



**HAL**  
open science

# Etude du comportement d'un alliage chromino-formeur comme matériau d'interconnecteur pour l'Electrolyse à Haute Température

Sebastien Guillou

► **To cite this version:**

Sebastien Guillou. Etude du comportement d'un alliage chromino-formeur comme matériau d'interconnecteur pour l'Electrolyse à Haute Température. Autre. Université de Bourgogne, 2011. Français. NNT: 2011DIJOS082 . tel-00728861

**HAL Id: tel-00728861**

**<https://theses.hal.science/tel-00728861>**

Submitted on 6 Sep 2012

**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.

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE de Saclay  
DEN/DPC/SCCME/Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non-Aqueuse

**THÈSE DE DOCTORAT**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

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

par **Sébastien GUILLOU**

Le 1<sup>er</sup> décembre 2011, à l'amphithéâtre J. Talairach, Bâtiment NeuroSpin, CEA Saclay

**Etude du comportement d'un alliage chromino-formeur  
comme matériau d'interconnecteur pour  
l'Electrolyse à Haute Température**

**Jury**

<b>Dr Daniel MONCEAU</b>	Directeur de recherche - CIRIMAT, Toulouse	<b>Président</b>
<b>Pr Willem Joe QUADAKKERS</b>	Directeur de recherche - Forschungszentrum, Jülich	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr Krzysztof WOLSKI</b>	Ingénieur de recherche - ENSM, Saint-Etienne	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr Julie MOUGIN</b>	Ingénieur de recherche - CEA de Grenoble	<b>Examinatrice</b>
<b>Pr Sébastien CHEVALIER</b>	Professeur - Université de Bourgogne, Dijon	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Dr Clara DESGRANGES</b>	Ingénieur de recherche - CEA de Saclay	<b>Co-directrice de thèse</b>



*A Karine*  
*A mes parents*



## *Remerciements*

*Voici venu le moment d'écrire les quelques lignes de traditionnels remerciements qui clôturent la rédaction de ce manuscrit, et plus largement les trois années écoulées. Cet exercice permet de prendre du recul sur cette expérience si particulière que représente une thèse. Il m'apparaît alors qu'au-delà d'une expérience professionnelle, la thèse de Doctorat est à mon sens, bien plus une aventure scientifique et humaine. Cela s'explique par la rencontre de nombreux scientifiques au sens large du terme, dont la disponibilité, l'écoute et l'intérêt porté à mes travaux furent d'une aide précieuse. En effet, je dois bien l'avouer, sans toutes ces personnes, ayant contribué de près ou de loin à cette thèse, jamais ce projet n'aurait pu aboutir.*

*Je commencerai par remercier Clara Desgranges qui fut tout au long de ces trois années, en tant que co-directrice de thèse, mon guide pour orienter mes travaux de recherche. Je suis notamment très reconnaissant de la confiance qu'elle m'a témoignée, en me laissant une grande autonomie pour mener ou orienter certains axes d'étude. Mais elle a su également m'apporter son écoute, sa disponibilité, ses conseils avisés, ses riches connaissances dans le domaine de la métallurgie et de la corrosion et parfois son scepticisme sur certaines de mes idées scientifiques. Ce fut un réel plaisir d'échanger au quotidien et de passer tant d'heures à débattre sur les «péripéties de M<sup>r</sup> hydrogène et M<sup>me</sup> chromine ». Elle a su me transmettre au cours de ces discussions sa rigueur scientifique, sa pugnacité et ce qui fait l'essence même de la recherche : le besoin de repousser toujours un peu plus les limites de la compréhension des phénomènes mis en jeu. Je veux rendre ici hommage à l'excellence de son encadrement et lui dire que nos échanges furent pour moi source d'inspiration lors de ces trois ans et le resteront pour la suite de ma carrière.*

*Je suis également très reconnaissant envers Sébastien Chevalier qui fut un directeur de thèse d'une aide précieuse tout au long de ces trois années. En effet, il a su lors de nos rencontres, par son œil de grand scientifique et ses remarques avisées, m'aider à prendre le recul nécessaire sur la plupart des résultats obtenus. Les discussions que nous avons pu avoir ont permis systématiquement, à travers une grande liberté d'échange, d'affiner la compréhension des phénomènes ou d'aboutir à de nouvelles idées. Son écoute, sa confiance et ses qualités humaines indéniables m'ont permis d'effectuer ma thèse dans des conditions optimales et de m'accomplir dans ma tâche avec sérénité. Un grand merci à lui.*

*Dans le cadre de ma soutenance de thèse, je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de thèse. J'exprime dans un premier temps toute ma gratitude à Krzysztof Wolski et Joe Quadackers pour avoir accepté de rapporter mon travail. Ce fut réellement un honneur que de voir mon travail jugé par des scientifiques de leur qualité. Leurs remarques concernant le manuscrit et leurs questions lors de la soutenance furent très enrichissantes.*

*Mes sincères remerciements vont également à Daniel Monceau pour avoir accepté de présider cette assemblée et à Julie Mougin pour avoir accepté d'en faire partie. Je suis très reconnaissant du temps mobilisé pour examiner le contenu scientifique de mon travail. Les remarques et les questions de ces experts du domaine furent très bénéfiques.*

*Au-delà des résultats et des conclusions auxquels ont abouti ce travail, se cachent très souvent des ingénieurs et des techniciens dont les connaissances et l'expérience furent d'une aide précieuse. Je veux ici leur rendre hommage.*

*Je commencerai par remercier très chaleureusement les techniciens du LECNA, qui ont très souvent facilité, par leurs compétences techniques, la mise en place des dispositifs expérimentaux développés lors de cette étude. Une mention spéciale à Brigitte Duprey pour sa disponibilité et son aide afin de solutionner certains problèmes techniques; et à Sophie Bosonnet pour ses nombreux conseils concernant les essais en thermobalance. Je n'oublie pas non plus les techniciens du laboratoire voisin : le LECA, qui sont toujours prêt à offrir leur aide en cas de besoin.*

*Je tiens à exprimer à Yves Wouters ma sincère reconnaissance dans le cadre de notre collaboration concernant les analyses de certains échantillons par Photoélectrochimie. Son aide pour l'utilisation du dispositif et pour l'interprétation des résultats fut de première importance. Au-delà de ces analyses, les échanges que nous avons pu avoir lors de ces trois années furent extrêmement enrichissants aussi bien scientifiquement que humainement. Je remercie également Abdelhalim Loucil pour m'avoir épaulé lors de certaines de ces analyses.*

*Un grand merci à Michel Tabarant (SDL, Analyse ICP) et François Jomard (SIMS) pour les collaborations menées dans le cadre de cette thèse et qui ont permis de mettre en avant des résultats primordiaux. Leur disponibilité, leurs conseils et leurs remarques furent de première importance. J'ajouterais que ce fut un réel plaisir d'échanger à chacune de nos rencontres.*

*Je ne saurais oublier les membres du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne au sein duquel ont été réalisés les dépôts d'oxyde de lanthane. J'exprime ma gratitude à Sébastien Fontana pour son aide précieuse lors de la prise en main du montage MOCVD. Ce fut également passionnant de pouvoir échanger avec lui dans le domaine de la corrosion haute température. Je remercie également Maria Rosa-Ardigo, Ioana Popa et Céline Dirand pour leur aide, leur accueil et leur bonne humeur lors de chacun de mes passages à Dijon.*

*J'exprime ma reconnaissance à Nathalie Roudergues et à Aurélien Perron pour leur aide et leur implication lors des essais de traçage isotopique sous oxygène 18, ainsi qu'à Nicolas Geoffroy pour les analyses par DRX à faible angle d'incidence.*

*Enfin je remercie Patrick Bonaille et Sylvie Poissonnet pour leur aide technique ou pour certaines analyses (Microsonde) car ce fut à chaque fois avec une grande disponibilité et bonne humeur.*

*Je remercie Cécile Richet et Philippe Prené pour m'avoir accueilli au sein du SCCME. Je remercie également Fanny Balbaud pour m'avoir accueilli au sein du LECNA avec bienveillance, écoute et disponibilité.*

*Il me serait impossible de ne pas associer à ces travaux Loïc Marchetti, Laure Martinelli, Fabien Rouillard, Stéphane Périn, Franz Martin et Raphaël Robin, ingénieurs au LECNA et au LECA, et qui ont été d'une aide très précieuse et d'une très grande disponibilité à chacune de mes sollicitations. Je veux leur exprimer ma plus profonde gratitude.*

*Ces trois années passées au sein du laboratoire n'auraient pas été aussi agréables sans la bonne humeur ambiante. Tout ces moments passés (près d'un tableau à résoudre des équations, dans un bureau à débattre du sens de croissance d'un oxyde ou encore autour d'un café à plaisanter) ont fait en sorte que ce soit un réel plaisir de se rendre chaque jour à ce bon vieux Bâtiment 458 du CEA Saclay. Merci pour cela à l'ensemble du personnel sans oublier les thésards, les post-docs et les stagiaires. Je citerais néanmoins Michel Lecomte et Marion Roy avec qui ce fut un plaisir de partager au quotidien la location du bureau 106B.*

*Enfin je souhaiterais clôturer ces quelques lignes de remerciements, en les adressant à des personnes sans qui je n'aurais jamais pu réaliser ce beau projet. Je veux tout d'abord témoigner de ma plus profonde reconnaissance à Karine qui a toujours su être là pour me soutenir et m'encourager. Merci infiniment. Mais je ne peux oublier mes parents qui m'ont toujours aidé à poursuivre mes objectifs et à les concrétiser. A eux je veux exprimer ma plus profonde gratitude et leur dire que cette thèse je la leur dois aussi.*

*Maintenant, je vous souhaite à toutes et à tous, une excellente lecture de ce manuscrit...*





## Résumé

### **Etude du comportement d'un alliage chromino-formeur comme matériau d'interconnecteur pour l'Electrolyse à Haute Température**

Mots clés : Interconnecteur, corrosion haute température, mesure ASR, revêtement  $\text{LaCrO}_3$ , photoélectrochimie, traçage isotopique, mécanisme d'oxydation

Dans les systèmes d'Electrolyse Haute Température (EHT), le matériau choisi comme interconnecteur doit avoir une bonne résistance à la corrosion sous air et sous mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$ , et maintenir une bonne conductivité sur de longues durées. Dans ce cadre, l'objectif de ce travail était, d'une part, d'évaluer un alliage ferritique commercial (l'alliage K41X) comme matériau d'interconnecteur pour l'application EHT. Dans ce but, ont été mis en place des essais d'oxydation en four et en thermobalance pour accéder aux cinétiques d'oxydation, et des mesures de résistivité pour évaluer le paramètre ASR (Area Specific Resistance) à  $800^\circ\text{C}$ . D'autre part, l'étude a permis d'apporter des éléments de compréhension plus fondamentaux sur les mécanismes d'oxydation des alliages chromino-formeurs, en particulier sous mélange  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ , par le biais d'essais et de caractérisations spécifiques (Photoélectrochimie, traçage isotopique, essais de longues durées). Cette double stratégie est également appliquée pour l'étude d'une solution de revêtement (obtenu à l'aide de la MOCVD) basée sur l'oxyde pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  qui présente des propriétés de conductivité élevée particulièrement intéressante en vue de l'application EHT. Ainsi, cette étude amène également des éléments de compréhension sur le rôle du lanthane comme élément réactif dont l'effet est souvent discuté dans la littérature.

Pour les deux milieux, à  $800^\circ\text{C}$ , la couche d'oxyde formée est une couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ , recouverte dans le cas du mélange  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  par une fine couche d'oxyde spinelle  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ . Sous air, le mécanisme de croissance déterminé ici est cationique, en accord avec la littérature. La présence d'un revêtement  $\text{LaCrO}_3$  ne modifie pas ce mécanisme mais ralentit la cinétique de croissance de la couche sur les premières centaines d'heures. De plus, le revêtement améliore l'adhérence et la conductivité de la couche d'oxyde. Sous mélange  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ , le mécanisme de croissance se révèle anionique. La présence de revêtement ralentit la cinétique d'oxydation. Bien que d'épaisseurs similaires, les couches d'oxyde présentent sous air une résistivité d'un ordre de grandeur inférieure à celle mesurée sous  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Il est mis en évidence que la forte résistivité de l'alliage en milieu  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  est liée à la présence de protons issus de la vapeur d'eau présents dans la couche d'oxyde. Le revêtement ne permet néanmoins pas d'améliorer la conductivité sous  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

## Abstract

### **Study of a chromia-forming alloy behavior as interconnect material for High Temperature Vapor Electrolysis**

Key words: interconnect, high temperature corrosion, ASR measurement, LaCrO<sub>3</sub> coating, photoelectrochemistry, isotopic tracer tests, oxidation mechanism

In High Temperature Vapor Electrolysis (HTVE) system, the materials chosen for the interconnectors should have a good corrosion behaviour in air and in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures at 800°C, and keep a high electronic conductivity over long durations as well. In this context, the first goal of this study was to evaluate a commercial ferritic alloy (the K41X alloy) as interconnect for HTVE application. Oxidation tests in furnace and in microbalance have therefore been carried out in order to determine oxidation kinetics. Meanwhile, the Area Specific Resistance (ASR) was evaluated by Contact Resistance measurements performed at 800°C. The second objective was to improve our comprehension of chromia-forming alloys oxidation mechanism, in particular in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures. For that purpose, some specific tests have been conducted: tracer experiments, coupled with the characterization of the oxide scale by PEC (PhotoElectroChemistry). This approach has also been applied to the study of a LaCrO<sub>3</sub> perovskite oxide coating on the K41X alloy. This phase is indeed of high interest for HTVE applications due to its high conductivity properties. This latter study leads to further understanding on the role of lanthanum as reactive element, which effect is still under discussion in literature.

In both media at 800°C, the scale is composed of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> duplex scale, covered in the case of H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture by a thin scale made of Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel. In air, the growth mechanism is found to be cationic, in agreement with literature. The LaCrO<sub>3</sub> coating does not modify the direction of scale growth but lowers the growth kinetics during the first hundreds hours. Moreover, with the coating, the scale adherence is favored and the conductivity appears to be slightly higher. In the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture, the growth mechanism is found to be anionic. The LaCrO<sub>3</sub> coating diminishes the oxidation kinetics. Although the scale thickness is about the same in both media, the ASR parameter is one order of magnitude higher in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O than in air. Specific contact resistance tests show that the higher resistivity in the H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixture is closely linked to the presence of protons in the scale. Moreover, tracer experiments show that these protons come from the water molecule dissociation, and not from the H<sub>2</sub> molecule. In H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, the LaCrO<sub>3</sub> coating does not increase the conductivity.

# Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	<b>11</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b> .....	<b>19</b>
I. Contexte : l'hydrogène, vecteur énergétique du futur .....	21
II. L'Electrolyse à Haute Température (EHT) .....	23
A. Bref historique et principe de fonctionnement .....	23
B. Similitudes entre les SOFC et les cellules EHT .....	25
C. Description des éléments constituant les cellules EHT .....	26
D. Les interconnecteurs .....	27
III. Théorie de l'oxydation à haute température.....	30
A. Généralités concernant l'oxydation à haute température.....	30
B. Aspects thermodynamiques.....	31
C. Comportements cinétiques à haute température .....	33
IV. Oxydation des alliages chromino-formeurs en milieu EHT.....	42
A. Oxydation sous air .....	42
B. Oxydation sous mélange hydrogène - vapeur d'eau.....	47
V. Conductivité de la chromine et paramètre ASR.....	54
A. La conductivité électronique dans les cristaux ioniques.....	54
B. Définition et mesure du paramètre ASR .....	56
C. Evolution du paramètre ASR pour les interconnecteurs d'EHT .....	59
D. Influence de protons sur la conductivité de la chromine.....	62
VI. Influence d'un revêtement sur le comportement d'alliages chromino-formeurs en milieu EHT.....	63
A. Les revêtements contenant des éléments réactifs .....	63
B. Influence des éléments réactifs.....	63
C. Effet d'un revêtement sur la volatilisation des oxydes de chrome.....	67
VII. Conditions particulières liées au fonctionnement EHT .....	68
A. Influence d'un champ électrique sur la cinétique d'oxydation .....	68
B. Effet d'une atmosphère duale .....	69

## **Chapitre II : Présentation de l'alliage et des méthodes expérimentales.....73**

I.	Présentation de l'alliage étudié .....	75
II.	Essais d'oxydation en thermobalance.....	76
	A. Préparation des échantillons.....	76
	B. Description du dispositif expérimental et conditions d'essai .....	76
	C. Méthode de détermination de la constante cinétique .....	77
III.	Mesure de la résistance électrique des alliages au cours de leur oxydation .....	79
	A. Dispositif et principe de la mesure.....	79
	B. Préparation des échantillons.....	81
IV.	Technique de dépôts chimiques en phase vapeur.....	81
V.	Préoxydation des échantillons revêtus .....	83
VI.	Essais d'oxydation de longues durées.....	85
VII.	Caractérisation des produits de corrosion .....	86
	A. Microscopie électronique à balayage - EDS .....	86
	B. Diffraction des rayons X.....	86
	C. Analyses SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry).....	86
	D. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL ou GD-OES) .....	86
	E. Analyses par PhotoElectroChimie (PEC) .....	87
VIII.	Essais de marquage isotopiques.....	90
	A. Essais de marquage isotopique sous $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ .....	90
	B. Essais de marquage isotopique sous Ar-1%D <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O.....	91

## **Chapitre III : Essais d'oxydation et mesures de résistivité sur l'alliage K41X non revêtu.....93**

I.	Comportement de l'alliage K41X en milieu anodique EHT .....	95
	A. Caractérisation des couches d'oxyde .....	95
	B. Comportement cinétique .....	99
	C. Evolution du paramètre ASR .....	100
II.	Comportement des alliages en milieu cathodique EHT.....	101
	A. Caractérisation des couches d'oxyde .....	101
	B. Comportement cinétique .....	104
	C. Evolution du paramètre ASR .....	105
III.	Discussion des résultats pour l'alliage K41X non revêtu.....	108
	A. Exposition sous air .....	108
	B. Exposition sous Ar-1%H <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O.....	110

C. Conclusion .....	112
<b>Chapitre IV : Etude du mécanisme d'oxydation de l'alliage K41X non revêtu.....</b>	<b>113</b>
I. Mécanisme d'oxydation de l'alliage K41X non revêtu sous air sec .....	115
A. Sens de croissance de la couche d'oxyde.....	115
B. Analyse par Photoélectrochimie .....	117
C. Comportement en oxydation lors de longs temps d'exposition.....	123
D. Proposition d'un mécanisme de croissance.....	135
II. Mécanisme d'oxydation de l'alliage K41X non revêtu sous un mélange Ar-1%H <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O.....	140
A. Sens de croissance de la couche d'oxyde.....	140
B. Analyse par Photoélectrochimie .....	142
C. Présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde .....	144
D. Proposition d'un mécanisme de croissance.....	149
Bilan concernant le mécanisme de croissance des couches d'oxyde formés par l'alliage K41X en milieu EHT .....	155
III. Différence de comportement cinétique de l'alliage K41X en milieu cathodique et anodique.....	156
<b>Chapitre V Analyse de la résistivité de l'alliage K41X non revêtu en milieu EHT.....</b>	<b>159</b>
I. Evolution de l'ASR sous air sec.....	161
II. Evolution de l'ASR sous un mélange Ar-1%H <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O .....	167
A. Influence de la croissance de la couche d'oxyde .....	167
B. Différence de comportement sous mélange Ar-1%H <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O en comparaison avec l'air sec .....	168
C. Influence de la P <sub>O2</sub> sur la conductivité de la chromine .....	171
D. Mise en évidence de l'influence de l'hydrogène sur la résistivité de la couche d'oxyde.....	174
<b>Chapitre VI Etude de l'effet d'un revêtement LaCrO<sub>3</sub> sur l'alliage K41X .....</b>	<b>179</b>
I. Comportement sous air sec .....	182
A. Caractérisation des couches d'oxyde .....	182
B. Comportement cinétique .....	185
C. Evolution du paramètre ASR .....	187
II. Comportement sous un mélange Ar-1%H <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O .....	189
A. Caractérisation des couches d'oxyde .....	189
B. Comportement cinétique .....	192

C.	Evolution du paramètre ASR .....	193
III.	Discussion de l'influence du revêtement sur l'oxydation de l'Alliage K41X .....	196
A.	Sous air sec .....	196
B.	Comportement sous un mélange Ar-1%H <sub>2</sub> -9%H <sub>2</sub> O .....	204
C.	Bilan concernant l'influence d'un dépôt sur l'oxydation de l'alliage K41X en milieu EHT 205	
IV.	Discussion de l'influence d'un revêtement sur la résistivité de l'alliage K41X .....	207
III.	Bilan concernant l'effet d'un revêtement LaCrO <sub>3</sub> sur l'ASR de l'alliage K41X en milieu EHT 209	
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>211</b>
	<i>Références .....</i>	<b>219</b>
	<i>Annexes .....</i>	<b>229</b>

# *Introduction*





Les matériaux métalliques, et plus particulièrement les alliages chromino-formeurs, sont étudiés depuis une dizaine d'années comme matériaux candidats pour les interconnecteurs des piles à combustibles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Cette pièce située entre chaque cellule est également présente dans les systèmes d'Electrolyse à Haute Température (EHT). Ce procédé est aujourd'hui envisagé comme moyen de production massive d'hydrogène. Il offre l'avantage sur les voies actuelles de production comme le vaporeformage, de ne pas relâcher de gaz à effet de serre. C'est un point essentiel puisque l'hydrogène est envisagé comme nouveau vecteur d'énergie face à l'épuisement des ressources fossiles et ce, dans une perspective de très fort accroissement des besoins planétaires en énergie. L'objectif principalement visé pour les interconnecteurs des systèmes EHT est, comme dans le cas des piles à combustible, qu'ils gardent de bonnes propriétés de conduction électronique sur toute leur durée de vie (40 000 heures) et ce, malgré leur oxydation inévitable aux températures de fonctionnement. Les conditions de fonctionnement sont en effet liées aux caractéristiques des cellules d'électrolyse qui doivent être maintenues à haute température (environ 800°C) pour assurer la conductivité ionique qui permet la diffusion des ions  $O^{2-}$  à travers l'électrolyte. Intercalé entre les cellules, une des faces de l'interconnecteur est soumise au milieu anodique (essentiellement composé d'air ou d'oxygène), et l'autre face au milieu cathodique (mélange  $H_2-H_2O$ , puisque l'hydrogène est produit à la cathode qui est alimentée en vapeur d'eau). Les mécanismes d'oxydation à haute température des alliages chromino-formeurs dans ce type de milieux ont été abondamment étudiés. Cependant, si sous air le mécanisme est assez bien établi, l'effet de la vapeur d'eau sur les cinétiques de croissance des couches d'oxyde reste souvent discuté.

Dans ce contexte, l'objectif poursuivi dans ce travail est double. D'une part évaluer un acier ferritique commercial (l'alliage K41X) comme interconnecteur pour l'application EHT, tant sur le plan de la conductivité que sur le plan de la tenue à l'oxydation haute température sur de longue durée. D'autre part, apporter des éléments de compréhension plus fondamentaux sur les mécanismes d'oxydation des alliages chromino-formeurs, en particulier sous mélange  $H_2-H_2O$ . Cette double stratégie est également appliquée pour l'étude d'une solution de revêtement basée sur la phase  $LaCrO_3$  qui présente des propriétés de conductivité élevée particulièrement intéressante en vue de l'application EHT. Ainsi, cette étude tente également d'apporter des éléments de compréhension sur le rôle du lanthane comme élément réactif dont l'effet est souvent discuté dans la littérature.

La première partie de ce manuscrit (Chapitre I), est une revue bibliographique. Le contexte de l'étude, et les dispositifs d'électrolyse haute température y sont tout d'abord exposés. Une synthèse des études sur le comportement des alliages chromino-formeurs dans les milieux EHT (air et mélange  $H_2-H_2O$ ) du point de vue de la résistance à la corrosion et de la résistivité est ensuite présentée. Enfin, quelques résultats sur rôle des éléments réactifs en oxydation sont rappelés.

Le deuxième chapitre présente l'alliage étudié (alliage K41X) et la technique de dépôt utilisée pour réaliser le revêtement  $LaCrO_3$ . Les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse y sont également détaillées.

Sont exposés dans le chapitre III, les résultats des essais d'oxydation et les mesures de résistivité obtenus lors de l'exposition à 800°C de l'alliage K41X non-revêtu sous un mélange  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  et sous air synthétique.

Le chapitre IV est consacré aux essais spécifiques mis en place pour comprendre le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde dans les deux milieux. Les résultats d'essais de marquages isotopiques ( $^{16}O_2/^{18}O_2$  et  $D_2-H_2O$ ) combinés à des caractérisations systématiques des

couches d'oxyde par photoélectrochimie permettent de proposer un mécanisme de croissance des couches dans chacun des milieux.

Le chapitre V apporte, en s'appuyant sur des essais originaux de mesure de résistivité avec changement de gaz *in situ* et des mesures sous  $D_2$ - $H_2$ , des éléments importants de compréhension concernant l'évolution de la résistivité de l'alliage dans chacun des milieux et sur le rôle des protons sous  $H_2/H_2O$ .

Enfin, le chapitre VI illustre les résultats obtenus sur l'influence d'un revêtement de  $LaCrO_3$  sur la résistance à la corrosion et sur la résistivité de l'alliage K41X en milieu cathodique et anodique. Pour conclure, un bilan est tiré des résultats de cette étude quant à la tenue de l'alliage K41X sous atmosphère EHT. D'autre part, l'apport de ce travail quant à la compréhension des cinétiques de croissance des couches d'oxyde et les mesures de résistivité sont synthétisées et plusieurs perspectives à cette étude sont dégagées.

Par soucis de clarté, ce manuscrit n'illustre qu'une partie des résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse. En effet plusieurs autres alliages ont été étudiés dans le même objectif et avec la même démarche que celle décrite plus haut, en particulier l'alliage base Ni chromino-formeur, Haynes 230. Une partie des résultats obtenus sur cet alliage a fait l'objet d'un article soumis à Oxidation of Metals. L'ensemble des travaux ont fait l'objet de plusieurs communications orales à des congrès internationaux : ICMCTF 2011 à San Diego, Dimat 2011 à Dijon (Keynote invité) ; ainsi qu'un poster à la Gordon Research Conference 2009 à New London.

# ***CHAPITRE I***



## *Revue Bibliographique*



## I. Contexte : l'hydrogène, vecteur énergétique du futur

Depuis plusieurs décennies, la consommation énergétique mondiale ne cesse de croître. Elle a en effet été multipliée par 10 entre le début et la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle [1]. La Figure I-1a illustre le fait qu'en 40 ans, la consommation en énergie primaire a été multipliée par 2,5. Et cela s'amplifiera au cours du XXI<sup>ème</sup> siècle, car la population mondiale devrait atteindre 8 milliards d'individus d'ici 2050 et autour de 10 milliards en 2100 comme l'illustre la Figure I-1b [1]. Les pays en voie de développement contribuent majoritairement à cette augmentation, et ces derniers ne peuvent élever leur niveau de vie qu'en augmentant notablement leur niveau de consommation énergétique.

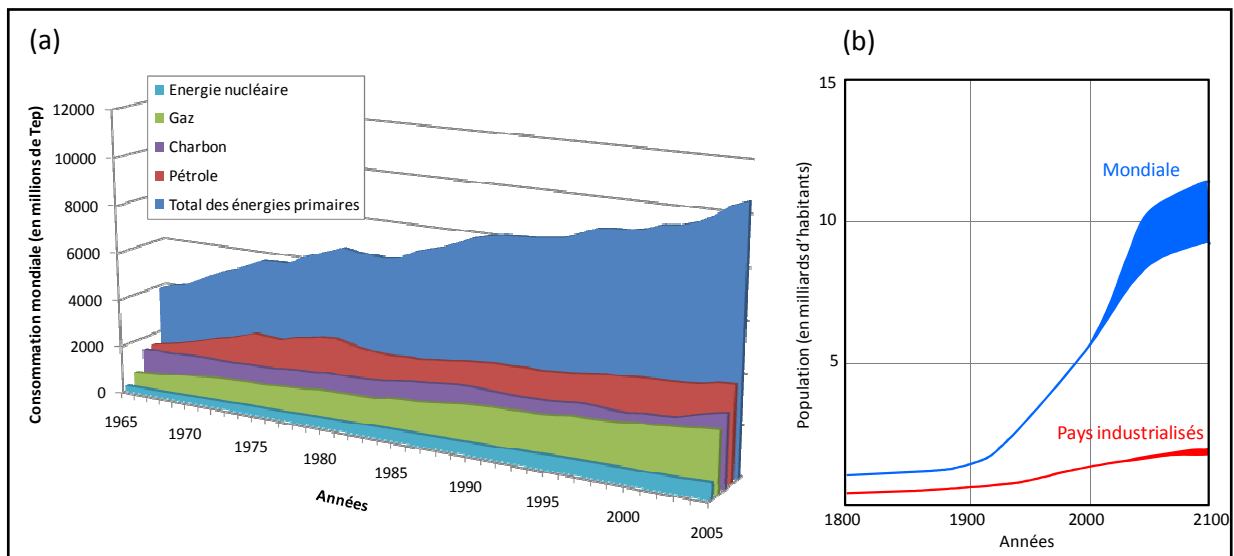


Figure I-1: (a) Evolution de la consommation en énergie primaire entre 1965 et 2005 [2, 3] (b) : Evolution de la population mondiale entre 1800 et 2100 [4].

Cependant, le contexte actuel oblige à modifier les habitudes de production énergétique afin de suivre une logique de développement durable. Cela signifie qu'il faut produire en respectant l'environnement (pas de production de gaz à effet de serre, possibilité de recyclage, absence d'espèces toxiques ou polluantes...) et en s'assurant de la longévité de la source d'approvisionnement ; à l'opposé des énergies fossiles comme le pétrole, le charbon ou le gaz dont les quantités sont limitées (Tableau I-1). Des engagements politiques forts ont d'ailleurs été pris pour tenter d'unifier les efforts des différents pays dans ce sens. Le protocole de Kyoto signé en 1997 [5], qui est un traité international visant à diminuer l'émission des gaz à effet de serre, illustre cette volonté.

Un effort important a été apporté dans ce sens par la France et l'Europe [6-8], dans le domaine des Nouvelles Technologies de l'Énergie (NTE). Le but est de développer des technologies innovantes moins consommatrices d'énergie (photovoltaïque, biomasse, éolien...). C'est dans ce cadre que, depuis une dizaine d'années, un effort important est apporté sur le développement de nouveaux vecteurs énergétiques tel que l'hydrogène. En effet, les besoins en hydrogène pourraient

passer de 60 Mt/an en 2007 à 1135 Mt en 2050. Cette augmentation s'explique en partie par le développement potentiel des piles à combustible, utilisées comme convertisseurs d'énergie. Ces dispositifs permettent la production d'électricité à partir de cet hydrogène.

*Tableau I-1: Ordre de grandeur des réserves énergétiques primaires en milliards de tonnes équivalent pétrole (Gtep) (1 tonne d'uranium = 10 000 tep en réacteur à neutrons lents et 500 000 tep en réacteur à neutrons rapides) [1].*

Vecteur énergétique	Charbon	Pétrole	Gaz	Uranium (en réacteurs à neutrons thermiques)	Uranium (en réacteurs à neutrons rapides)
Réserve mondiale (en Gtep)	346	157	158	39	1967

Le fonctionnement des piles à combustible repose sur un procédé électrochimique qui permet de produire de la chaleur et de l'électricité à partir de la réaction entre un combustible (H<sub>2</sub>) et d'un comburant (O<sub>2</sub>) suivant la réaction suivante:



Il existe différents types de piles à combustible qui diffèrent par leur température de fonctionnement, par les matériaux les constituants, ou encore par leur rendement énergétique [9]. Le point commun entre les différentes technologies de piles à combustible est la nécessité de faire réagir de l'oxygène et de l'hydrogène. La production industrielle du dioxygène est obtenue à 95 % par séparation cryogénique des composés de l'air, c'est-à-dire par une liquéfaction de l'air suivie d'une distillation fractionnée [10]. L'approvisionnement est donc assez aisé et le mode de production respecte les critères de respect de l'environnement. Concernant l'hydrogène, à l'heure actuelle, le vaporeformage est le procédé de fabrication le plus employé (50%) [11]. Il consiste à faire réagir de la vapeur d'eau avec du méthane gazeux. Ce procédé de production d'hydrogène utilise une énergie fossile et relâche des gaz à effet de serre. Le vaporeformage n'est donc pas envisageable dans un cadre de production durable et respectueux de l'environnement. C'est pourquoi d'autres procédés sont actuellement à l'étude pour les futures usines de production massive d'hydrogène. On compte parmi eux, la décomposition de l'eau par cycle thermochimique, la transformation thermochimique de la biomasse, la photolyse de l'eau, et enfin l'électrolyse de l'eau [12]. L'intérêt pour l'électrolyse de l'eau s'est accru avec la possibilité d'utiliser ce procédé à haute température (entre 700 et 900°C).

L'électrolyse à Haute Température (EHT) offre trois avantages par rapport à l'électrolyse à basse température [13-15] :

- l'énergie totale à fournir est moins importante grâce à l'augmentation des cinétiques des réactions mises en jeu à haute température (3,1kWh/N.m<sup>3</sup> pour l'EHT contre 4,1kWh/N.m<sup>3</sup> pour l'électrolyse à basse température).
- L'EHT permet de travailler à forte densité de courant, la production peut donc se faire dans un volume plus réduit (jusque 50%).

- Enfin, d'un point de vue économique, l'apport d'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction d'électrolyse sous forme de chaleur, permet de diminuer considérablement le coût d'exploitation (le coût de l'énergie électrique étant bien supérieur à celui de l'énergie thermique).

Le rendement de l'électrolyse à haute température avoisine les 70% en pratique (pouvant aller jusque 80% en théorie), alors qu'en comparaison, la production d'hydrogène à partir du méthane offre un rendement légèrement supérieur (75 à 80 %) [16-18].

L'intérêt que porte le *Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives* (CEA) pour ce procédé repose sur le fait qu'un couplage avec un réacteur nucléaire de génération IV est envisagé (en particulier le HTR, pour High Temperature Reactor)[12, 19-22] . Cela permettrait de fournir à la fois l'électricité et la chaleur nécessaires au fonctionnement de l'EHT. De nombreuses études montrent que cette voie de production est intéressante notamment d'un point de vue économique. L'aspect économique est en effet un élément important du développement des futures technologies de production de l'hydrogène. Le coût actuel de l'hydrogène produit par vaporeformage du méthane est d'environ 2 €/kg d'hydrogène, alors que celui de l'électrolyse basse température est de 3,5 €/kg [23]. Cependant des études technico-économiques montrent qu'un électrolyseur à haute température associé à un réacteur nucléaire peut baisser le coût de l'hydrogène à 1,9 €/kg (ce prix pouvant encore diminuer avec l'augmentation des investissements sur cette technologie) [20].

Ce procédé semble être un bon candidat pour l'avenir, car en plus de ces avantages, l'émission de gaz à effets de serre est quasiment nulle [21, 24]. Cependant, avant d'approuver sa faisabilité à grande échelle certains verrous technologiques et scientifiques doivent être levés.

## **II. L'Electrolyse à Haute Température (EHT)**

### **A. Bref historique et principe de fonctionnement**

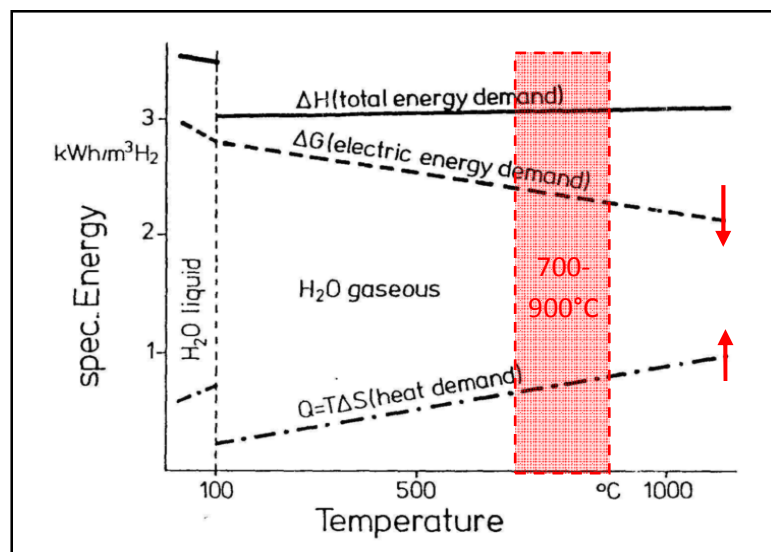
La première électrolyse de l'eau fut menée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques : William Nicholson et Anthony Carlisle, soit quelques jours seulement après l'invention de la première pile électrique en mars 1800 par le physicien italien Alessandro Volta. Son développement industriel ne se fera qu'à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, les études sur des dispositifs EHT ont été principalement effectuées dans les années 80 par l'Allemagne [25, 26], mais le procédé n'avait pas été jugé rentable en comparaison avec ceux déjà existants. Aujourd'hui encore, l'utilisation de l'électrolyse alcaline de l'eau comme moyen de production de l'hydrogène ne représente qu'environ 1% de la production mondiale annuelle [14].

L'électrolyse de l'eau consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène suivant la réaction :





L'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  de cette réaction est de 237 KJ/mole [13, 14] à 25 °C. Cela correspond à un potentiel électrique de 1,48 V. Cependant, pour optimiser le rendement de production d'hydrogène, les potentiels appliqués sur les installations industrielles (électrolyse alcaline) sont de l'ordre de 1,7 à 2,1 V car le procédé occasionne des pertes d'énergie, notamment sous forme de chaleur. Comme indiqué précédemment, l'électrolyse à haute température offre plusieurs avantages vis-à-vis de l'électrolyse à basse température. Comme l'illustre la [Figure I-2](#), à haute température, l'apport en énergie électrique diminue devant l'apport en énergie thermique (l'énergie totale nécessaire ne variant que très peu). Le coût de production est plus faible que celui de l'électricité. De plus, en phase vapeur, l'énergie totale nécessaire est inférieure à l'énergie totale nécessaire en phase liquide.



[Figure I-2](#): Variation de l'énergie spécifique en fonction de la température pour l'électrolyse à haute température [27].

A 2500°C, la chaleur fournit suffisamment d'énergie pour dissocier la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène, il s'agit alors de thermolyse. Cependant, un fonctionnement à une telle température est irréaliste en terme de tenue des matériaux. Le meilleur compromis "gain d'énergie-résistance des matériaux" a été défini pour une gamme allant de 700 à 900°C. L'enthalpie libre de réaction est alors d'environ 183 KJ/mole correspondant à un potentiel de 0,95 V [13].

La [Figure I-3](#) schématise le fonctionnement d'une cellule d'électrolyse à haute température. La cellule se compose de deux électrodes (anode et cathode) et d'un électrolyte solide. La cellule fonctionne à 800°C et est alimentée par un potentiel de 1,3 V.

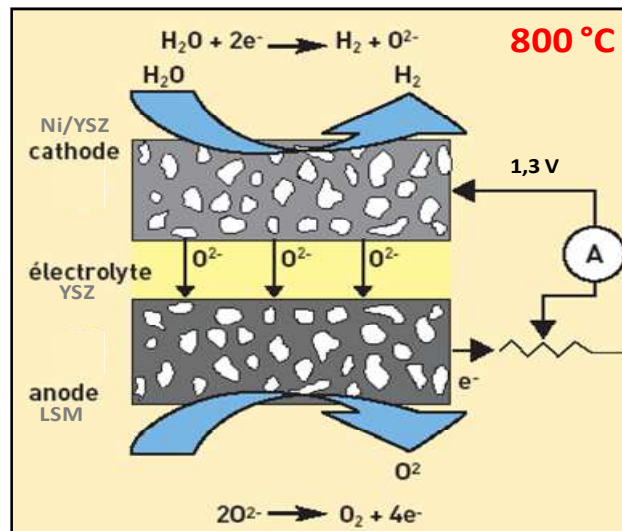
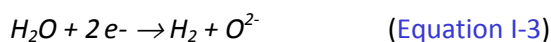


Figure I-3: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse à haute température

Sous l'action du courant appliqué, la vapeur d'eau présente à la cathode se dissocie pour former de l'hydrogène et des ions oxygène  $O^{2-}$  suivant la réaction:



Les espèces gazeuses peuvent circuler dans la cathode car celle-ci est poreuse. Ainsi, au fur et à mesure le milieu s'enrichit en hydrogène et un mélange  $H_2/H_2O$  se forme. Sous l'application du champ électrique, les espèces ioniques  $O^{2-}$  diffusent à travers l'électrolyte solide conducteur d'ions. Arrivés du côté anodique, les ions s'oxydent pour former de l'oxygène suivant la réaction:



Le milieu anodique sera donc essentiellement composé de dioxygène et pourra circuler grâce à la présence de pores dans l'anode.

## B. Similitudes entre les SOFC et les cellules EHT

Il est important de signaler comme le montre la Figure I-4 que des points communs importants existent entre les cellules EHT et celles de type « Solid Oxide Fuel Cells » (SOFC) : elles fonctionnent sur un principe inverse et à des températures similaires [28]. En effet, dans une pile SOFC, la réaction de réduction de l'oxygène du côté cathodique produit des ions oxygène qui vont diffuser à travers l'électrolyte solide. Ainsi, du côté anodique, les ions oxygène vont réagir avec le dihydrogène pour former de la vapeur d'eau. Cela libère de l'énergie sous forme de chaleur et produit un courant qui circule dans un circuit externe connecté aux électrodes [29]. Les travaux sur les SOFC ont débuté à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle, et de manière plus poussée depuis les années 50 [28]. C'est pourquoi les études sont plus avancées que pour l'électrolyse à haute température. Les laboratoires travaillant sur les problématiques SOFC ont d'ailleurs déjà pu mettre au point des

prototypes. Il existe même des productions de cellules SOFC à l'échelle industrielle [30]. Il y a de nombreux points communs entre les SOFC et les cellules EHT du point de vue des matériaux constituant les électrodes et l'électrolyte. C'est également le cas pour les interconnecteurs qui seront présentés par la suite. Les milieux de fonctionnement sont également très similaires : oxygène d'un côté et mélange hydrogène/vapeur d'eau de l'autre avec un fonctionnement prévu entre 700 et 900 °C. C'est pourquoi, les verrous technologiques à lever sont relativement similaires. De nombreux résultats obtenus dans le cadre des études sur les SOFC seront donc exposés dans cette revue bibliographique. Les principales différences sont : la proportion des gaz pour le mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (la proportion en vapeur d'eau est plus importante pour l'EHT alors que c'est l'inverse dans le cas des SOFC) et le sens de circulation du courant à travers la cellule.

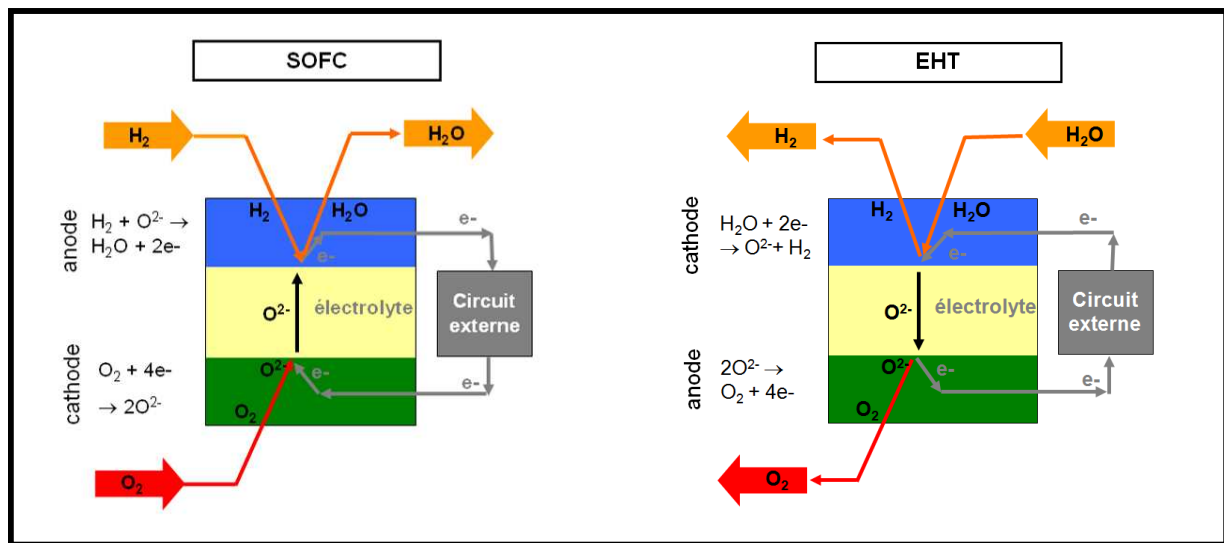


Figure I-4 : Illustration des points communs et des différences existants entre les cellules EHT à droite et les SOFC à gauche [31].

### C. Description des éléments constituant les cellules EHT

L'électrolyte compose le cœur de la cellule séparant l'anode de la cathode, il est composé de zirconne dense stabilisée par de l'yttrine ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) noté généralement YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia) [13]. La zirconne est un conducteur ionique à haute température et va ainsi pouvoir permettre la diffusion des ions d'oxygène à haute température via les lacunes du sous-réseau anionique. L'addition de l'oxyde d'yttrium dans de la zirconne pure permet la substitution d'ions  $Zr^{4+}$  par des ions  $Y^{3+}$  [32]. L'équilibre des charges est rétabli par la présence de lacunes supplémentaires qui vont permettre à la fois de stabiliser la phase cubique de la zirconne mais également d'augmenter les propriétés de conduction ionique. Pour les applications d'électrode EHT, l'ajout d'yttrium est de l'ordre de 3 %mol. car c'est le pourcentage offrant le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la conductivité (noté : 3YSZ) [33]. L'épaisseur typique des électrolytes est de l'ordre de 100 à 150  $\mu m$  [31, 34]. Outre sa bonne conductivité ionique, ce matériau a été choisi car il possède une faible conductivité électrique, évitant ainsi des problèmes de court-circuit de la cellule [35].

Dans le cas des cellules dites « électrolyte-support », l'épaisseur des électrodes est d'environ 50  $\mu\text{m}$  [31, 34, 36]. Les électrodes sont poreuses afin de permettre le passage des espèces gazeuses [33, 35]. Le matériau utilisé pour la fabrication de la cathode (milieu  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) est un cermet Ni/YSZ [37]. Certains travaux font également référence à la possibilité d'utiliser du Ni/CeO<sub>2</sub> dopée Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CGO) [33, 35]. Ces matériaux sont choisis pour leur bonne stabilité à haute température en milieu réducteur ainsi que leur grande activité catalytique facilitant la dissociation de la vapeur d'eau. L'anode (milieu sous O<sub>2</sub>) est un oxyde de type pérovskite, le plus étudié étant La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> (Manganite de Lanthane dopée au strontium et notée LSM). Le matériau possède une bonne conductivité électronique et ionique, ainsi qu'une grande activité catalytique et une bonne résistance aux milieux oxydants à haute température [38]. De plus, les électrodes doivent posséder des coefficients d'expansion thermique proches de ceux de l'électrolyte pour éviter des contraintes trop importantes aux niveaux des interfaces de jonction, pouvant entraîner l'apparition de fissures ou de décollements lors des changements de température [36].

Les réactions (I-3) et (I-4) ont lieu généralement à des points de contact bien précis entre l'électrode, l'électrolyte et le gaz. Ces points sont appelés TPB (pour Triple Phase Boundary) [35, 39]. Il s'agit en fait du point de rencontre (pour le côté cathodique par exemple) entre la vapeur d'eau (via les pores de la cathode), la lacune d'oxygène (électrolyte) et les électrons (matériaux de la cathode). Les zones TPB sont en général en forme de "serpentin" [40-42]. Les zones réactionnelles ne représentent qu'une petite part de la surface des TPB dont la largeur se situe entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  [40]. Les pérovskites type LSCF (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> ) utilisées comme anode pour les cellules EHT sont des conducteurs électroniques et anioniques. Les zones réactionnelles pour ces conducteurs mixtes sont alors plus importantes ce qui est favorable cinétiquement pour le fonctionnement de la cellule [35].

### ***D. Les interconnecteurs***

Les cellules EHT décrites dans les paragraphes précédents peuvent produire de l'hydrogène ; cependant, la quantité d'hydrogène obtenue par une seule cellule serait trop faible pour envisager une production industrielle. C'est pourquoi, les cellules sont empilées en série afin d'augmenter de manière importante le volume d'hydrogène produit. Ces empilements sont appelés "stacks". Dans ces derniers, les cellules sont connectées entre elles par des interconnecteurs dont les rôles principaux sont à la fois de séparer les milieux anodiques et cathodiques, mais aussi de permettre l'alimentation en courant des cellules d'EHT, comme l'illustre la [Figure I-5](#).

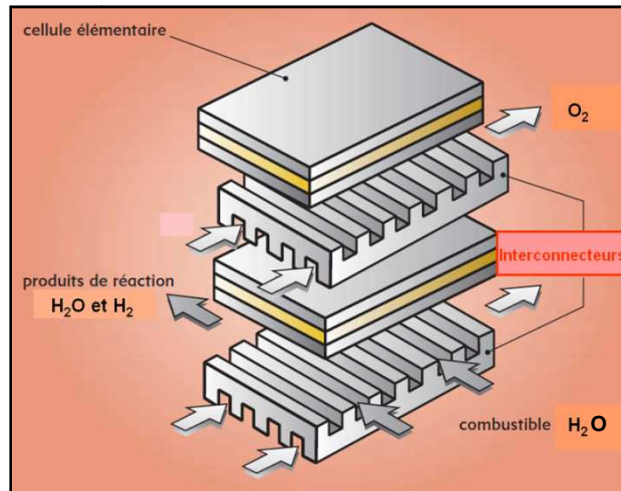


Figure I-5: Illustration d'un empilement de deux cellules EHT

Il existe à l'heure actuelle plusieurs types d'architectures de stacks. Les réflexions faites sur cette problématique sont directement inspirées des travaux effectués sur les SOFC. Les deux types d'architectures les plus courantes sont l'architecture tubulaire et l'architecture planaire (voir l'Annexe I).

Afin de remplir leurs rôles, les interconnecteurs doivent répondre à plusieurs critères liés au fonctionnement des cellules d'EHT (critères proches de ceux des SOFC). La garantie que les interconnecteurs puissent répondre à ces critères constitue le point clé du fonctionnement des cellules EHT. Les critères principaux sont les suivants [43-46]:

- Une très bonne résistance à la corrosion à haute température (entre 700 et 900°C) sur des temps longs (durée de vie des interconnecteurs : 40 000 heures soit 4 ans et demi) dans les milieux anodiques (air sec ou oxygène) et cathodiques (mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau)
- La conductivité électronique doit être très bonne tout au long du fonctionnement des cellules EHT. Il a été défini que le paramètre caractérisant cette propriété : la résistance surfacique (ou ASR pour Area Specific Resistance), ne devait pas excéder une valeur critique pour les interconnecteurs. La littérature mentionne plusieurs valeurs numériques concernant cette dernière (variant de 0,025 à 0,5  $\Omega\text{cm}^2$  [31, 44, 47-49]). Dans cette étude cette limite sera fixée à 0,5  $\Omega\text{cm}^2$ . De plus, les matériaux d'interconnecteurs doivent posséder la conductivité ionique la plus faible possible afin d'éviter des problèmes de court-circuit.
- La différence de coefficient d'expansion thermique (CET) entre l'interconnecteur et la cellule doit être la plus faible possible (la CET de 3YSZ est de  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre la température ambiante et 1000°C). En effet, le contact entre l'interconnecteur et la cellule induit un couplage mécanique. Si les CET de ces matériaux sont très différents, lors d'un changement de température (maintenance des stacks, mise à l'arrêt...), apparaissent des contraintes thermiques susceptibles d'endommager les cellules.
- Les interconnecteurs doivent posséder à haute température une bonne stabilité chimique, microstructurale et mécanique dans des atmosphères oxydantes (côté anodique : forte  $P_{\text{O}_2}$ ) et réductrices (côté cathodique : faible  $P_{\text{O}_2}$  équivalente).
- Il faut que cet interconnecteur soit le plus inerte possible vis-à-vis des autres éléments de la pile (lié notamment au contact avec les électrodes)

- Selon les architectures (voir l'[Annexe I](#)), l'usinabilité et/ou les propriétés de mise en forme du matériau d'interconnecteur doivent être optimisées.
- Enfin le coût du matériau d'interconnecteur doit être le plus faible possible afin que la production de l'hydrogène via l'EHT soit rentable.

Plusieurs matériaux, capables de remplir ces différentes conditions, font partie des candidats pour la fabrication des interconnecteurs pour l'EHT.

Dans les années 90, des études concernant les interconnecteurs pour piles SOFC, les températures de fonctionnement visées étaient de 800 à 1000°C de façon à optimiser la conduction ionique de l'électrolyte. Les céramiques semblaient alors être les matériaux les plus attractifs pour constituer les interconnecteurs car elles possédaient de bonnes propriétés à haute température mais surtout un CET proche de ceux des éléments de la cellule. Les céramiques de type chromite de lanthane [37, 46, 47] ont été particulièrement étudiées. Cependant, de nombreux problèmes ont été mis en évidence du fait de leurs propriétés électriques et mécaniques médiocres, de leur mise en forme difficile et de leur coût important.

Depuis quelques années, l'amincissement des électrolytes et l'introduction de nouveaux matériaux d'électrode dont la conductivité est à la fois électronique et ionique a permis d'abaisser les températures de fonctionnement des cellules EHT entre 600 et 800°C. Cela permet d'allonger considérablement la durée de vie des cellules, mais également d'envisager de nouveaux matériaux pour la fabrication des interconnecteurs et notamment les matériaux métalliques. Ils offrent des avantages en termes de coût, de mise en œuvre, de propriétés mécaniques, de conductivités thermique et électronique. Les premiers travaux sur les interconnecteurs métalliques dans le cadre des SOFC datent du début des années 90 [50, 51].

Dans la recherche d'un matériau métallique idéal pour la fabrication des interconnecteurs d'EHT, les aciers ferritiques [34, 45, 47, 52, 53] et les alliages base nickel [34, 47, 54-56] chromino-formeurs paraissent les plus appropriés. Plusieurs raisons peuvent l'expliquer mais la principale est leur faculté (liée à une forte teneur en chrome) à former en surface, lorsqu'ils sont exposés à de hautes températures, une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) très protectrice vis-à-vis de la corrosion. Le CET des aciers ferritiques ( $12,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  pour l'acier K41X et  $12,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  pour le Crofer 22APU, entre 25 et 800°C) ont l'avantage d'être plus proche de celui de la cellule d'électrolyse ( $10,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  entre 20 et 700°C) en comparaison avec les alliages austénitiques base nickel ( $14,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  entre 20 et 700°C). Les alliages base nickel, dont le CET mais également le coût sont plus importants, se comportent néanmoins beaucoup mieux que les aciers ferritiques vis-à-vis de la corrosion à haute température. Ils ne doivent donc pas être écartés, d'autant plus que de nouvelles architectures peuvent permettre de compenser les différences de CET et l'importance du coût (par diminution des épaisseurs d'interconnecteurs [57]).

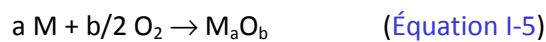
Des études sont donc nécessaires afin de vérifier que ces alliages répondent à l'ensemble des critères de sélection. Deux points semblent particulièrement essentiels dans le choix des matériaux d'interconnecteurs : la **résistance à la corrosion à haute température** en milieu EHT et la **bonne conductivité électronique**.

### III. Théorie de l'oxydation à haute température

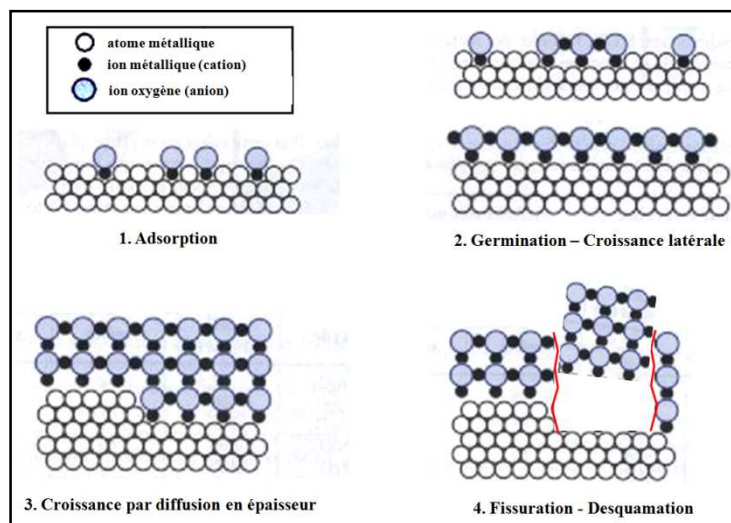
#### A. Généralités concernant l'oxydation à haute température

L'oxydation à haute température (également appelée corrosion sèche) est la réaction entre une espèce oxydante présente dans un gaz ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,...) et un matériau lorsque celui-ci est porté à haute température. Ces phénomènes ont largement été étudiés lors des quatre-vingt dernières années pour des applications automobiles, aéronautiques, aérospatiales, nucléaires...

L'alliage métallique forme par réaction d'un atome M avec l'oxygène du milieu une couche d'oxyde ( $M_aO_b$ ) suivant la réaction :



La résistance à la corrosion du matériau dans le temps dépend de la nature, de l'adhérence, de l'épaisseur et de la morphologie de cette couche. Les étapes permettant de comprendre la croissance des couches d'oxydes ont largement été décrites dans la littérature [58-64]. On distingue habituellement quatre étapes principales illustrées par la [Figure I-6](#).



*Figure I-6: Différentes étapes se produisant lors de l'oxydation à haute température de nombreux matériaux métalliques [64].*

1. Dans un premier temps les molécules de dioxygène s'adsorbent de manière dissociative à la surface de l'échantillon.
2. Ensuite, l'oxygène adsorbé réagit avec le matériau pour former des germes d'oxyde. La nature et l'orientation cristallographique des germes peuvent influencer grandement les étapes suivantes. Ces germes subissent alors une croissance bidimensionnelle (croissance latérale).
3. Lorsque la croissance latérale de ces germes a complètement recouvert la surface du matériau, l'oxyde croît en épaisseur par diffusion à travers la couche.

4. Pour les couches épaisses, des contraintes liées à la croissance du film peuvent apparaître et devenir suffisamment importantes pour créer des fissures. A terme, la propagation de ces fissures entraîne la dégradation de la couche d'oxyde qui n'assure plus son rôle protecteur.

Une bonne protection vis-à-vis de la corrosion est obtenue à haute température, lorsque l'oxyde dont la formation est thermodynamiquement la plus favorable, forme une couche continue, compacte et adhérente. De plus, afin de garantir une protection sur de long temps d'exposition, la cinétique de formation de ces couches d'oxyde doit être la plus lente possible.

## B. Aspects thermodynamiques

Dans le cadre d'une réaction d'oxydation la stabilité thermodynamique d'un oxyde est donnée par la variation de l'enthalpie libre :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R.T . \ln \left( \frac{a_{M_a O_b}}{a_M^a \cdot a_{O_2}^{\frac{b}{2}}} \right) \quad (\text{Équation I-6})$$

où  $\Delta_r G$  est la variation de l'enthalpie libre du système réactionnel (en  $J.mol^{-1}$ ),  $\Delta_r G^0$  est la variation d'enthalpie libre standard prise pour un état de référence (en  $J.mol^{-1}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),  $a_{M_a O_b}$  est l'activité de l'oxyde,  $a_M$  l'activité du métal et  $a_{O_2}$  l'activité du dioxygène. Le signe de  $\Delta_r G^0$  donne le sens de l'évolution de la réaction, et à l'équilibre thermodynamique,  $\Delta_r G = 0$ .

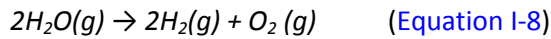
L'activité d'un corps pur solide est par convention égale à 1. Ainsi, si l'oxyde ne présente pas d'écarts à la stœchiométrie et que le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, alors  $a_M = a_{M_a O_b} = 1$ . De plus, à pression atmosphérique, et lorsque le gaz se comporte comme un gaz parfait, son activité est égale à sa pression partielle. Ainsi, l'équilibre thermodynamique, et pour  $b=2$ , il est possible à partir de l'Équation I-9 d'écrire :

$$P_{O_2} = \exp \left( \frac{\Delta_r G^0}{R.T} \right) \quad (\text{Équation I-7})$$

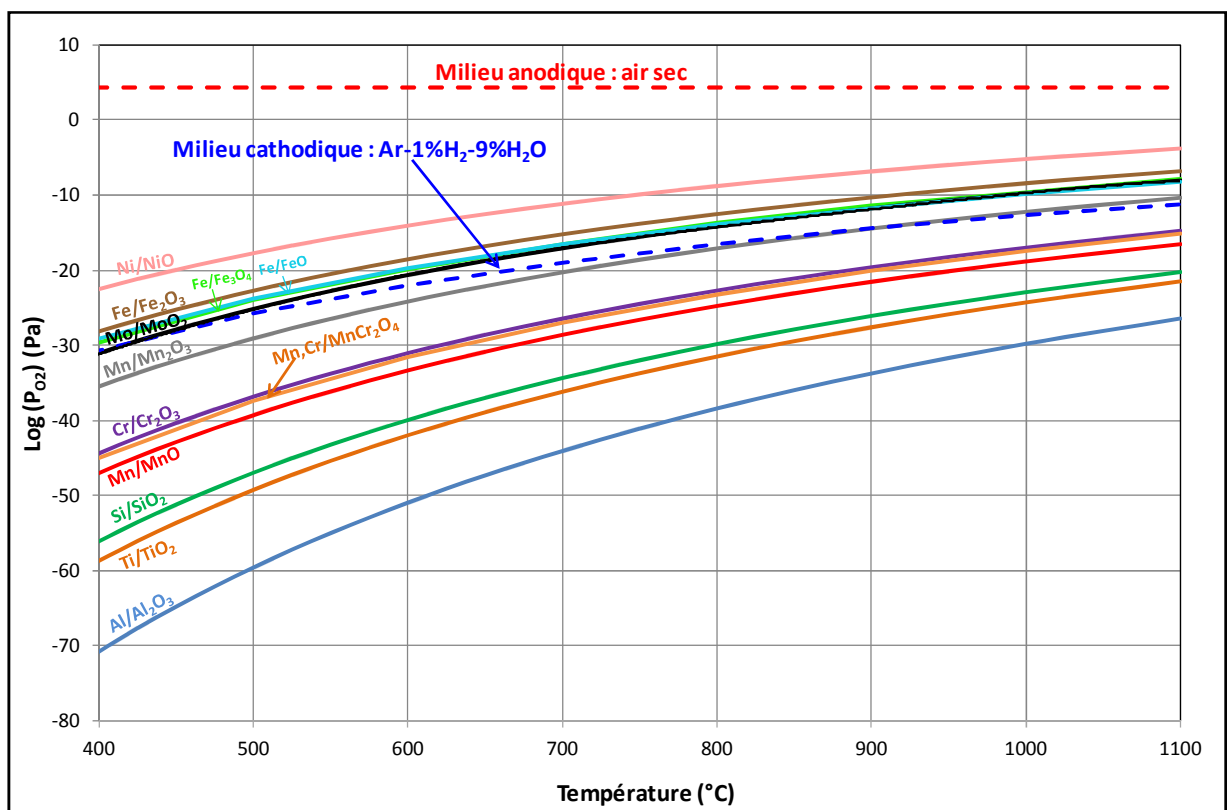
L'expression (I-7) de la pression partielle d'oxygène correspond à la pression d'oxygène minimale nécessaire pour former l'oxyde  $M_a O_b$ . Elle varie en fonction de la variation de l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde et de la température. Connaissant les valeurs d'enthalpie libre standard, il est donc possible comme l'indique la Figure I-7 de tracer des digrammes Pression-Température, donnant les domaines de stabilité des oxydes.



Pour connaître la nature des oxydes dont la formation est thermodynamiquement favorisée dans les milieux EHT, sont ajoutées sur la [Figure I-7](#) l'évolution de la pression partielle pour les conditions anodique (en rouge :  $P_{O_2} = 2.10^4$  Pa) et celles pour les conditions cathodiques (en bleu :  $P_{O_2}^{eq} = 3.10^{-12}$  Pa à 800 °C). Du côté cathodique la pression partielle d'oxygène équivalente est calculée en se basant sur l'équilibre de l'[Equation I-8](#). L'hydrogène et la vapeur d'eau sont pris dans des proportions 10%vol.  $H_2$  /90%vol.  $H_2O$  (conditions en entrée d'électrolyseur).



Ce diagramme montre que  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnCr_2O_4$  ou encore  $SiO_2$ , sont parmi les oxydes les plus stables.



*Figure I-7 : Diagramme Pression-Température définissant les domaines de stabilité des oxydes susceptibles de se former en milieu anodique (rouge) et cathodique (bleu). Les équilibres sont pris pour une mole de dioxygène. Les calculs ont été effectués en utilisant les données thermodynamiques du logiciel HSC Chemistry 5.0 [65].*

## C. Comportements cinétiques à haute température

### 1. Lois cinétiques

Lorsqu'une couche d'oxyde se forme à haute température, la mesure de sa cinétique de formation est un paramètre fondamental pour l'évaluation de la corrosion de l'alliage. Suivre la cinétique de croissance consiste à suivre l'avancement de la réaction d'oxydation dans le temps. Plusieurs grandeurs peuvent être suivies au cours de la réaction afin d'évaluer la cinétique de réaction (épaisseur de la couche, volume d'oxydant consommé...). L'évolution de la masse des échantillons est généralement choisie car les dispositifs employés (comme les thermobalances) sont plus aisés à mettre en œuvre.

Comme indiqué précédemment (Figure I-6), il existe une succession d'étapes permettant la formation de l'oxyde à la surface de l'alliage. Chacune de ces étapes possède sa propre cinétique. Si les étapes sont en série, et que l'une d'entre elles est bien plus lente que les autres, c'est elle qui gouvernera la cinétique globale du phénomène d'oxydation. Suivant la nature de l'étape limitante, l'allure de la cinétique d'oxydation sera différente. Il existe plusieurs types de loi cinétiques comme illustré sur la Figure I-8. A haute température, la réaction d'oxydation présente deux comportements limites particulièrement simples à modéliser qui sont la loi linéaire (courbe 1) et parabolique (courbe 3).

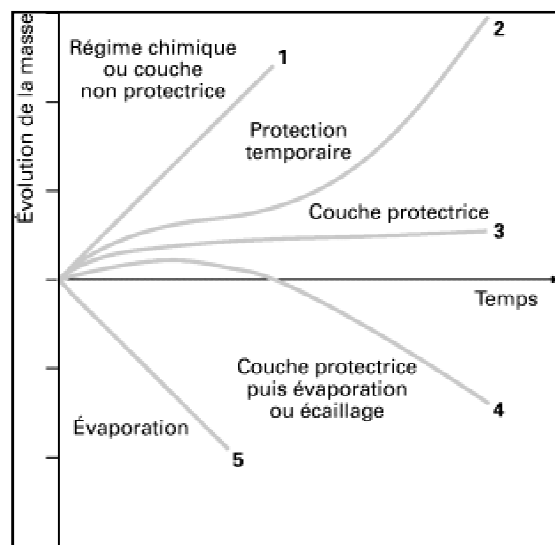


Figure I-8: Représentation schématique de diverses cinétiques observables en corrosion à haute température [66].

● Une **loi linéaire** est observée lorsque l'évolution de la prise de masse est proportionnelle au temps, cela peut s'écrire sous la forme:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l t \quad (\text{Équation I-9})$$

Dans l'expression (I-9),  $\Delta m$  correspond à la prise de masse (en mg),  $S$  à la surface oxydée (en  $\text{cm}^2$ ),  $t$  au temps (en h) et  $k_l$  (en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) est appelé constante cinétique linéaire. Ce type de cinétique peut être rencontré pour une couche d'oxyde poreuse ou peu adhérente à travers laquelle la diffusion est très rapide. L'étape limitante est dans ce cas un processus interfacial (à l'interface métal-oxyde ou oxyde-gaz). Ce type de comportement n'est pas favorable vis-à-vis des propriétés de résistance à la corrosion.

- A haute température, lorsque la cinétique d'oxydation suit une **loi parabolique**, cela signe le plus souvent un mécanisme de croissance de la couche contrôlé par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde. Les espèces qui diffusent sont ioniques (cations, anions) ou électroniques (électrons, trous d'électron). L'évolution de la prise de masse en fonction du temps s'écrit alors :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (\text{Équation I-10})$$

où  $k_p$  est appelé constante cinétique parabolique exprimée en  $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ . Ce type d'évolution est la plus favorable pour la protection d'un alliage à haute température. En effet, cette allure montre bien que pour des temps très longs, l'épaisseur (ou la prise de masse) varie très peu. Ajoutons que les constantes cinétiques paraboliques sont dépendantes de la température. Les constantes  $k_p$  sont gouvernées par des phénomènes de diffusion qui sont thermiquement activés. Il est donc classique d'exprimer la constante  $k_p$  sous la forme d'Arrhenius :

$$k_p = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (\text{Équation I-11})$$

Dans cette expression,  $k_0$  est le terme pré-exponentiel constant (en  $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente (en  $\text{Kj.mol}^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue (en K).

- Les étapes de réaction aux interfaces et de diffusion agissant parfois à des vitesses proches, une loi mixte appelée **loi complète** [67], peut être utilisée. Elle s'exprime :

$$A + \left(\frac{1}{k_l}\right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = t \quad (\text{Équation I-12})$$

- Il est également possible qu'au cours de l'oxydation d'un alliage suivant une cinétique parabolique et pour des temps élevés, que la couche se fissure ou se décolle entraînant ainsi un **changement de cinétique** parabolique vers une cinétique linéaire (courbe 2 sur la [Figure I-8](#)).

- Dans certaines conditions, il peut se produire une **perte de masse** au cours du temps. Cela peut traduire un phénomène d'évaporation de l'alliage (courbe 5 sur la [Figure I-8](#)) ou de l'oxyde (courbe 4 sur la [Figure I-8](#)).

- D'autres lois cinétiques sont souvent décrites dans la littérature [60, 68] (logarithmiques, logarithmiques-inverses, puissances, cubiques...) mais sont plus rarement rencontrées dans le cadre d'oxydation de chromino-formeurs à haute température.

## 2. La théorie de l'oxydation de Wagner

La théorie de l'oxydation à haute température repose sur les travaux de Carl Wagner établis en 1933. Cette théorie permet de donner une description quantitative de la vitesse de croissance des couches en fonction de la différence de potentiel électrochimique aux interfaces [69, 70]. Wagner effectue un certain nombre d'hypothèses sur les conditions d'équilibre et/ou de formation de la couche d'oxyde [71] qui lui permettent de relier la constante parabolique au coefficient de diffusion de cations dans l'oxyde (voir détail dans l'Annexe II).

A partir de ces considérations la théorie de l'oxydation de Wagner, pour le cas d'une diffusion cationique (Figure I-9), donne une expression de la constante parabolique telle que :

$$k_p' = \frac{1}{2} \int_{a_o^2}^{a_o^1} \frac{b}{a} (D_M) d \ln a_2 \quad (\text{Équation I-13})$$

Les coefficients  $a_o^1$  et  $a_o^2$  correspondent à l'activité de l'oxygène à l'interface oxyde-gaz et métal-oxyde respectivement qui peuvent être assimilés aux pressions partielles d'équilibre à ces interfaces. Nous remarquons ici que le gradient de pression partielle d'oxygène existant dans la couche a une influence sur la cinétique d'oxydation.

