalué la constante d'oxydation à 800°C de plusieurs alliages (tableau 7). Parmi eux, l'alliage K41X présente une des constantes d'oxydation la plus importante, proche de celle du ZMG-232.

Tableau 7 : Constantes d'oxydation de différents alliages à 800°C [Montero-2009]

	K41X	Crofer 22 APU	ZMG-232	IT-14	E-Brite
$K_p$ ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ). $10^{-14}$ à 800°C	9,84	5,48	10,23	3,12	3,66

Les alliages contenant du manganèse ont des gains en masse les plus élevés, associés à la formation de la spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  qui limite l'évaporation des espèces chromées. A l'interface alliage-oxyde, une couche fine et non continue de  $\text{SiO}_2$  est observée sous laquelle apparaissent également des grains de  $\text{TiO}_2$ , dont la présence est interprétée comme une oxydation interne de l'alliage. Enfin, des phases de laves sont identifiées aux joints de grains de l'alliage, qui améliorent les propriétés mécaniques de l'alliage. Malgré la présence de Ti et de Nb dont nous supposons qu'ils augmentent la conductivité de la couche d'oxydes, il est nécessaire d'envisager de recouvrir l'alliage K41X d'une couche barrière pour limiter la croissance de la couche d'oxydes, pénalisante pour la conductivité de l'ensemble interconnecteur-cœur de pile et sa tenue thermomécanique, ainsi que pour limiter la diffusion du chrome dans les électrodes.

## *Partie 2 : Procédés de dépôts*

### I. Dépôt électrolytique

#### I.1) Méthodologie expérimentale

Des dépôts métalliques composés de cobalt, de cuivre et/ou de nickel sont effectués sur la surface de l'interconnecteur par dépôt électrolytique en mode galvanostatique. Les densités de courant de dépôt de  $20\text{mA/cm}^2$  sont contrôlées par un potentiostat/galvanostat de modèle PAR 283 (Princeton Applied Research) piloté par le logiciel CoreWare Version 2.

La surface active des échantillons est de  $4\text{ cm}^2$  (20x20mm). L'état de surface des échantillons n'est pas modifié. Avant dépôt, les échantillons non polis (comportant l'oxyde natif) sont dégraissés dans l'éthanol dans un bain à ultrasons. Tous les électrolytes utilisés sont préparés à partir de sels de sulfates métalliques (tableau 8). Le montage utilisé comporte 3 électrodes (figure 10 au chapitre 1) avec une électrode de travail (substrat K41X), une électrode de référence Ag/AgCl et une contre électrode.

*Tableau 8 : Composition des électrolytes utilisés*

	Cobalt	Cuivre	Nickel
Nature de l'électrolyte	0.2M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Gomez-2005]	0.16M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.07M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.31M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.32M $\text{H}_3\text{BO}_3$ [Abd El-Rehim-2000]	0.2M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Gomez-2005]
Température d'électrolyte	50°C	50°C	50°C
Nature de la contre électrode	plaque de cobalt métallique pur	plaque de cuivre métallique pur	plaque de nickel métallique pur

#### I.2) Contrôle de la stœchiométrie

La stœchiométrie de la couche d'alliage métallique est contrôlée par l'épaisseur déposée des différents éléments la constituant, en considérant que le dépôt métallique sera entièrement oxydé lors du traitement thermique. Le dépôt de ces couches est effectué de façon successive et alternative pour faciliter l'homogénéisation de la composition lors de l'oxydation.



L'épaisseur à déposer est définie par les lois de Faraday qui permettent de calculer la masse, et par extrapolation l'épaisseur déposée sur l'échantillon par rapport à l'intensité imposée lors de la déposition électrochimique du métal.

*Équations de la loi de Faraday :*

$$\mathbf{1^{ère} loi} \quad F = N_a \times q \quad (1)$$

$$\mathbf{2^{ème} loi} \quad m = \frac{M \times Q}{n \times q \times N_a} = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (2)$$

Avec : **m** : la masse du métal produit à l'électrode (en gramme)

**Q** : la charge électrique parcourue à travers la solution (en coulomb)

**q** : la charge de l'électron =  $1,602 \times 10^{-19}$  coulomb

**n** : le nombre d'électrons échangés dans la réaction

**F** : la constante de faraday =  $96485$  coulomb/mol

**M** : la masse molaire du métal (en gramme par mole)

**N<sub>a</sub>** : le nombre d'Avogadro =  $6,022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

**I** : le courant (en ampère)

**t** : le temps de dépôt (en seconde)

En considérant que le dépôt est uniforme sur la surface de l'échantillon, l'épaisseur du dépôt métallique en fonction de la masse donne :

$$m = \rho \times V = \rho \times S \times e \quad (3)$$

Avec : **e** : l'épaisseur du dépôt (en cm)

**ρ** : la masse volumique (en g.cm<sup>-3</sup>)

**V** : le volume du dépôt (en cm<sup>3</sup>)

**S** : la surface du dépôt (en cm<sup>2</sup>)

En utilisant les équations (2) et (3), l'expression théorique de l'épaisseur e du dépôt en fonction du courant imposé et du temps est la suivante. :

$$e = \frac{M}{n \times F \times \rho \times S} \times I \times t \quad (4)$$

A partir de cette expression (4), les épaisseurs théoriques pour un temps de dépôt donné sont déterminées pour chaque élément, et comparées aux valeurs expérimentales obtenues. Un rendement est calculé en comparant la masse déposée avec la masse théorique:

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{déposée}}}{m_{\text{théorique}}} \times 100$$

### I.3) Reproductibilité des mesures et rendements

La reproductibilité des essais sur les valeurs de masses déposées en fonction du temps de dépôt est évaluée. Pour chaque cas (temps de dépôt identique), 3 mesures sont effectuées. Au total, quatre ou cinq temps de dépôt différents sont évalués. L'intensité et la surface de dépôt sont constantes, respectivement  $20 \text{ mA/cm}^2$  et  $2 \text{ cm}^2$ . La figure 18 présente les valeurs moyennes des masses de dépôts ainsi que leurs valeurs hautes et basses pour les cas du cobalt, du cuivre et du nickel.

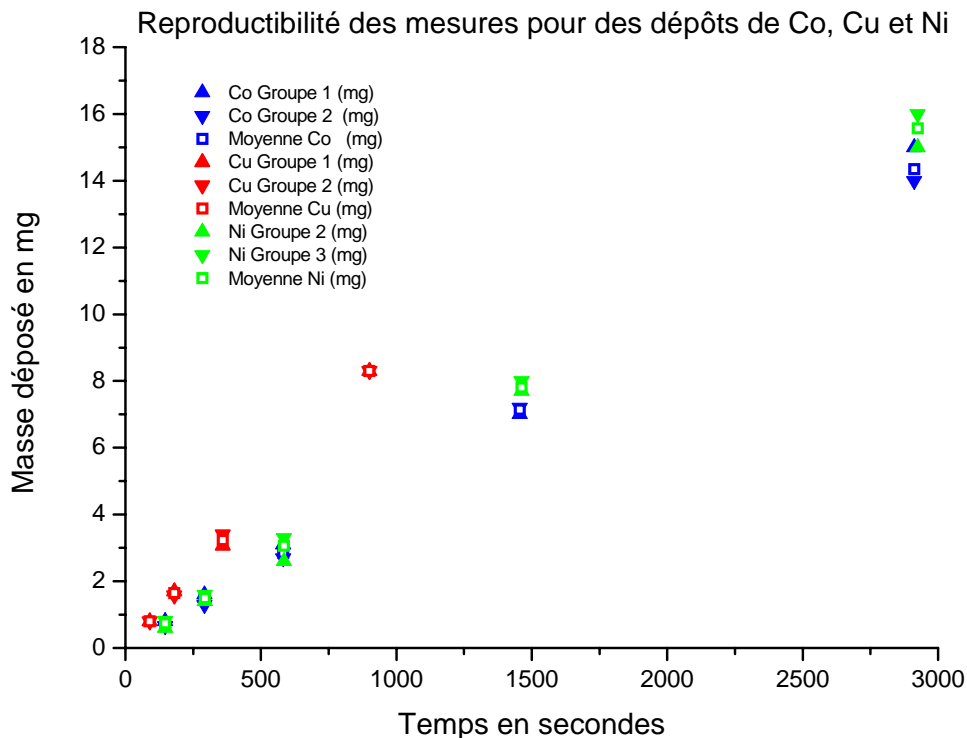


Figure 18 : Reproductibilité des dépôts de cobalt, cuivre et nickel en fonction du temps de dépôt avec  $I = 20 \text{ mA/cm}^2$  et  $S = 2 \text{ cm}^2$

L'évolution de la masse de dépôt en fonction du temps est linéaire. La vitesse de dépôt pour le cobalt dans ces conditions est de  $0,32 \text{ mg/min}$ . De même pour les dépôts de nickel, la vitesse de dépôt est de  $0,32 \text{ mg/min}$ . Enfin pour le cuivre, la vitesse de dépôt est de  $0,55 \text{ mg/min}$ .

Pour chaque cas (cobalt, cuivre et nickel), l'écart type relatif moyen est calculé. Nous considérons les dépôts reproductibles pour un écart type relatif moyen inférieur à 10%.

Dans le cas du cobalt par exemple, 3 mesures de masses sont réalisées pour 5 temps différents. L'écart type est calculé à partir des 3 mesures de masses pour un temps donné. Puis l'écart type est divisé par la moyenne de la masse déposée en ce temps donné, nous obtenons l'écart type relatif. Enfin l'écart type relatif moyen dans le cas du cobalt est calculé en faisant la moyenne des 5 écarts type relatif (correspondant aux 5 temps différents). De même pour le cuivre et le nickel.

Les écarts types (tableau 9, 10, 11) montrent que les dépôts de cobalt, de cuivre et de nickel réalisés sont reproductibles dans les conditions choisies ( $I = 20 \text{ mA/cm}^2$  et  $S = 2 \text{ cm}^2$ ).

*Tableau 9 : Ecart type du dépôt de cobalt*

Temps (Sec)	Mesure 1 (mg)	Mesure 2 (mg)	Mesure 3 (mg)	Moyenne Co (mg)	Ecart type relatif (%)
146	0,8	0,66	0,7	0,72	10,02
292	1,6	1,3	1,5	1,46	10,46
583	2,75	2,7	3,1	2,85	7,65
1456	7	7,2	7,2	7,14	1,62
2912	15	14	14	14,35	4,02
Ecart type relatif moyen (%)					6,75

*Tableau 10 : Ecart type du dépôt de cuivre*

Temps (sec)	Mesure 1 (mg)	Mesure 2 (mg)	Moyenne Cu (mg)	Ecart type relatif (%)
90	0,8	0,8	0,8	0,00
180	1,7	1,58	1,64	5,17
360	3,06	3,4	3,23	7,44
900	8,3	8,3	8,3	0,00
Ecart type relatif moyen (%)				3,15

*Tableau 11 : Ecart type du dépôt de nickel*

Temps (Sec)	Mesure 1 (mg)	Mesure 2 (mg)	Mesure 3 (mg)	Moyenne Ni (mg)	Ecart type relatif (%)
147	0,8	0,6	0,82	0,74	16,44
293	1,5	1,4	1,6	1,50	6,67
585	2,6	3,3	3,3	3,07	13,18
1463	7,7	7,7	8	7,80	2,22
2925	15	15,7	16	15,57	3,30
Ecart type relatif moyen (%)					8,36

Les tableaux suivants (12, 13, 14) répertorient les rendements des différents dépôts de cobalt, nickel et cuivre sur l'alliage K41X.

*Tableau 12 : Rendement du dépôt de cobalt en fonction du temps de dépôt*

Temps (Sec)	Masse Moyenne déposée (mg)	Masse Théorique (mg)	Rendement (%)
146	0,72	0,89	80,9
292	1,46	1,77	82,5
583	2,85	3,56	80,1
1456	7,14	8,89	80,3
2912	14,35	17,78	80,7

*Tableau 13 : Rendement du dépôt de cuivre en fonction du temps de dépôt*

Temps (sec)	Masse Moyenne déposée (mg)	Masse Théorique (mg)	Rendement (%)
90	0,8	0,896	89,3
180	1,64	1,792	91,5
360	3,23	3,584	90,1
900	8,3	8,96	92,6

*Tableau 14 : Rendement du dépôt de nickel en fonction du temps de dépôt*

Temps (Sec)	Masse Moyenne déposée (mg)	Masse Théorique (mg)	Rendement (%)
147	0,74	0,87	85
293	1,5	1,78	84,2
585	3,07	3,56	86,3
1463	7,8	8,9	87,6
2925	15,56	17,79	87,4

Les rendements dans chacun des cas sont constants. Les dépôts sont reproductibles.

Les différents dépôts (Co, Cu, Ni) ont été réalisés sur différents substrats (alliage K41X, couche de Cu, couche de Ni, couche de Co) pour simuler les futurs dépôts puisque les dépôts étudiés dans la suite seront des multicouches. Les rendements des différents dépôts en fonction du substrat sont répertoriés dans le tableau 15.

*Tableau 15 : Rendements des différents dépôts en fonction du substrat*

Substrat/Dépôt de	Cobalt	Cuivre	Nickel
K41X	80,9	90,9	86,1
Cobalt		90,8	85,8
Cuivre	80,4		82,1
Nickel	80,6	90,1	
<b>Rendement moyen %</b>	<b>80,6</b>	<b>90,6</b>	<b>84,7</b>

De même que précédemment, les rendements dans chacun des cas sont constants. Pour un métal donné la nature du substrat a peu d'influence, les rendements sont donc considérés comme étant similaires. Les électrolytes n'étant pas complètement optimisés, les rendements n'approchent pas 100% comme attendu principalement à cause du dégagement gazeux.

## II. Pulvérisation cathodique magnétron

Les dépôts effectués au LERMPS sont réalisés dans une machine de pulvérisation cathodique magnétron SCM650 d'Alcatel. L'appareil peut contenir jusqu'à 3 cibles de nature différente permettant le dépôt d'alliages ternaires ou de multicouches.

Les substrats (placés sur le porte échantillon tournant) sont dégraissés à l'eau savonneuse puis un décapage ionique est effectué dans l'enceinte PVD pour enlever les impuretés restantes sur le substrat.

### II.1) Paramètres de dépôt PVD

Les paramètres imposés pour les différents dépôts sont répertoriés dans le tableau 16. Le gaz utilisé est l'argon avec un débit de 20 cc/min (standard cm<sup>3</sup>/min). Le paramètre imposé dans le cas du dépôt de cobalt et de nickel est la puissance. Dans le cas du manganèse et du cuivre, un courant est imposé. Les paramètres constants sont la fréquence et la période. Les paramètres puissance (ou courant) et tension, s'ajustent en fonction des paramètres imposés et de l'usure de la cible.

Le choix de travailler en courant ou en puissance est laissé à l'appréciation de la personne et a été guidé par les recommandations des chercheurs du laboratoire. L'essentiel est de connaître la vitesse de dépôt de l'élément à déposer avec les paramètres imposés.

Tableau 16: Paramètres imposés lors des dépôts par PVD

Eléments	Alliage ternaire Mn/Co/Ni			Alliage ternaire Mn/Co/Cu			Alliage quaternaire Mn/Co/Cu/Ni			
	Mn	Co	Ni	Mn	Co	Cu	Mn	Cu	Co	Ni
Temps de dépôt (min)	60			70			60		60	
Pression pour le dépôt (mBar)	4,2.10 <sup>-3</sup>			3,2.10 <sup>-3</sup>			3,5.10 <sup>-3</sup>		3,1.10 <sup>-3</sup>	
Puissance (W)	115	400	100	120	400	44	122	11	400	50
Courant (A)	0,31	1,08	0,23	0,32	1,04	0,23	0,32	0,13	1,01	0,13
Tension (V)	370	371	435	375	378	193	382	94	395	380
Fréquence (KHz)	Ø	50	100	Ø	50	50	Ø	50	50	100
Période (µS)	Ø	5	0,4	Ø	5	5	Ø	5	5	0,4

## II.2) Vitesse de dépôt en fonction de la position du substrat par rapport au centre de la cible

Les paramètres de dépôt fixés, les vitesses de dépôt de chaque élément sont étudiées.

La distance cible – porte substrat est fixe. Un dépôt est réalisé en un temps donné sur une plaque de verre placée à une distance comprise entre 1 et 15 cm par rapport au centre du porte substrat. A noter que l'enceinte comportant 3 cibles, le centre du porte-substrat (noté 1 cm) n'est pas en face du centre de la cible lequel se trouve à ~ 8 cm.

Les mesures réalisées par profilométrie permettent de définir l'épaisseur réelle déposée en fonction de la distance au centre du porte substrat. L'épaisseur de la couche en fonction de la position du substrat par rapport au centre du porte substrat et donc du centre de la cible est hétérogène (figure 19).

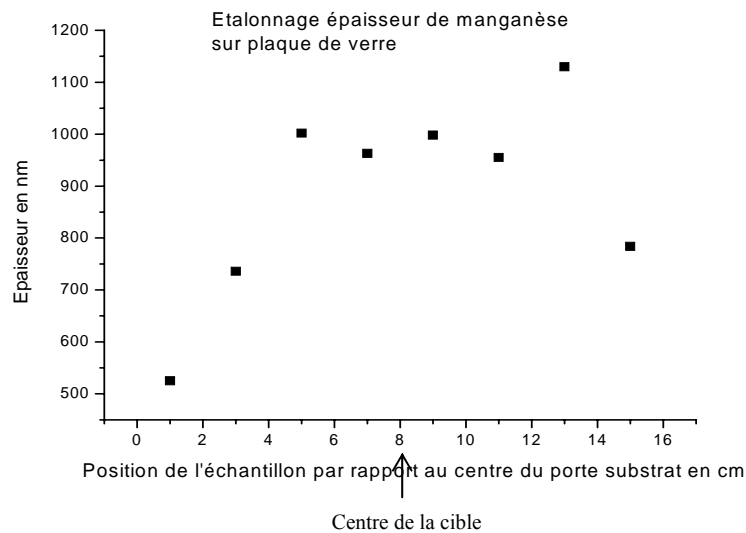


Figure 19 : Épaisseur de manganèse en fonction de la position de l'échantillon par rapport au centre du porte substrat

La vitesse de dépôt (nm/min) est calculée à partir de l'épaisseur déposée (pour une position substrat-centre de la cible et un temps de dépôt définis).

A 9 cm de la cible : -  $v_{Mn} = 11,09$  nm/min

-  $v_{Ni} = 1,1$  nm/min

-  $v_{Co} = 21,3$  nm/min

-  $v_{Cu} = 26,15$  nm/min

-  $v_{Fe} = 3,3$  nm/min

Pour le dépôt d'un alliage, il est nécessaire de :

- fixer la composition de l'alliage,
- de connaître la vitesse de dépôt de chaque élément,
- fixer un paramètre (puissance électrique ou courant) pour un élément pour ajuster la puissance à appliquer (ou le courant) des autres éléments.

### III. Projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique

Les poudres des oxydes spinelles étudiées par la suite ayant des stœchiométries bien définies et n'étant pas commercialisées, il est nécessaire d'élaborer les poudres avec les stœchiométries désirées. La préparation des poudres ainsi que les paramètres de projection sont détaillés ci-dessous. Les poudres et les projections plasma ont été réalisées au LERMPS.

#### III.1) Préparation des poudres

Les mélanges stœchiométriques des précurseurs dans les proportions désirées sont réalisés à partir de poudre de CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de Marion Technologie et de NiO de Cerac.

Les quantités de poudres nécessaires pour formuler les cinq mélanges réalisés sont répertoriées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Quantités de poudres pour formuler les mélanges (en g)

	Oxyde Co/Mn/Fe/Cu	Oxyde Co/Mn/Fe/Ni	Oxyde Co/Mn/Fe/Cu/Ni
CoO	531,42	536,31	532,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83,27	84,03	66,78
CuO	149,33	Ø	99,79
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	190,91	192,66	191,37
NiO	Ø	141,51	62,47

Le pré mélange homogène de ces poudres de densités et granulométries différentes est effectué dans un mélangeur Turbula (mouvement tridimensionnel : deux de rotation et un de translation).

Puis les mélanges de poudres sont dispersés dans l'eau au moyen d'un dispersant anionique type polyacrylique (P90 de la société Coatex). Les suspensions sont maintenues sous agitation mécanique pour éviter la sédimentation. Enfin un liant organique type alcool polyvinylique (PVA) est ajouté pour maintenir sous forme de grain les fines particules

agglomérées de taille nanométrique après l'étape d'agglomération séchage. Celle-ci est réalisée dans une tour pilote (type modèle Mobile Minor de chez GEA Niro) équipé d'un système d'atomisation de type fontaine. La barbotine est atomisée dans un contre courant d'air chaud qui permet l'évaporation du solvant et le séchage des grains. Un traitement thermique à 1050°C pendant 5 à 7 heures, permet de former la phase la plus stable et la plus homogène possible (composé homogène et compact) et d'éliminer le liant. Enfin, la poudre est tamisée mécaniquement avec une grille comprenant des mailles de diamètre inférieure à 40µm.

Les tailles des grains des cinq mélanges sont répertoriées dans le tableau 18.

Tableau 18: D50 mesurées par granulométries laser (µm)

	Oxyde Co/Mn/Fe/Cu	Oxyde Co/Mn/Fe/Ni	Oxyde Co/Mn/Fe/Cu/Ni
D50	36,3	34,7	34,2

### III.2) Paramètres de dépôts APS

Afin de favoriser l'ancrage mécanique du dépôt, les substrats subissent un décapage mécanique avec du corindon ( $Al_2O_3$ ; d50 = 250µm) à une pression de 3 bars, communément utilisé avant une projection thermique conventionnelle.

La poudre est placée dans un poudrier. Les échantillons sont placés sur un mandrin rotatif. La torche Suter Metco PT F4 utilisée, est positionnée sur un bras de robot d'ABB. Le robot contrôle de manière reproductible les trajectoires de la torche. Pendant la projection, la torche suit un mouvement de translation verticale, parallèle à l'axe du porte échantillon. Le refroidissement se fait à l'aide de deux buses Venturi.

Les différents paramètres de dépôt utilisés sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19: Conditions et paramètres de projection

	Paramètres	Valeurs
<b>Injection</b>	Agitation du plateau doseur (débit poudre)	15%
	Gaz porteur	2,6 L/min
	Diamètre injecteur	1,5 mm
	Angle d'injection	90°
<b>Projection</b>	Distance	100 mm
	Vitesse de projection	240 tours/min
	Pas de balayage	5 mm / tour
<b>Plasma</b>	Débit d'argon	35 l/min
	Débit d'hydrogène	8 l/min
	Intensité	550 A
	Puissance	33,33 kW



## ***Partie 3 : Méthodes de caractérisation***

### **I. Mesures de résistance spécifique de surface: ASR (Area Specific Resistance)**

#### **I.1) Principe de la mesure et méthodes**

La méthode habituellement utilisée pour caractériser les couches de protection consiste à réaliser des mesures de résistance spécifique de surface par la méthode 4 pointes.

Les mesures d'ASR permettent d'étudier l'évolution de la résistance spécifique des matériaux produits (oxydes) sur le substrat au cours d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée.

Un courant constant  $I$  est imposé dans le circuit fermé. En mesurant la différence de potentiel aux bornes de chaque échantillon par rapport à la masse du circuit (référence constante), la résistance d'un échantillon est donnée par la loi d'Ohm :  $R_1 = \frac{U_2 - U_1}{I}$

Avec  $I$  courant en ampères (A)

$R$  résistance en Ohm ( $\Omega$ )

$U$  tension aux bornes du générateur en volt (V)

L'ASR est une grandeur dépendant de la dimension de l'échantillon. En multipliant la résistance par la surface connue de l'échantillon, la résistance spécifique de surface est donnée par :  $R_{ASR} = R_1 \times S$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

Plusieurs auteurs négligent la résistivité électrique de l'alliage ferritique (substrat) devant la résistivité électrique de l'oxyde formé. L'ASR caractérise donc l'épaisseur d'oxyde [Huang-2000 ; Qu-1-2006].

Différentes méthodes sont utilisées pour réaliser les mesures ASR. [Huang-2000] applique une pâte de platine sur l'interconnecteur revêtu ou non, et place une grille de platine relié au circuit électrique, laquelle joue le rôle de collecteur de courant (figure 20). Un courant constant est appliqué, et la résistance est calculée à partir du potentiel mesuré.

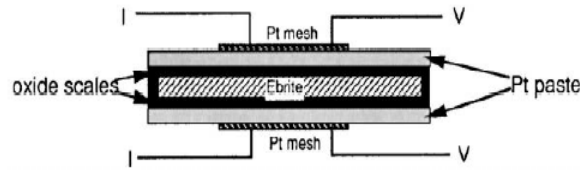


Figure 20: Représentation schématique de la méthode de mesure ASR utilisée par Huang

[Fontana-2007] utilise une méthode approchée, sauf qu'il mesure la résistance électrique de deux échantillons identiques (interconnecteurs revêtus ou non). Les deux échantillons sont reliés entre eux par de la pâte de platine formant un sandwich, et chaque échantillon est relié par deux fils de platine aux instruments de mesure (figure 21). La résistance électrique est estimée à partir de la valeur de potentiel mesurée lors de l'application d'un courant de l'ordre de 100-200 mA à 800°C sous air ambiant. Il considère que la résistance de l'alliage est négligeable devant la résistance de l'oxyde formé. La résistance de l'oxyde formé et de la couche de protection est alors considérée comme la moitié de la résistance totale mesurée (mesures de deux échantillons).