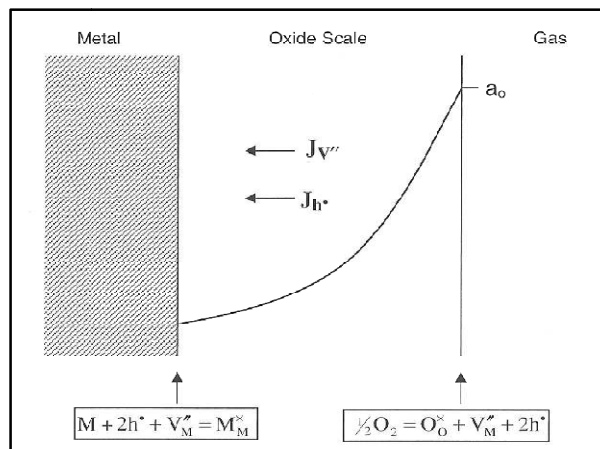


Figure I-9 : Représentation schématique du modèle de Wagner pour la diffusion d'une lacune cationique. Notons que l'évolution de l'activité d'oxygène  $y$  est ajoutée.

Dans le cas d'une croissance cationique, deux types de défauts ponctuels peuvent être mis en jeu pour assurer la diffusion : les lacunes cationiques ou les cations en position interstitielle. Si l'on considère que les lacunes sont majoritaires (voir l'illustration Figure I-9), en utilisant la notation de Kröger-Vink [72] où la lacune est notée  $V_M^z$  avec  $z$  la charge effective du défaut, l'expression de la constante parabolique peut alors être modifiée et s'écrire :

$$k_p' = 2(z+1)D_{V_M^z} ([V_M^z]_e - [V_M^z]_i) \quad (\text{Équation I-14})$$

Dans cette expression,  $D_{V_M}$  représente coefficient de diffusion des lacunes dans l'oxyde,  $[V_M^{\bullet}]_e$  est la concentration de lacunes se créant à l'interface gaz-oxyde et  $[V_M^{\bullet}]_i$  est la concentration de lacunes consommées à l'interface métal-oxyde. Il est donc possible à partir de la théorie de Wagner d'exprimer la constante cinétique d'un oxyde se formant à haute température en fonction des concentrations de défauts responsables de la diffusion et de leur coefficient de diffusion.

### 3. Influence des défauts ponctuels sur la cinétique d'oxydation

Afin de comprendre l'influence que peut avoir des défauts ponctuels sur la cinétique de croissance des oxydes formés par alliages chromino-formeur, nous nous intéressons ici aux défauts ponctuels de la chromine ( $Cr_2O_3$ ) pure.

La chromine est un oxyde qui, comme la plupart des oxydes, comporte un écart à la stœchiométrie noté  $\delta$ . Cela implique une déficience ou un excès d'atomes sur l'un des deux sous-réseaux. S'il y a un excès en métal ou en oxygène nous écrivons alors respectivement :  $Cr_{2+\delta}O_3$  ou  $Cr_2O_{3+\delta}$ . S'il s'agit d'une déficience on écrit respectivement pour le chrome et l'oxygène :  $Cr_{2-\delta}O_3$  ou  $Cr_2O_{3-\delta}$ .

En considérant qu'un seul défaut ponctuel est responsable de la diffusion des couches d'oxyde, il est possible en respectant les règles de la notation de Kröger-Vink, d'écrire l'équilibre de formation de chacun d'entre eux comme l'illustre les équations I-18, I-20, I-22 et I-24 regroupées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Equilibres de formation et expression des concentrations des défauts ponctuels susceptibles d'être présents dans la chromine.

Nature du défaut	Équilibre de formation	Expression de la concentration
Lacune de chrome	$\frac{3}{4}O_2 = V_{Cr}^{\bullet\bullet} + \frac{3}{2}O_O^x + 3h^{\circ}$ (I-15)	$[V_{Cr}^{\bullet\bullet}] = K_{\epsilon}^{-\frac{3}{2}} \cdot K_{V_{Cr}^{\bullet\bullet}} \cdot P_{O_2}^{\frac{3}{4}}$ (I-16)
Chrome interstitiel	$\ll Cr \gg^1 = Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e' + \frac{3}{4}O_2$ (I-17)	$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = K_{\epsilon}^{-\frac{3}{2}} \cdot K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{3}{4}}$ (I-18)
Lacune d'oxygène	$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$ (I-19)	$[V_O^{\bullet\bullet}] = K_{\epsilon}^{-1} \cdot K_{V_O^{\bullet\bullet}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$ (I-20)
Oxygène interstitiel	$\frac{1}{2}O_2 = O_i^{\bullet\bullet} + 2h^{\circ}$ (I-21)	$[O_i^{\bullet\bullet}] = K_{\epsilon}^{-1} \cdot K_{O_i^{\bullet\bullet}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ (I-22)

Il est admis que l'électronneutralité est vérifiée en tout point de la couche d'oxyde. Alors, pour les différents cas de défauts traités, il est possible d'écrire que :  $[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ ,  $[h^{\circ}] = 2[O_i^{\bullet\bullet}]$ ,  $[e'] = 3[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]$  et  $[h^{\circ}] = 3[V_{Cr}^{\bullet\bullet}]$ .

<sup>1</sup> Les notation entre double crochets  $\ll M \gg$  correspond à un atome dans la matrice métallique.

De plus, le désordre électronique dans la couche d'oxyde peut se traduire par :

$$e' + h^\circ = 0 \quad (I-23) \quad \text{d'où} \quad K_{\varepsilon}^{\frac{1}{2}} = [e'] = [h^\circ] \quad (I-24)$$

Il est donc possible à partir des équilibres de formation des défauts, des conditions d'électroneutralité et de l'expression (I-24) d'exprimer les concentrations de défauts ponctuels ioniques en fonction des constantes d'équilibres ( $K_{\text{défaut}}$ ) et de la pression partielle d'oxygène comme l'illustre les expressions : I-16, I-18, I-20 et I-22 regroupées dans le Tableau I-2.

A partir de ces expressions, il est possible de représenter l'évolution des concentrations de défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène en utilisant la représentation de Brouwer [59, 72] comme l'illustre la Figure I-10. Les échelles étant logarithmiques, les pentes indiquées correspondent à la puissance des pressions partielles d'oxygène desquelles dépendent les concentrations des défauts ponctuels. Ce diagramme montre, au-delà des dépendances en pression partielle d'oxygène, que pour les pressions partielles les plus importantes les défauts ioniques majoritaires sont les lacunes de chrome et les atomes d'oxygène en position interstitielle. Lorsque la pression partielle en oxygène est plus faible ce sont alors les lacunes d'oxygène et les atomes de chrome en position interstitielle qui sont les défauts majoritaires.

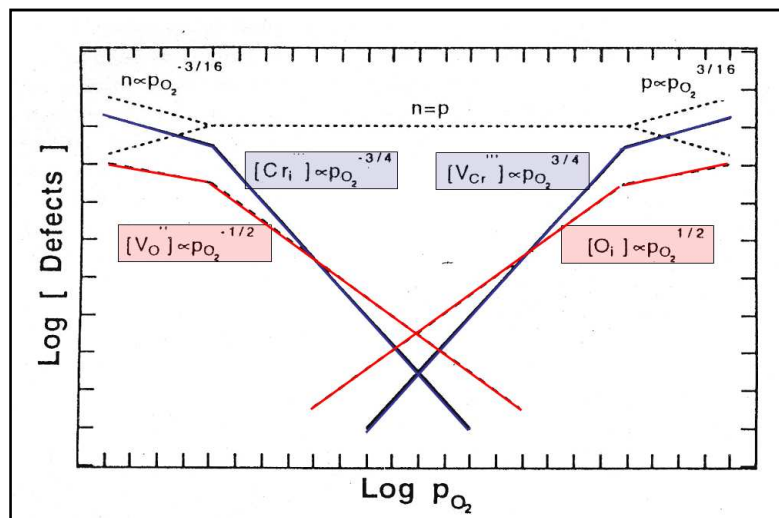


Figure I-10 : Diagramme de Brouwer dans le cas de la chromine. L'évolution de la concentration des défauts cationiques en fonction de la pression partielle est en bleu et celle des défauts anioniques est en rouge [59].

Il a été montré précédemment que la constante parabolique  $k_p'$  dépend de la concentration des défauts ponctuels aux interfaces de la couche d'oxyde (Equation I-14). La Figure I-11 illustre, dans le cas de la chromine, les différents mécanismes de croissance possible mettant en jeu un seul type de défauts ponctuels. Le sens de croissance (externe ou interne) vis-à-vis de la surface originelle est conditionné par la nature du sous-réseau mis en jeu : lors d'une croissance externe, ce seront les défauts cationiques, et lors d'une croissance interne, ce seront les défauts anioniques.

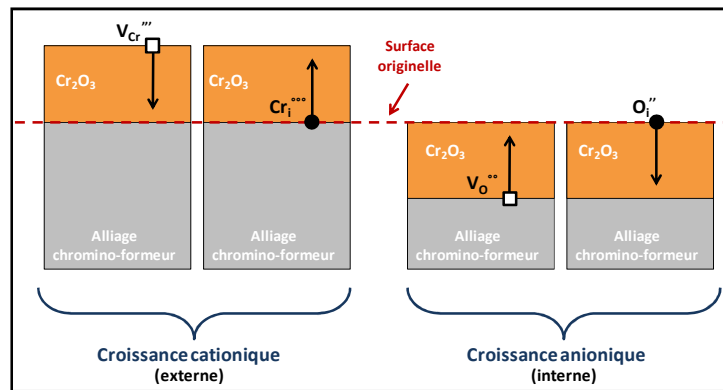


Figure I-11 : Différents modes de croissance possibles lors de la formation de la chromine lorsqu'un seul défaut ponctuel est majoritairement présent [73, 74] (la différence de volume liée à la formation de l'oxyde suivant un type de défaut par rapport à un autre n'est pas prise en compte).

Si l'on considère que la concentration de défauts à l'interface où ils sont créés est très supérieure à celle de l'interface où ils sont consommés, et en combinant l'expression (I-14) avec les expressions des concentrations de défaut définis précédemment (Equations I-16, I-18, I-20 et I-22), il est possible d'exprimer pour chaque cas une expression de la constante cinétique parabolique :

**Lacune de chrome :** 
$$k_p' = 24 \frac{1}{4} D_{V_{Cr^{3+}}} \cdot K_{V_{Cr^{3+}}}^{\frac{1}{4}} \cdot P_{O_2}^{ext \frac{3}{16}} \quad (I-25)$$

**Chrome interstitiel :** 
$$k_p' = 24 \frac{1}{4} D_{Cr_i^{3+}} \cdot K_{Cr_i^{3+}}^{\frac{1}{4}} \cdot P_{O_2}^{int \frac{-3}{16}} \quad (I-26)$$

**Lacune d'oxygène :** 
$$k_p' = 12 \frac{1}{3} D_{V_{O^{2-}}} \cdot K_{V_{O^{2-}}}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{int \frac{-1}{6}} \quad (I-27)$$

**Oxygène interstitiel :** 
$$k_p' = 12 \frac{1}{3} D_{O_i^{2-}} \cdot K_{O_i^{2-}}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{ext \frac{1}{6}} \quad (I-28)$$

Il est important de noter que lorsque la création du défaut a lieu à l'interface oxyde-gaz, la pression partielle du milieu influence directement la constante parabolique. C'est le cas pour la lacune de chrome et l'atome d'oxygène en position interstitielle.

Lorsqu'au contraire le défaut est créé à l'interface métal-oxyde, la pression partielle d'oxygène correspond à la pression d'équilibre entre le métal et l'oxyde. On considère généralement qu'il s'agit de la pression partielle de réduction de la chromine qui est égale à  $3 \cdot 10^{-22}$  Pa à 800°C [55]. Dans ce cas, la cinétique d'oxydation est indépendante de la  $P_{O_2}$  du milieu.

#### 4. Confrontation des modèles aux études expérimentales

Les mesures de coefficients de diffusion de Tsai *et al.* [75] ont permis de montrer que la diffusion du chrome dans la chromine est plus rapide que celle de l'oxygène. En effet, les valeurs de coefficients de diffusion mesurées à travers de la chromine formée sur un alliage de Ni-Cr à 900°C sont :  $D_{apparent}(Cr) = 4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_{apparent}(O) = 8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Par ailleurs il a souvent été rapporté

que l'oxydation de chromino-formeurs se fait par croissance externe [58, 76-79]. Ces éléments tendent à montrer que le défaut mis en jeu serait de nature cationique.

Hindam [76] utilise cette hypothèse pour établir quel est le défaut majoritaire responsable de la croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :  $V_{\text{Cr}}'''$  ou  $\text{Cr}_i^{\circ\circ}$ . En effet il considère séparément les deux cas et en utilisant les équations définies dans la partie précédente pour tracer l'évolution de la constante parabolique en fonction de la pression partielle du milieu comme illustrée sur la Figure I-12. Il utilise pour ce calcul, l'interprétation de Kofstad et Lillerud [80] de coefficients de diffusion du chrome dans la chromine obtenus par Hagel et Seybolt [81]. Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas de lacunes de chrome, il y a une dépendance en puissance 3/16 du coefficient de  $k_p'$  avec la  $P_{\text{O}_2}$  du milieu alors que pour des atomes de chrome en position interstitielle, l'influence de la  $P_{\text{O}_2}$  du milieu est quasi-nulle (sauf aux très faibles pressions partielles). Hindam compare ces calculs aux valeurs de constantes paraboliques qu'il a pu mesurer lors de l'oxydation à 1000°C d'un échantillon de chrome pur à des pressions partielles comprises entre  $10^{-8}$  et  $10^{-14}$  atm. Sur la gamme de  $P_{\text{O}_2}$  étudiée, les constantes paraboliques ne semblent pas être influencées par la  $P_{\text{O}_2}$  du milieu. Il en conclut que le défaut majoritaire est l'atome de chrome en position interstitielle pour de faibles pressions partielles.

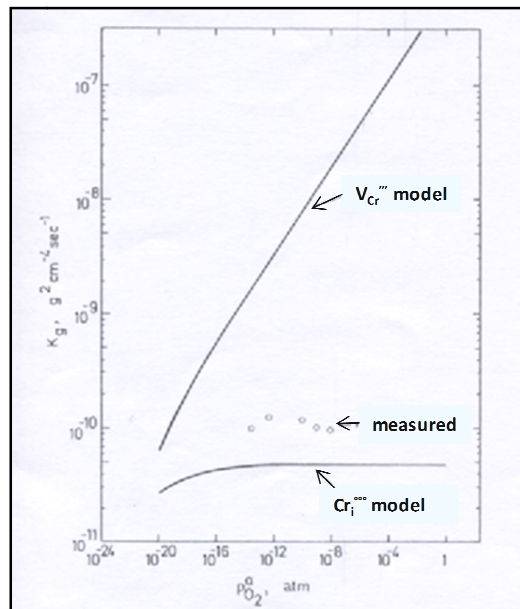


Figure I-12 : Evolution de la constante parabolique calculée en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le cas de défauts de chrome interstitiels et lacunaires et comparaison aux valeurs de constantes paraboliques mesurées à 1000°C sur du chrome pur à différentes valeurs de  $P_{\text{O}_2}$  [76].

Le coefficient de diffusion d'une espèce est directement lié à la concentration des défauts ponctuels. Lorsque la nature du traceur utilisé est la même que celle du réseau où il diffuse, nous parlons alors de coefficient d'autodiffusion. Ces différentes grandeurs sont liées comme le montre l'Equation 29 :

$$D_i^* = f \cdot D_i = f \cdot C_{\text{défaut}} \cdot D_{\text{défaut}} \quad (\text{Équation I-29})$$



Dans cette expression,  $D_i^*$  est le coefficient d'autodiffusion de l'espèce diffusante ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $D_i$  le coefficient diffusion de l'espèce diffusante ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $f$  est le facteur de corrélation (lié à la structure du réseau, et sans unité),  $C_{\text{défaut}}$  est la concentration de défauts et  $D_{\text{défaut}}$  est le coefficient de diffusion des défauts ponctuels. Il est donc possible de relier les coefficients de diffusion à la concentration de défauts et donc à la pression partielle d'oxygène du milieu.

Des études [58] effectuées sur des monocristaux de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  concluent que le coefficient d'autodiffusion du chrome est faible et dépend de la pression partielle d'oxygène du milieu. Lorsque les mesures sont faites sur des polycristaux, les joints de grains peuvent constituer des courts-circuits de diffusion qui augmentent le transport du chrome [58]. Il est alors raisonnable de penser que la diffusion intergranulaire est prédominante par rapport à la diffusion dans les grains [82]. L'importance de la diffusion aux joints de grains diminue avec l'augmentation de la température [59]. A ce titre, les résultats rapportés par Atkinson [83] sont particulièrement intéressants car à  $1100^\circ\text{C}$  la contribution des courts-circuits (joints de grains) devient faible. L'auteur a mesuré via des traceurs de chrome, le coefficient d'autodiffusion dans de la chromine dans une large gamme de  $P_{\text{O}_2}$ . La Figure I-13 illustre ces résultats:

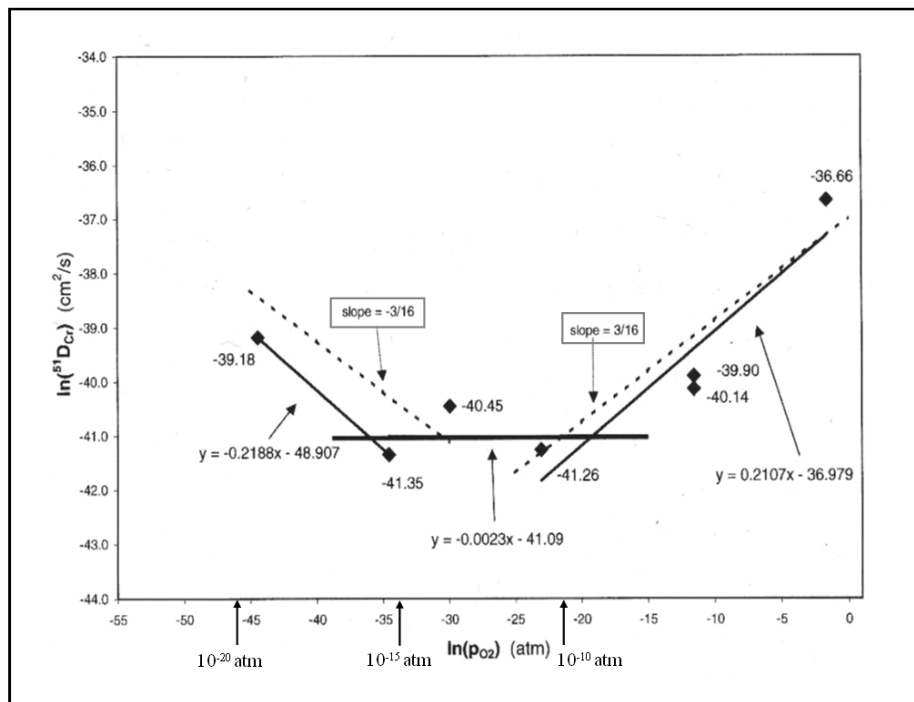


Figure I-13 : Coefficients d'autodiffusion du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $1100^\circ\text{C}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène en coordonnées log/log [83].

- Pour  $P_{\text{O}_2} < 10^{-15}$  atm, la dépendance du coefficient d'autodiffusion de type  $P_{\text{O}_2}^n$  donne  $n$  égal à  $-3,5/16$  ( $\approx -0,22$ ). Cette dépendance s'explique par le fait que  $D_{\text{Cr}} \propto P_{\text{O}_2}^{-3/16}$  en prenant en compte l'expression I-29. Le défaut majoritaire dans ce domaine serait donc un atome de chrome interstitiel chargé trois fois. Cette hypothèse est en accord avec les analyses de Matsui et Naito [84] qui constatent que l'oxyde de chrome est sous-stœchiométrique ( $\text{Cr}_2\text{O}_{3-\epsilon}$  avec  $\epsilon \leq 3.10^{-3}$ ) pour de faibles  $P_{\text{O}_2}$  à  $1100^\circ\text{C}$ .

- Pour  $P_{O_2} > 10^{-10}$ ,  $D_{Cr}^* \propto P_{O_2}^{3/16}$  avec  $n$  égal à  $3,4/16$  ( $\approx 0,21$ ). Cela suggère, en se basant sur le même raisonnement que précédemment, que le défaut majoritaire est une lacune du chrome. Ceci est cohérent avec l'existence d'un oxyde surstoéchiométrique ( $Cr_2O_{3+\lambda}$  avec  $\lambda \leq 1,4 \cdot 10^{-4}$ ) identifié par Greskovich dans les mêmes conditions [85].
- Dans la gamme  $10^{-15} < P_{O_2} < 10^{-10}$  atm,  $D_{Cr}^*$  est plus ou moins constant. L'oxyde de chrome est donc stœchiométrique dans cette gamme de pression. Les défauts électroniques sont alors majoritaires ( $0 = [e'] + [h^\circ]$ ) ; et dans ce cas la dépendance en  $P_{O_2}$  disparaît.

Ces résultats expérimentaux confortent l'approche de Brouwer et tendent à montrer qu'il existe deux domaines de prédominance pour les défauts cationiques dans la chromine :  $Cr_i^{\circ\circ}$  aux faibles  $P_{O_2}$  et  $V_{Cr}'''$  aux fortes  $P_{O_2}$ .

A la vue de ces résultats, on peut ici penser que la nature du défaut ponctuel est assez simple à définir dans le cas des milieux de l'électrolyse à haute température : sous milieu anodique (sous forte  $P_{O_2}$ ), les lacunes de chrome seraient le défaut majoritaire et sous le milieu cathodique (faible  $P_{O_2}$ ) il s'agirait d'atomes de chrome en position interstitielle.

Les oxydes comme la chromine sont considérés comme des semi-conducteurs électroniques. La nature du défaut présent dans l'oxyde influence le type de semi-conduction de la couche de  $Cr_2O_3$  comme le montre le [Tableau I-3](#).

**Tableau I-3** : Type de semi-conduction de la couche de chromine en fonction du type de défaut ponctuel prédominant et du type de réseau

	Réseau cationique	Réseau anionique
Type n	$Cr_i^{\circ\circ}$	$V_O^{\circ\circ}$
Type p	$V_{Cr}'''$	$O_i''$

Young a effectué des mesures d'effet Seebeck sur des compacts frittés de  $Cr_2O_3$  entre 527 et 1527 °C [86]. Les résultats montrent que les matériaux ont un comportement de type n ou p suivant le procédé de frittage (haute ou basse pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de frittage). L'auteur suppose que les changements de conduction sont liés à la nature des défauts présents dans l'oxyde et qu'il y a une prédominance d'interstitiels de Cr dans les produits formés à basse pression d'oxygène. D'autres résultats [53, 87] indiquent une conduction mixte de la couche d'oxyde de chrome. Ils considèrent que le défaut majoritaire dans la partie externe de la couche (interface métal-gaz) est la lacune de chrome, alors que dans la partie interne (interface métal-oxyde) il s'agirait de l'interstitiel de chrome. Henry *et al.* [88], ont montré par photoélectrochimie, sur des couches de chromine formées sur du chrome pur à 900°C (sous Ar-15% $O_2$  et Ar-15% $H_2O$ ), la présence de deux contributions semi-conductrices. L'une avec un gap situé à environ 3,0 eV correspondant à une phase semi-conductrice de type n et l'autre à 3,5 eV de type p. Henry montre par polissages fins successifs que l'oxyde signant à 3,0 eV se situe dans la partie interne de la couche tandis que l'oxyde signant à 3,5 eV correspond à la partie externe.

Des travaux de Galerie *et al.* [89], montrent que la nature acide ou basique de la surface de l'oxyde peut influencer le type de semi-conduction d'un oxyde (et par conséquent la nature des défauts présents dans la couche). L'auteur l'explique par une influence du pH de la surface sur la vitesse de l'étape de dissociation de la molécule d'eau à la surface de l'oxyde lors du mécanisme d'oxydation.

Ces résultats montrent que sous faibles pressions partielles d'oxygène et en présence de vapeur d'eau, la nature des défauts majoritaires n'est pas clairement établie. Il semble que dans certains cas il s'agisse uniquement de lacunes de chrome et, dans d'autres cas, à la fois des lacunes et des interstitiels de chrome (voire même parfois des défauts anioniques).

### ***IV. Oxydation des alliages chromino-formeurs en milieu EHT***

Comme nous l'avons indiqué précédemment les alliages chromino-formeurs possèdent une quantité de chrome (supérieure à 8%) qui permet de former à haute température une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les propriétés de diffusion de la chromine qui permettent croissance lente de la couche, qui protège ainsi le matériau. Cependant la nature et la morphologie des couches formées peuvent être très différentes suivant la composition des alliages, le gaz oxydant, ou la température. Cette partie bibliographique donne dans un premier temps une description des couches d'oxyde généralement formées sous air pour des aciers ferritiques chromino-formeurs, et pour les alliages base nickel chromino-formeurs à titre de comparaison. Dans un second temps, des résultats issus d'études d'oxydation sous vapeur d'eau sont présentés.

#### ***A. Oxydation sous air***

##### ***1. Caractéristique des alliages et caractérisation des oxydes formés***

Les travaux intensifs des années 1970 notamment sur la soudabilité des aciers inoxydables ferritiques ont été prépondérants pour leur développement et pour leur utilisation industrielle [90]. Aujourd'hui, ces aciers peuvent, dans un certain nombre d'applications comme l'EHT, rivaliser avec les aciers austénitiques.

Les aciers ferritiques riches en chrome, également appelés "inoxydable", se composent d'une solution solide de Fe-C-Cr de structure cubique centrée. La teneur en carbone reste très faible (<0,02% massique). Le chrome est un élément  $\alpha$ -gène qui va favoriser la formation de la phase ferritique. La teneur en chrome se situe généralement entre 15 et 25 % massique. Les éléments d'additions sont en très faibles quantités et permettent, outre d'améliorer les propriétés mécaniques, de stabiliser le matériau en piégeant les espèces susceptibles de réagir avec le chrome (le titane et le niobium peuvent par exemple piéger l'azote et le carbone [90]). La stabilisation permet également d'améliorer le comportement en oxydation à haute température. La faible quantité de nickel, par comparaison aux aciers austénitiques, permet de diminuer considérablement leur coût, les rendant compétitifs pour une application d'interconnecteurs EHT. De plus leur

Coefficient d'Expansion Thermique (CET) est relativement proche de celui des cellules EHT : environ  $11.10^6.K^{-1}$  pour les électrodes de YSZ contre 12 à  $13.10^6.K^{-1}$  pour les aciers ferritiques inoxydables [47, 9].

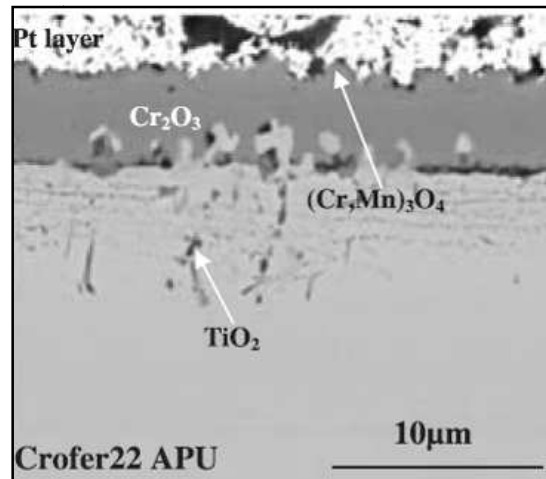
L'exposition de ces alliages sous air à 800 °C et durant plusieurs dizaines d'heures, entraîne la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur micrométrique. Quelques uns des résultats répertoriés dans la littérature sont reportés dans le [Tableau I-4](#).

**Tableau I-4** : Résumé de quelques observations issues de la littérature lors d'études sur l'oxydation sous air d'aciers ferritiques inoxydables à haute température.

alliage	Temps (h)	Atmosphère	%m Cr	nature de l'oxyde	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Oxydation interne	Référence
SUS-430	10	Air	16,3	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{MnCr}_2\text{O}_4$	10,4	$\text{Al}_2\text{O}_3$	[53]
Fe-30Cr	24	Air	30	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$	3	-	[91]
K41X	200	Air sec	17,8	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$	1,0	$\text{TiO}_2$	[92]
AISI 444	200	Air sec	17,6	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,3	-	[92]
Alloy #1	100	Air	22	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MnCr}_2\text{O}_4$	15	-	[93]
Crofer22 APU	100	Air	22	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{MnCr}_2\text{O}_4$	10	$\text{TiO}_2$	[93]
Crofer22 APU	100	Air	22	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$	-	-	[94]
Fe-30Cr	100	Air	30	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	[94]
K41X	900	Air sec	18	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4	-	[95]

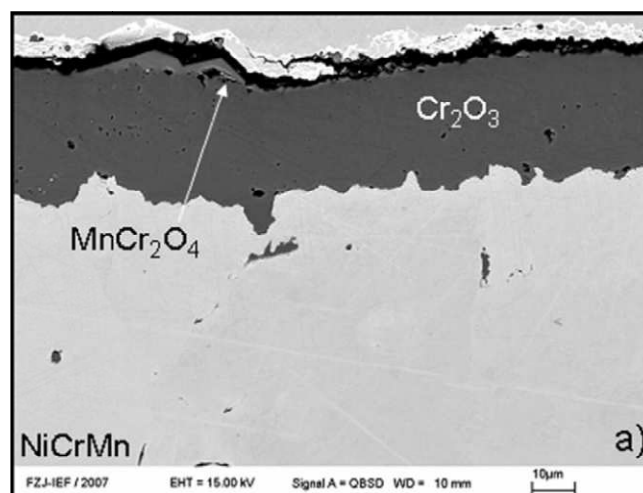
La couche d'oxyde ainsi formée est généralement compacte et se compose, essentiellement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les alliages possédant une teneur en manganèse, même très faible, peuvent former en extrême surface de l'oxyde un spinelle manganèse-chrome [96] comme l'illustre la [Figure I-14](#). Cela s'explique par une diffusion plus rapide du Mn que le Cr dans la chromine [96, 97]. Ce spinelle se présente généralement sous la forme de cristaux géométriques. La morphologie des surfaces est très variable suivant les conditions expérimentales et suivant le protocole de polissage [63]. Suivant les cas, il est possible d'observer des couches avec des surfaces globulaires, ou lisses, et parfois parsemées d'aiguilles ou de plaquettes. Des hétérogénéités d'épaisseur sont parfois visibles au-dessus des joints de grains du substrat [73]. Ces observations sont généralement liées à des différences de diffusion aux joints de grains et au cœur des grains de l'oxyde.

Les analyses montrent également, suivant les nuances des matériaux, qu'il est possible de former de la silice ou de l'alumine à l'interface métal/oxyde et/ou aux joints de grains [98, 99]. Les alliages contenant du titane peuvent former en oxydation interne du rutile ( $\text{TiO}_2$ ) et certains auteurs retrouvent parfois du titane dissous dans la couche d'oxyde [45, 98, 100]. La nature des oxydes qui se forment entre la chromine et le substrat peut avoir un rôle important sur l'adhérence des couches d'oxyde. En effet une différence de CET trop importante peut entraîner une desquamation de la couche lors d'un changement rapide de température [92, 101]. Des contraintes de croissance peuvent également entraîner des problèmes d'adhérence des couches d'oxyde.



*Figure I-14 : Observation au MEB en coupe transverse de la morphologie d'une couche d'oxyde formée sur un alliage Crofer22APU (Fe-22Cr-0,45Mn-0,08Ti) après exposition pendant 500 h à 800°C sous air [102].*

Les alliages base nickel riches en chrome sont connus depuis la fin des années 50 pour leurs bonnes propriétés de résistance à l'oxydation à haute température [103, 104]. Ils contiennent généralement entre 15 et 30 % massique de chrome. Ces alliages possèdent une structure cristallographique CFC de type austénitique. Les oxydes formés pour ce type d'alliage sont assez similaires à ceux observés dans le cas des aciers ferritiques. On observe généralement une couche de chromine d'épaisseur micrométrique après oxydation de quelques centaines d'heures à haute température. Lorsque du manganèse est présent, il est également possible de former un spinelle manganèse/chrome [55, 105, 106] comme l'illustre la [Figure I-15](#).



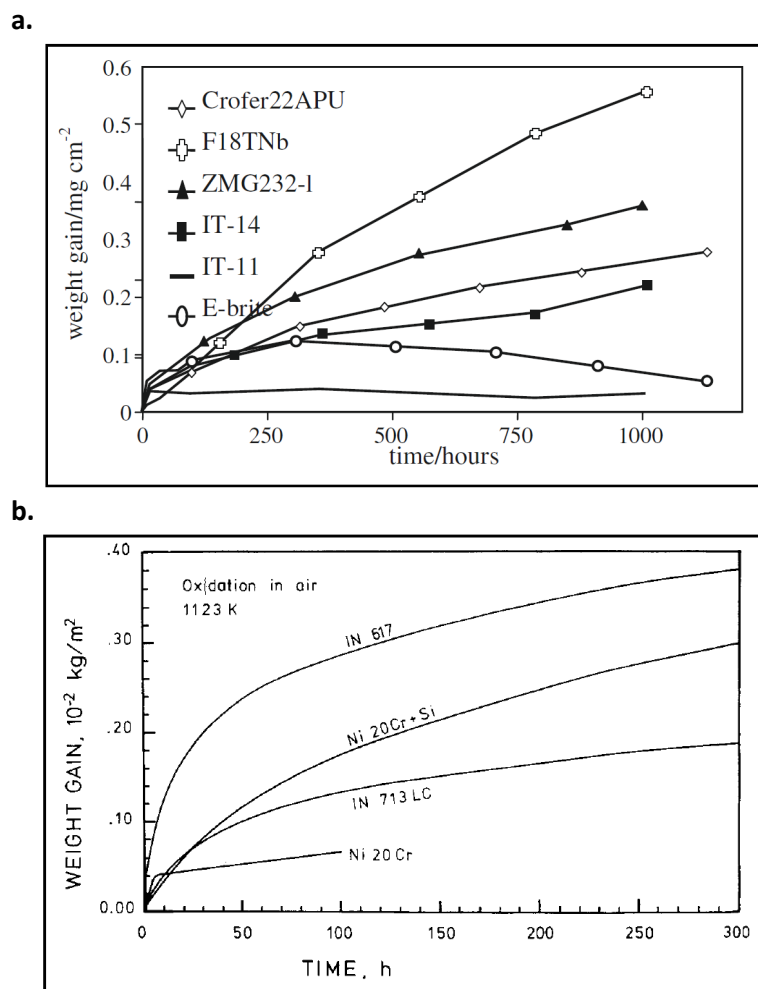
*Figure I-15 : Observation au MEB en coupe transverse d'une couche d'oxyde formée sur un alliage de Ni-23Cr-0,45Mn après exposition pendant 72 heures à 1000°C sous Ar-20%O<sub>2</sub> [106].*

De l'oxydation interne peut également être observée suivant la nature des éléments d'alliage (Si, Ti, Al) [107]. Elle est également localisée à l'interface métal-oxyde ou aux joints de grains. La

profondeur d'oxydation excède rarement 20  $\mu\text{m}$ . Les couches d'oxyde formées sur ce type d'alliage sont généralement très adhérentes, compactes et permettent d'obtenir une excellente protection vis-à-vis du milieu oxydant.

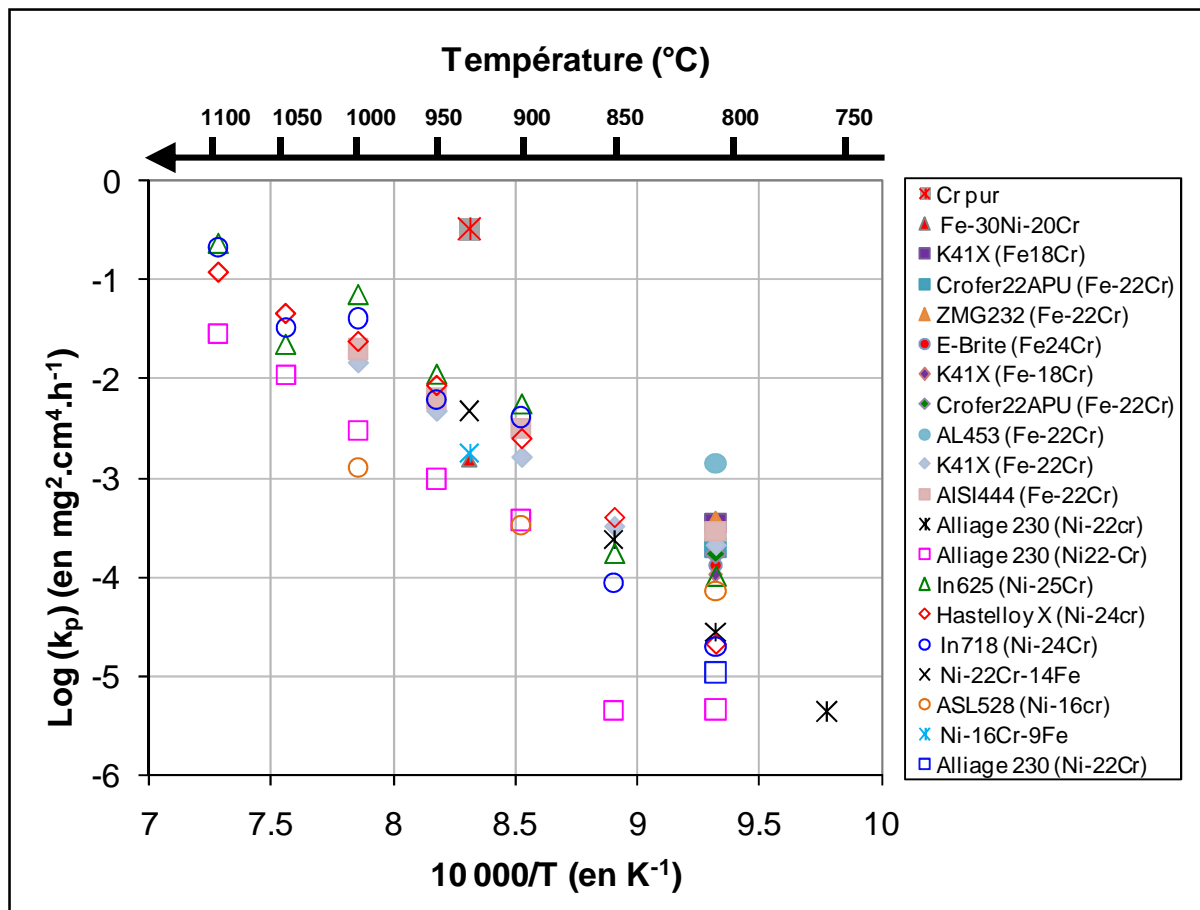
## 2. Comportement cinétique

Comme indiqué précédemment, les alliages envisagés pour les interconnecteurs EHT sont chromino-formeurs. La plupart des études cinétiques effectuées sur les aciers ferritiques inoxydables et sur les alliages base Ni riches en chrome rapportent des cinétiques d'oxydation sous air et à haute température de forme parabolique comme l'illustrent les [Figure I-16a](#) et [Figure I-16b](#).



**Figure I-16** : **a.** Evolution de la prise de masse pour plusieurs aciers ferritiques riches en chrome (Crofer22APU : Fe-22Cr, F18TNb(K41X) : Fe-18Cr, ZMG232-1 : Fe-22Cr, IT-14 : Fe-26Cr, IT-11 : Fe-26Cr et E-Brite : Fe-24Cr) lors d'une exposition sous air à 800°C pendant 1000 h (on notera une perte de masse pour l'E-Brite, liée à de l'écaillage après 300 heures) [98] ; **b.** Evolution de la prise de masse pour plusieurs alliages base nickel dont l'IN617 (Ni-22Cr) et l'IN713LC (Ni-12Cr) lors d'une exposition sous air à 850°C pendant 300 h [108].

La [Figure I-17](#) reporte sur un graphe d'Arrhenius différentes valeurs de  $k_p$  issues de la littérature concernant l'oxydation de chromino-formeurs sous air. Dans le cas de l'alliage commercial base Ni H230 (22%Cr) le  $k_p$  est égal à  $1,3 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [55] alors que pour l'alliage commercial K41X (Fe-18%Cr), toujours à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  il est inférieur :  $5,0 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  [92]. De manière générale, comme le montre la [Figure I-17](#), les aciers ferritiques (symboles pleins) possède une constante parabolique d'oxydation plus importante que pour les alliages base nickel (symboles ouverts). Les constantes paraboliques augmentent avec la température en accord avec l'[Equation I-11](#). Globalement, il existe bien une dépendance du logarithme de  $k_p$  avec l'inverse de la température. L'expression (I.11) montre qu'il est possible à partir des pentes définies par l'évolution du  $k_p$  en fonction de la température d'obtenir les énergies d'activation apparente pour la formation de la chromine. Pour l'alliage austénitique 230, elle a été mesurée à  $287 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [55], et pour l'alliage ferritique K41X à  $240 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [92].



*Figure I-17 : Représentation sur un diagramme d'Arrhenius de constantes cinétiques paraboliques obtenues sous air entre  $750$  et  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  dans le cas de matériaux chromino-formeurs [48, 55, 56, 96, 98, 109-111].*

## ***B. Oxydation sous mélange hydrogène - vapeur d'eau***

De manière générale, les études d'oxydation à haute température sont moins nombreuses dans la littérature que les études effectuées sous air. Cela s'explique principalement par la difficulté mise en œuvre des milieux H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O dans les dispositifs thermogravimétriques. La difficulté réside dans le contrôle de la teneur en vapeur d'eau car le point de rosée est supérieur à la température ambiante au-delà de quelques %vol nécessitant de thermostatier la totalité de la ligne de gaz pour éviter des problèmes de condensation. Néanmoins dans le cadre des études pour les interconnecteurs EHT/SOFC, un certain nombre d'études sont disponibles dans la littérature. Des résultats concernant les alliages base Fe et base Ni chromino-formeurs sont présentés dans cette partie.

### ***1. Caractérisation des oxydes formés***

Les travaux de England et Virkar [55, 56] s'intéressent au comportement de l'alliage base nickel H230 à haute température sous air et sous un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ( $P_{O_2}^{eq} = 3,3 \cdot 10^{-21}$  atm). Après 100h d'exposition à 800°C sous ce mélange, une couche superficielle de 2 à 3 µm s'est développée. Des analyses par diffraction des rayons X indiquent la formation majoritaire de chromine accompagnée par une phase secondaire identifiée comme étant un spinelle chrome-manganèse de stœchiométrie MnCr<sub>1.5</sub>O<sub>1.5</sub>. La proportion de spinelle augmente avec le temps d'oxydation (de 50 h à 1000h). Ces résultats illustrent le fait qu'en présence de vapeur d'eau, la structure des oxydes formés est identique à celle des oxydes obtenus sous air. Cette remarque est également vraie pour les aciers ferritiques chromino-formeurs. Ceci est illustré par la [Figure I-18](#) qui compare la morphologie des couches d'oxyde formées sous air et sous un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O lors de l'oxydation de l'alliage Crofer22APU (Fe-22Cr).

Michalik *et al.* [112] remarquent deux différences principales concernant la morphologie des couches formées sous vapeur d'eau par comparaison avec celles formées sous air : l'épaisseur est généralement plus importante en présence de vapeur d'eau, et la présence de pores est moins importante et de dimension plus faible que sous air, (cela se traduit par une couche plus compacte et une meilleure adhérence sur le substrat). Certains auteurs observent cependant un nombre important de pores dans l'épaisseur de la couche que ce soit dans le cas d'aciers inoxydables ou d'alliages base nickel [88, 113-115]. Ce type de microstructure est bien illustré par la [Figure I-18d](#) qui montre une coupe transverse d'échantillon dans le cas d'une oxydation sous H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Rahmel et Tobolski [114] expliquent la formation de tels pores. Ils supposent que la vapeur d'eau peut pénétrer dans la couche d'oxyde via des nano-fissures pour atteindre le métal et former l'oxyde en produisant de l'hydrogène. La présence d'espèces gazeuses va entraîner la formation de pores. L'hydrogène présent dans le pore va quant à lui pouvoir réduire la chromine en produisant à nouveau de la vapeur d'eau. Ce mécanisme aura pour effet de faire migrer les pores de l'interface métal-oxyde vers l'interface oxyde-gaz tout en favorisant la part anionique de la croissance de l'oxyde (favorisant ainsi l'adhérence des couches). Ce mécanisme est proposé dans le cadre de couches d'oxyde de fer, cependant, Young a montré qu'il était possible de le transposer à la chromine [116].



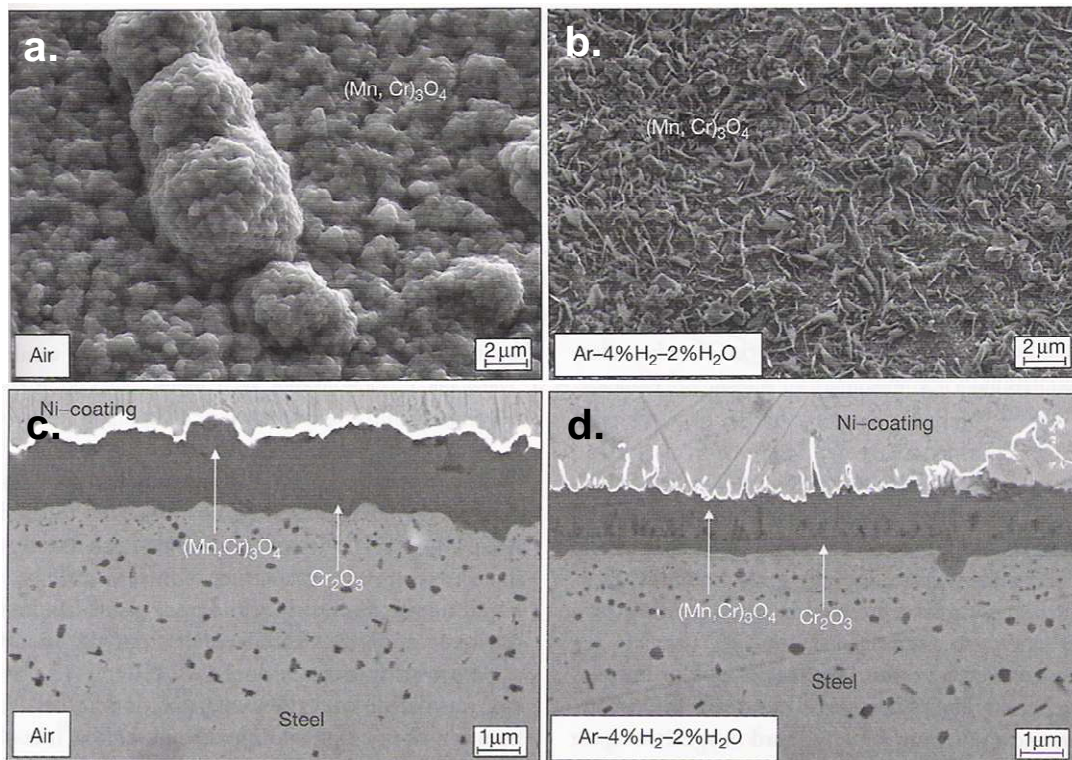


Figure I-18 : Comparaison des morphologies et de la nature des couches d'oxyde obtenues lors de l'oxydation de l'acier Crofer22APU pendant 1000 h à 800°C, sous air (à gauche) et sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau (à droite) [117].

Tout comme dans le cas de l'oxydation sous air, une faible part d'oxydation interne de l'aluminium, du silicium et du titane à l'interface métal-chromine et/ou aux joints de grain peut-être observée lorsque ces éléments sont présents dans l'alliage [45, 73, 118].

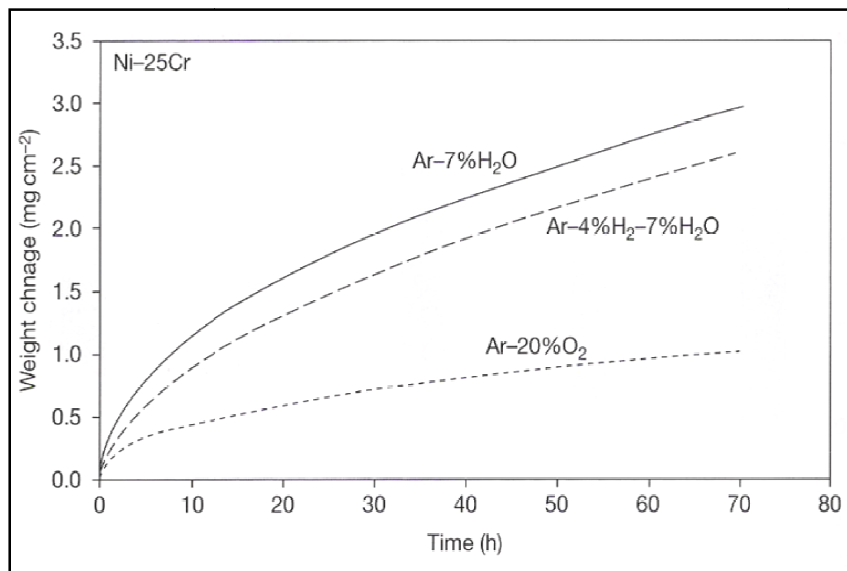
La dimension des grains de la couche de chromine semble plus faible sous vapeur d'eau que sous air, mais il n'existe pas d'explications claires à ce sujet [113, 117, 119, 120].

De nombreux travaux ont également mis en évidence la formation, en surface de l'oxyde, d'aiguilles (« whiskers ») et de plaquettes (visibles sur la Figure I-18b et la Figure I-18d) dont la formation est caractéristique des milieux sous vapeur d'eau [113, 121-123]. L'apparition de ces structures a été étudiée par Raynaud et Rapp [124], qui expliquent ce phénomène par la diffusion rapide de cations  $Cr^{3+}$  le long d'une dislocation vis présente au sein du whisker [125]. La dissociation de la vapeur d'eau est catalysée à la pointe du whisker, favorisant sa croissance.

Enfin, Asteman [126] remarque que des paramètres expérimentaux comme le débit de gaz oxydant peut avoir une influence sur la morphologie de surface. Il observe des différences marquées lors de l'oxydation d'un alliage 304L à 600°C sous un mélange  $O_2-H_2O$ .

## 2. Comportement cinétique

Les études thermogravimétriques effectuées sous mélange  $H_2$ - $H_2O$  (faible  $P_{O_2}$ ) montrent généralement des prises de masse en fonction du temps suivant une loi parabolique, dans le cas d'aciers inoxydables ou dans le cas d'alliages base Ni. Les résultats sont donc également en accord avec une croissance contrôlée par la diffusion comme proposé par Wagner. La [Figure I-19](#) illustre la prise de masse au cours du temps d'un alliage modèle Ni-25Cr à 1050°C [127]. Il est clair que lorsque le matériau est soumis à une atmosphère Ar-7% $H_2O$  ou Ar-7% $H_2O$ /4% $H_2$ , la cinétique d'oxydation est plus rapide que sous une atmosphère Ar-20% $O_2$ . Dans le cas d'alliages commerciaux à base Ni, étudiés par England et Virkar [56], l'effet est identique comme le montre le [Tableau I-5](#). Notons que pour l'alliage H230 possédant 22% de chrome, la constante cinétique parabolique  $k_p$  est quasiment multipliée par un facteur 26 entre le cas d'une exposition sous air et d'une exposition sous un mélange  $H_2$ / $H_2O$ . Les auteurs indiquent également que l'énergie d'activation est deux fois supérieure sous air que sous un mélange  $H_2$ / $H_2O$ .



*Figure I-19 : Evolution de la prise de masse d'un alliage modèle Ni-25cr soumis à différentes atmosphères oxydantes à 1050°C [127]*

Sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau, la nature de l'oxydant diffère du cas sous air. L'accélération de la cinétique sous vapeur d'eau est parfois expliquée par la différence de rayon ionique des espèces diffusantes : à savoir  $O^{2-}$  sous air et  $OH^-$  sous vapeur d'eau. Plusieurs auteurs [128, 129] expliquent que cette différence de rayon peut permettre à l'ion  $OH^-$  issu de la vapeur d'eau de diffuser plus vite dans la couche d'oxyde et donc d'accélérer la cinétique d'oxydation.

Tableau I-5 : Constantes d'oxydation paraboliques  $k_p$  ( $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}^1$ ) à 800 °C pour des alliages oxydés sous air ( $P_{\text{O}_2}=0,21 \text{ atm}$ ) et sous mélange  $\text{H}_2$ -7%vol. $\text{H}_2\text{O}$  ( $P_{\text{O}_2}= 10^{-21} \text{ atm}$ ) à 800 °C [56]

Alliage	$k_p$ sous air	$k_p$ sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$k_p^{\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}}/k_p^{\text{Air}}$
In625	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	10
In718	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	36
Hastelloy X	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	8
H230	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	26

La Figure I-20 compile les données de la littérature dédiées à l'oxydation d'alliages chromino-formeurs sous un mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Elle illustre que les valeurs de  $k_p$  des aciers ferritiques inoxydables sont supérieures à celles obtenues pour des alliages base Ni, comme sous air. A 800 °C, en milieu  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , la prise de masse est plus rapide que sous air. Cependant, à partir de 1000°C, les constantes paraboliques semblent équivalentes, car l'évaporation du chrome (que nous détaillerons dans la suite de ce chapitre) devient significative.

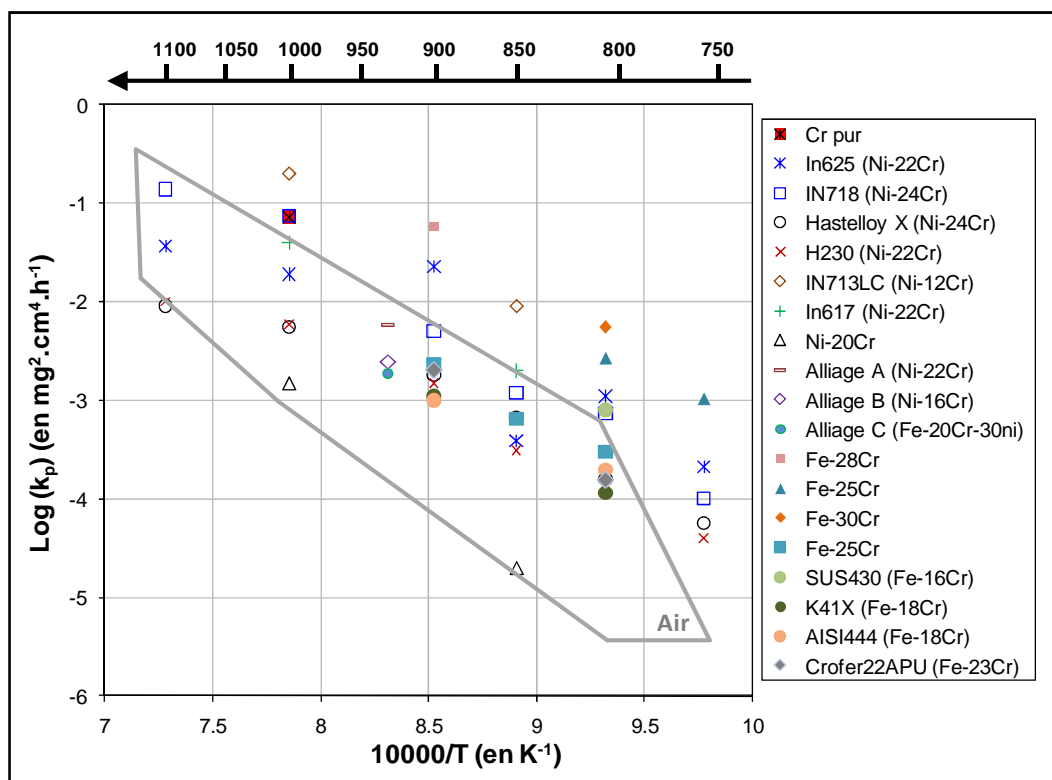
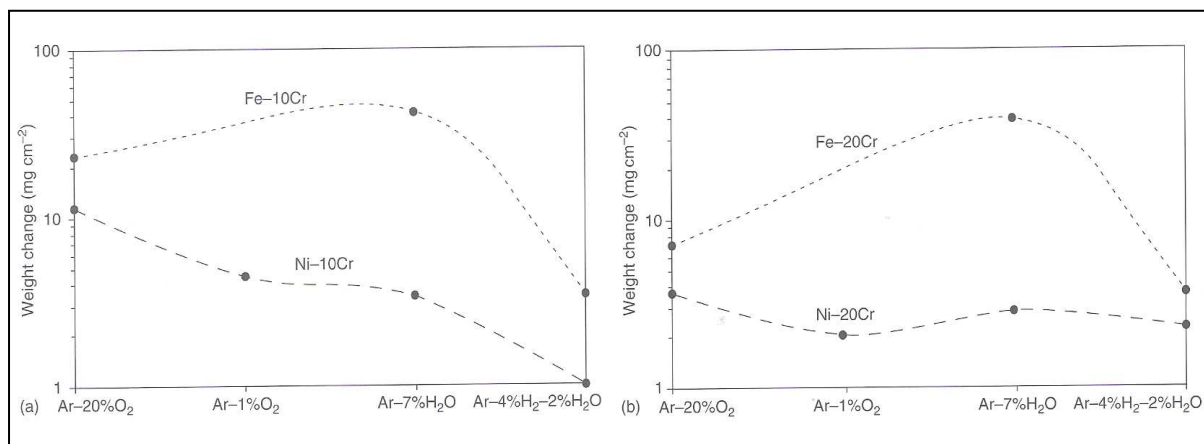


Figure I-20 : Représentation sur un diagramme d'Arrhenius de constantes paraboliques d'alliages base Ni (symboles vides) et d'aciers ferritiques (symboles pleins) chromino-formeurs obtenus après exposition sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau entre 750 et 1100 °C [31, 53, 56, 94, 108, 109, 123, 130, 131]. Pour comparaison, la zone correspondant aux constantes paraboliques obtenues sous air est indiquée par la zone grisée.

Comme nous venons de le voir, l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation à haute température (en comparaison avec le comportement sous air) est souvent évoqué dans la littérature. Cependant, quelques travaux montrent l'effet inverse. En effet, Quadackers trouve cette tendance inversée pour l'alliage commercial ferritique Crofer22APU (Fe-22%Cr) [117]. D'autres auteurs confirment cette tendance sur ce même alliage [132]. D'après Quadackers, cet effet peut avoir deux origines. La première peut être la présence d'éléments d'alliages (Si, Ti, Mn, Al, Y, La) dans les couches d'oxyde de chrome, modifiant ainsi les phénomènes de diffusion gouvernant la cinétique. La seconde hypothèse est que les pressions partielles en hydrogène et en vapeur d'eau modifient la cinétique d'oxydation [123]. Suivant la proportion d'hydrogène ou de vapeur d'eau, une accélération ou une diminution de la cinétique a lieu. Cet effet est illustré sur la [Figure I-21](#) pour des alliages modèles Fe-Cr après exposition 72h à 1050°C à différentes compositions de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [117]. L'effet est moins marqué pour les alliages Ni-Cr (voire inexistant pour Ni-10Cr). Sur cette figure les différents milieux sont classés de la gauche vers la droite suivant des pressions partielles d'oxygène (ou pressions partielles d'oxygène équivalentes) décroissantes. Il n'existe alors pas d'évolution monotone entre la prise de masse et la pression partielle d'oxygène du milieu. De plus, il semble que la teneur en chrome ait une influence sur les prises de masse.



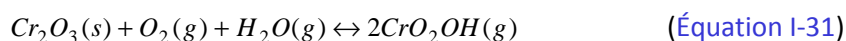
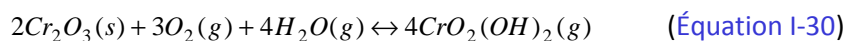
**Figure I-21 :** Evolution de la prise de masse de plusieurs alliages modèles soumis à 1050°C pendant 72 h à plusieurs atmosphères oxydantes[117]. Les différents milieux d'exposition sont classés sur l'axe des abscisses en fonction de leur pression partielle d'oxygène (décroissant de la gauche vers la droite).

Hindam et Whittle expliquent ces effets par la pression partielle d'oxygène : les mélanges H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O permettent d'imposer une pression partielle d'oxygène équivalente très faible (de l'ordre de 10<sup>-15</sup> à 10<sup>-25</sup> atm dans leur cas) [76]. Or, la pression d'oxygène influence la concentration de défauts majoritaires dans la couche d'oxyde et donc la cinétique de croissance. Ces défauts diffèrent en nature et/ou en nombre sous air (forte P<sub>O<sub>2</sub></sub>) en comparaison avec un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (faible P<sub>O<sub>2</sub></sub>) expliquant ainsi les différences de k<sub>p</sub> (comme décrit par le diagramme de Brouwer présenté [Figure I-10](#)).

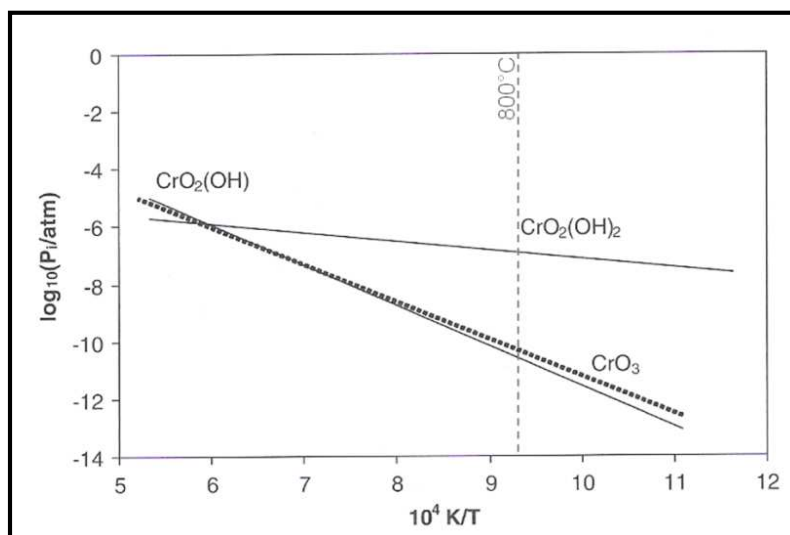
### 3. Formation d'espèces volatiles en présence de vapeur d'eau

La chromine peut former à haute température en réaction avec le milieu oxydant des espèces volatiles. Il est possible sous air sec et à haute température de former plusieurs oxydes gazeux thermodynamiquement stables ( $\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ). Les résultats de la littérature, concernant la stabilité de ces oxydes volatiles, ne sont pas toujours concordants [133]. Mais plusieurs auteurs sont en accord sur le fait que sous air sec, l'espèce  $\text{CrO}_3$  est l'espèce la plus stable à haute température [134, 135]. Cependant, sa formation reste faible pour des températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$  [136].

Dans un milieu contenant de la vapeur d'eau et en l'absence d'oxygène, seules des pressions totales très importantes de vapeur d'eau ( $P_{\text{H}_2\text{O}} > 10 \cdot \text{Pa}$ ) sont susceptibles de former une quantité d'espèces volatiles significative [62]. Par contre, la présence combinée d'oxygène et de vapeur d'eau va permettre la volatilisation d'une quantité significative de chrome modifiant ainsi la cinétique d'oxydation et dégradant la couche protectrice [62, 137]. Des mélanges  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  peuvent exister en milieu EHT, du côté anodique (air), car des traces de vapeur d'eau peuvent être présentes sous forme d'impuretés. De même, du côté cathodique ( $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) il peut y avoir de l'oxygène résiduel présent dans l'atmosphère. Les réactions pouvant entraîner la formation d'espèces volatiles sont :



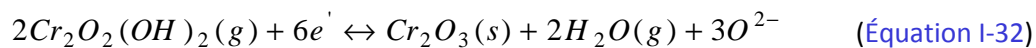
Les domaines de stabilité des oxo-hydroxydes sont représentés sur la [Figure I-22](#).



*Figure I-22 : Pressions de vapeur des espèces volatiles formées par la chromine en milieu EHT en fonction de la température. Calculées pour  $P_{\text{O}_2}=0,21 \text{ atm}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}=0,04 \text{ atm}$  d'après [62] avec les données thermodynamiques issues des travaux de [138] et [134].*

A 800°C, c'est l'espèce  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  qui présente la pression partielle d'équilibre la plus importante. Celle-ci est supérieure à celle de  $\text{CrO}_3$  et évolue très peu avec la température. Dans ce cas, la perte de masse liée à l'évaporation n'est plus négligeable devant la prise de masse liée à la réaction d'oxydation. Ce changement de comportement est illustré par les travaux de Yanauchi *et al.* [139] qui montrent que la constante cinétique d'évaporation mesurée lors de l'oxydation d'une chromine de synthèse entre 1200 et 1300 °C est très supérieure sous  $\text{N}_2\text{-}3\%\text{O}_2$  en comparaison avec celle obtenue sous  $\text{N}_2\text{-}2,4\%\text{O}_2\text{-}19,7\%\text{H}_2\text{O}$ .

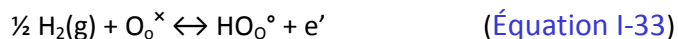
La formation d'espèces volatiles aura deux principaux effets néfastes sur le fonctionnement des cellules EHT. Le premier concerne la diminution de l'épaisseur de la chromine par formation d'espèces volatiles. Cependant, cet effet est très limité lorsqu'un oxyde spinelle  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  est susceptible de se former en partie externe. Le second problème est « l'empoisonnement » par le chrome des cellules. En effet, plusieurs études effectuées sur les SOFC [133, 140-142] ont montré que le chrome volatil issu des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se réduit dans les milieux cathodiques (correspondant au côté anodique pour les EHT) aux points triple (TPB), à proximité de l'interface électrolyte/électrode. Le chrome reprécipite en formant à nouveau de la chromine ou des phases riches en chrome [88, 133, 143]. Plusieurs auteurs [47, 133, 135, 144] proposent la réaction suivante au point triple :



Cette réaction entraîne tout de même la formation des ions oxygène nécessaire au fonctionnement des SOFC (ou EHT) mais avec un rendement moindre. De plus, les sites réactionnels TPB (Triple Phase Boundary) vont être modifiés par la formation de chromine solide, entraînant une diminution rapide des performances de la cellule au cours du temps. Une description générale du transport des espèces en cas de volatilisation a été proposée par Hilpert *et al.* [135].

#### 4. Présence d'hydrogène dans la chromine

Des études ont proposé que l'hydrogène puisse se dissoudre à haute température dans la chromine lors d'oxydation dans les milieux  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Plusieurs auteurs, notamment Norby, émettent l'hypothèse que la présence de cet hydrogène peut changer les concentrations de défauts ponctuels présents dans l'oxyde [145-147]. L'hydrogène se dissout dans la couche d'oxyde en s'associant à un atome d'oxygène situé sur un site normal, l'ensemble est noté  $\text{HO}_\text{o}^\circ$ :

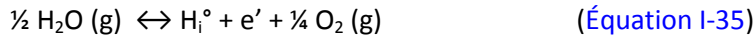


Une autre écriture utilise le proton en position interstitielle  $\text{H}_\text{i}^\circ$ :

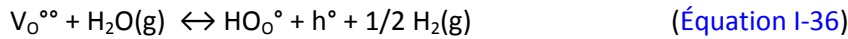


Les deux réactions sont équivalentes si nous considérons que le proton se situe sur un site interstitiel, faiblement lié à un atome d'oxygène en position normale. Le proton peut ainsi se

déplacer de proche en proche pour se lier avec un autre atome d'oxygène (mécanisme dit de « grotthuss » [148]). Le proton peut aussi être issu de la molécule d'eau, sa formation s'écrit alors :



Kofstad [82] démontre que, théoriquement, les protons incorporés dans la couche d'oxyde modifient les équilibres entre les défauts. Ainsi, d'après les [Equations I-36](#), et [I-37](#) la concentration de lacunes d'oxygène diminue quand la concentration de protons ou d'espèces  $\text{HO}_o^\circ$  augmente dans la couche toutes choses égales par ailleurs.



Avec: 
$$K_{39} = \frac{[\text{HO}_o^\circ][h^\circ]P_{\text{H}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{V}_o^{\circ\circ}]} \quad (\text{Équation I-37})$$

## V. Conductivité de la chromine et paramètre ASR

Comme nous l'avons indiqué précédemment, une bonne conductivité électronique des couches d'oxyde de chrome qui se forment sur les aciers et les alliages base nickel chromino-formeurs est un paramètre essentiel dans le bon fonctionnement des interconnecteurs. C'est pourquoi il est important d'évaluer la conductivité des oxydes se formant en milieu EHT et de déterminer quels sont les paramètres susceptibles de l'influencer.

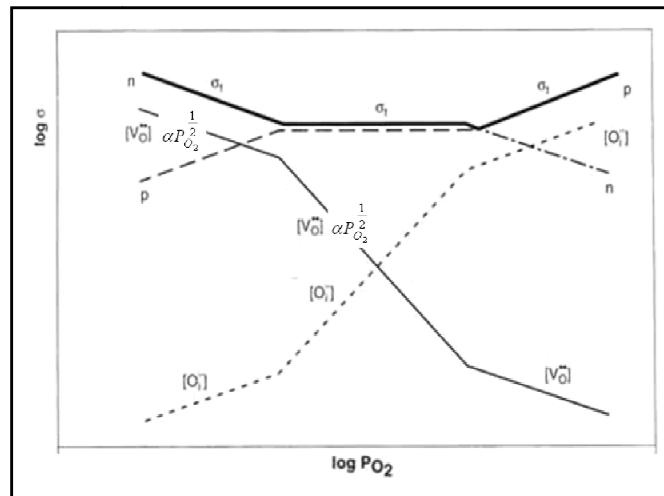
### A. La conductivité électronique dans les cristaux ioniques

La conductivité électronique dans les cristaux ioniques non-stœchiométrique comme la chromine, est liée à la présence de défauts ponctuels. La conductivité totale dans un cristal ionique peut s'écrire comme la somme de la conductivité ionique et électronique. La mobilité des porteurs électroniques étant beaucoup plus élevée que celle des porteurs ioniques, compte tenu de la condition d'électroneutralité ( $z.C_{\text{ionique}}=C_{\text{electronique}}$ ), la conductivité devient:

$$\sigma_{\text{Totale}} = z.F.C_{\text{d-ionique}}.U_{\text{electronique}} \quad (\text{Équation I-38})$$

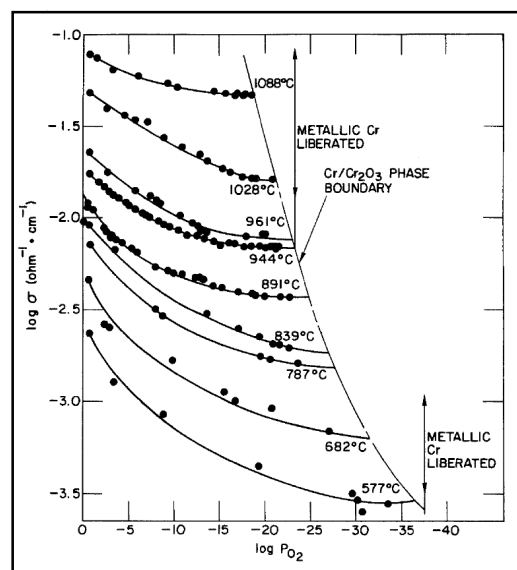
La conductivité (en  $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ ) dépend de la concentration des défauts ionisés prédominants  $C_{\text{d-ionique}}$  (en  $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ), de la mobilité des défauts électroniques  $U_{\text{electronique}}$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ ), du nombre de charge  $z$  et de la constante de Faraday  $F$  (en  $\text{C}.\text{mol}^{-1}$ ). Cette expression permet de montrer que la conductivité dépend de la concentration des défauts ionisés prédominants. Or, comme indiqué dans le [Tableau I-2](#), ces dernières dépendent des pressions partielles du milieu. Il est donc possible à partir

de l'approche de Brouwer de représenter l'évolution de la conductivité d'un cristal ionique en fonction de la pression partielle du milieu comme l'illustre la [Figure I-23](#) :



[Figure I-23](#) : Evolution de la conductivité d'un oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène (cas de conduction électronique et du sous-réseau anionique) [59].

La température aura une influence notable sur la conductivité. En effet, la mobilité et la concentration des porteurs de charges augmentent avec la température (modèle du petit polaron). Park et Natesan [149] ont étudié l'évolution *in situ* de la conductivité de la chromine formée sur du chrome pur, en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température. Les résultats sont illustrés sur la [Figure I-24](#).