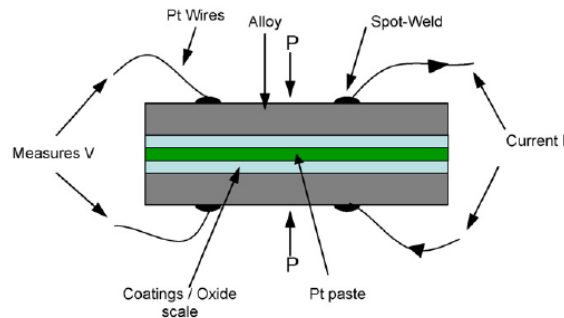


Figure 21 : Représentation schématique de la méthode de mesure ASR utilisée par Fontana

[Montero-2008] quant à lui mesure la résistance à 800°C sous air d'un assemblage interconnecteur revêtus / couche de contact / cathode (figure 22). La couche de contact permet d'assurer un bon contact avec la cathode. L'ajout de colle de platine sur la cathode permet d'assurer un contact correct lors des mesures. De même, deux fils de platine soudés à l'interconnecteur et au collecteur de courant (colle de platine) sont reliés au circuit électrique. Un courant constant est imposé ( $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ ), un potentiel est mesuré.

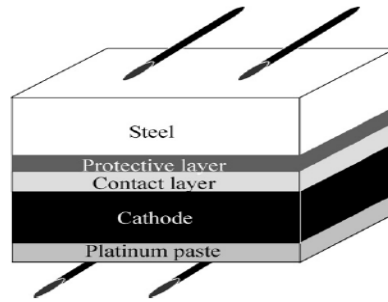


Figure 22 : Représentation schématique de la méthode de mesure ASR utilisée par Montero

## I.2) Préparation des échantillons

La méthode que nous avons utilisée par la suite s'inspire des différentes méthodes décrites auparavant. [Huang-2000] et [Montero-2009] ont montré que l'utilisation de la pâte de platine peut affecter la croissance de l'oxyde formé en surface de l'interconnecteur à long terme. De plus, la colle de platine n'est pas utilisée dans un test sous condition réelle et n'est donc pas représentative ; elle n'est pas utilisée pour des raisons de coût trop élevées.

Pour simuler le mode de fonctionnement côté cathodique d'une SOFC, la méthode utilisée est la suivante. Deux fils de platine sont soudés sur chaque échantillon, un pour l'alimentation en courant continu  $I$  ( $I$  entrée ou  $I$  sortie) et l'autre pour la mesure de la différence de potentiel  $U$  ( $U$  entrée ou  $U$  sortie). Un interconnecteur non percé ( $20 \times 20\text{mm}$ ) est mis en contact avec un interconnecteur percé ( $20 \times 20\text{mm}$ ,  $\theta = 6\text{mm}$ ) séparé par une couche de contact de type  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  (LSMC) et d'une couche de LSM jouant le rôle de cathode. Le premier interconnecteur est percé afin de laisser circuler l'air dans l'assemblage et ainsi de se rapprocher au plus près des conditions d'utilisation des interconnecteurs dans le fonctionnement des SOFC (figure 23).

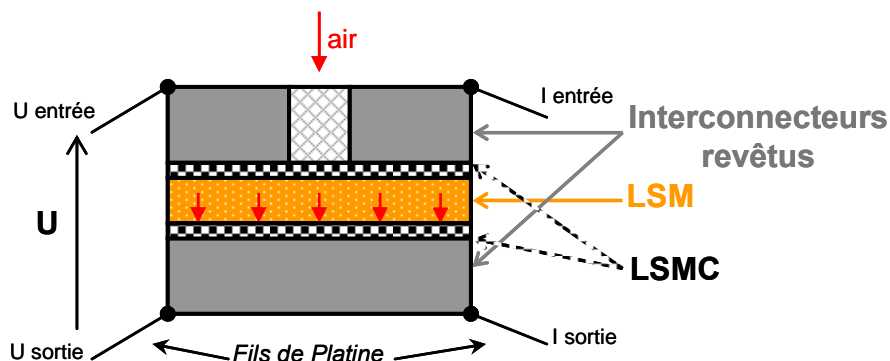


Figure 23: Assemblage des échantillons pour les tests ASR

La couche de LSMC est appliquée au pinceau. Cette couche joue le rôle de couche de contact, entre l'interconnecteur revêtu dense et la cathode poreuse. En effet, à cause de la porosité de la cathode, il est nécessaire d'ajouter une couche qui améliore la surface de contact entre les deux matériaux. De plus, cette couche présente un coefficient de dilatation thermique semblable aux matériaux adjacents ( $12,5-14.10^{-6}/K$ ). La couche de cathode LSM est sous forme d'une plaque poreuse solide.

### I.3) Influence de la couche de contact et de la cathode sur les mesures ASR

Des mesures d'ASR ont été réalisées sur des assemblages différents pour évaluer l'influence de la présence d'une couche de contact et de la cathode.

La résistance électrique de l'assemblage interconnecteur revêtu / LSMC / LSM avec et sans couche de contact LSMC est mesurée. La figure 24 montre qu'ajouter une couche de contact de type LSMC réduit significativement l'ASR. Bien que la cathode soit poreuse comme la couche de contact, la cathode étant sous forme de plaque solide ainsi que l'interconnecteur, il se peut que ces deux plaques soient légèrement incurvées et donc des défauts de contact entre les deux augmentent la résistance de contact. En effet, la couche de LSMC poreuse appliquée au pinceau « épouse » la rugosité de surface de l'interconnecteur revêtu et de la cathode et par conséquent diminue la résistance de contact entre ces matériaux.

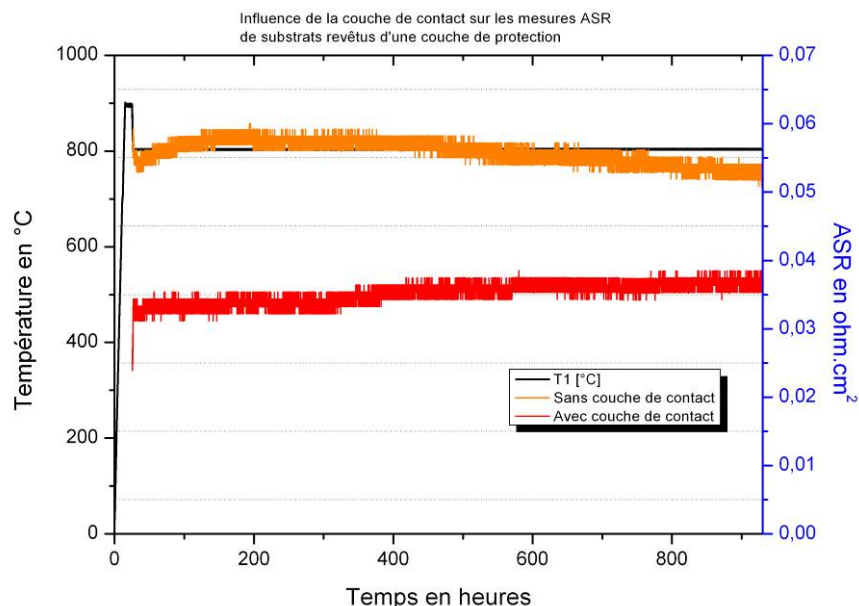


Figure 24: Influence de la couche de contact LSMC sur les mesures ASR d'un assemblage IC revêtu/LSM (sans contact) et IC revêtu/LSMC/LSM (avec contact)

La figure 25 montre l'influence de la cathode LSM sur les mesures ASR. L'ajout d'une cathode de type LSM dans un assemblage interconnecteur non revêtu / couche de contact LSMC augmente l'ASR de l'assemblage. La présence de la cathode LSM augmente l'ASR de l'ordre de  $7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ .

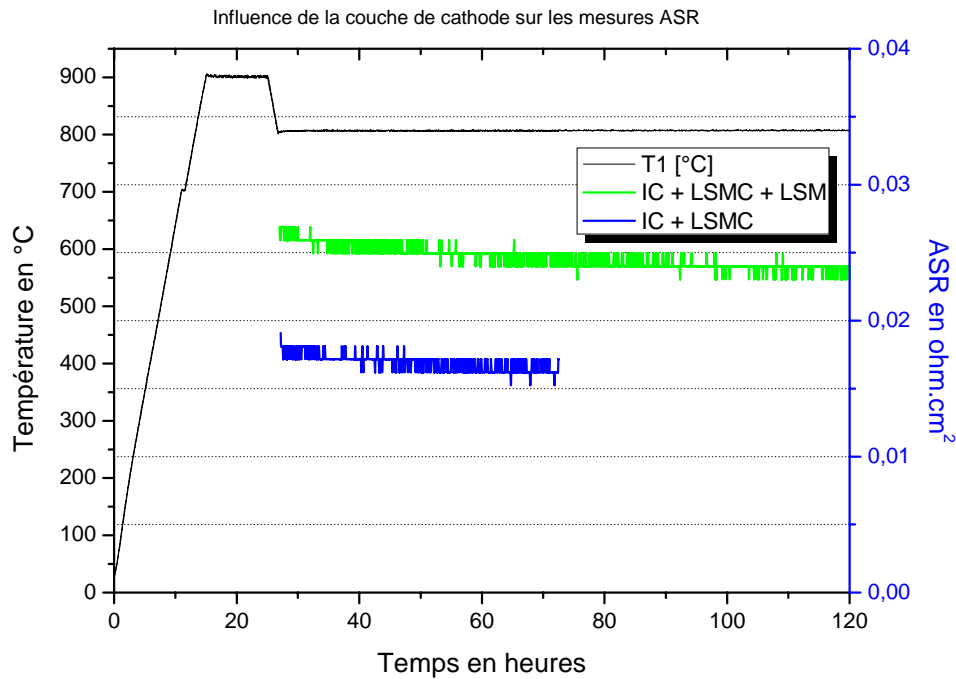


Figure 25: Influence de la cathode LSM

en présence d'un interconnecteur non revêtu et d'une couche de LSMC sur les mesures ASR

Les précisions de mesures sont de 1 mV pour la tension, de 1 mA pour le courant, et de  $1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  pour les valeurs ASR.

#### I.4) Paramètres de mesures

Les paramètres à contrôler pour être le plus représentatif des conditions réelles de fonctionnement en mode SOFC sont :

- la force appliquée sur les échantillons :  $5 \text{ N}/\text{cm}^2$  ;
- la nature de la couche de contact séparant les 2 échantillons : couche de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ;
- la température de fonctionnement :  $800^\circ\text{C}$  ;
- le courant imposé :  $I = 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$  ;
- le débit d'air comprimé de  $50 \text{ ml}/\text{min}$ .

Le cycle thermique imposé est une montée en température à 1K/min jusqu'à 690°C avec un palier de 30 minutes (qui permet de brûler le scotch maintenant l'assemblage) puis une montée à 900°C pendant 10 heures pour le traitement de formation de la couche de protection et enfin une descente à 800°C à raison de 1K/min puis un palier longue durée. La descente finale à température ambiante se réalise à 1K/min.

## **II. Analyses des échantillons**

### **II.1) Microscopie électronique à balayage**

Les échantillons sont analysés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type SUPRA 55VP et par spectrométrie X à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) à l'aide du logiciel EDAX Genesis. Le mode d'imagerie est en électrons rétrodiffusés et la tension d'accélération de 20kV.

Les échantillons ont été placés verticalement dans une résine « EpoFix » de Struers durcissant à température ambiante pour permettre la visualisation de la section de l'échantillon.

L'échantillon est poli avec du papier abrasif de grains 15µm au papier abrasif de grains 0,04µm. Les papiers abrasifs proviennent de l'entreprise Struers.

- papier piano 120 jusqu'à la partie de l'échantillon à visualiser
- SiC 120 1 min
- SiC 320 1 min
- Allegro 5 µm 5 min
- Dac 3 µm 4 min
- OPS : 0,04 µm 1 min

### **II.2) Diffraction des rayons X**

Le diffractomètre D8 de Bruker AXS (anticathode en cuivre) est utilisé pour caractériser la structure cristalline et la nature de notre matériau cristallisé. La profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau dépend de l'angle entre le rayon X et le substrat. Les données répertoriées dans le tableau 20 sont issu du logiciel *AbsorbDX*.

Tableau 20: Profondeur de pénétration des rayons X (en  $\mu\text{m}$ )

Eléments	Angle de 10°	Angle de 40°
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,92	3,62
Co	0,32	1,27
Cu	2,2	8,6
Mn	0,47	1,86
Cr	0,54	2,13
Fe	0,4	1,58
Ni	2,44	9,59
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12	4,4
CuO	5,18	20,31

Le logiciel Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA est utilisé pour identifier les composés cristallins. Les valeurs expérimentales sont comparées avec les données des fichiers de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

---

# **Chapitre 3**

## **D'un dépôt métallique**

### **à la formulation d'une couche de protection**

---





## **Chapitre 3**

# **D'un dépôt métallique à la formulation d'une couche de protection**

---

<b>Partie 1 : Formulation de la couche de protection</b>	<b>83</b>
I. Couche à partir de cuivre-cobalt-manganèse	85
II. Couche à partir de nickel-cobalt-manganèse	87
III. Couche à partir de cuivre-nickel-cobalt-manganèse	88
<b>Partie 2 : Conclusions sur les compositions de couches de protection envisagées</b>	<b>91</b>



L'objectif de ce chapitre est de définir une ou plusieurs stœchiométries de couche pouvant jouer le rôle de couche de protection.

Pour définir la stœchiométrie de couches de protection, le procédé utilisé est le dépôt électrolytique couplé à la PVD. La démarche est la suivante : après le dépôt métallique des différents éléments considérés, un traitement thermique est réalisé. Lors de cette oxydation, il y a interaction entre les différents éléments métalliques déposés et le substrat. C'est l'oxyde résultant de ces interactions qui constituera la couche de protection.

Avant de décrire le procédé de fabrication de la couche de protection, il est important de bien définir la température et la durée du traitement thermique nécessaire à la formation d'une couche oxydée. La température et la durée de traitement thermique choisies sont de 900°C pendant 10 heures. En effet, cette étape s'insère parfaitement dans le procédé de fabrication puisqu'habituellement la température de scellement d'un stack est de l'ordre de 900°C [Wen-2002]. Nous vérifierons dans l'étude suivante que cette température et cette durée choisies permettent d'obtenir un oxyde spinelle dense.

Maintenant que les paramètres de l'étape d'oxydation qui servira à la formulation de la couche de protection sont fixés, intéressons nous à la méthode utilisée pour aboutir à la formulation de couches adaptées à notre alliage pouvant jouer le rôle de couches de protection.

### ***Partie 1 : Formulation de la couche de protection***

Dans l'étude bibliographique nous avons identifié différents éléments pouvant composer la couche de protection. Les métaux de transition choisis sont le cuivre, le nickel, le cobalt et le manganèse.

Nous souhaitons former un oxyde spinelle à partir de couches métalliques, lequel sera dense après un premier traitement thermique de 10 heures à 900°C.

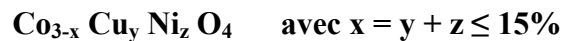
Afin d'obtenir une couche monophasée (spinelle) et stable thermiquement, nous partons du diagramme quaternaire du système CuO-CoO-NiO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> défini par [Barbulescu-1987]. Ce diagramme montre qu'il existe une zone pour laquelle des spinelles composés des quatre éléments cobalt, manganèse, cuivre et nickel sont stables.

Nous savons également d'après [Ling-2005] que les spinelles présentant les plus fortes conductivités sont à base de cobalt et de manganèse. De plus, la conductivité électrique de la spinelle  $MnCo_2O_4$  est 10 fois supérieure à la conductivité électrique de la spinelle  $Mn_2CoO_4$ . Afin d'augmenter la conductivité, il est donc nécessaire d'avoir plus de cobalt que de manganèse dans la spinelle, avec un rapport  $\frac{2}{3}$  respectivement. Les éléments « nickel » et « cuivre » quant à eux, sont ajoutés en tant que dopant pour améliorer la conductivité.

Les diagrammes de phases (chapitre 1, figures 17 et 18) montrent les quantités de cobalt par rapport au cuivre et de cobalt par rapport au nickel pour lesquelles un oxyde de type spinelle est formé après un traitement thermique au-dessus de 200°C et 600°C respectivement. Pour cela, nous considérons que tout le dépôt métallique initialement déposé sera oxydé.

Dans le cas du cuivre dans le cobalt, pour obtenir une phase spinelle à 900°C, les proportions en cuivre ne doivent pas dépasser 15% ( $Cu/Co+Cu < 0,15$ ), de même dans le cas du nickel dans le cobalt.

Finalement, pour que le nickel et le cuivre forment une phase spinelle à haute température à partir de dépôts métalliques, il faut que:



Les notations utilisées sont y et z: fraction atomique.

De plus, nous partons du postulat que la solubilité du cuivre et du nickel dans la spinelle  $Co_3O_4$  est semblable à celle dans la spinelle  $MnCo_2O_4$ . En effet les rayons atomiques de manganèse et de cobalt sont très proches, 127 et 125,3 pm respectivement [MaTeck-2006].

En intégrant les résultats présentés et en prenant en compte ce qu'il avait été dit initialement concernant les proportions de manganèse par rapport au cobalt dans la couche finale, trois dépôts métalliques sont réalisés avec pour proportion :

- 63,3% Co; 35% Mn et 1,7% Cu
- 63,3% Co ; 35% Mn et 1,7% Ni
- 56,9% Co ; 38,2% Mn ; 2,45% Cu et 2,45% Ni

Les trois dépôts sont compris dans la zone de stabilité des spinelles composés de cobalt, cuivre, manganèse et nickel du diagramme de Barbulescu.

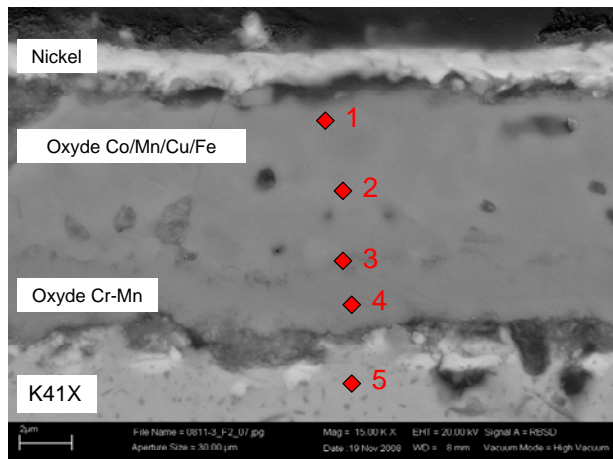
---

L'analyse de ces trois dépôts après une oxydation de 10 heures à 900°C sous air ambiant (formation de la couche de protection) et une oxydation pendant 800 heures à 800°C va permettre de stabiliser la composition de la couche d'oxyde formée afin de déterminer la composition de la couche de protection adaptée à l'alliage K41X et de mettre éventuellement en avant des inter-diffusions entre le substrat et la couche déposée.

### I. Couche à partir de cuivre-cobalt-manganèse

Le premier cas étudié correspond à un dépôt métallique d'une succession de couche de manganèse, de cuivre et de cobalt avec pour proportion 63,3% de cobalt, 35% de manganèse et 1,7% de cuivre réalisé sur l'alliage K41X. Le cobalt et le cuivre sont électrodéposés alors que le manganèse est déposé par PVD.

Après un traitement d'oxydation de 10 heures à 900°C suivi de 800 heures à 800°C sous air ambiant, la micrographie prise par microscopie électronique à balayage de la coupe de l'échantillon ainsi que les analyses EDS montrent la formation d'un oxyde de chrome-manganèse-fer-cobalt de 2 µm sur la surface du substrat (figure 26). Le cobalt a diffusé depuis la couche électrodéposée.



Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
1	1,3	16,6	4,3	46,9	10,4
2	1,7	17,4	4,5	49,5	11,0
3	63,9	3,4	2,3	11,6	2,8
4	82,4	0,3	1,4	1	
5	16,5	0,3	79,9		

Figure 26 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Cu après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air

Cet oxyde riche en chrome est recouvert par une nouvelle couche d'oxyde de cobalt-manganèse-fer-cuivre. Nous remarquons que le fer diffuse du substrat vers la nouvelle couche. La diffusion du fer permet ainsi lors de l'oxydation des couches métalliques initiales

de créer ce nouveau composé basé sur quatre éléments. La composition moyenne de la couche obtenue après traitement thermique est :  $\text{Co}_{1.7} \text{Mn}_{0.6} \text{Fe}_{0.25} \text{Cu}_{0.45} \text{O}_4$ . La couche possède de la porosité et semble présenter une bonne adhérence avec la couche adjacente.

La diffusion du chrome dans cette couche est réduite ( $< 1,7\%$ ) par rapport au chrome présent dans la couche d'oxyde riche en chrome (63-82%).

Nous observons également que l'interface substrat – couche d'oxyde riche en chrome est altérée. Une explication sera donnée dans la suite de l'étude puisque ce phénomène sera de nouveau observé dans certains cas.

L'analyse DRX (figure 27) confirme que l'oxyde formé est de type « spinelle ». Les pics du diffractogramme se superposent aux pics référence de la structure spinelle  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .

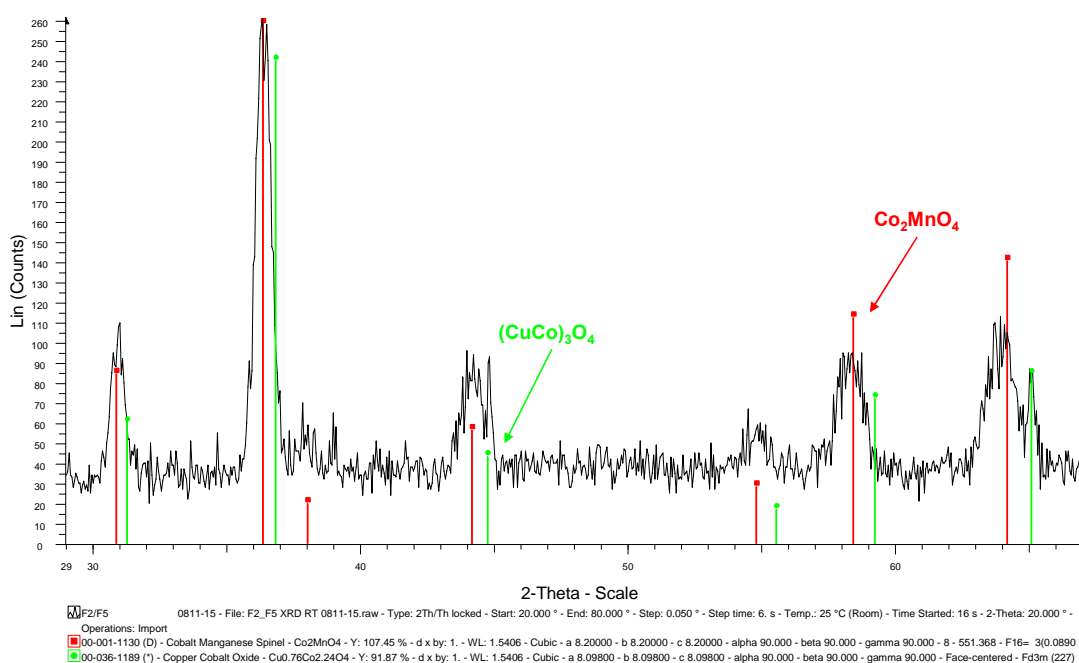


Figure 27 : Diffractogramme d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Cu après 10h à 900°C sous air puis 800h à 800°C sous air ambiant

Cette nouvelle composition  $\text{Co}_{1.7} \text{Mn}_{0.6} \text{Fe}_{0.25} \text{Cu}_{0.45} \text{O}_4$  sera testée dans le chapitre 4 en tant que barrière de protection contre le chrome.

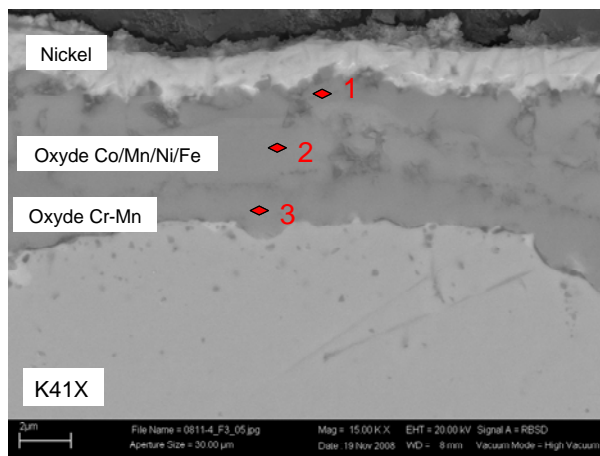
## II. Couche à partir de nickel-cobalt-manganèse

Le dépôt métallique de cobalt, de nickel et de manganèse est réalisé avec pour proportion 63,3% de cobalt, 35% de manganèse et 1,7% de nickel. C'est un dépôt multicouche, la succession des couches métalliques est Mn/Ni/Co.

L'analyse MEB/EDS (figure 28) de l'alliage revêtu après oxydation pendant 10 heures à 900°C suivi de 800 heures à 800°C montre comme pour l'échantillon précédent la formation en surface du substrat d'un oxyde de chrome-manganèse-fer-cobalt de  $\sim 1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Cet oxyde est recouvert par une nouvelle couche dense d'oxyde de cobalt-manganèse-fer-nickel. Le fer diffuse de la même façon du substrat vers la nouvelle couche. Du chrome diffuse dans cette nouvelle couche, mais sa diffusion reste limitée (1,6%) par rapport au chrome présent dans la couche d'oxyde de chrome-manganèse-fer-nickel (74%).

Contrairement au dépôt précédent comportant du cuivre, l'interface entre le substrat et la couche de chrome-manganèse n'est pas modifiée.



Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	1,6	2,9	6,6	68,8	4,6
2	7,3	17,1	6,4	31,4	2,4
3	74,4	0,3	7,4	1	1

*Figure 28 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Ni après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air ambiant*

Le diffractogramme du nouvel oxyde formé (figure 29) confirme que c'est un oxyde de type spinelle. Les pics du diffractogramme correspondent aux pics référence des structures spinelle  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  et  $\text{MnCo}_2\text{O}_x$ . Le décalage par rapport aux références est du à l'insertion du nickel et du fer dans la structure.



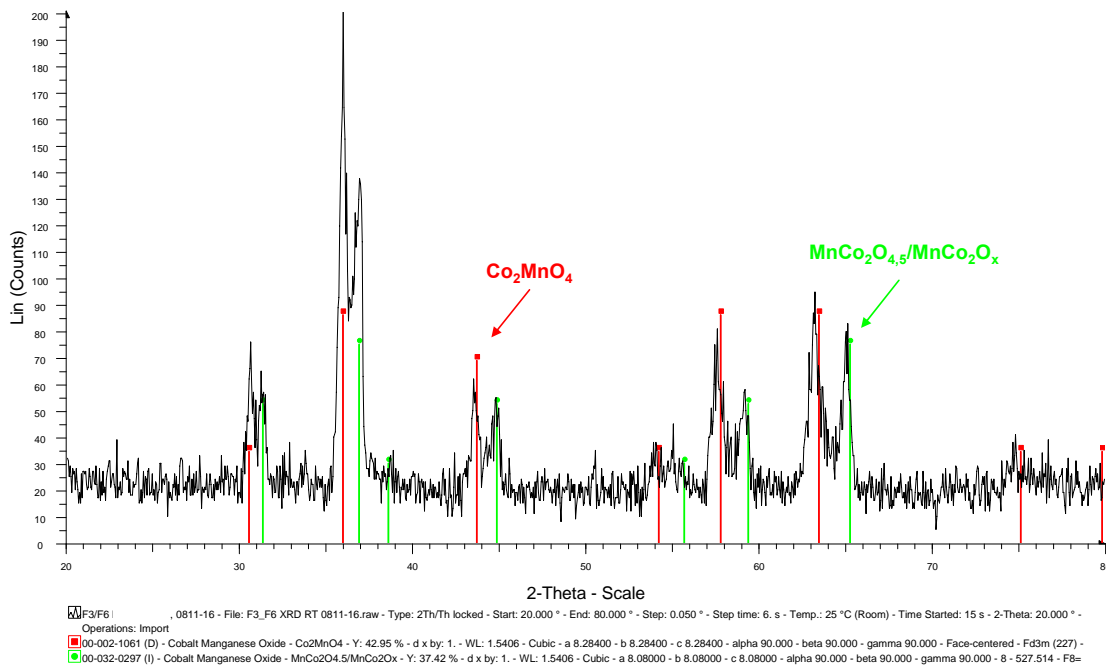


Figure 29 : Diffractogramme d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Ni après 10h à 900°C sous air puis 800h à 800°C sous air ambiant

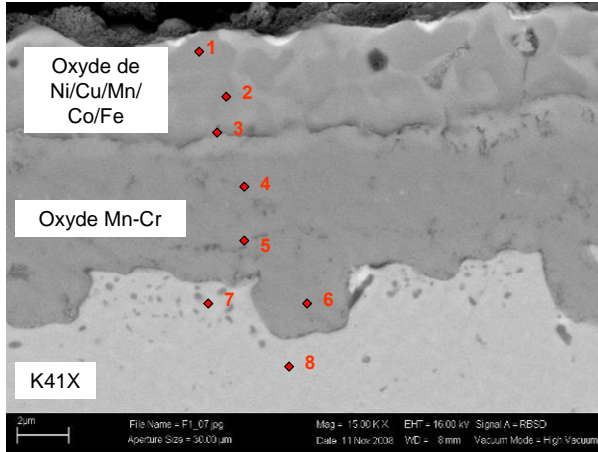
La composition moyenne du nouvel oxyde composé de quatre éléments obtenue après traitement thermique et sa stabilisation est :  $\text{Co}_{1.7} \text{Mn}_{0.6} \text{Fe}_{0.25} \text{Ni}_{0.45} \text{O}_4$ . Cette nouvelle composition sera également testée dans le chapitre 4 et caractérisé notamment par sa résistance spécifique de surface.

### III. Couche à partir de cuivre-nickel-cobalt-manganèse

Ce dépôt métallique de cobalt, de nickel, de cuivre et de manganèse est réalisé avec pour proportion 56,9% de cobalt ; 38,2% de manganèse ; 2,45% de cuivre et 2,45% de nickel. C'est un dépôt multicouche, la succession des couches métalliques est Mn/Cu/Ni/Co.

Après une oxydation de 10 heures à 900°C puis de 800 heures à 800°C, les analyses MEB/EDS (figure 30) montrent que la nouvelle couche formée à partir des couches métallique et du fer provenant du substrat est un oxyde de cobalt-manganèse-cuivre-nickel-fer dense. Le chrome y diffuse de façon importante (3-8%).

Directement sur la surface de l'alliage, il se forme une couche d'oxyde de chrome-manganèse comportant du fer et du cobalt, d'épaisseur importante 5-7  $\mu\text{m}$ . Nous ne remarquons pas de dégradation au niveau de l'interface alliage/couche d'oxyde de chrome.



Points /%massique	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	3,6	17,3	5,1	50,8	3,0	7,2
2	8,3	15,9	5,1	48,7	2,7	6,2
3	36,4	6,0	3,1	32,0	1,7	3,6
4	82,8	0,2	1,4	0,9	0,7	0,7
5	84,7	0,1	2,3	0,8	0,5	0,7
6	84,8	0	2,5	1,1	0,4	0,4
7	16,2	0,2	80,9	1,3	0,2	0,7
8	15,8	0,2	80,9	1	0,9	0,9

*Figure 30 : Micrographie MEB et analyses EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de 38,2%Mn - 56,9%Co - 2,45%Cu - 2,45%Ni après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air ambiant*

L'analyse EDS permet de déterminer la composition moyenne de la couche (pointé 2) obtenue après traitement thermique. Pour cela, nous ne considérons pas l'élément chrome.

Cette composition faisant intervenir cinq éléments est une spinelle de type  $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$ .

L'indexation des pics du diffractogramme est très proche des fiches références J.C.P.D.S des oxydes de type spinelle  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  et  $(\text{Co},\text{Mn})(\text{Co},\text{Mn})_2\text{O}_4$  (figure 31). Le décalage s'explique par la composition réelle de l'oxyde formé avec notamment l'intrusion du fer dans la structure, qui diffère de ces deux références. La couche formée est bien une spinelle.

Dans la suite de l'étude (chapitre 4), cette couche composée de cinq éléments sera caractérisée afin d'évaluer sa capacité à jouer le rôle de couche de protection.

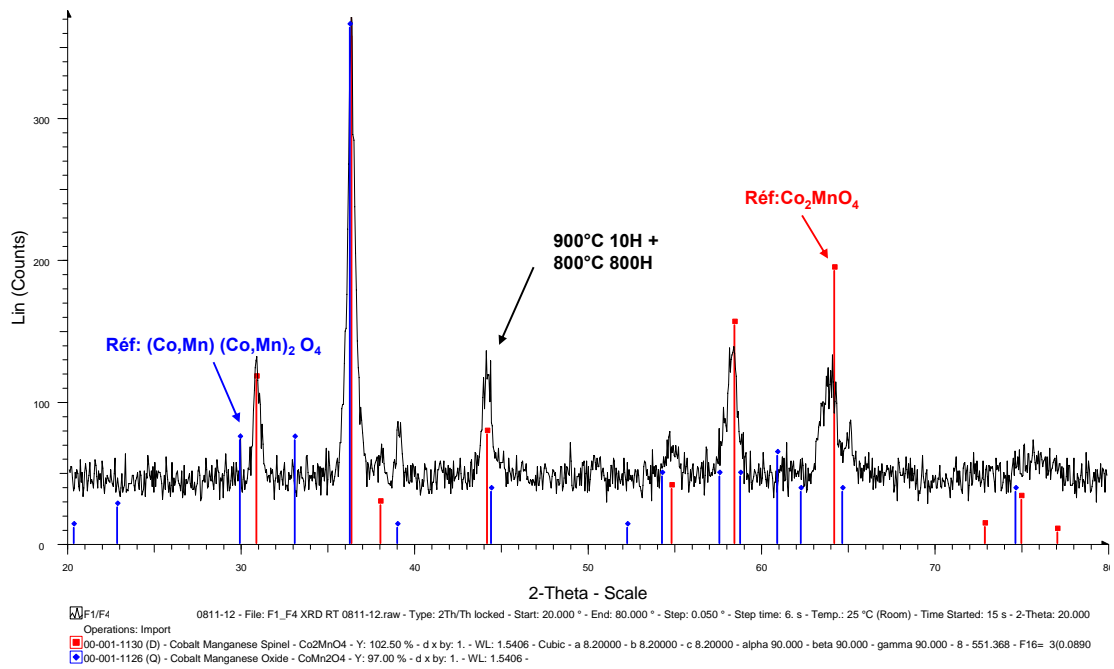


Figure 31 : Diffractogramme d'un échantillon revêtu de 38,2%Mn - 56,9%Co - 2,45%Cu - 2,45%Ni après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air ambient

## ***Partie 2 : Conclusions sur les compositions de couches de protection envisagées***

Tout d'abord, afin de former à partir d'un dépôt métallique un spinelle, un traitement thermique de 10 heures à 900°C a été fixé (à partir d'une étude préalable pour des températures comprises entre 800 et 900°C et des durées comprises entre 5 et 20 heures, pour lesquelles une couche spinelle dense se forme).

Cette étude a permis à la fois de vérifier la validité de ce traitement thermique et également de définir 3 compositions de couche.

Les trois compositions de couche pouvant jouer le rôle de couche de protection définies sont :

- $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$  noté couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni dans le chapitre suivant;
- $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{Cu}_{0.45}\text{O}_4$  noté couche Co/Mn/Fe/Cu;
- $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_4$  noté couche Co/Mn/Fe/Ni.

Les proportions en cuivre et en nickel ne dépassent pas 15% dans ces spinelles comme défini préalablement. De plus, dans ces proportions, le cuivre et le nickel forment bien avec le cobalt et le manganèse un oxyde de type spinelle après un traitement thermique de 10 heures à 900°C. Le traitement thermique semble bien adapté à notre application. Nous constatons également que les éléments cuivre et nickel sont solubles dans cet oxyde de cobalt-manganèse-fer à haute température. La présence de chrome dans ces couches n'est pas négligeable mais n'est pour l'instant pas problématique puisque ce ne sont pas les couches finales. Nous porterons une attention particulière à ce phénomène dans la suite de l'étude.

Dans ce chapitre, il a également été observé qu'en présence de cuivre, l'interface substrat – couche d'oxyde de chrome est modifiée. Ce n'est pas le cas lorsque le cuivre est absent de la couche de protection. Le chapitre suivant permettra de confirmer ou non cette tendance et de donner des explications.

De plus, nous constatons dans le cas de l'alliage K41X revêtu de cobalt-cuivre-nickel avec ou sans manganèse, qu'il se forme sur la surface du substrat une couche d'oxyde riche en

chrome comprenant en plus du manganèse, du fer et du cobalt, le fer provenant du substrat et le cobalt diffusant du revêtement. Alors que pour l'alliage K41X sans revêtement, il se forme après oxydation à haute température (800-900°C) un oxyde de chrome-manganèse sur sa surface. Les épaisseurs des couches Cr-Mn-Fe-Co sont limitées dans le temps de par la présence du revêtement.

La diffusion du fer est très intéressante car cela montre que la couche métallique déposée interagit avec le substrat. La couche d'oxyde formée sera adaptée à l'alliage utilisé, ce qui permet de réduire les problèmes de coefficient d'expansion thermique qui peuvent exister entre le substrat et la couche d'oxyde et donc améliorer l'adhérence de la couche. Le taux de fer s'adapte pour former les couches de spinelles. Ce sont les conditions opératoires (température et durée de traitement thermique) qui ajuste ce taux de fer.

Dans le chapitre 4, deux voies sont étudiées pour déposer les 3 couches visées :

- la première consiste à déposer des couches métalliques ou une multicouche métallique (par dépôt électrolytique ou par PVD) qui formera la couche de protection après un traitement thermique de 10 heures à 900°C. Les 2 procédés utilisés permettent d'identifier une formule stable vis-à-vis de l'interconnecteur
- la deuxième voie consiste à déposer par APS directement l'oxyde final sur le substrat, jouant le rôle de couche de protection.

L'objectif du chapitre 4 est de vérifier que les trois couches déposées par trois procédés différents valident le cahier des charges défini pour les couches de protection.

---

## **Chapitre 4**

**Validation du cahier des charges et des performances de la couche de protection finale**

---



---

# Chapitre 4

## Validation du cahier des charges et des performances de la couche de protection finale

---

<b>Partie 1 : Formation de couches de protection à partir d'un dépôt métallique</b>	<b>98</b>
I. Du dépôt métallique à la production de la couche après 10 heures à 900°C	98
I.1) Couche Co/Mn/Fe/Cu	99
I.2) Couche Co/Mn/Fe/Ni	101
I.3) Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	104
I.4) Bilan après 10 heures à 900°C	106
II. Comportement en oxydation – 800°C 500 heures	108
II.1) Couche Co/Mn/Fe/Cu	108
II.2) Couche Co/Mn/Fe/Ni	109
II.3) Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	110
II.4) Bilan	112
III. Mesures ASR	112
IV. Bilan sur les couches de protection réalisées à partir d'un dépôt métallique	114
<b>Partie 2 : Formation de couches de protection par projection plasma atmosphérique</b>	<b>116</b>
I. Couche Co/Mn/Fe/Cu	116
II. Couche Co/Mn/Fe/Ni	119
III. Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	122
IV. Mesures ASR	124
V. Bilan sur les couches de protection réalisées par ex situ	126
<b>Partie 3 : Discussion des résultats</b>	<b>128</b>





Le chapitre précédent a permis d'extraire 3 compositions de couches différentes. Ces couches envisagées en tant que couche de protection sont testées dans la suite de l'étude afin de vérifier qu'elles répondent aux critères fixés. Nous rappelons les principales caractéristiques requises pour que la couche soit validée en tant que couche de protection :

- conductivité électrique la plus élevée possible,  $ASR < 50 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$
- densité la plus élevée
- stabilité dans le temps

Il y a deux façons de réaliser ces dépôts :

- par oxydation de dépôts métalliques,
- par ex-situ.

Dans le premier cas, les dépôts sont réalisés sous forme métallique. Dans le cas de l'électrochimie, le dépôt est une succession de couches des différents éléments, alors que dans le cas de la pulvérisation cathodique, les éléments sont déposés sous forme d'alliage. C'est seulement après une oxydation pendant 10 heures à 900°C que la couche de protection sera formée. Lors de cette étape, le milieu étant actif, il y a interdiffusion d'éléments provenant du substrat qui réagissent avec la couche métallique pour former une nouvelle couche d'oxyde.

En **ex-situ**, la couche de protection (oxyde spinelle) est directement déposée sur le substrat par APS.

Les trois couches testées sont caractérisées afin de vérifier qu'elles répondent à tous les points définis dans le cahier des charges.

## *Partie 1 : Formation de couches de protection à partir d'un dépôt métallique*

### I. Du dépôt métallique à la production de la couche après 10 heures à 900°C

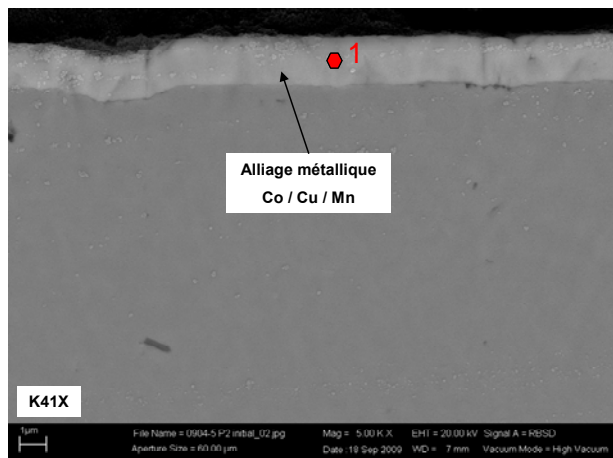
Pour chaque composition visée, les procédés électrolytique et pulvérisation cathodique sont comparés.

A l'état initial les dépôts métalliques sont sous forme de couches (dépôt électrolytique) ou d'alliage (PVD). Les épaisseurs de dépôts sont récapitulées dans le tableau 21.

*Tableau 21 : Epaisseurs des dépôts métalliques et procédé de dépôt*

Compositions	Dépôt initial par dépôt électrolytique		Dépôt initial par PVD	
	Ordre des couches métalliques déposées	Epaisseurs des couches	Alliage métallique	Epaisseur totale
Couche Co/Mn/Fe/Cu	Mn Cu Co	1,2 $\mu\text{m}$ 0,82 $\mu\text{m}$ 2,78 $\mu\text{m}$	Ternaire 22,8% Mn / 62,8% Co / 14,4% Cu	2 $\mu\text{m}$
Couche Co/Mn/Fe/Ni	Mn Ni Co	1,2 $\mu\text{m}$ 0,76 $\mu\text{m}$ 2,78 $\mu\text{m}$	Ternaire 26,5% Mn / 51,2% Co / 22,3% Ni	2 $\mu\text{m}$
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	Mn Cu Ni Co	1,2 $\mu\text{m}$ 0,41 $\mu\text{m}$ 0,38 $\mu\text{m}$ 2,78 $\mu\text{m}$	Double alliage binaire 33,3% Mn / 5% Cu et 8,3% Ni / 53,4% Co	2 $\mu\text{m}$

Le dépôt initial est un dépôt dense et uniforme en épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  comme le montre la micrographie MEB sur la figure 32 avec par exemple l'alliage de Co/Mn/Cu déposé par pulvérisation cathodique.



% massique	Mn	Co	Cu
1	22,8	62,8	14,4

*Figure 32: Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Cu métallique par pulvérisation cathodique à l'état initial*

### I.1) Couche Co/Mn/Fe/Cu

Afin de former la couche de protection et d'oxyder le dépôt métallique, un traitement d'oxydation de 10 heures à 900°C sous air est réalisé. L'observation de la micrographie MEB montre la formation directement sur la surface de l'alliage d'un oxyde de Cr-Mn-Fe-Co d'épaisseur d'environ 0,9 µm dans le cas du dépôt électrolytique et de 1,1 µm pour la PVD (figure 33), le cobalt ayant diffusé du revêtement.

Le dépôt métallique initial de Co/Mn/Cu s'est oxydé et forme avec le fer diffusant du substrat un oxyde dense de Co/Mn/Fe/Cu. Nous remarquons également la présence de chrome dans la couche dans des proportions inférieures à 1%.

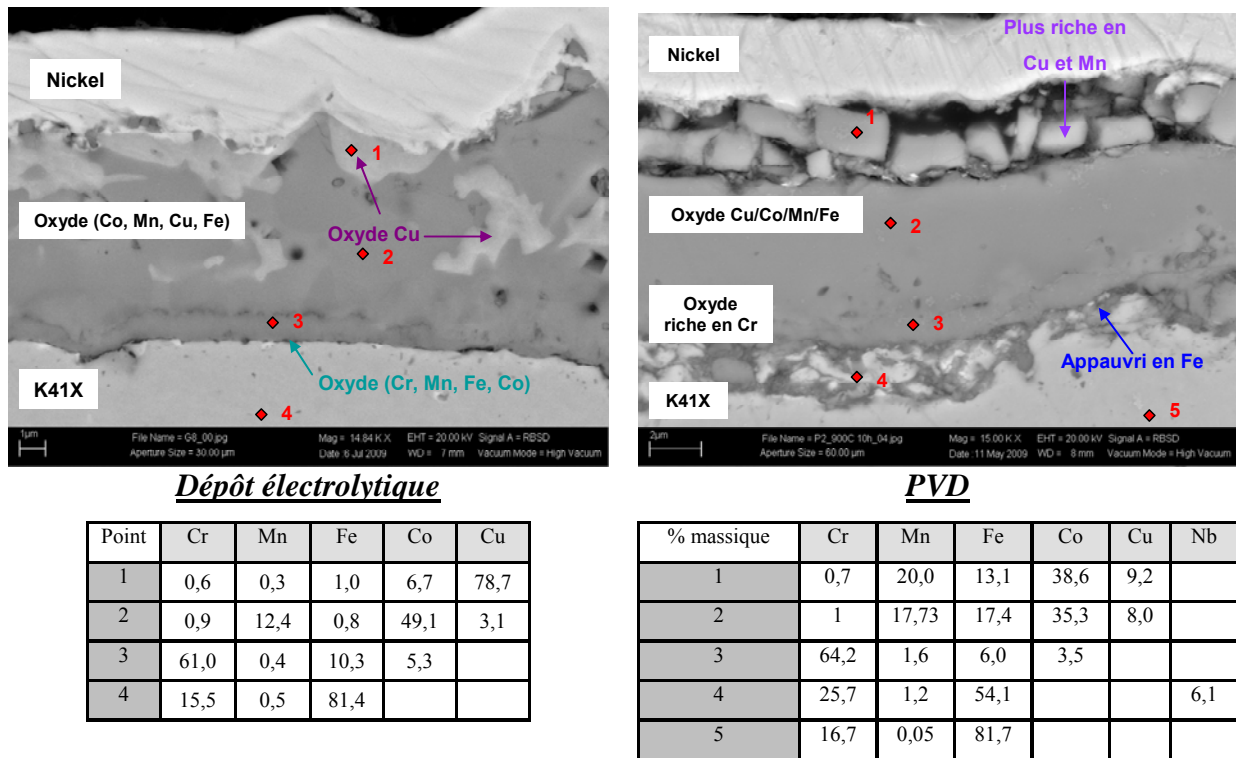


Figure 33 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu par dépôt électrolytique (à gauche) et PVD (à droite) après 10 heures à 900°C sous air ambiant

Dans le cas du dépôt électrolytique, nous constatons d'après les analyses EDS que la couche n'est pas homogène en composition, avec la présence ponctuelle d'oxyde riche en cuivre. La présence d'oxyde de cuivre montre que soit le cuivre est en excès et n'est donc pas soluble dans la couche, soit que le traitement thermique n'est pas adapté pour homogénéiser la couche.

Pour la PVD, nous remarquons que la surface de l'interconnecteur au niveau de l'interface interconnecteur / couche d'oxyde riche en chrome est détériorée. Il y a présence d'une zone de déplétion dans l'interconnecteur le long des joints de grains. Cette zone est caractérisée d'après l'analyse EDS par un appauvrissement en fer et un enrichissement en chrome et en manganèse. Ce phénomène d'oxydation intergranulaire a déjà été observé lors de l'oxydation de l'interconnecteur seul (sans couche de protection) pour des températures de 700 à 800°C. Alors que pour des températures supérieures à 850°C, l'oxydation était de type surfacique. Ce sont des caractéristiques intrinsèques au matériau d'alliage K41X.

Une couche cassante est également observée sur la surface de la couche d'oxyde de Co/Cu/Mn/Fe. Ces fragments d'oxyde de Co/Cu/Mn/Fe sont plus riches en cuivre et en manganèse.

Les analyses par diffraction des rayons X permettent de caractériser les oxydes formés. Les diffractogrammes obtenus indiquent que la couche formée est un oxyde de type spinelle avec également la présence d'un oxyde simple dans le cas du dépôt électrolytique (figure 34).

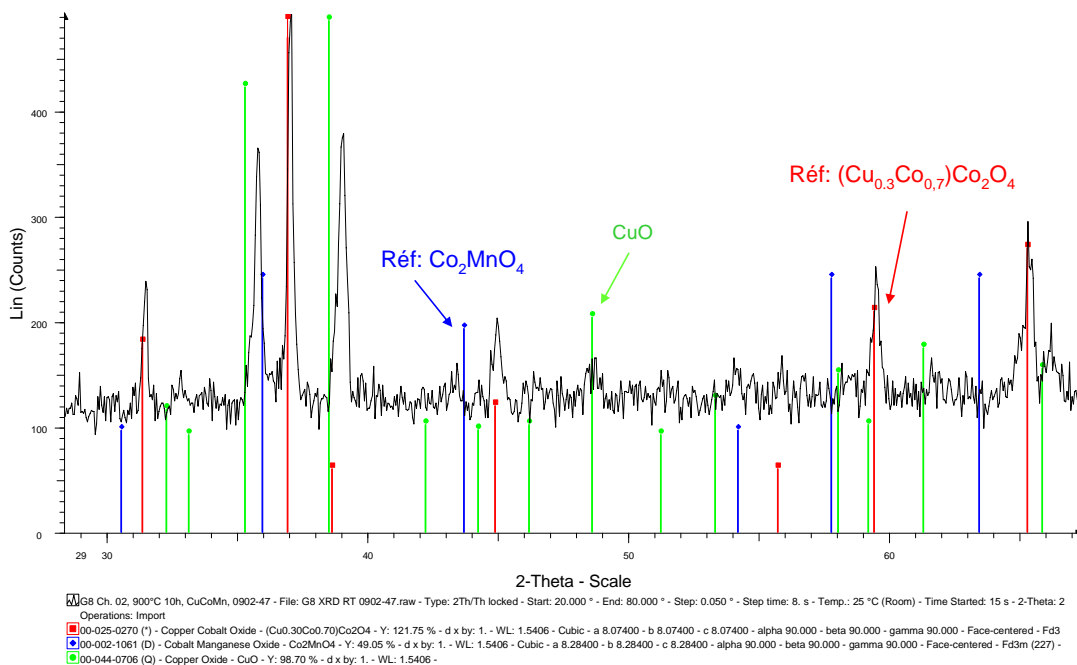


Figure 34 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu par dépôt électrolytique après 10 heures à 900°C sous air ambiant

Dans le cas de la PVD, l'oxyde de Co/Cu/Mn/Fe formé est également un oxyde de type spinelle (figure 35).