[Figure I-24](#) : Evolution de la conductivité de la chromine entre 577°C et 1088 °C, en fonction de la pression partielle d'oxygène (sur une gamme comprise entre 0.2 atm et la pression d'équilibre Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux différentes températures) [149].



La conductivité de la chromine augmente clairement avec la température et la pression partielle en oxygène. La semi-conduction de l'oxyde est de type p pour des températures inférieures à 1000 °C, et devient intrinsèque au-delà de 1000°C. Sachant que l'oxyde est déficitaire en chrome ( $Cr_{2-x}O_3$ ), il est possible que le comportement de type p puisse être associé à la présence de lacunes de chrome.

## B. Définition et mesure du paramètre ASR

L'étude de matériaux métalliques chromino-formeurs pour les interconnecteurs d'EHT nécessite d'évaluer la résistance électronique apportée par chaque composant. Le paramètre utilisé pour évaluer cette propriété est la résistance spécifique de surface exprimée en  $\Omega.cm^2$  et nommée ASR (pour Area Specific Resistance). Ce paramètre est également utilisé dans le cadre des études SOFC. Ce paramètre peut s'exprimer de la manière suivante :

$$ASR = \rho_a \cdot e_a + \rho_{ox} \cdot e_{ox} \quad (\text{Équation I-39})$$

Avec,  $\rho_a$  qui est la résistivité de l'alliage (en  $\Omega.cm$ ),  $e_a$  l'épaisseur d'alliage traversé par le courant (en cm),  $\rho_{ox}$  la résistivité de l'oxyde et  $e_{ox}$  l'épaisseur de l'oxyde. Ainsi, la mesure ASR est la somme des contributions de l'alliage et de l'oxyde formé à haute température. Cependant, comme l'illustre le [Tableau I-6](#), la résistivité de l'alliage (de l'ordre du  $\mu\Omega.cm$ ) est très inférieure à celle de l'oxyde (entre 1 et  $10^4 \Omega.cm^2$ ). On considère donc que:

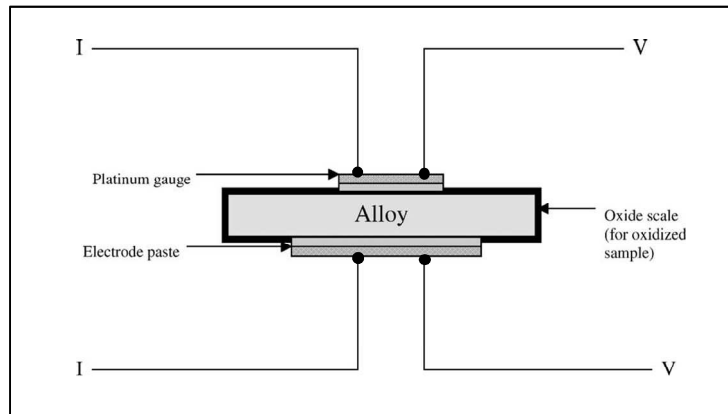
$$ASR \approx \rho_{ox} \cdot e_{ox} \quad (\text{Équation I-40})$$

**Tableau I-6 :** Valeurs de résistivités à haute température de quelques alliages et oxydes [46, 93, 94, 150, 151].

Matériaux	Résistivité ( $\Omega.cm$ )	Matériaux	Résistivité ( $\Omega.cm$ )
Crofer 22 APU	$5 \cdot 10^{-5}$ à 800°C	SiO <sub>2</sub>	$7 \cdot 10^6$ à 600°C
Alliage 230	$1 \cdot 10^{-4}$ à 800°C	NiO	5-7 à 900°C
YSZ	19 à 900°C	LaCrO <sub>3</sub>	3 à 700°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^8$ à 700°C	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^7$ à 600°C
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^2$ à 800°C	LaMnO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^2$ à 800°C
TiO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^2$ à 900°C	Mn <sub>1.5</sub> Cr <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^1$ à 800°C

Il est établi que dans le cadre des études d'interconnecteurs, pour certaines architectures de stacks, que la valeur du paramètre ASR doit être inférieure à 0,5  $\Omega.cm^2$  après plusieurs heures d'exposition afin de garantir un compromis coût/production optimum [31].

Les dispositifs de mesure ASR les plus souvent rencontrés dans la littérature [34, 48, 152, 153] utilisent la méthode de mesure de la résistivité de Van der Pauw également appelée « méthode des 4 pointes » et illustrée à la [Figure I-25](#).



*Figure I-25* : Schéma d'un dispositif de mesure de l'ASR par la méthode de Van der Pauw (« méthode des 4 pointes ») [34].

Cette méthode consiste à appliquer un courant à travers une couche d'oxyde formée à haute température sur un alliage à l'aide de deux des quatre pointes. Le potentiel est mesuré aux bornes de l'échantillon grâce à deux autres pointes. Cette mesure est effectuée pour plusieurs valeurs de courant. Grâce à la loi d'Ohm, il est possible d'en déduire la résistance du film d'oxyde que l'on multiplie par la surface de contact pour obtenir le paramètre ASR. En pratique, les fils qui permettent d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant sont généralement en platine. Ils sont reliés à une grille, elle aussi en platine, qui est collée à la surface de l'échantillon à l'aide d'une pâte de platine. Une étape de préoxydation peut être nécessaire pour garantir le contact de la grille sur la surface de l'échantillon. Le platine est choisi pour son comportement relativement inerte vis-à-vis de la corrosion à haute température et pour sa faible résistivité.

Cette technique de mesure pose tout de même quelques problèmes pour suivre l'évolution du paramètre ASR au cours du temps à haute température. Il est légitime de se demander si certains paramètres ne sont pas susceptibles d'influencer la mesure :

- Modification des équilibres d'interface et de la surface réactionnelle par le platine
- la surface de contact ohmique réelle est difficile à évaluer

Dans leurs travaux, Zhu et Deevi [34] expriment l'évolution de l'ASR d'un alliage, sur lequel croît un oxyde suivant un régime parabolique, en fonction du temps de la manière suivante :

$$ASR = \rho_{ox} \cdot e_{ox} = \frac{\sqrt{k_0 \cdot t}}{\sigma_0} \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} E_{ox} + E_{co}}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Équation I-41})$$

- où :
- $k_0'$  est un terme pré-exponentiel lié à la constante parabolique  $k'$  et considéré constant
  - $\sigma_0$  est un terme pré-exponentiel lié à la conductivité et considéré constant
  - $T$  est la température absolue en kelvin
  - $E_{ox}$  est l'énergie d'activation du phénomène d'oxydation en  $\text{Kj.mol}^{-1}$
  - $E_{co}$  est l'énergie d'activation du phénomène de conduction en  $\text{Kj.mol}^{-1}$
  - $k$  est la constante de Boltzmann

L'expression I-41 est le produit d'une fonction exponentielle qui montre que le phénomène est thermiquement activé ; et d'un terme pré-exponentiel qui dépend du temps. Cette expression montre que l'évolution de l'ASR au cours du temps pour une température fixée, est d'allure parabolique ( $\text{ASR}=f(t^{1/2})$ ). On remarque également que la nature de l'oxyde formé peut avoir un rôle important car les propriétés de conduction intrinsèques propres à l'oxyde formé interviennent par  $E_{co}$  et  $\sigma_0$ .

Il est courant de représenter, comme illustré sur la Figure I-26 : les valeurs ASR d'un oxyde pour différentes températures via une représentation d'Arrhenius :  $\log(\text{ASR}/T) = f(1/T)$ . L'évolution des droites ainsi tracées montre que l'ASR diminue avec la température et que les valeurs des pentes correspondent à l'expression de l'énergie d'activation du phénomène de conduction et d'oxydation définie par l'expression :

$$\text{pente} = \left( \frac{-\frac{1}{2}E_{ox} + E_{co}}{k} \right) \quad (\text{Équation I-42})$$

Cependant, remarquons que si la mesure est faite pour une couche épaisse et dont la croissance est lente (l'épaisseur varie très peu durant les mesures aux différentes températures), cette technique ne donne, *a priori*, accès qu'à la valeur de  $E_{co}$ .

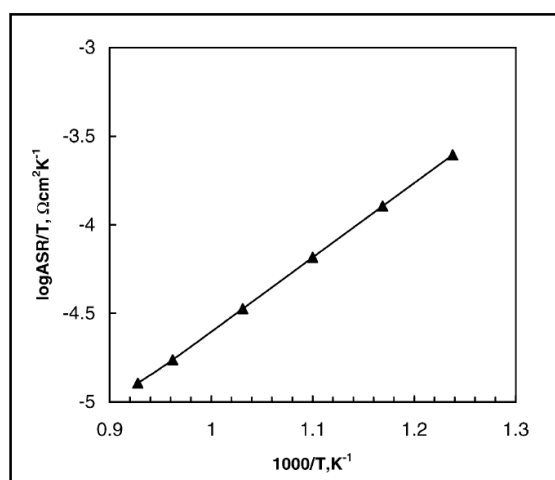


Figure I-26 : Représentation d'Arrhenius illustrant l'évolution de l'ASR en fonction de la température pour un alliage Fe-26Cr oxydé pendant 48 sous air [154].

## C. Evolution du paramètre ASR pour les interconnecteurs d'EHT

### 1- Sous air

L'évolution au cours du temps du paramètre ASR à haute température sous air, a été étudié par de nombreux auteurs. A titre d'exemple, les résultats de England et Virkar [55] sont présentés sur la Figure I-27. D'après l'expression I-41, l'ASR évolue de manière parabolique en fonction du temps si seule la croissance de la couche d'oxyde (qui suit un régime parabolique) influence cette évolution. Sur la Figure I-27, après quelques dizaines d'heures, l'ASR ne tend pas vers une évolution parabolique (droite en  $t^{1/2}$ ). Cela implique que l'ASR dans ce cas n'évolue pas simplement avec l'épaisseur de l'oxyde qui se forme. England explique cela par une modification de la composition de la couche d'oxyde au cours du temps (incorporation au cours du temps d'éléments mineurs issus de l'alliage).

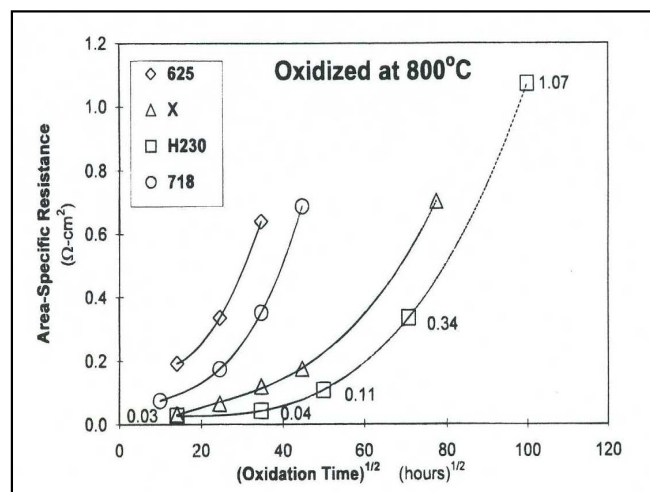


Figure I-27 : Evolution du paramètre ASR en fonction de la racine carré du temps pour plusieurs alliages base nickel chromino-formeurs (Inconel 625 : Ni-22Cr, Inconel 718 : Ni-22Cr, Hastelloy X : Ni-24Cr et Haynes 230 : Ni-26Cr) sous air et à 800°C issus de [55].

La figure précédente montre également qu'après 1500 heures d'exposition, les différents alliages commerciaux à base nickel tous chromino-formeurs (%Cr entre 17 et 23) testés par England et Virkar montrent des valeurs d'ASR qui sont toutes supérieures à 0,5 Ω·cm<sup>2</sup> (valeur limite acceptable pour l'EHT). Cependant l'alliage 230 offre le paramètre ASR le plus faible d'entre tous et la valeur obtenue après 10000 heures (1/4 du temps de vie souhaité pour les interconnecteurs) est de 1,07 Ω·cm<sup>2</sup>.

Fergus [47] a comparé l'évolution du paramètre ASR de quelques aciers ferritiques chromino-formeurs comme le montre la Figure I-28. Il semble dans un premier temps que l'augmentation de la teneur en chrome permette une diminution du paramètre ASR. De plus, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour des alliages contenant de l'aluminium et donc susceptibles de former une couche d'alumine dont la résistivité est très importante (5.10<sup>8</sup> Ω·cm à 700 °C). Au contraire, ceux contenant du manganèse ou du titane sont les plus faibles car ils ont la

possibilité de former une phase spinelle de résistivité plus faible que la chromine ( $20 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $800^\circ\text{C}$ ) ; ou de doper favorablement la couche de chromine par du titane [155].

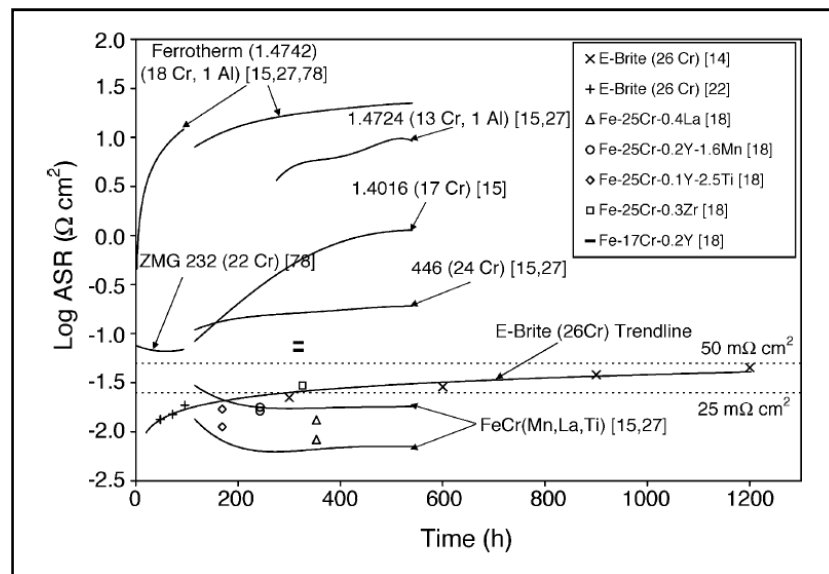


Figure I-28 : Evolution du paramètre ASR en fonction du temps pour plusieurs aciers chromino-formeurs exposés sous air à  $800^\circ\text{C}$  [47].

## 2. Sous mélange hydrogène-vapeur d'eau

Le nombre d'études sur l'évolution de l'ASR en milieu  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  est très limité dans la littérature. Cependant les études effectuées montrent des différences marquées avec le comportement sous air. En effet, les Figure I-29a et Figure I-29b comparent l'évolution du paramètre ASR en fonction de la température de l'alliage base nickel H230 en atmosphère anodique (air) et cathodique ( $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) à différents temps d'exposition [55, 56]. Pour cet alliage et sur des temps d'exposition du même ordre, le paramètre ASR est beaucoup plus important sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  que sous air. Par exemple, après 500 heures d'exposition sous  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ , la valeur obtenue à  $800^\circ\text{C}$  est égal à  $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , alors qu'après 600 heures sous air elle n'atteint que  $0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Brylewski *et al.* [53] ont fait la même comparaison sur un acier ferritique inoxydable possédant 16% de chrome (SUS430) et ils observent également un paramètre ASR plus important sous mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) que sous air ( $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) après 10000 heures à  $800^\circ\text{C}$ .

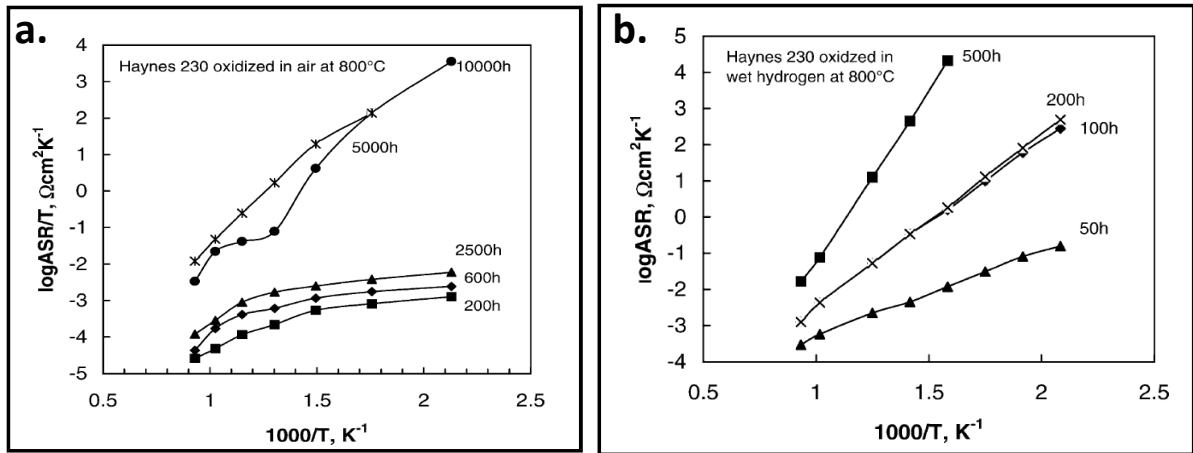


Figure I-29 : Valeurs ASR obtenues à 800°C à différentes températures et à plusieurs durées pour l’alliage 230 : **a.** sous air ; **b.** sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (travaux de [55, 56] issus de [144]).

La comparaison de quelques valeurs ASR issues de la littérature pour deux alliages commerciaux (l’alliage K41X : Fe-18Cr et l’alliage 230 : Ni-22Cr) confirme cette différence comme l’illustre la Figure I-30.

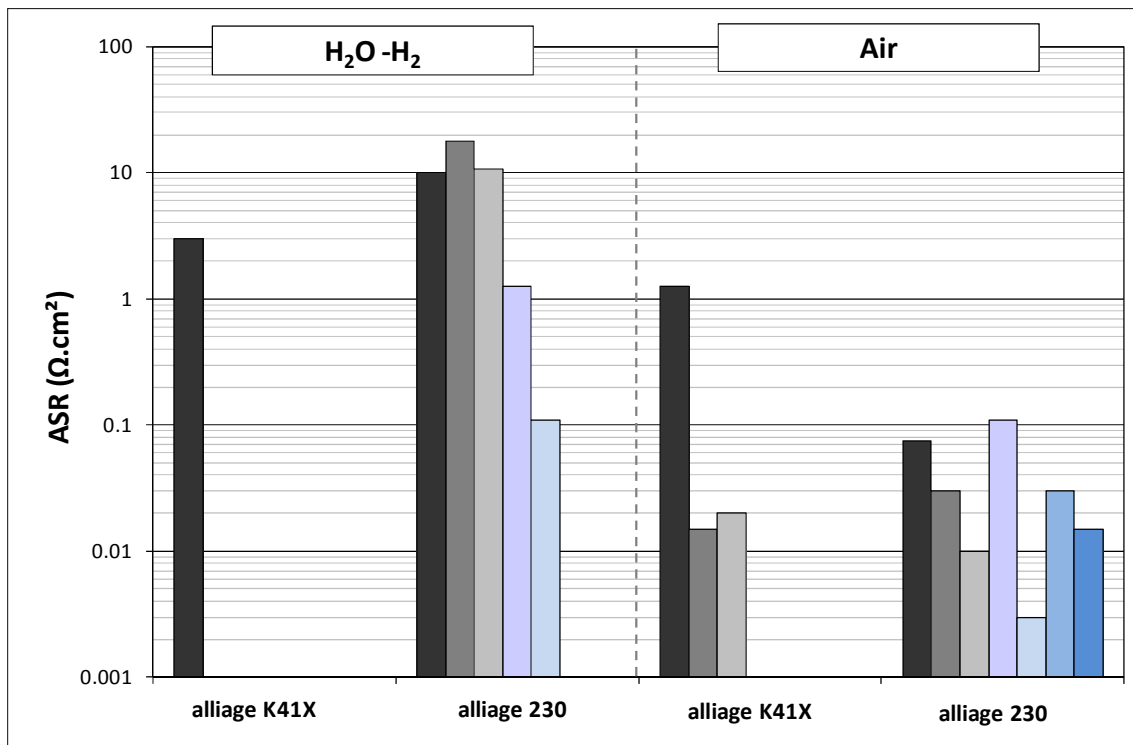


Figure I-30 : Comparaison des paramètres ASR obtenus à 800°C dans les milieux EHT pour l’acier ferritique K41X et l’alliage base nickel 230 [31, 34, 44, 47, 48, 55, 56, 98, 102, 105, 110, 111, 156-159].

Plusieurs origines peuvent être invoquées pour expliquer cette différence de comportement entre les milieux anodiques et cathodiques. Tout d'abord, les constantes cinétiques d'oxydation peuvent différer d'un milieu à l'autre, or ces constantes sont liées à l'ASR. De plus, le fait qu'à haute température et en présence de vapeur d'eau la chromine puisse partiellement s'évaporer, peut expliquer une modification de la conductivité. Enfin, la possibilité que le mécanisme de croissance soit différent (nature de défauts majoritaires différents) sous air et sous vapeur d'eau peut engendrer des propriétés électroniques différentes et donc une différence de la valeur ASR.

### D. Influence de protons sur la conductivité de la chromine

Des études effectuées sur la chromine en milieu  $H_2/H_2O$  [160] ont permis de montrer l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur la conductivité de l'oxyde entre 440 et 1000 °C. La Figure I-31 issue de ces travaux, montre que l'augmentation de la pression d'hydrogène entraîne une diminution de la conductivité de l'oxyde. Or la conductivité  $\sigma$  est directement liée à la concentration de défauts présents dans un matériau pour une température donnée [59]. Il semble donc que la pression partielle d'hydrogène  $P_{H_2}$  du milieu puisse, par l'intermédiaire du défaut  $H_i^\circ$  (voir le chapitre I, §IV.B.4), modifier la concentration des défauts au sein de l'oxyde.

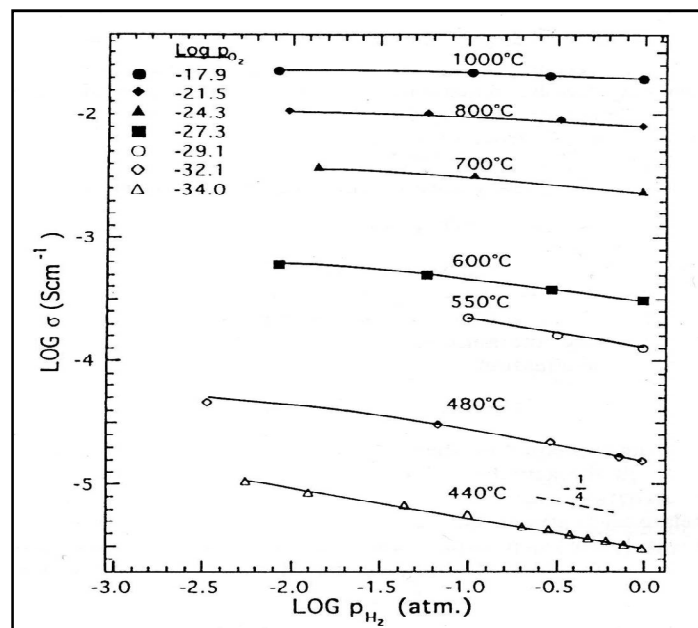


Figure I-31 : Conductivité de la chromine entre 440 °C et 1000 °C en fonction de la pression partielle d'hydrogène pour une pression partielle en oxygène constante à différentes températures [160].

## ***VI. Influence d'un revêtement sur le comportement d'alliages chromino-formeurs en milieu EHT***

L'application de revêtements sur les interconnecteurs a souvent été proposée comme une solution pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et leur conductivité [77, 94, 150, 161-167]. Ces études concernent le plus souvent les aciers ferritiques. La présence d'un revêtement peut permettre de diminuer la cinétique de croissance des couches d'oxyde qui se forment dans les milieux EHT. L'évaporation de chrome sous forme d'espèces volatiles peut également être diminuée et enfin, l'adhésion des couches d'oxyde peut être renforcée. Cette partie a pour but d'illustrer ces effets bénéfiques à travers diverses études de la littérature.

### ***A. Les revêtements contenant des éléments réactifs***

Les éléments réactifs (ER) les plus employés appartiennent à la famille des terres rares qui comprend l'yttrium, le scandium et l'ensemble des lanthanides. Leur effet est connu depuis plusieurs dizaines d'années [150]. Les plus employés pour modifier le comportement des alliages métalliques à haute température sont le lanthane et l'yttrium.

Les dépôts d'éléments réactifs sous la forme oxydée :  $(ER)_aO_b$  sont souvent utilisés pour optimiser le comportement des interconnecteurs. Les deux principales techniques employées pour ce type de dépôts sont le procédé sol-gel [168] et la technique MOCVD (Metal-organic Chemical Vapor Deposition) [48, 163, 169]. Le premier procédé consiste à immerger le substrat dans un sel contenant les précurseurs (porteurs des ER). On chauffe ensuite le matériau pour évaporer le solvant et n'obtenir que le matériau recouvert des précurseurs. Un traitement thermique en milieu oxydant permet de former en surface l'oxyde de l'élément réactif correspondant. Le procédé peut être répété plusieurs fois pour ajuster l'épaisseur du dépôt d'oxyde. Le procédé MOCVD consiste à sublimer des espèces métallo-organiques servant ainsi de précurseurs. Les espèces gazeuses ainsi formées sont amenées via un flux d'azote, vers un four où se situe l'échantillon qui doit recevoir le dépôt. Parallèlement un flux d'oxygène est amené jusqu'au four dans les bonnes proportions (suivant la stœchiométrie d'oxyde désirée). Le précurseur se dissocie alors à la surface du substrat pour réagir avec l'oxygène et former une couche d'oxyde de l'élément réactif choisi.

Il existe d'autre type de revêtements (spinelle, pérovskite,..) qui sont également utilisé pour l'optimisation des matériaux d'interconnecteurs [170-172]. De nombreuses techniques de dépôt peuvent être utilisées pour cela (barbotine, dépôt électrolytique, PVD-Magnétron, sol-gel, déposition pulsée par laser,...) mais nous ne les détaillerons pas dans le cadre de cette revue bibliographique.

### ***B. Influence des éléments réactifs***

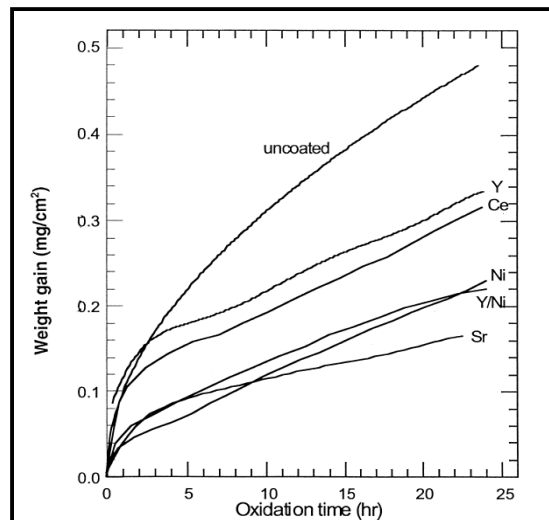
Leur présence dans de faible proportion (dans la matrice ou sous forme de revêtement) entraîne des effets très importants dans le cadre de l'oxydation à haute température. Même si la



littérature traite de nombreux effets associés à la présence de ces éléments réactifs, nous ne développerons que ceux qui touchent les problématiques liées aux interconnecteurs pour l'électrolyse à haute température.

### 1. Influence sur la cinétique d'oxydation

Comme exposé précédemment, la croissance des oxydes sur les alliages chromino-formeurs se fait en règle générale via le réseau cationique (croissance externe) car le chrome diffuse plus rapidement que l'oxygène à travers la chromine. Lorsque des éléments réactifs sont présents, nous remarquons une nette diminution de la cinétique d'oxydation. Cet effet a été constaté pour plusieurs éléments réactifs (La, Y, Nd, Ce), que ce soit sur des aciers ferritiques ou sur des alliages base nickel [48, 77, 94, 163, 167, 173-175]. La [Figure I-32](#) illustre l'effet que peut avoir des éléments réactifs lorsqu'ils sont ajoutés sous forme de dépôts sur un acier inoxydable AISI 446 [167].



*Figure I-32 : Effet d'éléments réactifs présents sous forme d'un dépôt sur l'oxydation à 900°C sous air d'un acier ferritique (l'alliage 446) possédant entre 23 et 27 %m de chrome issue de [167].*

Le rôle joué par la présence d'éléments réactifs dans le ralentissement des cinétiques d'oxydation des alliages n'est pas clairement établi. Cependant deux théories sont le plus souvent avancées. La première fait intervenir la ségrégation des éléments réactifs aux joints de grains [175-178]. Du fait de leur faible solubilité dans la chromine, les éléments réactifs vont ségréger dans les joints de grains de l'oxyde comme l'illustre la [Figure I-33](#). Le rayon ionique plus important des éléments réactifs en comparaison du rayon des cations de chrome entraîne un blocage de la diffusion du chrome au niveau des joints de grains réduisant la cinétique de croissance de la chromine. La diffusion de l'oxygène (généralement plus lente que celle du chrome) à travers la couche d'oxyde devient alors prépondérante. Cela a pour effet principal la diminution des constantes cinétiques d'oxydation et un changement de mécanisme de croissance de la chromine qui devient majoritairement anionique.

La deuxième explication associée à l'effet des éléments réactifs, consiste à penser que ces derniers jouent un rôle de « poison » à l'interface métal-oxyde (modèle de l'interface empoisonnée) [179-181]. Les éléments réactifs présents le long de l'interface métal-oxyde bloqueraient la montée de dislocations dans le métal sous-jacent. Or, ces dislocations permettent l'annihilation des lacunes de chrome à l'interface métal-oxyde, la cinétique d'oxydation en serait donc ralentie. Cette hypothèse ne fait pas l'unanimité car elle ne rend pas compte du rôle des éléments réactifs présents au sein de la couche.

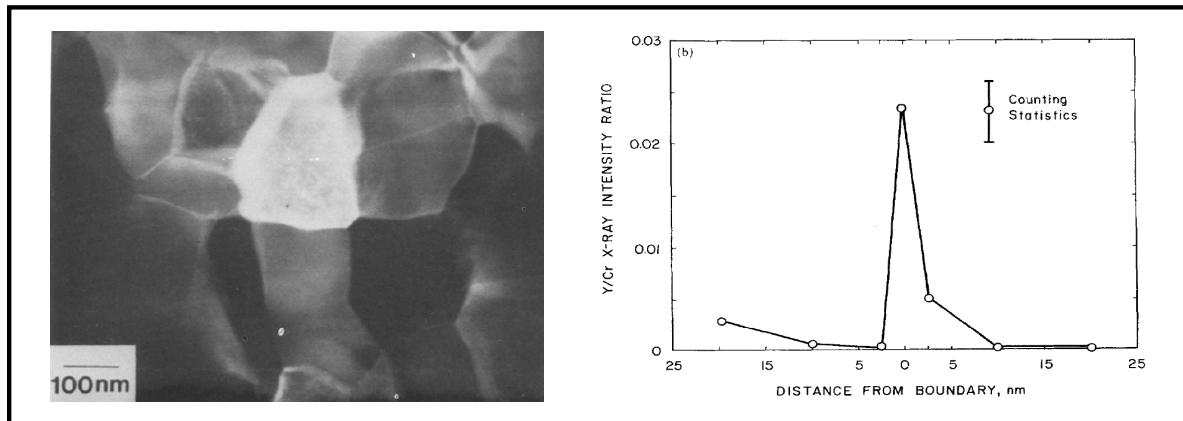


Figure I-33(issu de [182]) : A gauche : Image MET de grains de chromine formés à 900°C pendant 20h sous oxygène sur du chrome pur ayant subi une implantation d'ions yttrium. A droite : évolution du rapport d'intensité en Y et Cr des pics EDX de part et d'autre d'un joint de grain de chromine.

## 2. Influence sur les propriétés mécaniques

Le changement de mécanisme de croissance (de cationique à anionique) et le ralentissement de la vitesse d'oxydation amènent des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques des couches d'oxyde. Il est souvent rapporté que la présence d'éléments réactifs entraîne une augmentation du nombre de sites de germination aux temps initiaux. En conséquence, les couches de chromine résultantes posséderont des tailles de grains plus faibles qu'en l'absence de ces éléments réactifs et de morphologie équiaxe (alors qu'ils sont de forme colonnaire en l'absence d'éléments réactifs) comme l'illustre la Figure I-34. Cette nouvelle morphologie va permettre une meilleure « plasticité » de la couche d'oxyde. Ainsi l'oxyde va pouvoir accommoder de manière plus importante les contraintes de croissance qui apparaissent lors de la formation de l'oxyde.

L'adhérence des couches d'oxyde est également améliorée de façon importante [175, 183, 184]. Le changement du sens de croissance de l'oxyde va permettre d'éviter l'injection de lacunes cationiques dans le métal, et favoriser ainsi l'ancrage de la couche dans la matrice sous-jacente. Les tests de cyclages thermiques qui sollicitent l'adhérence des couches par le biais de contraintes thermiques, montrent que la présence des éléments réactifs diminue le décollement des couches d'oxyde [183].

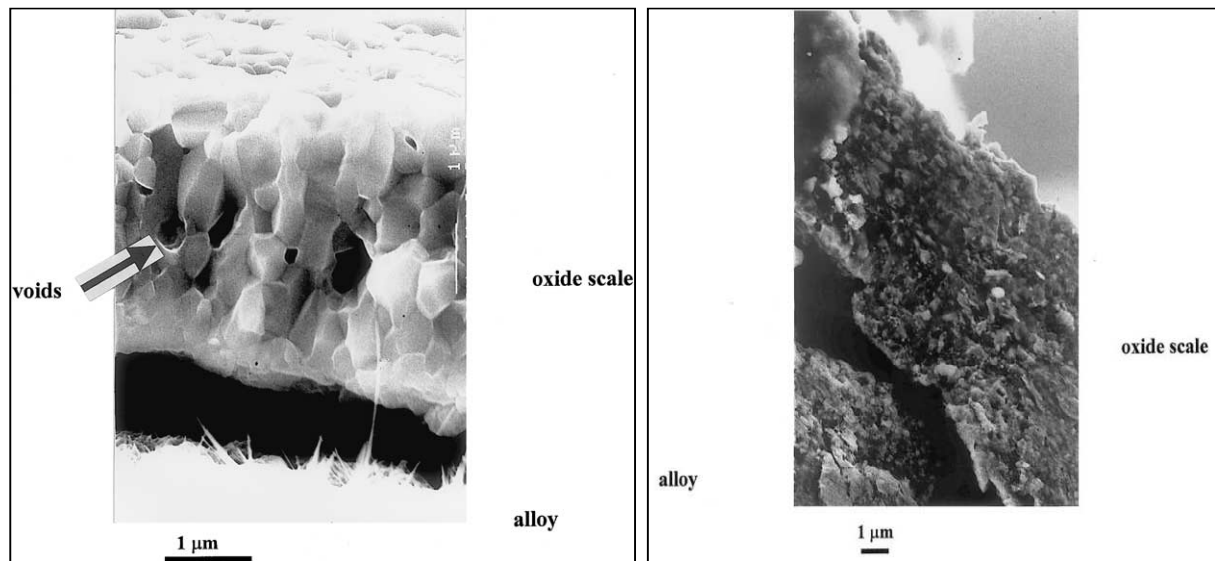


Figure I-34 (issue de [184]): Fractures observées par MEB de deux échantillons de Fe-30Cr oxydés sous air à 1000°C pendant 24h ; en l'absence d'élément réactifs (à gauche) et avec un dépôt de  $Nd_2O_3$  (à droite).

### 3. Influence sur le paramètre ASR

Il existe un effet bénéfique des éléments réactifs sur l'évolution du paramètre ASR comme l'illustre la Figure I-35a pour le cas de l'oxydation d'un acier ferritique dopé en yttrium. Dans cet exemple, l'auteur attribue la diminution de l'ASR à une diminution de la cinétique d'oxydation liée à la présence de l'yttrium [185]. Le nickel agit lui d'une autre manière puisque sa présence dans la couche d'oxyde permet une augmentation de la concentration de porteur de charges, diminuant donc également la valeur ASR.

L'effet des ER reste vrai pour les différents milieux de l'électrolyse haute température comme le montre la Figure I-35b. Dans ce cas, Oishi *et al.* [186] attribuent la diminution d'ASR à une modification du mécanisme de croissance (passage d'une croissance externe à une croissance interne) de la couche d'oxyde, liée à la présence du lanthane.

Outre diminuer l'épaisseur des couches formées, ou bien encore la doper, les éléments réactifs peuvent également avoir une influence sur leurs propriétés de conduction en formant de nouvelles phases lors de l'oxydation. En effet, lorsqu'un revêtement d'oxyde de lanthane est déposé sur un alliage base nickel chromino-formeur, ce dernier, lors de l'oxydation, peut former une phase pérovskite  $LaCrO_3$  dont la résistivité ( $0,3 \Omega \cdot cm$  à  $700^\circ C$ ) est inférieure à celle de la chromine ( $200 \Omega \cdot cm$  à  $800^\circ C$ ). Le paramètre ASR se voit ainsi diminuer sensiblement comme l'illustre les travaux de Fontana *et al.* [48].

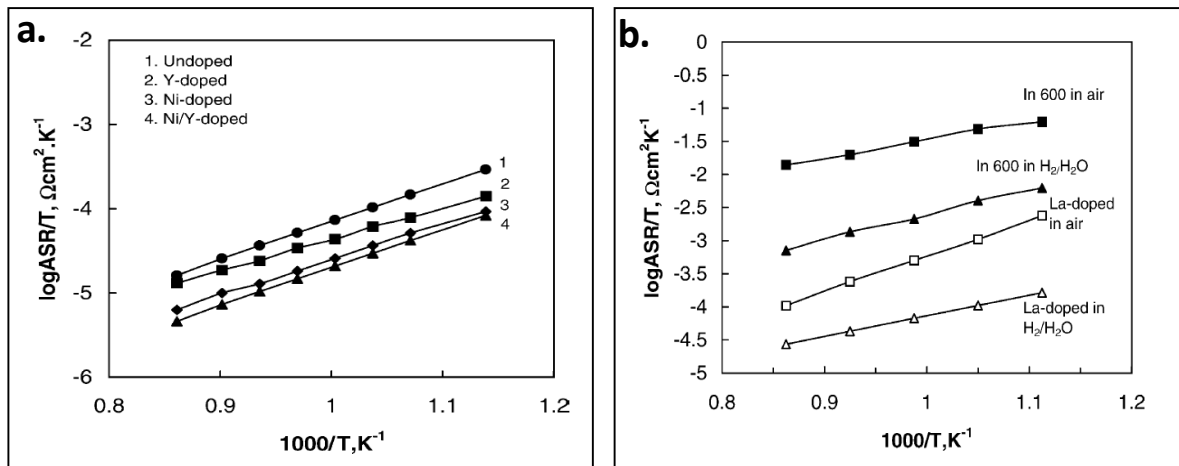


Figure I-35 : **a.** Influence de l'yttrium sur l'évolution du paramètre ASR lors de l'oxydation d'un alliage Fe-26Cr-1Mo sous air pendant 24 h [185]. **b.** influence du dopage en lanthane sur le paramètre ASR d'un alliage base Ni-16Cr en milieu anodique et cathodique à 900°C pendant 200 h [186].

### C. Effet d'un revêtement sur la volatilisation des oxydes de chrome

L'application d'un dépôt (ne contenant pas nécessairement des éléments réactifs) sur un alliage chromino-formeur peut être une solution pour éviter la formation des espèces volatiles (voir la partie I-IV.B.3). Dans ce cas, à haute température, la couche de chromine qui se forme sous ce dépôt est isolée du milieu oxydant et ne peut donc former les espèces volatiles. Collins *et al.* [187] montrent que la présence d'un dépôt de  $\text{CoMnO}$  sur deux alliages chromino-formeurs (Crofer22APU et 430 SS) permet de diminuer sensiblement la constante cinétique de volatilisation comme le montre la Figure I-36.

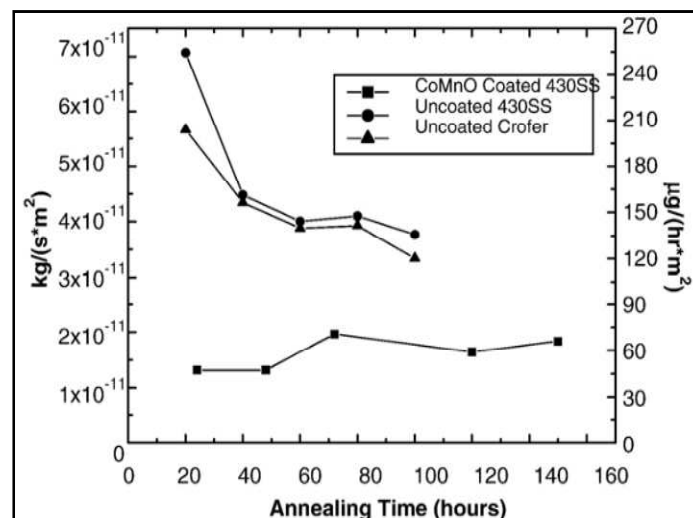


Figure I-36 : Illustration de l'effet d'un dépôt sur la cinétique d'oxydation de l'acier ferritique 430ss (16-18% Cr) lors d'une exposition sous air humidifiée à 800°C [187].

## VII. Conditions particulières liées au fonctionnement EHT

### A. Influence d'un champ électrique sur la cinétique d'oxydation

Comme nous l'avons mentionné dans la partie I-III.C.2, l'étude des cinétiques d'oxydation des alliages chromino-formeurs s'appuie sur la théorie de Wagner. Dans cette théorie, une des hypothèses simplificatrices est qu'il n'y a pas de courant électrique net à travers la couche d'oxyde et les phénomènes de charges locales sont négligés. Or, dans le cas de l'électrolyse haute température, les interconnecteurs métalliques sont traversés par un champ électrique (de l'ordre de quelques volts par mètre) qui alimente les cellules du stack et permet l'électrolyse de la vapeur d'eau. Très peu d'auteurs ont travaillé sur l'influence d'un champ électrique sur la cinétique d'oxydation d'un alliage à haute température. Jorgensen *et al.* [188-190] ont étudié l'oxydation du silicium sous air à 850°C et ont mesuré l'influence que pouvait avoir l'application d'un potentiel sur la vitesse d'oxydation. La Figure I-37 illustre les cinétiques d'oxydation obtenues en l'absence et en présence d'un potentiel (négatif ou positif).

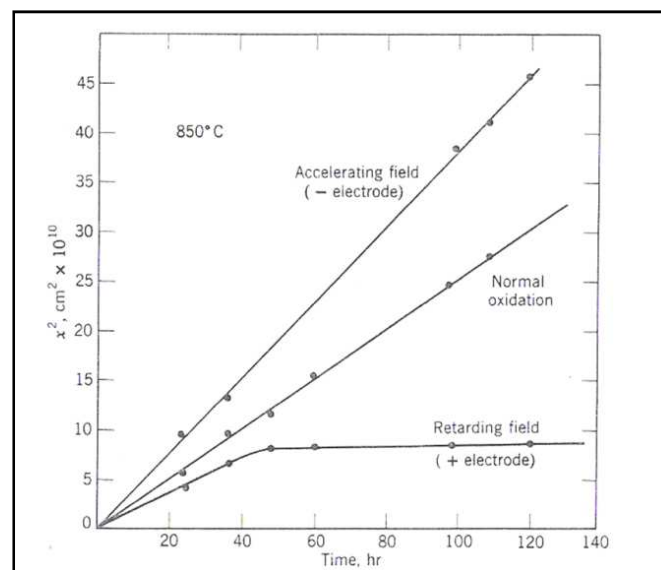
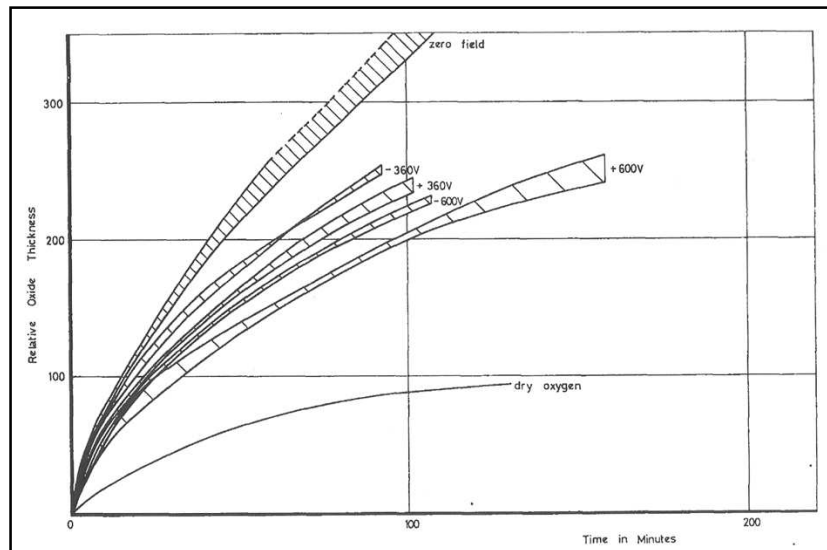


Figure I-37 : Illustration de l'effet d'un champ électrique sur l'oxydation du silicium à 850°C [188-190].

Le signe du potentiel influence le sens de variation de la cinétique d'oxydation. Cela se traduit par le fait que le potentiel aura tendance à accélérer ou à ralentir les espèces ioniques diffusant dans l'oxyde. Pour un potentiel positif, après 50 heures, la cinétique semble s'arrêter. L'auteur indique que cet effet intervient pour un potentiel égal à 1,62 eV ce qui est proche du potentiel électrochimique de la silice : 1,72 eV. L'auteur considère alors que la réaction d'oxydation est presque stoppée.

Leach et Nehru [191] ont également étudié l'influence d'un champ électrique sur l'oxydation de l'uranium à température ambiante sous oxygène saturée de vapeur d'eau. Ils mesurent l'évolution

de la prise de masse au cours du temps à l'aide d'un système optique. Ils estiment qu'un potentiel d'environ 100V/cm peut suffire à influencer la constante cinétique d'oxydation. La [Figure I-38](#) illustre les résultats obtenus pour plusieurs potentiels, de signes différents. Dans tous les cas, les cinétiques sont plus lentes en présence du potentiel par rapport au cas où le champ appliqué est nul (zero field). En l'absence de vapeur d'eau la cinétique d'oxydation est la plus faible.



*Figure I-38 : Illustration de l'effet d'un champ électrique sur l'oxydation de l'uranium à 20°C sous oxygène saturée en vapeur d'eau [191].*

### **B. Effet d'une atmosphère duale**

Lorsque les alliages chromino-formeurs sont testés en oxydation en laboratoire sous atmosphère anodique (air) ou cathodique ( $H_2-H_2O$ ) séparément, toutes les faces de l'échantillon ne voient que l'une ou l'autre atmosphère à la fois. Or, lors du fonctionnement des empilements d'électrolyse haute température, les interconnecteurs jouent le rôle de barrière entre le milieu anodique et cathodique. Le matériau est alors soumis au milieu anodique sur une face et au milieu cathodique sur l'autre. Le matériau se trouve alors en atmosphère dite duale. Il y a alors aux bornes de l'échantillon un gradient de potentiel chimique important qui peut modifier le comportement de l'échantillon en oxydation. Certaines études se sont intéressées à cet effet d'atmosphères duales [192-198].

Les études menées sur des matériaux d'interconnecteurs dans le cadre des piles SOFC ont montré qu'en règle générale, l'influence de l'atmosphère duale n'est surtout visible que du côté anodique (air) [195, 196]. Yang *et al.* [196] ont montré que les aciers ferritiques possédant moins de 20% de chrome semblent moins protecteurs sous air en atmosphère duale que lorsqu'ils sont exposés uniquement à l'air. C'est le cas de l'acier AISI 430 (17% Cr) qui forme de la chromine à 800°C sous air, alors que des nodules d'hématite apparaissent côté air sous « atmosphère duale ». Des aciers ferritiques comme le Crofer 22APU avec plus de chrome (23%) ne forment pas de nodules mais montrent côté air un léger enrichissement en fer de la surface de la couche d'oxyde. Un effet

similaire est observé par Holcomb [197] pour un alliage de 316L (17%Cr). Pour ce même alliage il existe également des différences de morphologies en surface. Nakagawa *et al.* [195] ont étudié plusieurs aciers avec des teneurs croissantes en chrome (de 2% à 12 %). Ils remarquent comme précédemment une modification du comportement en atmosphère duale du côté anodique (air) par formation d'oxyde de fer. Il note que la morphologie de surface est identique sous air et sous atmosphère  $H_2$ - $H_2O$  en condition duale. Dans le cas des alliages Ni-Cr, des études montrent qu'il existe de petites différences de morphologie mais le caractère protecteur des couches d'oxyde formées est conservé sous air même sous atmosphère duale [105].

La plupart des auteurs expliquent le changement de comportement du côté exposé sous air, lors d'essais en atmosphère duale, par la capacité de l'hydrogène issu du milieu  $H_2/H_2O$  à diffuser rapidement dans le substrat jusque la face opposée. La présence d'hydrogène à l'interface métal-oxyde (côté air) va modifier les équilibres d'interface et donc la force motrice responsable de la croissance de la couche d'oxyde. Des mesures de perméation d'hydrogène montrent un effet direct sur la cinétique de croissance des alliages. Cet effet diminue lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmente [195].

En résumé, les études sous atmosphère duale montrent un changement de comportement des alliages du côté anodique EHT (air) dû au transport de protons issus du milieu cathodique ( $H_2/H_2O$ ) à travers l'échantillon, modifiant l'équilibre du côté air à l'interface interne. Cet effet est plus marqué pour les aciers ferritiques que pour les alliages base nickel. Pour les aciers ferritiques, cet effet semble diminuer avec l'augmentation de la teneur initiale en chrome dans l'alliage.

## Bilan de la revue bibliographique

L'un des points clés dans le bon fonctionnement des cellules d'électrolyse à haute température concerne le choix du matériau pour les interconnecteurs. En effet, l'interconnecteur doit pouvoir fonctionner pendant 40 000 heures à 800 °C en milieu EHT. Cela implique que le matériau puisse résister à la corrosion sous air et sous mélange hydrogène/vapeur d'eau. Les interconnecteurs doivent en outre permettre l'alimentation des cellules en courant pour garantir l'électrolyse de la vapeur d'eau. Il faut donc que ces interconnecteurs possèdent une très bonne conductivité pendant toute leur durée de vie.

Les matériaux métalliques font office de bons candidats en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leur bonne usinabilité et de leurs excellentes propriétés de conduction électronique. Parmi ces matériaux, les plus prometteurs semblent être les aciers ferritiques inoxydables et les alliages base nickel chromino-formeurs. Le point commun entre ces deux familles de matériaux est qu'ils sont chromino-formeurs, c'est-à-dire qu'ils forment à haute température une couche de chromine protectrice vis-à-vis des milieux EHT (air et mélanges H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O). La cinétique de croissance de ces couches d'oxyde à haute température est généralement parabolique. La littérature montre que les alliages base nickel possèdent une cinétique d'oxydation généralement plus lente que les aciers ferritiques. Cependant ces derniers sont plus avantageux d'un point de vue du coût et présentent un coefficient d'expansion thermique plus proche de celui des cellules d'électrolyse. Lorsque l'alliage contient du titane, du silicium ou de l'aluminium il est possible de former des précipités par oxydation interne. La formation de ces oxydes reste mineure devant celle de la chromine. La présence de Mn permet également de faire apparaître en surface de la chromine, le spinel (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les études en milieu EHT montrent qu'en milieu cathodique il est possible de former des espèces volatiles qui peuvent être problématique pour les applications EHT en raison d'une dégradation de la couche d'oxyde et d'un empoisonnement possible de la cellule EHT par ces espèces.

Les études concernant la recherche du mécanisme responsable de la croissance de ces couches de chromine montrent que la diffusion des défauts ponctuels à travers l'oxyde est l'étape limitante pour la croissance de la couche d'oxyde. La nature des défauts majoritaires diffusant n'est pas toujours clairement établie. Plusieurs auteurs s'accordent à penser que sous air la croissance est majoritairement cationique et que ce sont les lacunes de chrome qui diffusent. Sous mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (à de faible P<sub>O<sub>2</sub></sub>) les mécanismes sont moins clairs. Les défauts diffusants peuvent être de différentes natures suivant les alliages étudiés et suivant les proportions en hydrogène et vapeur d'eau (lacune de chrome et/ou chrome interstitiel, lacune d'oxygène, ou encore les ions hydroxydes). La nature du défaut diffusant rend la cinétique de croissance tantôt plus rapide, tantôt plus lente que sous air. La présence d'impuretés issues de l'alliage a également un impact sur les concentrations de défauts dans la couche d'oxyde et donc sur la cinétique de croissance. **Pour l'oxydation en milieu H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, la présence dans l'oxyde de protons issus de l'hydrogène et/ou de la vapeur d'eau semble également jouer un rôle.**

Les mesures de conductivité des alliages oxydés en milieu EHT via le paramètre ASR montrent que les couches d'oxyde formées sur ces alliages vont limiter le passage du courant au cours du temps. Ce paramètre ASR dépend à la fois de la conductivité des couches d'oxyde qui se forment (différentes suivant la nature des oxydes), et de l'épaisseur totale de la couche. **La littérature montre que les valeurs d'ASR obtenues sur les alliages sont généralement supérieures**



**sous mélange hydrogène/vapeur d'eau que sous air.** Pour les aciers ferritiques et les alliages base nickel, la condition pour les dispositifs EHT d'une valeur maximale ASR de  $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  définie n'est pas toujours respectée.

Nous comprenons donc ici le compromis à trouver : former une couche de chromine qui va permettre de protéger le matériau de la corrosion, mais qui ne doit être ni trop épaisse ni trop résistive afin de garantir le passage du courant dans les interconnecteurs. Une voie également prometteuse est l'utilisation de revêtements. Il existe plusieurs techniques qui permettent d'obtenir des revêtements de différentes natures :  $A_aO_b$ , spinelle ( $AB_2O_4$ ), pérovskite ( $ABO_3$ ). Les dépôts contenant des éléments réactifs vont avoir des apports bénéfiques multiples sur le comportement des alliages en milieu EHT : diminution du phénomène d'évaporation, diminution de la cinétique d'oxydation, augmentation de l'adhérence des couches et diminution du paramètre ASR.

Dans ce contexte, nous avons étudié le comportement en oxydation à haute température d'alliages non revêtus en vue de leur utilisation comme interconnecteur EHT (Chapitre III). Cette étude nous a amené à étudier plus finement les mécanismes de formation des couches d'oxydes à l'aide notamment d'essais de traçage isotopiques (Chapitre IV) et l'effet du milieu sur la résistivité des couches d'oxyde formées (Chapitre V). Enfin, une dernière étude a porté sur une solution de revêtement  $LaCrO_3$  (Chapitre VI). Avant d'aborder ces quatre chapitres de résultats, nous présentons dans le chapitre qui suit, l'alliage étudié et les techniques expérimentales employées.

# ***CHAPITRE II***



*Présentation de l'alliage et des  
méthodes expérimentales*



## I. Présentation de l'alliage étudié

Dans le cadre de cette étude il a été choisi d'étudier l'alliage commercial K41X car il fait partie des candidats potentiels pour les interconnecteurs de système d'EHT. En effet, son caractère chromino-formeurs lui confère de bonnes propriétés de résistance à la corrosion.

Cet alliage commercial est fabriqué par Ugine ALZ (groupe Arcelor-Mittal). Il est souvent trouvé dans la littérature sous d'autres appellations : F17TNb, F18TNb ou AISI 441. Il s'agit d'un acier ferritique à basse teneur en carbone stabilisé par addition de Ti et de Nb. Il est notamment utilisé pour la fabrication des collecteurs d'échappement d'automobiles. L'alliage est fourni sous forme de plaque de 2 mm ou 4 mm d'épaisseur dans laquelle sont découpés les échantillons. Sa composition est donnée dans le [Tableau II-1](#).

*Tableau II-1 : Composition de l'alliage K41X en pourcentage massique définie par le fabricant. Une analyse élémentaire obtenue par ICP-AES (réalisées au CEA de Saclay - DEN/DANS/DPC/SCP, Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces) a permis de vérifier la composition des deux nuances utilisées.*

Eléments (%m)	Fe	Cr	Ti	Nb	Mn	C	Si	Al	Mo, Ni, V, Co
Certificat de réception (C1)	B	17,83	0,13	0,55	0,24	0,01	0,6	0,01	0,11
Analyse ICP (Coulée 1)	80,19	17,50	0,14	0,54	0,26	-	0,49	-	0,18
Analyse ICP (Coulée 2)	80,05	17,73	0,12	0,52	0,23	-	0,66	-	0,17

L'observation par MEB de l'alliage ([Figure II-1](#)) montre qu'à l'état de réception ce dernier contient plusieurs types de précipités. Sont notamment présents des carbonitrides de titane symétriques enrichis en niobium. Ces derniers sont par endroits bordés par des carbures de niobium enrichis en titane. Enfin des phases de laves  $Fe_2Nb$  enrichies en silicium sont présentes dans le substrat essentiellement aux joints de grains de l'alliage. La dimension type des grains de l'alliage se situe entre 50 et 100  $\mu m$ .

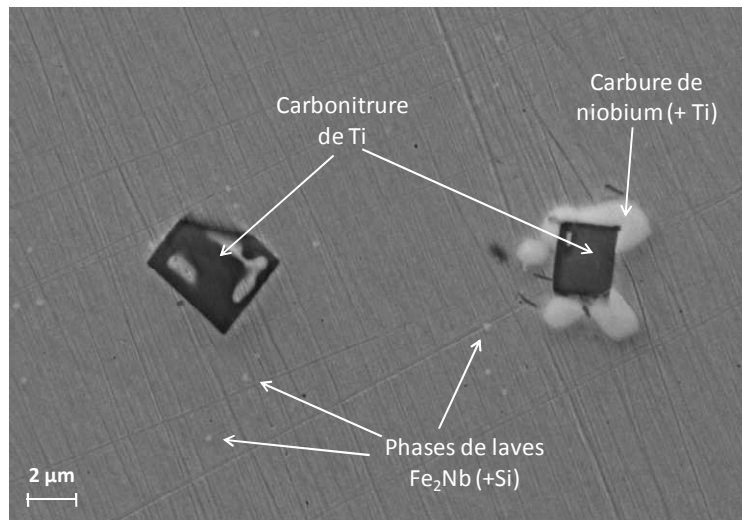


Figure II-1 : Observation MEB (électrons secondaires) de la surface de l'alliage K41X à l'état de réception.

## II. Essais d'oxydation en thermobalance

### A. Préparation des échantillons

Les alliages étudiés sont usinés sous la forme de parallélépipèdes de dimensions 30x10x2 mm. Afin de permettre l'accrochage de ces derniers aux suspensions de la thermobalance, un trou ( $\varnothing = 3$  mm) est percé à 2 mm du bord de l'échantillon. Les éprouvettes sont polies sur les deux faces, ainsi que sur les tranches, en utilisant des papiers de carbure de silicium de granulométrie décroissante (320 à 1200). Les éprouvettes sont ensuite mesurées précisément, dégraissées par ultra-sons dans de l'éthanol, puis pesées. Si les échantillons doivent être stockés, ils sont placés sous vide dans un dessiccateur contenant des cristaux de silice.

### B. Description du dispositif expérimental et conditions d'essai

Les essais d'oxydation sont effectués à l'aide d'une thermobalance symétrique de marque Setaram (modèle A/TAG24 ou A/TAG16). La thermobalance est constituée de deux fours dans lesquels sont suspendus, depuis le fléau grâce à des crochets : d'un côté l'échantillon, et de l'autre une référence en platine de géométrie proche de celle de l'échantillon (permettant ainsi de réduire l'effet parasite lié à la poussée d'Archimède). Le caractère symétrique de cette thermobalance permet ainsi d'obtenir une grande précision (au microgramme près d'après le fabricant) en s'affranchissant de phénomènes parasites (courants de convections, poussée d'Archimède et flux thermomoléculaires). Elle permet d'effectuer des essais à des températures allant jusque 1500°C. A haute température, l'oxydation de l'échantillon en réaction avec le milieu va entraîner une prise de masse au cours du temps ( $\Delta m=f(t)$ ). Des essais dits « blancs », en utilisant deux éprouvettes de

platine, ont permis d'estimer en température sous un balayage, la sensibilité de la thermobalance à  $\pm 10 \mu\text{g}$  environ à 800 °C. La thermobalance est également équipée d'une sonde permettant la mesure de la pression partielle d'oxygène au cours du temps. Il s'agit d'une sonde miniaturisée « Micropoas » à membrane zircone fabriquée par la société Setnag. Celle-ci est située dans le four, à proximité des échantillons.

Lors des essais, le milieu anodique EHT est reproduit en utilisant de l'air synthétique distribué par la société Messer. De qualité 5.0, la teneur en impuretés ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  ...) est inférieure à 10 ppmv.

Le milieu cathodique est simulé par un mélange  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ . Ce mélange est obtenu à partir d'une bouteille de  $\text{Ar-1\%H}_2$  (5.0) distribuée par la société Messer, et que l'on va enrichir de 9%vol. en vapeur d'eau à l'aide d'un dispositif spécifique appelé « Wetsys » fabriqué par la société Setnag. Le principe de ce dispositif consiste à enrichir via un bulleur le gaz en vapeur d'eau. La régulation de cette teneur est assurée par un système de dilution asservie par le couplage de débitmètres massiques et d'un hygromètre capacitif. La température de rosée du mélange est de 44 °C. Afin d'éviter tout problème de condensation dans les lignes de gaz, des cordons chauffants maintiennent le gaz, en sortie, à une température de 60°C. La composition du mélange est contrôlée via la sonde Micropoas par la mesure de la pression partielle équivalente d'oxygène imposée par l'équilibre entre  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La valeur théorique à l'équilibre thermodynamique est de  $3.10^{-12}$  Pa ce qui est dans le même ordre de grandeur que la valeur mesurée de  $11.10^{-12}$  Pa.

Des essais de répétabilité ont montré de faibles écarts sur la mesure de prise de masse. A titre d'exemple, lors de l'oxydation de deux alliages K41X sous air sec pendant 250 heures avec un balayage de  $2 \text{ L.h}^{-1}$ , les prises de masse mesurées en fin d'essai sont de  $0.28 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $0.25 \text{ mg.cm}^{-2}$ .

### C. Méthode de détermination de la constante cinétique

Les courbes thermogravimétriques obtenues à la suite des essais en thermobalance peuvent ensuite être traitées afin de définir une constante cinétique. Comme indiqué précédemment dans le Chapitre I, il existe plusieurs lois cinétiques (linéaire, parabolique...), qui peuvent être reliées à différents types de phénomènes (interfacial, diffusionnel...). Dans le cas de l'oxydation des alliages chromino-formeurs, la loi la plus couramment rencontrée est la loi parabolique [31, 48, 53, 55, 56, 94, 96, 98, 108-111, 123, 130, 131]. Il existe toutefois plusieurs manières de traiter les courbes obtenues pour calculer la constante cinétique parabolique.

La manière la plus simple consiste à utiliser l'expression d'une loi parabolique simple (Equation I-10). La transformée linéaire  $(\Delta m/S)^2=f(t)$  de la courbe thermogravimétrique donnera alors via la pente de la droite, la valeur de la constante cinétique parabolique. Pieraggi montre que le fait de tracer la prise de masse en fonction de la racine du temps  $(\Delta m/S)=f(\sqrt{t})$  donne une meilleure précision sur la valeur de la constante cinétique parabolique [199].

Une autre méthode consiste à utiliser la loi parabolique complète (Equation I-12). Comme indiqué dans le Chapitre I, cette expression prend en compte l'effet cinétique des phénomènes réactionnels interfaciaux décrit par la constante cinétique linéaire  $k_l$ . Or, dans la plupart des cas, les cinétiques d'oxydation sont en effet plutôt linéaires dans les premiers instants, puis paraboliques. La

loi complète permet donc de prendre en compte aussi bien les phénomènes interfaciaux ( $k_i$ ) que diffusionnels ( $k_p$ ).

Dans cette étude nous utiliserons l'expression de cette loi complète suivant la méthode décrite par Monceau et Pieraggi [67]. Cette méthode consiste à effectuer un fit à l'aide de l'Equation I-12 dans une fenêtre se déplaçant le long de la courbe expérimentale comme l'illustre la Figure II-2 (à gauche).

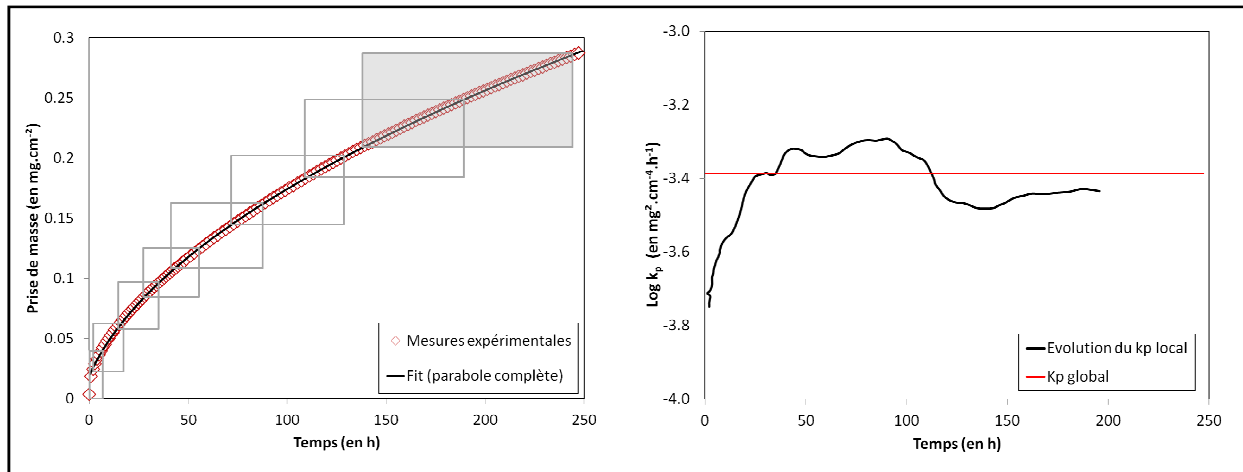


Figure II-2: Illustration des méthodes de détermination de la constante parabolique : ajustement global et ajustement local. La figure de gauche illustre l'ajustement global obtenu en utilisant la loi parabolique complète (en noir) sur l'ensemble de la courbe expérimentale (en rouge), ou en effectuant un ajustement dans des fenêtres de hauteurs croissantes le long de la courbe expérimentale (quelques fenêtres sont représentées en gris). La figure de droite illustre l'évolution du  $k_p$  au cours de l'essai (en noir) et reporte (en rouge) la valeur de  $k_p$  obtenue par l'ajustement global.

On obtient ainsi un  $k_p$  local correspondant au gain de masse moyen pour la fenêtre choisie. La hauteur des fenêtres d'ajustement est variable, et définie de façon à minimiser le rapport signal/bruit de la courbe thermogravimétrique. On trace ainsi la variation de ce  $k_p$  local au cours de l'essai Figure II-2 (à droite). Les valeurs de  $k_p$  local obtenues en fin d'essai sont d'un grand intérêt pour plusieurs raisons. La première est qu'il est possible de vérifier, en cas de faibles variations, que le régime de quasi-stationnarité est atteint ( $k_p$  est stable). De plus, la valeur de  $k_p$  local prise en fin d'essai est plus précise si l'on souhaite faire des extrapolations sur des temps longs puisqu'elle s'affranchit de la prise de masse liée aux phénomènes transitoires (se déroulant dans les premiers temps d'oxydation).

Dans l'exemple de la Figure II-2 (à droite), il apparaît que sur les dernières heures de l'essai, la constante de vitesse parabolique ( $k_p$ ) locale devient stable, indiquant que l'état de quasi-stationnarité est atteint. De plus, la valeur prise par le  $k_p$  local est inférieure au  $k_p$  global car l'effet du gain de masse lié aux phénomènes transitoires des premières heures n'est plus pris en compte en fin d'essai. Le choix de la méthode du calcul du  $k_p$  peut donc s'avérer important suivant les conditions d'essais, et des différences importantes peuvent parfois être observées d'une méthode à l'autre.

Cependant, l'écart observé dans l'exemple illustré n'est pas très important indiquant que la valeur obtenue par un ajustement global de la courbe expérimentale, en utilisant la loi parabolique complète, est assez bonne. L'écart entre les deux valeurs traduit finalement l'incertitude qu'il existe sur la détermination du  $k_p$  global. Dans les essais qui seront présentés par la suite, le  $k_p$  global sera essentiellement utilisé ; les  $k_p$  locaux obtenus en fin d'essai permettront d'apprécier l'incertitude de cette valeur.

### III. Mesure de la résistance électrique des alliages au cours de leur oxydation

#### A. Dispositif et principe de la mesure

Le schéma du dispositif CER-Gas (Contact Electric-Resistance measurement in Gas) permettant la mesure de la résistance électronique est présenté sur la [Figure II-3](#). Ce dispositif a été développé par la société VTT Manufacturing Technology et commercialisé par la société finlandaise Cormet. La préparation des gaz est strictement identique à celle des essais en thermobalance : air synthétique pour le milieu anodique, et un mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O en utilisant un mélange Ar-1%H<sub>2</sub> enrichi en vapeur d'eau à l'aide d'un dispositif Wetsys pour le milieu cathodique. Les gaz balayent avec un débit de 2L.h<sup>-1</sup> l'intérieur d'un réacteur tubulaire en alumine chauffé par une résistance métallique à 800 °C.

A l'intérieur du four se trouvent deux tiges en 316L supportant, pour l'une l'échantillon cylindrique, et pour l'autre un cylindre d'iridium. La première située à gauche sur le schéma de la [Figure II-3](#), est fixe et supporte l'échantillon étudié. La seconde à droite sur la figure, supportant le cylindre d'iridium, est mobile et permet d'amener en contact les deux tiges à une fréquence choisie. La force appliquée est assurée par un ressort, et la pression de contact est de 5 MPa.

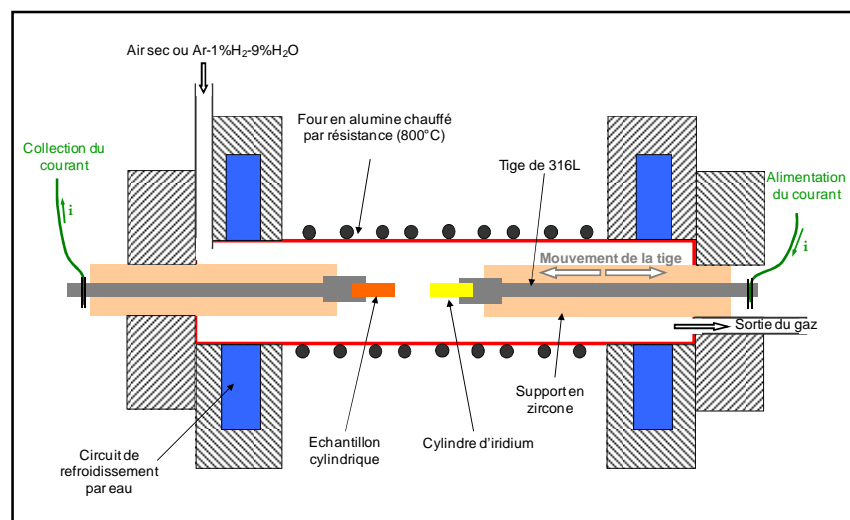


Figure II-3 : Schéma du dispositif CER-Gas permettant la mesure de l'évolution de la résistance électronique des alliages lors de leur exposition en milieu EHT.



Le principe de la mesure (Figure II-4) consiste à alterner à 800 °C et en milieu EHT, des périodes d'ouverture et de contact. Lors des périodes d'ouverture, l'échantillon est exposé au milieu. Lors de la période de contact, un courant circule à travers les deux pointes. L'apparition et le développement éventuel de la couche d'oxyde au cours du temps va entraîner l'augmentation de la résistance de contact au passage du courant. Ainsi, en alternant les périodes d'ouverture et de contact, il va être possible d'enregistrer l'évolution de la résistance liée à la couche d'oxyde formée au cours du temps. Il est important de noter que la pointe d'iridium forme à haute température un oxyde dont la résistivité est très faible (38  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 750°C [200]). Ceci a été vérifié en montant deux pointes en iridium sur le dispositif. La résistance de contact ainsi mesurée est au moins deux ordres de grandeur inférieure à celle des oxydes formés sur les alliages étudiés ( $ASR=3\cdot 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}^2$  à 800°C).