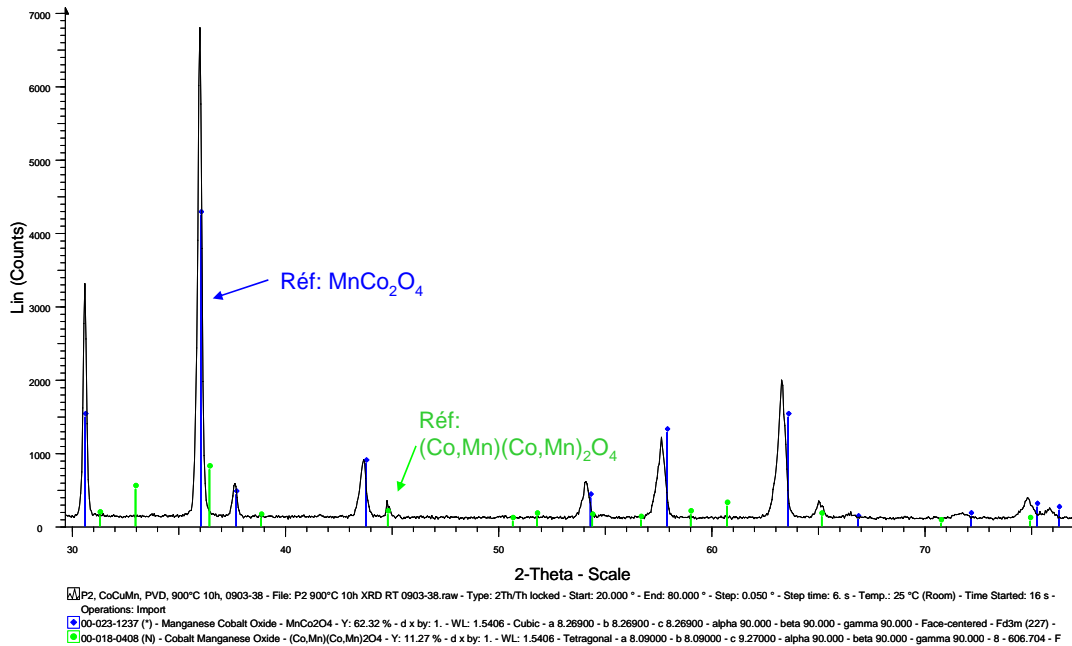


Figure 35 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu par pulvérisation cathodique après 10 heures à 900°C sous air ambiant

## I.2) Couche Co/Mn/Fe/Ni

Pour la deuxième couche considérée, le traitement thermique de 10 heures à 900°C montre la formation d'un oxyde de Cr-Mn-Fe-Co sur la surface de l'alliage, d'épaisseur 0,6  $\mu\text{m}$  dans le cas du dépôt électrolytique et de 0,8  $\mu\text{m}$  pour la PVD (figure 36).

L'oxydation de la couche métallique initiale forme d'après les analyses MEB et EDS, une nouvelle couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Ni, le fer ayant diffusé du substrat (figure 36). Le chrome est présent dans la couche dans des proportions de 1,35 – 1,8%, ce qui est plus élevée que dans le cas du cuivre.

Pour le dépôt électrolytique, la micrographie MEB montre clairement un excès de nickel. Le revêtement est hétérogène en composition. De plus, nous constatons que le manganèse est présent dans des proportions inférieures à celle déposée initialement. Une

hypothèse concerne sa diffusion vers l'extérieur et son évaporation, ce qui pourrait également expliquer la présence de porosité.

Pour la PVD, contrairement à l'échantillon précédent, le phénomène de corrosion aux niveaux des joints de grains à la surface de l'interconnecteur n'est pas observé.

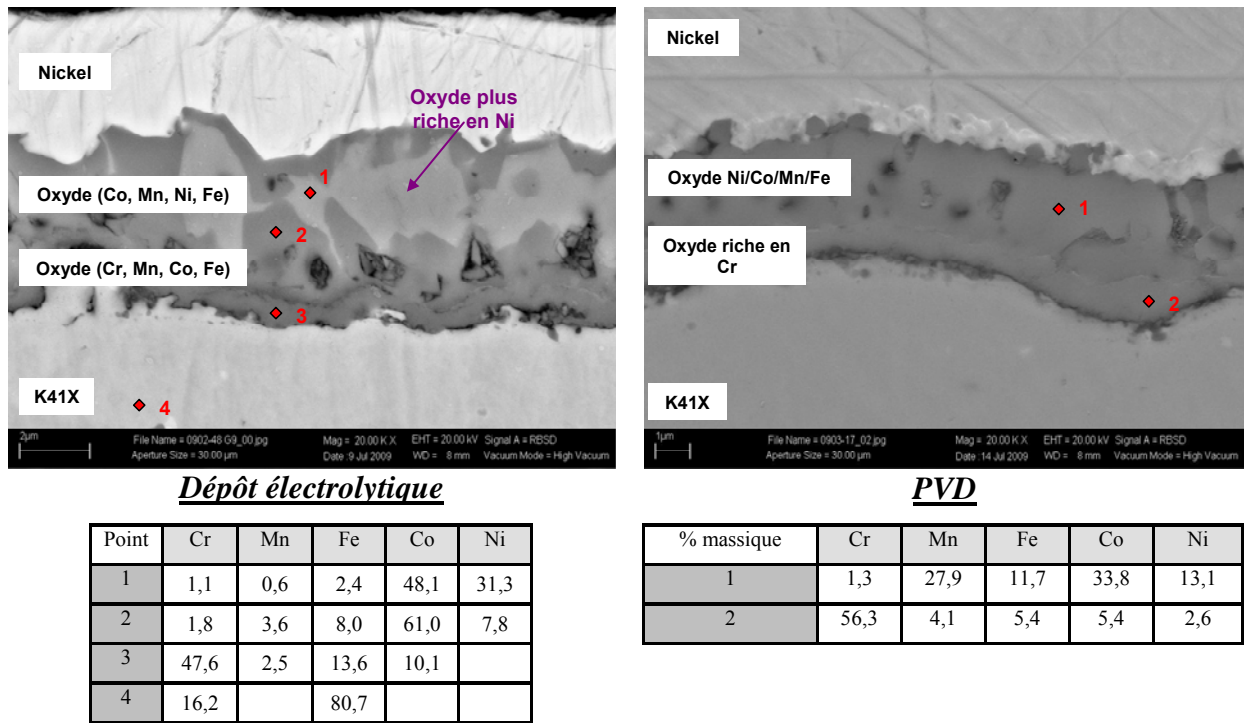


Figure 36 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C sous air ambiant

L'analyse de diffraction des rayons X montre que l'oxyde formé est constitué d'une phase spinelle et d'oxydes simples dans le cas du dépôt électrolytique (figure 37).

Dans l'autre cas (PVD), l'analyse de diffraction des rayons X figure 38, permet de vérifier que l'oxyde formé est de type spinelle. Nous constatons également la présence d'une phase pérovskite.

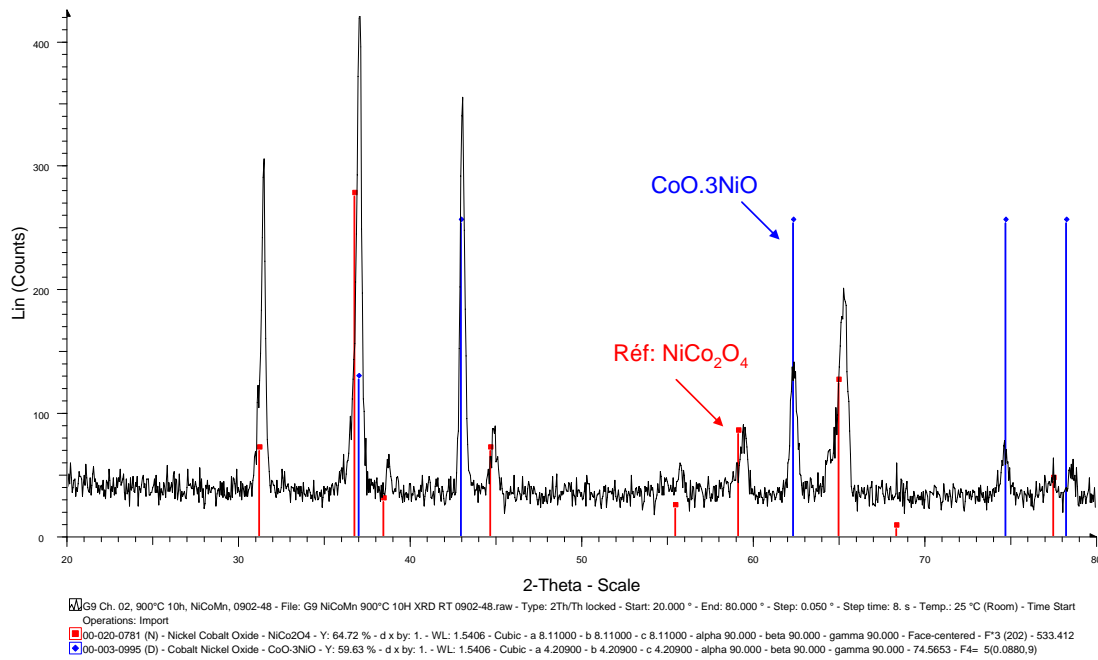


Figure 37: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique après 10 heures à 900°C sous air ambiant

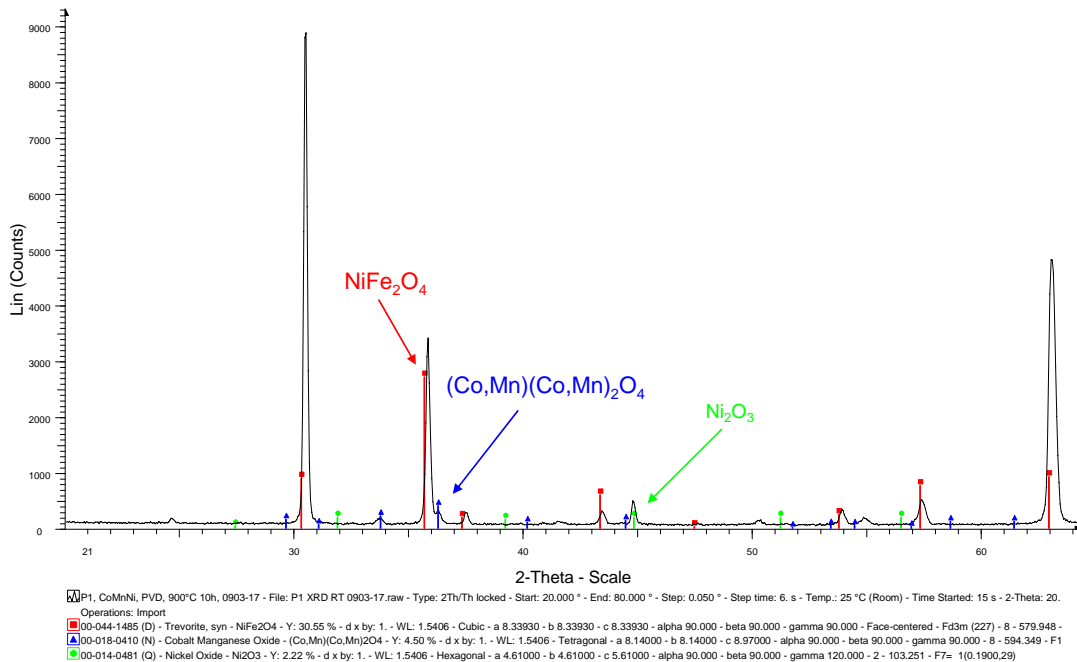


Figure 38 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Ni par pulvérisation cathodique après 10 heures à 900°C sous air ambiant

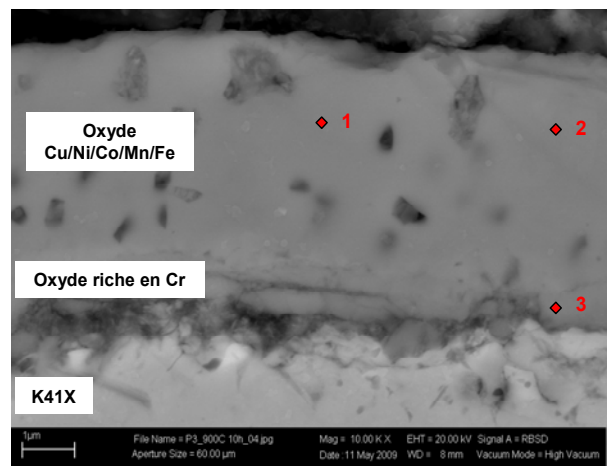
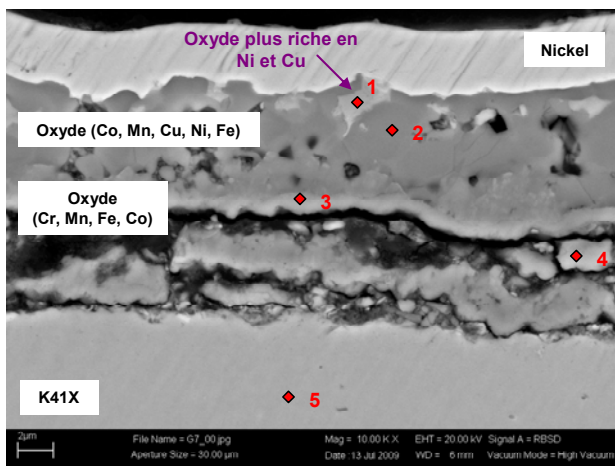


### I.3) Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni

Dans le cas du dépôt des quatre éléments métalliques, après 10 heures à 900°C les analyses MEB et EDS montrent la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome à la surface du substrat (figure 39). L'épaisseur d'oxyde n'est pas mesurable dans le cas du dépôt électrolytique puisque l'interface entre le substrat et la couche d'oxyde riche en chrome est dégradée, nous retrouvons un phénomène d'oxydation intergranulaire. Pour la PVD, l'oxyde est de 1 µm d'épaisseur.

Cette couche est recouverte par une nouvelle couche de cobalt-nickel-manganèse-cuivre-fer. Ceci est le résultat de la diffusion du fer provenant du substrat, lequel a interagi avec les 4 éléments déposés initialement (Co, Mn, Ni, Cu). Une nouvelle couche d'oxyde spinelle à 5 éléments est obtenue.

Le chrome est présent dans la couche dans des proportions de 1 à 2,5%.



#### Dépôt électrolytique

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Ni
1	1,3	0,8	1,5	23,9	28,6	28,4
2	2,5	4,3	1,5	60,7	6,2	5,3
3	32,5	4,1	2,9	31,8	4,6	2,1
4	46,2	1,8	4,2	17,6	2,8	1,2
5	16,1		80,5			

#### PVD

% massique	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	2,2	18,5	11,9	37,6	5,4	0,8
2	1,2	18,6	11,3	37,2	5,3	0,7
3	46,5	5,3	8,4	13,8	1,8	0,2

Figure 39 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C sous air ambiant

Dans le cas du dépôt électrolytique, la présence ponctuelle d'oxyde de cuivre et de nickel permet de dire que le traitement thermique semble inadapté et non que le cuivre et le

nickel sont en excès. S'ils étaient insoluble dans la couche, dans le cas de la PVD nous observerions également un excès de ces éléments.

Dans les deux cas, les diffractogrammes indiquent que l'oxyde formé est un mélange de spinelle et d'oxydes simples (figure 40 et 41).

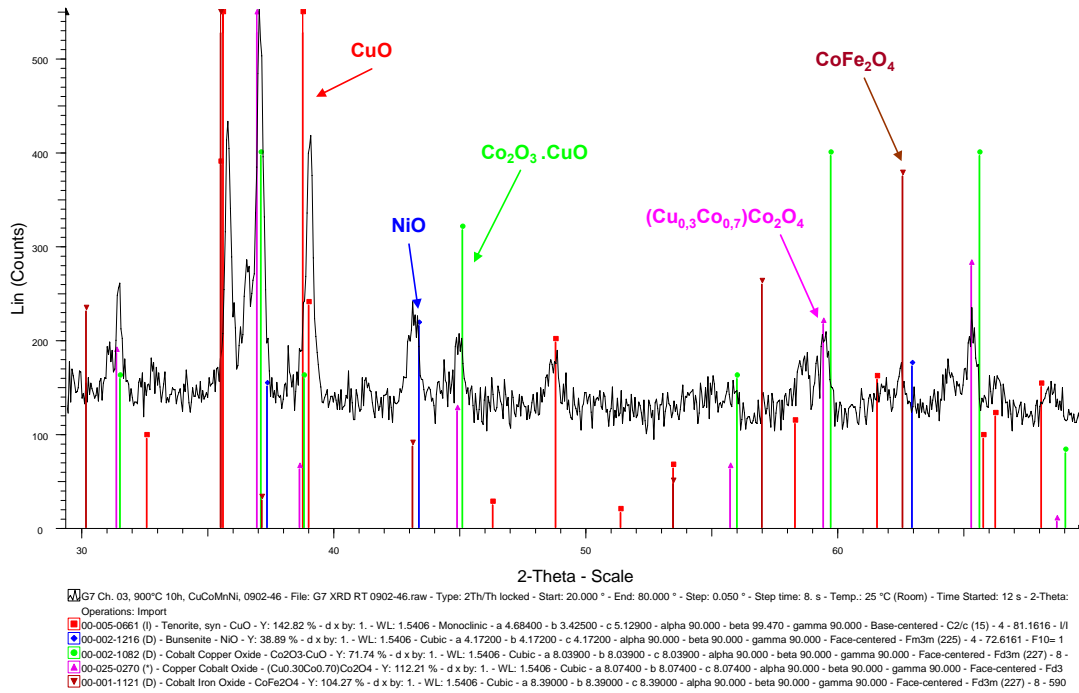


Figure 40: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par dépôt électrolytique après 10 heures à 900°C sous air ambiant

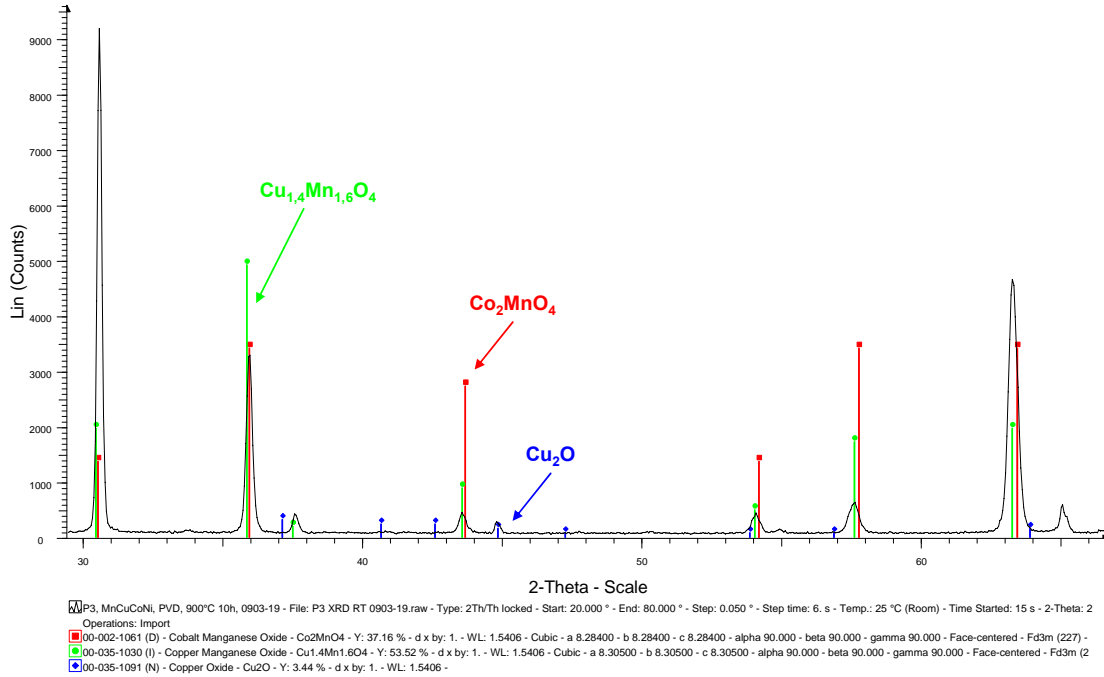


Figure 41 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par PVD après 10 heures à 900°C sous air ambiant

### I.4) Bilan après 10 heures à 900°C

Les trois couches métalliques à base de cobalt, manganèse, cuivre et/ou nickel ont été déposées sous forme d'alliage par pulvérisation cathodique et d'une succession de couches par dépôt électrolytique. Le traitement thermique de 10 heures à 900°C a permis d'oxyder et d'homogénéiser le mélange. Le tableau 22 récapitule toutes les observations des échantillons oxydés après le premier traitement thermique.

Tableau 22 : Tableau bilan des observations des dépôts par dépôt électrolytique (rose) et par PVD (bleu) après 10 heures à 900°C

Compositions	Analyses MEB après 10 heures à 900°C sous air ambiant des dépôts électrochimiques et par PVD										Analyses DRX			
	Couche dense		Excès ou insolubilité		Diffusion du fer		Modification de l'interface		Diffusion du chrome		Couches d'oxyde de Cr-Mn-Fe-Co		Structure du revêtement	
Couche Co/Mn/Fe/Cu	Oui	Oui	Présence d'oxyde riche en cuivre	Couche supérieure cassante plus riche en cuivre et en manganèse	Oui	Oui	Non	Oui	< 0,9 %	< 1 %	0,9 µm	1,1 µm	Spinelle + oxyde simple	Spinelle
Couche Co/Mn/Fe/Ni	Non	Non	Présence d'oxyde riche en nickel	Non	Oui	Oui	Non	Non	< 1,8 %	< 1,3 %	0,6 µm	0,8 µm	Spinelle + oxyde simple	Spinelle + pérovskite
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	Non	Non	Présence d'oxyde riche en cuivre et en nickel	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	< 2,5 %	< 2,2 %	Non mesurable	1 µm	Spinelle + oxyde simple	Spinelle + oxyde simple

Avec   Procédé électrolytique   Procédé Pulvérisation cathodique

Dans tous les cas, le fer diffuse du substrat pour former avec le dépôt métallique un nouvel oxyde.

Dans le cas des dépôts électrolytiques, quelque soit le dépôt, l'oxyde formé est un mélange spinelle-oxyde simple (oxyde de cuivre ou de nickel). Le cuivre et le nickel sont insolubles dans le cobalt-manganèse.

Pour le dépôt d'alliages ternaires, nous observons la formation d'oxyde de type spinelle alors que dans le cas de la couche à 5 éléments (double alliage binaire), il y a un mélange spinelle-oxyde simple. En effet, le cuivre et le nickel sont solubles dans le cobalt et le manganèse dans les deux premiers cas (dépôt d'alliage). Le dernier cas est le dépôt d'un double alliage, le traitement thermique employé est vraisemblablement inadapté pour homogénéiser le mélange. Nous observons donc une influence de la microstructure du dépôt métallique sur l'homogénéisation de l'oxyde formé lors du traitement thermique. Lors du dépôt multicouche, le traitement thermique n'est pas adapté à l'homogénéisation de la couche durant l'oxydation. Alors que le dépôt d'un alliage permet d'obtenir une couche homogène après ce traitement thermique.

Les oxydes formés sont dense seulement dans le cas de la couche Co/Mn/Fe/Cu. Les autres oxydes montrent de la porosité qui peut être liée à la diffusion des différents éléments.

La diffusion du chrome dans les couches est inférieure à 2,5%.

Une couche d'oxyde riche en chrome contenant du fer, du manganèse et du cobalt provenant du revêtement se forme à la surface de l'alliage. L'épaisseur de cette couche d'oxyde est plus faible dans le cas des dépôts électrolytiques.

Dans les cas des dépôts contenant du cuivre, nous avons remarqué la détérioration de l'interface substrat-couche d'oxyde riche en chrome (de même que dans le chapitre 3). Deux hypothèses sont émises concernant cette dégradation. La première est due à la diffusion du fer vers le substrat qui déstabilise l'interface. La deuxième est que la nature du revêtement influence le comportement à l'oxydation de l'alliage. Nous observons une zone appauvrie en fer et enrichie en chrome et manganèse à l'interface. Le cuivre étant conducteur ionique, sa présence dans un revêtement facilite la conduction des ions oxygène  $O^{2-}$  au travers de la couche jusqu'au substrat, ce qui favorise l'oxydation au niveau des joints de grains. Contrairement au cas du nickel, connu comme étant un conducteur électronique et non ionique pour lequel nous n'observons pas de dégradation de l'interface.

## II. Comportement en oxydation – 800°C 500 heures

Dans cette partie, le comportement à l'oxydation à 800°C pendant 500 heures d'un assemblage interconnecteur / couche de protection / couche de contact est étudié.

### II.1) Couche Co/Mn/Fe/Cu

D'après l'observation MEB de l'assemblage interconnecteur / couche de protection / couche de contact, le traitement d'oxydation de 500 heures à 800°C ne change pas le comportement à l'oxydation de l'alliage (figure 42). L'épaisseur de la couche d'oxyde de Mn-Cr-Fe-Co augmente de 0,4 µm (1,3 µm pour le dépôt électrolytique et 1,5 µm pour la PVD).

La couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu est dense. La présence de chrome dans la couche est inférieure à 1% pour la PVD et de ~ 1,4% pour le dépôt électrolytique. Nous constatons que la diffusion du chrome dans la couche de contact est ralentit (~0,3%).