Comme indiqué sur la Figure II-4 le dispositif CER-Gas peut être décrit par un circuit électrique dans lequel  $R_{\text{ext}}$  est une résistance externe choisie et variable ( $R_{\text{ext}} = 0.1, 1, 10$  ou  $100 \Omega$ ),  $R_{\text{int}}$  est la résistance interne, et  $R_{\text{ox}}$  est la résistance de l'oxyde. Lors des périodes d'ouverture, la valeur de la tension aux bornes du circuit est constante et égale à  $U_0$ . La mise en contact des deux tiges va entraîner une modification du circuit électrique, se traduisant par une chute de tension de  $U_0$  à  $U_c$ . A partir de cette chute de tension et connaissant la valeur du courant imposé (1 A, 0,1 A ou 0.01 A), il est possible à partir de la loi d'Ohm de déterminer la valeur de la résistance du film d'oxyde  $R_{\text{ox}}$ .

Dans les études issues de la littérature, le critère généralement employé pour évaluer la résistance des couches d'oxyde est l'ASR (pour Area Specific Résistance, exprimé en  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). Ce paramètre exprimé par l'Equation II-1 permet de rationaliser la valeur de résistance (en  $\Omega$ ) à la surface de mesure (en cm).

$$ASR = R_{\text{ox}} \times S_{\text{ox}} \quad \text{Équation II-1}$$

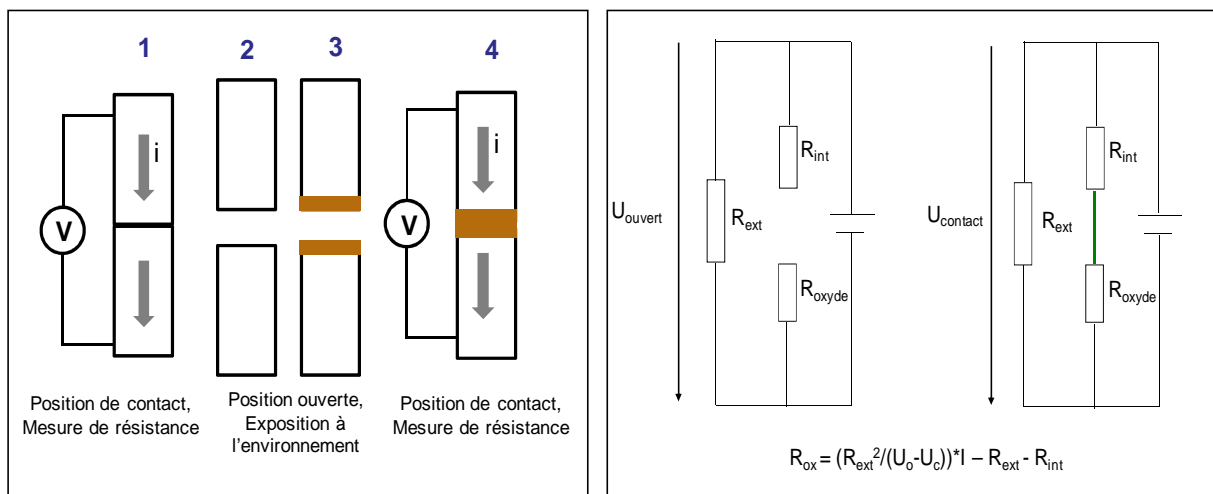


Figure II-4 : Schéma de principe de la mesure (à gauche) et circuit électrique équivalent du dispositif en position ouverte et en position de contact (à droite).

L'avantage de ce type de dispositif par rapport aux dispositifs généralement rencontrés dans la littérature (voir Chapitre I, §IV.B) est qu'il permet de s'affranchir d'effets parasites dus au collage des électrodes. Sur ces dispositifs, dans les premiers temps de l'essai, la résistance mesurée est généralement erronée en raison du frittage de la pâte de platine à haute température, qui entraîne une modification de la surface de contact et donc, de la mesure ASR.

Afin de garantir la bonne fiabilité des mesures ASR effectuées sur le dispositif CER-Gas, un certain nombre de tests complémentaires ont été effectués montrant que de nombreux paramètres sont à considérer :

- Temps de contact optimal (défini à 500 s) afin de stabiliser la mesure de  $U_c$ ,
- Résistance de l'alliage et de l'iridium négligeable devant celle de l'oxyde,
- Répétabilité correcte des essais,
- Influence du courant négligeable sur la croissance des couches d'oxyde dans les conditions de mesure choisies,
- Morphologie et composition des oxydes formés très proches de ceux observés en thermobalance dans des conditions identiques (transposition des observations possible),
- Surface de mesure considérée constante pour l'ensemble des essais ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ),
- Pas d'influence des oxydes partiellement formés à l'interface échantillons-tige 316L sur mesure ASR.

Compte tenu de l'ensemble de ces remarques et de ces observations, l'incertitude associée à la valeur de mesure ASR est estimée à 25 % relatif.

## ***B. Préparation des échantillons***

Pour la mesure de la résistance électrique, les alliages étudiés sont usinés sous la forme de cylindres de 2mm de diamètre et 11 mm de hauteur. Ces derniers sont montés sur une tige de 316L de façon à pouvoir être intégrés au dispositif de mesure. La surface de mesure (base du cylindre) est polie (papier SiC de granulométrie 1200). Les éprouvettes sont alors dégraissées par de l'acétone et de l'éthanol.

## ***IV. Technique de dépôts chimiques en phase vapeur***

Le chapitre I a montré que la présence d'élément réactif améliorerait la résistance à la corrosion des alliages chromino-formeurs (en diminuant le  $k_p$  et en augmentant l'adhérence des couches d'oxyde protectrices) et diminuait le paramètre ASR de ces derniers. Il a donc été choisi dans cette étude d'utiliser des revêtements de  $\text{La}_2\text{O}_3$  déposés par la technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Le dispositif utilisé se situe au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 5209 CNRS – Université de Bourgogne) et fut développé lors de la thèse de Sébastien Chevalier[163, 183, 201]. Le schéma du dispositif MOCVD est présenté sur la [Figure II-5](#).

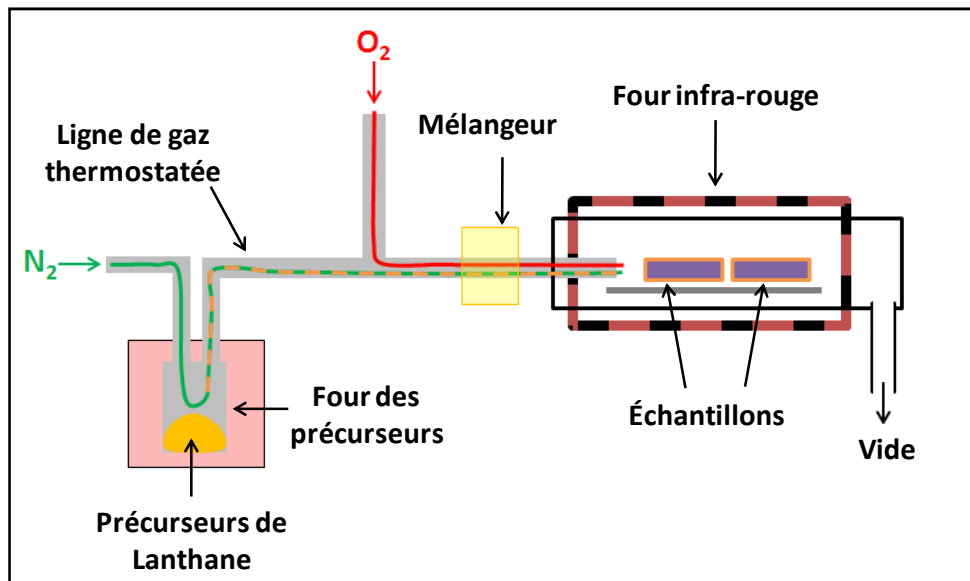
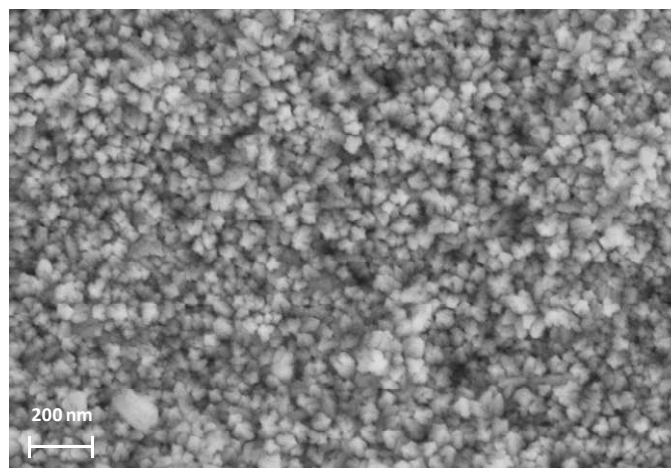


Figure II-5 : Schéma du dispositif MOCVD permettant le dépôt des films de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur l'alliage K41X.

Cette technique consiste à effectuer des dépôts chimiques en phase vapeur sous une pression résiduelle de 2 mbar, à partir de précurseurs métallo-organiques à base de lanthane. Les précurseurs sont synthétisés d'après la procédure décrite par Eisentrant et Sievers [202]. Il s'agit de  $\beta$ -dicétonates :  $\text{La}(\text{th})_3$  avec  $(\text{th})=(\text{CH}_3)_3\text{COCHCO}(\text{CH}_3)$ . Ces précurseurs (300 mg) sont disposés dans un four sous vide primaire afin de permettre le passage en phase vapeur des précurseurs à une température de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . De l'azote est utilisé comme gaz vecteur. Le précurseur est ainsi transporté le long d'une ligne thermostaatée (pour éviter la condensation des espèces). Une seconde ligne permet l'addition d'oxygène. Des débitmètres massiques permettent de régler les débits en fonction de la stœchiométrie finale souhaitée ( $2,5\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  pour la ligne d'oxygène et  $7,5\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  pour la ligne d'azote). Un mélangeur mixe les gaz avant leur introduction dans une chambre en quartz où se situent les échantillons. Un four infra-rouge va permettre de ne chauffer que la surface des échantillons à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . A cette température, le précurseur est pyrolysé et le lanthane réagit avec l'oxygène pour former le film de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le temps de dépôt est de 30 minutes.

L'épaisseur des dépôts est estimée à l'aide de la mesure du gain de masse de l'échantillon. Cette pesée est effectuée à l'aide d'une microbalance de Setaram gamma-21-A de sensibilité  $10^{-6}\text{ g}$ . L'épaisseur des différents dépôts effectués varie entre 150 et 250 nm. La surface des dépôts ainsi obtenus est illustrée par Figure II-6. On remarque alors que le dépôt est constitué de cristaux nanométriques de  $\text{La}_2\text{O}_3$  d'aspect globulaire. Des études plus détaillées de dépôts similaires et obtenus sur le même dispositif dans les mêmes conditions ont été effectuées dans le cadre d'une autre étude [203]. Elle a montré que la structure de l'oxyde de lanthane était de type cubique, que la taille des cristallites était d'environ 25 nm (en accord avec notre observation de la Figure II-6).



*Figure II-6 : Observation par MEB en électrons secondaires de la surface d'un échantillon d'alliage K41X revêtu par un dépôt MOCVD de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .*

Lorsque les dépôts sont réalisés, les échantillons sont rapidement testés ; sinon, ils sont conservés dans des dessiccateurs sous vide contenant des cristaux de  $\text{SiO}_2$ . En effet, l'oxyde de lanthane se détériore rapidement à température ambiante au contact de l'humidité contenue dans l'atmosphère.

## ***V. Préoxydation des échantillons revêtus***

Tous les échantillons revêtus subissent une étape de préoxydation permettant de transformer l'oxyde de lanthane, dont la résistivité est importante ( $1.10^7 \Omega.\text{cm}$  à  $600^\circ\text{C}$  [94]) en phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  de résistivité très inférieure ( $3.10^{-1} \Omega.\text{cm}$  à  $700^\circ\text{C}$  [46]) et donc plus favorable pour les applications d'EHT. Cette étape se fait sous balayage d'air sec à  $1000^\circ\text{C}$  dans un four tubulaire pendant 2 heures et à pression atmosphérique. Les échantillons sont insérés et ressortis du four à chaud. Les conditions de préoxydation ont été définies d'après les travaux de thèse de Sébastien Fontana [203]. Les conditions sont choisies pour permettre la conversion complète de l'oxyde de lanthane tout en évitant de faire réagir une part trop importante du chrome présent dans l'alliage. Les échantillons revêtus puis ainsi préoxydés constituent donc l'état initial des échantillons dits « revêtus » dans le reste de cette étude. Afin de donner une description précise de cet état initial, les échantillons ont été caractérisés par MEB, DRX et EDS (ces techniques seront présentées dans les parties suivantes de ce chapitre).

L'analyse par diffraction des rayons X à faible angle d'incidence des échantillons préoxydés à permis de mettre en évidence l'apparition de plusieurs phases à la surface de l'alliage étudié : la phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  (fiche ICDD 01-083-0256), la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (fiche ICDD 00-038-1479) et l'oxyde spinelle  $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  (fiche ICDD 00-033-0892). Ce résultat montre que la conversion du dépôt initial de  $\text{La}_2\text{O}_3$  semble complète (aucun pic détecté ne correspond à  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). L'observation de la surface de l'alliage K41X est présentée par la [Figure II-7](#).

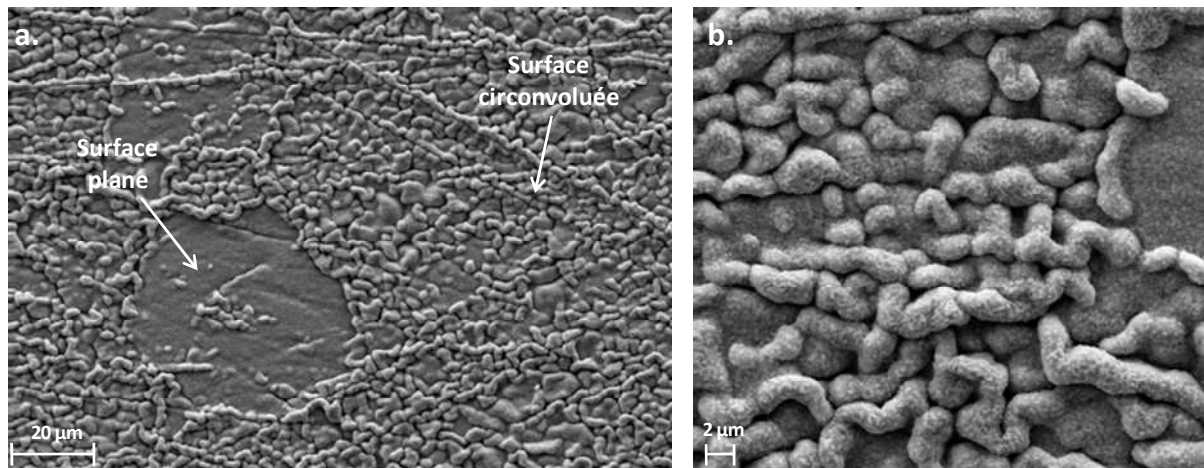


Figure II-7 : Observations par MEB en électrons secondaires de la surface d'un échantillon d'alliage K41X revêtu par MOVCD, puis préoxydé 2 heures à 1000°C sous air sec.

La morphologie de la surface après préoxydation présente des circonvolutions qui tendent à montrer que des contraintes mécaniques sont présentes dans le film. Ces contraintes peuvent être liées à la croissance du film d'oxyde, et/ou aux contraintes thermiques liées à la vitesse de refroidissement lorsque les échantillons sont sortis du four. Ces circonvolutions ne sont pas présentes sur l'ensemble de la surface, certaines zones semblent relativement planes (Figure II-7a). La Figure II-7b montre que la morphologie globulaire a quasiment disparu. L'observation en coupe transverse polie de l'alliage K41X revêtu après l'étape de préoxydation est présentée sur la Figure II-8. Les phases identifiées grâce aux analyses DRX et EDS y sont ajoutées.

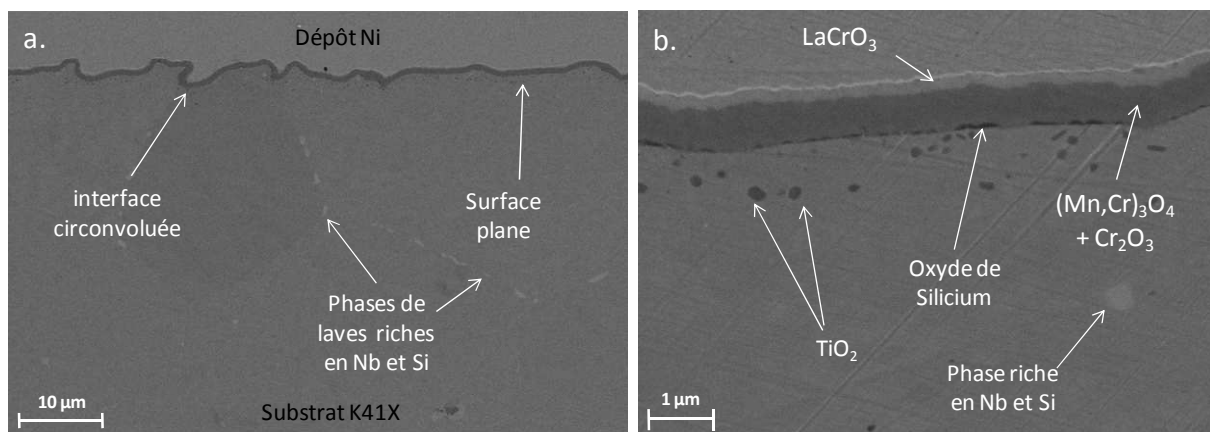


Figure II-8 : Observation au MEB en électrons secondaires de la coupe transverse polie de l'alliage K41X revêtu après l'étape de préoxydation de 2 heures à 1000°C sous air sec.

La Figure II-8a montre que la couche d'oxyde formée suite à l'étape de préoxydation est adhérente et que son épaisseur est constante le long de la surface de l'échantillon. Des phases de laves ayant précipitées révèlent les joints de grains de l'alliage. Les circonvolutions semblent plus ou

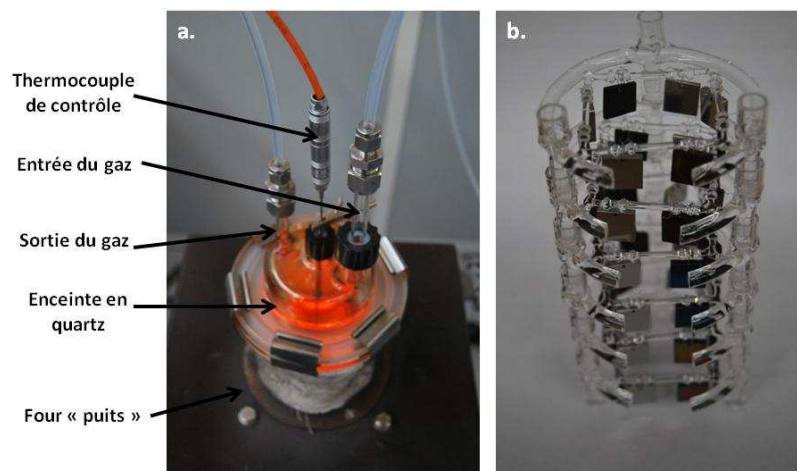
moins importantes suivant le grain sous-jacent, laissant penser que l'orientation cristallographique de ce dernier pourrait jouer un rôle. La [Figure II-8b](#) montre que la phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  est située en extrême surface de la couche d'oxyde. Son épaisseur est constante et du même ordre de grandeur que celle du dépôt initial de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Sous cette phase pérovskite s'est également formée une couche duplexe compacte de chromine et de spinelle Mn-Cr. L'épaisseur moyenne évaluée à partir des observations MEB de la couche globale est de  $0,9 \mu\text{m}$ . A l'interface métal-oxyde il s'est formé de l'oxyde de silicium de manière discontinue. Enfin, sur une profondeur d'environ  $1 \mu\text{m}$  de l'oxydation interne du titane est visible sous forme nodulaire.

## VI. Essais d'oxydation de longues durées

Afin de conforter les résultats obtenus lors des essais en thermobalance après 250 heures d'oxydation sous air sec à  $800^\circ\text{C}$ , des essais ont été menés dans des conditions similaires sur des durées beaucoup plus importantes. Pour cela, un four « puits » vertical, dans lequel sont disposés six nacelles a été utilisé ([Figure II-9](#)). Chaque nacelle peut contenir jusqu'à 8 échantillons. Les 6 nacelles sont dans une zone relativement isotherme du four dans laquelle la température varie entre  $780^\circ\text{C}$  et  $810^\circ\text{C}$ . Le four est balayé par de l'air synthétique à un débit de  $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les échantillons se présentent sous la forme de coupons de  $1 \text{ cm}^2$  préalablement polis, nettoyés et pesés, suivant la même procédure que lors des essais en thermobalance.

Seules trois nacelles ont été retirées du four lors de cette étude, correspondant à des temps d'exposition de 20 jours (480 heures), 65 jours (1560 heures) et 125 jours (2976 heures). Systématiquement les échantillons sont pesés, puis caractérisés par MEB et EDS. Ne seront présentés que les résultats obtenus pour :

- L'alliage K41X
- L'alliage K41X revêtu
- L'alliage K41X revêtu mais n'ayant pas subi d'étape de préoxydation



*Figure II-9 : a. Photographie du dispositif des essais de longues durées ; b. photographie des nacelles en quartz supportant les échantillons.*

## **VII. Caractérisation des produits de corrosion**

### **A. Microscopie électronique à balayage - EDS**

Les observations des échantillons oxydés (surface, coupes transverses polies ou fractographies) sont effectuées par un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG, Gemini). Le MEB est couplé à un dispositif EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) de marque Bruker permettant l'analyse élémentaire des échantillons.

### **B. Diffraction des rayons X**

Les analyses par diffraction des rayons X permettant l'identification des phases formées après oxydation ont été effectuées au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à l'université de Bourgogne en collaboration avec Nicolas Geoffroy. Les analyses ont été réalisées via un dispositif diffractométrique disposant d'un compteur courbe à localisation INEL CPS 120. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre  $K\alpha_1=0,154056$  nm. Compte tenu de la faible épaisseur de la couche d'oxyde à analyser (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), les analyses ont été réalisées à faible angle d'incidence ( $1^\circ$  et  $5^\circ$ )

### **C. Analyses SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry)**

Les analyses SIMS ont été effectuées sur un modèle Cameca IMS 4F au CNRS de Meudon-Bellevue dans le Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse avec la collaboration de François Jomard. Un faisceau d'ions primaires Cs- d'intensité 15 nA est accéléré sous une tension de 10 kV et bombarde une surface d'échantillon de  $33 \times 33 \mu\text{m}^2$  sous un angle d'incidence de  $45^\circ$ . Le spectre obtenu représente l'évolution du nombre de coups associé à chaque masse analysée en fonction de la durée d'exposition au faisceau, proportionnelle à la profondeur abrasée.

### **D. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL ou GD-OES)**

Les analyses par SDL ont été réalisées par Michel Tabarant au CEA de Saclay (DEN/DANS/DPC/SCP, Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces). Le modèle utilisé est le JY50S-GDS, développé par Jobin-Yvon. Il s'agit d'une technique d'analyse élémentaire par pulvérisation cathodique. Cette technique permet l'analyse de tous les éléments de la classification périodique allant de l'hydrogène à l'uranium. La sensibilité est de l'ordre du ppm.

La SDL exploite la pulvérisation cathodique existant dans un tube à décharge, appelé lampe de Grimm. Sous faible pression d'argon, un plasma est créé en appliquant une tension de quelques centaines de volts entre une anode et l'échantillon (cathode). Accélérés sous l'effet du champ

électrique, les ions Ar<sup>+</sup> du plasma viennent bombarder la surface de l'échantillon entraînant sa pulvérisation. La majorité de la matière arrachée est constituée d'atomes neutres qui vont être excités par collision avec les particules du plasma. En se désexcitant, ces atomes émettent des photons de longueurs d'ondes caractéristiques. Ces radiations sont ensuite analysées dans un spectromètre optique dans lequel un réseau holographique sépare les différentes raies dont les intensités respectives sont ensuite mesurées par des photomultiplicateurs. Ces derniers travaillant en parallèle, on peut donc suivre simultanément plusieurs dizaines d'éléments, rendant les temps d'analyse très courts (1 à 5 mn). Les analyses peuvent se faire sur plusieurs micromètres de profondeur.

Si la résolution en profondeur est très bonne, la résolution latérale est très mauvaise, en effet le diamètre des cratères d'analyse est de l'ordre de 5 mm. Le signal est donc « moyenné en surface » mais de manière uniforme car les fonds de cratère après analyse sont très plans. Il est possible, en utilisant préalablement des étalons, de quantifier les analyses. La profondeur d'analyse est connue de manière assez précise grâce à la mesure de la profondeur du cratère après l'analyse et à l'utilisation de méthode de calcul qui prend en compte la différence de vitesse d'abrasion entre l'oxyde et l'alliage.

### ***E. Analyses par PhotoElectroChimie (PEC)***

Les études de photoélectrochimie ont été réalisées au sein du laboratoire en Sciences et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP, UMR 5266 CNRS) à l'Institut Polytechnique de Grenoble (Grenoble INP) en collaboration avec Yves Wouters.

La PEC est une technique de caractérisation des matériaux semi-conducteurs basée sur l'effet photovoltaïque induit par l'éclairage d'une jonction semi-conducteur/électrolyte. Ce phénomène est connu depuis plus de 150 ans, cependant, il a fallu attendre les années 70 et le fort intérêt de la communauté scientifique pour les cellules photovoltaïques utilisant l'énergie solaire, pour que son étude s'intensifie. Cela a favorisé l'approfondissement des bases théoriques et le développement des techniques de la photoélectrochimie, qui est devenue aujourd'hui un outil de choix pour la caractérisation de matériaux à propriétés semi-conductrices : matériaux pour l'électronique, polymères semi-conducteurs, et les couches passives formées en surface des métaux et des alliages (comme les alliages chromino-formeurs).

Dans le cas des couches d'oxydes semi-conductrices formées à haute température, la photoélectrochimie permet d'accéder à des informations que ne délivrent pas les techniques de caractérisation classiquement utilisées dans le domaine de la corrosion des matériaux métalliques :

- informations concernant le type de semi-conduction de l'oxyde :  $n$  ou  $p$ ,
- possibilité de déterminer le nombre de phases semi-conductrices constituant la couche à partir de la mesure des largeurs de bandes interdites ( $E_g$ ),
- possibilité de connaître la nature de l'oxyde associé à la valeur de  $E_g$  mesurée pour les oxydes les plus étudiés,
- elle donne des indications sur la concentration en porteurs de charges majoritaires de l'oxyde.



Dans la suite, nous présentons une brève description de l'appareillage, et des notions nécessaires pour l'interprétation des résultats (pour plus de détails sur cette technique, se reporter aux références [204-208]).

La Figure II-10 illustre le schéma de principe du dispositif de photoélectrochimie utilisé dans cette étude. L'illumination de la surface de l'échantillon s'effectue à l'aide d'une source lumineuse provenant d'une lampe à arc Xénon (LAX Our 100, Muller GmbH) dont le domaine spectral s'étend de 220 à 1100 nm. Un système optique constitué de diaphragmes, miroirs, lentilles (en quartz), ainsi que d'un monochromateur (PAR 1235, EGG Instruments) permettant de sélectionner au sein du domaine spectral émis la longueur d'onde spécifique qui illuminera l'échantillon sur une surface d'environ 80 mm<sup>2</sup>. Le signal lumineux est modulé via un hacheur mécanique (PAR 197, EG&G), dont la fréquence de fonctionnement est choisie par l'utilisateur (entre 15Hz et 3kHz).

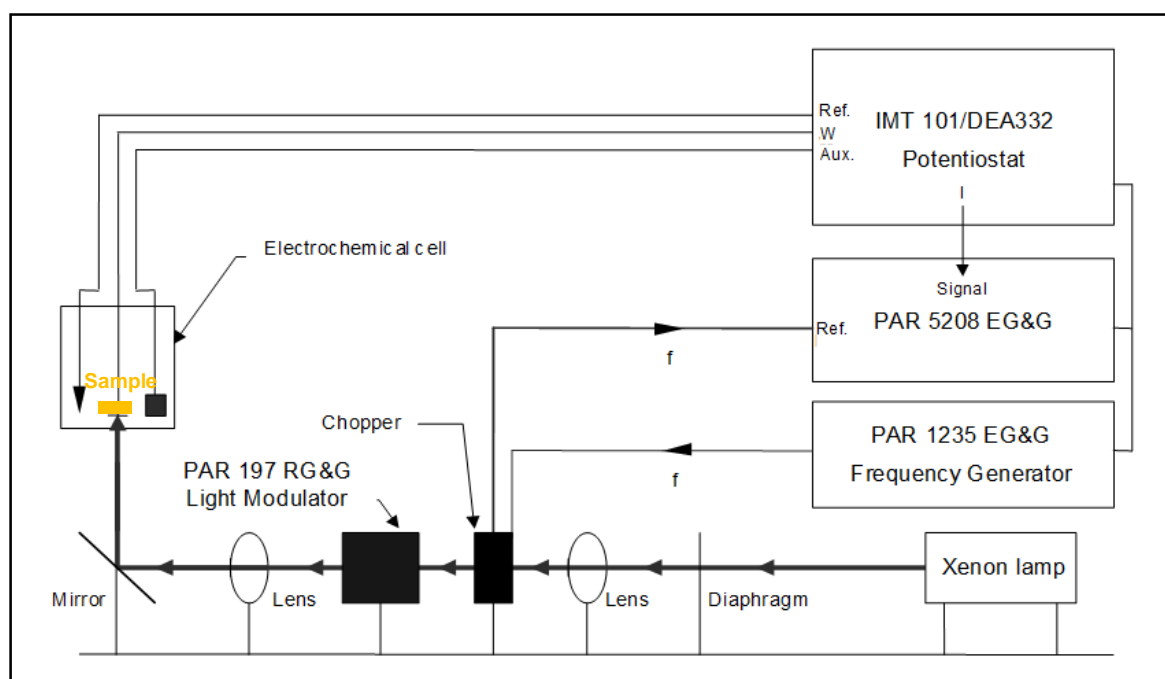


Figure II-10 : Schéma du dispositif de photoélectrochimie.

Le faisceau est ensuite focalisé sur la surface oxydée de l'échantillon à étudier qui sert d'électrode de travail dans un montage potentiométrique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MSE)) saturé en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et la contre électrode est en platine. Ces électrodes plongent dans un électrolyte aqueux (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M, pH = 8) chimiquement inerte vis-à-vis des couches étudiées. Lorsque l'échantillon est éclairé par le faisceau, à une longueur d'onde définie, l'échantillon se trouvant dans l'électrolyte photo-génère des paires « électron-trou » (lorsque l'énergie du faisceau incident est supérieure à celle du gap). La somme des électrons photo-générés, et collectés par l'intermédiaire d'une électrode, constitue le photocourant. De façon à séparer le photocourant du courant électrochimique global, la mesure des photocourants est faite avec un montage classique, qui utilise un éclairage modulé et une technique de détection synchrone. Pour cela, le montage utilise un potentiostat (IMT101/DEA332, Radiometer Analytical

Chemistry) ainsi qu'une détection synchrone double phase (PAR 5208, EG&G). La détection synchrone permet d'obtenir la mesure de l'amplitude et la phase (donc le signe) du photocourant. Le signe (+ ou -) du photocourant est une information de première importance comme cela sera expliqué par la suite.

Il existe deux manières d'utiliser ce dispositif : à potentiel constant, ou à énergie constante. Chacune des deux méthodes de travail amène son lot d'informations complémentaires concernant la couche d'oxyde étudiée.

En travaillant à énergie constante (imposée par la longueur d'onde de la lampe), on enregistre l'évolution de l'intensité du photocourant en fonction du potentiel imposé par l'électrode de travail. On parle alors de photocaractéristiques en potentiel. La Figure II-11 illustre les différents cas de figures qui peuvent être rencontrés. La forme de l'évolution du photocourant permet donc de connaître directement le type de semi-conduction globale de la couche d'oxyde. On notera que le changement de type de semi-conduction (de  $n$  à  $p$ ) est associé à un déphasage de  $180^\circ$  (soit un changement du signe de la phase). Cet élément sera important pour l'interprétation des résultats.

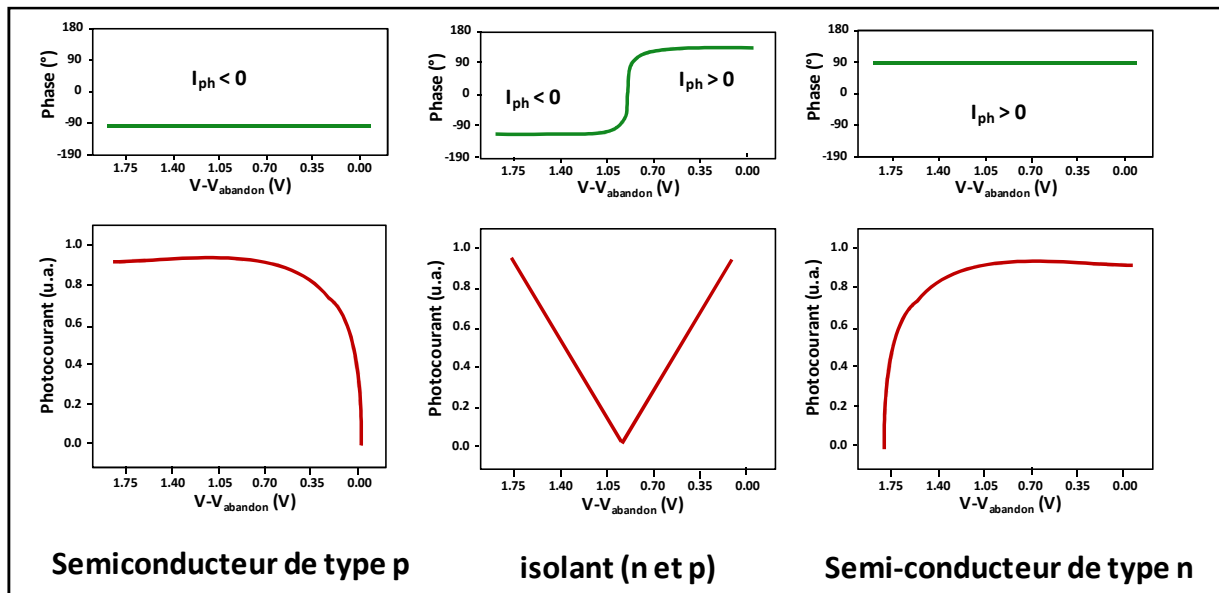


Figure II-11 : Allures typiques de photocaractéristiques en potentiel en fonction du type de semi-conduction. La variation correspondante du signe du photocourant  $y$  est également indiquée [209].

En travaillant à potentiel constant, on enregistre l'évolution de l'intensité du photocourant en fonction de la variation d'énergie (Figure II-12 à gauche).

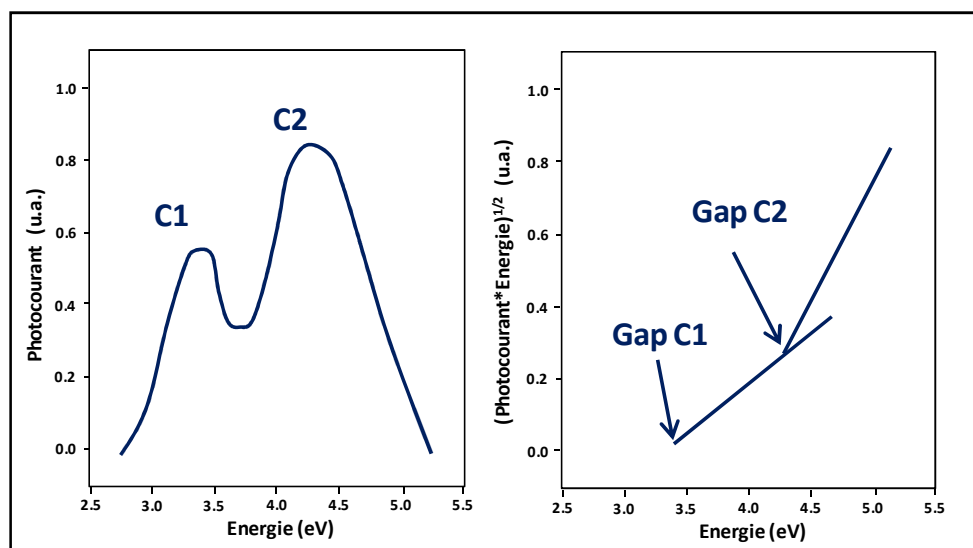


Figure II-12 : Allure typique d'une photocaractéristique en énergie composée de 2 contributions semi-conductrices obtenue lors de l'analyse par PEC d'un oxyde (à gauche), et transformée linéaire associée permettant d'obtenir la valeur de gap associée à chaque contribution (à droite) [209].

Ces photocaractéristiques en énergie permettent de mettre en évidence des contributions simples ou multiples, significatives de la nature et du nombre de phases présentes dans le film d'oxyde. A partir des hypothèses généralement faites en photoélectrochimie, il est possible à partir d'une transformée linéaire de la photocaractéristique en énergie, de déduire la valeur des gaps pour les différentes contributions. En effet, dans le cas d'une transition indirecte dans la bande de gap (cas de l'ensemble des oxydes), nous savons que  $(I_{ph} \cdot E)^{0.5} = \text{constante} \cdot (E - E_g)$  [210, 211]. Cette transformation est illustrée sur la Figure II-12 (à droite).

Enfin, il est important de noter que la profondeur d'analyse dépend de la longueur d'onde de la source (comprise entre 220 nm et 1100 nm) et de l'absorption de l'échantillon. Dans le cas des échantillons étudiés, la profondeur d'analyse sera toujours supérieure à celle des couches d'oxyde étudiées. Toute l'épaisseur de la couche d'oxyde est donc sondée.

## VIII. Essais de marquage isotopiques

### A. Essais de marquage isotopique sous $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$

Des essais de traçage isotopique ont été effectués au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Ils ont été réalisés en collaboration avec Nathalie Roudergues et Aurélien Peron. Ces essais ont pour but d'obtenir des éléments de réponse dans la compréhension des mécanismes de

croissance des couches d'oxyde. La croissance des couches de chromine est souvent limitée par la diffusion des espèces au sein de la couche d'oxyde. Ces essais de traçage ont pour vocation de définir le sens de croissance de ces couches (externe par diffusion de cations, ou interne via les anions).

Le principe des essais de marquage consiste en deux étapes d'oxydation : une première étape sous 200 mbars de  $^{16}\text{O}_2$  à 800°C suivi d'une étape sous 200 mbars de  $^{18}\text{O}_2$  à la même température. Les échantillons ainsi oxydés sont ensuite analysés par SIMS afin de connaître la répartition des isotopes au sein de la couche d'oxyde dont on déduit le sens de croissance. L'essai a lieu en pression statique.

Avant l'essai, l'enceinte réactionnelle est mise sous vide secondaire afin de retirer toute les espèces oxygénées résiduelles. La montée en température se fait sous vide et l'oxygène 16 est injecté à 800 °C. Entre les deux étapes, un pompage jusqu'à un vide secondaire permet de retirer toute trace d'oxygène 16 résiduel avant d'injecter l'oxygène 18. Enfin, les durées d'oxydation respectives des deux étapes sont estimées à partir des données cinétiques mesurées en thermobalance, de façon à ce que les épaisseurs d'oxyde formées sous oxygène 16 et 18 soient équivalentes.

### ***B. Essais de marquage isotopique sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O***

De façon à connaître l'origine des protons susceptibles d'être présents dans la couche d'oxyde lors d'une oxydation sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, du deutérium gazeux a été utilisé comme marqueur isotopique de l'hydrogène. Ceci va nous permettre de différencier les protons présents dans le milieu d'étude en utilisant un mélange Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O comme milieu oxydant.

Le mélange est obtenu en effectuant une dilution d'un mélange Ar-4%D<sub>2</sub> à l'aide d'une bouteille d'argon (qualité 6.0). Des débitmètres volumiques permettent de contrôler cette dilution. Une fois le mélange Ar-1%D<sub>2</sub> obtenu, le dispositif Wetsys permet l'enrichissement en vapeur d'eau pour former le mélange Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O avant l'injection en thermobalance ou dans le dispositif CER-Gas.

Les échantillons oxydés sous ce type de milieu sont ensuite analysés par SIMS. Cela permettra de savoir si de l'hydrogène est présent dans la couche d'oxyde, et si oui, de connaître son origine : le dihydrogène (D) ou la vapeur d'eau (H).



# ***CHAPITRE III***



*Essais d'oxydation et mesures de  
résistivité sur l'alliage K41X non revêtu*



Dans ce chapitre seront exposés exclusivement les résultats obtenus pour l'acier ferritique K41X non revêtu. Une première partie traitera des résultats obtenus après exposition à l'environnement anodique type EHT (**air sec**) et une seconde partie concernera l'environnement type cathodique (**Ar-1%H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**). Une description de **la morphologie et de la nature des oxydes formés** sera systématiquement faite. S'en suivra une présentation de leurs **cinétiques de croissance** obtenues lors des essais en thermobalance. Enfin, il sera question de l'évaluation du **paramètre ASR** à l'aide du dispositif CER-Gas. Le **Tableau III-1** résume les différentes conditions expérimentales définies pour l'ensemble des essais présentés dans cette partie.

*Tableau III-1 : Grille d'essais en thermobalance et sur le dispositif CER-gas définie pour l'étude de l'alliage K41X non revêtu*

Type d'essai	Matériau	Milieu	Température (°C)	Temps (en h)	P <sub>O2</sub> (en Pa)
Oxydation	K41X	<b>Air sec</b>	800	250	2 .10 <sup>4</sup>
Oxydation	K41X	<b>Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O</b>	800	250	3 .10 <sup>-12</sup>
Résistivité	K41X	<b>Air sec</b>	800	250	2 .10 <sup>4</sup>
Résistivité	K41X	<b>Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O</b>	800	250	3 .10 <sup>-12</sup>

## ***I. Comportement de l'alliage K41X en milieu anodique EHT***

Dans cette étude, il a été choisi de simuler le milieu anodique par de l'air sec synthétique. Les systèmes EHT étant encore en cours de développement, la composition du milieu anodique n'est pas clairement définie, c'est pourquoi, d'autres choix de milieu sont parfois proposés (Air-qq%H<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub>+qq%H<sub>2</sub>O).

### ***A. Caractérisation des couches d'oxyde***

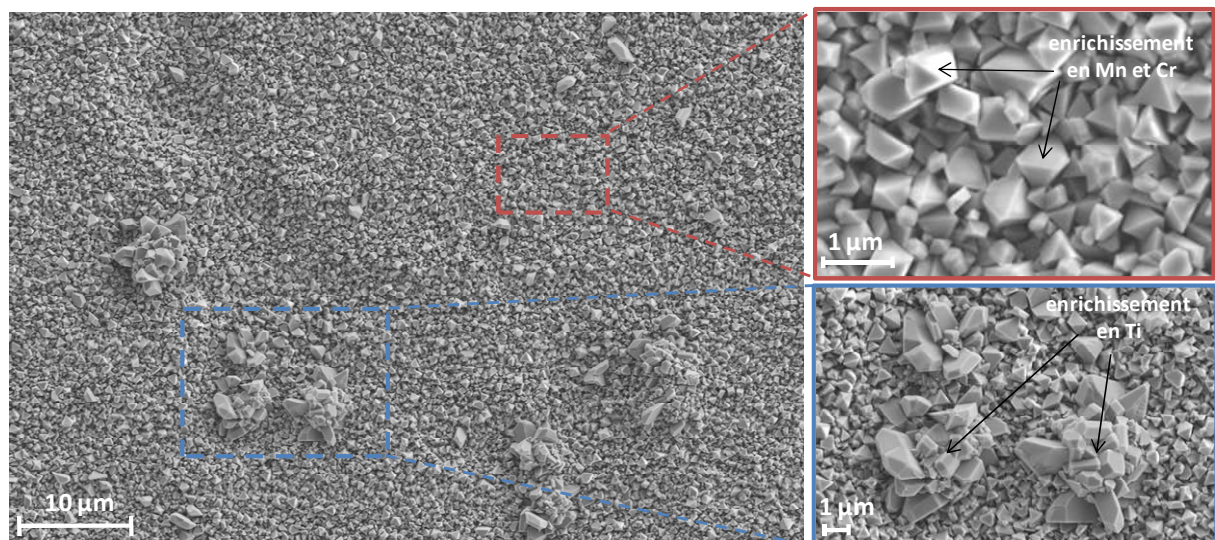
Les échantillons d'alliage K41X oxydés en thermobalance pendant 250 heures sous air sec ont été analysés par diffraction des rayons X à faibles angles d'incidence. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans l'**Annexe III**. L'indexation des pics de diffraction permet de mettre en évidence l'apparition de plusieurs phases lors de l'oxydation en milieu anodique : le rutile (TiO<sub>2</sub> - Fiche CCD 01-070-7347), la chromine (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fiche ICDD 00-038-1479) et enfin un spinelle manganèse-chrome (Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> - Fiche ICDD 00-033-0892). Pour la phase spinelle d'autres fiches correspondant à d'autres stœchiométries peuvent correspondre car les angles de diffraction sont très proches. Ne pouvant établir la stœchiométrie exacte, le spinelle sera noté par la suite (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La **Figure III-1** présente l'observation de la surface de la couche d'oxyde formée après exposition de l'alliage K41X sous atmosphère anodique durant 250 h à 800 °C. La surface est uniformément recouverte de cristaux symétriques caractéristiques des oxydes spinelles (cadre



rouge). Les analyses EDS révèlent que ces cristaux sont riches en chrome et en manganèse, correspondant à l'oxyde spinelle  $(Mn,Cr)_3O_4$  en accord avec les résultats de DRX. La surface oxydée montre également des structures nodulaires de manière plus ponctuelle (cadre bleu). L'analyse EDS de ces structures révèle un enrichissement en chrome et en manganèse, mais également en titane.

L'observation par MEB de la coupe transverse polie du même échantillon est présentée sur la [Figure III-2a](#). L'épaisseur de la couche d'oxyde estimée à partir des observations MEB-FEG est de 1,8  $\mu m$ . La couche est dense et adhérente. Le profil EDS présenté par la [Figure III-3](#) et les cartographies EDS de la [Figure III-4](#) indiquent que la couche est duplexe : formée d'une partie de chromine ( $Cr_2O_3$ ) en interne et du spinelle Mn-Cr en partie externe, en accord avec les phases recensées par DRX. Une légère différence de contraste entre ces deux phases est d'ailleurs visible sur la [Figure III-2a](#). L'épaisseur de la couche de chromine apparaît comme uniforme tout le long de l'échantillon, alors que l'épaisseur du spinelle est plus variable en raison de la forme pyramidale des grains d'oxyde qui apparaissent en surface. Des mesures sur plusieurs parties observées de l'échantillon ont permis d'établir que l'épaisseur moyenne des deux phases est très proche. Des cavités ouvertes semblent présents de manière ponctuelle entre certains grains de spinelle. Ces derniers semblent résulter de la croissance symétrique des cristaux de spinelle. La présence ponctuelle de phases (en contraste sombre) à la surface de la couche d'oxyde, est identifiée comme étant de l'oxyde de Titane ( $TiO_2$ ) en accord avec la cartographie EDS (enrichissement en oxygène et en Ti) et les analyses par DRX présentées précédemment. La [Figure III-2b](#) est une observation de la couche d'oxyde après fracture. Elle permet de mettre en évidence deux types de morphologies de grains : une partie interne avec des grains équiaxes correspondant à la chromine et une partie externe avec des grains colonnaires correspondant à l'oxyde spinelle.



*Figure III-1 : Observation par MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon de K41X après 250 heures d'oxydation sous air sec à 800°C.*

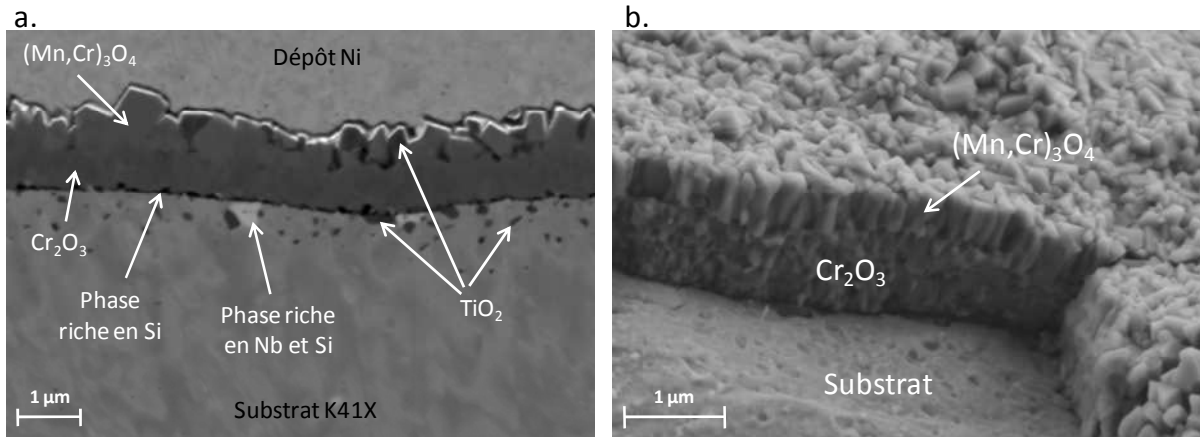


Figure III-2 : Observation par MEB-FEG (électrons secondaires) d'un échantillon d'alliage K41X après 250 h d'oxydation sous air sec à 800°C : **a.** en coupe transverse polie<sup>2</sup>, **b.** après fracture.

Dans le substrat, juste sous la couche d'oxyde, sont présentes des phases riches en Nb et en silicium visibles sur la Figure III-2a, en accord avec la cartographie EDS de la Figure III-4. Ces phases sont en fait des phases dites de laves présentes initialement dans le substrat et qui précipitent après oxydation majoritairement aux joints de grains et donc plus ponctuellement sous l'interface métal-oxyde. Une part d'oxydation interne est également identifiée comme l'indique le profil EDS de Figure III-3 (présence d'oxygène sous l'interface métal-oxyde dont la position est prise au point d'inflexion du signal du Cr). En effet,  $TiO_2$  est présent sous forme de nodules mais sur une faible profondeur (1µm).

Une phase riche en silicium est également présente à l'interface métal-oxyde. Il est raisonnable de penser qu'il s'agit d'oxyde de silicium mais sous forme amorphe car celui-ci n'est pas détecté par DRX. Les cartographies EDS effectuées indiquent une répartition non-continue du silicium laissant penser que l'oxyde de silicium présent à l'interface métal-oxyde est discontinu.

La Figure III-3 indique un léger enrichissement de la chromine en Mn. Le profil du chrome dans le substrat sous-jacent ne montre pas de zone d'appauvrissement importante indiquant que la diffusion du chrome dans le substrat n'est pas limitante. Les teneurs mesurées pour le chrome, le manganèse et l'oxygène, dans les zones correspondant à la chromine et au spinelle ne respectent pas tout à fait la stœchiométrie des oxydes identifiés par DRX. Nous obtenons pour la chromine :  $Cr_{1,2}O_3$  et pour le spinelle :  $(Mn,Cr)_{1,6}O_4$ . Ces écarts peuvent s'expliquer par l'incertitude de mesure liée au fait que la taille de la sonde d'analyse (0.8µm) est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de l'oxyde (1,8µm). Ces chiffres ne doivent donc être pris qu'à titre indicatif.

<sup>2</sup> Le contraste situé au-dessus de la couche d'oxyde correspond au dépôt électrolytique de nickel effectué lors de la préparation de l'échantillon. Un contraste brillant à l'interface dépôt de nickel-oxyde est également visible et correspond au dépôt d'or effectué dans le cadre de cette préparation.

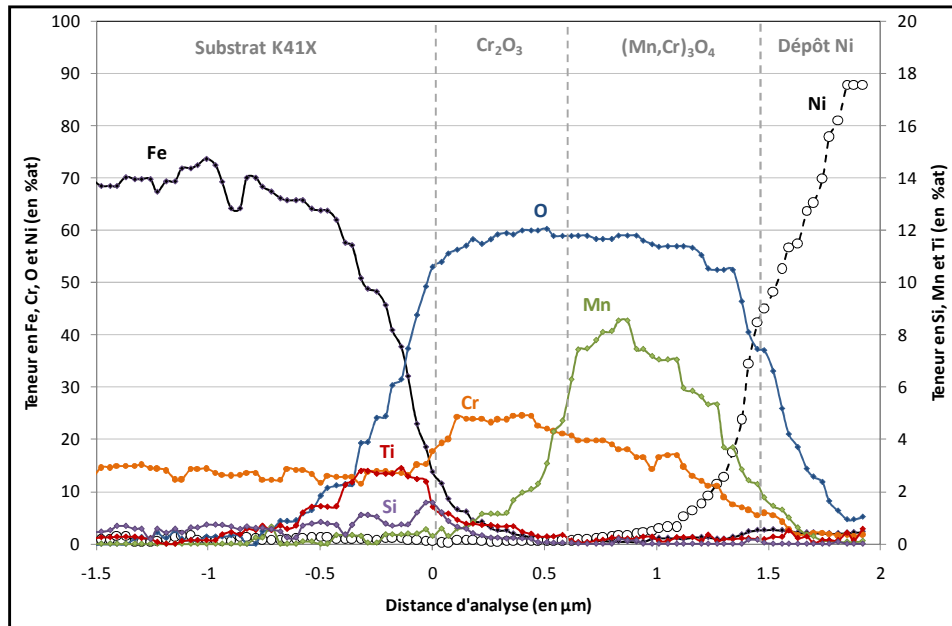


Figure III-3 : Profil EDS obtenu à travers la couche d'oxyde formé à la surface d'un échantillon de K41X après oxydation sous air sec à 800°C.

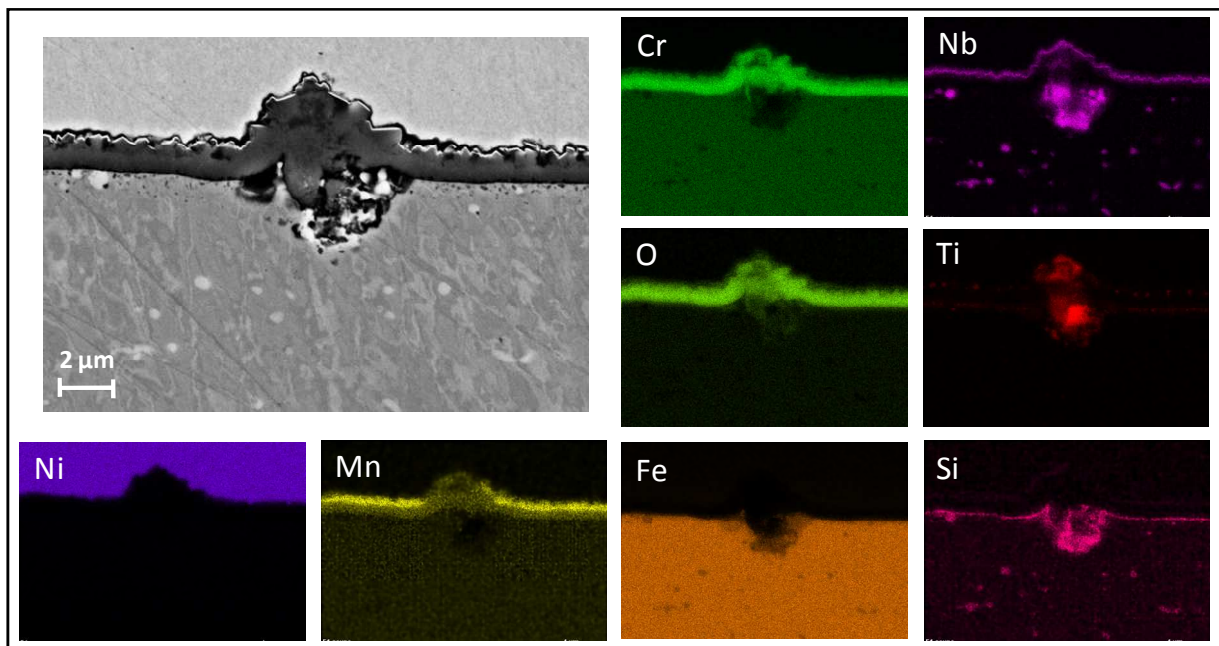


Figure III-4 : Cartographies élémentaires obtenues par EDS sur une coupe transverse polie d'un échantillon de K41X après oxydation durant 250 h sous air sec à 800°C. La coupe est réalisée au niveau d'un nodule enrichi en Ti. On notera que pour le Nb, l'enrichissement constaté à l'interface oxyde-gaz correspond en fait à la présence du dépôt d'or car les raies utilisées sont d'énergies très proches.

La Figure III-4 illustre les résultats d'une cartographie EDS obtenue sur une coupe transverse polie au niveau d'un nodule enrichi en titane et observé précédemment en surface de l'oxyde. De chaque côté de ce nodule on obtient la composition de la couche d'oxyde comme indiqué précédemment. Au niveau du nodule, on remarque une partie interne très riche en Nb, Si et Ti ainsi qu'une partie externe un oxyde riche en Ti et en chrome. Il est intéressant de remarquer que cette zone est appauvrie en Mn. Il semble que la ségrégation de phases de laves (riches en Si et Nb) et de Ti sous la couche d'oxyde a bloqué la diffusion du manganèse empêchant ainsi localement, la formation de l'oxyde spinelle en surface.

## B. Comportement cinétique

L'oxydation des échantillons de K41X sous air sec à 800°C pendant 250 heures en thermobalance (voir le chapitre II, §II.B), a permis de suivre au cours du temps l'évolution du gain de masse. La Figure III-5 montre que la prise de masse mesurée (points rouges) augmente pendant toute la durée de l'essai, traduisant la croissance de la couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  à la surface de l'alliage.

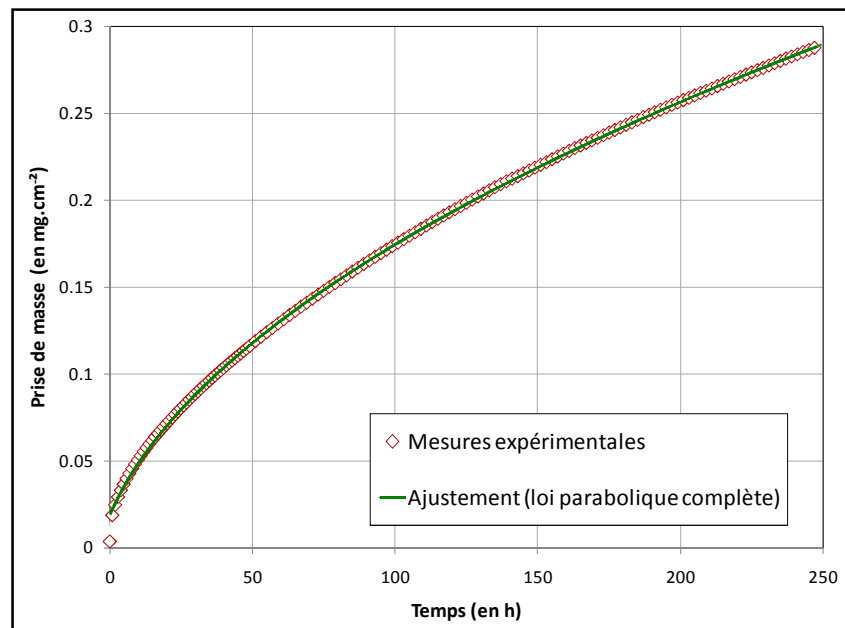


Figure III-5 : Evolution du gain de masse mesuré lors de l'exposition sous air sec à 800°C de l'alliage K41X pendant 250 heures en thermobalance (points rouges) ; et ajustement obtenu en utilisant l'expression de la loi complète (courbe verte).

L'évolution de cette prise de masse suit une loi cinétique parabolique. Cette allure est en accord avec un modèle où la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion des espèces à travers cette même couche. Nous ne pouvons à ce stade pas définir quelles sont le (ou les) espèce(s) qui diffuse(nt).

L'utilisation de la loi cinétique complète permet d'ajuster de manière satisfaisante le gain de masse mesuré expérimentalement. La valeur du  $k_p$  est alors de  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ . Cette valeur correspond au  $k_p$  moyen sur l'ensemble de l'essai. Le traitement des données expérimentales d'analyse thermogravimétrique par la méthode proposée par Monceau et Pierraggi [67] (détaillée dans le chapitre II) permet de déterminer un  $k_p$  local. Le  $k_p$  local ainsi déterminé en fin d'essai est de  $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ , soit très légèrement inférieur au  $k_p$  moyen. Montero *et al.* [98] obtiennent, lors de l'oxydation de l'alliage K41X à 800 °C sous air un  $k_p$  égal à  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$  ce qui est en très bon accord avec notre résultat. Yang *et al.* [110] ainsi que Chandra-Ambhorn *et al.* [92] reproduisent le même essai et obtiennent respectivement  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$  et  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ . Ces dernières valeurs sont légèrement inférieures au  $k_p$  mesuré dans cette étude mais restent dans le même ordre de grandeur.

### C. Evolution du paramètre ASR

Le dispositif CER-Gas, présenté dans le chapitre II, a été utilisé afin d'évaluer l'évolution du paramètre ASR de l'alliage K41X liée à la croissance d'une couche d'oxyde en surface lorsqu'il est exposé sous air sec à 800°C. La Figure III-6 présente cette évolution mesurée au cours d'un essai de 250 heures. L'alliage K41X voit sa valeur ASR diminuer très rapidement dans les cinq premières heures pour ensuite augmenter très faiblement tout au long de l'essai et atteindre finalement une valeur de  $0,11 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 250 heures d'exposition. Cette valeur se situe dans l'ordre de grandeur des valeurs issues de la littérature concernant l'alliage K41X. En effet, Chandra-Ambhorn [111] obtient  $1,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$  alors que Montero *et al.* [98] et Yang *et al.* [110] obtiennent respectivement  $0,015$  et  $0,02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . L'augmentation des quelques premières heures est difficile à expliquer car elle n'a été observée qu'une seule fois. Généralement sur ce montage, cet alliage exposé dans différentes atmosphères a toujours montré au contraire une brusque augmentation du paramètre ASR dans les premiers temps d'exposition (c'était le cas des différents alliages testés dans cette étude et formant une couche d'oxyde de nature et de dimensionnement similaire). Il est possible que cette baisse d'ASR en début d'essai soit liée à un artefact de mesure. Sur le reste de l'essai, l'augmentation de l'ASR pourrait s'expliquer par la croissance de la couche d'oxyde duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$  qui limite le passage du courant. A priori, la présence de l'oxyde de silicium, ne devrait pas faire obstacle au passage du courant puisqu'il ne forme pas un film continu. Ce point sera abordé plus en détail dans une prochaine partie. Sur le graphique est également indiquée la valeur ASR dite « critique »<sup>3</sup> (égale à  $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  [31]) qui correspond à une valeur limite qu'il faut éviter de dépasser dans le cadre des interconnecteurs EHT. Dans le cas de l'alliage K41X, la valeur d'ASR obtenue après 250 heures est donc satisfaisante.

---

<sup>3</sup> Cette valeur est définie en se basant sur des critères technico-économiques qui font en sorte que le fonctionnement des cellules d'électrolyse reste rentable après 40 000 heures.

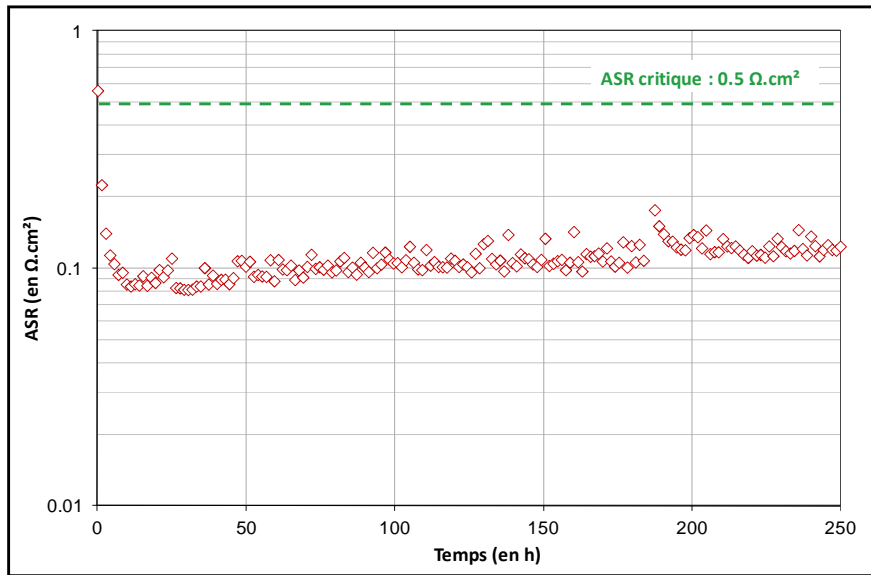


Figure III-6 : Evolution de l'ASR de l'alliage K41X lors d'une exposition à 800°C pendant 250 heures sous air sec.

## II. Comportement des alliages en milieu cathodique EHT

Dans ce travail, on a choisi de simuler l'environnement cathodique par un mélange (Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ ). Ce choix paraît raisonnable compte tenu des données actuelles disponibles sur les systèmes EHT. Il faut cependant garder à l'esprit que les conditions réelles seront un rapport  $H_2/H_2O$  proche de celui utilisé ici, mais sans dilution par de l'argon.

### A. Caractérisation des couches d'oxyde

L'analyse par diffraction des rayons X à faibles angles d'incidence de l'échantillon d'alliage K41X après oxydation pendant 250 heures à 800 °C en thermobalance sous un mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  (Annexe III) permet l'identification de quatre phases : la chromine  $Cr_2O_3$  (fiche ICDD : 0-038-1479), le spinelle  $M_{1,5}Cr_{1,5}O_4$  (fiche ICDD : 00-033-0892), un oxyde spinelle inverse  $Mn_2TiO_4$  (fiche ICDD : 01-074-2290) et l'oxyde de manganèse MnO (fiche ICDD : 01-075-1090).

L'observation de la surface par MEB (Figure III-7) montre que la morphologie de surface est homogène dans son ensemble avec par endroits la présence de nodules d'une dizaine de micromètres de diamètre, riches en titane et en manganèse. Enfin, de petits cristaux de diamètre inférieur au micron sont répartis sur l'ensemble de la surface. Des analyses locales par EDS ont montrées que ces derniers contenaient majoritairement du manganèse et de l'oxygène. Il est alors possible qu'il s'agisse de cristaux de MnO en accord avec les résultats de diffraction X.

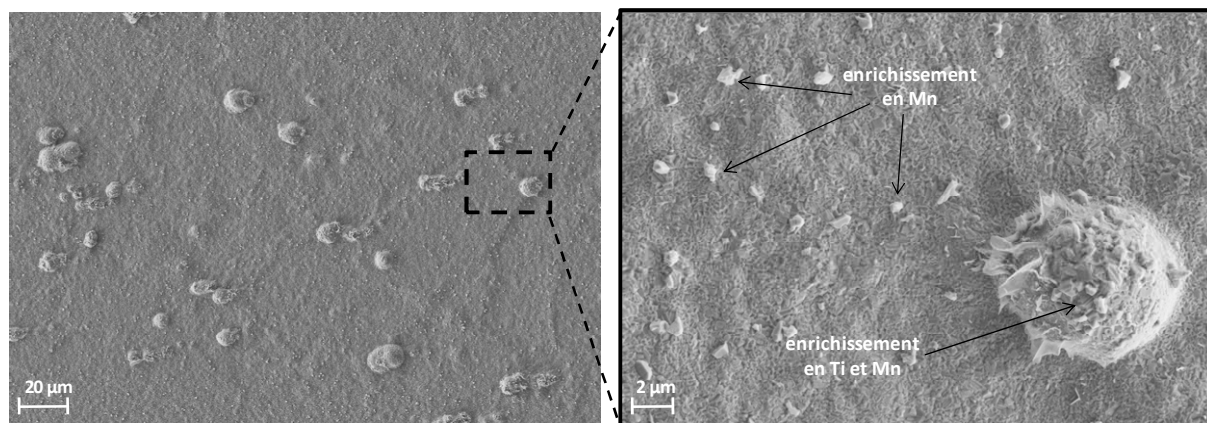


Figure III-7 : Observation par MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon de K41X après oxydation sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C.

Des observations en coupe transverse polie par MEB ont permis de remarquer que la couche est adhérente et d'épaisseur constante sur toute la surface de l'échantillon. L'épaisseur de cette couche est en moyenne de 1,2  $\mu m$ . La Figure III-8a illustre une de ces observations en coupe transverse et indique la nature des différentes phases observées en accord avec les analyse SDL (Figure III-9) et les cartographies EDS (Figure III-10). La couche est composée de chromine en partie interne, et de l'oxyde spinelle  $(Mn,Cr)_3O_4$  en partie externe. Les épaisseurs de ces deux sous-couches (0,5-0,6  $\mu m$ ) sont proches comme l'indique la SDL, et constantes le long de la surface de l'échantillon. Des contrastes sombres apparaissent sur la Figure III-8a au centre de la couche duplex chromine-spinelle. Ces derniers sont identifiés grâce à l'observation après fracture (Figure III-8b) comme étant des pores fermés. Il est très probable que ces derniers se situent à l'interface spinelle-chromine. Une troisième phase apparaît en extrême surface de la couche d'oxyde (contraste sombre). La SDL montre un enrichissement en titane en extrême surface de l'échantillon, permettant d'affirmer (en accord avec la DRX) qu'il s'agit de l'oxyde spinelle inverse  $Mn_2TiO_4$ . Il est présent de manière continue sur une épaisseur constante d'environ 0,2  $\mu m$ .

Dans le substrat sous-jacent, on observe, comme dans le cas de l'exposition au milieu anodique, la présence d'oxyde de titane présent sous forme de nodules. Cette oxydation interne du titane n'excède pas 2  $\mu m$  de profondeur comme le montre le profil SDL du titane et de l'oxygène. De l'oxyde de silicium est également présent à l'interface métal-oxyde de manière discontinue comme l'indique la Figure III-8a. Enfin, les phases en contraste clair correspondent à des phases riches en niobium et en silicium. Ce sont en fait des phases de laves présentes initialement aux joints de grains de l'alliage K41X et qui peuvent coalescer à proximité de l'interface métal-oxyde lors de l'oxydation.

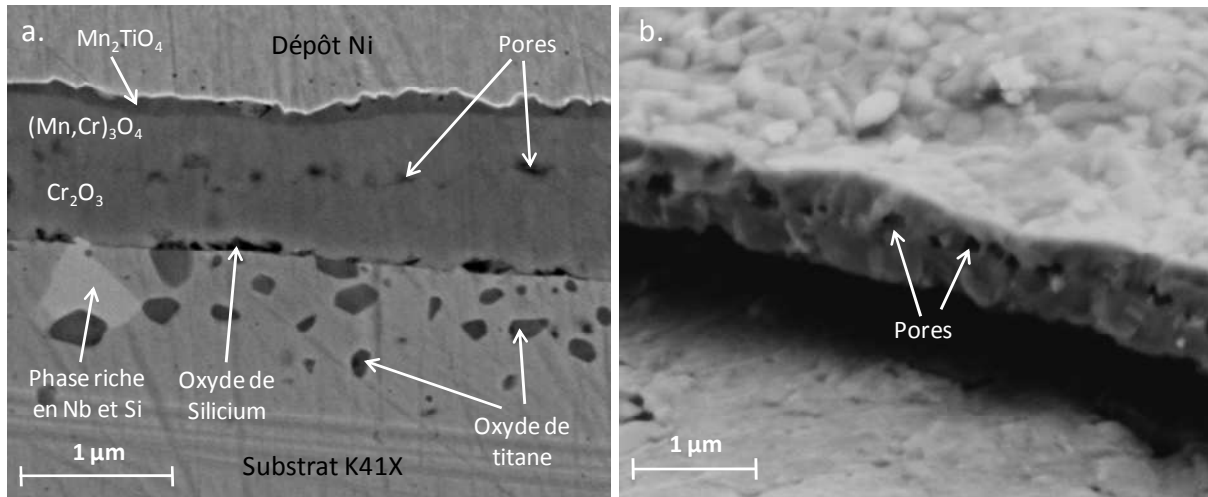


Figure III-8 : Observations par MEB (électrons secondaires) d'un échantillon d'alliage K41X après oxydation sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C : a. en coupe transverse polie, b. après fracture.

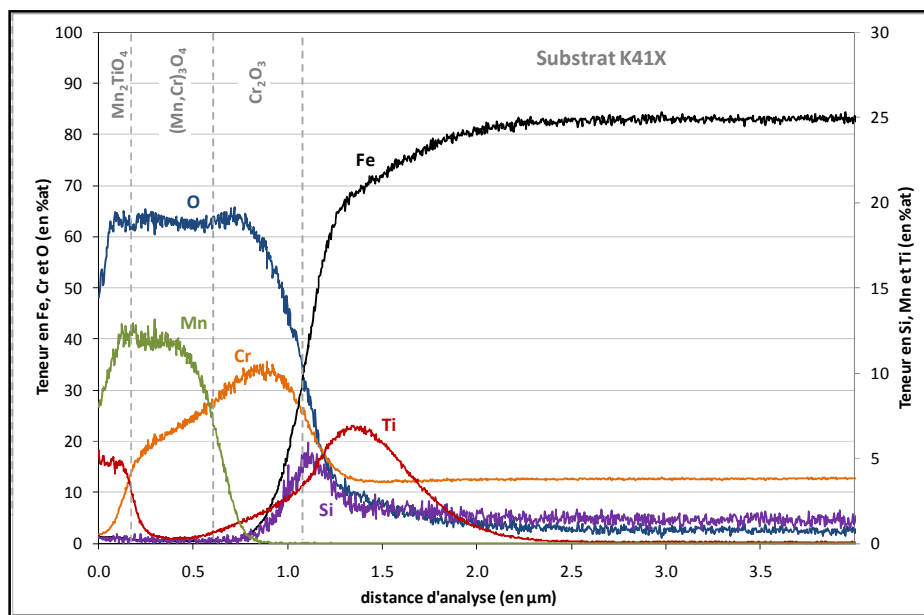


Figure III-9 : profils SDL élémentaires obtenus après abrasion de la surface d'un échantillon d'alliage K41X oxydé à 800 °C pendant 250 h sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

Le profil SDL du chrome permet de remarquer qu'il n'existe pas de zone d'appauvrissement en chrome sous la couche d'oxyde. Nous remarquons également que la couche de chromine paraît enrichie en manganèse et en titane.

Outre la description de la couche d'oxyde micrométrique formée en milieu cathodique, les cartographies présentées à la Figure III-10 permettent de connaître les éléments composant les nodules observés en surface. Ces derniers sont majoritairement composés de manganèse, d'oxygène et de titane. Leur présence est donc probablement liée à la formation localement favorisée du spinelle  $Mn_2TiO_4$ . Cette hypothèse s'appuie sur la présence importante de titane dans le substrat, à



l'aplomb du nodule. De plus, il existe au même niveau une concentration importante de silicium et de niobium. Il est alors possible que localement, les oxydes de titane et les phases riches en niobium coalescent. La concentration localement importante de titane permettrait alors de favoriser la croissance du spinelle  $Ti_2MnO_4$ .

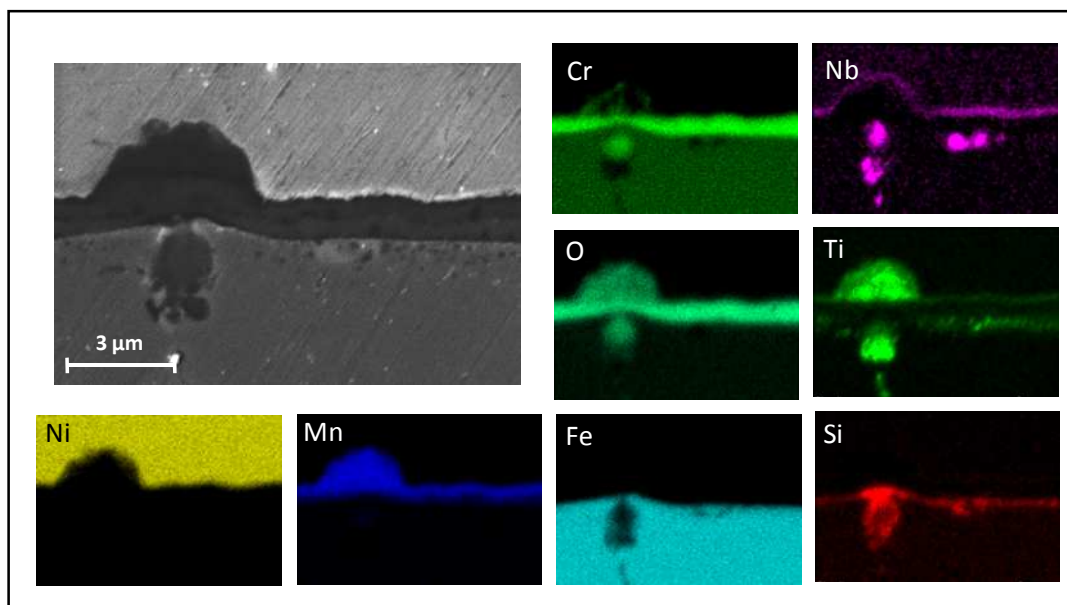


Figure III-10: Cartographies élémentaires obtenues par EDS sur une coupe transverse polie d'un échantillon de K41X après oxydation durant 250 h à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ . La coupe est réalisée au niveau d'un nodule enrichi en Ti et en Mn.

## B. Comportement cinétique

L'oxydation d'un échantillon d'alliage K41X sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C pendant 250 heures en thermobalance, suit une cinétique de prise de masse liée à la croissance de la couche d'oxyde, d'allure parabolique au cours du temps (Figure III-11).

Une loi parabolique complète permet d'ajuster de manière satisfaisante la courbe thermogravimétrique. Cette allure est donc en accord avec un modèle où la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion des espèces à travers cette même couche. La valeur du  $k_p$  moyen, ainsi obtenue, est alors de  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ . Le traitement de la courbe thermogravimétrique à l'aide de la méthode des  $k_p$  locaux permet de définir un  $k_p$  local en fin d'essai égal à  $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ , soit légèrement inférieur au  $k_p$  moyen. Le fait que ces deux valeurs soient assez proches indique que l'effet du transitoire susceptible d'intervenir dans les premières heures est négligeable. Piaget [31] obtient pour le même alliage oxydé sous 1% $H_2$ -5,6% $H_2O$  à 800°C une constante parabolique égale à  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ , ce qui est en très bon accord avec les valeurs que nous obtenons.

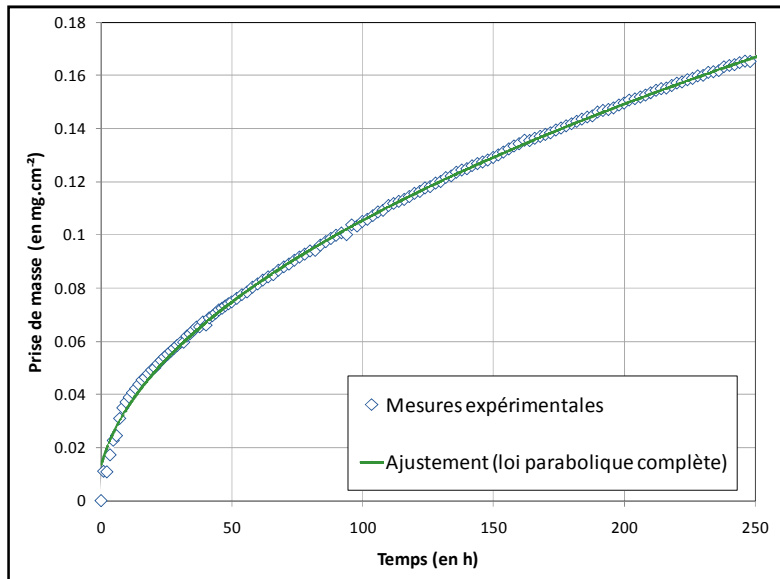


Figure III-11 : Evolution du gain de masse mesurée lors de l'exposition sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à 800°C de l'alliage K41X pendant 250 heures en thermobalance (points bleus) ; et courbe ajustée en utilisant l'expression de la loi parabolique complète (courbe verte).

### C. Evolution du paramètre ASR

L'évolution du paramètre ASR pour l'alliage K41X obtenu sous un mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à 800°C pendant 250 heures est présenté sur la Figure III-12.

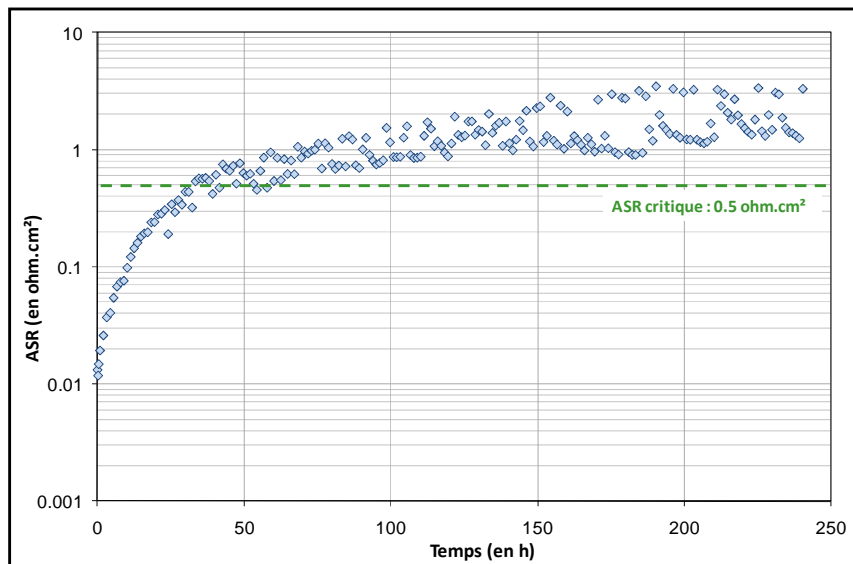


Figure III-12: Evolution de l'ASR de l'alliage K41X lors d'une exposition à 800°C pendant 250 heures sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ .

La valeur ASR augmente très rapidement pendant les 30 premières heures pour ensuite progresser très faiblement tout au long du reste de l'essai. L'évolution de l'ASR au cours de l'essai est en partie liée à la croissance de la couche d'oxyde qui modifie le passage du courant. Cette idée est renforcée par le fait que l'ASR semble évoluer de manière parabolique. La valeur obtenue après 250 heures est d'environ  $1,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'alliage K41X. Ceci est en accord avec la littérature puisque Piaget [31] mesure  $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'alliage K41X oxydé pendant 250 heures sous  $1\% \text{H}_2$ - $5,6\% \text{H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont très élevées et supérieures à la valeur d'ASR critique.

## Synthèse du comportement de l'alliage K41X non revêtu

- ✓ L'alliage K41X forme à 800°C une couche d'oxyde duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  : continue et adhérente dans les deux milieux
- ✓ Contrairement à une exposition sous air sec, il apparaît sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ , des pores à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  et un spinelle  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  de faible épaisseur en extrême surface
- ✓ La cinétique de croissance est d'allure parabolique dans les deux milieux d'essai
- ✓ La constante cinétique parabolique obtenue sous vapeur d'eau est inférieure à celle obtenues sous air sec
- ✓ L'alliage K41X offre une résistance à la corrosion satisfaisante après 250 heures d'exposition en milieu EHT
- ✓ La valeur ASR obtenue après 250 heures d'oxydation est inférieure à l'ASR critique sous air, alors qu'elle est supérieure sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ .
- ✓ La résistivité de la couche d'oxyde est très supérieure sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  par comparaison avec la mesure sous air sec (rapport égal à 19).

Tableau III-2 : Différence de comportement de l'alliage K41X non revêtu lors d'une exposition pendant 250 h à 800°C sous air et sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$

	Sous air sec	Sous $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	1,8	1,2
Prise de masse ( $\text{mg.cm}^2$ )	0,28	0,17
$k_p$ moyen (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$4,1.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$
$k_p$ local final (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$3,7.10^{-4}$	$9,3.10^{-5}$
ASR ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	0,1	1,9

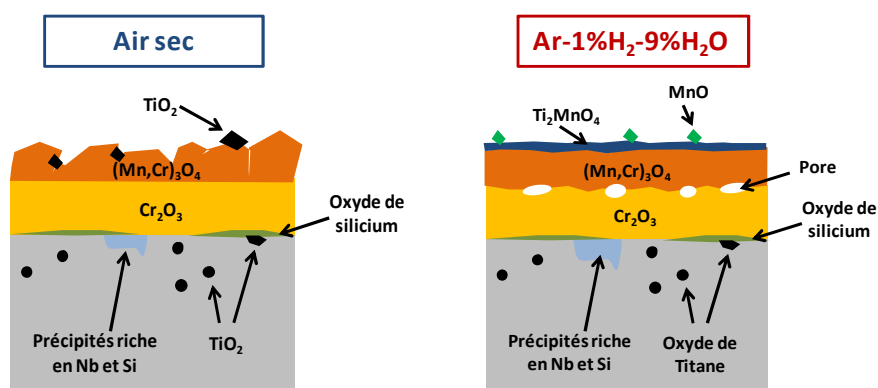


Figure III-13 : Synthèse des différents oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage K41X non revêtu en milieu EHT.

### III. Discussion des résultats pour l'alliage K41X non revêtu

Dans cette partie, sont discutés les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'alliage K41X nu pendant 250 heures à 800 °C. Dans un premier temps il sera question de l'exposition sous air sec, puis dans une seconde partie de l'exposition à un mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

#### A. Exposition sous air

Comme présenté dans la partie précédente, l'exposition de l'alliage K41X sous air sec à 800°C a permis la formation d'une couche duplexe composée en partie interne de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en partie externe d'un spinelle (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ce résultat est en accord avec plusieurs études de la littérature (voir chapitre I, §IV.A.1). Les épaisseurs des deux phases sont du même ordre de grandeur puisque le rapport des épaisseurs est de 1,1. Ces deux couches sont continues et d'épaisseur constante le long de la surface de l'échantillon.

L'épaisseur totale mesurée est de 1,8 µm environ. La prise de masse enregistrée après 250 heures d'exposition est de 0.29 mg.cm<sup>-2</sup>. Si l'on fait l'hypothèse que l'ensemble de la prise de masse est liée aux atomes d'oxygène ayant réagi pour former la couche duplexe il est alors possible à partir de la prise de masse de calculer l'épaisseur théorique de la couche d'oxyde. La méthode de calcul est présentée dans l'Annexe V. Le calcul donne une valeur de 1,9 µm ce qui est très proche de la valeur mesurée (1,8 µm). Ce résultat confirme les observations MEB : le phénomène d'oxydation interne reste faible et la couche d'oxyde formée est relativement dense.

En plus de cette couche duplexe, il se forme pendant l'essai, de manière ponctuelle, des phases de rutile TiO<sub>2</sub> en surface du spinelle. Ce type d'observation a déjà été plusieurs fois relaté dans la littérature lors de l'oxydation d'aciers ferritiques chromino-formeurs contenant du titane [45, 98, 111, 203].

La formation de TiO<sub>2</sub> sous forme de nodules en oxydation interne sur 1 µm de profondeur environ et à proximité de l'interface métal-oxyde est thermodynamiquement possible du fait de la très bonne stabilité de ce dernier à de très faibles pressions partielles d'oxygène (Figure I-7). La formation de ces nodules, résulte vraisemblablement de l'oxydation des carbures de titane initialement présents dans l'alliage [62]. La présence d'oxyde de titane à l'interface oxyde-gaz, indique que le titane peut pénétrer dans la couche duplexe. Cela est en accord avec les travaux de Naoumidis *et al.* [212] qui mesurent pour des conditions de faibles P<sub>O<sub>2</sub></sub> (comme celles rencontrées au sein de la couche d'oxyde) une limite de solubilité pour Ti à hauteur de 18% dans la Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 24 % dans MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 1000 °C via le sous-réseau cationique du chrome. Les coefficients de diffusion du Ti dans la chromine ou le spinelle ne sont pas connus, mais il semble raisonnable de penser que celui-ci diffuse rapidement par les grains d'oxyde [62, 150] pour former à l'interface oxyde-gaz du TiO<sub>2</sub> en réaction avec le dioxygène contenu dans l'air en forte quantité. Le profil SIMS obtenus pour le titane (Figure III-14) montre un enrichissement à l'interface métal-oxyde ainsi qu'en partie externe de l'oxyde, confirmant les remarques précédentes. On remarque également qu'au sein de la couche d'oxyde, il semble y avoir une quantité de titane non négligeable en solution.

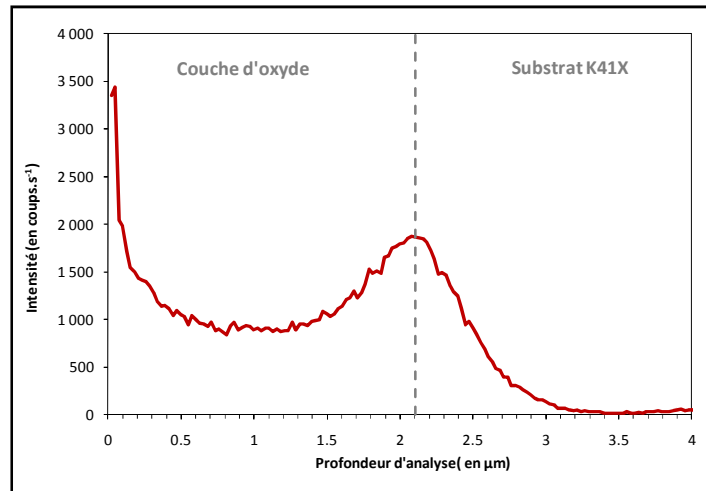


Figure III-14 : profil élémentaire du titane obtenu par analyse SIMS à la surface d'un échantillon d'alliage K41X après oxydation pendant 250 h en thermobalance sous air sec à 800°C. L'interface métal-oxyde est positionnée à l'aide du point d'inflexion du signal du chrome.

Un enrichissement en silicium est également détecté à l'interface métal-oxyde par EDS (confirmé par SIMS). Comme indiqué précédemment il est très probable qu'il s'agisse d'oxyde de silicium en accord avec des études issues de la littérature concernant les aciers ferritiques contenant 0,5 à 1 % de silicium (Chapitre I, §IV.A.1). Mikkelsen *et al.* [213] montrent que cette phase est de l'oxyde de silicium amorphe, ce qui explique qu'il soit très difficile de le détecter par DRX. Cet oxyde est thermodynamiquement très stable à de très faibles pressions partielles d'oxygène (Figure I-7) comme celles rencontrées à l'interface métal-oxyde. L'oxyde de silicium est moins stable que  $TiO_2$  ce qui explique qu'on ne le retrouve pas sous forme d'oxydation interne comme pour l'oxyde de titane. De plus sa faible solubilité en comparaison de celle du Ti dans la chromine et le spinelle explique que l'on ne forme pas d'oxyde de silicium ailleurs qu'à l'interface métal-oxyde. Son épaisseur est très faible (de l'ordre de la dizaine de nanomètres d'après les observations MEB), et il semble que cette phase ne soit pas continue.

Enfin, une phase riche en silicium et en niobium est détectée dans le substrat à proximité de l'interface métal-oxyde. Le niobium est initialement présent dans l'alliage K41X afin de stabiliser l'azote et le carbone en formant des carbonitrides. Généralement, 0,2 %m du niobium est excédentaire et reste en solution dans l'alliage [90]. Ce niobium excédentaire va former des phases de laves  $Fe_2Nb$  qui précipiteront essentiellement aux joints de grain de l'alliage lors de l'essai. Ces phases de lave permettent notamment d'améliorer les propriétés de fluage de l'alliage. Cependant, il existe après vieillissement une zone d'appauvrissement de ces phases sous l'interface métal-oxyde. Asensio *et al.* [214] ont étudié le comportement de ces phases sur un alliage ferritique chromino-formeur contenant 0,5 % de Nb. Cette étude montre que la croissance d'une couche de chromine crée une zone d'appauvrissement en chrome dans l'alliage, sous l'interface métal oxyde. Cet appauvrissement en chrome va diminuer l'activité en niobium dans cette même zone. Ainsi il existe un gradient d'activité qui va permettre la diffusion du niobium de la partie interne de la zone d'appauvrissement en chrome, jusque l'interface métal-oxyde. Il existe alors un enrichissement en niobium dans les zones les plus appauvries en chrome c'est-à-dire à proximité de l'interface métal-

oxyde, favorisant alors la formation de nouvelles phases de laves. Les auteurs indiquent également que le silicium est très soluble dans les phases de laves, ainsi il existe une force motrice dans la zone d'appauvrissement pour ce dernier permettant sa diffusion en direction de l'interface métal-oxyde. Ces résultats permettent d'expliquer la formation des phases riches en Nb et Si sous l'interface métal-oxyde qui sont en fait des phases de laves  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  enrichies en Si. Cependant, après 250 heures sous air sec, ces phases sont en nombre limité, et la zone d'appauvrissement n'est visible que sur 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Si la déchromisation s'accroît, ce phénomène peut prendre une plus grande importance pour des temps d'oxydation plus importants.

Les courbes thermogravimétriques obtenues en thermobalance lors de l'exposition à 800°C sous air sec pendant 250 heures de l'alliage K41X montrent que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde peut être ajustée par la loi parabolique complète en accord avec les résultats issus de la littérature concernant l'oxydation des alliages chromino-formeurs sous air à 800 °C (voir chapitre I). La couche d'oxyde formée est, comme indiqué précédemment, duplexe, compacte et adhérente, ce qui implique que la vitesse de croissance est limitée par la diffusion des espèces au sein de cette dernière. Comme déjà précisé, la valeur de la constante parabolique obtenue est en accord avec les valeurs issues de la littérature pour l'alliage K41X et plus largement avec les valeurs obtenues pour les aciers ferritiques inoxydables (voir la [Figure I-17](#)).

Le traitement de la courbe cinétique par la méthode des «  $k_p$  locaux » permet de connaître l'évolution de la constante parabolique au cours de l'essai (voir l'[Annexe IV](#)). On remarque alors que les 250 heures d'exposition sont suffisantes pour atteindre un régime de quasi-stationnarité. Ceci est très important dans l'optique d'extrapoler le comportement cinétique observé sur 250 heures sur des temps plus longs.

Au final, dans le cadre des applications pour les interconnecteurs d'EHT, l'alliage K41X offre une résistance à la corrosion satisfaisante en formant une couche d'oxyde protectrice dont la cinétique de croissance est lente. Ceci est appuyé par le fait que les valeurs ASR mesurées après 250 heures d'exposition sont compatibles avec les valeurs d'ASR requises pour les interconnecteurs. D'autant plus que l'évolution de ce paramètre est relativement lente sur la période de mesure.

## ***B. Exposition sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O***

La caractérisation des échantillons d'alliage K41X oxydés pendant 250 heures sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800°C, montre qu'il se forme, comme sous air, un oxyde duplexe composée en partie interne de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et en partie externe d'un spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . La nature des phases formées est en accord avec les observations faites dans la littérature pour des alliages similaires exposés à haute température sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (voir chapitre I, §IV.B.1). La formation de ces phases est thermodynamiquement attendue pour la pression partielle du milieu :  $3.10^{-12}$  Pa ([Figure I-7](#)). Cependant, les observations révèlent qu'une troisième phase est également présente en extrême surface, à l'interface métal oxyde. Il s'agit du spinelle inverse  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ . Les travaux de Naoumidis *et al.* [212] montrent que sous une faible pression partielle ( $\approx 1.10^{-16}$  Pa) 24% des ions  $\text{Cr}^{3+}$  du spinelle  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  peuvent être substitués par les ions  $\text{Ti}^{3+}$  pour former  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ . Le titane proviendrait alors du spinelle et de la chromine. En effet, comme indiqué lors de l'étude sous air, le titane peut être dissous dans la chromine et dans le spinelle. La présence d'une certaine quantité de titane a

effectivement été décelée par analyse SIMS et SDL. Ces trois phases (chromine, spinelle et spinelle inverse) forment des couches parfaitement continues bénéfiques à une bonne protection du matériau vis-à-vis du milieu. Enfin, en surface de la couche d'oxyde, de petits cristaux riches en manganèse et en oxygène sont détectés et identifiés comme étant la phase MnO. L'apparition de cette phase est rarement recensée dans le cadre des études concernant les alliages chromino-formeurs contenant du manganèse [94, 158, 203]. Ce résultats doit donc être pris avec précaution, d'autant plus que son identification par diffraction des rayons X reste partielle (deux pics seulement).

La couche d'oxyde de 1,2  $\mu\text{m}$  est adhérente sur l'ensemble de l'alliage, montrant un caractère protecteur après 250 heures d'exposition à 800°C en thermobalance. L'épaisseur du spinelle et de la chromine sont du même ordre de grandeur, alors que le spinelle inverse  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  est d'épaisseur beaucoup plus faible ( $\approx 0,1\mu\text{m}$ ).

Comme indiqué dans le cas de l'oxydation sous air, la prise de masse enregistrée après 250 heures d'exposition ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) permet de calculer une épaisseur théorique de la couche d'oxyde (voir le calcul en [Annexe V](#)). Le calcul donne une valeur de 1,0  $\mu\text{m}$  ce qui est légèrement inférieur à la valeur mesurée (1,2  $\mu\text{m}$ ). Le fait d'obtenir une valeur inférieure peut provenir des pores observés dans la couche d'oxyde, à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ .

Dans le substrat, il existe un phénomène d'oxydation interne identique à celui observé sous air. En effet, le titane et le silicium de la matrice réagissent avec l'oxygène dissous dans le substrat pour former  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal-oxyde (en discontinu) et  $\text{TiO}_2$  également à proximité de l'interface mais également sous forme de nodules sur une faible profondeur (1  $\mu\text{m}$ ). La similitude avec les résultats obtenus sous air n'est pas surprenante puisque les conditions de pression partielle sont similaires à proximité de l'interface métal-oxyde. L'ensemble des remarques évoquées pour ces deux oxydes dans le cas des essais sous air restent valables lors de l'exposition sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ .

De la même manière, de façon identique aux échantillons exposés sous air, il se forme à proximité de l'interface métal-oxyde, une phase intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  enrichie en silicium. Les raisons de l'apparition de ces phases restent les mêmes que lors de l'exposition sous air.

Les courbes thermogravimétriques obtenues en thermobalance lors de l'exposition à 800°C sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  pendant 250 heures de l'alliage K41X montrent que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde peut être ajustée par la loi parabolique complète en accord avec la littérature concernant les alliages chromino-formeurs exposés sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Malgré la présence de pores sphériques présents de manière discontinue à l'interface chromine spinelle Mn-Cr, la couche d'oxyde formée est suffisamment compacte et adhérente pour penser que la vitesse de croissance est limitée par la diffusion des espèces au sein de cette même couche. Tout comme pour les échantillons oxydés sous air, la quasi-stationnarité est atteinte après 250 heures comme l'indique l'évolution du  $k_p$  local (voir [Annexe IV](#)).

La valeur de constante cinétique parabolique calculée ( $1,1\cdot 10^{-4} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ ) est en accord avec le résultat obtenu par Piaget [31] ( $1,2\cdot 10^{-4} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ ) pour le même alliage et dans une atmosphère similaire ( $\text{Ar-1\%H}_2\text{-5,6\%H}_2\text{O}$ ). Cependant cette valeur est du même ordre de grandeur (voire inférieure si l'on considère le  $k_p$  local final) à celle obtenue sous air sec. Or, comme précisé dans le chapitre I (§IV.B.2), la littérature indique souvent une accélération de la cinétique en présence de vapeur d'eau par comparaison au comportement sous air. Cependant, il est également



relaté que le cas particulier des aciers ferritiques commerciaux chromino-formeurs, il est possible que la constante cinétique parabolique mesurée sous  $H_2/H_2O$  soit proche (voire inférieure) à celle obtenue sous air. Ceci a notamment été observé lors de l'oxydation comparative de l'alliage Crofer22APU sous air et sous  $H_2/H_2O$  [117, 203, 215]. L'origine du paramètre qui permet d'obtenir sous vapeur d'eau tantôt un effet accélérateur sur la cinétique, tantôt un ralentissement n'est pas clairement établi. Plusieurs pistes sont néanmoins proposées comme indiqué dans le chapitre I : effet de la pression partielle d'oxygène du milieu, rapport  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ , acidité de la surface de l'oxyde, élément d'addition de l'alliage présent dans la couche d'oxyde modifiant la concentration des défauts majoritaires responsables de la diffusion... Il ne nous est pas possible à ce stade d'apporter des éléments de réponse : des essais complémentaires sont nécessaires.

Au final, dans le cadre des applications pour les interconnecteurs d'EHT, l'alliage K41X offre une résistance à la corrosion satisfaisante en formant une couche d'oxyde protectrice (malgré la présence de pores dans la couche d'oxyde) dont la cinétique de croissance est lente. Cependant la mesure de la valeur ASR obtenue après 250 heures d'exposition sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  est supérieure à l'ASR critique définie pour les interconnecteurs d'EHT. Cet élément constitue un point problématique pour l'utilisation de l'alliage K41X en milieu cathodique.

### ***C. Conclusion***

Les couches d'oxyde formées sont dans l'ensemble compactes et adhérentes et se forme suivant une cinétique de croissance relativement lente, ce qui tend à montrer un caractère protecteur de ces couches vis-à-vis de la corrosion à haute température. Cependant ces conclusions se basent sur des essais de durées assez courtes (250 heures) par comparaison avec la durée de vie des interconnecteurs (40 000 heures). C'est pourquoi la compréhension des mécanismes de formation de ces couches d'oxyde est primordiale afin d'extrapoler son comportement sur des temps longs.

Compte tenu de la nature, de la morphologie et de la cinétique de croissance des couches d'oxydes formées en milieu EHT, il est possible de considérer que la formation de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion d'espèces ioniques à travers la couche duplexe chromine/oxyde spinelle en accord avec la théorie de Wagner (voir chapitre I). Cependant plusieurs questions se posent afin de comprendre le mécanisme de croissance de ces couches. Il s'agit notamment d'identifier la nature des espèces qui diffusent (manganèse, oxygène, chrome), et quels sont les défauts cristallins qui entrent en jeu dans le mécanisme de diffusion.

Dans ce but, le prochain chapitre propose de rechercher le mécanisme de croissance des couches d'oxyde formées sur l'alliage K41X en milieu EHT. Une première partie sera consacrée au mécanisme d'oxydation sous air sec et une seconde sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

Par ailleurs, les valeurs obtenues pour le paramètre ASR sous  $H_2/H_2O$  sont au moins un ordre de grandeur supérieur à celle obtenue sous air sec. Une analyse plus fine de l'évolution de la résistivité de l'alliage K41X non revêtu en milieu EHT, sera exposée dans le chapitre V afin de comprendre ce comportement singulier.

# ***CHAPITRE IV***



*Etude du mécanisme d'oxydation de  
l'alliage K41X non revêtu*



## ***I. Mécanisme d'oxydation de l'alliage K41X non revêtu sous air sec***

Cette partie propose de définir le mécanisme de croissance des couches d'oxydes formées par l'alliage K41X sous air et à 800 °C. Dans ce but, seront présentés dans un premier temps, des essais de marquage isotopique permettant de connaître le sens de croissance de l'oxyde, ainsi que des analyses par photoélectrochimie donnant des indications sur le type de défauts cristallins majoritairement présents dans la couche d'oxyde. Par la suite, des essais de longues durées permettront de connaître le comportement de l'alliage K41X pour des durées importantes, donnant ainsi des indications sur l'évolution du mécanisme au-delà de 250 heures. Enfin, une dernière partie détaillera le mécanisme proposé à la lumière des précédents résultats.

### ***A. Sens de croissance de la couche d'oxyde***

Afin de connaître le mode de croissance mis en jeu lors de la formation des couches d'oxyde, nous effectuons un essai de traçage isotopique séquencé. Cette technique est largement utilisée pour l'étude de la croissance des couches d'oxydes formées à haute température [60, 77, 106, 129]. Le principe de cette technique (détaillée dans le chapitre 2, §VIII.A) consiste à oxyder l'échantillon d'alliage K41X en deux étapes. La première étape permet l'oxydation, à 800 °C et sous une pression de 200 mbar, de la surface de l'échantillon par de l'oxygène  $^{16}\text{O}_2$  et la seconde étape par de l'oxygène  $^{18}\text{O}_2$ . Les temps d'oxydation de chacune des deux étapes ont été choisis en extrapolant les épaisseurs d'oxyde via la valeur de constante parabolique mesurée sous air sec à 800°C afin de faire croître des épaisseurs de couches d'oxyde sensiblement égales (0,5  $\mu\text{m}$ ) sous les deux atmosphères. Ainsi la première étape sous  $^{16}\text{O}_2$  dure 20 heures et la seconde sous  $^{18}\text{O}_2$  dure 60 heures. Nous nous assurons également que la durée totale de l'essai permet d'atteindre la quasi-stationnarité des phénomènes cinétiques.

La [Figure IV-1](#) illustre le profil de composition obtenu par analyse SIMS après marquage isotopique sous  $^{16}\text{O}_2$  /  $^{18}\text{O}_2$ . L'interface métal-oxyde est positionnée au niveau du point d'inflexion du profil élémentaire du chrome. La profondeur d'analyse est déterminée à l'aide de la mesure de la profondeur de cratère effectuée par un profilomètre après analyse<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>A l'aide de la mesure de la profondeur d'analyse, et connaissant la durée totale d'analyse SIMS, il est possible de déterminer une vitesse moyenne d'abrasion permettant de tracer les profils en fonction de la profondeur d'analyse. Cependant, ces valeurs ne sont là qu'à titre indicatif car des différences de vitesse d'abrasion peuvent exister entre le spinelle Mn-Cr, la chromine et le substrat [77].

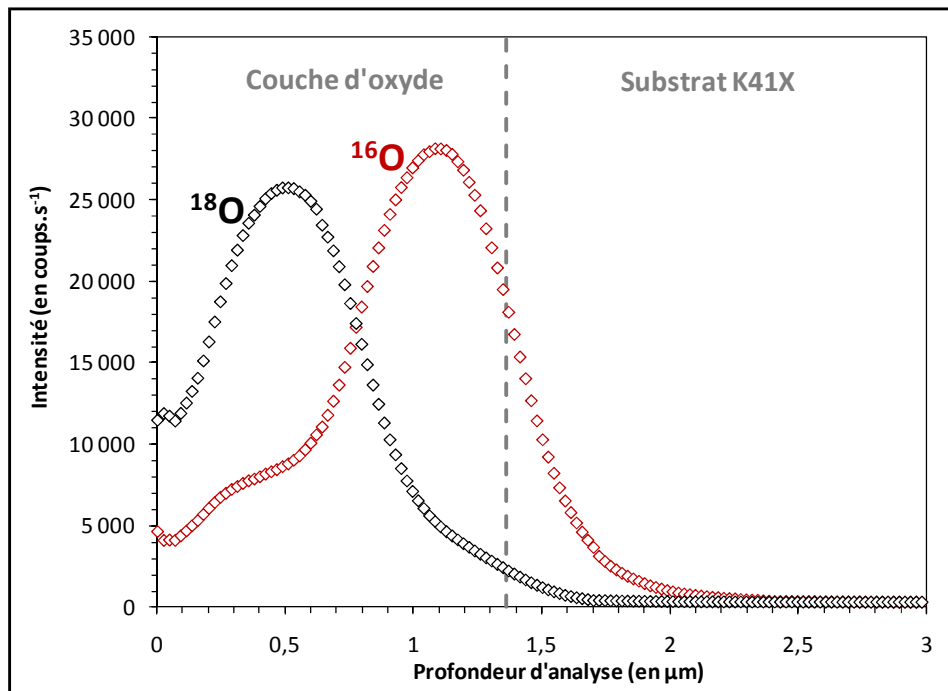


Figure IV-1 : Profil de composition obtenu par analyse SIMS de l'alliage K41X nu après oxydation successive par  $^{16}\text{O}_2$  puis  $^{18}\text{O}_2$  à  $800^\circ\text{C}$  et sous une pression de 200 mbar.

Les profils indiquent que la partie externe de la couche d'oxyde contient majoritairement de l'oxygène 18, puis le signal décroît en partie interne. A l'opposé, le signal de l'oxygène 16 est faible devant celui de l'oxygène 18 en partie externe et croît progressivement pour devenir majoritaire en partie interne de l'oxyde. Ceci tend à montrer que la croissance de la couche d'oxyde duplexe spinelle/chromine est externe et donc majoritairement cationique : diffusion du manganèse et du chrome. Ce résultat est en accord avec les travaux de Chevalier *et al.*[77] obtenus sur le même alliage à  $1000^\circ\text{C}$ . On peut noter qu'il existe un épaulement du signal d'oxygène 16 lorsque celui-ci décroît en partie externe de l'oxyde (autour de  $0,3 \mu\text{m}$ ). Cela tend à indiquer qu'il existe un léger enrichissement en oxygène 16 dans la partie externe de l'oxyde. Il est probable que celui-ci corresponde aux nodules de  $\text{TiO}_2$  présents en surface de la couche d'oxyde et formé lors de la première étape d'oxydation sous oxygène 16. La Figure IV-1 indique qu'en extrême surface (0 à  $0,2\mu\text{m}$ ) le signal d'oxygène est faible, cet artéfact peut être lié à la forte rugosité de surface engendré par la présence des cristaux symétriques de spinelle comme illustré précédemment (Figure III-1).

Par ailleurs, en faisant l'hypothèse que la croissance du spinelle (externe) et de la chromine (interne) ont lieu de manière simultanée, les profils obtenus montrent que la chromine se forme à l'interface spinelle-chromine par destruction du spinelle. En effet, si tel n'était pas le cas, on s'attendrait à des profils tels que proposés sur la Figure IV-2b.

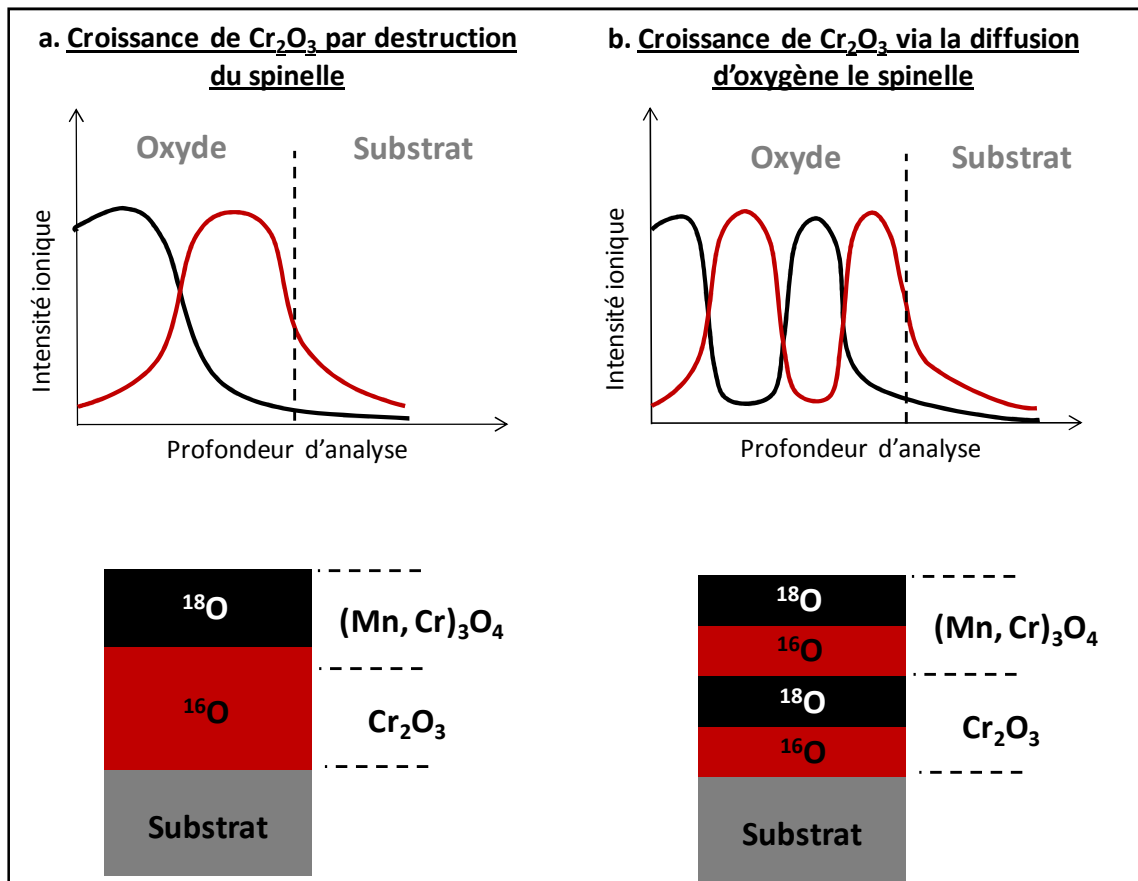


Figure IV-2 : Schématisation des profils élémentaires SIMS obtenus suivant le mode de croissance de la chromine à l'interface chromine-spinelle Mn-Cr : **a.** par réaction avec l'oxygène 16 du spinelle Mn-Cr, **b.** par réaction avec l'oxygène du milieu après diffusion anionique dans le spinelle Mn-Cr.

De ces résultats, ressort l'idée que le spinelle Mn-Cr et la chromine ont tous les deux une croissance cationique et que la croissance de la chromine à l'interface spinelle-chromine, se fait par réduction du spinelle.

## B. Analyse par Photoélectrochimie

L'échantillon d'alliage K41X exposé sous air à 800 °C pendant 250 heures est analysé par photoélectrochimie (PEC) afin d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques de la couche d'oxyde formée lors de l'essai. Cette technique peut permettre d'identifier la nature semi-conductrice des phases présentes ainsi que leur type de semi-conduction. La Figure IV-3 illustre les photocaractéristiques en énergie obtenues pour cet échantillon pour deux potentiels imposés : -400 mV et +100 mV. Sont également représentés sur cette figure, l'évolution de l'angle de déphasage pour chacune des deux photocaractéristiques.

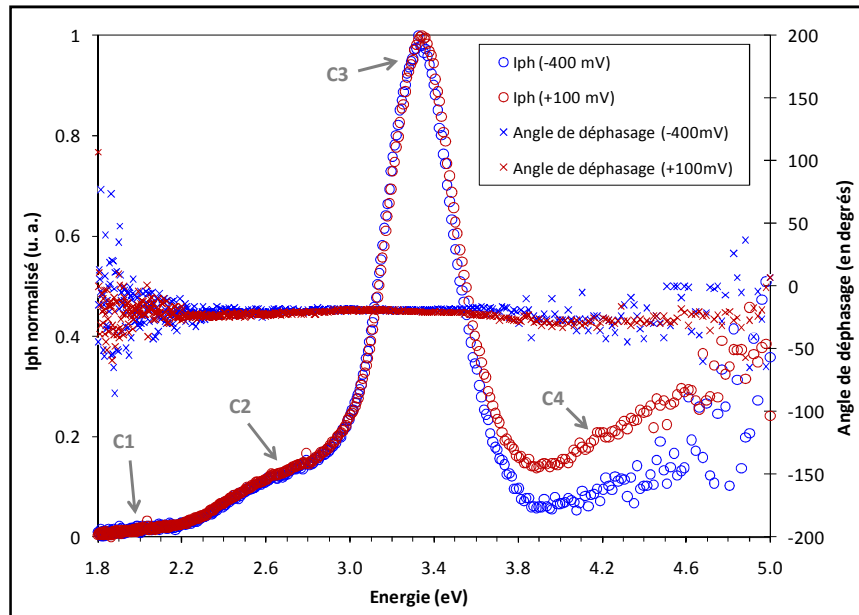


Figure IV-3 : Figure 3.17 : Evolution du photocourant en fonction de l'énergie du rayonnement incident, pour un échantillon d'alliage K41X oxydé après 250 heures à 800 °C sous air sec, polarisés anodiquement (points bleus) et cathodiquement (points rouges) par rapport au potentiel d'abandon (de l'ordre de -220 mV). L'évolution de l'angle de déphasage pour chaque photocaractéristique est également illustrée.

L'évolution du photocourant avec l'énergie du rayonnement incident révèle quatre contributions principales quel que soit le potentiel appliqué. Les deux premières notées C1 et C2 dont les maxima d'intensité sont situés à 2,0 et 2,6 eV. Ces dernières sont de faible intensité, contrairement à la troisième notée C3 (maximum d'intensité située à 3,4 eV), dont l'intensité est la plus forte. On constate que ces trois premières contributions ont une intensité photonique identique quel que soit le type de polarisation : anodique (+100mV) ou cathodique (-400 mV), le potentiel d'abandon étant égal à -220 mV. L'intensité du photocourant décroît rapidement, signe de nombreuses recombinaisons des paires électron-trou. Enfin une quatrième contribution, notée C4, apparaît pour des énergies d'incidence supérieures à 4 eV. Le maximum de cette dernière est noyé dans le signal bruité obtenu aux hautes énergies.

L'évolution de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie est relativement stable entre 2,2 eV et 4,5 eV ce qui indique que le type de semi-conduction est identique pour les contributions présentes dans cet intervalle, c'est-à-dire : C2, C3 et C4. En dehors de cet intervalle, la variation de l'angle de déphasage est trop bruitée pour pouvoir conclure.

L'expression du photocourant donnée par Gärtner et Butler [210, 211] prise lorsque la profondeur de pénétration de la lumière est grande devant la profondeur de la région de charge d'espace de l'oxyde, et pour un potentiel imposé constant, peut s'écrire :

$$(I_{ph} * E)^{1/n} = constante * (E - E_g) \quad \text{Équation IV-1}$$

Dans cette expression, le terme constant est le produit de la charge élémentaire, de la profondeur de charge d'espace de l'oxyde, et du flux de photons incident. La variable  $n$  est égal à 0,5 lorsque la transition de la bande de valence à la bande de conduction est directe, et égale à 2 lorsque cette transition est indirecte. La majorité des oxydes tels que ceux formés lors de l'oxydation de l'alliage K41X sous air sont des semi-conducteurs dont les transitions permises sont indirectes. Dans ce cas, en traçant  $(I_{ph} * E)^{1/2} = f(E)$ , il est possible, d'obtenir par extrapolation à  $(I_{ph} * E)^{1/2} = 0$  la valeur de  $E_g$ , de chaque contribution semi-conductrice. La Figure IV-4 illustre la transformée linéaire ainsi obtenue pour une photocaractéristique en énergie de l'alliage K41X oxydé sous air.

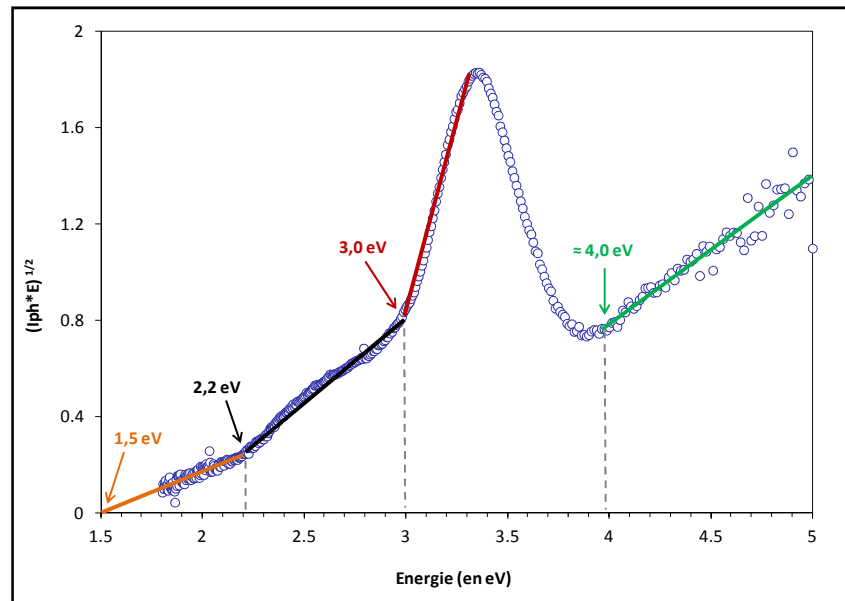


Figure IV-4: Construction graphique permettant de déterminer le gap à partir de la photocaractéristique en énergie obtenue pour une polarisation anodique (à +100 mV) sur un échantillon d'alliage K41X oxydé après 250 heures à 800 °C sous air sec.

Les valeurs de gap ainsi attribuées aux trois premières contributions C1, C2 et C3 sont respectivement égales à 1,5 eV, 2,2 eV et 3,0 eV. La valeur de gap de la quatrième contribution ne peut être déterminée avec précision car le début de la contribution est convoluée avec la chute de photocourant de C3. On estime cependant que cette dernière est certainement légèrement inférieure à 4,0 eV.

La connaissance des valeurs de gap des différentes contributions mises en évidence par PEC peut permettre d'identifier la nature des phases semi-conductrices présentes dans l'oxyde. La première contribution C1 est très faible en termes d'intensité et sa valeur de 1,5 eV ne trouve pas de correspondance dans la littérature compte tenu des oxydes identifiés après oxydation sous air à 800 °C de l'alliage K41X. Il est donc très difficile d'attribuer une phase semi-conductrice à cette contribution. De plus le déphasage du photocourant observé sur la Figure IV-3 pour cette contribution est très instable indiquant que le rapport signal/bruit est faible et que si une phase est présente, c'est en très faible quantité. En effet, pour une contribution semi-conductrice donnée, l'intensité du photocourant est proportionnelle à la quantité d'oxyde analysée correspondant à cette contribution. Le seul oxyde susceptible de correspondre est l'hématite  $Fe_2O_3$  dont la valeur de gap



est inférieure à 2,0 eV [216]. Cependant si cet oxyde est présent c'est en très faible quantité car il n'a pas été détecté par diffraction des rayons X. Néanmoins nous savons que la photoélectrochimie est capable de signer des phases semi-conductrices présentes en très faible proportion dans la zone sondée.

La seconde contribution C2 dont la valeur de gap est de 2,2 eV pourrait correspondre à un chromite de fer  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ . En effet cette phase semi-conductrice a été identifiée par d'autres auteurs par PEC après l'oxydation sous air d'un alliage K41X à 850 °C [216-218], le gap associé étant alors égal à 2,4 eV. Aucun chromite de fer n'a été identifié par diffraction des rayons X, cependant nous pouvons penser qu'une faible quantité de fer peut être présente dans la chromine. En effet la caractérisation de la couche d'oxyde par EDS (chapitre III, [Figure III-3](#)) a montré qu'il pouvait y avoir 1 à 2 % at. de fer dans la couche d'oxyde. Et comme nous l'avons indiqué pour la contribution précédente, malgré qu'une phase semi-conductrice soit présente en très faible quantité, elle peut être très bien révélée par PEC.

La troisième contribution C3 signant un gap à 3,0 eV est attribuée à la chromine en accord avec les résultats présentés dans le Chapitre III (§I.A), mettant en évidence la présence d'une couche continue de chrome en partie interne de la couche duplexe. Cette contribution a déjà été identifiée dans la littérature [88, 216]. Une seconde valeur de gap de 3,5 eV est également souvent associée à la chromine et est plus largement répertoriée dans la littérature [80, 218-221]. Il est également possible de retrouver ces deux valeurs de gap simultanément.

Enfin la dernière contribution (C4) dont le gap est égal à environ 4,0 eV est associé à la présence du spinelle  $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4$  en partie externe de la couche d'oxyde. Il n'existe pas de valeur de gap dans la littérature pour confirmer cette valeur. De manière plus générale il n'existe pas beaucoup de données dans la littérature concernant la valeur des gaps des oxydes spinelles formés à haute température. Cependant des auteurs ayant étudié par photoélectrochimie, un alliage base nickel chromino-formeur contenant du manganèse, proposent une valeur de gap égale à 4,1 eV pour le spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [218]. Srivastava *et al.* [222] mesurent par une technique optique un gap égal à environ 5,0 eV pour le spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Ces valeurs semblent indiquer que de tels spinelles ont des gaps supérieurs à 4,0 eV. Ainsi il est raisonnable de penser que la substitution d'un atome de Ni ou de Fe par du Mn dans la structure spinelle n'a qu'un effet limité sur la valeur de la largeur de bande interdite. Ces éléments tendent à confirmer que C4 correspond à l'oxyde spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Nous avons pu le confirmer par l'analyse en PEC de l'alliage 230 après oxydation sous air sec à 800 °C (cet alliage forme en surface la phase  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ ) qui fait apparaître une contribution à un gap identique.

Afin de connaître le type de semi-conduction (*n* et/ou *p*) de chaque phase, des photocaractéristiques en potentiel sont réalisées à des énergies d'incidence constantes ([Figure IV-5a](#)). Les énergies sont choisies à l'aide des photocaractéristiques en énergie, de façon à se situer à proximité du maximum en photocourant de la contribution dont on veut connaître le type de semi-conduction ([Figure IV-5b](#)). Pour des énergies de 2,4 eV, 3,3 eV et 4,4 eV correspondant respectivement à la sollicitation des phases C2, C3 et C4, le photocourant augmente systématiquement avec le potentiel imposé. **Cela indique que les phases C2, C3 et C4 sont toutes de type *n***, en accord avec l'évolution de l'angle de déphasage constant pour les trois contributions ([Figure IV-3](#)). Cependant, l'évolution de ces courbes n'est pas de la forme typique attendue pour un semi-conducteur de type *n* (voir chapitre II). La raison qui pourrait expliquer ces allures est un nombre de centres de recombinaisons importants, en surface et dans l'oxyde. Marfaing a pu décrire

l'effet que peut avoir les centres de recombinaison sur l'allure de photocaractéristiques en potentiel [223], et permettant d'expliquer l'allure de celle que nous obtenons (diminution de la courbure).

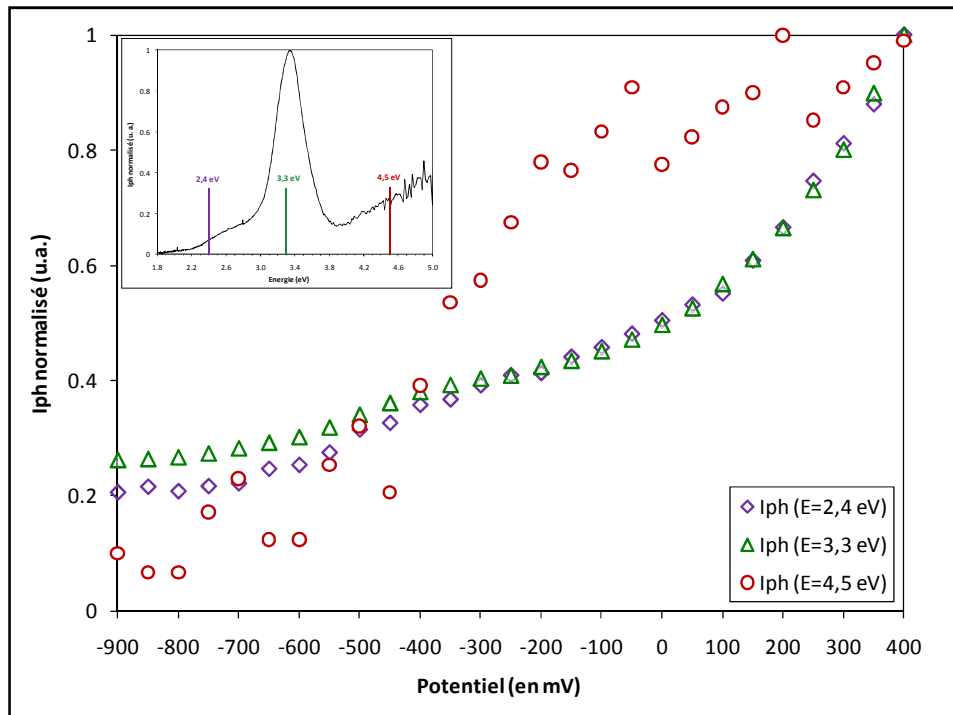


Figure IV-5 : Photocaractéristiques en potentiel réalisées sur un échantillon d'alliage K41X oxydé 250 heures à 800 °C sous air, traduisant l'évolution du photocourant avec le potentiel appliqué, pour différentes énergies incidentes choisies (2,4, 3,3 et 4,5 eV). Le choix des énergies incidentes à partir d'une photocaractéristique en énergie ( $V=100$  mV) est illustré en haut à gauche.

La photocaractéristique de C1 n'est pas présentée car trop bruité et donc non-exploitable. Cela s'explique par un photocourant faible à 2,0 eV impliquant un rapport signal/bruit faible.

Srisrual *et al.* ont montré, en accord avec ces résultats, que le chromite de fer détecté (C2) dans une couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'alliage K41X sous air possédait une semi-conduction  $n$  [216].

Concernant la contribution de la chromine C3, Srisrual *et al.* indiquent en accord avec les résultats de cette étude, un type de semi-conduction  $n$  lorsque celle-ci est formée sur l'alliage K41X sous air et à 850 °C [216].

Cependant, il existe dans la littérature, une seconde contribution associée à la chromine et dont le gap est égal à 3,5 eV, mais qui n'est pas visible dans cette étude. Dans ce cas le type de semi-conduction associé est le plus souvent  $p$  [219]. Pour expliquer l'origine de ces deux contributions pour la chromine, une hypothèse impliquant la pression partielle d'oxygène est souvent avancée (Chapitre I, §III.C.4). En effet, en accord avec les diagrammes de Brouwer (Figure I-10), lorsque la pression partielle d'oxygène est élevée (sous air) la présence d'un type de défaut ponctuel majoritaire est favorisée. Si la croissance de l'oxyde est cationique, ce seront alors les lacunes de chrome qui seront majoritaires, impliquant un type de semi-conduction  $p$ . A l'inverse, lorsque le pouvoir oxydant est faible, les atomes de chrome en position interstitielle deviennent les défauts

majoritaires, entraînant une semi-conduction de type *n*. Parfois, la chromine montre un caractère isolant (au sens des matériaux semi-conducteurs, *i.e.* semi-conduction mixte *n* et *p*) avec deux contributions (à 3,0 eV et 3,5 eV) [73, 88] ce qui s'explique par un gradient du potentiel d'oxygène à travers la chromine (fort à l'extérieur et plus faible à l'intérieur) favorisant la présence des deux types de défauts (lacune en partie externe et chrome interstitiel en interne).

Dans cette étude la contribution attribuée à la chromine signe *n*. Or comme illustré dans la partie précédente, les expériences de marquage isotopique ont démontré que la croissance de la chromine était cationique. Cela permet d'affirmer que **le défaut ponctuel responsable de la croissance de la chromine est principalement l'atome de chrome en position interstitielle**. Cette conclusion est en accord avec les remarques précédentes concernant l'influence de la pression partielle d'oxygène. En effet la chromine étant recouverte du spinelle (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la pression partielle à l'interface spinelle-chromine est très faible [56], de même que celle imposée à l'interface chromine-métal (2.10<sup>-23</sup> Pa). Ainsi, il n'est pas surprenant de retrouver le chrome en position interstitielle comme défaut majoritaire pour cette chromine dans laquelle la pression partielle d'oxygène est faible.

Enfin, la contribution du spinelle C4 est également de semi-conduction *n*, ce qui implique la présence de défauts ponctuels de manganèse et/ou de chrome en position interstitielle.

Au final, comme l'illustre le [Tableau IV-1](#), la photoélectrochimie permet d'identifier la présence de la chromine et du spinelle Mn-Cr en accord avec les résultats de caractérisation de la partie III. La présence d'hématite et d'un chromite de fer (chromine dopée Fe) est également révélée. Cependant ces deux dernières phases ne seront pas prises en compte par la suite car ces phases sont présentes en faible quantité, et ne forment pas de couche d'oxyde continue constituant une barrière de diffusion pour les espèces.

*Tableau IV-1 : Bilan des résultats obtenus par photoélectrochimie lors de l'analyse d'un échantillon d'alliage K41X oxydé pendant 250 heures à 800 °C sous air.*

contribution	Nature de l'oxyde	Gap (eV)	Type de semi-conduction	Défaut ponctuel
C1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	-	-
C2	(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	n	Fe <sub>i</sub> <sup>•••</sup> , Cr <sub>i</sub> <sup>•••</sup>
C3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	n	Cr <sub>i</sub> <sup>•••</sup>
C4	(Mn, Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<4,0 eV	n	Cr <sub>i</sub> <sup>•••</sup> , Mn <sub>i</sub> <sup>••</sup>

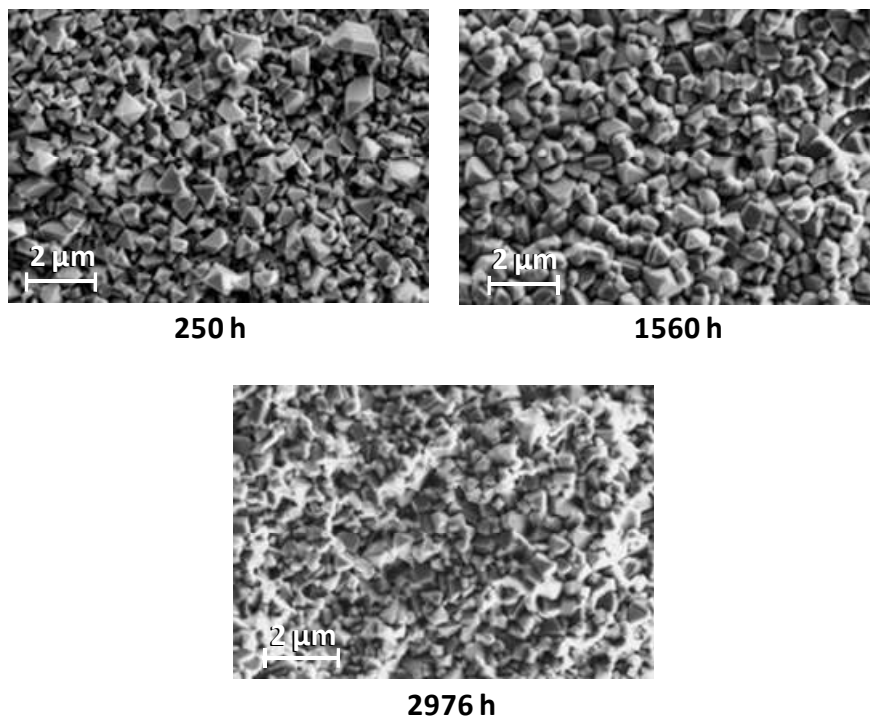
La photoélectrochimie a permis, connaissant le sens de croissance des oxydes, d'identifier la nature des défauts ponctuels majoritaires diffusant dans la couche d'oxyde duplexe : le chrome en position interstitielle (Cr<sub>i</sub><sup>•••</sup>) dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le manganèse et le chrome en position interstitielle (Cr<sub>i</sub><sup>•••</sup>, Mn<sub>i</sub><sup>••</sup>) dans (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### C. Comportement en oxydation lors de longs temps d'exposition

Afin de conforter les conclusions issues des essais effectués sur 250 heures, et de vérifier que le mécanisme de croissance n'évolue pas au cours du temps, des essais sur des durées plus longues ont été réalisés. Il s'agit d'essais au sein d'un four puits sous un balayage d'air sec et à 800°C (voir Chapitre II, §VI). Deux durées d'exposition ont été définies : 1560 heures (65 jours) et 2976 heures (124 jours). Les observations et analyses faites pour les oxydes formés sur ces échantillons sont discutées à travers leurs morphologies, compositions, prises de masse ou encore l'évolution des épaisseurs.

#### 1. Comportement en oxydation

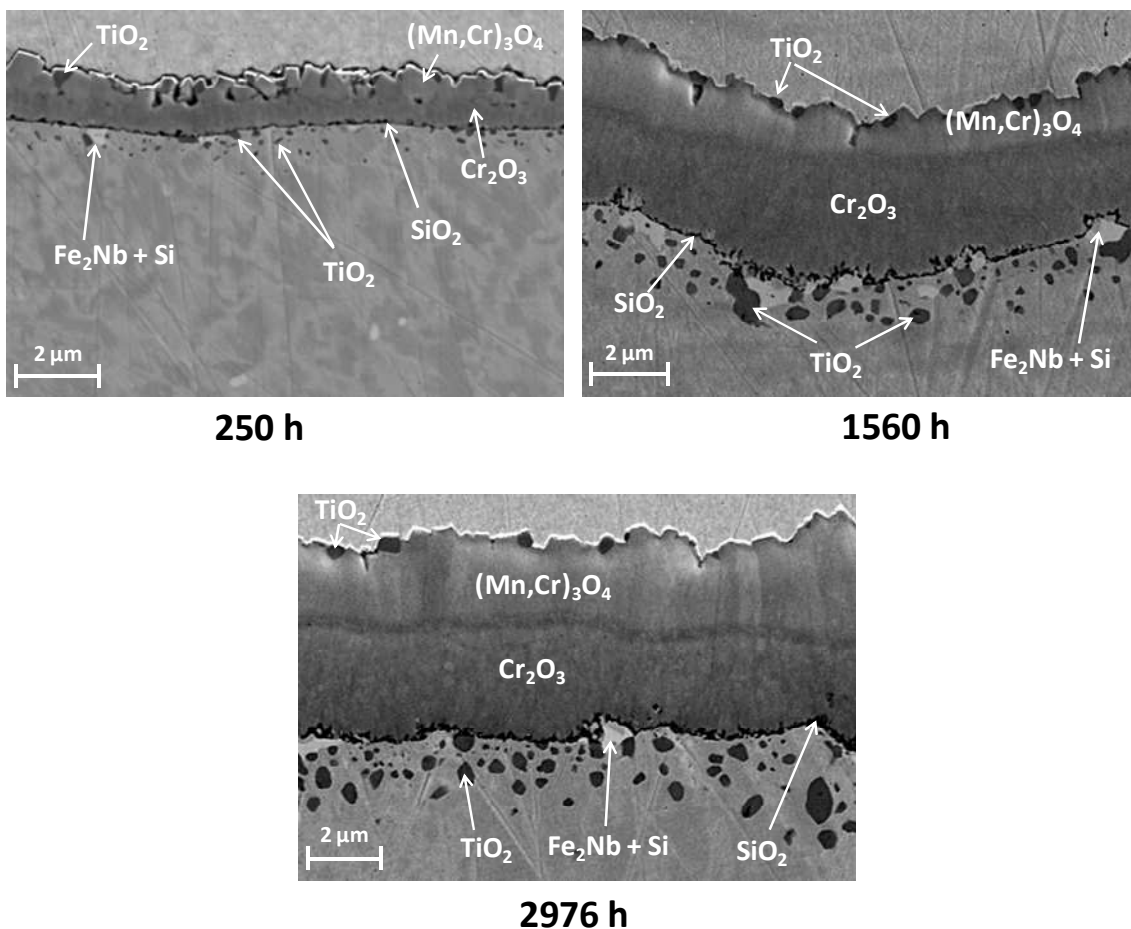
Comme l'illustre la [Figure IV-6](#), la morphologie de surface évolue très peu après 1560 et 2976 heures d'exposition en comparaison des observations à la surface de l'échantillon exposé en thermobalance pendant 250 heures.



*Figure IV-6 : Comparaison de la morphologie de la surface de l'alliage K41X observée par MEB, après oxydation sous air sec à 800 °C pendant 250, 1560 et 2976 heures.*

Pour des temps d'exposition supérieurs à 250 heures, la surface oxydée est recouverte de cristaux relativement symétriques. Ces derniers apparaissent plus « resserrés » indiquant que la couche superficielle semble plus compacte à 1560 et 2976 heures d'exposition.

Les observations en coupe transverse polie pour des temps d'exposition similaires sont présentées sur la [Figure IV-7](#). Les différentes phases identifiées par EDS y sont ajoutées. On constate qu'après 1560 et 2976 heures d'exposition, la couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  initialement observée après 250 heures d'exposition est toujours présente. Ces deux phases composent majoritairement la couche d'oxyde, et sont toutes deux compactes. De même, après de longs temps d'exposition, la morphologie des grains d'oxyde semble identique : petits grains équiaxes pour la chromine et grands grains colonnaires pour l'oxyde spinelle. Ceci est notamment visible sur l'observation de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon exposé 2976 heures ([Figure IV-7](#)). Il est intéressant de noter que la couche de spinelle Mn-Cr est beaucoup plus compacte sur des temps longs qu'après 250 heures où l'on peut observer des interstices entre les cristaux symétriques de l'oxyde spinelle. Cependant après 1560 heures et 2976 heures, on remarque encore quelques interstices résiduels. Cela nous indique que la croissance des grains de spinelle est très orientée perpendiculairement à la surface du substrat.



*Figure IV-7 : Observation par MEB en coupe transverse de l'alliage K41X, après oxydation sous air sec à 800 °C pendant 250, 1560 et 2976 heures, et indication des phases identifiées.*

Contrairement aux observations effectuées après 250 heures d'exposition, les coupes transverses obtenues après de longues durées d'oxydation indiquent des variations des épaisseurs respectives des deux phases le long de la surface de l'alliage K41X. Ces variations peuvent refléter

des fluctuations du flux d'espèces diffusantes à travers la couche d'oxyde. Il est possible cependant, d'obtenir une mesure moyenne de l'épaisseur de ces deux phases (Figure IV-8) à partir des observations MEB effectuées sur différentes zones de l'échantillon. Ces mesures indiquent que les deux couches d'oxydes semblent continuer à croître simultanément confortant l'hypothèse émise précédemment (chapitre IV, §I.A). Ces mesures indiquent également que la proportion de l'oxyde spinelle par rapport à celle de la chromine évolue au cours du temps. En effet, alors que les épaisseurs étaient équivalentes après 250 heures, la proportion de chromine devient majoritaire pour de longues durées d'oxydation. Cette observation indique que la vitesse de formation d'au moins l'une des deux phases a évolué au cours du temps.

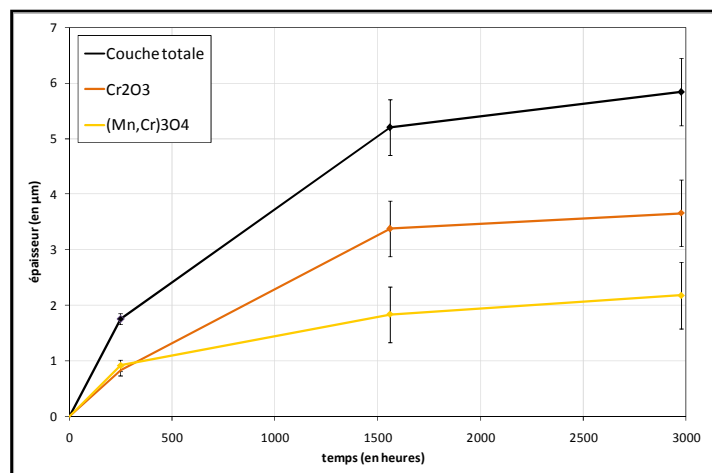


Figure IV-8 : Evolution de l'épaisseur de la couche duplexe d'oxyde, de la couche de chromine et de la couche de spinelle Mn-Cr après 250, 1560 et 2976 heures d'exposition sous air sec à 800 °C.

Il est possible d'observer sur la coupe transverse de l'échantillon exposé pendant 2976 heures, un contraste marquant l'interface spinelle Mn-Cr/Chromine. Ce dernier, en accord avec les analyses EDS, ne correspond pas à une phase différente chimiquement. Il peut s'agir d'un changement de microstructure local. Cette hypothèse concorderait avec une croissance de la chromine par destruction de réseau spinelle à cette interface comme indiqué par les essais de traçage  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ .