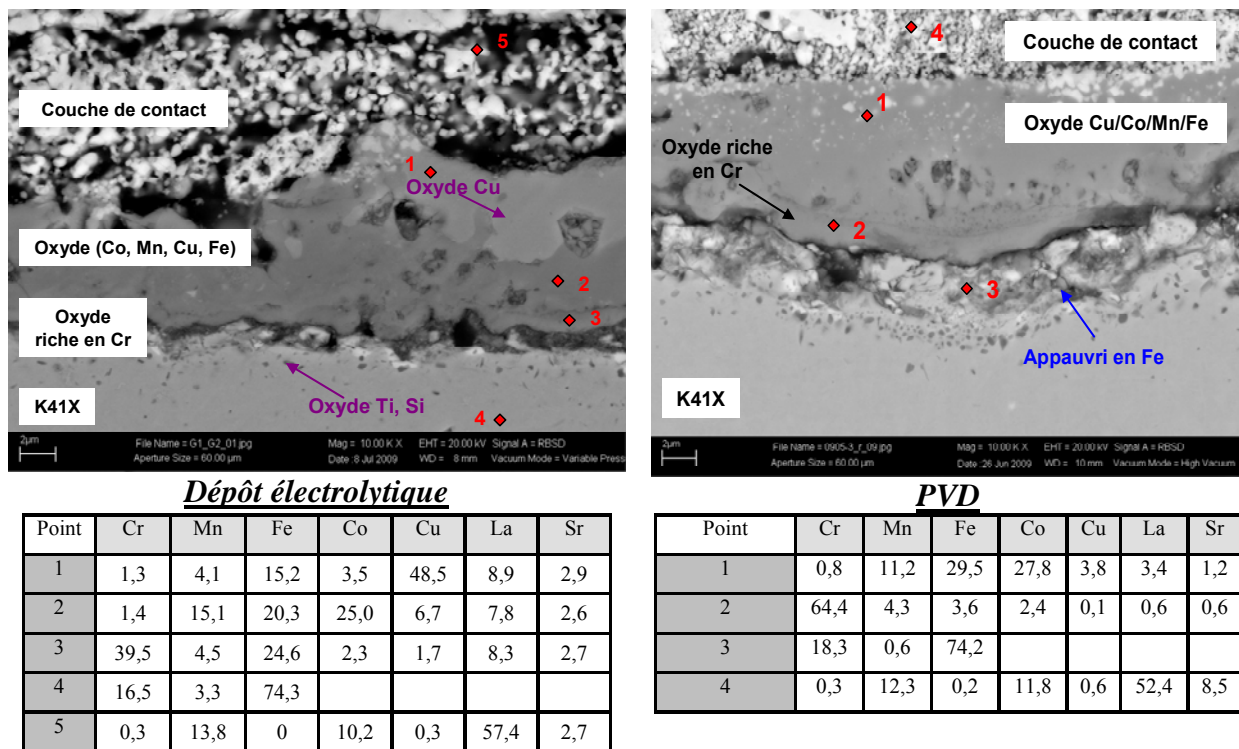


Figure 42 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C et 500 heures à 800°C sous air ambiant

Les éléments de la couche de contact (La, Sr) diffusent vers la couche de protection (~2,5 fois plus pour le dépôt électrolytique). De même du cuivre et du chrome diffuse dans la

couche de contact. Concernant le cobalt et le manganèse il est difficile de montrer leurs diffusions éventuelles puisque la couche de contact contient ces deux éléments.

La composition de la couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu évolue au cours du temps, avec notamment le fer présent dans des proportions plus importantes.

De même qu'après 10 heures à 900°C, l'interface substrat/couche d'oxyde riche en chrome présente une zone de déplétion amorcée au niveau des joints de grains. La surface de l'interconnecteur est appauvrie en fer et enrichie en chrome.

Comme après le premier traitement thermique, dans le cas d'un dépôt multicouche nous observons un excès de cuivre qui migre en surface de la couche d'oxyde Co/Mn/Fe/Cu. Sachant que nous n'observons pas cela dans le cas du dépôt de l'alliage, nous pouvons dire que la microstructure du dépôt métallique initial a une influence sur l'homogénéisation de l'oxyde formé.

## **II.2) Couche Co/Mn/Fe/Ni**

Nous observons pour ce deuxième cas après cette oxydation de 500 heures à 800°C les mêmes phénomènes qu'après la formation de la couche de protection d'après les micrographies MEB (figure 43).

La couche d'oxyde de chrome croît de 0,4 µm pour le dépôt électrolytique et de 0,7 µm pour la PVD.

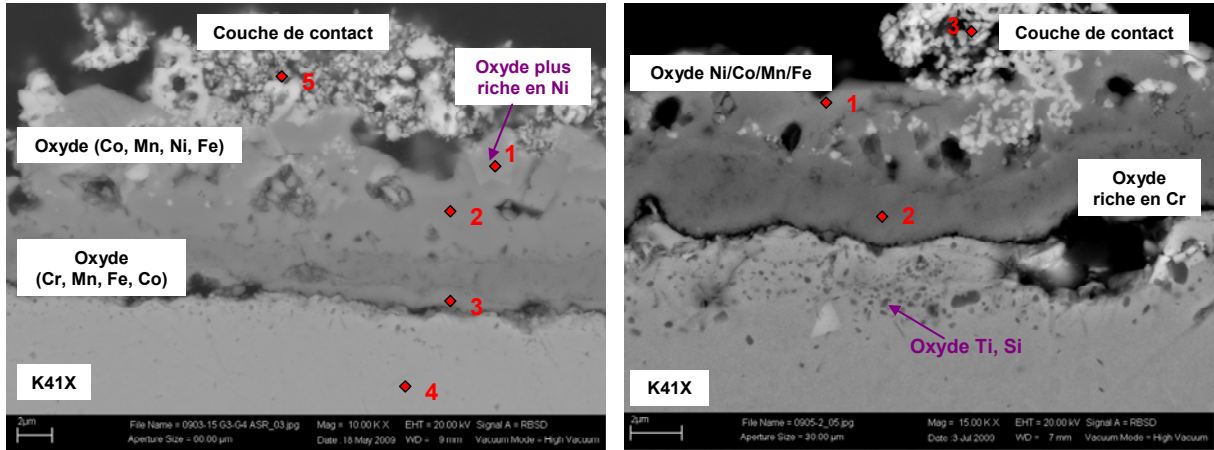
Les couches d'oxydes de Co/Mn/Fe/Ni montrent de la porosité. Cette porosité est due à la diffusion des éléments entre les différentes couches et le substrat. Nous remarquons la diffusion d'éléments, le lanthane et le strontium diffusent vers la couche de protection et le nickel et le chrome diffusent vers la couche de contact.

Alors que le chrome est présent dans la couche de protection dans des proportions inférieures à 1,35% pour la PVD et de ~ 1,2% pour le dépôt électrolytique, nous constatons que la diffusion du chrome dans la couche de contact est ralenti (~0,6%).

La composition de la couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Ni évolue au cours du temps. La quantité de manganèse de manganèse augmente du fait notamment de la présence de la couche de contact LSMC.

Dans le cas du dépôt électrolytique, les analyses EDS montrent toujours présence de zones plus riches en nickel ayant diffusé en surface. Le traitement thermique initial à la

formation de cet oxyde était inadapté. Concernant le manganèse, nous avons constaté qu'après 10 heures à 900°C le manganèse était présent dans de faibles proportions. Alors que dans ce cas, l'échantillon revêtu à la fois par la couche de Co/Mn/Fe/Ni et par une couche de contact de type LSMC, le manganèse est présent dans les proportions se rapprochant du dépôt initial. L'hypothèse émise est qu'en présence à la fois de cobalt, de nickel et de fer, le manganèse s'évapore. Par contre, l'ajout d'une couche de LSMC bloque son évaporation.



**Dépôt électrolytique**

**PVD**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Sr	La
1	0,9	1,0	0,7	39,9	38,1	0,3	0,8
2	1,2	19,4	3,2	47,0	6,8	0,1	0,6
3	64,3	0,4	9,3	0,6	0,4	1,0	0,9
4	16,8	0,3	79,5				
5	0,6	12,1	0,5	13	1,6	4,8	52,4

% massique	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Sr	La
1	1,3	32,2	7,7	28,4	8,4	2,4	3,2
2	56,2	4,1	5,4	5,4	2,6		
3	0,6	12,2	0,3	12,8	0,6	6,4	52,5

Figure 43 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C et 500 heures à 800°C sous air ambiant

### II.3) Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni

Dans ce dernier cas, l'oxyde riche en chrome se forme en surface du substrat augmente d'épaisseur pour atteindre 1,3 µm (dépôt électrolytique) et 1,2 µm (PVD) d'après les analyses MEB et EDS de l'échantillon ayant subi 500 heures d'oxydation à 800°C en plus des 10 heures à 900°C (figure 44).

Les couches d'oxydes de Co/Ni/Mn/Fe montrent de la porosité. Cette porosité est due à la diffusion des éléments entre les différentes couches et le substrat. Nous remarquons la

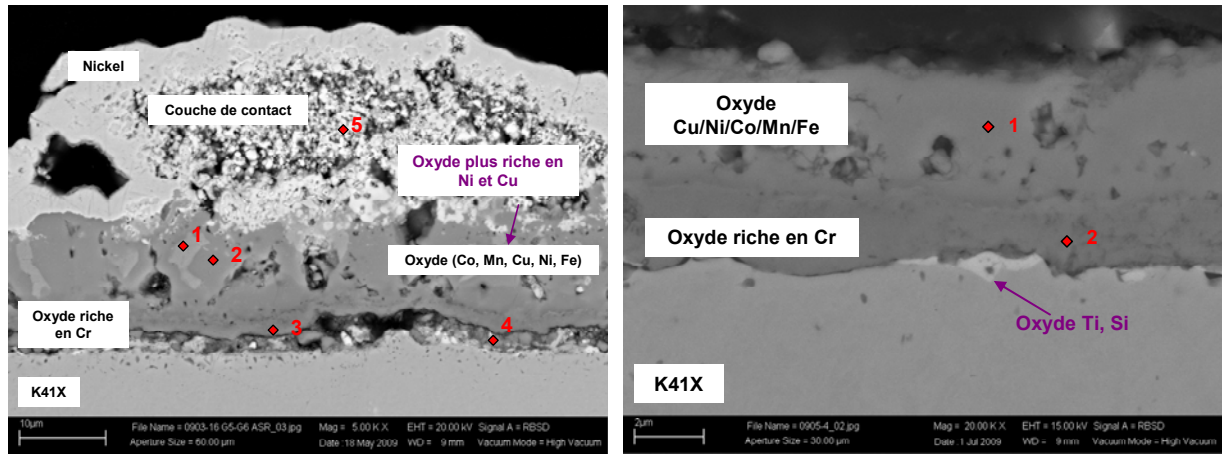
diffusion d'éléments, le lanthane et le strontium diffusent vers la couche de protection alors que le nickel, le cuivre et le chrome diffusent vers la couche de contact. Sa composition évolue au cours du temps avec par exemple l'augmentation du taux de manganèse en PVD alors que pour le dépôt électrolytique, le manganèse en présence de nickel s'évapore.

Dans le cas du dépôt électrolytique, la diffusion du chrome dans la couche de protection est réduite (0,9%). Nous observons toujours d'après les analyses EDS de l'oxyde de cuivre et de nickel ponctuellement. Le traitement thermique initial à la formation de cet oxyde était inadapté. La couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu/Ni ne s'est pas homogénéisée en composition.

La surface du substrat montre toujours un comportement d'oxydation intergranulaire.

Le chrome est présent dans la couche de protection dans des proportions inférieures à 1% pour le dépôt électrolytique, et nous constatons que sa diffusion dans la couche de contact est ralenti (~0,6%).

Le fort taux de nickel présent dans la couche de contact est dû à l'application d'une couche de nickel après l'oxydation. Cette couche de contact étant poreuse, le nickel s'y est répandu.



**Dépôt électrolytique**

**PVD**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Ni	Sr	La
1	0,7	0,5	0,6	26,5	29,4	25,1	0,5	0,8
2	0,9	1,3	2,1	69,4	4,7	2,1	0,5	0,3
3	61,0	4,4	1	5,2	0,8	0,6	0,4	0,3
4	46,7	3,1	28,3					
5	0,6	9,0	0,1	8,2	0,9	24,3	4,8	38,3

% massique	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	3,1	22,7	11,8	33,8	4,5	1,0
2	67,6	0,4	3,4	0,6	0,6	0,6

Figure 44 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C et 500 heures à 800°C sous air ambiant



## II.4) Bilan

Après le traitement de formation de la couche de protection, les échantillons ont subi un traitement d'oxydation longue durée afin d'évaluer la stabilité de la couche.

Les différentes observations sont répertoriées dans le tableau 23.

Tableau 23 : Tableau bilan des observations des dépôts par dépôt électrolytique (rose) et par PVD (bleu) après 500 heures à 800°C

Compositions	Analyses MEB après 500 heures à 800°C sous air ambiant des dépôts électrochimiques et par PVD											
	Couche dense		Excès ou insolubilité		Diffusion du fer		Modification de l'interface		Diffusion du chrome dans la couche de contact		Couches d'oxyde de chrome Cr-Mn-Fe-Co	
Couche Co/Mn/Fe/Cu	Oui	Oui	Présence d'oxyde riche en cuivre	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	0,23%	0,3 %	1,3 µm	1,5 µm
Couche Co/Mn/Fe/Ni	Oui	Oui	Présence d'oxyde riche en nickel	Non	Oui	Oui	Non	Non	0,6 %		1 µm	1,5 µm
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	Oui	Oui	Présence d'oxyde riche en cuivre et en nickel	Non	Oui	Oui	Oui	Non	0,6 %		1,3 µm	1,2 µm

Avec   Procédé électrolytique   Procédé PVD

Les résultats précédents montrent que le cuivre et/ou le nickel ne sont pas complètement soluble dans la couche d'oxyde jouant le rôle de couche de protection dans le cas où le dépôt métallique est une succession de couche métallique.

La composition de ces couches d'oxydes évolue au cours du temps. Le chrome diffuse dans la couche de contact mais sa diffusion est ralentit. L'oxyde riche en chrome croît avec la durée d'oxydation.

## III. Mesures ASR

La résistance spécifique de surface de l'assemblage interconnecteur - couche de protection - couche de contact – cathode permet également de caractériser les différentes couches. Les mesures sont présentées sur la figure 45.

Les valeurs ASR mesurées tout au long des 500 heures d'oxydation à 800°C après pré-oxxydation à 900°C pendant 10 heures sont répertoriées dans le tableau 24.

Tableau 24: Valeurs ASR des couches testées formées par électrochimie et PVD

Composition	Dépôt électrolytique		PVD	
	ASR	ASR stable	ASR	ASR stable
Couche Co/Mn/Fe/Cu	22 mΩ. cm <sup>2</sup>	Oui	14 mΩ. cm <sup>2</sup>	Oui
Couche Co/Mn/Fe/Ni	61 mΩ. cm <sup>2</sup>	Oui	38 mΩ. cm <sup>2</sup>	Oui
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	39 mΩ. cm <sup>2</sup>	Oui	54 mΩ. cm <sup>2</sup>	Non

Les couches Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique et Co/Mn/Fe/Cu/Ni par PVD présentent une ASR supérieure à la valeur limite fixée initialement et présentent des fluctuations.

Toutes les autres couches sont sous la limite fixée et sont stable durant 500 heures à 800°C.

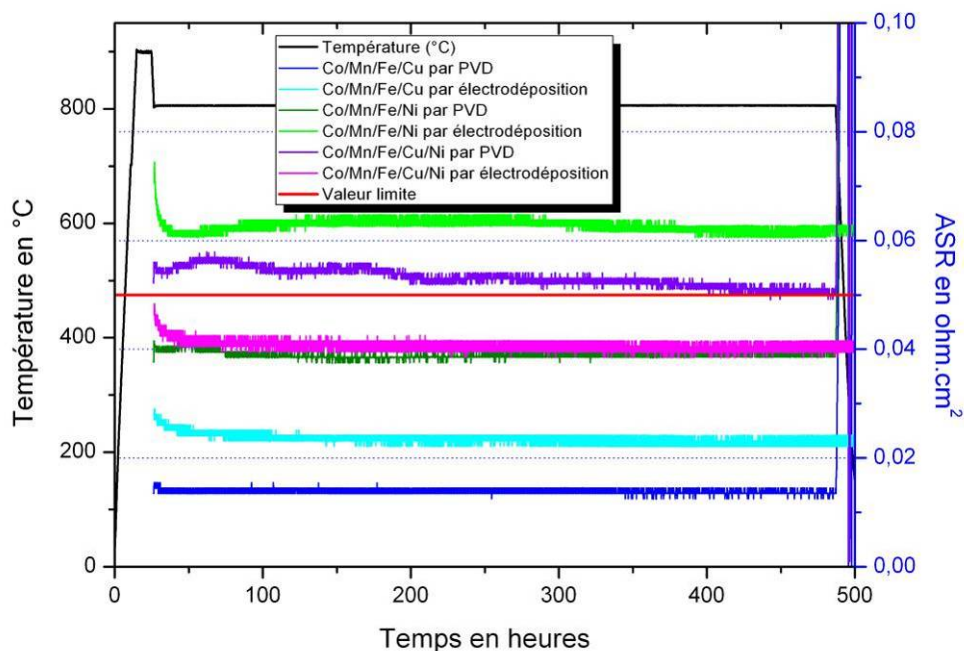


Figure 45 : Courbes des mesures d'ASR en fonction du temps de différentes compositions de couches de protection réalisées à partir de dépôts électrolytique et PVD

Au vu des différentes valeurs de conductivités mesurées, il apparaît que le cuivre couplé au cobalt-manganèse-fer donne des ASR moins élevées que le nickel couplé au cobalt-manganèse-fer.

Les ASR mesurées les plus faibles sont de 14 et 22  $m\Omega.cm^2$ , ce qui est très inférieure à notre limite fixée. Il est difficile de savoir si la valeur de l'ASR est la contribution totale de la couche ou si elle représente la valeur de l'ASR de l'oxyde de cuivre présent en surface de la couche, lequel a une conductivité importante à 800°C.

Les ASR les plus élevées Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique (61  $m\Omega.cm^2$ ) et Co/Mn/Fe/Cu/Ni par PVD (54  $m\Omega.cm^2$ ) diminuent au cours du temps. Cette diminution d'ASR peut être expliquée par la densification de la couche. Lors du traitement d'oxydation

de 10 heures à 900°C, les couches métalliques ou la double couche d'alliages déposés initialement s'homogénéisent pour former un nouveau composé. Cela conduit à de la diffusion d'éléments qui peut créer de la porosité. Une fois le composé relativement homogène en composition, la couche se densifie ce qui augmente la surface de contact.

#### **IV. Bilan sur les couches de protection réalisées à partir d'un dépôt métallique**

Trois revêtements différents à base de cobalt, manganèse, cuivre et/ou nickel métalliques ont été déposés par dépôt électrolytique et par pulvérisation cathodique. Ces revêtements ont subi un premier traitement thermique de 10 heures à 900°C afin d'oxyder et d'homogénéiser le mélange et un traitement longue durée pendant lequel l'ASR a été mesurée et qui permet de vérifier que la couche de protection formée est stable.

La microstructure du dépôt initial influence l'homogénéisation de la couche durant l'oxydation. Dans le cas des dépôts de cuivre ou de nickel, lorsque ces dépôts sont électrodéposés sous forme de multicouches, nous observons des zones riches en oxyde de cuivre ou de nickel dans la couche d'oxyde à 4 éléments. Dans le cas du dépôt d'alliage métallique par PVD, les éléments cuivre et nickel sont solubles dans la couche. La première hypothèse formulée était que ces éléments étaient en excès dans le cobalt et le manganèse. La deuxième était que le traitement thermique d'homogénéisation était inadapté. L'hypothèse retenue est que le traitement thermique n'est pas adapté, le dépôt multicouche ne s'est pas homogénéisé correctement. Dans ces proportions, le cuivre et le nickel sont normalement bien solubles dans le cobalt et le manganèse.

Que ce soit par dépôt électrolytique ou par PVD, la proportion de chrome diffusant dans les couches de protection et la couche de contact reste limité.

L'épaisseur de l'oxyde riche en chrome augmente avec la durée d'oxydation mais est limitée dans le temps par la présence de la couche barrière.

Dans tous les cas, du fer diffuse du substrat vers le revêtement lors de l'oxydation de la couche métallique. Dans les cas des dépôts contenant du cuivre, l'interface substrat-couche d'oxyde riche en chrome est dégradée. L'hypothèse concernant l'influence de la nature ionique ou électronique de la couche barrière sur le comportement à l'oxydation de l'alliage est appuyée. Le cuivre de par son comportement ionique facilite la diffusion des ions  $O^{2-}$  jusqu'au substrat, lequel substrat s'oxyde le long des joints de grains.

Les couches produites ne sont pas les mêmes par le procédé électrochimique et par le procédé PVD. En effet, nous avons constaté auparavant la présence d'oxyde de cuivre et de nickel insoluble dans le reste de la couche.

Les mesures ASR des différentes couches déposées par dépôt électrolytique ou par pulvérisation cathodique donnent les mêmes tendances. En présence de cobalt-manganèse-fer, l'ajout de cuivre permet d'avoir une conductivité plus élevée qu'avec le nickel.

En effet, le cuivre présente trois états de valences différents : +1, +2, +3 alors que le nickel en présente deux : +2 et +3.

Nous avons vu dans la partie bibliographique que la conductivité est associée aux sauts d'électrons entre les ions de différentes valences occupant des positions équivalentes dans la maille cristallographique. Le cuivre possédant un état de valence de plus que le nickel, son effet sur la conductivité est plus important.

Les résultats obtenus à partir de l'oxydation de dépôts métalliques sont encourageants. Nous allons maintenant les comparer avec le procédé ex-situ.

## ***Partie 2 : Formation de couches de protection par projection plasma atmosphérique***

Les 3 compositions de spinelle visées sont directement déposées sur l'interconnecteur par APS, les épaisseurs de dépôts sont de l'ordre de 30-40  $\mu\text{m}$ . Nous allons étudier le comportement de ces spinelles après un premier traitement thermique de 10 heures à 900°C puis après une oxydation longue durée de 500 heures à 800°C.

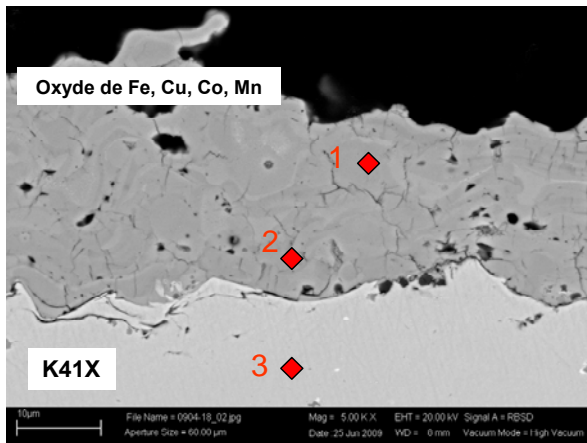
### **I. Couche Co/Mn/Fe/Cu**

La micrographie MEB du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Cu montre un dépôt qui semble bien adhérent au substrat sablé (figure 46). La couche contient de nombreux pores et de nombreuses microfissures, ce qui est souvent observé lors de dépôt de revêtements céramiques en APS [Stöver-2006]. Les analyses EDS le long de l'épaisseur de la couche montrent une distribution hétérogène de la composition notamment en cuivre (tableau 25).

*Tableau 25: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Cu déposée par APS et après 10 heures à 900°C*

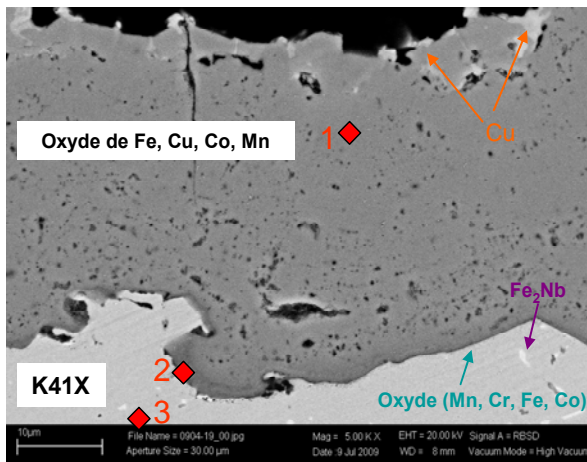
Composition visée	Dépôt brut			Analyses MEB après 10 heures à 900°C sous air ambiant	
	Epaisseur de la couche	Composition obtenue	Analyse DRX	Composition obtenue	Analyse DRX
56,7%Co / 20%Mn / 8,3%Fe / 15%Cu	30-40 $\mu\text{m}$	58%Co / 24,6%Mn 10%Fe / 7,3%Cu Et 58,3%Co / 25,6%Mn 14,6%Fe / 1,3%Cu	oxyde simple	61,8%Co / 23%Mn 8,9%Fe / 6,3%Cu	Spinelle

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence d'une phase déformée CoO (figure 47, diffractogramme noir) et non d'une phase spinelle. Un premier traitement thermique de 10 heures à 900°C permet de reformer la structure spinelle (spectre rouge). La poudre de spinelle a subi une décomposition thermique en oxydes simples lors de la projection. En effet, la phase de transition entre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et CoO s'effectue pour des températures supérieures à 900°C [Breuer-2000]. Nous remarquons également la présence de pics attribués à une structure simple de type CuO dû à la diffusion du cuivre en surface de la couche d'oxyde spinelle.



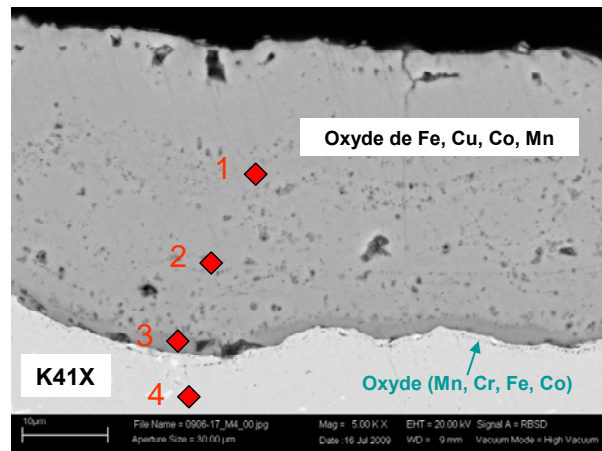
**Dépôt brut**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
1		21,5	8,8	51,5	6,4
2		22,3	12,8	50,5	1,1
3	17,5	0,3	80,2		



**900°C 10 heures**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
1	0,3	19,5	7,5	52,5	5,4
2	67,2	3,9	7,0	4,3	0,6
3	17,7	0,2	80,5		



**900°C 10 heures puis 800°C 500 heures**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
1	0,5	21,5	11,5	49,5	4,5
2	0,7	25,5	12,6	45,3	3,4
3	68,3	3,5	3,7	6,7	1,0
4	17,0	0,3	81,3		

Figure 46: Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe du dépôt de Co/Mn/Fe/Cu par APS

Après ce premier traitement thermique, la micrographie MEB montre un dépôt plus dense que le dépôt brut et ne présentant plus de microfissures (figure 46). Les analyses EDS de la couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu montrent une homogénéité en composition.

A l'interface alliage / revêtement, il se forme une couche riche en chrome de type oxyde de Mn-Cr-Fe-Co d'épaisseur 1,15 µm, qui augmente (1,7 µm) après un traitement d'oxydation longue durée de 500 heures à 800°C. L'épaisseur de la couche d'oxyde intermédiaire croît avec la durée de traitement thermique.