Les cristaux de  $\text{TiO}_2$  présents ponctuellement en surface après 250 heures d'exposition sous air à 800 °C, sont toujours visibles pour des temps plus importants. Leur nombre et leur dimension paraissent avoir assez peu évolué. Cependant, les précipités de  $\text{TiO}_2$  présents dans le substrat sous forme de nodules à proximité de l'interface métal-oxyde paraissent avoir grossi et coalescent de manière importante par endroit. Cependant cette oxydation interne n'excède pas 3 µm de profondeur après 2976 heures d'essai. Cette valeur reste raisonnable après une durée d'exposition aussi longue.

La couche d'oxyde de silicium formée de manière discontinue après 250 heures semble devenir continue après 1560 et 2976 heures d'exposition, mais l'épaisseur reste très faible comme le montre la Figure IV-7. Il est possible que cette couche ait une influence sur la diffusion des espèces

cationiques responsables de la croissance de la couche d'oxyde duplexe. En effet la présence d'oxyde de silicium à l'interface améliore généralement la résistance à la corrosion en diminuant la cinétique d'oxydation [224-226].

Pour des durées de 1560 et 2976 heures, les phases de  $Fe_2Nb$  enrichies en silicium sont de dimensions plus importantes et en plus grande quantité à l'interface métal-oxyde. On le remarque clairement sur l'observation en coupe transverse de l'échantillon exposé 1560 heures de la Figure IV-7. En lien avec cette précipitation à l'interface, une zone déplétée en phases de laves qui s'étend sur 30  $\mu m$  environ, est clairement visible (Figure IV-9). Comme expliqué par [214], ce phénomène ne doit pas être négligé car une accumulation trop importante de ces phases à l'interface métal-oxyde pourrait influencer la diffusion des cations à cette interface et donc modifier le mécanisme de croissance de la couche duplexe. Cependant, après 2976 heures, ces phases ne forment pas encore un film continu. La profondeur de la zone d'appauvrissement en phases de laves ne risque pas pour ces durées d'oxydation, de modifier les propriétés de fluage de l'alliage.

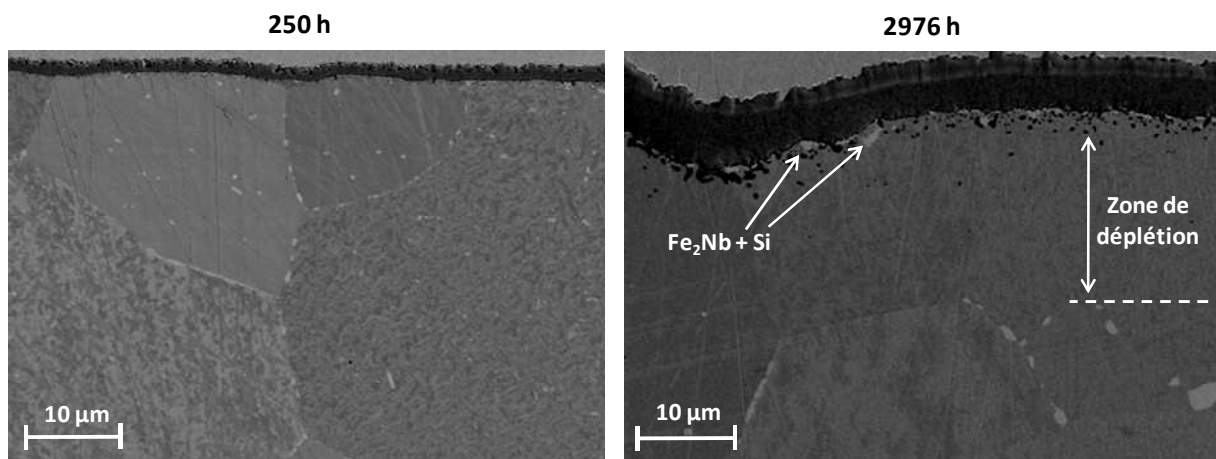


Figure IV-9 : Illustration de l'apparition après 2976 heures d'exposition sous air sec à 800 °C, de la zone de d'appauvrissement des phases de laves  $Fe_2Nb$  lié à une forte précipitation de celles-ci à près de l'interface métal-oxyde.

L'alliage étudié est connu pour son caractère chromino-formeur, lié à sa teneur initiale suffisante en chrome dans l'alliage afin de permettre l'oxydation sélective du chrome. Cette teneur minimale peut être calculée analytiquement [62, 227]. Cependant, afin de garantir au cours du temps, la croissance de la couche de chromine, il faut garantir que la teneur en chrome à l'interface métal-oxyde soit suffisante. En d'autres termes, la zone d'appauvrissement en chrome située dans l'alliage sous l'interface métal-oxyde, ne doit pas être trop importante. Si tel était le cas, la diffusion du chrome dans l'alliage pourrait avoir un effet non négligeable sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Cependant deux éléments permettent de penser que ce n'est pas le cas.

Tout d'abord, comme indiqué dans le Chapitre III, l'évolution de la concentration en chrome sous l'interface métal-oxyde est faible (mesures EDS, confirmée par analyses SIMS). Après 2976 heures d'exposition sous air, la quantité de chrome présente sous l'interface reste importante, la zone d'appauvrissement en chrome n'est pas clairement marquée comme le montre le profil EDS

présenté sur la Figure IV-10. On remarque une diminution de la teneur en chrome juste sous l'interface, mais cette variation est principalement liée à la présence de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  et  $\text{TiO}_2$  dans cette zone. Ensuite, on constate que la teneur en chrome reste proche de 15%*m* (correspondant à la teneur nominale de l'alliage, à l'incertitude d'analyse près). Cette teneur est largement suffisante pour permettre la formation de la couche d'oxyde au cours du temps. La diffusion du chrome dans l'alliage semble donc ne pas être limitante pour la croissance de la couche duplexe.

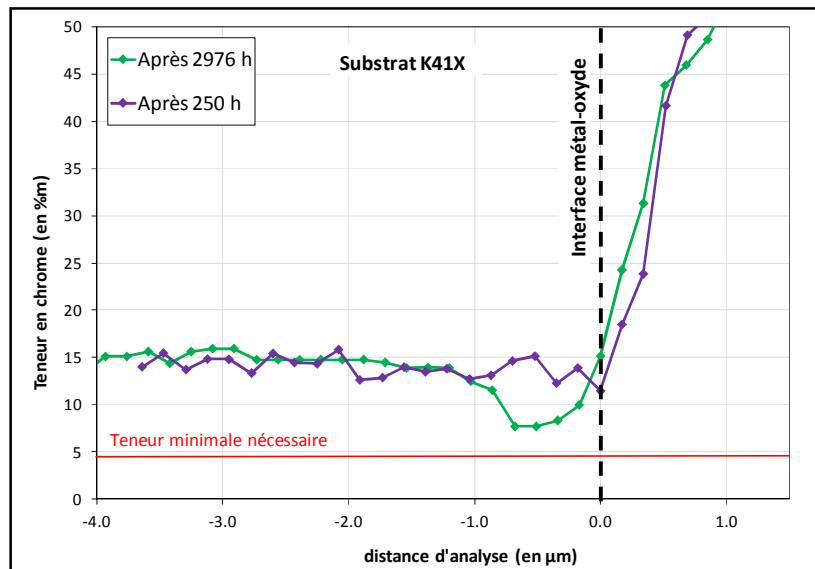


Figure IV-10 : Evolution de la teneur massique en chrome dans le substrat sous-jacent après 250 et 2976 heures d'exposition sous air sec à 800 °C. L'interface métal-oxyde est positionnée au maximum du signal du silicium, présent à cette interface sous forme oxydée  $\text{SiO}_2$ .

La teneur minimale en chrome nécessaire à l'interface métal-oxyde afin de garantir la croissance d'un oxyde au cours du temps peut être évaluée analytiquement [62, 227] par l'expression :

$$N_{\text{critique}} (\%m) = \frac{V_{\text{alliage}}}{V_{\text{oxyde}}} \times \left( \frac{\pi \cdot k_p}{D_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation IV-2}$$

Dans cette expression,  $V_{\text{alliage}}$  et  $V_{\text{oxyde}}$  sont respectivement le volume molaire de l'alliage et de l'oxyde (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $k_p$  la constante cinétique parabolique (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $D_i$  est le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage de l'élément s'oxydant en surface (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Essuman *et al.* ont calculé la valeur de cette teneur minimale pour un alliage Fe-20Cr entre 900 et 1200 °C. Ils obtiennent une variation de la teneur minimale nécessaire comprise entre 4 et 3 %*m*. Par extrapolation nous obtenons pour 800 °C une valeur égale à environ 4,6 %*m*. Ces valeurs ne peuvent pas être directement transposées à notre alliage car dans notre cas une couche duplexe spinelle/chromine se forme. Cependant la valeur obtenue serait certainement du même ordre de grandeur, c'est-à-dire très largement inférieure à la teneur minimale mesurée par EDS dans notre



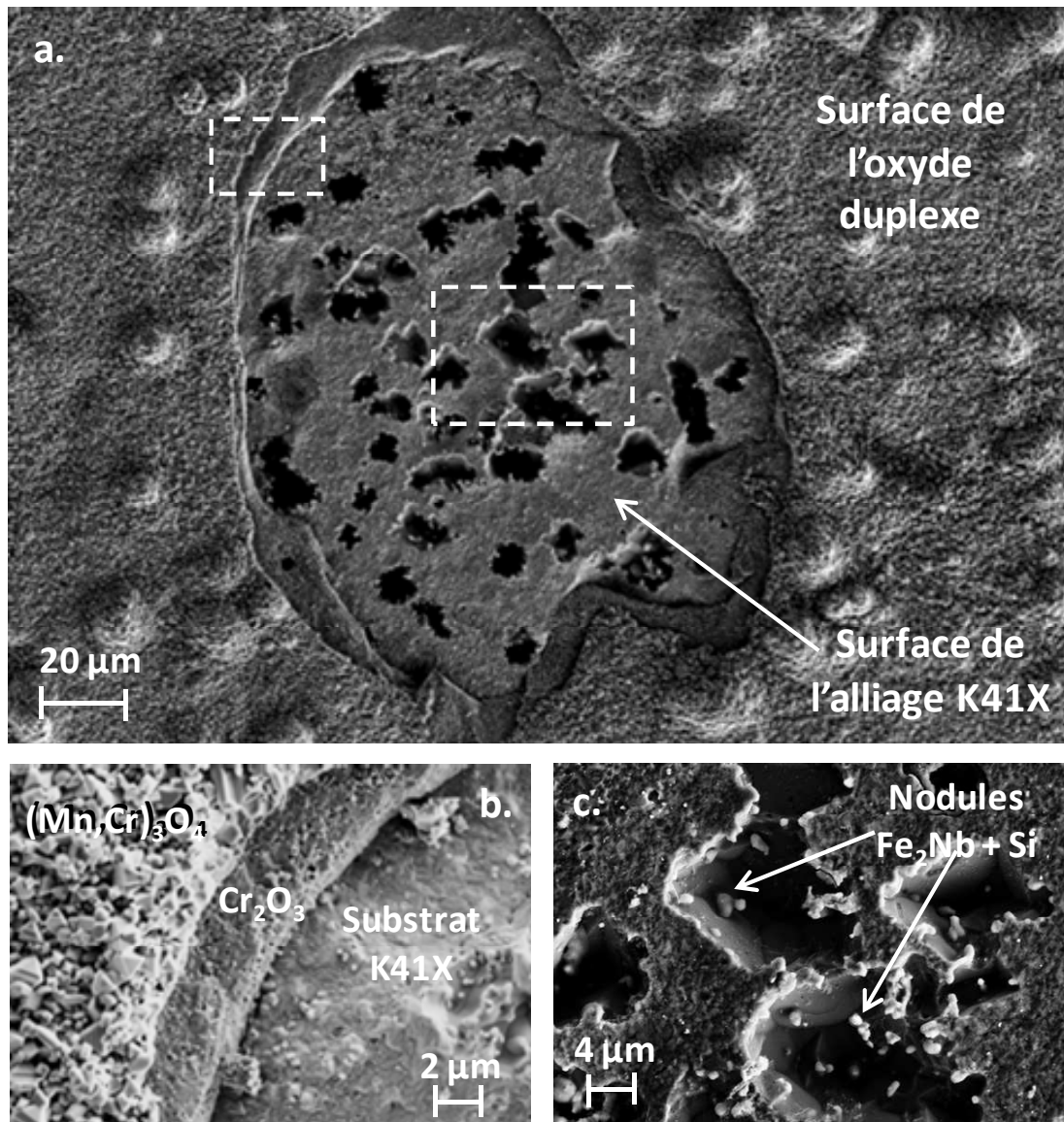
alliage après 2976 heures d'exposition sous air sec à 800 °C. Ceci nous confirme que la diffusion du chrome dans l'alliage n'est pas une étape limitante pour la croissance de la couche d'oxyde, même après de longs temps d'exposition. Néanmoins, ces valeurs ne doivent être prises que comme des indicateurs, car Bastow *et al.* [228] ont montré que la valeur critique minimale est très sensible à de très faibles variations de  $k_p$  et  $D_i$ .

## 2. Adhérence des couches d'oxyde

Lors des essais de longues durées de 1560 et 2976 heures, les échantillons d'alliage K41X nus montrent un écaillage non négligeable de la couche d'oxyde. Cet écaillage était localisé essentiellement au niveau des bords des échantillons de forme parallélépipédique, et de manière moins prononcée sur les surfaces. La présence d'écaillage tel qu'illustré sur la [Figure IV-11](#) peut-être surprenante compte tenu du fait qu'aucun phénomène similaire n'a été observé lors des essais effectués en thermobalance pendant 250 heures.

Le fait que l'écaillage soit plus important au niveau des bords de l'échantillon n'est pas surprenant car ces zones anguleuses sont propices à la concentration de contraintes [229]. Le fait de biseauter les arrêtes lors du polissage n'était visiblement pas suffisant pour s'affranchir de ce problème. La surface montre comme l'illustre la [Figure IV-11a](#), quelques zones d'écaillage de la couche d'oxyde duplexe dans son intégralité. En effet il semble que la décohésion s'effectue majoritairement le long de l'interface métal-oxyde et très faiblement à l'interface chromine/spinelle Mn-Cr ([Figure IV-11b](#)). L'observation de la surface de l'interface métal-oxyde ainsi révélée ([Figure IV-11c](#)), permet de remarquer la présence de deux types de zones. Une première très plane et riche en silicium (EDS), et une seconde composée de « crevasses » décorées de petits nodules identifiés comme étant les phases  $Fe_2Nb$  enrichies en silicium. Les analyses EDS indiquent également que ces crevasses sont parfois légèrement enrichies en titane sur leur contour.

Cet écaillage est sans aucun doute la résultante de l'apparition de contraintes mécaniques dans la couche d'oxyde. Leur présence peut être liée à la croissance de l'oxyde (contraintes de croissance); ou bien à une variation de température (contraintes thermiques).



*Figure IV-11 : Observation par MEB (électrons secondaires) d'une zone d'écaillage à la surface d'un échantillon d'alliage K41X après oxydation pendant 1560 heures sous air sec à 800°C. a. vue d'ensemble, b. bordure de la couche d'oxyde duplexe écaillée, c. interface métal-oxyde dans la zone d'écaillage.*

Les contraintes de croissance sont en partie liées au changement de volume associé à la transformation du métal en oxyde. Ce dernier caractérisé par le rapport de Pilling et Bedworth qui est égal au rapport du volume d'oxyde sur le volume équivalent de métal consommé [64]. Les rapports obtenus pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  sont respectivement 2,1, 2,15 et 1,73 [62, 64, 229]. Si l'on refait le calcul en considérant que la croissance des oxydes se fait sur le substrat d'alliage K41X, les valeurs obtenues sont supérieures : 3,83 pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2,97 pour  $\text{SiO}_2$  et 2,6  $\text{TiO}_2$ . Cependant, la valeur de ce rapport ne permet pas, dans le cas d'une croissance externe, de prédire le signe, la répartition ou l'amplitude de ces contraintes. Un autre facteur générant des contraintes internes à la couche d'oxyde est la relation d'épitaxie existant entre l'oxyde et le substrat. En effet, les réseaux cristallins de l'oxyde (hexagonale compacte pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et de l'alliage (cubique centrée) étant

différents, l'accolement de ces deux réseaux, selon une orientation définie impose une déformation « plastique ».

Les contraintes thermiques sont liées à la différence de coefficient d'expansion thermique (CET) du métal et de l'oxyde. En règle générale, les CET des alliages métalliques sont supérieurs à ceux des oxydes. A titre d'illustration quelques valeurs de CET concernant les oxydes étudiés dans ces travaux sont présentés dans le [Tableau IV-2](#):

*Tableau IV-2 : Valeurs du coefficient d'expansion thermique de l'alliage K41X et de quelques oxydes.*

	$\alpha$ , CET ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Gamme de température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Références
<b>Alliage K41X</b>	12,8	20-800	[230]
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,5	25-1000	[49]
<b>TiO<sub>2</sub></b>	7 - 8	100-900	[93]
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,6	25-1000	[49]
<b>Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub></b>	7,5	20-800	[93]

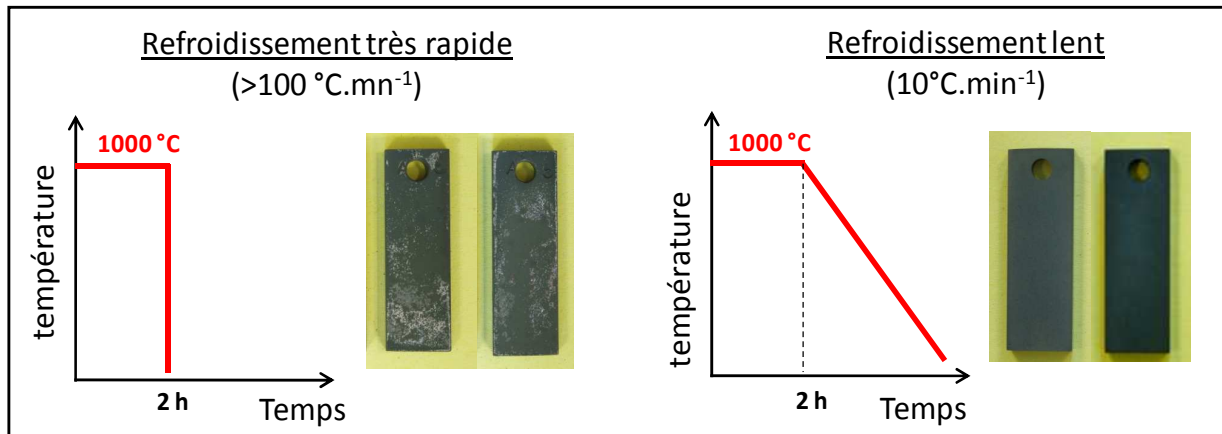
L'expression de la contrainte thermique pour un oxyde dont l'épaisseur est beaucoup plus faible que celle du substrat s'écrit :

$$\sigma_{thermique} = \frac{E_{oxyde} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{substrat} - \alpha_{oxyde})}{1 - \nu_{oxyde}} \quad \text{Équation IV-3}$$

Dans cette expression,  $E_{oxyde}$  est le module d'élasticité de l'oxyde (en Pa),  $\Delta T$  la variation de température,  $\alpha_{substrat}$  et  $\alpha_{oxyde}$  les coefficients d'expansion thermique de l'oxyde et du substrat (en  $\text{K}^{-1}$ ) et  $\nu_{oxyde}$  le coefficient de poisson de l'oxyde. Nous voyons donc ici qu'une forte variation de température sur un oxyde ayant un faible CET, par rapport à celui de l'alliage, va accroître la valeur de la contrainte thermique.

La relaxation des contraintes présentes dans le matériau peut se faire par déformation des couches d'oxyde et/ou du substrat. L'alliage étant plus plastique que l'oxyde, les déformations macroscopiques observées après oxydation sont généralement liées à l'accommodation des contraintes par fluage du substrat. Une légère déformation de l'interface métal-oxyde est parfois observée pour les échantillons exposés à 800 °C pendant 1560 et 2976 heures sous air sec (visible sur la [Figure IV-9](#), à droite). Le second mode de relâchement des contraintes est le décollement et/ou la fissuration des oxydes. Cependant même si parfois les contraintes de croissance sont suffisantes pour provoquer la rupture de la couche d'oxyde, c'est généralement l'addition de celles-ci avec les contraintes thermiques (engendrées lors du refroidissement) qui provoquent la rupture de l'oxyde. C'est clairement le cas dans notre étude comme l'illustre la [Figure IV-12](#). En effet, lors des essais en

thermobalance, le refroidissement se fait sous gaz inerte et à une vitesse relativement faible ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ ), alors que lors des essais de longues durées, les échantillons sont directement retirés du four puits engendrant un phénomène d'écaillage lié à la présence de contraintes thermiques très importantes. La [Figure IV-12](#) illustre cet effet pour un alliage K41X oxydé 2 heures à  $1000^{\circ}\text{C}$  sous air sec.



[Figure IV-12](#) : Illustration de l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'écaillage de la couche d'oxyde après oxydation de l'alliage K41X sous air sec pendant 2 heures à  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Les caractérisations des échantillons oxydés pendant des temps longs ont montré la présence à l'interface métal-oxyde de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ . Or les travaux de Mougín *et al.* [101] montrent, dans le cadre de l'étude d'un alliage similaire sous air sec, que la présence de  $\text{TiO}_2$  à cette interface permet d'augmenter l'énergie d'adhérence de la couche d'oxyde. La présence simultanée de niobium sous forme intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  diminue cet effet ([Figure IV-13a](#)). Il est donc raisonnable de penser que la quantité importante de phases  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  formées de manière discontinue à l'interface métal -oxyde dans cette étude, va engendrer la naissance de contraintes internes. Mougín *et al.* montrent également que l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde fait diminuer cette énergie d'adhérence. Ils estiment que l'énergie d'adhérence pour des couches d'oxyde formées sur l'alliage K41X devient stable (mais faible) au-delà de  $1,5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur ([Figure IV-13b](#)). Dans cette étude, les couches sont supérieures à cette épaisseur au-delà de 250 heures, indiquant que ce paramètre n'influe plus sur l'adhérence des couches après cette durée.

De plus, pour de longues durées d'exposition l'oxyde de silicium forme un film continu à l'interface métal-oxyde. Or, cet oxyde est décrit dans la littérature comme une des causes probables d'écaillage lorsqu'il est présent à l'interface métal-oxyde. Ceci en raison d'un CET bien plus faible que celui du substrat entraînant l'apparition de contraintes thermiques importantes lors d'importantes variations de température [45, 62, 98, 101].

Il semble donc, que la décohésion par endroits de la couche d'oxyde peut s'expliquer en partie par la diminution de l'énergie d'adhérence liée à la présence des phases  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ , couplée à la forte contrainte thermique engendrée par un refroidissement rapide et par la présence de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal-oxyde.

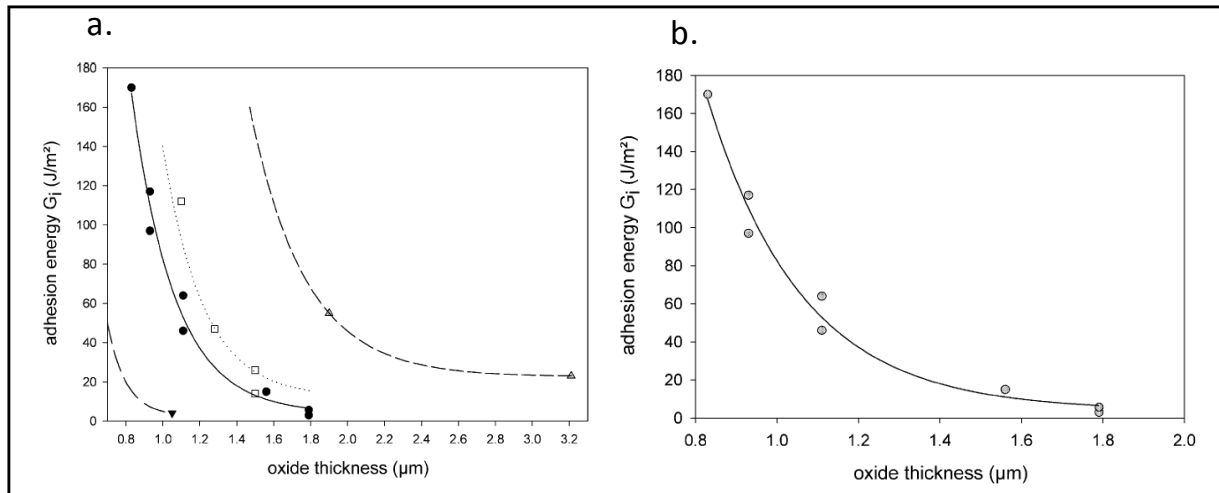


Figure IV-13 : a. Influence des éléments d'addition sur l'énergie d'adhésion de la couche d'oxyde formée sur un alliage Fe-18Cr (● Fe-18Cr-TiNb ; □ Fe-18Cr ; Δ Fe-18Cr-Ti ; ▼ Fe-18Cr-Nb). b. Effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde, formée sur l'alliage K41X à 900 °C sous oxygène, sur son énergie d'adhésion [101].

Au final, ces résultats montrent que la couche d'oxyde, après de longues périodes d'oxydation, est soumise à des contraintes internes dans la couche. Cependant il est probable que le phénomène d'écaillage est localisé dans des zones où l'énergie d'adhérence de la couche d'oxyde est plus faible en raison de la présence de phases Fe<sub>2</sub>Nb, et est essentiellement déclenché par une vitesse de refroidissement trop importante comme semble l'indiquer la Figure IV-12. Cette idée est renforcée par le fait qu'aucune oxydation interne importante de l'alliage (qui indiquerait que l'écaillage a lieu à haute température) n'est observée. Des expériences de cyclage thermique seraient nécessaires pour mieux évaluer l'adhérence des couches d'oxyde.

### 3. Aspect cinétique

Après les essais de longues durées sous air sec à 800 °C, les échantillons oxydés pendant 1560 et 2976 heures ont été pesés afin de suivre en discontinu l'évolution de la cinétique d'oxydation. Ces mesures, ainsi que la prise de masse obtenue après 250 heures d'exposition en thermobalance sont présentées sur la Figure IV-14. La loi parabolique complète issue de l'analyse de la courbe thermogravimétrique mesurée sur 250 heures (voir § III-I.B) est tracée pour des temps longs.

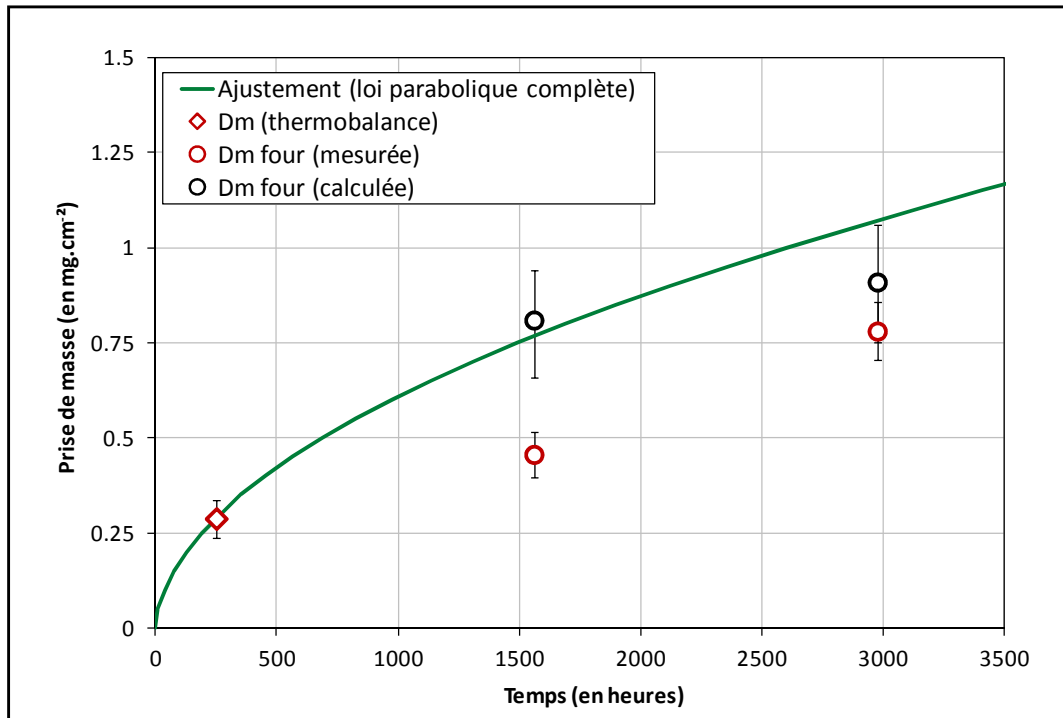


Figure IV-14 : Variations des gains de masse mesurés (rouge) et calculés (noir) pour les échantillons exposés sous air sec à 800 °C pendant 1560 et 2976 heures. Le gain de masse final obtenu en thermobalance après 250 heures d'essai ainsi que l'ajustement via la loi parabolique complète extrapolée à 3000 heures (vert) ont été ajoutés pour comparaison.

Les prises de masses mesurées pour les échantillons exposés 1650 h et 2976 h sont plus faibles que celles extrapolées par la loi parabolique. Cette différence de masse peut s'expliquer par le phénomène d'écaillage observé lors du refroidissement des échantillons. Afin de s'affranchir de la perte de masse liée à cet écaillage (qui a lieu *a priori* lors de la sortie des échantillons du four et non durant l'essai d'oxydation), il est possible de calculer la prise de masse avant écaillage en utilisant les mesures des épaisseurs de couches d'oxyde définies précédemment (Figure IV-8). En considérant que ces épaisseurs sont constantes sur la totalité de l'échantillon, et que la totalité de la prise de masse est liée à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ , l'Equation IV-4 permet d'évaluer la prise de masse totale des échantillons avant l'écaillage.

$$\Delta m_{cal} = e_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \left( \frac{3M_O \times \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Cr}} + 3M_O} \right) + e_{(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4} \left( \frac{4M_O \times \rho_{\text{Mn}_1,5\text{Cr}_1,5\text{O}_4}}{1,5M_{\text{Mn}} + 1,5M_{\text{Cr}} + 4M_O} \right) \quad \text{Équation IV-4}$$

Les gains de masse ainsi calculés, comme illustré sur la Figure IV-8, sont très proches de ceux définis par l'extrapolation de la loi parabolique complète. Cela indique que le mécanisme de croissance est sans doute toujours identique à celui mis en jeu lors des premières 250 heures d'exposition.

L'ensemble des résultats obtenus lors des essais de longues durées apporte des informations d'intérêt dans la compréhension du mécanisme de formation de la couche d'oxyde lors de l'exposition de l'alliage K41X sous air sec.

Tout d'abord, après 1560 et 2976 heures d'essai, la couche d'oxyde formée est de même morphologie et de même composition que la couche observée après 250 heures d'exposition : couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  compacte. L'évolution des épaisseurs au cours du temps nous confirme que les deux phases croissent simultanément. Sachant que la croissance est externe, et en accord avec les résultats de marquage isotopique, nous pouvons donc confirmer que la chromine croît vraisemblablement en consommant l'oxygène de la phase spinelle.

Enfin, l'évolution de la prise de masse de ces échantillons au cours du temps, indique que la croissance de la couche d'oxyde duplexe suit une loi parabolique identique à celle observée pendant 250 heures en thermobalance. Le mécanisme ne semble donc pas évoluer dans le temps. La croissance reste limitée par la diffusion de chrome et/ou de manganèse à travers la couche d'oxyde.

## D. Proposition d'un mécanisme de croissance

L'ensemble des résultats obtenus lors des essais présentés précédemment apportent des éléments de compréhension des différents processus responsables de la formation de la couche d'oxyde duplexe. Ainsi, il est possible de proposer un mécanisme de croissance en accord avec les observations, et analyses effectuées. La Figure IV-15 résume le mécanisme proposé et illustre l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation de l'alliage K41X à 800°C sous air sec.

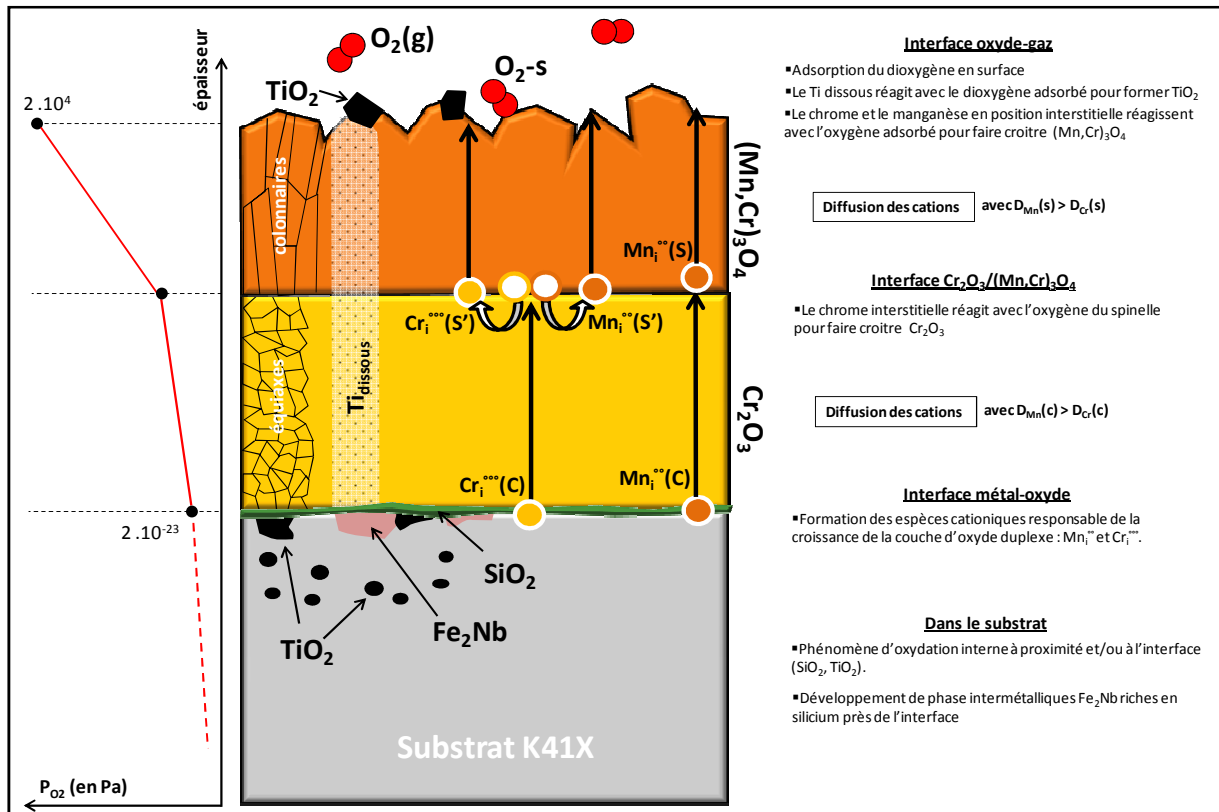


Figure IV-15 : Description générale du mécanisme de croissance de l'alliage K41X sous air sec à 800 °C.

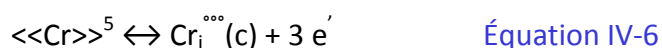
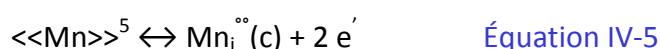
### 1. Formation de la couche duplexe

#### Interface métal-oxyde

La détermination du sens de croissance de la chromine (externe) et les résultats de photoélectrochimie (présence de la contribution de la chromine et semi-conduction de type  $n$ ) indiquent que le défaut ponctuel majoritaire présent dans  $Cr_2O_3$  est le chrome en position interstitielle. Cette hypothèse est renforcée par le diagramme de Brouwer de  $Cr_2O_3$  (chapitre I, §III.C.3) qui indique que pour de très faibles pressions partielles d'oxygène (comme celles rencontrées entre l'interface métal-oxyde et l'interface chromine/oxyde spinelle), le défaut ponctuel



majoritaire est bien le chrome en position interstitielle. Des défauts de manganèse peuvent également être présents (possibilité de dissoudre 1,6%at de Mn dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le réseau cationique à 1000°C [212] en position interstitielle (semi-conduction de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de type *n*). A l'interface métal-oxyde, des atomes de manganèse et de chrome forment donc des défauts ponctuels qui seront écrits suivant la notation de Kröger-Vink : Cr<sub>i</sub><sup>•••</sup> et Mn<sub>i</sub><sup>••</sup>. Certaines hypothèses sont respectées lors de l'écriture des équilibres : conservation de l'électroneutralité des charges des éléments de structure, conservation de la matière, prise en compte de la sitoneutralité. De plus, les équilibres sont par convention écrits dans le sens de formation des défauts, et les défauts sont définis pour le niveau d'ionisation le plus important. Enfin, il est choisi de désigner par (*c*), les défauts du réseau de la chromine, (*s*) ceux de l'oxyde spinelle, et (*s'*) ceux du réseau de l'oxyde spinelle issus de sa destruction lors de la croissance de la chromine à l'interface chromine/spinelle, il est alors possible d'écrire les équilibres de formation des défauts ponctuels présents dans la chromine:

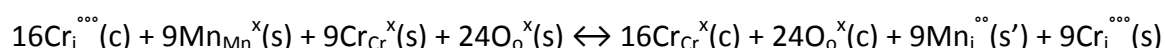


#### Diffusion dans la chromine

Dans la couche de chromine les défauts Cr<sub>i</sub><sup>•••</sup> et Mn<sub>i</sub><sup>••</sup> diffusent vers l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Il est intéressant de noter que la solubilité du manganèse dans la chromine est très faible : 1,6 %m à 1000 °C [212]. Plusieurs auteurs ont clairement montré que le coefficient de diffusion du manganèse dans la chromine est plus important que celui du chrome [97, 231, 232]. Lobnig *et al.* [97] ont notamment montré à l'aide de traceurs, lors de mesures sur une couche de chromine formée sur un alliage Fe-Cr, que le coefficient de diffusion du manganèse est un ordre de grandeur supérieur à celui du chrome (D<sub>Mn</sub>=2.10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et D<sub>Cr</sub>=4.10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). Cette étude indique également que le manganèse diffuse majoritairement en volume alors que le chrome diffuse rapidement par les joints de grain. La diffusion du chrome dans la chromine par les joints de grain est confirmée par plusieurs auteurs [62, 150, 233].

#### Interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A l'interface chromine/spinelle, les atomes de chrome interstitiel ayant diffusé dans la chromine vont réagir avec l'oxygène du réseau du spinelle pour faire croître la chromine. Cette hypothèse s'appuie sur l'essai de traçage isotopique indiquant l'absence d'oxygène 18 à cette interface et les essais de longues durées qui suggèrent la croissance simultanée de la chromine et du spinelle. Il est alors possible d'écrire que la formation de la chromine s'effectue en détruisant le réseau du spinelle (dont la stœchiométrie choisie correspond à Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) selon l'équilibre (Equation IV-7):



<sup>5</sup> La notation entre doubles crochets <<M>> correspond à un atome dans la matrice métallique.

Dans cet équilibre, il est défini une importante hypothèse qui considère que la totalité du chrome issu de la chromine réagit avec la totalité de l'oxygène du spinelle. Il en résulte la formation de deux nouveaux défauts qui vont passer dans le spinelle:  $Mn_i^{\bullet\bullet}(s')$  et  $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}(s')$ . L'hypothèse de la présence du manganèse et du chrome dans le spinelle sous forme interstitielle est confortée par la présence d'une contribution, identifiée par PEC, attribuée à  $(Mn,Cr)_3O_4$  et ayant une semi-conduction de type  $n$  par photoélectrochimie.

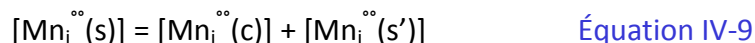
Ce qui peut paraître surprenant ici c'est la possibilité de détruire l'oxyde spinelle alors que ce dernier est thermodynamique plus stable que la chromine (voire le chapitre I, §III.B). Néanmoins, un calcul thermodynamique (présenté en Annexe VI) montre qu'il y a une grande variabilité de l'enthalpie de formation de  $Mn_{3-x}Cr_xO_4$  en fonction de sa stœchiométrie. Ce calcul montre que pour les valeurs extrêmes de  $x$  ( $x \approx 0$  et  $x \approx 2$ ) la valeur de l'enthalpie de formation du spinelle devient très proche de celle de la chromine (écart  $< 5$  KJ). C'est pourquoi il est tout à fait envisageable que la chromine soit plus stable que le spinelle dans certaines conditions. Dans le cas présent on peut penser qu'un enrichissement en Mn du spinelle à l'interface Chromine/oxyde spinelle Mn-Cr, peut déstabiliser le spinelle.

On ajoutera que le manganèse ayant diffusé à travers la chromine travers l'interface pour passer dans l'oxyde spinelle :



#### Diffusion dans l'oxyde spinelle

Dans l'oxyde spinelle, les atomes de manganèse et de chrome en position interstitielle vont diffuser jusque l'interface oxyde-gaz. La concentration de  $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}(s)$  est égale à la quantité de chrome issue de la destruction du spinelle. Le flux de manganèse qui diffuse est issu à la fois du manganèse relâché par la destruction du spinelle à l'interface chromine/oxyde spinelle, et du manganèse ayant diffusé dans la chromine et traversant l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$ . Cela se traduit par :



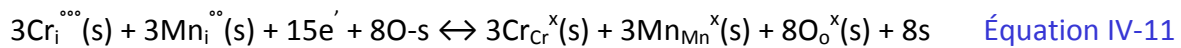
Gilewicz-Wolter *et al.* [234] ont montré que le coefficient de diffusion du manganèse à 900°C dans le spinelle  $MnCr_2O_4$  était également supérieur à celui du chrome. D'après cette étude, la diffusion du manganèse se fait en volume, alors que celle du chrome se fait également par les joints de grains. Il est intéressant de noter, même si les conditions de mesure ne sont pas rigoureusement identiques, que le coefficient de diffusion en volume du chrome mesuré à 900 °C dans le spinelle ( $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est très supérieur à celui mesuré à 900 °C dans la chromine ( $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette remarque est également valable pour le manganèse.

### Interface oxyde-gaz

A cette interface, l'oxygène présent dans l'air peut s'adsorber à la surface de l'oxyde. L'équilibre de sorption (non-dissociative) de l'oxygène sur les sites s s'écrit alors :



Les défauts de manganèse et de chrome ayant diffusé jusque cette interface peuvent alors réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le spinelle  $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$  selon l'équilibre :



A l'interface oxyde-gaz sont également présents des nodules de titane. Or Naoumidis *et al.* [212] ont montré que pour de très faibles pressions partielles (telles que celles rencontrées dans le spinelle ou la chromine), le titane peut être dissous (jusqu'à 18%at à 1000°C et à  $P_{O_2}=10^{-21}$  Pa). Il est donc raisonnable de penser qu'une quantité de titane a pu être dissous dans la couche duplexe, et que les atomes présents à l'interface gaz-oxyde (là où la pression partielle d'oxygène est forte) réagissent avec les molécules d'oxygène adsorbées pour former quelques précipités de  $TiO_2$  en surface.

## **2. Morphologie de la couche duplexe**

Comme indiqué précédemment, il apparaît clairement que l'oxyde spinelle et la chromine montrent des morphologies de grains très différentes : de grands grains colonnaires pour le premier et de petits grains équiaxes pour le second (voir la fractographie de la [Figure III-2](#)). Cette différence peut s'expliquer par la différence des coefficients de diffusion entre ces deux phases. En effet, pour la chromine, la croissance s'effectue à l'interface chromine/oxyde spinelle où le chrome diffuse en partie par les joints de grains. De plus, le volume libre y est très faible. Ces deux éléments peuvent favoriser l'augmentation du nombre de sites de germination entraînant un nombre important de grains de faible dimension. Pour l'oxyde spinelle, la croissance se fait à l'interface oxyde-gaz (surface libre). La diffusion du manganèse étant majoritairement en volume, les grains formés seront de dimension plus importante. D'autant plus que les valeurs de coefficient de diffusion du chrome et du manganèse y sont plus importantes que dans la chromine. Enfin, le gradient de pression partielle d'oxygène aux bornes du spinelle est très important, ce paramètre peut dans certains cas favoriser la croissance de grains colonnaires.

## **3. Evolution de la couche duplexe sur des temps longs**

L'évolution de la couche duplexe lors de longues durées d'exposition, semble montrer que l'épaisseur de la couche de chromine devient plus importante que celle de l'oxyde spinelle. Si l'on extrapole l'évolution du mécanisme de croissance de cette couche duplexe pour une durée de vie

proche de celle de l'interconnecteur ( $\approx 40\,000$  heures), il est possible qu'à terme, seule la chromine continuerait à croître. En effet, il est probable que le flux de manganèse traversant la chromine devienne nul pour des temps de croissance importants. Cela s'expliquerait par la diminution de la concentration en manganèse à l'interface métal-oxyde et/ou l'épaisseur de la chromine devenue importante. Jian *et al.* [96] observent cet effet lors de l'oxydation de l'alliage 230 (Ni-22Cr-0,5Mn) à  $800\text{ °C}$  sous air pendant 1000 heures. Cet effet est également observé par Huczkowski *et al.* [118]. Si le flux de manganèse devient nul dans la chromine, alors la croissance du spinelle n'est assurée que par les défauts issus de sa destruction lors de la croissance de la chromine à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Son épaisseur devenant alors constante dans le temps.

## II. Mécanisme d'oxydation de l'alliage K41X non revêtu sous un mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$

### A. Sens de croissance de la couche d'oxyde

Pour suivre le sens de croissance de la couche d'oxyde il est possible de réaliser un marquage de la surface de l'alliage avant oxydation. Le marquage choisi ici est un dépôt d'or de 10 nm obtenu par pulvérisation cathodique. En effet, l'or est inerte vis-à-vis du milieu oxydant et ne diffusera pas lors de la formation de la couche d'oxyde. Restant localisé après oxydation au niveau de l'interface initiale, il peut servir de marqueur. L'or est préféré au platine (généralement utilisé comme marqueur) car il possède une mouillabilité plus faible (limite la formation d'un film continu) et il est un moins bon catalyseur (la catalyse de certaine réaction de surface peut modifier le mécanisme d'oxydation). Le dépôt n'est effectué que sur une des deux faces de l'échantillon. La face vierge permet de vérifier que la couche d'oxyde formée est identique à celle formée du côté revêtu, et que le dépôt n'a pas d'influence sur le mécanisme de croissance.

L'échantillon est ensuite exposé pendant 160 heures sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800 °C. Les deux faces de l'échantillon oxydé sont analysées par SDL. La [Figure IV-16](#) illustre les profils élémentaires obtenus par SDL pour les deux faces.

La [Figure IV-16a](#) montre les profils des éléments constituant la couche d'oxyde du côté de la face marquée par le dépôt d'or. Le zoom de l'extrême surface indique la présence d'or en surface après oxydation. L'épaisseur mesurée par SDL ( $e_{Au} \approx 10$  nm) est du même ordre de grandeur que la mesure initiale. Cette position montre que la croissance de la couche d'oxyde est interne. La croissance de l'oxyde se fait donc par diffusion d'espèces anioniques (sous-réseau d'oxygène). Ce résultat est en accord avec les études de Bamba *et al.* [129] qui montrent par traçage isotopique que la croissance de la couche d'oxyde d'un alliage Fe-15Cr sous vapeur d'eau à 800 °C est anionique.

La [Figure IV-16b](#) permet de confirmer que la présence du film d'or n'a pas modifié le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde : les phases présentes sont les mêmes et l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est sensiblement identique ( $\approx 1,5 \mu m$ ).

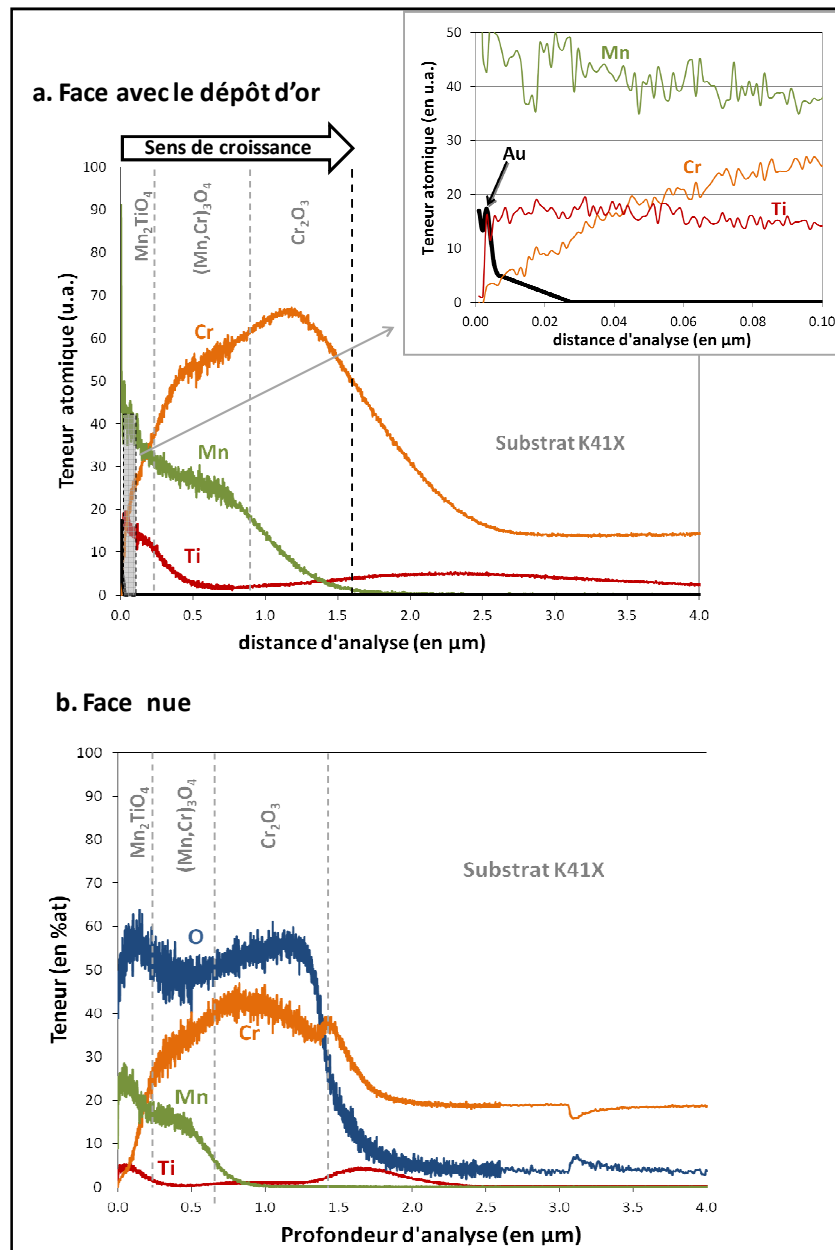


Figure IV-16 : Profils d'analyse élémentaire obtenus par SDL sur un échantillon d'alliage K41X exposé sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C pendant 160 heures, **a.** face avec dépôt d'or<sup>6</sup>, **b.** face sans dépôt d'or.

Le marquage de la surface de l'alliage K41X par un dépôt d'or suivi d'une étape d'oxydation de 160 heures sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C a permis de mettre en évidence la croissance anionique (interne) de la couche d'oxyde dans cette atmosphère.

<sup>6</sup> Le profil correspondant à l'oxygène n'est pas représenté car une légère fuite lors de l'analyse a rendu ce dernier inexploitable. C'est pour cette raison que la quantification n'est pas possible et que l'axe des ordonnées est en unité arbitraire.

## B. Analyse par Photoélectrochimie

L'analyse d'un échantillon de K41X après oxydation sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  pendant 250 heures permet de tracer la photocaractéristique en énergie pour un potentiel imposé à -300mV (le potentiel d'abandon étant égale à -369 mV) présentée sur la [Figure IV-17a](#). L'angle de déphasage est stable et constant entre 3,0 et 5,0 eV indiquant la présence d'une phase semi-conductrice. Au-delà de cet intervalle, le signal bruité indique que les variations de photocourant ne peuvent être exploitées. Au-delà de 3,0 eV l'évolution du photocourant avec l'énergie du rayonnement incident semble révéler la présence de deux contributions semi-conductrices notées C1 et C2. Les deux contributions sont convoluées mais il apparait que la première contribution est d'intensité très inférieure à la seconde.

Lors de ces analyses, il a été constaté que la réponse en photocourant de cet échantillon est particulièrement faible. C'est la raison pour laquelle il n'a pas été possible de multiplier les analyses à plusieurs potentiels. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce comportement particulièrement résistif. Tout d'abord il est possible que l'écart à la stœchiométrie soit très faible, engendrant un nombre de défauts ponctuels faible, et de ce fait, un nombre de porteurs de charges faible. La seconde hypothèse consiste à penser que des espèces présentes dans la couche d'oxyde pourraient modifier le comportement électronique de la couche d'oxyde (présence d'hydrogène par exemple). Enfin il est possible que la présence des pores décelés à l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$  (voir chapitre III, § II.A) puissent limiter le passage du photocourant.

En considérant que les transitions permises de la bande de valence à la bande de conduction sont indirectes, et en utilisant l'[Equation IV-1](#), il est alors possible de tracer les transformées linéaires de la photocaractéristique en énergie ([Figure IV-17b](#)). La valeur de gap associée à chaque contribution est ajoutée sur le graphe. Les valeurs de gap ainsi attribuées aux deux contributions C1 et C2 sont respectivement égales à 3,0 et 3,6 eV. Ces deux valeurs de gap sont toutes les deux classiquement associées à la chromine [73, 80, 88, 216, 218-221]. Nous n'observons pas de contribution associée à la phase  $(Mn,Cr)_3O_4$  ou  $Mn_2TiO_4$ . Cela peut s'expliquer par le caractère particulièrement résistif de l'échantillon qui ne permet pas d'accéder aux gammes d'énergies nécessaires et/ou par le fait que ces deux phases sont très proches de la stœchiométrie, ne permettant pas la génération d'un photocourant suffisamment intense.

Des photocaractéristiques en potentiel sont réalisées à des énergies d'incidence constantes afin de connaître le type de semi-conduction ( $n$  et/ou  $p$ ) de chaque contribution semi-conductrice. Malheureusement celles-ci se sont avérées inexploitable en raison d'un photocourant trop bruité.

Cependant en associant le fait que la photoélectrochimie signe une phase semi-conductrice associée à la chromine, et que le sens de croissance de l'oxyde est interne (mettant en jeu le sous-réseau anionique), nous pouvons déduire que **le défaut majoritaire présent dans la chromine est l'atome d'oxygène en position interstitielle ( $O_i^{\bullet\bullet}$ ) ou la lacune de d'oxygène ( $V_O^{\bullet\bullet}$ )**. Cependant, il est généralement admis qu'une pression partielle d'oxygène proche de la pression atmosphérique est insuffisante pour créer des défauts d'oxygène en position interstitielle. Il est alors fort probable que le défaut majoritaire soit la **lacune d'oxygène**. Ceci est accord avec les mesures de Srisrual *et al.* [216] qui mesurent par photoélectrochimie la présence d'une contribution associée à la chromine

de semi-conduction  $n$  lors de l'oxydation à 800°C de l'alliage K41X sous  $N_2$ -20% $H_2O$ . De même, Young *et al.* [86] mesurent entre 627 °C et 1627 °C et sous  $H_2/H_2O$ , une semi-conduction de type  $n$  pour une chromine de synthèse.

D'autres défauts ponctuels sont sans doute également présents dans la couche d'oxyde (sous réseau du manganèse par exemple), car ils sont nécessaires pour expliquer la formation de certaines phases (spinelles Mn-Cr). Néanmoins, dans notre cas, la photoélectrochimie ne permet pas de les détecter. Des hypothèses concernant ces autres défauts seront proposées dans les parties suivantes.

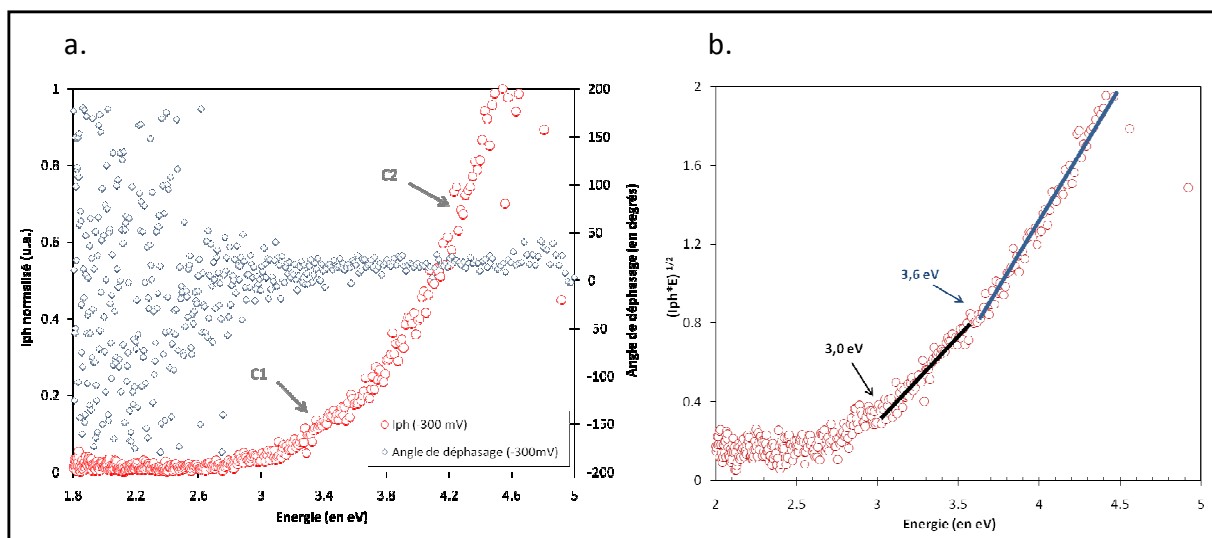


Figure IV-17 : **a.** Evolution du photocourant en fonction de l'énergie du rayonnement incident, pour un échantillon d'alliage K41X oxydé après 250 heures à 800 °C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ , polarisé à -300 mV. L'évolution de l'angle de déphasage est également indiquée **b.** Transformées linéaires de la photocaractéristique en énergie mettant en évidence les différentes transitions contribuant à l'intensité du photocourant.

Tableau IV-3 : Bilan des résultats obtenus par photoélectrochimie lors de l'analyse d'un échantillon d'alliage K41X oxydé pendant 250 heures à 800 °C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

contribution	Nature de l'oxyde	Gap (eV)	Type de semi-conduction	Défaut ponctuel
C1	$Cr_2O_3$	3,0	-	$V_O^{\bullet\bullet}$
C2	$Cr_2O_3$	3,6	-	$V_O^{\bullet\bullet}$

La photoélectrochimie permet, connaissant le sens de croissance de l'oxyde sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800 °C, d'identifier la nature des défauts ponctuels majoritairement présents dans la chromine : les lacunes d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$ .



### C. Présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde

Plusieurs résultats issus de la littérature [147, 155, 160, 235], indiquent que l'hydrogène peut jouer un rôle important sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde (voir chapitre I, §IV.B.4). Des auteurs ont d'ailleurs pu retrouver la présence de protons dans des couches d'oxyde formées sur des alliages chromino-formeurs, à haute température dans des milieux contenant de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène [73, 236]. Il apparaît donc important de s'interroger sur la présence de l'hydrogène dans les couches formées lors de notre étude.

Afin de définir dans un premier temps si de l'hydrogène est présent au sein de la couche d'oxyde formée après oxydation à 800 °C pendant 250 heures sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, une analyse SDL est effectuée à la surface de ce dernier (Figure IV-18a). On remarque alors que de l'hydrogène est bien présent au sein de la couche. Cependant, ne disposant pas d'étalons pour l'hydrogène, ce dernier ne peut être quantifié par SDL. Dans la chromine, la teneur d'hydrogène mesurée est la plus faible et reste constante. Dans les deux spinelles, cette teneur augmente de manière importante jusque l'interface gaz-oxyde. L'allure du profil nous indique que l'hydrogène est présent dans la totalité de l'oxyde, mais qu'il ne semble pas se comporter de manière similaire dans les spinelles et dans la chromine. En effet, il existe un fort gradient de concentration entre l'interface oxyde-gaz et l'interface chromine-spinelle. Ceci laisse supposer que de l'hydrogène diffuse au sein des deux oxydes spinelles (Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> et (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Dans la chromine, le gradient de concentration est quasi-inexistant laissant penser que l'hydrogène a peut-être atteint une limite de solubilité, ou que la diffusion de l'hydrogène y est très rapide.

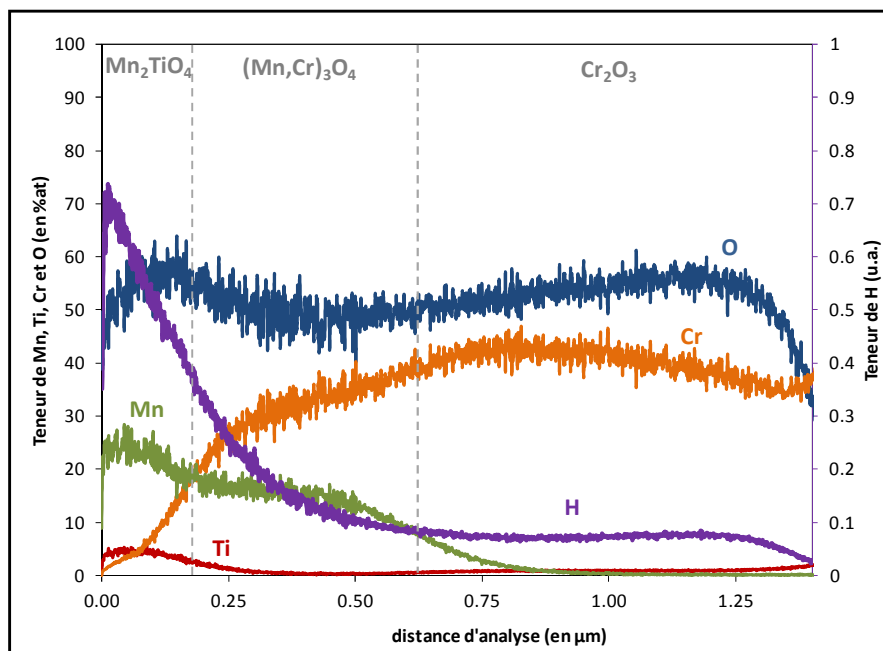


Figure IV-18 : Profils élémentaires obtenus par analyse SDL, sur un échantillon d'alliage K41X exposé sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800°C pendant 160 heures.

Bien que la présence de l'hydrogène soit avérée dans la totalité de l'oxyde, l'origine de cet hydrogène n'est pas connue : provient-il de l'hydrogène moléculaire présent dans le milieu ou de la décomposition de la vapeur d'eau? Afin de répondre à cette question, un essai d'oxydation est effectué sous un mélange Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800 °C pendant 100 heures<sup>7</sup>. Après l'essai, les échantillons sont analysés par SIMS. La Figure IV-19 illustre les résultats obtenus.

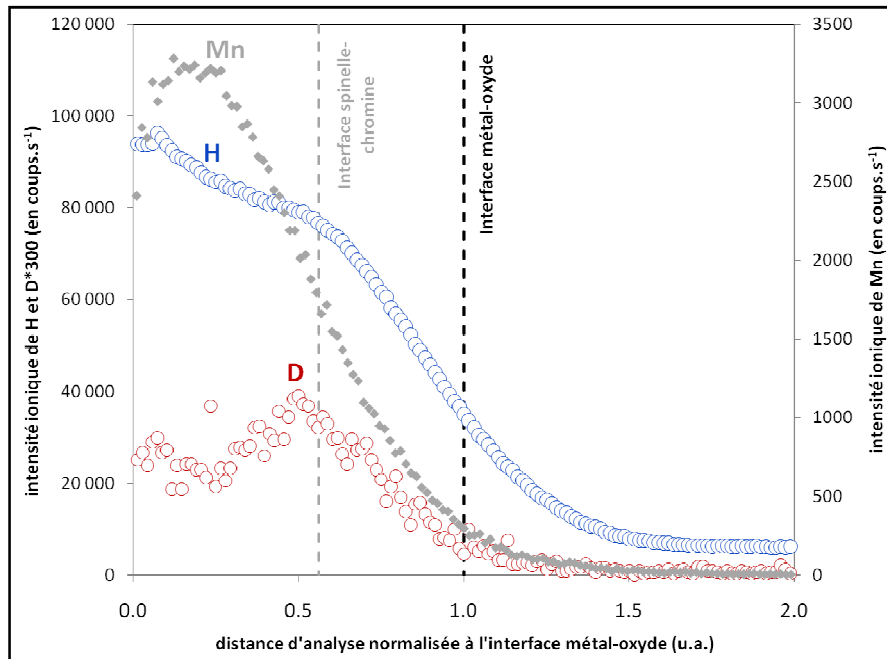


Figure IV-19 : Profils élémentaires obtenus par analyse SIMS d'un échantillon d'alliage K41X exposé sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800°C pendant 100 heures.

L'analyse SIMS révèle la présence à la fois de deutérium et d'hydrogène dans la couche d'oxyde indiquant que l'hydrogène décelé précédemment possède une double origine : H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'analyse par SIMS de l'échantillon de K41X exposé sous air sec à 800 °C permet de connaître le niveau résiduel d'hydrogène mesuré par le dispositif. Ce niveau s'est révélé être inférieur à celui mesuré sur la Figure IV-19, confirmant que l'enrichissement mesuré ici a bien eu lieu lors de l'étape d'oxydation sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O. Cependant il existe une grande différence de comportement entre le profil du deutérium (marquant H<sub>2</sub>) et de l'hydrogène (marquant H<sub>2</sub>O). L'intensité ionique du deutérium est trois ordres de grandeur inférieure à celle de l'hydrogène<sup>8</sup>. Le signal de l'hydrogène diminue lorsque l'on se déplace de l'interface oxyde-gaz vers l'interface métal-oxyde. Avec un changement de pente au milieu de la couche. Le profil du deutérium montre un niveau constant en partie externe, puis un pic au centre de la couche avant de décroître jusque l'interface métal-oxyde.

<sup>7</sup> L'essai est effectué sur le banc CER-Gas, mais l'épaisseur, la morphologie et la nature des couches d'oxyde formées sont identiques à celles formées en thermobalance.

<sup>8</sup> Les environnements électroniques de ces deux espèces étant proches, leurs signaux SIMS peuvent être directement comparés.

Afin de pouvoir positionner l'interface spinelle-chromine, une seconde analyse est effectuée sur le même échantillon afin d'obtenir le profil du manganèse<sup>9</sup>. Il en ressort alors, que le changement de pente du signal d'hydrogène et le maximum du signal en deutérium sont localisés tous les deux à proximité de cette interface.

Concernant le signal de deutérium qui marque l'hydrogène issu de H<sub>2</sub>, il est possible que le pic enregistré corresponde à la présence de dihydrogène gazeux présent dans les nanopores situés à cette interface comme illustré précédemment par fractographie (voir chapitre III, § II.A). Le dihydrogène présent dans le milieu, de par son faible rayon moléculaire pénétrerait dans le spinelle et s'accumulerait dans l'espace libre des pores. De plus Tanaka *et al.* [237], ont montré que sous hydrogène et à 1000 °C, la chromine peut dissoudre de l'hydrogène sous forme de défauts atomiques neutres. Leur concentration dans la chromine est alors très faible, en accord avec nos résultats.

Concernant la vapeur d'eau, il est souvent relaté dans la littérature, que le transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde se fait sous la forme d'ions hydroxydes OH<sup>-</sup> [89]. En effet des études d'adsorption [238, 239] ont montré qu'un oxyde exposé à la vapeur d'eau est facilement recouvert par des espèces hydroxydes alors que l'espèce oxygène est bien plus difficile à adsorber. Pour insérer un atome d'oxygène dans le réseau d'oxyde, la molécule de H<sub>2</sub>O doit se fixer à la surface via sa paire oxygène-électron. Ceci mène à une forte polarisation de l'espèce OH et à la cassure de la seconde liaison O-H. Galerie *et al.* [89] montrent qu'une forte acidité de la surface favorise cette dissociation de la vapeur d'eau, et l'incorporation par la couche d'oxyde des ions hydroxydes. Les sites substitutionnels du sous-réseau d'oxygène de l'oxyde sont occupés en général par des ions O<sup>2-</sup>. Ces sites peuvent être remplacés par les ions hydroxydes, soit directement par l'occupation d'une lacune d'oxygène, ou par fixation d'un proton H<sup>+</sup> sur un ion d'oxygène. Ceci va entraîner la formation des ions hydroxydes en position substitutionnelle noté OH<sub>O</sub><sup>°</sup> en accord avec les équilibres suivants :



La présence de défaut OH<sub>O</sub><sup>°</sup> en site interstitiel n'est pas envisagée en raison du faible espace disponible entre les ions d'oxygène qui est de l'ordre de quelques pm, alors que le diamètre de l'ion hydroxyle est de 100 à 120 pm [89]. La diffusion des espèces OH<sub>O</sub><sup>°</sup> peut en revanche être envisagée via des sauts de proche en proche dans les lacunes d'oxygène. Galerie *et al.* [89] proposent que l'énergie d'activation permettant ces sauts soit plus faible que celle nécessaire pour le saut d'un ion d'oxygène du sous-réseau anionique. Cette idée repose sur le fait que la barrière d'énergie est

---

<sup>9</sup> Les réglages du dispositif d'analyse ne permettent pas d'obtenir simultanément les profils de D et H avec Mn. Le profil du manganèse présent sur la [Figure IV-19](#) est positionné par rapport aux profils du deutérium et de l'hydrogène, en normalisant la distance d'analyse à l'interface métal-oxyde (point d'inflexion du chrome).

inférieure pour le défaut hydroxyle en raison de sa charge et de son diamètre inférieur à celui de l'ion d'oxygène.

Une autre proposition est également faite pour rendre compte de la diffusion de ces défauts. Plusieurs auteurs [145-147] évoquent la possibilité que le proton soit faiblement lié à l'atome d'oxygène. Le proton pourrait alors se déplacer d'un atome d'oxygène en position normale à un autre via le mécanisme de Grotthuss [148]. Le proton se déplace alors en position interstitielle reformant sa liaison après chaque saut. Ceci engendre le déplacement d'un défaut  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  dans lequel l'atome d'oxygène n'est jamais le même, et donc sans diffusion de l'espèce O.

A la vue de ces éléments, il est alors judicieux de vérifier s'il existe une corrélation entre les signaux de l'hydrogène et de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde. La Figure IV-20 présente les profils élémentaires de l'hydrogène et de l'oxygène, obtenus par SIMS et SDL pour deux échantillons exposés à 800 °C sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (100 h) et Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (160 h) respectivement.

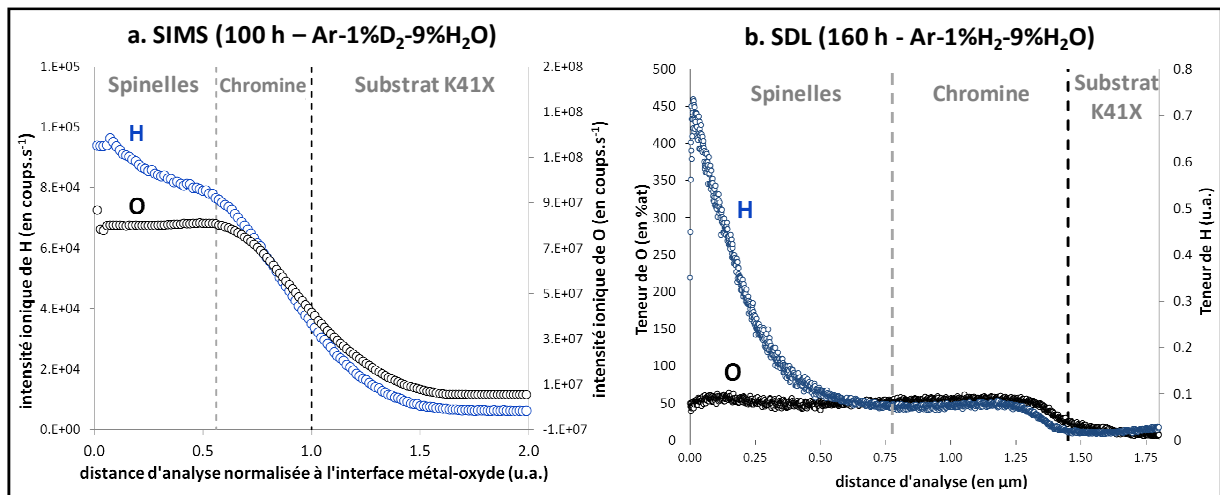
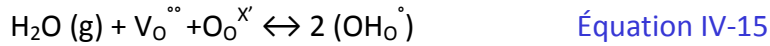


Figure IV-20 : Profils élémentaires de l'hydrogène et de l'oxygène dans la couche d'oxyde, après exposition à 800 °C : **a.** sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (100 h) et **b.** Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (160 h) respectivement obtenus par SIMS et SDL.

Le profil d'analyse pour l'échantillon exposé 100 heures sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O indique que le ratio entre l'hydrogène issu de la vapeur d'eau et l'oxygène est constant dans la couche de chromine. Si l'on suppose que le défaut  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  est présent dans la couche d'oxyde, cela signifie alors que la proportion d'oxygène associée à un proton est identique le long de l'épaisseur de la chromine. Comme indiqué précédemment, la quantité d'hydrogène présente dans l'oxyde est largement inférieure à la quantité d'oxygène, ce qui implique qu'une faible partie des atomes d'oxygène est associée à l'hydrogène pour former  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ . Dans le spinelle, l'intensité du profil d'hydrogène augmente lorsque l'on se déplace vers l'interface oxyde-gaz, alors que celui de l'oxygène reste constant. A la différence de la chromine, la proportion d'hydrogène associée à l'oxygène augmente donc dans les spinelles  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ . Les profils obtenus pour un échantillon exposé 160 heures sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O amène les mêmes remarques. La faible variation de la teneur en

oxygène (et de l'hydrogène associé) dans la chromine à la différence de l'échantillon exposé 100 heures, est certainement liée à une épaisseur plus importante due au temps d'exposition plus long.

La combinaison des Equations IV-12, IV-13 et IV-14 permet d'écrire l'équilibre :



La constante d'équilibre de formation des espèces  $\text{OH}_\text{o}^\circ$  s'écrit alors :

$$K_{\text{OH}_\text{o}^\circ} = \frac{[\text{OH}_\text{o}^\circ]^2}{[\text{V}_\text{o}^{\circ\circ}]P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Équation IV-16}$$

$$\text{avec } [\text{OH}_\text{o}^\circ] = \sqrt{K_{\text{OH}_\text{o}^\circ} \cdot [\text{V}_\text{o}^{\circ\circ}]P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Équation IV-17}$$

L'Equation IV-17 met en évidence que la concentration en défaut  $\text{OH}_\text{o}^\circ$  augmente avec la concentration en lacunes et la pression partielle en vapeur d'eau. Ainsi, dans la spinelle, à proximité de l'interface externe, là où la pression partielle en vapeur d'eau est la plus forte, la formation de défauts  $\text{OH}_\text{o}^\circ$  est favorisée. Dans la chromine, si l'on considère qu'il puisse exister une pression partielle en vapeur d'eau équivalente (sur le même raisonnement que la pression partielle d'oxygène équivalente utilisée dans les milieux  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), celle-ci y serait alors très faible. Il est alors logique que la proportion de proton associée à l'oxygène soit plus faible que dans la partie externe de la couche d'oxyde, à proximité de l'interface gaz-oxyde.

Les résultats présentés dans cette partie mettent en évidence que de l'hydrogène est présent dans la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'alliage K41X sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ . La majeure partie de l'hydrogène est issue de la vapeur d'eau, et sa concentration est plus importante dans la partie externe de la couche d'oxyde (dans les deux spinelles). Il est proposé que les protons soient présents sous forme d'espèces  $\text{OH}_\text{o}^\circ$ . Les profils d'hydrogène et d'oxygène mesurés à travers la couche d'oxyde montre qu'il existe un gradient de concentration des espèces  $\text{OH}_\text{o}^\circ$  dans la partie extérieure de la couches d'oxyde (spinelles) qui devient très faible dans la partie interne (chromine).

## D. Proposition d'un mécanisme de croissance

L'ensemble des conclusions issues des résultats exposés précédemment apportent des éléments de compréhension des différents phénomènes mis en jeu lors de la croissance de la couche d'oxyde duplexe. Ainsi, il est possible de proposer un mécanisme de croissance en accord avec ces résultats. La Figure IV-21 résume le mécanisme proposé pour l'oxydation de l'alliage K41X à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O%.

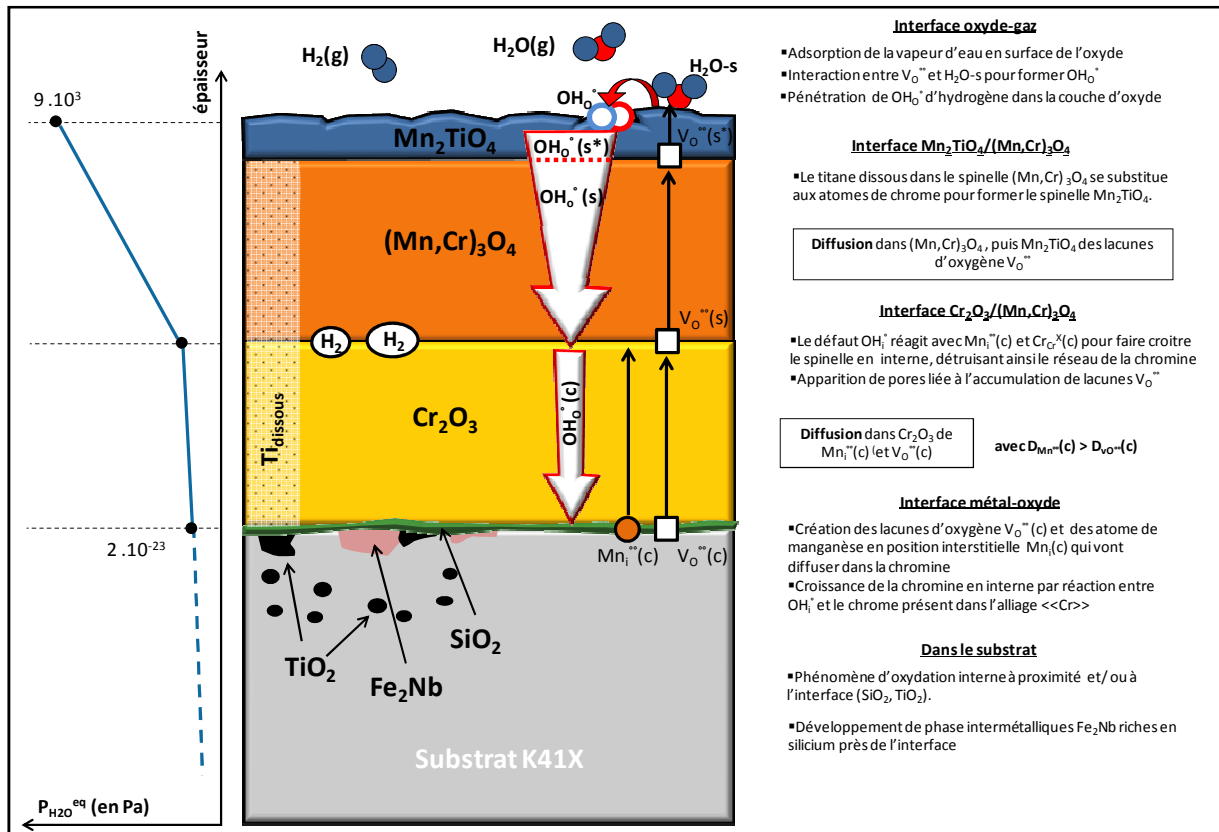
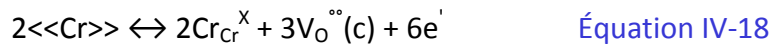


Figure IV-21 : description générale du mécanisme de croissance de l'alliage K41X sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800 °C.

### 1. Formation de la couche d'oxyde

#### Interface métal-oxyde

Les résultats de photoélectrochimie associés à la connaissance du sens de croissance de la couche d'oxyde ont permis de définir que le défaut ponctuel majoritaire pour les couches formées sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O est la lacune d'oxygène. Celle-ci se forme à l'interface métal oxyde lors de la croissance interne de la chromine suivant l'équilibre :



En considérant que la lacune d'oxygène est le défaut diffusant, et que le défaut hydroxyde  $\text{OH}_{\text{O}}^{\circ}$  l'hydroxyde en substitution (responsable de la croissance), diffuse par sauts successifs sur ces lacunes d'oxygène [89, 129, 240], il est alors également possible d'écrire à l'interface métal-oxyde la réaction :

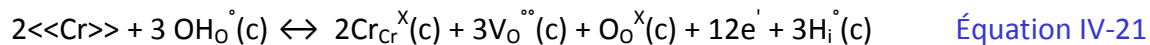


Dans ce dernier cas, le proton interstitiel formé peut se dissoudre dans l'alliage, suivant l'étape élémentaire (E.4.20) :



De précédentes études d'oxydation à haute température ont en effet montré qu'il était possible de dissoudre de l'hydrogène dans l'alliage [198, 241]. Nos résultats sont en accord avec cette remarque puisque plusieurs analyses SDL d'échantillons d'alliage K41X oxydés sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  révèlent systématiquement l'accumulation d'hydrogène dans le substrat.

La réaction globale intervenant à l'interface métal-oxyde est obtenue en combinant les deux équilibres IV-8 et IV-9 :



Parallèlement, à cette même interface, la dissolution du manganèse dans la chromine peut être écrite :



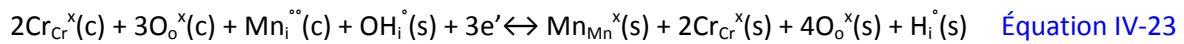
#### Diffusion dans la chromine

Dans la couche de chromine les défauts  $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$  et  $\text{Mn}_{\text{i}}^{\circ\circ}$  diffusent vers l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$ . De nombreux travaux ont clairement montré que le coefficient de diffusion du chrome dans la chromine (chromine de synthèse ou thermiquement formée sur un alliage) était de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui de l'oxygène [75, 150, 233]. Or, comme indiqué précédemment dans le cas de l'oxydation sous air, le coefficient du manganèse dans la chromine est supérieur à celui du chrome [97], et par conséquent :  $D_{\text{Cr}}(\text{c})$  et  $D_{\text{Mn}}(\text{c}) > D_{\text{O}}(\text{c})$ . Cependant, les lacunes d'oxygène étant majoritaires devant les défauts de chrome, la croissance est anionique. Le déplacement des lacunes vers l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$  va entraîner la diffusion de  $\text{OH}_{\text{i}}^{\circ}$  dans la direction opposée qui permettra la croissance de la chromine à l'interface métal/oxyde.

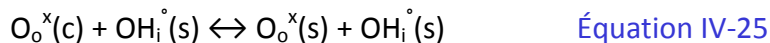
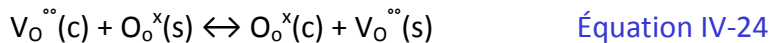
Interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a lieu la croissance interne du spinelle (Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'équilibre de formation de l'oxyde spinelle met en jeu le manganèse en position interstitielle après diffusion dans la chromine et les défauts d'hydroxyde ayant diffusé dans le spinelle via la lacune d'oxygène. Reste à définir l'origine du chrome réagissant. Plusieurs hypothèses sont possibles à ce propos. La première consiste à considérer que du chrome pourrait diffuser depuis le substrat métallique jusque l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le chrome diffuserait alors en position interstitielle compte tenu de la faible pression partielle d'oxygène dans la chromine. Il est raisonnable de penser que si des défauts Cr<sub>i</sub><sup>•••</sup>(c) sont présents à cette interface, la croissance de la chromine serait en partie cationique. Dans ce cas la croissance de la chromine serait partiellement cationique alors que celle de l'oxyde spinelle est anionique. Une telle configuration paraît peut probable, d'autant plus qu'elle rendrait difficile la possibilité d'observer des pores à cette interface.

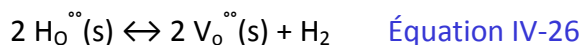
Une seconde hypothèse consisterait à penser que la formation du réseau de spinelle se fait par consommation du chrome du réseau de la chromine, détruisant ainsi son réseau. En effet, si le flux de manganèse est supérieur à celui du chrome dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le manganèse en excès à l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> réagit alors avec les espèces OH<sub>o</sub><sup>°</sup> et avec le chrome de la chromine par destruction de son réseau. Nous retenons cette seconde hypothèse. Dans ce cas, l'équilibre à cette interface permettant la croissance en interne du spinelle MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'écrit :



De même, le passage des lacunes d'oxygène dans le spinelle, et des défauts hydroxydes n'ayant pas réagit dans la chromine, s'écrivent respectivement :



A cette interface se forment également des pores. Il a été montré par les analyses SIMS, que dans le cas d'un échantillon oxydé sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, une accumulation de deutérium est localisée au niveau de l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. On peut faire l'hypothèse que ces pores sont remplis d'hydrogène moléculaire. En effet, en accord avec les résultats de Tanaka *et al.* [237], il est possible de dissoudre des protons (non-chargés) dans de la chromine lorsque du dihydrogène est présent dans le milieu. D'après ces auteurs, le proton peut occuper un site oxygène. En faisant l'hypothèse que ce soit également le cas dans cette étude (à la fois dans l'oxyde spinelle et dans la chromine), il est alors possible de penser que ces protons vont pouvoir se combiner à la surface libre du pore pour former du dihydrogène. En considérant la surface du pore située à proximité du spinelle, il est alors possible d'écrire comme réaction supplémentaire à cette interface :





Diffusion dans le spinelle

L'ion hydroxyde diffuse à travers l'oxyde spinelle vers l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ , via des sauts successifs dans les lacunes d'oxygène diffusant en direction opposée. Les résultats SIMS et SDL concernant la présence d'hydrogène dans les couches d'oxyde tendent à montrer que le gradient de concentration de  $\text{OH}_\circ$  est très important dans le spinelle par comparaison avec la chromine. Cela s'explique par un gradient de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  plus important dans cette phase, favorisant la formation de ces défauts en accord avec l'Equation IV-17.

Interface  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$

Comme indiqué précédemment, il est possible de former le spinelle  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  à faible pression partielle par substitution des cations de chrome par les cations de titane dissous dans  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  [212]. La formation de cette phase n'est possible qu'en extrême surface (à proximité du milieu), car au-delà d'une certaine profondeur dans la couche d'oxyde la  $P_{\text{O}_2}$  devient alors insuffisante pour former  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ . L'hypothèse d'une substitution du chrome par le titane, entrainerait nécessairement une augmentation de la concentration en chrome dans/à proximité de cette phase. Néanmoins, il est possible que  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  se forme dans les premiers instants de l'oxydation en extrême surface, puis son épaisseur n'évolue plus. La croissance de  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se fait alors de manière interne,  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  restant en extrême surface.

Diffusion dans  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$

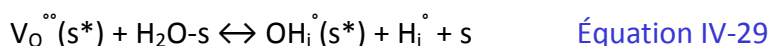
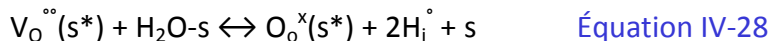
Dans ce spinelle, les lacunes d'oxygène diffusent de l'interface  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  jusque l'interface oxyde-gaz. Parallèlement les ions hydroxydes diffusent dans la direction opposée.

Interface oxyde-gaz

A cette interface, la vapeur d'eau s'adsorbe en surface de la couche d'oxyde suivant l'équilibre non dissociatif et s'écrit :



Les lacunes ayant diffusées jusqu'à cette interface peuvent, en réaction avec la molécule de vapeur d'eau adsorbée, être consommée, ou former un ion hydroxyde en substitution suivant :



Enfin, les protons issus des deux dernières réactions peuvent consommer des électrons produits par l'ensemble des phénomènes d'oxydation pour produire du dihydrogène gazeux qui sera relâché dans le milieu :



## 2. Formation de pores à l'interface $Mn_2TiO_4/(Mn,Cr)_3O_4$

Plusieurs hypothèses ont été proposées dans la littérature pour expliquer la formation de pores dans les oxydes sous vapeur d'eau. Comme présenté dans le chapitre I, Rahmel et Tobolski [114] proposent un mécanisme de formation et de développement de pores se formant à l'interface métal-oxyde et se déplaçant vers le centre de l'oxyde. Le transport de matière se fait alors grâce à la présence de vapeur d'eau (et d'hydrogène) dans le pore, en raison de microporosités dans la couche d'oxyde. Ce mécanisme est proposé dans le cadre de la formation d'oxydes de fer mais a été adapté pour la chromine par Young [116]. Cependant, dans notre étude, les pores ne sont pas présents au sein de la couche de chromine ni à proximité de l'interface métal-oxyde, mais très localisés à l'interface chromine-oxyde spinelle. De plus à la différence des mécanismes proposés précédemment, la présence de l'oxyde spinelle doit être prise en compte.

Quadackers [117] explique que lors de l'exposition de l'alliage commercial Crofer22APU (Fe-22Cr-0,5Mn) à 800 °C sous Ar-4% $H_2$ -2% $H_2O$ , il se forme par diffusion de manganèse et de chrome (croissance cationique), une couche duplexe  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$ . L'auteur explique qu'après un certain temps d'exposition, en raison de la faible concentration en manganèse à l'interface métal-oxyde, le flux de manganèse devient quasiment nul, entraînant un déficit de manganèse dans l'oxyde spinelle. En raison de la présence d'un gradient de  $P_{O_2}$  au sein de la couche d'oxyde, un flux de lacunes apparaît. Celui-ci se déplace de l'interface  $(Mn,Cr)_2O_4/gaz$ , vers l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_2O_4$ . A cette interface, les lacunes vont s'accumuler pour former des pores bien visibles sur la [Figure I-18b](#) qui illustre cette étude. Ce résultat montre donc la possibilité de former des pores à l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$ . Soulignons ici, qu'à la différence de notre étude, le cas traité par l'auteur concerne une croissance cationique.

Dans notre cas, et au regard du mécanisme décrit précédemment, il est raisonnable de faire l'hypothèse que le flux de lacunes d'oxygène traversant la chromine est supérieur au flux traversant l'oxyde spinelle. Il s'accompagne, dans la direction opposée, d'un flux d'espèces  $OH_0^\cdot$ . Sous l'effet de ce second flux, les lacunes d'oxygène peuvent s'accumuler à l'interface de croissance de  $(Mn,Cr)_3O_4$  pour former les pores observés dans cette étude. Ce phénomène peut aussi s'expliquer par un couplage entre les flux des deux espèces diffusant en direction opposée. Maruyama et Ueda [242] rendent ainsi compte de la formation de pores dans un oxyde de fer formé sous air à 550 °C. Ils montrent que la porosité est liée à l'existence d'un point de divergence des flux, cationique et anionique, au sein de la couche.

## 3. Adhérence de la couche d'oxyde

Il a été démontré lors des essais sous air que la couche d'oxyde pouvait subir une perte d'adhérence lors d'une forte et rapide diminution de température. Le changement de mécanisme de croissance observé sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  en faveur d'une croissance anionique peut permettre d'améliorer cette adhérence. Quadackers *et al.* [243] l'ont notamment mis en évidence lors d'essais de cyclages thermiques sur des alliages exposés sous air et sous une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. Il en ressort qu'un écaillage de l'oxyde n'est observé uniquement que pour les alliages exposés sous air. De la même manière, Bamba *et al.* [129] mesurent une énergie d'adhérence supérieure, pour une couche de chromine formée à la surface d'un alliage Fe-16Cr lors d'une exposition à 800 °C sous

vapeur d'eau, en comparaison avec l'énergie d'adhérence mesurée pour une couche de chromine formée sous  $O_2$  (Figure IV-22). Comme mentionné dans le chapitre bibliographique, une des raisons de l'amélioration des propriétés mécaniques des couches d'oxyde est la diminution de la taille des grains d'oxyde en présence de vapeur d'eau [106], ceci va notamment permettre une meilleure « plasticité » de la couche d'oxyde [119].

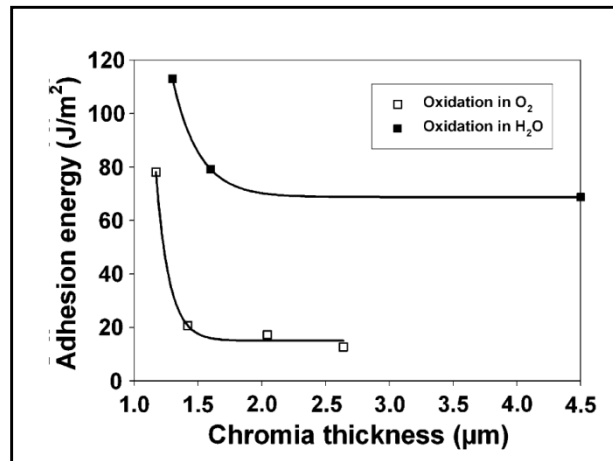


Figure IV-22 : Comparaison de l'énergie d'adhérence d'une couche de chrome formée lors de l'oxydation d'un alliage Fe-16Cr sous  $O_2$  et sous  $H_2O$  [129].

#### 4. Evolution de la couche duplexe sur des temps longs

Comme sous air, malgré que nous ne disposions pas de donnée sur l'oxydation de l'alliage au-delà de 250 heures, il semble raisonnable que le flux de manganèse traversant la chromine pour réagir à l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$  devienne nul pour des longues durées d'oxydation. Si le flux de manganèse devient nul, alors la croissance du spinelle est stoppée et son épaisseur reste constante dans le temps. Néanmoins, la croissance de la chromine se poursuit à l'interface métal-oxyde via la diffusion de  $OH_0^\circ$  à travers la totalité de la couche.

## Bilan concernant le mécanisme de croissance des couches d'oxyde formés par l'alliage K41X en milieu EHT

### Sous air

- Les essais de traçage isotopiques couplés aux analyses par photoélectrochimie mettent en évidence que la nature des défauts majoritaires responsables de la croissance externe de la couche d'oxyde sont :  $Mn_i^{\circ\circ}$  et  $Cr_i^{\circ\circ}$ .
- La croissance de la chromine se fait à l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$ , par destruction du réseau de l'oxyde spinelle.
- Le mécanisme de croissance proposé est compatible avec les observations faites pour des échantillons oxydés jusqu'à environ 3000 heures.
- La couche d'oxyde ainsi formée peut être susceptible à l'écaillage lorsque la vitesse et l'amplitude de refroidissement est trop importante.
- Sur des temps proches de la durée de vie de l'interconnecteur, il est vraisemblable que le flux de manganèse à travers la chromine devienne nul, et qu'alors seule la croissance de la chromine soit possible, l'épaisseur de l'oxyde spinelle restant constante.

### Sous mélange Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O

- Les essais de marquage par l'or couplés aux analyses par photoélectrochimie mettent en évidence que de la croissance de la couche d'oxyde est différent de celui obtenu sous air puisqu'il est anionique. Le défaut majoritaire est alors la lacune d'oxygène  $V_O^{\circ\circ}$ .
- Les essais sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O ont permis de montrer grâce à des analyses SIMS, que l'espèce hydroxyde  $OH_O^\circ$  diffuse au sein de la couche d'oxyde, via les lacunes d'oxygène.
- L'hypothèse est faite que la croissance de l'oxyde spinelle se fait par destruction du réseau de la chromine.
- L'adhérence de la couche d'oxyde est meilleure que sous air.
- Comme dans le cas d'une exposition sous air, sur des temps très long, il est fort possible que le flux de manganèse à travers la chromine devienne nul, qu'alors l'épaisseur de l'oxyde spinelle reste constante dans le temps. Dans ce cas, seule la croissance de la chromine a lieu.
- Il est proposé que l'accumulation de lacunes à l'interface  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$  puisse expliquer la formation de pores.

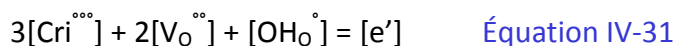
### III. Différence de comportement cinétique de l'alliage K41X en milieu cathodique et anodique

L'étude approfondie du comportement en oxydation de l'alliage K41X pour les deux types de milieux anodique et cathodique, a permis de proposer un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde pour chacun des deux milieux. Dans les deux cas, la couche d'oxyde se compose d'une couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . La seule différence réside dans la présence de phases contenant du titane en extrême surface :  $\text{TiO}_2$  sous air sec et  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  sous un mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ .

Cependant le mécanisme de formation de la couche d'oxyde dans les deux milieux est très différent, à commencer par le sens de croissance de la couche et la nature des espèces qui diffusent. Ceci a un impact direct sur la cinétique de croissance de la couche, puisque le  $k_p$  mesuré sous air sec est inférieur à celui mesuré sous le mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  lors d'une exposition de 250 heures à 800°C. Ce changement de cinétique est directement lié à la modification du mécanisme mis en jeu lors de la croissance de la couche d'oxyde.

Lors de l'exposition de l'alliage sous air sec, le défaut permettant la croissance de la couche d'oxyde de manière externe est l'atome de chrome en position interstitielle, se créant à l'interface métal-oxyde. Au contraire, lors de l'oxydation sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ , il s'agit de la diffusion d'ions hydroxydes  $\text{OH}_\text{o}^\ominus$  se formant à l'interface oxyde-gaz et venant diffuser jusque l'interface métal-oxyde. Il est important de noter que cette espèce est en substitution sur le réseau de l'oxygène et que sa diffusion n'est possible que par la diffusion en direction opposée de lacunes d'oxygène créées à l'interface métal-oxyde. D'une manière générale il est admis que le coefficient de diffusion de l'oxygène est très inférieur à celui du chrome dans la chromine [75, 150, 233]. Lors de l'exposition sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau, les atomes de chrome en position interstitielle sont potentiellement présents dans la couche d'oxyde. En effet leur concentration dépend de la pression partielle à l'interface métal-oxyde. La pression partielle en oxygène à cette interface est définie comme la pression partielle d'oxygène de dissociation de la chromine en chrome ( $2.10^{-23}$  Pa à 800°C). Donc, sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ , la concentration en chrome interstitiels à cette interface devrait être identique à celle présente sous air. Or, d'après les résultats d'essais de marqueurs d'or, il semble que leur contribution à la croissance de la couche soit annihilée. Pour tenter d'apporter une explication à ce phénomène il est intéressant de mentionner l'effet que pourrait avoir la présence d'espèce  $\text{OH}_\text{o}^\ominus$  (absent dans la couche formée sous air sec) sur la concentration en chrome interstitiel.

Les espèces  $\text{OH}_\text{o}^\ominus$  et  $\text{Cr}_\text{i}^{\text{---}}$  ne sont pas sur le même sous-réseau, mais leurs concentrations sont fixées par la condition d'électroneutralité aux interfaces. A l'interface métal-oxyde, lieu de formation de  $\text{Cr}_\text{i}^{\text{---}}$ , la condition d'électroneutralité entre l'ensemble des espèces chargées présentes à cette interface s'écrit :



Une analyse par SDL a permis de montrer que de l'hydrogène est présent à proximité de l'interface en question. Comme proposé précédemment, il est fait l'hypothèse que cet hydrogène est le reflet de la présence des espèces  $\text{OH}_\text{o}^\ominus$ . Si tel est le cas, d'après l'Équation IV-31 il est clairement visible, qu'un couplage est possible entre  $\text{OH}_\text{o}^\ominus$  et  $\text{Cr}_\text{i}^{\text{---}}$ . Afin de conserver l'électroneutralité, l'incorporation des espèces hydroxydes entraîne une diminution de la concentration en chrome interstitiels. Cette concentration devient alors très inférieure à celle présente sous air. Le gradient de

concentration de l'espèce  $\text{OH}_0^\circ$  à travers la couche d'oxyde devient alors très supérieur à celle de  $\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}$ , favorisant ainsi la diffusion de  $\text{OH}_0^\circ$  et engendrant une modification du mécanisme de croissance.

Ce mécanisme permet de rendre compte du changement de comportement observé lors du changement de milieu. Il est certain que d'autres éléments peuvent également jouer un rôle dans le changement de mécanisme de croissance : modification des concentrations de défauts dans la couche d'oxyde en raison de la présence d'éléments d'addition dans la couche d'oxyde (Ti, Mn, Fe, Si...), ou encore par modification de la pression partielle d'oxygène à l'interface externe en raison de la présence d'une phase continue  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ .

La modification du mécanisme de croissance entraîne nécessairement une modification de la constante cinétique d'oxydation, car cette dernière dépend du gradient de concentration des défauts à travers la couche d'oxyde et de leur coefficient de diffusion (Equation I-14). Cette différence de  $k_p$  entre les deux milieux est effectivement constatée dans notre cas. La littérature indique que la constante parabolique des alliages industriels base Fer chromino-formeurs sous air est inférieur ou du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas d'une exposition sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau [94, 117, 118, 215].

Pendant, des essais de traçage effectués sur l'alliage commercial Crofer 22 APU (Fe-22%Cr, formant une couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  à haute température) ont montré que la croissance de la couche d'oxyde était cationique sous Ar-20% $\text{O}_2$  et sous Ar-4% $\text{H}_2$ -2% $\text{H}_2\text{O}$  (reporté dans [117]). Ceci est en désaccord avec le changement du sens de croissance observé dans notre étude. Néanmoins, la teneur en vapeur d'eau pour ces essais de traçage (2%) est très inférieure à celle utilisée dans notre étude (9%). Or comme indiqué précédemment, si la pression partielle en vapeur d'eau contrôle directement la concentration en espèces  $\text{OH}_0^\circ$  susceptibles de se former à l'interface oxyde-gaz (Equation IV-17). Si ces espèces sont en moins grand nombre dans la couche d'oxyde, l'effet sur la diminution de la concentration en  $\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}$  à l'interface métal-oxyde sera donc moins important. De ce fait, la concentration en  $\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}$  à cette interface sera suffisante pour que le flux en chrome soit supérieur au flux d' $\text{OH}_0^\circ$  dans la couche d'oxyde. Dans ce cas il n'y a pas de changement de mécanisme lorsque l'on se trouve sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau en comparaison avec une exposition sous air (voir Figure IV-23).

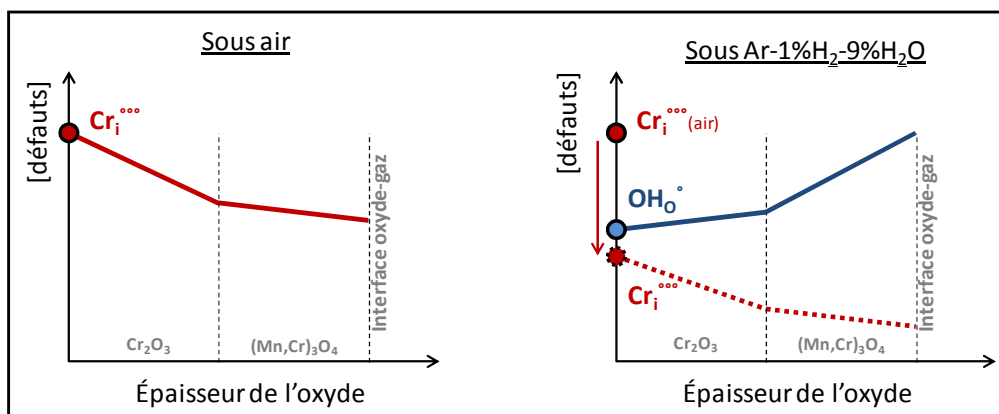


Figure IV-23 : Schéma illustrant le changement de mécanisme de la croissance de la couche d'oxyde en surface de l'alliage K41X à 800 °C, lié à la présence d'ions hydroxyde dans la couche d'oxyde.

Dans les milieux  $H_2/H_2O$ , le rôle joué par la pression partielle en vapeur d'eau et la pression partielle d'hydrogène sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde et sur la valeur de la constante cinétique parabolique est très discuté dans la littérature. En effet, il apparaît que suivant le type d'alliage (base fer, base nickel, industriel, modèle...), l'effet de la  $P_{H_2}$  et celui de la  $P_{H_2O}$  sont très différents. En effet, à titre d'exemple, les travaux de Essuman [127] qui montrent que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde à la surface d'un alliage Ni-Cr à 1050 °C, est supérieure sous Ar-7% $H_2O$  (ou Ar-7% $H_2O$ -7% $H_2O$ ) que sous Ar-20% $O_2$ . La présence de vapeur d'eau va donc ici permettre une augmentation de la cinétique à la différence des alliages base Fer.

De même il semble que la proportion d'hydrogène et de vapeur d'eau présent dans le mélange puisse modifier la cinétique d'oxydation d'un même alliage. Dans ce cas, la dépendance de la cinétique d'oxydation en fonction de la  $P_{H_2}$  et de la  $P_{H_2O}$  n'est pas très clairement établie à l'heure actuelle même si de nombreux auteurs tentent d'établir des corrélations permettant de rendre compte des observations expérimentales [73, 123].

En raison de nombreux effets antagonistes rencontrés dans la littérature, il est difficile à partir des essais dont nous disposons d'apporter des éléments quantitatifs sur le rôle que peut avoir la  $P_{H_2}$  et la  $P_{H_2O}$  sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage K41X. Pour y répondre, des essais complémentaires doivent être mis en place. Des essais d'oxydation sous une large gamme de pression partielle en vapeur d'eau et en hydrogène par exemple. Il serait alors possible de constater si ces teneurs jouent un rôle prépondérant, et si oui dans quelle gamme. Des caractérisations par photoélectrochimie et des essais de traçage isotopique systématiquement associés, permettraient d'attribuer pour chaque condition, le mécanisme de croissance associé. Ainsi le lien entre les pressions partielles du milieu, le type de mécanisme (nature du défaut majoritaire) et la cinétique de croissance pourrait être identifiée. On pourrait notamment imaginer trouver la valeur seuil en  $H_2O$  qui fait basculer le mécanisme d'anionique à cationique.

# ***CHAPITRE V***



*Analyse de la résistivité de  
l'alliage K41X non revêtu  
en milieu EHT*





## I. Evolution de l'ASR sous air sec

Les mesures ASR via le dispositif CER-Gas effectuées sous air sec montrent une faible évolution du paramètre ASR au cours des 250 heures d'essai à 800 °C sous air sec (voir la [Figure III-10](#)). Ce paramètre ASR traduit l'apparition d'une résistance électronique lors du passage du courant, liée à la croissance de la couche duplexe en surface de l'alliage K41X. Il a été montré que la cinétique de croissance de cette couche se faisait suivant une loi parabolique. Connaissant la résistivité de la couche d'oxyde formée, il est possible à partir de la cinétique de croissance d'établir l'évolution attendue du paramètre ASR. On se propose ainsi de modéliser l'ASR et de comparer ce calcul à l'ASR réellement mesurée.

Comme précisé dans le chapitre I (§V-B), le paramètre ASR peut s'écrire comme étant le produit de la résistivité de l'oxyde et de l'épaisseur d'oxyde formé :

$$ASR = \varphi_{oxyde} \times e_{oxyde} \quad \text{Equation I-54}$$

Or, comme indiqué précédemment, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde mesurée en thermobalance peut être ajustée par une loi parabolique complète :

$$t_{Fit} = A + B\Delta m + C\Delta m^2 \quad \text{Equation II-2}$$

Où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes avec  $C=1/k_p$ . Dans ce cas la variation de la prise de masse en fonction du temps, dépendant de la constante cinétique parabolique, peut alors s'écrire :

$$\Delta m(t_{Fit}) = \frac{-B - \left[ B^2 - 4.(A - t_{Fit}).\frac{1}{k_p} \right]^{\frac{1}{2}}}{2.\frac{1}{k_p}} \quad \text{Équation V-1}$$

L'épaisseur de l'oxyde  $M_aO_b$  est reliée à la prise de masse responsable de sa formation par l'expression :

$$e_{M_aO_b} = \Delta m \times \left( \frac{M_{M_aO_b}}{b \times M_O \times \varphi_{M_aO_b}} \right) \quad \text{Équation V-2}$$

La couche d'oxyde formée est duplexe, composée d'une couche de chromine et d'un oxyde spinelle Mn-Cr. Les deux phases d'oxyde étant continues, et le courant traversant totalement la couche duplexe, l'ASR globale peut être décomposée comme la somme des ASR de chaque phase d'oxyde (équivalent à deux résistances en séries). La résistivité de la chromine à 800 °C (100 Ω.cm [46, 244]) est supérieure à celle du spinelle (20 Ω.cm à 800 °C [93]). En se basant sur cette importante différence, l'hypothèse selon laquelle, la chromine impose la résistivité de l'ensemble de la couche d'oxyde, est faite. Cependant, on ne connaît pas l'évolution de la contribution sur la prise

de masse de chacune des deux phases se formant pendant les 250 heures d'essai. Pour simplifier, on considère que la couche d'oxyde n'est composée que de chromine. Cette hypothèse est raisonnable car le volume d'oxyde par mole d'oxygène de la chromine et de l'oxyde spinelle sont proches ( $8,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la chromine et  $11,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'oxyde spinelle). Avec cette importante approximation, le paramètre ASR calculé devrait surestimer le paramètre ASR réel. A partir des expressions I-40, V-1 et V-2 il est possible d'écrire l'évolution de l'ASR en fonction du temps pour un alliage K41X à la surface duquel croît une couche de chromine continue, suivant une loi parabolique complète :

$$ASR(t)_{cal} = \varphi_{Cr_2O_3} \times \Delta m(t_{Fit}) \times \left( \frac{M_{Cr_2O_3}}{3 \times M_O \times \varphi_{Cr_2O_3}} \right) \quad \text{Équation V-3}$$

L'évolution de paramètre ASR est ainsi calculée et comparée à l'ASR mesuré par le dispositif CER-Gas sur la Figure V-1.

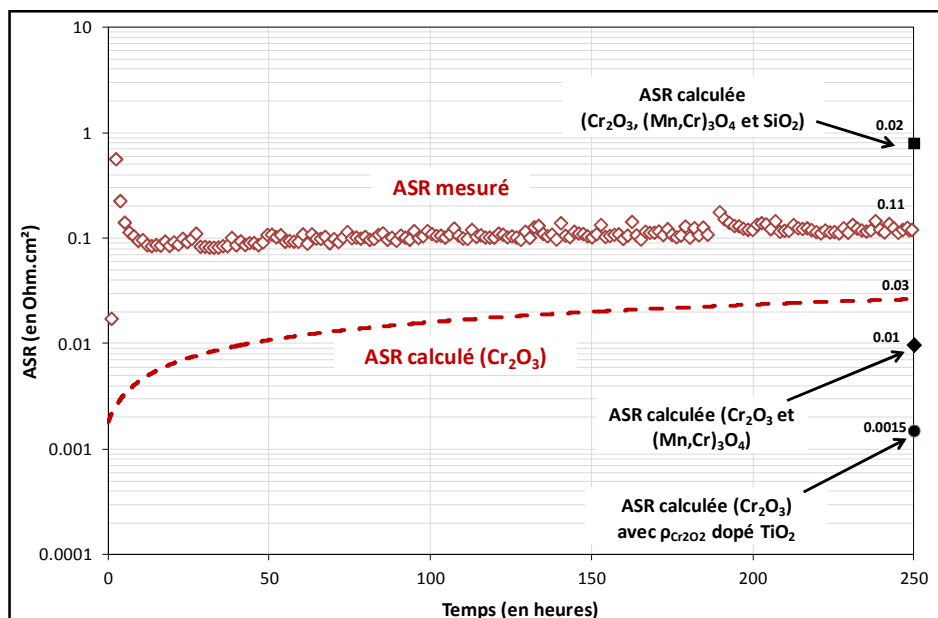


Figure V-1 : Comparaison du paramètre ASR mesuré lors de l'oxydation de l'alliage K41X pendant 250 heures à 800 °C sous air sec, avec l'ASR calculée en fonction du temps pour un alliage K41X à la surface duquel croît une couche de chromine suivant la loi parabolique complète établie expérimentalement. Les valeurs estimées pour 250 heures dans l'hypothèse de la présence de l'oxyde spinelle Mn-Cr, de  $\text{SiO}_2$  ou du dopage de la chromine par du titane sont également ajoutées.

L'évolution de l'ASR calculée pendant les 250 heures d'exposition est en bon accord avec l'évolution mesurée (hormis les toutes premières heures). Cela conforte l'idée que sous air sec, l'évolution de l'ASR est contrôlée par la croissance de la couche d'oxyde en surface de l'alliage et dépend donc de la constante parabolique  $k_p$ . Cette conclusion est renforcée lorsque l'on compare l'ASR mesurée et calculée pour l'alliage 230 en appliquant le même raisonnement. Néanmoins, après 250 heures, la valeur d'ASR calculée ( $0,03 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est inférieure à la valeur mesurée ( $0,11 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), tout en restant dans le même ordre de grandeur. Le rapport entre ces deux valeurs est d'environ 4.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer l'écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée. La première consiste à discuter de l'incertitude sur la valeur de la résistivité de la chromine ( $\rho_{Cr_2O_3}$ ) utilisée pour le calcul via l'Equation V-3. En effet, la valeur prise pour le calcul est égale à 100  $\Omega \cdot cm$  (à 800°C) [46]. Or, comme l'indique la Figure V-2, il peut exister des différences suivant la manière dont est formée la chromine utilisée pour la mesure (chromine de synthèse ou thermiquement formée), suivant la nature et le niveau d'impuretés potentiellement présent dans l'oxyde (effet de dopage), ou bien encore suivant la pression partielle d'oxygène du milieu de mesure (influence sur la concentration des défauts ponctuels majoritaires).

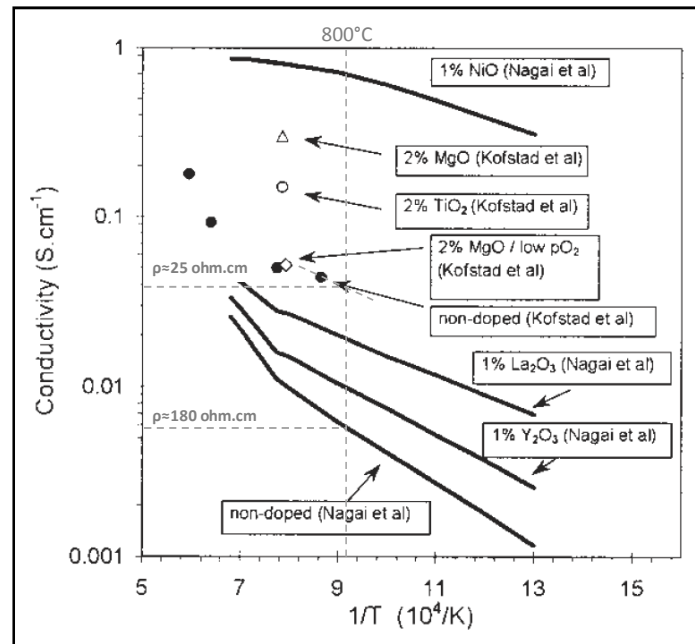


Figure V-2 : Evolution de la conductivité de la chromine en fonction de l'inverse de la température. L'effet de la pression partielle d'oxygène et de la présence de dopants est clairement mis en avant. Les données sont issues de la littérature [155, 160, 235, 245-249] et ont été rassemblées par Quadackers [45].

Sur la Figure V-2, issue de [45], on remarque une certaine variabilité sur la mesure de la conductivité de la chromine non-dopée sous air comme l'indique les résultats obtenus par Kofstad *et al.* et Nagai *et al.* Les valeurs de résistivité correspondantes sont indiquées en traits pointillés gris pour 800°C (variation entre 25  $\Omega \cdot cm$  et 180  $\Omega \cdot cm$ ). L'utilisation, de ces deux valeurs extrêmes pour le calcul du paramètre ASR nous donnerait respectivement : 0,005  $\Omega \cdot cm^2$  et 0,04  $\Omega \cdot cm^2$ . Nous voyons donc ici que même l'utilisation de la valeur haute de la résistivité de la chromine ne permet pas de retrouver la valeur du paramètre ASR mesuré (0,11  $\Omega \cdot cm^2$ ).

On remarque que la présence de dopants augmente la conductivité de la chromine (diminution de la résistivité). Or, comme indiqué au début de la discussion, la couche de chromine formée sur l'alliage K41X peut dissoudre certaines espèces, comme le titane, pouvant jouer le rôle de dopant. Cependant, la Figure V-2 montre que la présence de titane ou de magnésium augmente la conductivité (diminue la résistivité), ce qui ne va pas dans le sens d'une augmentation de l'ASR, comme mesuré sur la Figure V-1.

Une seconde hypothèse consiste à évaluer la contribution de l'oxyde spinelle Mn-Cr dont l'épaisseur est connue pour 250 heures d'oxydation. Les paramètres ASR de chaque phase étant sommatifs, il est possible d'évaluer plus finement le paramètre ASR calculé pour 250 heures d'exposition :

$$ASR(250h)_{cal} = \varphi_{Cr_2O_3} \times e_{Cr_2O_3} + \varphi_{(Mn,Cr)_3O_4} \times e_{(Mn,Cr)_3O_4} \quad \text{Équation V-4}$$

Dans cette équation, les résistivités de la chromine et de l'oxyde spinelle sont égales respectivement à 100  $\Omega \cdot \text{cm}$  [46] et 20  $\Omega \cdot \text{cm}$  [93]. Les épaisseurs ont été mesurées précédemment (Figure IV-8) et sont égales à 0,8  $\mu\text{m}$  pour la chromine et 0,9  $\mu\text{m}$  pour le spinelle Mn-Cr. Le calcul nous donne 0,01  $\Omega \cdot \text{cm}$  ce qui est encore inférieur à la valeur mesurée.

Une dernière hypothèse consiste à prendre en compte la formation de la couche de silice à l'interface métal-oxyde, dont la résistivité (1,6.10<sup>6</sup>  $\Omega \cdot \text{cm}$  à 800°C, extrapolé à partir des valeurs données par Zhu [46, 244]), est beaucoup plus importante que celle de la chromine et de l'oxyde spinelle. La silice se forme après 250 heures de manière discontinue, mais après plusieurs milliers d'heures, la couche apparaît continue. Cependant son épaisseur ne semble pas évoluer de manière importante. En prenant en compte la couche de silice présente à l'interface métal-oxyde et supposée continue, le paramètre ASR calculé pour 250 heures d'exposition devient alors :

$$ASR(250h)_{cal} = \varphi_{Cr_2O_3} \times e_{Cr_2O_3} + \varphi_{(Mn,Cr)_3O_4} \times e_{(Mn,Cr)_3O_4} + \varphi_{SiO_2} \times e_{SiO_2}$$

La valeur de l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> est estimée de façon très approximative à environ 0,005  $\mu\text{m}$ . La valeur d'ASR calculée devient alors égale à 0,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Le fait de considérer la présence d'une couche de silice continue permet d'accroître la valeur d'ASR calculée, mais de manière trop importante pour retrouver la valeur mesurée. Il semble alors raisonnable de penser que SiO<sub>2</sub>, en accord avec les observations faites après 250 heures d'exposition sous air sec à 800°C ne se forme que de manière discontinue à l'interface métal-oxyde, et de ce fait n'influe que partiellement sur le passage du courant.

L'ensemble des valeurs ASR calculées pour les différents cas traités précédemment est ajouté sur la Figure V-1. Ceci tend à montrer que l'épaisseur et la continuité de la couche de silice se formant à l'interface métal oxyde joue un rôle prépondérant sur la valeur finale du paramètre ASR.

Pour des temps d'exposition très longs, les essais d'oxydation effectués sous air et présentés précédemment (voir le chapitre IV) montrent que la couche d'oxyde croît suivant une loi parabolique jusque 2976 heures en accord avec la loi parabolique complète définie sur 250 heures d'exposition. L'épaisseur de chromine formée est alors majoritaire devant l'épaisseur de l'oxyde spinelle. Ceci devrait s'accroître avec le temps en raison de l'appauvrissement du réservoir de manganèse dans le substrat et la diminution du flux dans le temps lié à l'épaississement de la couche de chromine. Enfin, le mécanisme d'oxydation sous air proposé met en avant la consommation de la phase spinelle lors de la formation de la chromine. Il est donc raisonnable de penser que l'évolution de l'ASR au cours de temps longs sera essentiellement influencée par la cinétique de croissance de la chromine,

caractérisée par la constante parabolique  $k_p$ . De plus comme indiqué précédemment, la présence de la couche de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal-oxyde risque d'augmenter sensiblement la valeur ASR. Cependant l'épaisseur de cette couche qui se forme à l'interface métal/oxyde n'évolue que très faiblement après plusieurs milliers d'heures mais semble cependant devenir continue. Afin d'estimer la valeur d'ASR de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage K41X après 40 000 heures d'exposition en milieu anodique EHT, nous considérons que la croissance de la chromine influence son évolution et que la couche de silice, si elle est présente, ne voit pas son épaisseur croître au cours du temps. Cela se traduit par l'expression :

$$ASR(t)_{cal} = \varphi_{Cr_2O_3} \times \Delta m(t_{Fit}) \times \left( \frac{M_{Cr_2O_3}}{3 \times M_O \times \varphi_{Cr_2O_3}} \right) + \varphi_{SiO_2} \times e_{SiO_2} \quad \text{Équation V-5}$$

Cette expression fait l'hypothèse que la prise de masse liée à la formation de  $\text{SiO}_2$  est très faible devant la prise de masse liée à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La Figure V-3 illustre la variation de l'ASR sur 40 000 heures tracée à partir de l'expression V-5 pour 3 épaisseurs d'oxyde de silicium.

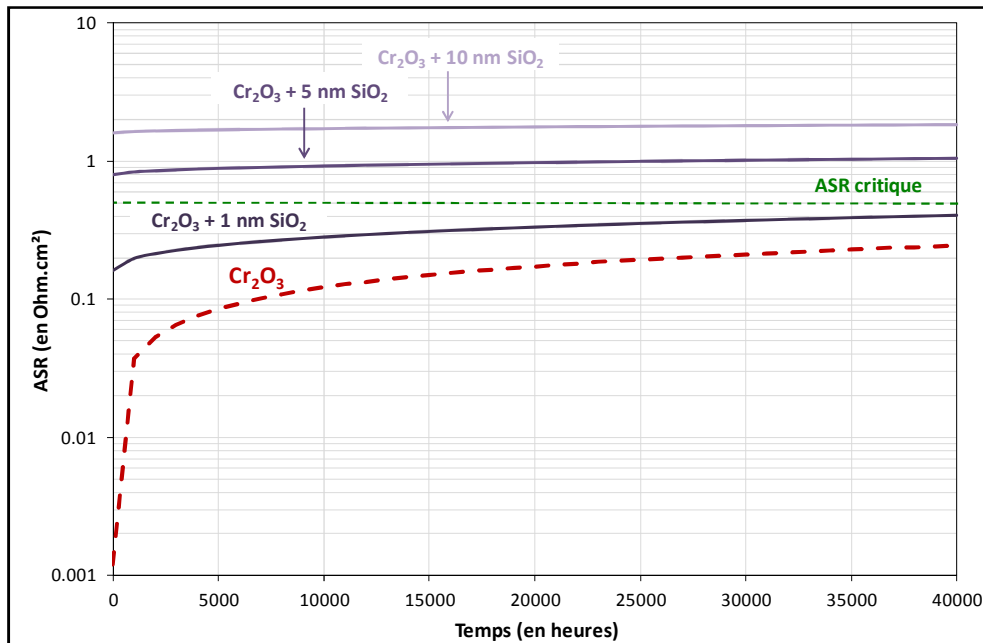


Figure V-3 : Extrapolation de l'ASR sur la durée de vie d'un interconnecteur d'EHT en considérant que la croissance de la chromine contrôle son évolution. Cas traités en l'absence ou en présence de  $\text{SiO}_2$  de différentes épaisseurs.

La valeur d'ASR finale obtenue dans le cas de la croissance d'une couche unique de chromine est la seule qui respecte le cahier des charges pour les interconnecteurs d'EHT. En effet, après 40 000 heures, la valeur d'ASR est inférieure à l'ASR critique de  $0,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ . En revanche, lorsque l'hypothèse de la présence d'une couche de silice à l'interface métal-oxyde est faite, la valeur du paramètre ASR après 40 000 heures est supérieure à l'ASR critique si l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  est supérieure à 1 nm. Une valeur maximale de  $2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue dans l'hypothèse d'une couche de 10 nm d'épaisseur. Cette

valeur n'est cependant pas très éloignée de celle obtenue en l'absence de silice. D'autant plus que dans le cas de la présence d'une couche de silicium de 10 nm d'épaisseur, la valeur à  $t=0$  est proche de  $1 \Omega.cm^2$ , soit très supérieur à celle mesurée par le dispositif CER-Gas ( $\approx 0,1 \Omega.cm^2$ ). Cela tend à montrer que dans le cas de l'alliage K41X, même si cette couche de silice se forme à l'interface métal-oxyde, elle n'est sans doute pas continue. Même si elle peut paraître continue, des « court-circuits » liés à des irrégularités de surface permettent un passage plus aisé du courant que celui envisagé ci-dessus.

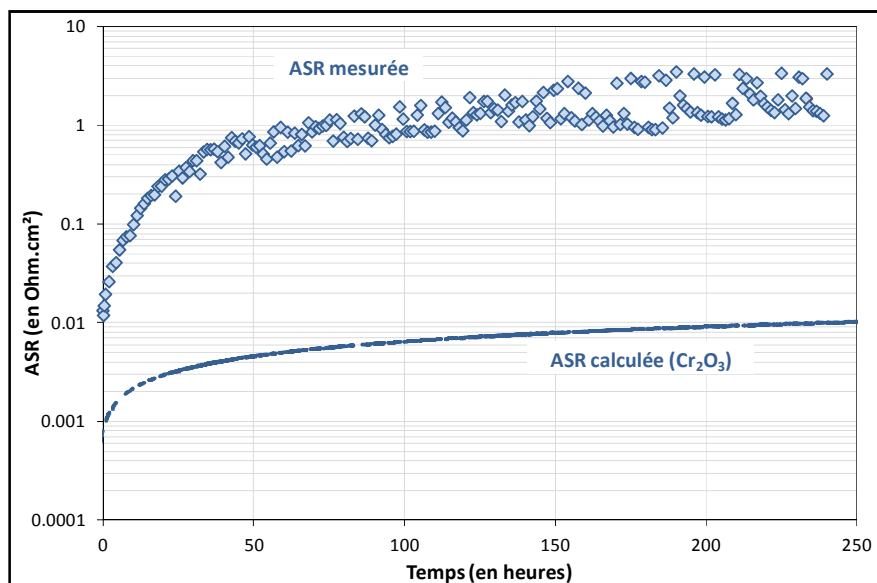
L'évolution de l'ASR de l'alliage K41X lorsqu'il est exposé sous air sec à 800 °C semble être contrôlée par la croissance de la couche d'oxyde. Cependant les valeurs calculées à partir de cette hypothèse donnent des résultats légèrement inférieurs à ceux mesurés expérimentalement. Cet écart peut être expliqué par la présence de silice à l'interface métal-oxyde. Les extrapolations de l'ASR pour des temps équivalents à la durée de vie des interconnecteurs EHT offrent des résultats compatibles avec le cahier des charges : en l'absence de  $SiO_2$  à l'interface métal-oxyde ou dans le cas où son épaisseur est faible.

## II. Evolution de l'ASR sous un mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$

### A. Influence de la croissance de la couche d'oxyde

Les mesures ASR effectuées sous mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C pendant 250 heures via le dispositif CER-Gas montrent une forte augmentation dans les 30 premières heures d'essai, pour ensuite évoluer de manière plus lente (voir la [Figure III-10](#)). L'allure générale de la courbe laisse penser à une évolution pseudo-parabolique. L'augmentation du paramètre ASR est liée à la formation de la couche d'oxyde en surface de l'alliage. Or il a été démontré que la couche d'oxyde se formant sur cet alliage croît en suivant une loi cinétique de type parabolique complète. Il est donc raisonnable de penser, de manière identique au cas d'exposition sous air sec, que l'évolution de l'ASR est contrôlée par la croissance du film d'oxyde.

Cette couche d'oxyde est composée de  $Cr_2O_3$  en partie interne, d'un oxyde spinelle  $(Mn,Cr)_3O_4$  en partie externe et enfin d'un oxyde spinelle inversé  $Mn_2TiO_4$  en extrême surface. Les deux premières phases sont d'épaisseurs équivalentes après 250 heures d'exposition (0,6  $\mu m$  et 0,5  $\mu m$  respectivement). La phase  $Mn_2TiO_4$  située en partie externe, est quant à elle, d'épaisseur très inférieure (de l'ordre de 0,1  $\mu m$ ). Ces trois phases sont présentes de manière continue à la surface de l'alliage. De ce fait il est possible de considérer que l'ASR globale mesurée est la somme des ASR de chaque phase. Cependant, la résistivité de la chromine est supérieure à celle du spinelle  $(Mn,Cr)_3O_4$ . La résistivité de  $Mn_2TiO_4$  n'est pas connue, mais de manière générale, dans le cas des spinelles elle est généralement inférieure à celle de la chromine. De manière identique au cas de l'échantillon exposé sous air, nous faisons l'hypothèse que la chromine impose le comportement résistif à l'ensemble de la couche d'oxyde et en appliquant les mêmes hypothèses, l'utilisation de l'Equation [V-3](#) permet de calculer et de retracer l'évolution de l'ASR au cours du temps. L'évolution de l'ASR ainsi calculée est illustrée par la [Figure V-4](#).



*Figure V-4 : Comparaison de l'ASR mesurée lors de l'oxydation de l'alliage K41X pendant 250 heures à 800 °C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ , avec l'ASR calculé en fonction du temps pour un alliage K41X à la surface duquel croît une couche de chromine suivant une loi parabolique complète.*



L'évolution de l'ASR calculée semble être en assez bon accord avec l'ASR mesurée expérimentalement. Cependant l'ASR mesurée ( $3.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est très inférieure après 250 heures à la valeur mesurée ( $0,01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Le rapport entre ces deux valeurs est d'environ 165. Comme indiqué précédemment dans le cas de l'exposition sous air, la prise en compte des oxydes spinelles ou d'un éventuel dopage de la chromine par le titane ne permet pas d'expliquer cet écart. Il en est de même si l'on prend en compte la présence de silice à l'interface métal-oxyde. En effet, la caractérisation de l'alliage K41X oxydé sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  présentée dans le chapitre III montre sa présence de manière discontinue, comme sous air. Or, la pression partielle d'oxygène à l'interface métal oxyde est identique pour les deux milieux, il n'y a donc aucune raison que cette oxyde se forme de manière plus importante sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ . La différence entre l'ASR mesurée et calculée sous air, attribuée à la présence de silice à l'interface, ne permet pas de rendre compte de l'important écart constaté en milieu Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ . Il existe donc un autre phénomène, indépendant de la croissance de la couche d'oxyde, qui augmente considérablement la valeur ASR dans ce type de milieu.

La croissance de la couche d'oxyde semble contrôler l'évolution de l'ASR lors de son exposition sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à 800°C pendant 250 heures. Cependant il apparaît que les valeurs mesurées après 250 heures sont supérieures de 2 ordres de grandeurs à ce que l'on aurait pu attendre si seule la couche d'oxyde contrôlait le paramètre ASR. Un autre phénomène doit vraisemblablement accroître de manière importante cette valeur sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ .

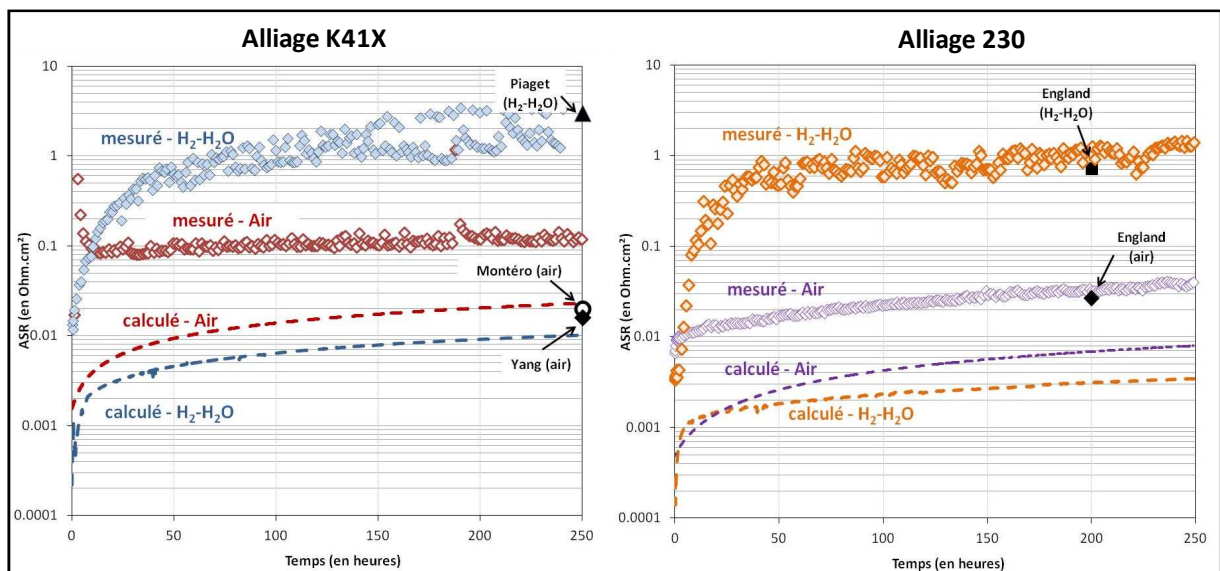
### ***B. Différence de comportement sous mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ en comparaison avec l'air sec***

Lors de l'exposition sous air sec, le calcul de l'ASR à partir de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde duplexe en prenant en compte le rôle de la couche de silice à l'interface métal-oxyde permet de rendre compte qualitativement de l'évolution de l'ASR mesurée sur 250 heures. La couche d'oxyde formée sous vapeur d'eau est de composition proche (composée d'un spinelle Mn-Cr et de chromine) et d'épaisseur légèrement inférieure ( $1,2 \mu\text{m}$  contre  $1,8 \mu\text{m}$  sous vapeur d'eau d'après les essais en thermobalance). Si seule la couche d'oxyde était responsable de l'évolution de l'ASR, nous nous attendrions à ce que la valeur obtenue sous vapeur d'eau soit du même ordre de grandeur que sous air, voire inférieure compte tenu de la différence d'épaisseur. Quelles différences peuvent expliquer cet écart important entre les valeurs ASR obtenues sous ces deux milieux ?

Deux différences importantes apparaissent entre ces deux couches d'oxydes compte tenu des résultats de caractérisation illustrés dans le chapitre III. La première est d'ordre morphologique et concerne la présence de pores à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  lors de l'exposition de l'alliage K41X sous le mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ . Ces pores peuvent peut-être limiter le passage du courant et ainsi augmenter le paramètre ASR. La seconde est d'ordre chimique et concerne la présence d'une

troisième phase continue  $Mn_2TiO_4$  en extrême surface de la couche d'oxyde. Malgré l'hypothèse faite précédemment concernant la bonne conductivité des spinelles, la valeur de ce dernier n'est pas connue dans la littérature. Peut-être donc que cette phase de  $0,1 \mu m$  possède des propriétés très résistives.

De manière à apporter des éléments de réponse à la différence de comportement entre ces deux milieux, nous présentons sur la [Figure V-5](#) la comparaison de l'évolution ASR de l'alliage K41X sous les deux milieux d'étude. Nous présentons également les résultats obtenus dans des conditions rigoureusement identiques, pour un autre alliage chromino-formeur étudié dans le cadre de cette étude : l'alliage 230. Il s'agit d'un alliage base nickel qui forme à  $800^\circ C$  dans les deux milieux des couches duplexes  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$  compactes et continues. Les épaisseurs de couches sont du même ordre de grandeur :  $1,3 \mu m$  sous air et  $0,9 \mu m$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ . Cet alliage, ne forme pas de phase  $Mn_2TiO_4$  en extrême surface de la couche d'oxyde sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .



*Figure V-5 : Comparaison de l'ASR mesurée de l'alliage K41X (à gauche) et de l'alliage 230 (à droite), lors de l'oxydation pendant 250 heures à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  et sous air sec. Les ASR calculée en fonction du temps en considérant que la croissance de la couche de chromine est responsable de la variation de l'ASR est ajouté pour chaque condition.*

Il est intéressant de noter que sous air, tout comme l'alliage K41X, l'alliage 230 possède une valeur ASR proche de celle évaluée uniquement à partir de la croissance de la couche d'oxyde. Cependant, sous mélange  $H_2/H_2O$ , la valeur ASR est beaucoup plus importante que la valeur obtenue sous air. La différence de comportement observée est donc similaire à celle observée pour l'alliage K41X. L'alliage 230 ne formant pas la phase  $Mn_2TiO_4$ , il est donc possible de conclure que cette phase n'est pas responsable de l'augmentation de la valeur ASR de l'alliage K41X sous vapeur d'eau.

Engand et Virkar [56] ont effectué des mesures d'ASR sur l'alliage 230 (Ni-22Cr) à  $800^\circ C$  sous air et sous un mélange  $H_2-7\%H_2O$  (présentées dans le chapitre I, §V.C.2). Ils retrouvent un écart similaire à celui observé dans notre étude comme l'attestent les points reportés sur la [Figure V-5](#).

Cependant, ils expliquent cette différence par une épaisseur de couche d'oxyde plus importante sous  $H_2-7\%H_2O$  que sous air. Cette explication ne peut être retenue dans notre cas, compte tenu du fait que l'épaisseur des couches sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  est plus faible que celle obtenue sous air. England *et al.* proposent une seconde hypothèse : la différence de pression partielle d'oxygène entre les deux milieux peut entraîner une modification de la nature des défauts ponctuels majoritaires dans la couche d'oxyde. L'auteur se base notamment sur les travaux de Young [86] (présentés dans le chapitre I, § III.C.4), qui montrent que de la chromine frittée possède une semi-conduction de type p sous air (forte  $P_{O_2}$ ), et de type n sous un mélange hydrogène/vapeur d'eau (faible  $P_{O_2}$ ) entre 626 °C et 1626°C.

En ce qui concerne l'alliage K41X, il n'existe pas d'études comparatives dans la littérature traitant de la différence de comportement entre ces deux milieux. Cependant quelques valeurs issues de la littérature sont ajoutées sur la [Figure V-5](#) afin de les comparer avec nos valeurs mesurées. Piaget *et al.* [31] obtiennent lors de l'exposition de l'alliage K41X sous un mélange  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  à 800°C une valeur ASR très proche de celle obtenue dans notre étude sous hydrogène/vapeur d'eau. Montéro *et al.* [98] ainsi que Yang *et al.* [110] obtiennent pour l'alliage K41X exposé sous air des valeurs inférieures à celle obtenue dans notre étude. Il est intéressant toutefois, de noter que ces valeurs sont très proches de la valeur calculée sous air confortant l'hypothèse que, sous air, seule l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde influence la valeur d'ASR.

Les écarts de valeurs ASR obtenues entre les deux milieux pour les deux alliages après 250 heures d'exposition sont résumés dans le [Tableau V-1](#). Ce tableau présente les ratios entre les valeurs d'ASR mesurées et calculées ainsi que les valeurs de résistivité que devraient prendre la chromine pour rendre compte de la valeur ASR mesurée.

**Tableau V-1** : Ratio entre le paramètre ASR calculé et mesuré après 250 heures d'essai sous air et sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  pour l'alliage K41X et 230. Sont également indiqués les valeurs de résistivité prises par la chromine permettant de rendre compte des écarts observés avec la valeur calculée.

Milieux	Alliage 230		Alliage K41X	
	Air sec	$Ar-1\%H_2-9\%H_2O$	Air sec	$Ar-1\%H_2-9\%H_2O$
$ASR_{mes}/ASR_{cal}$	5	427	5	200
$\rho_{Cr2O3}$ (estimée)	308	15 778	611	27 667

Le faible rapport entre les valeurs ASR obtenues sous air, permet de rendre compte que la mesure obtenue après 250 heures est essentiellement liée à l'épaisseur de la couche d'oxyde, alors que sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  le rapport est de deux ordres de grandeurs supérieur indiquant la présence d'un autre effet. L'ASR étant le produit de l'épaisseur de la couche d'oxyde par la résistivité de la couche d'oxyde (pris pour la chromine dans notre cas), il est possible d'envisager que sous vapeur d'eau, la résistivité augmente fortement. Le calcul des résistivités de la chromine qui permettrait de rendre compte des écarts observés vont dans ce sens. Sous air, la résistivité est du même ordre de grandeur que la valeur issue de la littérature ( $100 \Omega.cm^2$ ). Sous mélange hydrogène vapeur d'eau, la

résistivité est deux ordres de grandeur supérieure. Les valeurs issues de la littérature sont généralement obtenues sous air (c'est le cas de la plupart des valeurs présentées sur la [Figure V-2](#)). Il serait alors envisageable que dans un milieu contenant de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, la résistivité intrinsèque de l'oxyde, après quelques dizaines d'heures, puisse évoluer.

Néanmoins si l'on considère que la résistivité de l'oxyde évolue peu dans le temps, il est possible d'utiliser la valeur de résistivité du [Tableau V-1](#) pour faire le calcul de l'évolution de l'ASR de l'alliage K41X exposé sous Ar-1%H<sub>2</sub>-5,6%H<sub>2</sub>O à 800°C pendant la durée de vie des interconnecteurs (40 000heures). L'utilisation de l'expression [V-3](#) permet de calculer une valeur égale à 36 Ω.cm<sup>2</sup>. Cette valeur est très supérieure à la valeur limite définie par le cahier des charges des interconnecteurs (0,5 Ω.cm<sup>2</sup>).

La valeur ASR obtenue lors de l'exposition de l'alliage K41X sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800°C est deux ordres de grandeur supérieure à celle obtenue sous air sec. Cette différence de comportement est également constatée pour un autre alliage formant une couche d'oxyde très proche de celle formée dans le cas de l'alliage K41X, et confirmée par les résultats de la littérature. Il est démontré que la présence de Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> n'est pas à l'origine de cette différence de comportement. Si sous air sec, la seule présence de la couche d'oxyde suffit donc pour rendre compte de la valeur d'ASR obtenue, ce n'est pas le cas sous vapeur d'eau. Il est alors proposé que la résistivité de l'oxyde voit sa valeur augmenter de deux ordres de grandeur lors d'une exposition sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

### C. Influence de la P<sub>O2</sub> sur la conductivité de la chromine

Il est mentionné dans la littérature (voir chapitre I, §V.A) que la pression partielle peut modifier la résistivité de la chromine. Sur la [Figure V-2](#) le cas est clairement visible pour la conductivité de la chromine dopée par MgO [235]. On remarque que celle-ci diminue fortement lorsque la mesure est effectuée sous faible pression partielle d'oxygène. De même Park *et al.* [149] ont effectué des mesures de conductivité de la chromine à différentes pressions partielles entre 577 et 1088°C (voir la [Figure I-24](#)), indiquant que lorsque la pression partielle diminue, la résistivité de la chromine augmente. A 787°C et sous une pression partielle d'oxygène identique à celle rencontrée sous air, la résistivité est d'environ 160 Ω.cm<sup>2</sup>. Elle devient, pour une pression partielle d'oxygène identique à celle rencontrée dans notre milieu Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, égale à environ 500 Ω.cm<sup>2</sup>. Cette différence n'est cependant pas suffisante pour expliquer l'écart rencontré dans notre étude à la vue du [Tableau V-1](#).

Afin de vérifier que le changement de pression partielle d'oxygène peut avoir un rôle sur la conductivité de la chromine, un essai spécifique est réalisé. Après une période d'exposition sur le dispositif CER-gas de plusieurs dizaines d'heures à 800 °C et sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (P<sub>O2</sub>=3.10<sup>-12</sup> Pa), le mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est remplacé par de l'air sec (P<sub>O2</sub>=2.10<sup>-4</sup> Pa). Cet essai est réalisé à la fois sur l'alliage

K41X et sur l'alliage 230 afin de vérifier que les comportements sont similaires. La Figure V-6 illustre les résultats obtenus.