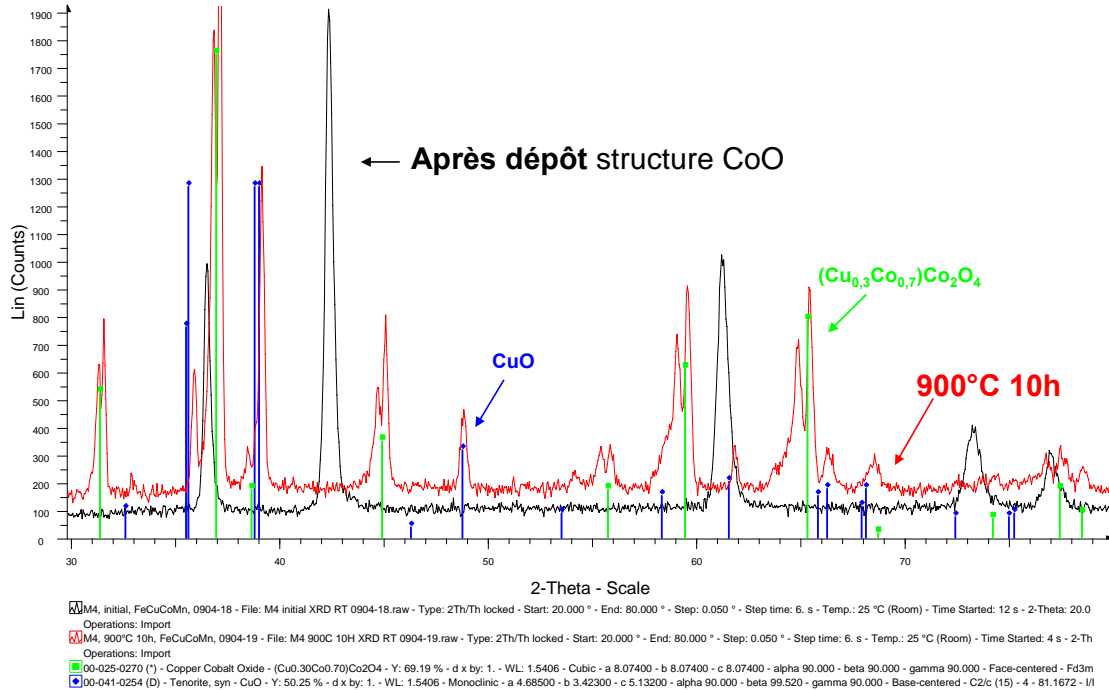


Figure 47: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu après 10 heures à 900°C sous air ambiant

Cette couche d'oxyde est recouverte par la couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu plus dense que le dépôt brut. Le chrome est présent dans la couche dans des proportions très limitées (< 0,3%) mais augmentant avec la durée du traitement thermique (0,5-0,7%).

Nous constatons que le cuivre diffuse à la surface du revêtement. Le traitement à 900°C ne permet pas de retrouver la stœchiométrie désirée. Les proportions en cobalt sont plus importantes notamment parce que la proportion en cuivre diminue à cause de sa diffusion en surface. L'autre raison est que la poudre projetée n'était pas dans la bonne stœchiométrie.

Lors de l'oxydation des dépôts métalliques, la question était de savoir si le fer diffusait continuellement dans le temps et si sa diffusion du substrat vers le revêtement était aléatoire. Un élément de réponse est de vérifier que dans le cas d'un dépôt ex-situ, le fer ne diffuse pas du substrat vers la couche de protection. En comparant l'analyse EDS du substrat à l'état initial et après 500 heures à 800°C, nous constatons que le substrat ne s'est pas appauvri en fer et que les proportions fer-chrome correspondent à l'alliage initial. L'interface substrat-couche de protection n'est de plus pas dégradée.

Cette couche d'oxyde à base de Co/Mn/Cu/Fe agit en tant que barrière de diffusion contre le chrome. En effet, le chrome est détecté le long de la couche dans des proportions très faibles après 500 heures d'oxydation à 800°C. De plus, le revêtement combine toutes les

propriétés nécessaires d'une couche de protection, c'est-à-dire, couche dense, de structure spinelle.

## II. Couche Co/Mn/Fe/Ni

A l'état initial le dépôt de Co/Mn/Fe/Ni semble bien adhérent au substrat sablé (figure 49). Le revêtement comporte de nombreux pores et de nombreuses microfissures. Les analyses EDS le long de l'épaisseur de la couche montre une distribution hétérogène de la composition (tableau 26). Les taux de cobalt, manganèse et de nickel diffèrent selon la zone considérée.

*Tableau 26: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Ni déposée par APS et après 10 heures à 900°C*

Composition visée	Dépôt brut			Analyses MEB après 10 heures à 900°C sous air ambiant	
	Epaisseur de la couche	Composition obtenue	Analyse DRX	Composition obtenue	Analyse DRX
56,7%Co / 20%Mn 8,3%Fe / 15%Ni	30-40 $\mu\text{m}$	57,7%Co / 18,9%Mn 8,5%Fe / 14,8%Ni	Oxyde simple	hétérogène	Spinelle

Le diffractogramme sur la figure 48 montre que la structure du dépôt brut est un oxyde simple. Le traitement thermique de 10 heures à 900°C permet la reformation de la structure spinelle.

Les micrographies MEB des coupes des échantillons sur la figure 49 montrent un dépôt dense après 10 heures à 900°C et un traitement longue durée. La présence de liseré plus foncé ainsi que de partie plus claire dans le dépôt montre que le dépôt ne semble pas complètement homogénéisé.

Les analyses EDS montrent la formation à l'interface substrat / revêtement d'une couche riche en chrome, un oxyde de type Cr-Mn-Fe-Co d'épaisseur 0,7  $\mu\text{m}$  qui reste limitée au cours du temps (0,8  $\mu\text{m}$ ).

Cette couche d'oxyde est recouverte par la couche dense d'oxyde de Co/Mn/Fe/Ni laquelle est hétérogène en composition. L'hétérogénéité de composition du dépôt est due soit au traitement thermique qui n'est pas adapté soit parce que la composition n'est pas stable.



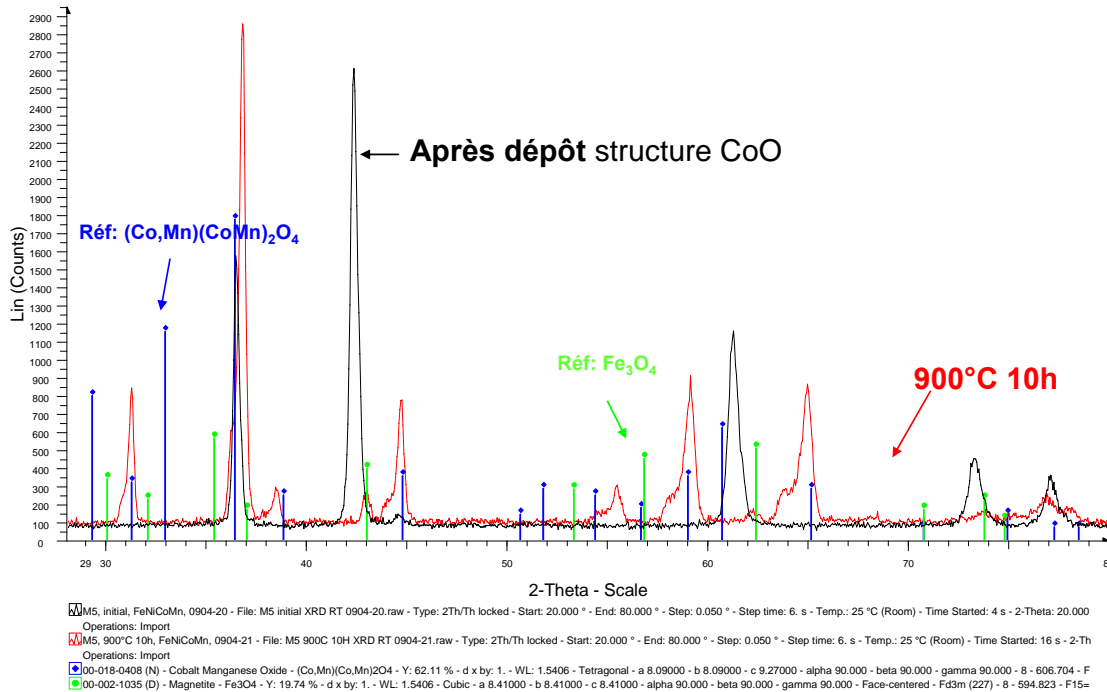
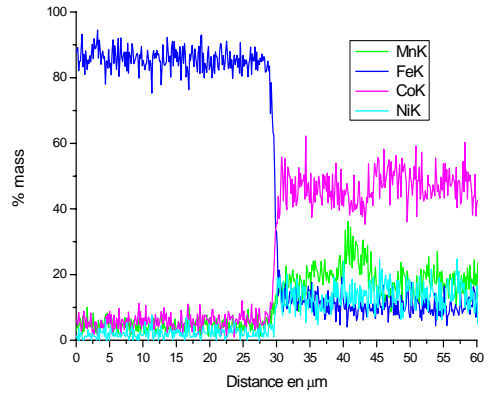
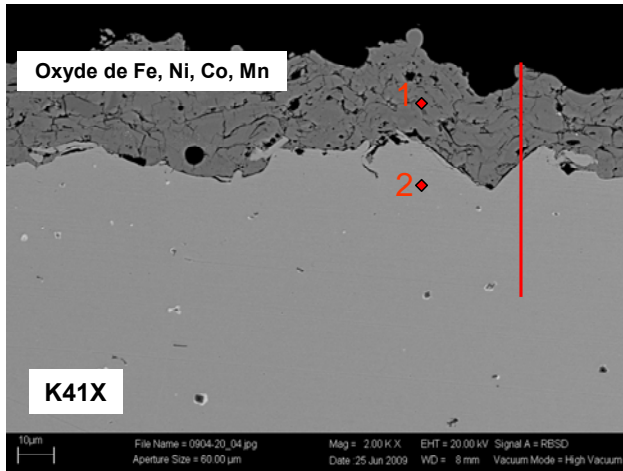


Figure 48: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Ni  
après 10 heures à 900°C sous air ambiant

Le chrome diffuse dans la couche et ses proportions varient le long de l'épaisseur de la couche et en fonction de la durée d'oxydation. Mais nous remarquons qu'après 500 heures à 800°C, les proportions en chrome sont limitées.

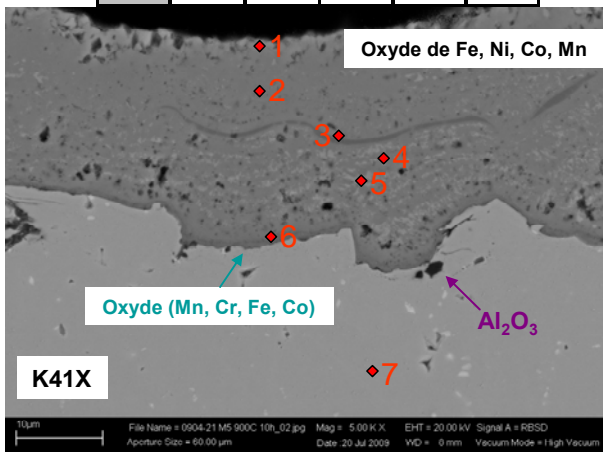
Concernant la diffusion du fer du substrat vers le revêtement, les proportions en chrome et en fer métalliques dans le substrat sont semblables à l'état initial et après 500 heures à 800°C, le fer n'a pas diffusé dans le revêtement.

La présence localement d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface substrat/ revêtement est dû au processus de sablage. Ces particules peuvent créer des problèmes d'adhérence de la couche d'oxyde de Cr-Mn-Fe-Ni avec le substrat et l'incorporation de ce type de défaut est donc à éviter.



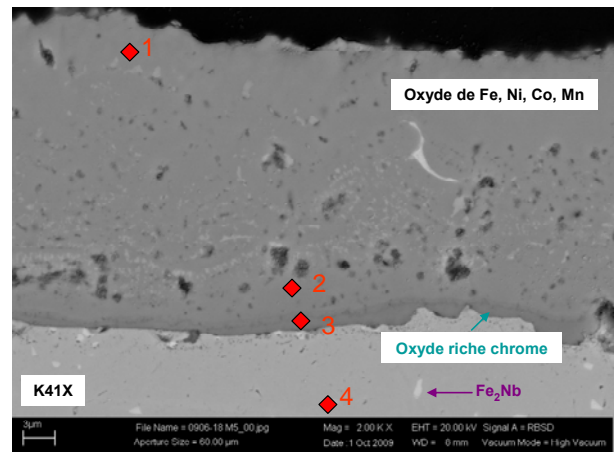
**Dépôt brut**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1		17,0	7,7	51,8	13,3
2	17,5	0,4	80,8		



**900°C 10 heures**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	0,2	11,1	3,0	65,1	5,8
2	0,6	19,3	10,0	45,2	11,4
3	2,8	16,1	19,5	36,3	10,7
4	0,7	21,4	12,8	41,4	11,2
5	1,4	10,7	9,5	44,9	22,3
6	60,8	2,2	16,3	4	1,2
7	17,3	0,1	80,3		



**900°C 10 heures puis 800°C 500 heures**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	0,5	6,6	2,7	68,9	60
2	1,1	31,5	12,6	27,8	12,7
3	68,5	1,9	7,8	4,4	1,2
4	16,7	0,2	81,		

Figure 49: Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Ni par APS à l'état initial

### III. Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni

Le dépôt initial de l'oxyde à base des cinq éléments Co/Mn/Fe/Cu/Ni semble bien adhérent au substrat sablé (figure 50). La couche montre de nombreuses microfissures.

Le tableau 27 rassemble différentes caractéristiques du dépôt brut et après 10 heures à 900°C.

*Tableau 27: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Ni déposée par APS et après 10 heures à 900°C*

Composition visée	Dépôt brut			Analyses MEB après 10 heures à 900°C sous air ambiant	
	Epaisseur de la couche	Composition obtenue	Analyse DRX	Composition obtenue	Analyse DRX
<b>56,6%Co 20%Mn 6,7%Fe 10%Cu 6,7%Ni</b>	30-40 µm	55,2%Co 19,1%Mn 8,4%Fe 9,42%Cu 7,9%Ni Et 57,9%Co 22,3%Mn 8,6%Fe 4,3%Cu 6,8%Ni	Oxyde simple	52,7%Co 25,7%Mn 10,8%Fe 3,4%Cu 7,3%Ni + oxyde riche en cuivre ponctuellement	Spinelle

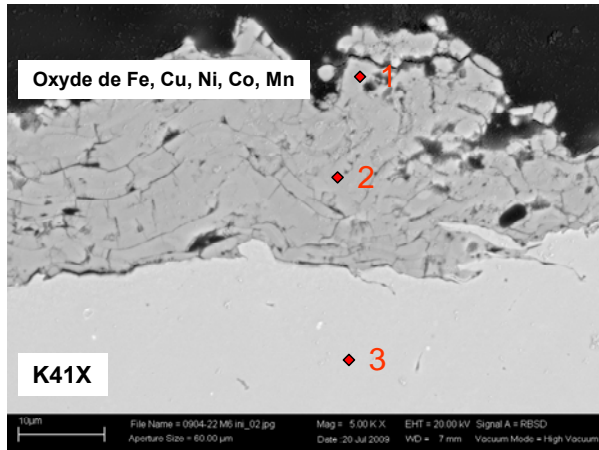
Après 10 heures à 900°C, la micrographie MEB montre un dépôt dense (figure 50).

Les analyses EDS montre la formation d'une couche riche en chrome sur la surface de l'alliage, un oxyde de Cr-Mn-Fe-Co d'épaisseur 1 µm qui croît jusqu'à 1,5 µm après 500 heures d'oxydation.

Cette couche d'oxyde riche en chrome est recouverte par une couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu/Ni laquelle est hétérogène en composition. Le cuivre diffuse vers l'extérieur de la couche et sa présence ponctuellement laisse penser que le cuivre est en excès ou que le traitement thermique est inadapté. Le fer quant à lui ne diffuse pas du substrat vers le revêtement.

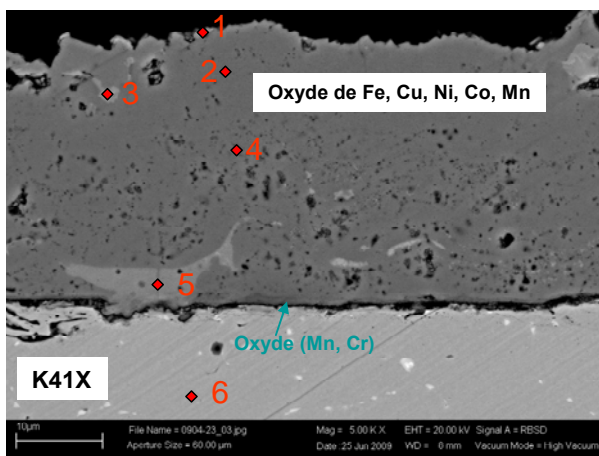
Le dépôt du spinelle à base des cinq éléments Co/Mn/Fe/Cu/Ni semble bien adhérent au substrat sablé.

Le chrome est présent dans la couche dans des proportions de l'ordre de 0,3-0-7% et sa diffusion dans la couche de protection se stabilise dans le temps, 0,3-0,5% après 500 heures d'oxydation.



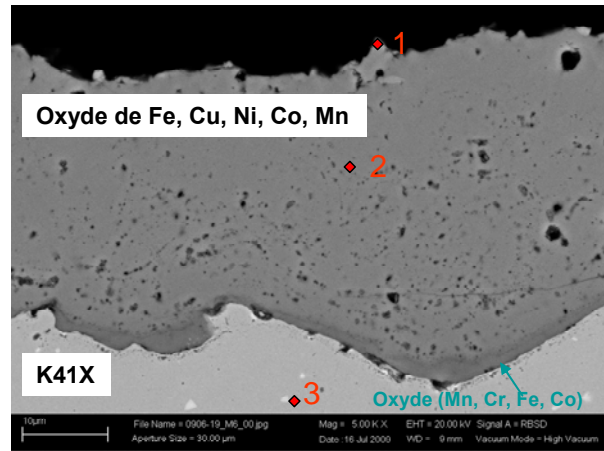
**Dépôt brut**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Ni
1		16,6	7,2	47,8	8,2	6,8
2		20,1	7,7	52,1	3,9	6,1
3	17,8	0,3	80,2			



**900°C 10 heures**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0,7	9,1	2,4	61,2	2,3	7,2
2	0,3	21,2	7,9	47,2	4,9	4,3
3	0,4	2,7	1,1	22,7	8,1	56,0
4	0,3	22,1	9,3	45,3	6,3	2,9
5	0,7	21,2	9,4	47,2	6,4	1,8
6	16,9	0,1	81,3			

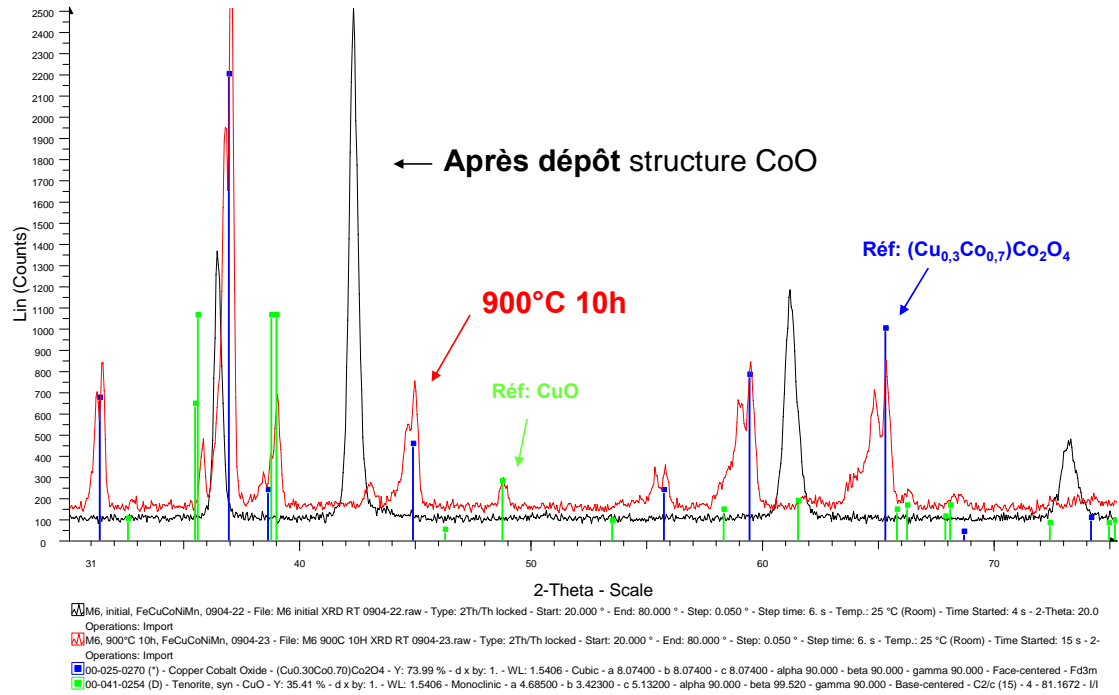


**900°C 10 heures puis 800°C 500 heures**

Point	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0,4	1,5	0,9	68,3	2,0	9,5
2	0,3	20,9	8,8	46,4	6,8	2,8
3	17,2	0,1	80,8			

Figure 50: Micrographie MEB de la coupe du dépôt brut d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par APS

Le diffractogramme figure 51 montre qu'après le premier traitement thermique (10h à 900°C), la structure spinelle est reformée (diffractogramme rouge).



*Figure 51: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu/Ni après 10 heures à 900°C sous air ambiant*

#### IV. Mesures ASR

Parmi les 3 dépôts réalisés par projection plasma atmosphérique, après 10 heures à 900°C puis 500 heures d'oxydation à 800°C, seule la valeur ASR de la couche d'oxyde de Co/Mn/Fe/Cu est inférieure à  $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (figure 52). Les deux autres compositions ont une ASR supérieure à la valeur limite fixée.

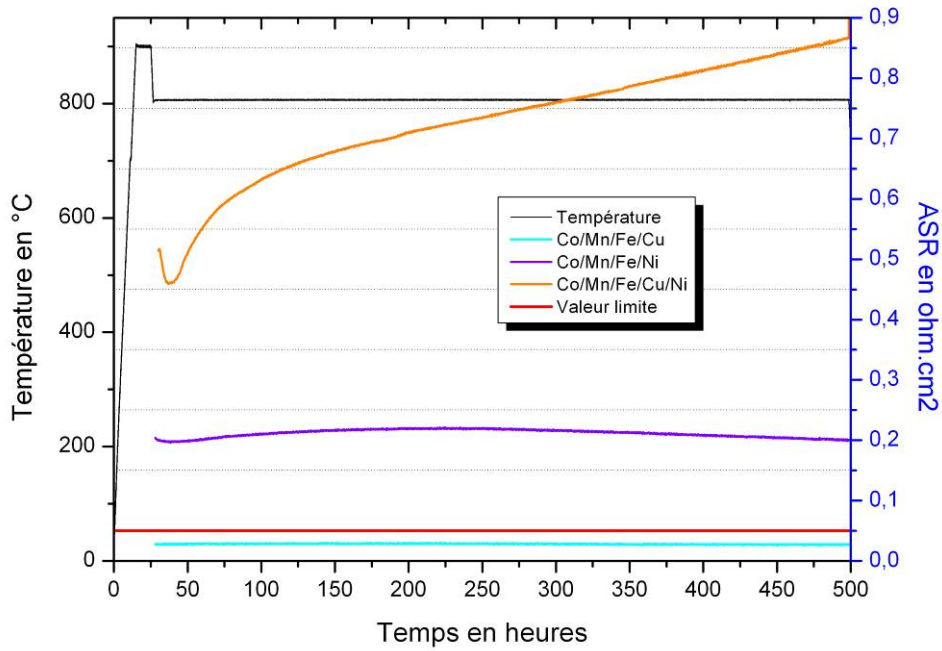


Figure 52: Courbes des mesures d'ASR en fonction du temps de différentes compositions de couches de protection déposées par APS

Le tableau 28 rassemble les valeurs d'épaisseurs et de mesures des ASR des différents dépôts dans le cas de l'ex-situ. Il faut noter que les épaisseurs des couches déposées par APS sont très supérieures aux épaisseurs déposées par les procédés électrochimiques et PVD.

Les fortes valeurs ASR laissent supposer une influence de l'épaisseur du dépôt initial sur la valeur mesurée.

Tableau 28 : Valeurs des ASR des couches testées formées ex-situ par projection atmosphérique au plasma

Composition	ASR	ASR stable
Couche Co/Mn/Fe/Cu	29 mΩ.cm <sup>2</sup>	Oui
Couche Co/Mn/Fe/Ni	214 mΩ.cm <sup>2</sup>	Oui
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	715 mΩ.cm <sup>2</sup>	Non

La valeur ASR la plus faible concerne le dépôt de Co/Mn/Fe/Cu (29 mΩ.cm<sup>2</sup>). L'ajout de cuivre au cobalt et au manganèse donne une conductivité plus faible que lors de l'ajout de nickel. Cette résistance la plus faible peut être due à la fois par la présence de parties plus

riches en cuivre en surface du revêtement, l'oxyde de cuivre étant très conducteur, ainsi qu'au matériau de la couche intrinsèquement.

L'ASR de la couche Co/Mn/Ni/Fe est de l'ordre de  $214 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ . Nous attribuons cette valeur importante à une composition hétérogène. Quand à la couche regroupant les 5 éléments, l'ASR est très instable et augmente tout au long des 500 heures.

## V. Bilan sur les couches de protection réalisées par ex situ

Trois couches différentes à base d'oxyde de cobalt, manganèse, cuivre et/ou nickel ont été déposées par projection plasma atmosphérique. Ces revêtements ont subi un premier traitement thermique de 10 heures à  $900^\circ\text{C}$  afin de retrouver la structure spinelle initiale et un traitement longue durée pendant lequel l'ASR a été mesurée.

Les différentes caractéristiques des revêtements sont répertoriées dans les tableaux 29 et 30.

*Tableau 29: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées pour les revêtements obtenus par APS*

Compositions	Dépôt initial	Analyses MEB après 10 heures à $900^\circ\text{C}$ sous air ambiant						Analyses DRX
	Épaisseur de la couche	Couche dense	Excès ou insolubilité	Diffusion du fer	Modification de l'interface	Diffusion du chrome	Couches d'oxyde de chrome Cr-Mn-Fe-Co	Structure du revêtement
Couche Co/Mn/Fe/Cu	30-40 $\mu\text{m}$	Oui	Diffusion du cuivre en surface	Non	Non	< 0,3 %	1,15 $\mu\text{m}$	Spinelle + oxyde simple
Couche Co/Mn/Fe/Ni	30-40 $\mu\text{m}$	Oui	Hétérogénéité de composition	Non	Non	< 1,4 %	0,7 $\mu\text{m}$	Spinelle
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	30-40 $\mu\text{m}$	Oui	Présence d'oxyde riche en cuivre et en nickel	Non	Non	< 0,7 %	1 $\mu\text{m}$	Spinelle + oxyde simple

*Tableau 30: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées pour les revêtements obtenus par APS*

Composition	Analyses MEB après 500 heures à $800^\circ\text{C}$ sous air ambiant							
	Couche dense	Excès ou insolubilité	Diffusion du fer	Modification de l'interface	Diffusion du chrome	Couches d'oxyde de chrome Cr-Mn-Fe-Co	ASR	ASR stable
Couche Co/Mn/Fe/Cu	Oui	Non	Non	Non	< 0,7 %	1,7 $\mu\text{m}$	29 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$	Oui
Couche Co/Mn/Fe/Ni	Oui	Hétérogénéité de composition	Non	Non	< 1,1 %	0,8 $\mu\text{m}$	214 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$	Oui
Couche Co/Mn/Fe/Cu/Ni	Oui	Présence d'oxyde riche en cuivre et en nickel	Non	Non	< 0,5 %	1,5 $\mu\text{m}$	715 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$	Non

Lors du dépôt de la poudre de spinelle sur le substrat, la structure de l'oxyde est modifiée lors du passage de la poudre dans le plasma. Afin de reformer une phase spinelle, un traitement thermique de 10 heures à 900°C est nécessaire. Pour la couche à 5 éléments ainsi que celle riche en cuivre, le revêtement montre un mélange spinelle-oxyde simple.

Ce traitement thermique permet également de densifier la couche. Dans tous les cas, les couches sont denses et adhérentes au substrat.

Le chrome diffuse dans ces couches avec des proportions inférieures à 1% sauf dans le cas de la couche à base de Co/Mn/Fe/Ni à forte proportion de nickel. Dans ce cas la composition de la couche était hétérogène.

Le fer ne diffuse pas dans le revêtement déposé initialement. Nous ne remarquons pas comme dans les dépôts métalliques des cas où l'interface substrat/revêtement est dégradée.

L'épaisseur de l'oxyde riche en chrome augmente avec la durée de l'oxydation mais reste limitée dans le temps de par la présence de la couche barrière.



### ***Partie 3 : Discussion des résultats***

Les parties 1 et 2 ont mis en avant différents résultats et phénomènes apparus selon les procédés utilisés.

En comparant les deux procédés (dépôts métalliques et ex-situ), nous pouvons tirer les avantages et les inconvénients de chaque procédé répertoriés, dans le tableau 31.

Ce que nous retenons principalement est que dans tous les cas nous ne pouvons nous affranchir d'un premier traitement thermique qui permet soit de former la couche de protection (pour oxydation d'un dépôt métallique) soit de retrouver notre structure spinelle (ex-situ).

Si nous souhaitons privilégier un revêtement présentant la conductivité la plus forte, les revêtements à base de cuivre sont les plus adaptés. Dans ce cas là, l'alliage sera dégradé en surface si nous partons du dépôt métallique. En ex-situ, la seule limitation sera l'épaisseur du dépôt augmentant la résistivité de la couche. Ce procédé permet d'éviter la diffusion du fer et donc d'empêcher la dégradation de l'alliage.

Dans le cas où nous souhaitons favoriser un état de surface non dégradé à la conductivité, un revêtement comportant du nickel est à envisager, de préférence par le procédé électrochimique ou par PVD.

Les éléments cuivre et nickel influencent la conductivité de la couche. La conductivité électrique est liée au saut des charges entre les sites octaédriques, et plus particulièrement aux différents états de valence des cations situés sur ces sites octaédriques [Petric-2007].

Afin de connaître la nature des cations, leurs valences et leurs distributions sur les différents sites octaédriques et tétraédriques et de comprendre l'influence de cette répartition sur la conductivité, une étude plus approfondie est à envisager avec par exemple des mesures de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X, XANES (X-ray absorption near edge structure). Cette méthode a été utilisée par [Hagen-2006] puisque peu de données sont disponibles dans la littérature, d'autant plus que les spinelles étudiées ont des stœchiométries non standard.

Tableau 31: Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients pour les différents procédés utilisés

	Oxydation de dépôts métalliques		Ex-situ
	Dépôt électrolytique	Pulvérisation cathodique	Projection plasma atmosphérique
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt métallique multicouches</li> <li>- Faibles épaisseurs de dépôts (<math>\sim\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Procédé industriel</li> <li>- Couche dense après oxydation</li> <li>- Diffusion du fer : permettant de réduire les différences de CET entre l'alliage et le revêtement</li> <li>- ASR la plus faible en présence de cuivre <math>22 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2</math></li> <li>- Faible diffusion du chrome dans la couche de contact <math>&lt; 0,7 \%</math></li> <li>- Pas de modification de l'interface en présence de nickel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt métallique d'alliage</li> <li>- Faibles épaisseurs de dépôts (<math>\sim\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Procédé industriel</li> <li>- Couche dense après oxydation</li> <li>- Diffusion du fer : permettant un CET se rapprochant de l'alliage</li> <li>- ASR la plus faible en présence de cuivre <math>14 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2</math></li> <li>- ASR faible avec du nickel <math>38 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2</math></li> <li>- Faible diffusion du chrome dans la couche de contact <math>&lt; 0,3 \%</math></li> <li>- Pas de modification de l'interface en présence de nickel</li> <li>- Oxyde spinelle en présence de cuivre ou de nickel séparément</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt de l'oxyde spinelle</li> <li>- Procédé industriel</li> <li>- Couche dense après oxydation</li> <li>- ASR faible en présence de cuivre <math>29 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2</math></li> <li>- Faible diffusion du chrome <math>&lt; 1,4 \%</math></li> <li>- Pas de modification de l'interface (absence de diffusion du fer)</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de manganèse métallique</li> <li>- Nécessite un traitement thermique après dépôt pour former la couche spinelle</li> <li>- Insolubilité de cuivre et de nickel, mélange oxyde spinelle + oxyde simple</li> <li>- Traitement d'homogénéisation (<math>900^\circ\text{C}</math> 10 heures) des couches métalliques lors de l'oxydation pas toujours adapté</li> <li>- Modification de la surface de l'alliage de par la diffusion du fer en présence de cuivre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite un traitement thermique après dépôt pour former la couche spinelle</li> <li>- Modification de la surface de l'alliage de par la diffusion du fer en présence de cuivre</li> <li>- En présence de cuivre et de nickel (cas double alliages binaires), mélange oxyde spinelle + oxyde simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Epaisseurs de dépôts trop importantes pour cette application (<math>\sim 30\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Nécessite un traitement thermique (<math>900^\circ\text{C}</math> 10 heures) après dépôt pour reformer la structure spinelle et densifier le dépôt</li> <li>- ASR élevée dans 2 cas sur 3</li> </ul>

Concernant le fer, la littérature ne fait pas souvent état de sa diffusion dans les couches de protection. Sauf dans les travaux de [Deng-2006] où nous remarquons qu'après l'oxydation d'un électrodépôt de cobalt sur un alliage ferritique UNS430 il se forme en surface de l'alliage un oxyde riche en chrome contenant du fer. Néanmoins ce phénomène n'est pas mis en valeur par l'auteur.

Le mécanisme de barrière du chrome n'est pour l'instant pas clairement expliqué dans la littérature et aucun seuil limite de pourcentage de chrome acceptable dans la couche de contact n'est défini. Les différents auteurs travaillant sur le sujet, émettent des conclusions quant à la potentialité de tel ou tel revêtements à jouer le rôle de barrière de diffusion contre le chrome, en vérifiant que la couche suit le cahier des charges initial. Ces revêtements possédant très généralement une faible diffusivité des cations de chrome ainsi que des anions oxygène.

Afin de pouvoir caractériser l'ensemble cellule et interconnecteur sous conditions réelles, un test SRU est envisageable. Avant de revêtir l'interconnecteur, nous devons connaître l'architecture de la pile. Actuellement, deux principales architectures de pile ont été proposées et développées : la configuration planaire et la configuration tubulaire comme décrites figure 53.

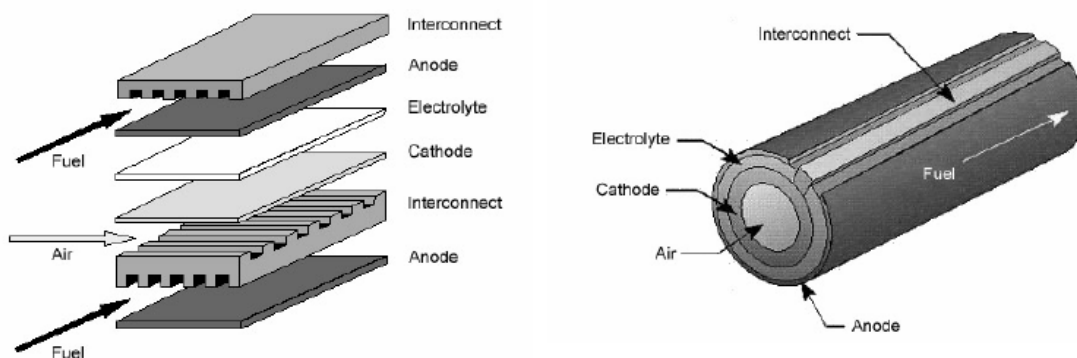


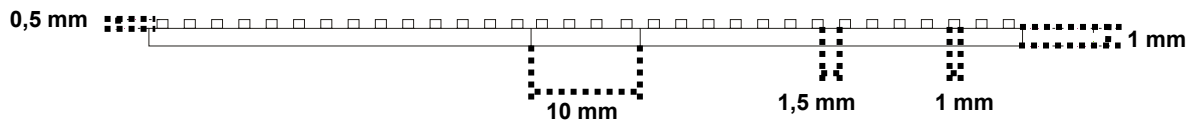
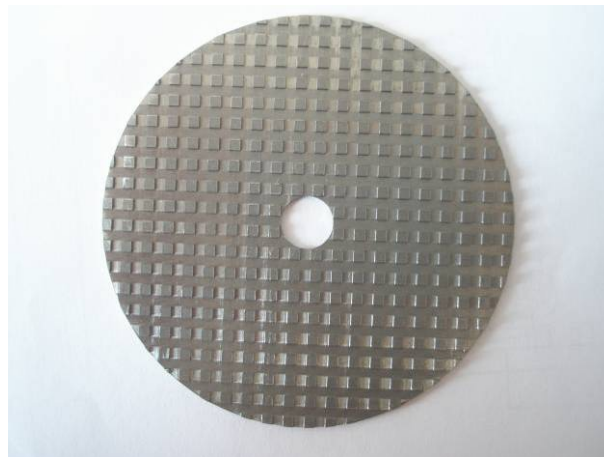
Figure 53 : Configuration planaire (gauche) et tubulaire (droite) [Singhal- 2000]

En effet, la géométrie de l'interconnecteur varie selon que nous ayons une configuration tubulaire ou planaire. Selon la géométrie considérée, nous n'utiliserons pas le même procédé de dépôt.

Dans le cas de la géométrie planaire, les interconnecteurs ont une géométrie spécifique, avec la présence de canaux et de plots permettant la circulation des gaz (figure 54). Les procédés

électrochimiques et de pulvérisation cathodique sont adaptés à ce genre de surface. Toutefois, ce dépôt peut-être rendu difficile dans le cas du dépôt électrolytique de par la présence de plot et par conséquent d'effet de bord. [Fu-2009] dans ses travaux a montré la faisabilité d'un électrodépôt de cobalt à la fois sur la surface ainsi que sur les canaux sur un échantillon de 1,5 cm<sup>2</sup>.

La projection plasma atmosphérique quant à elle n'est pas envisageable pour la configuration planaire mais idéale dans le cas de la configuration tubulaire.



*Figure 54 : Micrographie optique et dimensions d'un interconnecteur utilisé pour les tests SRU*



---

# **Chapitre 5**

## **Conclusions et perspectives**

---



## Chapitre 5

# Conclusions et perspectives

---

L'objectif premier de ce travail de thèse était de formuler une couche de protection efficace contre la diffusion du chrome dans les électrodes tout en étant très bonne conductrice, afin de revêtir un alliage ferritique commercial utilisé en tant qu'interconnecteur de SOFC. Les critères fixés pour ce revêtement étaient qu'il possède une ASR inférieure à  $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  et qu'il empêche ou limite au maximum la diffusion du chrome vers la cathode. Le chapitre 1 reprend ces objectifs de façon plus détaillé.

L'étude bibliographique dans le chapitre 1 a montré que les couches de types spinelles sont les plus efficaces pour jouer le rôle de barrière de diffusion contre le chrome. Les éléments composant ce spinelle sont les métaux de transition comme le cobalt, le manganèse, le cuivre, le nickel, le fer. Les spinelles à base de cobalt et de manganèse ont montré de très bonnes performances. L'ajout des éléments cuivre, nickel et/ou fer permet d'améliorer la conductivité électrique de la couche. Parmi les différentes techniques envisageables pour déposer cette couche de protection, le dépôt électrolytique de couches métalliques, le dépôt d'alliages métalliques par pulvérisation cathodique et le dépôt d'oxyde de spinelle par projection plasma atmosphérique suivi par un traitement thermique adapté sous air ont été mis en œuvre.



L'étude de l'oxydation de l'alliage K41X à haute température (700-900°C) dans le chapitre 2 a mis en avant l'influence de la température sur le comportement à l'oxydation de l'alliage K41X. Entre 700 et 800°C, la corrosion de l'alliage est de type intergranulaire, alors qu'à 850°C, nous observons une transition avec une oxydation surfacique. Cet alliage ayant un comportement à l'oxydation similaire aux autres matériaux d'alliages employés en tant qu'interconnecteurs, il est utilisé dans la suite de ce travail en tant que tel. Néanmoins, il nécessite également d'être revêtu par une couche barrière pour limiter la diffusion de chrome dans les électrodes.

La démarche mise en place pour formuler différentes compositions de couches de protection a fait l'objet du chapitre 3. Pour cela nous sommes partis du dépôt métallique des différents éléments que nous oxydons à haute température afin d'homogénéiser les couches et former un oxyde de type spinelle. La durée et la température retenue sont de 10 heures à 900°C. Ensuite, pour formuler la composition, nous définissons des limites de solubilité des éléments cuivre et nickel dans le cobalt. Le dépôt métallique des éléments cobalt, manganèse, cuivre et/ou de nickel métallique donne après oxydation un nouveau spinelle composé des différents éléments déposés ainsi que du fer diffusant du substrat lors de l'oxydation. Une oxydation longue durée de 800 heures à 800°C permet d'homogénéiser la composition. Trois compositions de couches ont finalement été retenues.

Dans le chapitre 4 nous étudions les caractéristiques des couches de différentes compositions réalisées par différents procédés. Le procédé électrochimique et la pulvérisation cathodique nécessitent un traitement thermique pour oxyder les éléments métalliques et former la couche de protection (épaisseur ~ 2 µm). Le dernier procédé utilisé est la projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique. Ce procédé est qualifié d'ex situ puisque l'oxyde spinelle de composition visé est directement déposé sur le substrat. Néanmoins, un traitement thermique est également nécessaire (10 heures à 900°C), dans ce cas pour reformer la structure spinelle perdue lors du passage de la poudre dans le plasma et pour densifier la couche (épaisseur ~ 30-40 µm).

Les analyses des diverses couches déposées par ces trois procédés nous permettent de mettre en avant plusieurs phénomènes.

Lors de dépôts métalliques, la microstructure du dépôt initial influence l'homogénéisation des différents éléments constituant la couche lors de l'oxydation. Dans le cas des dépôts électrodéposés sous forme de multicouches, nous observons des zones riches en oxyde de cuivre ou de nickel dans la couche d'oxyde à 4 éléments. Dans le cas du dépôt d'alliage métallique par PVD, dans les mêmes proportions, le cuivre et le nickel sont solubles dans le cobalt et le manganèse. Le traitement thermique d'oxydation et d'homogénéisation de 10 heures à 900°C semble donc inadapté lors du dépôt multicouche.

Nous observons bien une limitation de la réactivité du chrome avec l'ajout d'un revêtement. La couche réduit considérablement la diffusion du chrome provenant de l'oxyde riche en chrome (entre 0,45 et 3%). Et la diffusion du chrome vers la couche de contact est encore plus réduite (~ 0,3%). La couche joue bien son rôle de barrière de diffusion contre le chrome.

L'alliage brut forme un oxyde riche en chrome-manganèse à sa surface lors de l'oxydation à haute température. En appliquant une couche à base de cobalt et de manganèse, nous observons la formation d'un oxyde riche en chrome sur la surface de l'alliage contenant également du manganèse et du fer provenant du substrat et du cobalt provenant du revêtement. L'épaisseur de cette couche augmente avec la durée de l'oxydation mais reste limitée.

Nous constatons également une influence du procédé ex situ ou oxydation du dépôt métallique et donc de la microstructure du dépôt initial sur la diffusion du fer.

Lors de l'oxydation du dépôt métallique, le fer diffuse du substrat vers le revêtement pour former un nouvel oxyde. Sa diffusion déstabilise l'alliage et l'interface entre l'alliage et la couche d'oxyde riche en chrome est dégradée. Cela se produit seulement lors de la présence de cuivre dans le revêtement. La première explication est que la dégradation de l'interface provient de la diffusion du fer. L'autre explication concerne la nature de la couche de protection contenant du cuivre laquelle a un comportement ionique favorisant la diffusion des ions  $O^{2-}$  à travers la couche de protection jusqu'au substrat, lequel s'oxyde au niveau des joints de grains.

Dans le cas de l'ex-situ, nous n'observons pas de diffusion du fer puisque le spinelle déposé initialement est stable. La diffusion du fer est donc contrôlée. De plus, l'interface n'est pas altérée.

Concernant les mesures des ASR, les valeurs les plus faibles sont mesurées lors de la présence de cuivre dans l'oxyde. Nous obtenons des valeurs inférieures à la limite fixée de 50  $m\Omega.cm^2$  pour les compositions à base de cobalt, manganèse, cuivre et fer. Alors que la présence de nickel réduit la conductivité. En effet, le cuivre présente trois états de valences différents : +1, +2, +3 alors que le nickel en présente deux : +2 et +3. Et la conductivité est associée aux sauts d'électrons entre les ions de différentes valences occupant des positions équivalentes dans la maille cristallographique. Le cuivre possédant un état de valence de plus que le nickel, son effet sur la conductivité est plus important.

Dans le cas de l'APS, l'épaisseur du dépôt initial est 10 fois supérieure aux dépôts effectués par les autres procédés, ce qui peut expliquer les valeurs plus élevées.

Les résultats précédents ouvrent le champ à d'autres études. Les différentes perspectives envisageables, concernent à la fois la méthode de caractérisation ASR mais également la composition des couches et le comportement du substrat à l'oxydation.

Lors de l'étude bibliographique nous avons pu constater qu'il n'existe pas de méthode standard pour mesurer l'ASR. Il serait intéressant d'étudier et de développer une méthode standard afin de pouvoir comparer nos résultats avec les autres laboratoires. D'autant plus que cette caractéristique est très intéressante pour qualifier une couche de protection.

L'influence de l'épaisseur du dépôt initial sur les mesures d'ASR est à évaluer puisque dans le cas des dépôts par APS, les ASR mesurées sont très supérieures à celles mesurées lors des dépôts métalliques.

Pour réaliser nos mesures ASR, nous avons effectué un seul cycle thermique sur l'échantillon revêtu avec une montée en température à 900°C puis le palier à 800°C sans redescente à température ambiante entre les deux. Afin d'évaluer l'influence du cycle thermique sur les mesures ASR, l'idée serait d'ajouter une descente à température ambiante entre le palier à 900°C et le palier à 800°C.

Pour vérifier que la dégradation de l'interface entre le substrat et la couche riche en chrome est due en parti à la diffusion du fer du substrat vers le revêtement, l'observation après oxydation du dépôt d'une multicouche métallique comportant déjà le fer initialement permettrait de répondre. De plus, cela permettrait d'appuyer l'hypothèse concernant la diffusion contrôlée du fer.

Dans les cas où le cuivre et le nickel ne sont pas totalement solubles dans le cobalt et le manganèse, une adaptation au cas par cas de la durée et la température d'oxydation pour former une couche d'oxyde spinelle homogène est à envisager.

Ces différentes compositions de couches ont été testées du côté cathodique en mode SOFC. Afin de les envisager complètement en tant que couche de protection pour interconnecteur de SOFC, un test complet dans un banc de test SRU est à réaliser. L'empilement au contact d'une anode et d'une cathode permettrait de vérifier que nous obtenons les différentes couches étudiées en service, ou dans le cas contraire de visualiser la réactivité entre tous les matériaux.

Pour élargir le champ, des tests en mode électrolyse haute température peuvent être mis en œuvre.

Cette thèse et d'autres travaux en parallèle ont fait l'objet d'un dépôt de brevet et de différentes communications scientifiques dont la liste suit:

Brevet B2254, N° de demande 0957421: E. Saoutieff, M. Zahid, *Interconnecteur pour pile à combustible à oxyde solide et électrolyseur à électrolyte solide fonctionnant à haute température*, 22 octobre 2009

E. Saoutieff, G. Bertrand, M. Zahid, L. Gautier, Proceeding of SOFC XI, 216<sup>th</sup> ECS Meeting, Vienne, Autriche "*APS Deposition of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on Commercial Alloys K41X Used as Solid Oxide Fuel Cell Interconnect: The Importance of Post Heat-Treatment for Densification of the Protective Layer*", 2009, avec acte Ed. Singhal, Yokokawa, Volume 25, N°2, Solid Oxide Fuel Cells 11 part 2, p 1397-1402

O. Marchand, E. Saoutieff, P. Bertrand, M.P. Planche, O. Tinguaud, G. Bertrand, Proceeding of SOFC XI, 216<sup>th</sup> ECS Meeting, Vienne, Autriche "*Suspension Plasma Spraying to manufacture electrodes for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC)*", 2009, avec acte Ed. Singhal, Yokokawa, Volume 25, N°2, Solid Oxide Fuel Cells 11 part 1, p 585-594

E. Saoutieff, M. Zahid, L. Gautier, G. Bertrand, GDR Tours 2009, France "*Mesures d'ASR de l'ensemble, interconnecteur, couche de protection, couche de contact et cathode et sous conditions SOFC*", sans acte, communication orale

O. Marchand, E. Saoutieff, P. Bertrand, M.P. Planche, O. Tinguaud, G. Bertrand, GDR Tours 2009, France, "*La projection plasma de suspension appliquée aux systèmes à oxydes solides hautes températures*", sans acte, poster

E. Saoutieff, M. Zahid, G. Bertrand, A. Aslanides, GDR Grenoble 2008, France, "*Electrodéposition de couches de protection pour interconnecteurs de pile à combustible à oxyde solide*", sans acte, poster

E. Saoutieff, M. Zahid, G. Bertrand, A. Aslanides, Proceedings of SF2M JA 2008, Paris, France "*Development of new protective layers for commercial alloys K41X used as interconnect for Solid Oxide Fuel Cell*", sans acte, communication orale

E. Saoutieff, F. Ansart, G. Bertrand, J. Mougins, P-O Santacreu, M. Zahid, GDR Dijon 2007, France, "*Avancement du projet CeraMet – Composite Céramique Métal pour EHT et SOFC*", sans acte, communication orale.



---

# **Bibliographie**

---



---

## Références bibliographiques

- [**Abd El-Rehim-2000**] – S.S Abd El-Rehim, S.M Abd El-Wahab, S.M Rashwan, Z.M Anwar, *Electroplating of a Co–Cu alloy from a citrate bath containing boric acid*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75, p 237-244, 2000
- [**Acres-2001**] – G.J.K. Acres, *Recent advances in fuel cell technology an its applications*, Journal of Power Sources, 100, p 60 – 66, 2001
- [**Anderson-2003**] – H.U Anderson, F. Tietz, *High temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications*, Ed. Elsevier, p 173, 2003
- [**ArcelorMittal-2008**] – ArcelorMittal, *Fiche technique de l'alliage K41X*, 2008
- [**Badwal-1996**] – S.P.S Badwal, K. Foger, *Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review*, Ceramics International, vol.22, n°3, p 267-265, 1996
- [**Badwal-1997**] - S.P.S Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J.P. Zhang, *Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 99, p 297-310, 1997
- [**Barbulescu-1987**] – A. Barbulescu, S. Jinga, *Homogeneous quaternary phases of cubic spinels in the CuO-CoO-NiO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system*, High Tech Ceramics, p 261-264, 1987
- [**Basu-2005**] – R.N. Basu, N. Knott, A. Petric, *Development of a CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interconnect coating*, Electrochemical Society Proceedings, N°7, p 1859-1865, 2005
- [**Bertrand-2007**] – G. Bertrand, *Cours sur la projection plasma*, UTBM, 2007
- [**Birks-1983**] – N. Birks, G.H Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Cambridge University Press, Edward Arnold Ltd, 1983
- [**Boulc'h-2002**] – F. Boulc'h, *Stabilité et propriétés électriques des zircons tétraogonaux nanométriques dopés*, Thèse INPG, Grenoble, 2002
- [**Brandes-1983**] – E.A Brandes, *Smithells Metals Reference Book*, sixth ed., Butterworths, London, 1983
- [**Breuer-2000**] - H. Breuer, *Atlas de la chimie*, Editeur Le livre de poche, p 257, 2000
- [**Brisse-2006**] – A. Brisse, *Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite*, Thèse UJF, Grenoble, 2006
- [**Brylewski-2001**] - T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski, *Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics 143, p 131–150, 2001



- [Brylewski-2003]** - T. Brylewski, K. Przybylski, J. Morgiel, *Microstructure of Fe-25Cr/(La,Ca)CrO<sub>3</sub> composite interconnector in solid oxide fuel cell operating conditions*, Materials Chemistry and Physics 81, p 434–437, 2003
- [Bucher-2004]** – L. Bucher, *Etude de l'endommagement en fatigue thermique des aciers inoxydables F17TNb et R20-12 pour application automobile*, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2004
- [Cappadonia-2002]** – M. Cappadonia, U. Stimming, K.V. Kordesch, J.C. Tambasco de Oliveira, *Fuel Cells*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002
- [Chen-2005]** - X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, *Protective coating on stainless steel interconnect for SOFC: oxidation kinetic and electrical properties*, Solid State Ionics, 176, p 425–433, 2005
- [Chmltech-2005]** – [www.chmltech.com](http://www.chmltech.com), 20 Avril 2005
- [Collins-2006]** - 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. Gorokhovskiy, *Chromium volatility of coated and uncoated steel interconnects for SOFCs*, Surface and Coatings Technology, 201, p 4467–4470, 2006
- [Das-1994]** - D. Das, M. Miller, H. Nickel, K. Hilpert, *Chromium Evaporation from SOFC Interconnector Alloys and Degradation Process by Chromium Transport*, First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, (Ed. By U. Bossel), Electrochemical Society Inc. Penn., p 703-713, 1994
- [Driessens-1968]** - F. C. M Driessens, G. D Rieck, H. N. Coenen, *Phase equilibria in the system cobalt oxide-copper oxide in air*, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, p 747-753, 1968
- [Fontana-2007]** – S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, *Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys*, Journal of Power Sources, 171, p 652-662, 2007
- [Fouletier-2002]** – J. Fouletier, *L'actualité chimique*, mars 2002
- [Fu-2006]** – C. Fu, K. Sun, D. Zhou, *Effects of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn(Fe)O<sub>3-δ</sub> Protective Coatings on SOFC Metallic Interconnects*, Journal of Rare Earths, 24, 3, p 320-326, 2006
- [Fu-2009]** – Q.X. Fu, F. Tietz, H-P. Buchkremer, *Electrodeposited cobalt coating on Crofer 22 APU steels for interconnect applications in solid oxide fuel cells*, 17<sup>th</sup> international conference on Solid State Ionics, Toronto, Canada, 2009
- [Fuel cell-2007]** – [www.fuelcells.org/](http://www.fuelcells.org/)
- [FZJ-2006]** – <http://www.fz-juelich.de/>
- [Gannon-2008]** – P. Gannon, M. Deibert, P. White, R. Smith, H. Chen, W. Priyantha, J. Lucas, V. Gorokhovskiy, *Advanced PVD protective coatings for SOFC interconnects*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, p 3991-4000, 2008
- [Garcia-2006]** – M.J. Garcia-Vargas, *Oxidation behaviour of potential materials for metallic SOFC interconnects*, Thèse Université Lille 1, 2006
- [Gindorf-2005]** – C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, *Vaporisation of chromia in humid air*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, p 384-387, 2005
- [Girardon-2008]** - Rapports et livrables du projet Céramet, 2008
- [Gomez-2005]** – E. Gomez, S. Pané, E. Vallés, *Electrodeposition of Co–Ni and Co–Ni–Cu systems in sulphate–citrate medium*, Electrochimica Acta, 51, p 146-153, 2005

- [Goodenough-1973] – J.B Goodenough, *Les oxydes des métaux de transition*, Gauthier-Villars Editeur, 1973
- [Greiner-1995] - H. Greiner, T. Grögler, W. Köck, R.F. Singer, *Chromium based alloys for high temperature SOFC applications*, 4th Int. SOFC Symposium, Electrochem. Soc., Pennington, p 879-888, 1995
- [Haanappel-2005] – V.A.C. Haanappel, J. Mertens, D. Rutenbeck, C. Tropartz, W. Herzhof, D. Sebold, F. Tietz, *Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFC*, Journal of Power Sources, 141, p 216-226, 2005
- [Hammer-2007] – J.E Hammer, S.J Laney, R.W Jackson, K. Coyne, F. S Pettit, G. H Meier, *The Oxidation of Ferritic Stainless Steels in Simulated Solid-Oxide Fuel-Cell Atmospheres*, Oxidations of metals, 67, issue 1-2, p 1-38, 2007
- [Hilpert-2003] – K. Hilpert, W.J. Quadackers, L. Singheiser, *Chapter interconnects, Handbook of fuel cells, Fundamental technology and application*, Ed. John Wiley & sons, 4, p 1037-1051, 2003
- [Huang-2000] – K. Huang, P.Y. Hou, J.B. Goodenough, *Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 129, p 237-250, 2000
- [Ivers Tiffée-2001] – E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *Materials and technologies for SOFC-components*, Journal of the European Ceramic Society 21, p 1805-1811, 2001
- [Jancovici-2008] – J.M. Jancovici, Conférence SPIE, Paris, 2008
- [Khanna-2002] - A.S. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*, ASM International, 2002
- [Kiefer-2006] – T. Kiefer, M. Zahid, F. Tietz, D. Stöver, H-R. Zeffass, *Interaction between Protective Coating and Metallic Interconnect Used for SOFC Applications*, Proceedings Seventh European Solid Oxide Fuel Cell Forum, P0803, 2006
- [Kim-1999] - L.W. Kim, A.V. Virkar, K.Z. Fung, K. Mehta and S.C. Singhal, *Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., 146, 1, p 69-78, 1999
- [Kim- 2004] - J.-H. Kim, R.-H. Song, S.-H. Hyum, *Effect of slurry-coated LaSrMnO<sub>3</sub> on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC*, Solid State Ionics, 174, p 185–191, 2004
- [Kofstad-1988] – P. Kofstad, *High temperature of corrosion*, Ed. Elsevier, Applied Science, New York, 1988
- [Konysheva-2006] - E. Konysheva, J. Laatsch, E. Wessel , F. Tietz , N. Christiansen, L. Singheiser, K. Hilpert, *Influence of different perovskite interlayers on the electrical conductivity between La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> and Fe/Cr-based steels*, Solid State Ionics, 177, 2006
- [Kröger-1956] - F.A. Kröger, H.J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, Solid State Physics, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, **307**, Academic Press, 1956
- [Larring-2000] – Y. Larring, T. Norby, *Spinel and perovskite functional layers between plansee metallic interconnect (Cr-5 wt % Fe-1 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and ceramic (La<sub>0.85</sub> Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.91</sub> MnO<sub>3</sub> cathode materials for SOFC*, Electrochemical Society, 147, issue 9, p 3251-3256, 2000
- [Ling-2005] – H. Ling, A. Petric, *Electrical and thermal properties of spinels*, Electrochemical Society Proceedings, Volume 2005-07, p 1866- 1873, 2005
- [Lobnig-1992] - R.E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, *Diffusion of Cations in Chromia Layers Grown on Iron-Base Alloys*, Oxidation of Metals, 37, Nos. 1/2, p 81, 1992
- [Marasco-1991] - A.L. Marasco, D.J. Young, *The Oxidation of Iron-Chromium-Manganese Alloys at 900°C*, Oxidation of Metals, 36, N°1 et 2, p 157, 1991

- 
- [**MaTeck-2006**] – Tableau périodique des éléments, MaTeck GmbH, Juelich, 2006
- [**Matsuzaki-2000**] - Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with a chromium-containing alloy separator*, Solid State Ionics 132, p 271, 2000
- [**Minh-1995**] – N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, 1995
- [**Minh-2004**] – N.Q. Minh, *Solid oxide fuel cell technology – features and applications*, Solid State Ionics, 174, p 271-277, 2004
- [**Montero-2008**] - Montero X, F. Tietz, D. Sebold, H.P. Buchkremer, A. Ringuede, M. Cassir, A. Laresgoiti, I. Villarreal, *MnCo<sub>1,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> spinel protection layer on commercial ferritic steels for interconnect applications in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 184, p 172–179, 2008
- [**Montero-2009**] - Montero X, F. Tietz, D. Stöver, M. Cassir, I. Villarreal, *Evaluation of commercial alloys as cathode current collector for metal-supported tubular solid oxide fuel cells*, Corrosion Science, 51, p 110-118, 2009
- [**Ogawa-1993**] – T. Ogawa, T. Ioroi, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z.I. Takehara, *Solid Oxide Fuel Cells III*, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 93-4, p 479, 1993
- [**Pedersen-2003**] – T Fich Pedersen, P.B. Friehling, J.B. Bilde Sorensen, S. Linderorth, *Corrosion behaviour of chromium steels for interconnects in SOFC*, Journal of Corrosion Science and Engineering, Vol.6, Paper H061, 2003
- [**Petric-2007**] – A. Petric, H. Ling, *Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures*, Journal of American Ceramic Society, 90, 5, p 1515-1520, 2007
- [**Pinault-2006**] – M.A Pinault, *Cours Technique de dépôt*, Master MATEC-CEDER, Versailles, 2006
- [**Plas-2000**] - A. Plas, E. Batawi, W. Straub, K. Honegger, R. Diethelm, *Cost effective Y<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> (0,1<x<0,4) phases as coating solutions for chromium-based interconnects*, Proceedings of the 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, vol. 2, European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, p 889, 2000
- [**Proner-1999**] – A. Proner, *Revêtements par projection Thermique*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1 645, 1999
- [**Qu-1-2006**] – W. Qu, L. Jian, D.G. Ivey, J.M. Hill, *Yttrium, cobalt and yttrium/cobalt oxide coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnects*, Journal of Power Sources, 157, p335-350, 2006
- [**Qu-2-2006**] – W. Qu, L. Jian, D.G. Ivey, J.M. Hill, *Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects*, Journal of Power Sources, 153, p 114-124, 2006
- [**Quadackers-1994**] – W.J. Quadackers, H. Greiner, W. Köck, *Metals and alloys for high temperature SOFC application*, First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Proceedings p 525 – 541, 1994
- [**Quadackers-2000**] - W. J. Quadackers, T. Malkow, J. Piron-Avellan, U. Flesch, V. Shemet, L. Singheiser, *Suitability of ferritic steels for application construction materials for SOFC interconnects*, Proc. 4<sup>th</sup> European SOFC Forum, Vol. 2, A.J. McEvoy ad. Elsevier, Amsterdam, p 827-836, 2000
- [**Quadackers-2003**] – W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, *Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review*, Materials at High Temperatures, 20, p 115-127, 2003
- [**Reza Bateni-2007**] – M. Reza Bateni, P. Wei, X. Deng, A. Petric, *Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects*, Surface and Coatings Technology 201, p 4677-4684, 2007
-

- 
- [**Ruckdäschel-1997**] – R. Ruckdäschel, R. Henne, G. Schiller, H. Greiner, *Functional layers for the bipolar plates of planar solid oxide fuel cells produced by vacuum plasma spraying*, Electrochemical Proceedings, 18, p 1273, 1997
- [**Samsonov-1973**] – G.V Samsonov, *The oxide handbook*, IFI/Plenum Data Company, New York, 1973
- [**Schmidt-1995**] – H. Schmidt, B. Brückner, K. Fischer, *Interfacial functional layers between the metallic bipolar plate and the ceramic electrodes in the high temperature solid oxide fuel cell*, Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, p 869-878, 1995
- [**SFV-1994**] – Société Française du Vide, cours d'obtention des couches minces, vol.3, 1994
- [**Shaigan-2008**] - N. Shaigan, D.G. Ivey, W. Chen, *Co/LaCrO<sub>3</sub> composite coatings for AISI 430 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects*, Journal of Power Sources, 185, p 331-337, 2008
- [**Shaigan-2009**] - N. Shaigan, *Protective/conductive coatings for ferritic stainless steel interconnects used in SOFC*, Thesis University of Alberta, 2009
- [**Shemet-2005**] - V. Shemet, J. Piron-Abellan, W.J. Quadackers, L. Singheiser, *Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells*, Fuel Cell Technologies: State and Perspectives, p 97-106, 2005
- [**Shiratori-2003**] - Y. Shiratori, F. Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components*, Solid State Ionics, 164, p 27– 33, 2003
- [**Singhal-2000**] – S.C. Singhal, *Advances in solid oxide fuel cell technology*, Solid State Ionics, 135, p 305-313, 2000
- [**Singhal-2003**] – S.C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Ltd, 2003
- [**Stambouli-2002**] – A.B. Stambouli, E. Traversa, *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, p 433-455, 2002
- [**Stanislowski-2007**] – M. Stanislowski, E.Wessel, K.Hilpert, T. Markus, L.Singheiser, *Chromium Vaporization from High Temperature Alloys. I. Chromia forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers*, Journal of the Electrochemical Society, 154, 4, p A295-A306, 2007
- [**Steinberger-2006**] – R. Steinberger-Wilckens, L. Blum, HP. Buchkremer, S. Gross, L. de Haart, K. Hilpert, H. Nabelek, W. Quadackers, U. Reisgen, RW. Steinbrech, F. Tietz, *Overview of the Development of Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Juelich*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 3, 6, p 470-476, 2006
- [**Steinberger-2008**] – R. Steinberger-Wilckens, *Degradation issues in SOFC*, Large SOFC SummerSchool Almyrida, Creta, September 2008
- [**Stöver-2006**] – D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vassen, R.J. Damani, *Plasma-sprayed components for SOFC applications*, Surface & coatings technology, 201, p 2002-2005, 2006
- [**Thornton-1977**] – J A. Thornton, *High rate thick film growth*, Annual Reviews Material Science, 7, p 239-60, 1977
- [**Tietz-2006**] – F.Tietz, *Solid Oxide Fuel Cells: Interconnect Materials* , 3rd Summer School on SOFC Technology, Lemnos, Greece, 2006
- [**Tietz-2002**] – F. Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Components manufacturing for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 152-153, p 373-381, 2002
-

- 
- [**Tu-2004**] – H. Tu, U. Stimming, *Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 127, p 284-293, 2004
- [**Wei-2007**] – W. Wei, W. Chen, D G. Ivey, *Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system*, Chemistry of Materials, 19, 11, p 2816-2822, 2007
- [**Wei-2008**] – W. Wei, W. Chen, D G. Ivey, *Rock salt-spinel structural transformation in anodically electrodeposited Mn-Co-O nanocrystals*, Chemistry of Materials, 20, 5, p 1941-1947, 2008
- [**Wen-2002**] – T.-L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie, W. Huang, *Material research for planar SOFC stack*, Solid State Ionics, 148, p 513-519, 2002
- [**Wu-2008**] – J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, X. Liu, *DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application*, Journal of Powers Sources, 177, p 376-385, 2008
- [**Wu-2009**] – Wu J, et al., *The performance of solid oxide fuel cells with Mn-Co electroplated interconnect as cathode current collector*, Journal of Power Sources, 2009, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.079
- [**Yang-2004**] - Z. Yang, J S. Hardy, M S. Walker, G. Xia, S P. Simner, J W. Stevenson, *Structure and Conductivity of Thermally Grown Scales on Ferritic Fe-Cr-Mn Steel for SOFC Interconnect Applications*, Journal of the Electrochemical Society, Vol.151, Issue 11, p A1825-A1831, 2004
- [**Yang-2005**] – Z. Yang, G-G.Xia, J. W. Stevenson, *Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications*, Electrochemical and Solid-State Letters, 8, Issue 3, pA168-A170, 2005
- [**Yang-2006**] – Z. Yang, G-G.Xia, G.D. Maupin, J. W. Stevenson, *Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications*, Surface & Coatings Technology, 201, p 4476–4483, 2006
- [**Zahid-2004**] – M. Zahid, F. Tietz, D. Sebold, H.P. Buchkremer, *Reactive Coatings against Chromium Evaporation in Solid Oxide Fuel Cells*, Proceedings Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Ed.: M. Mogensen), Vol. 2, p 820-827, Luzerne, Switzerland, 2004
- [**Zhang-Steenwinkel-2008**] – Y. Zhang-Steenwinkel, G. Schoemakers, A. Janssen, B. Rietveld, *Development of Interconnect/Coating Combinations For Low-Temperature SOFC*, Proceedings Eight European Solid Oxide Fuel Cell Forum, A903, Luzern, Switzerland, 2008
- [**Zhu-2004**] - J.H. Zhu, Y. Zhang, A. Basu, Z.G. Lu, M. Paranthaman, D.F. Lee, E.A. Payzant, *LaCrO<sub>3</sub>-based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications*, Surface and Coatings Technology, 177 –178, p 65–72, 2004

---

## **Liste des abréviations**

---



## Liste des abréviations

APS	Atmospheric Plasma Spraying : projection plasma atmosphérique
ASR	Area Specific Resistance : résistance spécifique de surface
CET	Coefficient d'expansion thermique
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Energie Dispersive X-ray Spectroscopy : analyse dispersive en énergie
ENH	Electrode normale à hydrogène
JCPDS	Joint Commitee Powder Diffraction Standard : base de donnée
LSM	Manganite de lanthane dopé au strontium
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NASA	National Aeronautics and Space Administration
OCV	Open circuit voltage : tension en circuit ouvert
PVD	Physical Vapour Deposition : dépôt physique en phase vapeur
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell : pile à combustible à oxyde solide
SRU	Single repeat Unit : unité simple
TPB	Triple phase boundary : point triple
YSZ	Zircone dopée à l'oxyde d'yttrium





---

## **Liste des illustrations**

---



# Liste des figures

Figure 1: Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC [chmltech-2005]	23
Figure 2: Réactions dans les différentes piles à combustible	25
Figure 3 : Point Triple (TPB) [Brisse-2006]	27
Figure 4: Configurations de cellules SOFC [Minh-2004]	28
Figure 5 : Schéma des différents types de matériaux d'interconnecteurs	29
Figure 6 : Caractéristique courant – tension d'une pile SOFC [Singhal-2003]	32
Figure 7: Courbe $V=f(t)$ du fonctionnement d'une SOFC à courant constant ( $I=0,5A/cm^2$ ) [Steinberger-2008]	34
Figure 8 : Réactions chimiques impliquant l'évaporation du chrome dans une SOFC	36
Figure 9: Structure spinelle [Pinault-2006]	42
Figure 10: Principe du dépôt électrolytique	45
Figure 11: Dépôt par pulvérisation cathodique [SFV-1994]	47
Figure 12: Modèle de zones structurales proposé par Thornton pour des dépôts élaborés par PVD [Thornton-1977]	48
Figure 13: Dépôt par plasma d'arc soufflé [Bertrand-2007]	49
Figure 14: Coupe transversale d'un dépôt réalisé par projection plasma présentant certains défauts [Proner-1999]	50
Figure 15: Diagramme de phases quaternaire du système CuO-CoO-NiO-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [Barbulescu-1987]	53
Figure 16 : Diagramme de phase CuO-CoO dans l'air [Driessens-1968]	54
Figure 17: Diagramme de phase NiO-CoO dans l'air	55
Figure 18 : Reproductibilité des dépôts de cobalt, cuivre et nickel en fonction du temps de dépôt avec $I= 20 mA/cm^2$ et $S = 2 cm^2$	65
Figure 19 : Epaisseur de manganèse en fonction de la position de l'échantillon par rapport au centre du porte substrat	69
Figure 20: Représentation schématique de la méthode de mesure ASR utilisée par Huang	73
Figure 21 : Représentation schématique de la méthode de mesure ASR utilisée par Fontana	73
Figure 22 : Représentation schématique de la méthode de mesure ASR utilisée par Montero	74
Figure 23: Assemblage des échantillons pour les tests ASR	74
Figure 24: Influence de la couche de contact LSMC sur les mesures ASR d'un assemblage IC revêtu/LSM (sans contact) et IC revêtu/LSMC/LSM (avec contact)	75
Figure 25: Influence de la cathode LSM en présence d'un interconnecteur non revêtu et d'une couche de LSMC sur les mesures ASR	76
Figure 26 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Cu après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air	85
Figure 27 : Diffractogramme d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Cu après 10h à 900°C sous air puis 800h à 800°C sous air ambiant	86
Figure 28 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Ni après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air ambiant	87
Figure 29 : Diffractogramme d'un échantillon revêtu de 63,3% Co, 35% Mn et 1,7% Ni après 10h à 900°C sous air puis 800h à 800°C sous air ambiant	88
Figure 30 : Micrographie MEB et analyses EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de 38,2%Mn - 56,9%Co - 2,45%Cu - 2,45%Ni après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air ambiant	89
Figure 31 : Diffractogramme d'un échantillon revêtu de 38,2%Mn - 56,9%Co - 2,45%Cu - 2,45%Ni après 10h à 900°C puis 800h à 800°C sous air ambiant	90
Figure 32: Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Cu métallique par pulvérisation cathodique à l'état initial	98
Figure 33 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu par dépôt électrolytique (à gauche) et PVD (à droite) après 10 heures à 900°C sous air ambiant	99
Figure 34 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu par dépôt électrolytique après 10 heures à 900°C sous air ambiant	100
Figure 35 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu par pulvérisation cathodique après 10 heures à 900°C sous air ambiant	101

---

<i>Figure 36 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	102
<i>Figure 37: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	103
<i>Figure 38 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Ni par pulvérisation cathodique</i>	103
<i>Figure 39 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	104
<i>Figure 40: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par dépôt électrolytique après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	105
<i>Figure 41 : Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par PVD après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	106
<i>Figure 42 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C et 500 heures à 800°C sous air ambiant</i>	108
<i>Figure 43 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C et 500 heures à 800°C sous air ambiant</i>	110
<i>Figure 44 : Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par dépôt électrolytique (à gauche) et par PVD (à droite) après 10 heures à 900°C et 500 heures à 800°C sous air ambiant</i>	111
<i>Figure 45 : Courbes des mesures d'ASR en fonction du temps de différentes compositions de couches de protection réalisées à partir de dépôts électrolytique et PVD</i>	113
<i>Figure 46: Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe du dépôt de Co/Mn/Fe/Cu par APS</i>	117
<i>Figure 47: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	118
<i>Figure 48: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Ni après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	120
<i>Figure 49: Micrographie MEB et analyse EDS de la coupe d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Ni par APS à l'état initial</i>	121
<i>Figure 50: Micrographie MEB de la coupe du dépôt brut d'un échantillon revêtu de Co/Mn/Fe/Cu/Ni par APS</i>	123
<i>Figure 51: Diffractogramme d'un dépôt de Co/Mn/Fe/Cu/Ni après 10 heures à 900°C sous air ambiant</i>	124
<i>Figure 52: Courbes des mesures d'ASR en fonction du temps de différentes compositions de couches de protection déposées par APS</i>	125
<i>Figure 53 : Configuration planaire (gauche) et tubulaire (droite) [Singhal- 2000]</i>	130
<i>Figure 54 : Micrographie optique et dimensions d'un interconnecteur utilisé pour les tests SRU</i>	131

---

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1: Propriétés des interconnecteurs</i>	30
<i>Tableau 2: Compositions chimiques (en % massique) d'alliages</i>	37
<i>Tableau 3: Propriétés électriques et thermiques des spinelles [Ling-2005, Petric-2007]</i>	41
<i>Tableau 4: Etats de valence des spinelles des métaux de transition</i>	43
<i>Tableau 5: Conductivités électriques des matériaux utilisés et de leurs oxydes</i>	53
<i>Tableau 6: Composition chimique (% massique) de l'acier K41X d'ArcelorMittal [ArcelorMittal-2008]</i>	61
<i>Tableau 7: Constantes d'oxydation de différents alliages à 800°C [Montero-2009]</i>	62
<i>Tableau 8: Composition des électrolytes utilisés</i>	63
<i>Tableau 9: Ecart type du dépôt de cobalt</i>	66
<i>Tableau 10: Ecart type du dépôt de cuivre</i>	66
<i>Tableau 11: Ecart type du dépôt de nickel</i>	66
<i>Tableau 12: Rendement du dépôt de cobalt en fonction du temps de dépôt</i>	67
<i>Tableau 13: Rendement du dépôt de cuivre en fonction du temps de dépôt</i>	67
<i>Tableau 14: Rendement du dépôt de nickel en fonction du temps de dépôt</i>	67
<i>Tableau 15: Rendements des différents dépôts en fonction du substrat</i>	67
<i>Tableau 16: Paramètres imposés lors des dépôts par PVD</i>	68
<i>Tableau 17: Quantités de poudres pour formuler les mélanges (en g)</i>	70
<i>Tableau 18: D50 mesurées par granulométries laser (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	71
<i>Tableau 19: Conditions et paramètres de projection</i>	71
<i>Tableau 20: Profondeur de pénétration des rayons X (en <math>\mu\text{m}</math>)</i>	78
<i>Tableau 21: Epaisseurs des dépôts métalliques et procédé de dépôt</i>	98
<i>Tableau 22: Tableau bilan des observations des dépôts par dépôt électrolytique (rose) et par PVD (bleu) après 10 heures à 900°C</i>	106
<i>Tableau 23: Tableau bilan des observations des dépôts par dépôt électrolytique (rose) et par PVD (bleu) après 500 heures à 800°C</i>	112
<i>Tableau 24: Valeurs ASR des couches testées formées par électrochimie et PVD</i>	112
<i>Tableau 25: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Cu déposée par APS et après 10 heures à 900°C</i>	116
<i>Tableau 26: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Ni déposée par APS et après 10 heures à 900°C</i>	119
<i>Tableau 27: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées du dépôt brut de Co/Mn/Fe/Ni déposée par APS et après 10 heures à 900°C</i>	122
<i>Tableau 28: Valeurs des ASR des couches testées formées ex-situ par projection atmosphérique au plasma</i>	125
<i>Tableau 29: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées pour les revêtements obtenus par APS</i>	126
<i>Tableau 30: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques observées pour les revêtements obtenus par APS</i>	126
<i>Tableau 31: Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients pour les différents procédés utilisés</i>	129