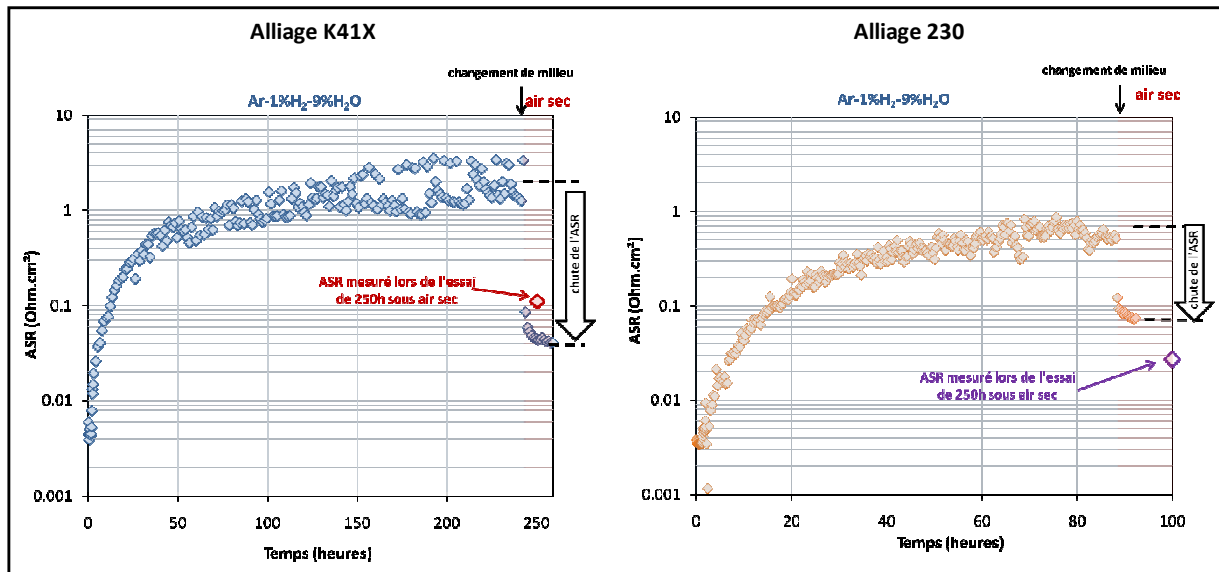


Figure V-6 : Evolution de l'ASR à 800 °C lors du passage d'un mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à de l'air sec, pour l'alliage K41X et 230.

Cet essai permet de mettre clairement en évidence que pour les deux alliages, lors de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène, en passant d'une exposition sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à une exposition sous air sec, la valeur de l'ASR chute de manière importante et rapide. Pour les deux alliages, la valeur obtenue après passage sous air est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue lors d'un essai de résistivité uniquement sous air sec. Cela implique que dans le cas de l'alliage K41X, les pores présents à l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ne peuvent pas être responsables de l'augmentation de la valeur d'ASR sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

Ce type de comportement a déjà été observé par England et Virkar [56] qui constatent une diminution de la valeur ASR mesurée sur l'alliage 230 après oxydation, lorsqu'un changement de milieu est effectué à 800°C en passant d'un mélange H<sub>2</sub>-7%H<sub>2</sub>O à de l'air. Cependant la variation d'ASR est moins rapide que celle observée dans notre étude. Les auteurs indiquent, que d'après les travaux de Park *et al.* [149], la chromine est de type *p* lors d'une mesure sous air. Dans ce cas, les diagrammes de Brouwer nous indiquent que la conductivité de l'oxyde augmente lorsque la pression partielle augmente. Ceci permettrait d'expliquer la décroissance de l'ASR observée lors du changement de milieu. Cependant, cette hypothèse ne peut être directement appliquée à nos résultats sur l'alliage K41X, car les résultats illustrés dans le cadre du mécanisme d'oxydation sous mélange hydrogène/vapeur d'eau et sous air tendent à montrer que la couche de chromine formée est de semi-conduction de type *n*.

Holt et Kofstad [160, 250] ont également étudié la conductivité de la chromine à différentes pressions partielles et dans une large gamme de températures. Ils démontrent alors que pour des températures supérieures à 1000°C la pression partielle d'oxygène n'influe que très peu sur la

conductivité. A partir de 1000°C et à mesure que la température diminue, l'influence de la pression partielle devient de plus en plus importante. Comme pour notre étude, ils constatent une diminution de la résistivité de la chromine dopée par 2% de MgO, d'environ un ordre de grandeur, lorsque l'on passe d'un milieu contenant un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à de l'air [235]. Cet effet est illustré par la Figure V-7 (passage de B à C).

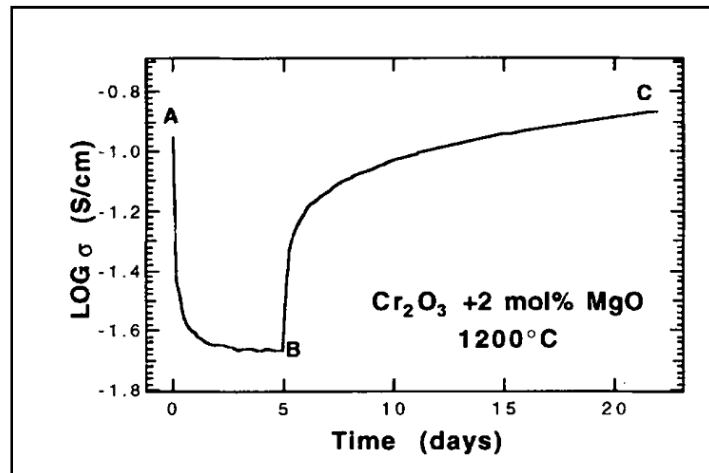


Figure V-7 : Variation de la conductivité (1/résistivité) d'une chromine dopée par 2% de MgO lors d'un changement d'atmosphère. De A à B la mesure est effectuée sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en augmentant le rapport H<sub>2</sub> sur H<sub>2</sub>O (diminution de la P<sub>O<sub>2</sub></sub> équivalente). De B à C, l'atmosphère de mesure est modifiée en passant d'un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à de l'air.

Cependant, à la différence d'England et Virkar, Holt et Kofstad [160] proposent que l'incorporation de protons issus du milieu H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O dans la chromine peut jouer un rôle très important dans le changement de conductivité observé. Cette idée s'appuie sur la constatation que la résistivité de la chromine est beaucoup plus importante à 700°C dans un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O que dans un mélange CO-C<sub>2</sub>O pour une P<sub>O<sub>2</sub></sub> identique.

Liu et al. [251] reprennent l'hypothèse de Holt et Kofstad pour interpréter leurs résultats qui indiquent un ordre de grandeur de différence lors de la mesure, entre 300 et 700 °C, de la résistivité de la chromine formée sur un alliage Ni-22Cr, sous air et sous un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Cette dernière hypothèse semble en accord avec les caractérisations présentées au chapitre IV (§II.C) qui montrent que lors de l'oxydation de l'alliage K41X sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O à 800 °C, des protons sont présents dans la couche d'oxyde sous forme de défauts OH<sub>0</sub><sup>•</sup>. Il est possible que ces derniers modifient fortement la résistivité de la chromine.

Les résultats présentés ci-dessus montrent clairement que la pression partielle d'oxygène a une influence sur la conductivité de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage K41X. La proximité des valeurs ASR obtenues après changement de milieu (passage sous air) et les valeurs obtenues lors d'une exposition exclusivement sous air, indique que ce changement de milieu est la raison principale de la grande différence entre les valeurs obtenues dans les deux types de milieux étudiés. Cela exclut le fait que la présence des pores dans la couche d'oxyde soit responsable de cette différence. Enfin il apparaît, d'après la littérature, que c'est plutôt la nature du mélange permettant d'imposer la faible  $P_{O_2}$ , plutôt que la  $P_{O_2}$  elle-même qui est responsable de la forte résistivité de la chromine sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ . En effet, les protons présents dans le milieu peuvent se dissoudre dans la chromine et l'oxyde spinelle, et modifier ainsi la résistivité de la couche d'oxyde.

#### ***D. Mise en évidence de l'influence de l'hydrogène sur la résistivité de la couche d'oxyde.***

Afin de mettre en évidence le rôle des protons sur la résistivité de la couche d'oxyde lors de son exposition sous mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ , nous effectuons des analyses par SIMS de deux échantillons oxydés dans le dispositif CER-Gas (Figure V-8). Le premier est exposé pendant 100 heures à 800°C sous un mélange Ar-1%D<sub>2</sub>-9% $H_2O$ . L'utilisation de deutérium permet de différencier les protons issus de  $H_2$  de ceux issus de  $H_2O$ . Le second est exposé au même milieu pendant 80 heures, puis subit au cours de la mesure ASR, un changement de milieu sous air sec, entraînant une diminution de la valeur ASR mesurée par le dispositif CER-Gas. Les deux échantillons sont conservés sous azote afin d'éviter la perte des protons dans l'atmosphère par diffusion puis évaporation. Les profils SIMS de l'hydrogène et du deutérium obtenus pour chacun des deux échantillons sont présentés sur la Figure V-8.

Les intensités des profils correspondant au deutérium sont trois ordres de grandeur inférieures aux intensités des profils de l'hydrogène. Cela indique que la majorité des protons présents dans la couche d'oxyde sont issus de la vapeur d'eau. On remarque également que la concentration en deutérium est constante dans les deux spinelles avec un pic au niveau de l'interface métal/oxyde. Ceci traduit vraisemblablement, comme proposé précédemment, la présence d'hydrogène moléculaire dans les pores présents à cette interface. Nous remarquons que le changement de milieu ne modifie pas l'allure des profils en deutérium, mais diminue leur intensité. Cela s'explique certainement par la diminution de la  $P_{H_2}$  à l'interface métal/oxyde.

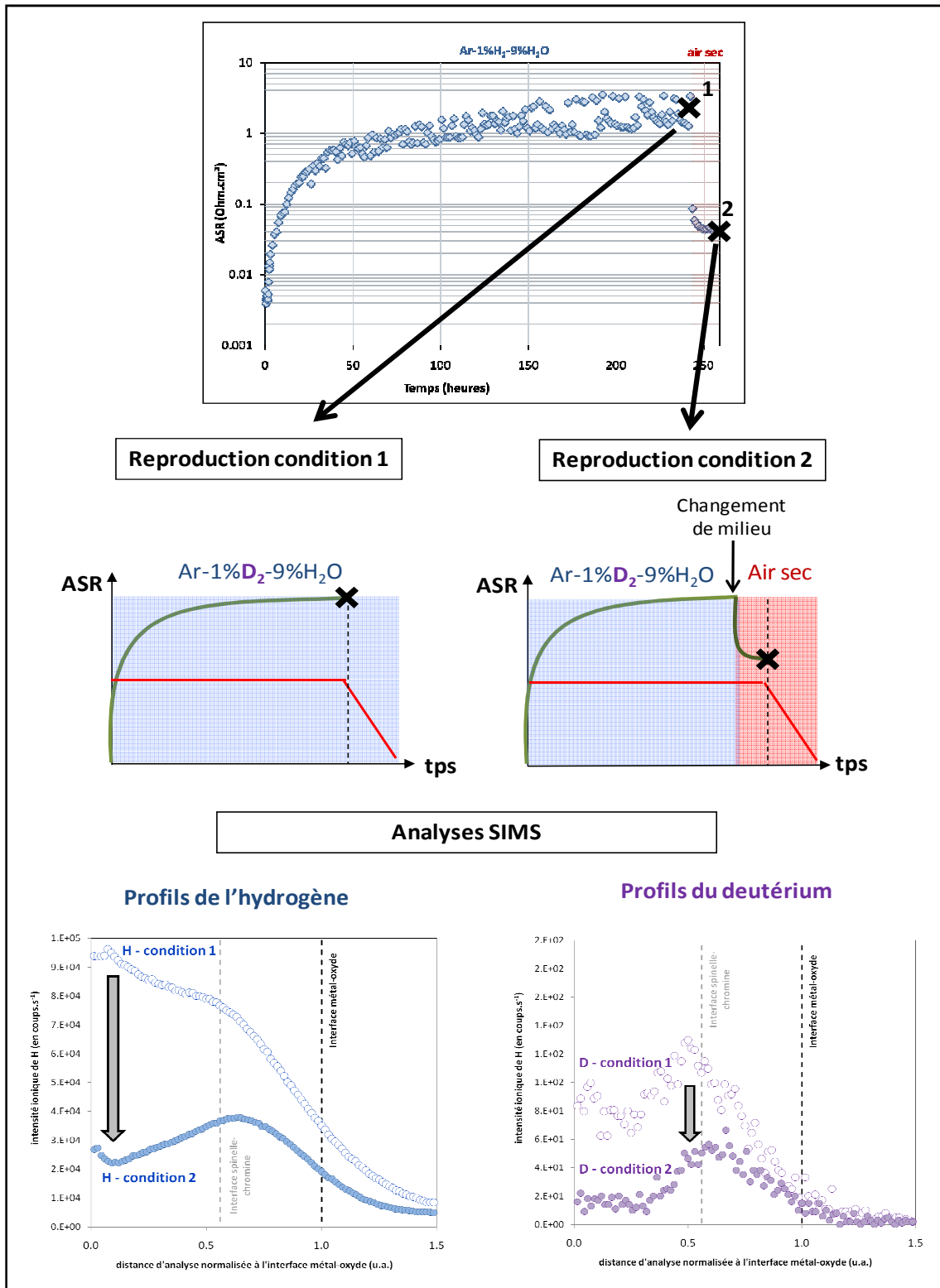


Figure V-8 : Illustration des essais mis en place pour mettre en évidence l'influence de l'hydrogène dans la couche d'oxyde sur la valeur ASR mesurée. Les essais consistent à effectuer une mesure de l'ASR pendant 100 h à 800 °C sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, avec et sans changement de milieu en fin d'essai. Les profils en D et H de chaque échantillon sont ensuite obtenus par analyse SIMS (l'axe des abscisses correspondant à la distance d'analyse est normalisée à l'interface métal-oxyde pris au point d'inflexion du signal du chrome. L'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est positionnée au point d'inflexion du signal du manganèse).



Le profil de l'hydrogène obtenu pour l'échantillon uniquement exposé sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O indique que la concentration en protons issus de la vapeur d'eau est importante à l'interface gaz-oxyde, puis décroît lentement jusque l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pour ensuite décroître de manière rapide jusque l'interface métal-oxyde (comme indiqué au chapitre IV, §II.C). Après un changement de milieu, le profil d'hydrogène dans la couche d'oxyde est grandement modifié. Dans la partie de la couche correspondant aux spinelles, la pente du profil est inversée. Dans la chromine, l'intensité du signal diminue mais l'allure du profil est assez similaire.

Cette observation permet de faire clairement le lien entre la présence dans la couche d'oxyde de protons issus de la vapeur d'eau et la valeur importante de l'ASR mesurée sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (air sec). Pour expliquer le changement de profil d'hydrogène au sein de la couche d'oxyde il est possible de considérer le proton associé à l'oxygène sous la forme OH<sub>o</sub><sup>•</sup>. L'expression IV-17 indique que la concentration de ces espèces est gouvernée à l'interface gaz-oxyde par la pression partielle en vapeur d'eau du milieu.

Or lors du passage sous air sec, la P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> en surface (à l'interface oxyde-gaz), devient extrêmement faible, changeant le signe du gradient de concentration dans la couche d'oxyde. Il va alors apparaître une importante force motrice qui permettra la diffusion des espèces OH<sub>o</sub><sup>•</sup> (et des protons) de la couche d'oxyde vers le milieu. On remarque cependant que la disparition des protons se fait essentiellement dans le spinelle. Dans la chromine le gradient de concentration est de signe opposé. Cela se traduit par un pic d'hydrogène à l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Une hypothèse permettant de rendre compte de cette observation supposerait que de la vapeur d'eau pourrait être présente dans les pores de l'interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, imposant une P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> à cette interface, et évitant ainsi l'inversion du gradient de concentration dans la chromine.

Au final, **les essais CER-Gas sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%D<sub>2</sub>O avec changements de milieux, associés aux analyses SIMS, montrent clairement le lien entre le dopage des couches par les protons issus de la vapeur d'eau et leur résistivité.** Cependant il est très difficile de savoir de quelle manière ces protons influencent les propriétés électriques de la couche d'oxyde. Deux hypothèses semblent se dégager. La plus simple (voir chapitre I, §IV.B.4 et §V.D) consiste à supposer que les protons jouent sur les équilibres de défauts présents dans la couche et ainsi peuvent diminuer la concentration des porteurs de charges. Une seconde hypothèse est que les protons agissent comme des centres de recombinaison des porteurs de charges au sein de la couche d'oxyde, limitant ainsi le passage du courant. Des études complémentaires sont nécessaires pour identifier clairement la manière dont le proton agit sur la conductivité de la couche d'oxyde.

A la vue des précédents résultats, il est intéressant de se demander si la chute de la valeur ASR précédemment constatée est réversible. Par ailleurs, on peut s'interroger sur l'influence de variations de la pression partielle en P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> et/ou P<sub>H<sub>2</sub></sub> : sont-elles susceptibles d'influencer l'évolution de la mesure ASR ? Des essais ont été effectués pour tenter de répondre à ces questions et les résultats sont présentés via la [Figure V-9](#).

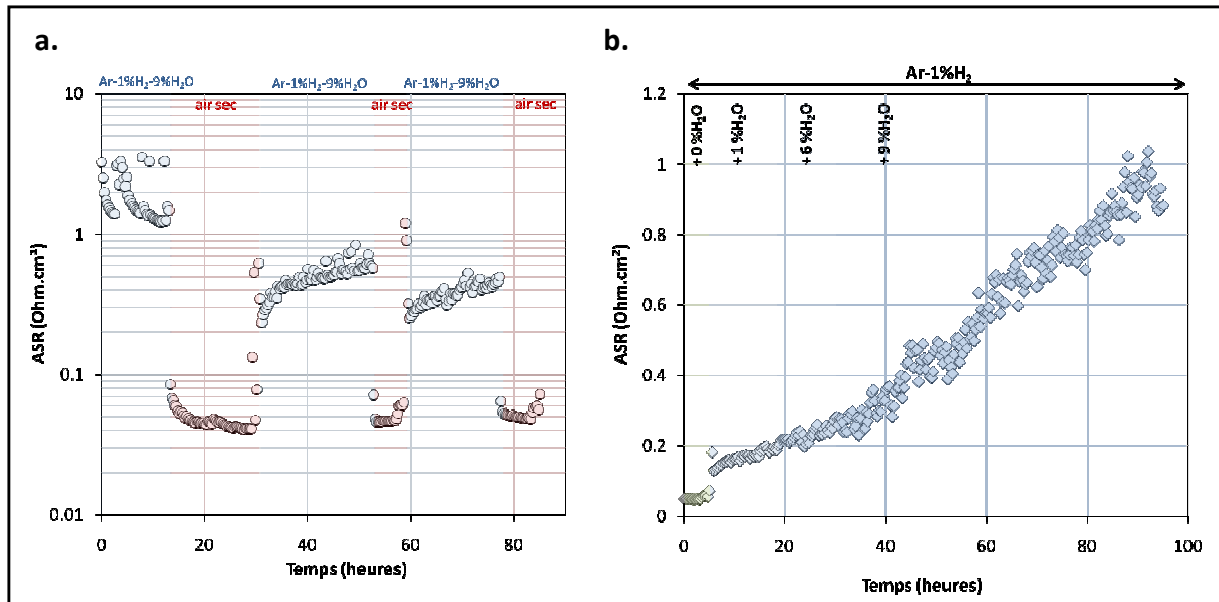


Figure V-9 : **a.** Evolution de la mesure ASR sur un alliage K41X oxydé à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O lors de changement de milieux répétés air sec/ Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O **b.** Evolution de la mesure ASR sur un alliage K41X après oxydation à 800°C pendant 300 heures sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O lorsque l'on augmente la proportion en vapeur d'eau contenue dans un mélange Ar-1%H<sub>2</sub>.

La Figure V-9a montre la variation de la mesure ASR sur un alliage K41X oxydé à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O lors de changement de milieux répétés air sec/ Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O. Lors du passage sous air sec, l'ASR chute systématiquement très rapidement et se stabilise autour d'une même valeur dans les trois cas. Lors des passages répétés sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, l'augmentation du paramètre ASR débute d'abord très rapidement, pour ensuite ralentir. Une vingtaine d'heures n'est pas suffisant dans les deux cas pour retrouver la valeur haute d'ASR initiale ( $\approx 2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Le phénomène n'est donc que partiellement réversible.

Cela pourrait éventuellement traduire une difficulté pour les protons à diffuser dans la couche d'oxyde. Les protons initialement présents s'y sont dissous lors de la croissance de l'oxyde via la diffusion de OH<sub>0</sub><sup>°</sup>. Cependant, il est probable que la force motrice pour la diffusion soit différente que celle mise en jeu lors de la formation de la couche d'oxyde. En effet, la vapeur d'eau doit de nouveau s'adsorber en surface pour réagir avec une lacune et diffuser à nouveau sous forme OH<sub>0</sub><sup>°</sup>. La force motrice diminue avec l'épaisseur de la couche. Il sera donc difficile de doper une couche d'oxyde déjà épaisse au même niveau que lors de sa formation

La Figure V-9b illustre l'évolution de la mesure ASR sur un alliage K41X après oxydation à 800°C pendant 300 heures sous Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O lorsque l'on augmente par paliers la proportion en vapeur d'eau contenue dans un mélange Ar-1%H<sub>2</sub>. La mesure ASR obtenue lorsque l'échantillon est exposé à un milieu contenant uniquement Ar-1%H<sub>2</sub> est très faible (proche de la valeur sous air sec). Cela confirme que les protons issus de l'hydrogène participent peu à l'augmentation de la résistivité de la couche d'oxyde. En revanche lorsque l'on ajoute 1% de vapeur d'eau, l'ASR augmente sensiblement, puis croît avec le temps de manière linéaire. Le passage de 1% à 6% ne montre pas de variations significatives. Par contre le passage de 6 à 9% paraît modifier sensiblement la pente de la droite. Ces

essais confirment bien le lien direct entre le paramètre ASR et le niveau de dopage de la couche d'oxyde en protons, qui augmente avec la teneur en vapeur d'eau dans le milieu.

A l'aide de mesures ASR sous mélange Ar-1% $H_2$ -9%D $_2$ O et en procédant à des changements de milieux, il est clairement mis en évidence que l'augmentation de la résistivité de la couche d'oxyde sous mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2$ O à 800°C est liée à la présence, dans la couche d'oxyde, de protons issus de la vapeur d'eau. Ils sont présents majoritairement dans les spinelles sans doute sous la forme  $OH_O^\bullet$ . La concentration de ces défauts est pilotée par la pression partielle en vapeur d'eau à l'interface oxyde-gaz.

# ***CHAPITRE VI***



*Etude de l'effet d'un  
revêtement  $\text{LaCrO}_3$  sur  
l'alliage K41X*



L'objectif de ces essais est de vérifier l'influence du revêtement de  $\text{LaCrO}_3$  sur la cinétique d'oxydation et sur le comportement résistif. Le [Tableau III-1](#) résume les différentes conditions expérimentales définies pour l'ensemble des essais présentés dans cette partie.

Une première partie traitera des résultats obtenus après exposition à l'environnement anodique type EHT (air sec) et une seconde partie concernera l'environnement type cathodique ( $\text{Ar-1\%H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ). Une description de la morphologie et de la nature des oxydes formés sera systématiquement faite. S'en suivra une présentation de leurs cinétiques de croissance obtenues lors des essais en thermobalance. Enfin, il sera question du comportement résistif de ces matériaux, évalué à l'aide du dispositif CER-Gas. L'effet du dépôt sera évalué par comparaison avec les résultats obtenus pour l'alliage K41X nu.

*Tableau VI-1 : Grille d'essais en thermobalance et sur le dispositif CER-gas définie pour l'étude de l'alliages K41X*

Matériau	Matériau	Milieu	Température (°C)	Temps (en h)	$P_{\text{O}_2}$ (en Pa)
Oxidation	K41X revêtu <sup>10</sup>	<b>Air sec</b>	800	250	$2 \cdot 10^4$
Oxydation	K41X revêtu <sup>9</sup>	<b>Ar-1%<math>\text{H}_2</math>-9%<math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	800	250	$3 \cdot 10^{-12}$
Résistivité	K41X revêtu <sup>9</sup>	<b>Air sec</b>	800	160	$2 \cdot 10^4$
Résistivité	K41X revêtu <sup>9</sup>	<b>Ar-1%<math>\text{H}_2</math>-9%<math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	800	70	$3 \cdot 10^{-12}$

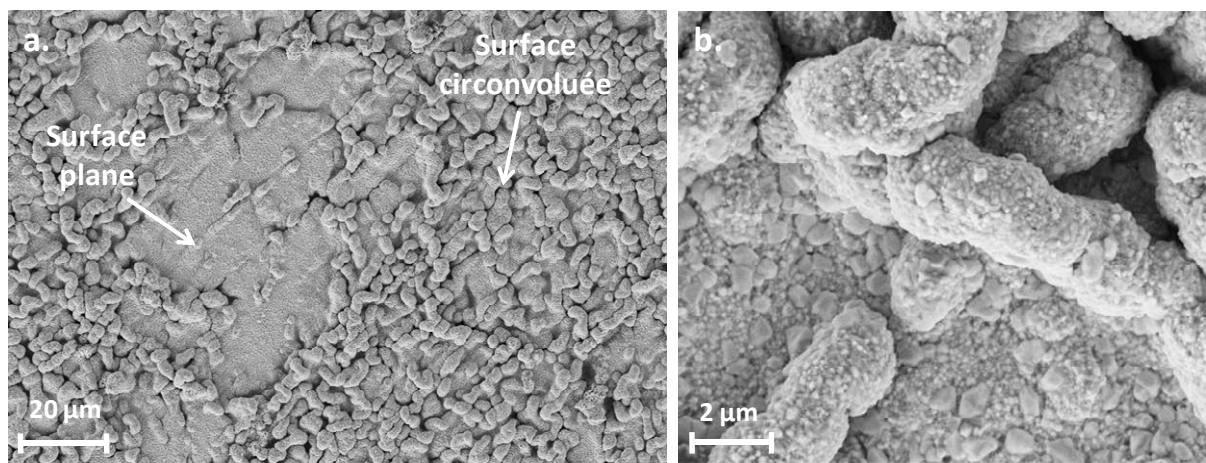
<sup>10</sup> Le revêtement consiste en un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenu par MOCVD, suivi d'une étape de préoxydation sous air sec à 800°C pendant 2 heures, pour former la pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  (Voir le chapitre II).

## I. Comportement sous air sec

### A. Caractérisation des couches d'oxyde

Les échantillons revêtus sont analysés par diffraction des rayons X à faibles angles d'incidence, après exposition sous air sec pendant 250 h à 800 °C. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en [Annexe III](#). Ils mettent en évidence la présence majoritaire de quatre phases : la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (fiche ICDD : 0-038-1479), un oxyde spinelle  $\text{M}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  (fiche ICDD : 00-033-0892) et deux phases de type pérovskites :  $\text{LaCrO}_3$  (fiche ICDD : 01-083-0256) et  $\text{LaMnO}_3$  (fiche ICDD : 01-088-0128). Les angles de diffraction de ces deux dernières phases étant très proches, il est difficile d'attribuer un pic (voir pour 23°) à l'une ou l'autre phase. Cependant, pour certains angles de diffraction, il existe de légers écarts, et l'élargissement de certains pics de diffractions (40°, 53°, 58° par exemple) semble montrer que les deux phases sont bien présentes. A noter qu'en comparaison avec l'échantillon nu, les pics de diffraction correspondant à l'oxyde de titane n'apparaissent pas.

L'observation par MEB de la surface de l'échantillon ([Figure VI-1](#)) après oxydation montre qu'il y a très peu d'évolution morphologique en comparaison avec les observations effectuées après l'étape de préoxydation (présentées au chapitre II, §V). La surface est globalement très circonvoluee avec par endroits des zones planes ([la Figure VI-1a](#)). L'aire de ces zones planes est du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des grains du substrat. Cette remarque laisse penser que l'orientation cristallographique des grains du substrat sous-jacent joue un rôle (direct ou indirect) dans l'apparition des circonvolutions. La [Figure VI-1b](#) confirme que la microstructure de surface évolue peu pendant l'essai d'oxydation en comparaison avec l'échantillon observé après l'étape de préoxydation.



*Figure VI-1 : Observation par MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon de K41X revêtu après oxydation sous air sec à 800°C.*

La [Figure VI-2](#) illustre les observations obtenues par MEB sur une coupe transverse polie de l'échantillon de K41X après essai. La [Figure VI-2a](#) montre bien que les circonvolutions ne sont pas présentes tout le long de la surface de l'échantillon. Il est intéressant de noter que, malgré cette

morphologie particulière, la couche d'oxyde reste adhérente et son épaisseur constante. Le substrat sous-jacent subit une déformation très importante (déjà présente après l'étape de préoxydation mais de manière moins marquée) mais la couche d'oxyde composée des phases pérovskites et contenant les éléments réactifs reste parfaitement continue.

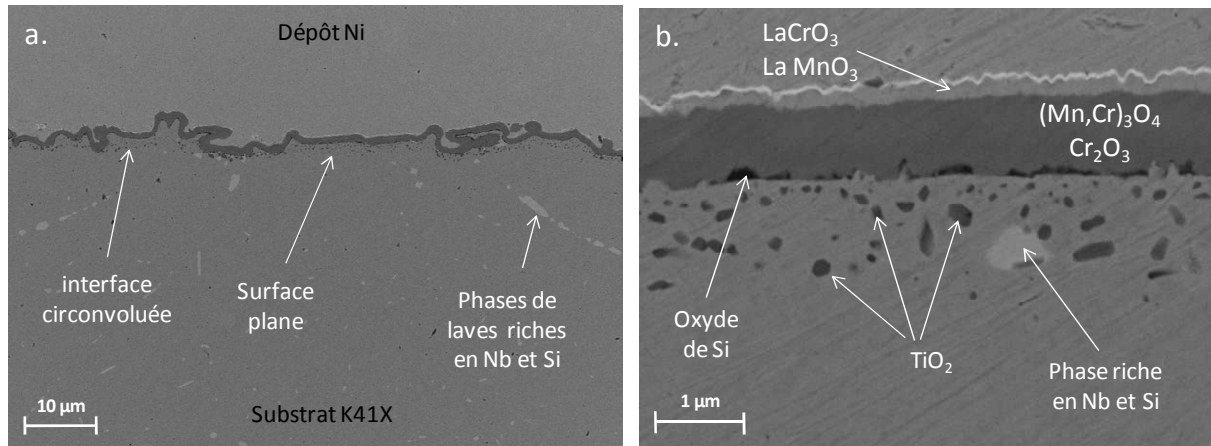


Figure VI-2 : Observation par MEB (électrons secondaires) de la coupe transverse polie d'un échantillon d'alliage K41X revêtu, après oxydation sous air sec à 800°C : **a.** vue d'ensemble montrant la morphologie de la couche d'oxyde ; **b.** vue à plus fort grossissement illustrant les différentes phases identifiées.

La Figure VI-2b présente la couche d'oxyde en coupe transverse et localise les différents oxydes identifiés à l'aide des analyses EDS : cartographies élémentaires (Figure VI-3) et profils élémentaires à travers la couche (Figure VI-4). La couche d'oxyde formée est dense et adhérente. Son épaisseur (estimée par moyenne de plusieurs mesures lors des observations MEB) est d'environ 1,2 μm. La partie interne de la couche d'oxyde (en contraste sombre sur la Figure VI-2b) est composée de chromine en partie interne et d'un oxyde spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  en partie externe, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

Contrairement aux échantillons non revêtus exposés sous air sec, l'interface entre l'oxyde spinelle et la chromine n'est pas linéaire (comme l'illustre la cartographie du manganèse de la Figure VI-3) : l'épaisseur du spinelle peut varier environ entre 0,3 et 1,0 μm le long de la couche d'oxyde. Malgré tout, ces deux phases sont présentes de manière continue à la surface de l'échantillon. Le profil EDS montre également un enrichissement en Mn de la couche de chromine.

Une couche correspondant aux pérovskites  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{LaCrO}_3$  est visible en extrême surface. L'hypothèse selon laquelle ces deux phases sont présentes en même temps est confirmée par le profil EDS car nous retrouvons à la fois un enrichissement en Cr et en Mn en partie externe. Ces pérovskites ont une épaisseur variant entre 0,1 μm et 0,2 μm et sont présentes de manière quasi-continue sur la surface. Seules certaines zones à l'aplomb des circonvolutions semblent montrer une absence de pérovskite au profit de l'oxyde spinelle (visible sur la cartographie du lanthane de la Figure VI-3).



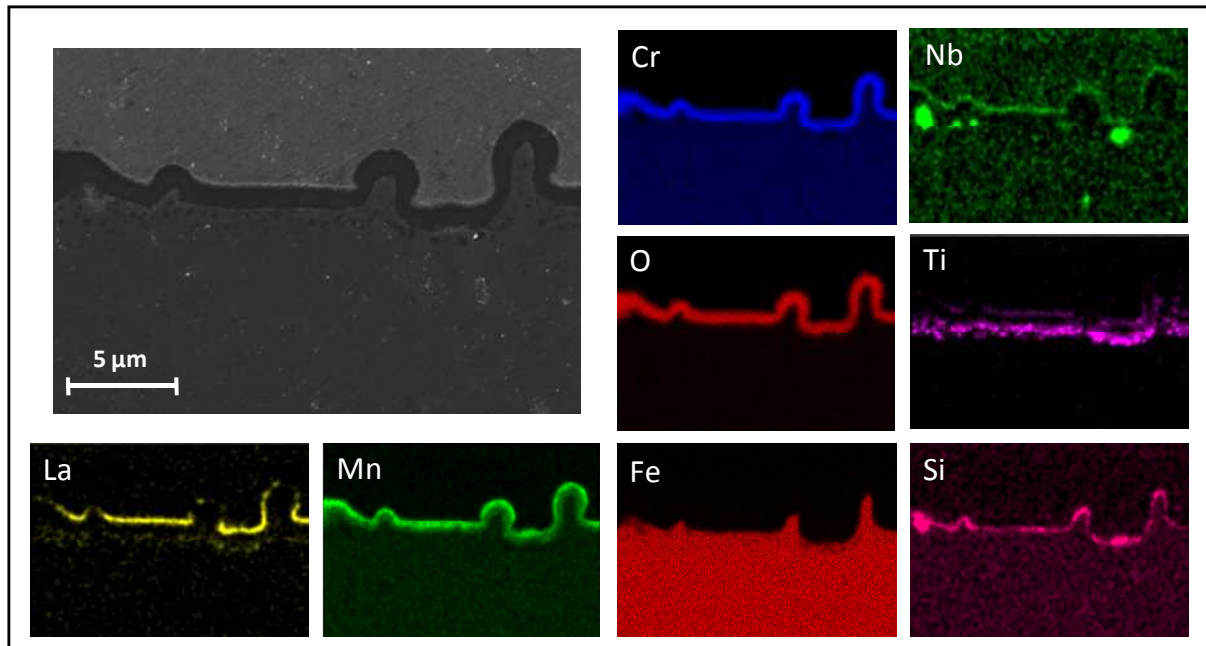


Figure VI-3 : Cartographies élémentaire obtenue par EDS<sup>11</sup> sur une coupe transverse polie d'un échantillon de K41X revêtu après oxydation sous air sec à 800°C.

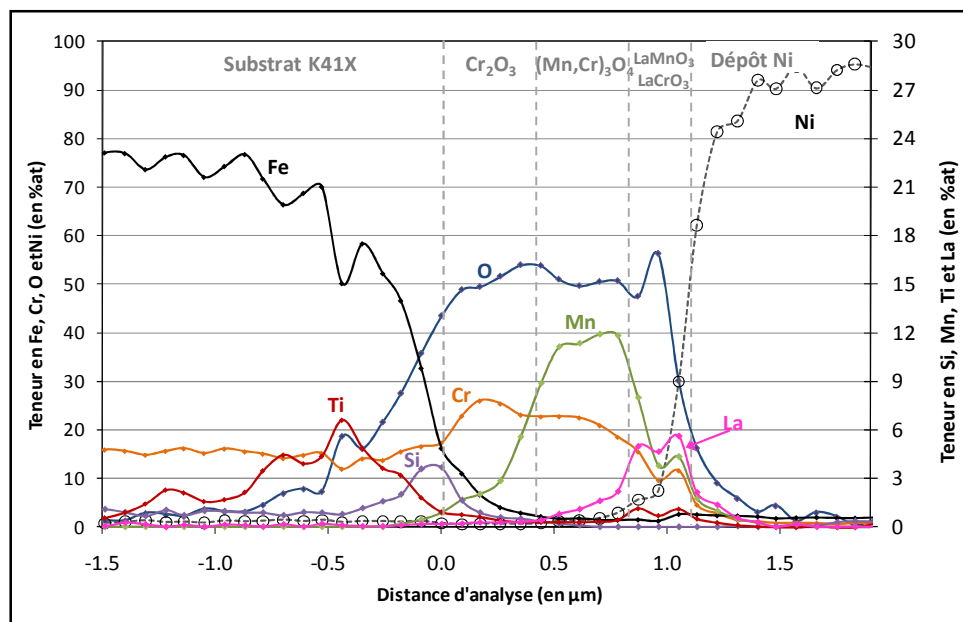


Figure VI-4 : Profil EDS obtenu à travers la couche d'oxyde formée la surface d'un échantillon de K41X revêtu après oxydation sous air sec à 800°C.

<sup>11</sup> La cartographie du lanthane indique un enrichissement dans le substrat, mais ceci correspond à la présence de Ti, lié à la proximité des énergies des raies  $k_\alpha$  du titane et  $L_\alpha$  du lanthane utilisées lors de cette analyse. Ceci explique également le signal parasite en surface de la couche d'oxyde sur la cartographie élémentaire du titane. Le titane n'y a vraisemblablement pas présent, d'où son absence en diffraction des rayons X (ceci a été confirmé par des analyses SIMS sur des échantillons oxydés dans des milieux similaires).

Les cartographies et le profil EDS, révèlent à l'interface métal-oxyde et dans le substrat sous-jacent, les mêmes phases que dans le cas des échantillons non revêtus : oxyde de silicium, phases de laves riches en niobium et silicium, oxyde de titane à l'interface métal-oxyde, et des nodules riches en titane en oxydation interne. L'oxyde de silicium présent à l'interface ne forme pas un film continu (Figure VI-2b). Les nodules riches en titane sont identifiés comme étant des oxydes de titane grâce à des analyses locales par pointés EDS. On retrouve sur le profil EDS (Figure VI-4), à l'abscisse  $-0,5 \mu\text{m}$ , un enrichissement en oxygène dont le profil est proche de celui du titane. Il est par ailleurs important de noter que les profils EDS mettent en avant une très faible déchromisation dans le substrat sous-jacent.

## B. Comportement cinétique

La mesure thermogravimétrique enregistrée pour l'alliage K41X revêtu exposé à  $800^\circ\text{C}$  sous air pendant 250 heures est reporté sur la Figure VI-5 (l'évolution du gain de masse obtenu pour l'alliage non revêtu a été ajoutée pour comparaison).

Comme indiqué dans le chapitre II, le dépôt de pérovskite est obtenu après une étape de préoxydation sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Lors de cette étape, se forme déjà une couche duplexe chromine-oxyde spinelle. Afin de tenir compte de la présence de cette couche duplexe, le gain de masse lié à l'étape de préoxydation est pris en compte comme condition initiale pour l'échantillon revêtu ( $\Delta m$  préoxydation). Le gain de masse « relatif » de l'échantillon revêtu est plus faible que le gain de masse de l'échantillon sans revêtement sur les 250 heures d'essai.

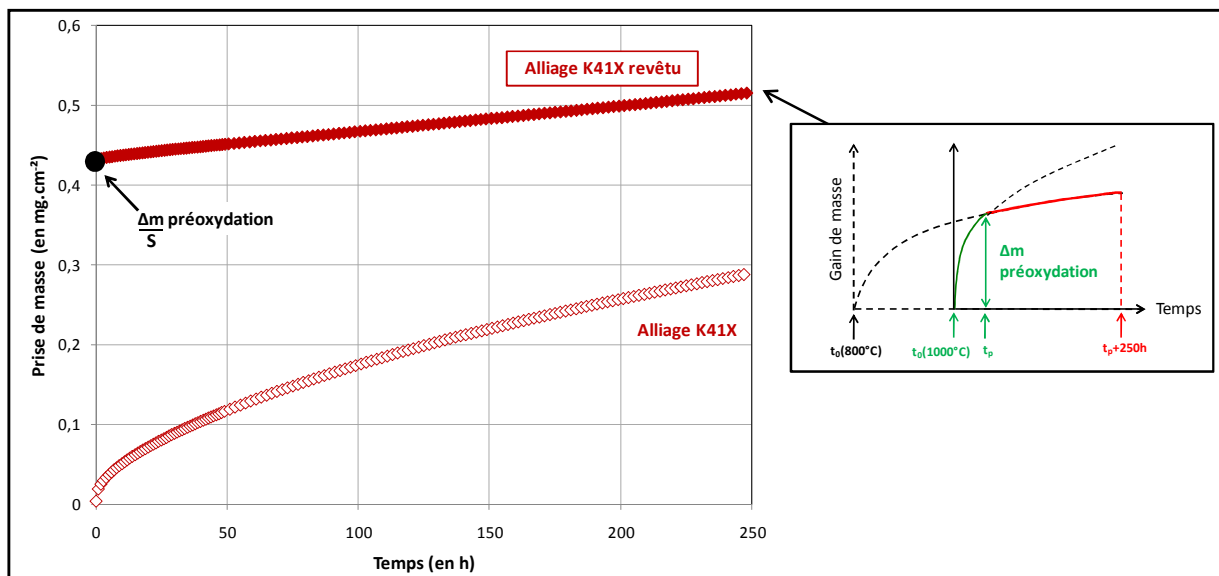


Figure VI-5 : Evolution du gain de masse mesuré en thermobalance, à  $800^\circ\text{C}$  sous air sec, de l'alliage K41X avec et sans revêtement (à gauche). Schéma illustratif de l'interprétation de la cinétique d'oxydation concernant l'alliage K41X revêtu (à droite).

L'allure de la courbe concernant l'échantillon revêtu peut-être considéré comme parabolique même si elle paraît linéaire. En effet, du fait de la présence initiale d'une couche d'oxyde, il faut considérer cette évolution comme celle d'une parabole prise à un temps très supérieur à  $t_0$ . Il s'agit en fait de l'évolution d'une parabole entre  $t_p$  (temps nécessaire pour former à  $800^\circ\text{C}$  une couche de  $0,9\ \mu\text{m}$  d'épaisseur identique à celle obtenue lors de l'étape de préoxydation à  $1000^\circ\text{C}$ ) et  $t_p+250\text{h}$  comme l'illustre le schéma sur la Figure VI-5. De plus l'observation des couches d'oxyde formées montre que celles-ci sont compactes et adhérentes ; laissant penser « qu'a priori » la cinétique de croissance devrait être limitée par la diffusion.

Nous traitons alors la cinétique d'oxydation de la même manière dans le cas des alliages non revêtus présentés précédemment. Il est donc possible d'ajuster l'évolution de la prise de masse mesurée en thermobalance par la loi parabolique complète. Le  $k_p$  moyen obtenu est alors égal à  $8,9 \cdot 10^{-4}\ \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ . Le  $k_p$  local est quant à lui égal à  $2,2 \cdot 10^{-4}\ \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$  après 250 h.

Le Tableau VI-2 compare les constantes paraboliques, obtenues avec et sans dépôt. La prise de masse relative ainsi que la variation d'épaisseur relative (évaluée à partir des observations MEB) lors des 250 heures d'essais y sont également ajoutées. Au regard de la comparaison des constantes cinétiques paraboliques estimées ici ( $k_p$  moyen supérieur,  $k_p$  local légèrement inférieur), il ne semble pas y avoir d'effet important du revêtement sur la cinétique de croissance de l'oxyde. Cependant, il faut pondérer ce résultat car compte tenu de la très faible prise de masse enregistrée, il est très difficile d'obtenir une valeur de  $k_p$  précise. Il faudrait avoir des temps d'exposition plus long afin d'avoir des valeurs plus fiables. De plus lorsque le revêtement est présent, la variation relative de l'épaisseur et la prise de masse relative sont largement diminuées. D'autant plus que l'augmentation de la surface développée lorsque le revêtement est présent (due à l'augmentation des circonvolutions de l'interface métal-oxyde) n'est pas prise en compte ; si tel était le cas, la variation de la prise de masse par unité de surface (en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) serait largement inférieure.

Tableau VI-2: Effet du revêtement sur l'alliage K41X :  $k_p$  moyen,  $k_p$  local, variations relatives sur 250 h du gain de masse et de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

	$k_p$ moyen (en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$k_p$ local (250 h) (en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$\Delta m/S$ relatif ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\Delta$ épaisseur relatif ( $\mu\text{m}$ )
Alliage K41X	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,28	1,8
Alliage K41X revêtu	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,08	0,4

Deux points permettent d'être optimiste quant au rôle bénéfique du revêtement sur l'oxydation de l'alliage K41X sous air. Tout d'abord, il apparaît que le  $k_p$  local (qui est le plus précis des deux calculés) est inférieur au  $k_p$  local mesuré sous air. Ensuite, les travaux de Fontana [48] montrent qu'un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$  par MOCVD sur l'alliage commercial Crofer22APU (Fe-22Cr) permet de diminuer légèrement la constante parabolique lors d'une oxydation sous air à  $800^\circ\text{C}$  (de  $1,7 \cdot 10^{-4}\ \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$  à  $3,2 \cdot 10^{-4}\ \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

### C. Evolution du paramètre ASR

L'évolution du paramètre ASR de l'alliage K41X sous air sec à  $800^\circ\text{C}$  a été mesurée pendant 250 heures sur le dispositif CER-Gas (Figure VI-6). La valeur ASR diminue lors des premières 100 heures pour ensuite se stabiliser. La valeur obtenue après 160 heures est de  $0,027 \Omega.\text{cm}^2$  ce qui est largement inférieur à la valeur d'ASR critique. De plus la présence du revêtement semble bénéfique car il permet la diminution de la valeur ASR de presque un ordre de grandeur en comparaison avec l'échantillon non revêtu.

Il est intéressant de noter qu'au début de l'essai ( $t=0$ ), les valeurs ASR des échantillons revêtus et non revêtus sont quasiment identiques. Puis, on constate la diminution du paramètre ASR. Une explication possible est la formation de la phase pérovskite  $\text{LaMnO}_3$  lors des 250 h d'exposition, car sa résistivité est beaucoup plus faible que celle des autres éléments constituant la couche d'oxyde (voir le Tableau I-6).

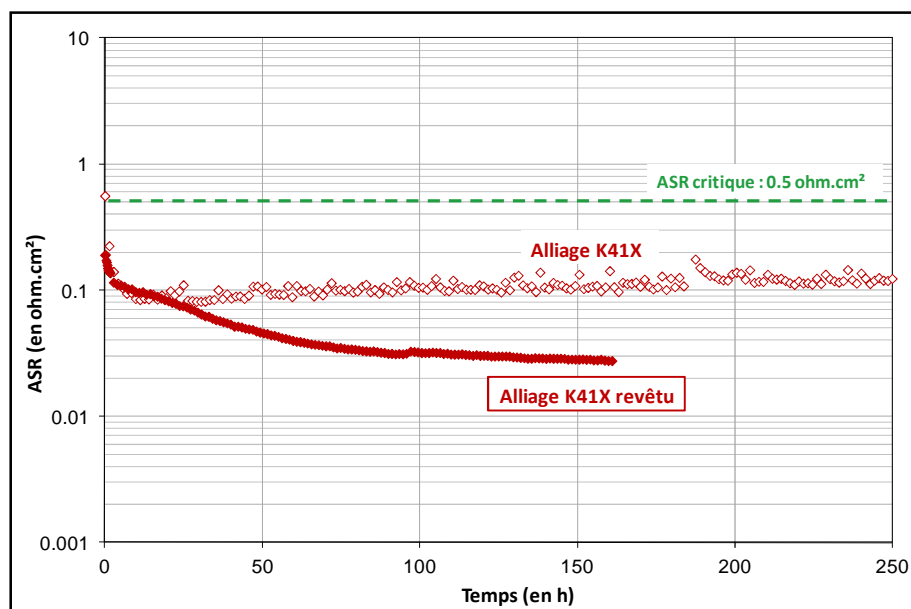


Figure VI-6 : Evolution de l'ASR de l'alliage K41X revêtu et non revêtu lors d'une exposition à  $800^\circ\text{C}$  pendant 250 heures sous air sec.

## Synthèse du comportement de l'alliage K41X revêtu sous air

- ✓ L'alliage K41X revêtu forme à  $800^\circ\text{C}$  une couche d'oxyde protectrice duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  qui est recouverte d'une couche formée des phases pérovskites  $\text{LaCrO}_3$  et  $\text{LaMnO}_3$ ,
- ✓ En présence du revêtement, l'interface métal-oxyde est très circonvoluée mais la couche d'oxyde reste compacte, continue et adhérente,
- ✓ La cinétique de croissance est d'allure parabolique ,
- ✓ Le revêtement ne permet pas une diminution importante de la constante cinétique parabolique, cependant la prise de masse relative est largement réduite,
- ✓ Les valeurs ASR obtenues après 250 heures sont inférieures à l'ASR critique définie pour les applications d'interconnecteurs EHT,
- ✓ Par comparaison à l'alliage nu, le revêtement permet une diminution nette de la valeur ASR qui reste stable sur 250 heures.

Tableau VI-3 : Effet d'un revêtement sur le comportement de l'alliage K41X à  $800^\circ\text{C}$  sous air sec

	Alliage K41X	Alliage K41X revêtu
Epaisseur totale ( $\mu\text{m}$ )	1,8	1,3
Epaisseur relative ( $\mu\text{m}$ )	1,8	0,4
Prise de masse Relative ( $\text{mg.cm}^2$ )	0,28	0,08
$k_p$ moyen (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$4,1.10^{-4}$	$8,9.10^{-4}$
$k_p$ local final (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$3,7.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$
ASR ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	0,11	0,03 (160h)

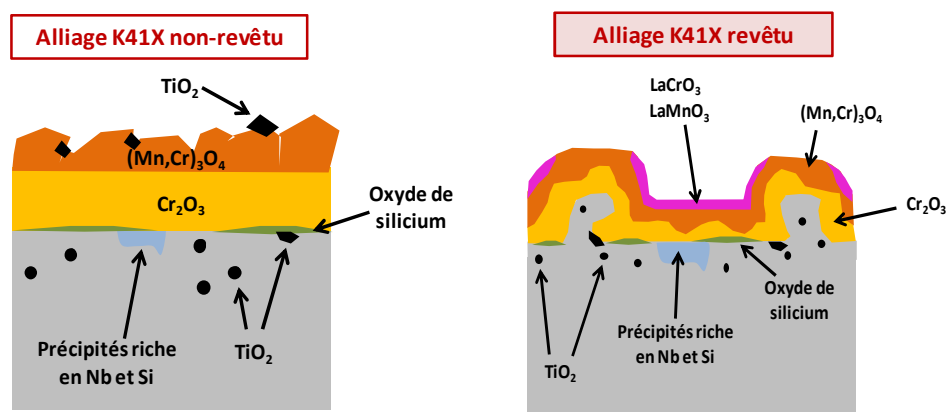


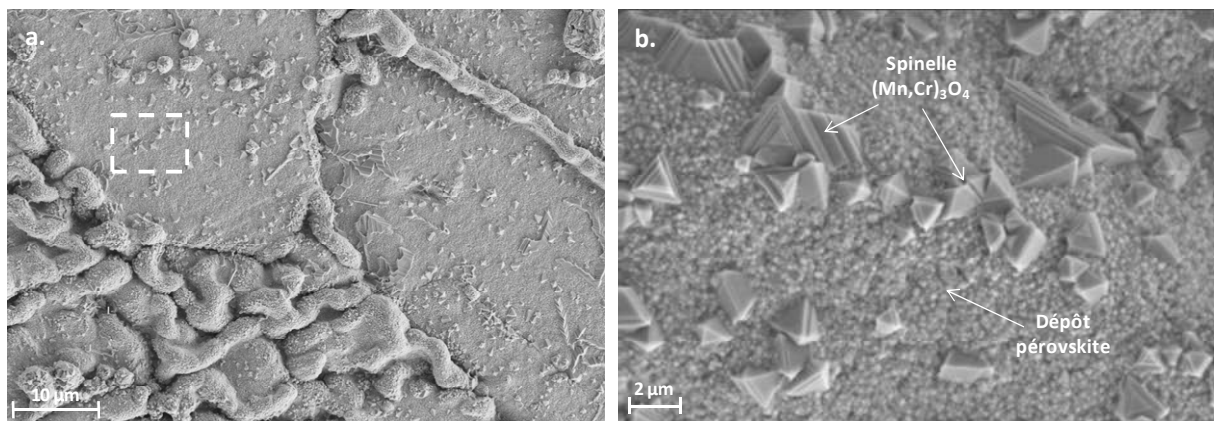
Figure VI-7 : Synthèse des différents oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage K41X sous air sec à  $800^\circ\text{C}$  pendant 250 h, avec et sans revêtement.

## II. Comportement sous un mélange $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$

### A. Caractérisation des couches d'oxyde

Le diffractogramme obtenu par diffraction DRX à faibles angles d'incidence de l'échantillon d'alliage K41X revêtu oxydé en thermobalance à  $800^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  pendant 250 heures est présenté en [Annexe III](#). Il révèle la présence de plusieurs phases. Sans surprise apparaissent la chromine (fiche ICDD : 0-038-1479), l'oxyde spinelle  $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  (fiche ICDD : 00-033-0892) et la phase pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  (fiche ICDD : 01-083-0256). Cette dernière se formant lors de l'étape de préoxydation. Comme lors de l'exposition sous air sec, il se forme pendant l'essai la phase pérovskite  $\text{LaMnO}_3$  (fiche ICDD : 01-088-0128). Deux nouvelles phases sont également présentes :  $\text{MnO}$  (fiche ICDD : 01-075-1090) et  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$  (fiche CCD : 00-008-0291 correspondant à  $\text{CeTi}_2\text{O}_4$ , mais dont les raies doivent être proches compte tenu des diamètres atomiques proches de La et Ce : 195 et 185 pm respectivement).

L'observation de la surface des échantillons montre une morphologie générale qui a peu évolué pendant l'essai par comparaison des morphologies après préoxydation ([Figure VI-8](#)).



**Figure VI-8** : Observation par MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon de K41X revêtu après oxydation sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

Apparaît en surface des zones très circonvoluées et d'autres zones parfaitement planes. Cependant, à un grossissement plus important, même si l'aspect globulaire correspondant au dépôt de pérovskite est toujours présent, des cristaux symétriques sont visibles. Les analyses locales par EDS indiquent un enrichissement important en Cr et Mn dans des proportions correspondant au spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ .

Les coupes transverses polies observées par MEB présentées sur la [Figure VI-9a](#) indiquent que la couche formée est compacte, adhérente malgré la présence de circonvolutions, et son épaisseur reste constante le long de la surface de l'échantillon. Finalement en terme de morphologie, il y a peu d'évolution en comparaison avec les observations après l'étape de préoxydation. L'épaisseur moyenne mesurée de cette couche est de  $1,0\ \mu\text{m}$ .

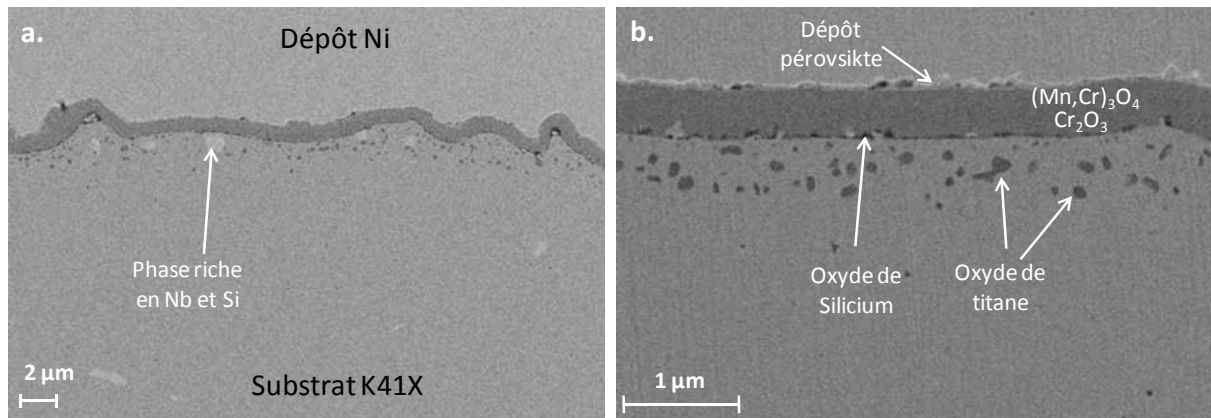


Figure VI-9 : Observation par MEB (électrons secondaires) d'un échantillon d'alliage K41X revêtu après oxydation sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à 800°C : a. vue d'ensemble, b. à fort grandissement.

La Figure VI-9b résume sur l'observation MEB de la couche d'oxyde, les phases identifiées après oxydation à l'aide des profils et des cartographies EDS (Figure VI-10 et Figure VI-11). La couche est majoritairement formée de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en partie interne et d'un oxyde spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  en partie externe comme l'illustre les profils EDS qui montrent des enrichissement en O, en Cr et en Mn à la surface de l'alliage. Les cartographies EDS montrent que ces deux phases sont continues et d'épaisseurs constantes le long de la surface de l'échantillon. Une troisième phase est présente en extrême surface et correspond au revêtement initial de pérovskite  $\text{LaCrO}_3$ . Lors de l'essai d'oxydation sous mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , cette phase a évolué et est composée d'un mélange des pérovskites  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{LaCrO}_3$ . Ceci est en accord avec les résultats de diffraction X et les profils EDS qui indiquent un enrichissement en La, O, Mn et Cr dans cette zone. De plus il semble que l'oxyde spinelle  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$  (détectée en diffraction des rayons X) soit également présent car les profils EDS indique un enrichissement significatif en titane dans cette même zone. Cette phase correspondant à celle du revêtement initial, apparaît d'épaisseur variable le long de l'échantillon (voire discontinue) contrairement à ce qui était observé après l'étape de préoxydation.

A l'interface métal/oxyde, de l'oxyde de silicium déjà présent après l'étape de préoxydation est toujours visible (enrichissement en Si et en O visible sur les profils EDS) mais la Figure VI-9b montre que cet oxyde est discontinu le long de l'interface. On retrouve également de l'oxyde de titane en interne sous forme nodulaire, sur une profondeur n'excédant pas deux micromètres. Sont également présentes, les phases riches en Nb et Si à proximité de l'interface.

Le profil du chrome issu de l'analyse EDS montre qu'il n'existe pas de zone de déchromisation importante dans le substrat, sous l'interface métal-oxyde. Les profils et les cartographies du manganèse et du titane issus des analyses EDS montrent également que du titane et du manganèse sont présents dans la couche de chromine.

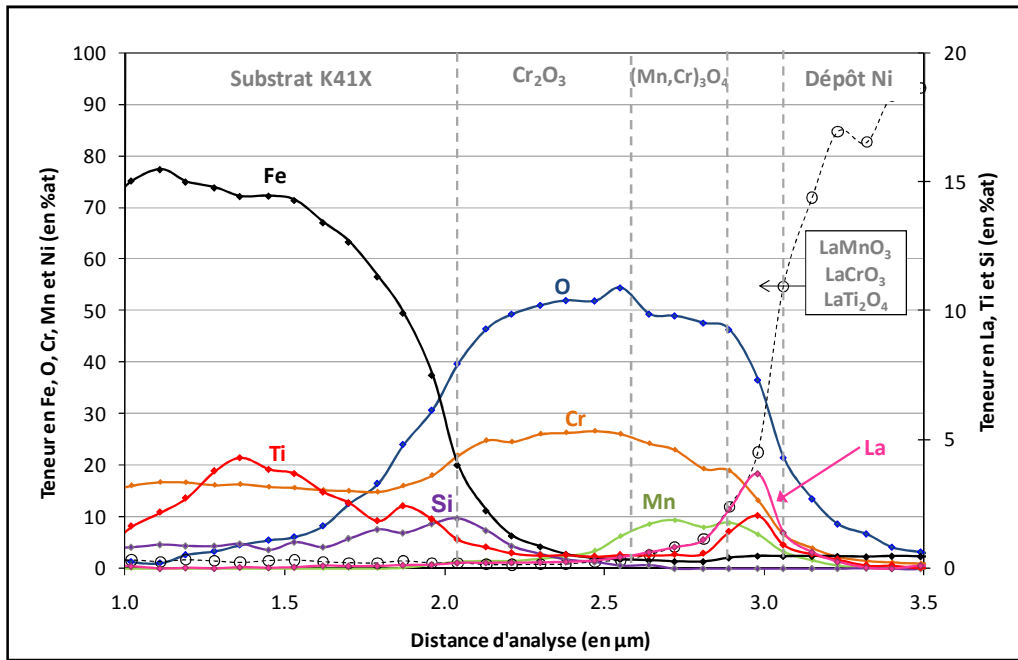


Figure VI-10 : profils EDS d'un échantillon d'alliage K41X revêtu après oxydation pendant 250 h en thermobalance sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

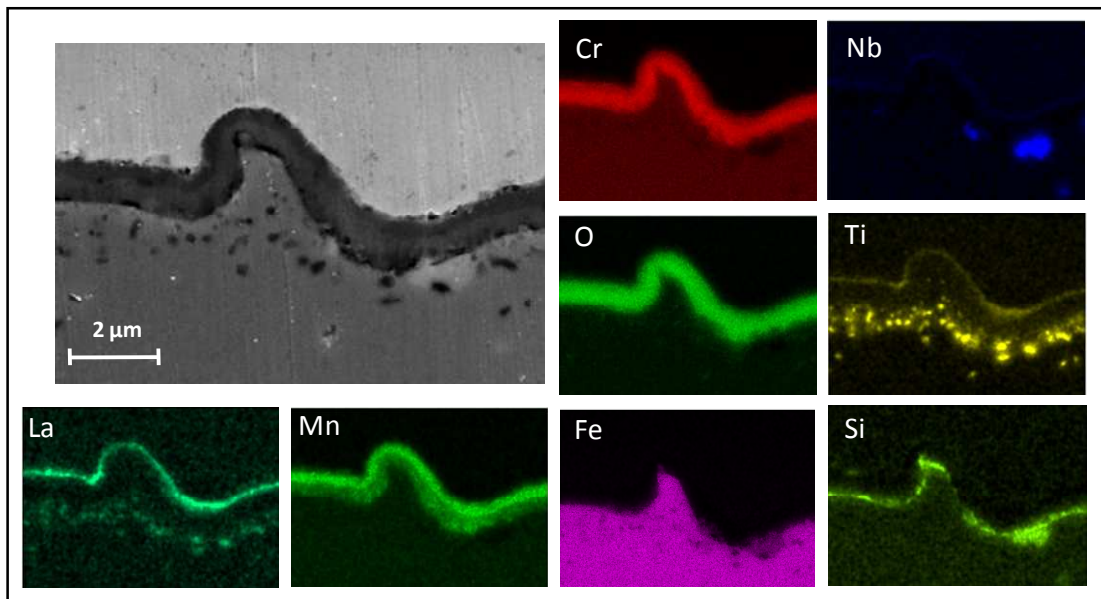


Figure VI-11 : Cartographies élémentaires obtenues par analyse EDS sur une coupe transverse polie d'un échantillon de K41X revêtu après 250 h d'oxydation sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$ .



## B. Comportement cinétique

La Figure VI-12 illustre le gain de masse enregistré en thermobalance lors de l'oxydation de l'alliage K41X revêtu à  $800^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  pendant 250 heures. La courbe thermogravimétrique obtenue pour l'alliage nu est ajoutée pour comparaison. Comme dans le cas des essais sous air, dans le cas de l'alliage revêtu, la prise de masse initiale correspondant à la prise de masse induite par l'étape de préoxydation. La prise de masse relative est très faible pendant l'essai, traduisant une croissance de la couche d'oxyde très limitée.

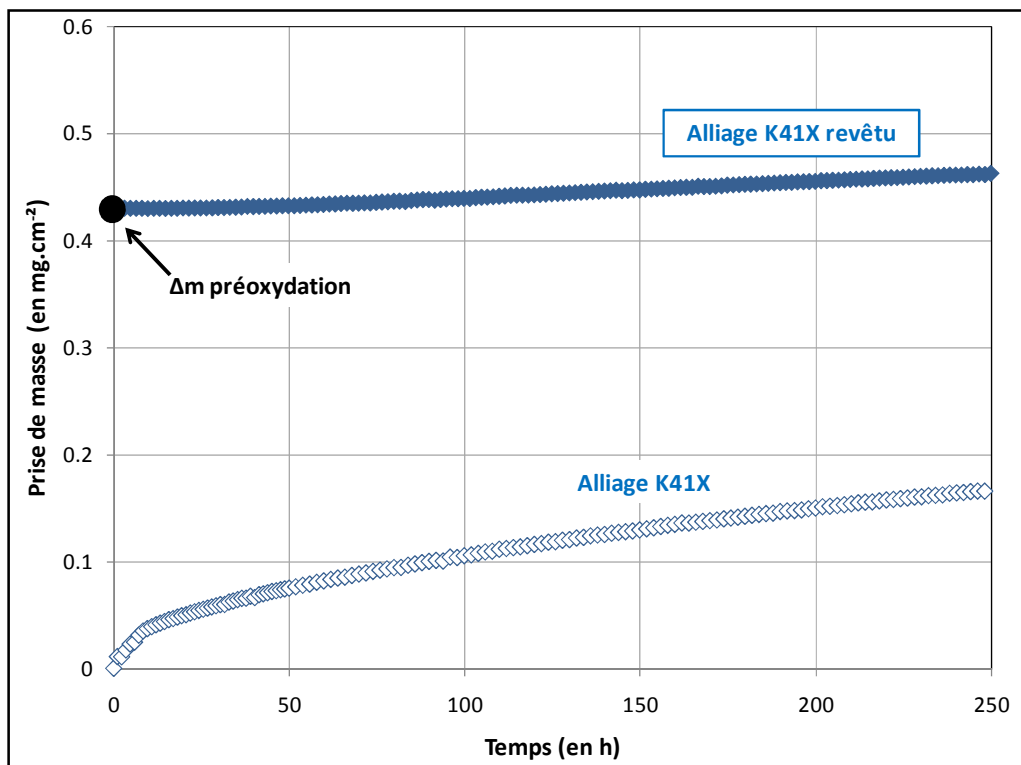


Figure VI-12 : Evolution du gain de masse mesuré en thermobalance, à  $800^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  de l'alliage K41X avec et sans revêtement.

Comme dans le cas de l'étude sous air : compte tenu de l'épaisseur non négligeable d'oxyde initialement présent, la courbe est traitée comme une parabole prise à un temps long. L'ajustement par une loi parabolique complète permet de déterminer un  $k_p$  moyen égal à  $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ . Le  $k_p$  local en fin d'essai est quant à lui égal à  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ . Soit très proche de la valeur moyenne.

Le Tableau VI-4 rassemble les valeurs de constantes paraboliques ( $k_p$  moyen et  $k_p$  locale), obtenue avec et sans revêtement. La prise de masse relative ainsi que la variation d'épaisseur relative (évaluée à partir des observations MEB) lors des 250 heures d'essais y sont également ajoutés.

Tableau VI-4: Influence du revêtement sur les  $k_p$  moyen et local, le gain de masse et les variations relatives sur 250 heures du gain de masse et de l'épaisseur de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'alliage K41X sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

	$k_p$ moyen (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$k_p$ local (250 h) (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$\Delta m/S$ relatif ( $\text{mg}.\text{cm}^{-2}$ )	Épaisseur relative ( $\mu\text{m}$ )
Alliage K41X	$1,1.10^{-4}$	$9,3.10^{-5}$	0,17	1,2
Alliage K41X revêtu	$2,8.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$	0,03	0,1

La comparaison des constantes cinétiques paraboliques calculées montrent que le revêtement semble avoir une influence significative. La diminution de la cinétique de croissance de l'oxyde sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  est confirmée par la diminution de la variation d'épaisseur ainsi que la prise de masse relative. Tout comme sous air, en raison d'une interface métal/oxyde très circonvoluée, la prise en compte de la surface développée plutôt que la surface apparente accentuerait cet effet.

### C. Evolution du paramètre ASR

L'évolution du paramètre ASR de l'alliage K41X sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$  avec et sans revêtement est présentée sur la Figure VI-13.

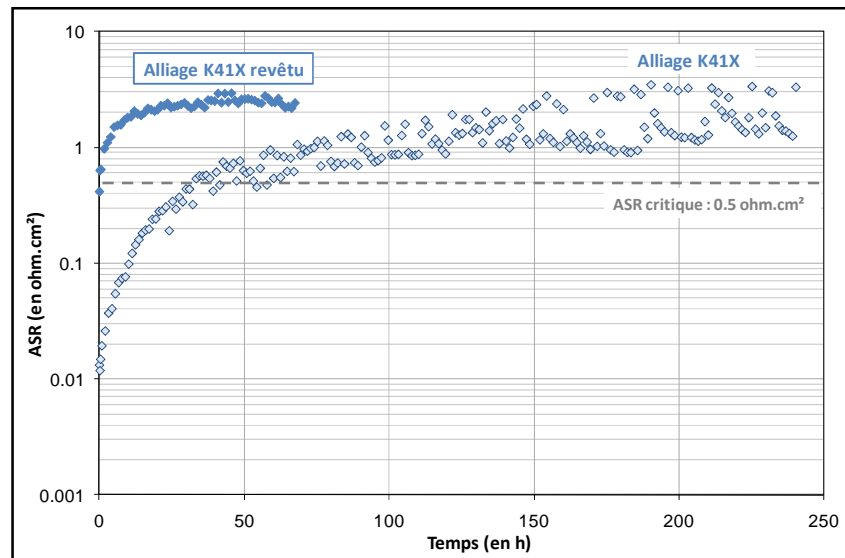


Figure VI-13 : Evolution de l'ASR de l'alliage K41X revêtu et non revêtu lors d'une exposition à  $800^\circ\text{C}$  pendant 250 heures sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ .

En présence du dépôt, l'ASR augmente pendant une dizaine d'heures pour ensuite rester constant. La valeur obtenue après 70 heures d'exposition est de  $2,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ce qui est très supérieur à la valeur obtenue dans le cas de l'échantillon non revêtu pour le même temps d'exposition. De plus le revêtement n'offre pas l'effet attendu en vue d'une application en système EHT, puisque la valeur mesurée est également supérieure à la valeur de l'ASR critique après 250 heures d'exposition.

## Bilan du comportement des alliages revêtus sous $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$

- ✓ En présence du revêtement l'alliage K41X forme une couche d'oxyde duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  recouverte des phases pérovskites  $\text{LaCrO}_3$   $\text{LaMnO}_3$  et du spinelle  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$ ,
- ✓ L'interface gaz-oxyde est très circonvoluée mais la couche d'oxyde reste compacte, continue et adhérente,
- ✓ La présence du dépôt permet de s'affranchir de la présence de pores dans la couche d'oxyde par comparaison avec l'alliage non revêtu,
- ✓ La cinétique de croissance est d'allure parabolique,
- ✓ Le dépôt permet de diminuer sensiblement la constante cinétique parabolique ainsi que la prise de masse relative sur 250 heures,
- ✓ Le dépôt ne permet pas de diminuer la valeur ASR par comparaison à l'alliage non revêtu, mais stabilise son évolution.

Tableau VI-5 : Effet d'un revêtement sur le comportement de l'alliage K41X à 800°C sous un mélange  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ .

	Alliage K41X	Alliage K41X revêtu
<b>Epaisseur totale</b> ( $\mu\text{m}$ )	1,2	1,0
<b>Epaisseur relative</b> ( $\mu\text{m}$ )	1,2	0,1
<b>Prise de masse Relative</b> ( $\text{mg.cm}^2$ )	0,17	0,03
<b><math>K_p</math> global</b> (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$1,1.10^{-4}$	$2,8.10^{-5}$
<b><math>K_p</math> local final</b> (en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$9,3.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$
<b>ASR</b> ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	1,9	2,2 (70h)

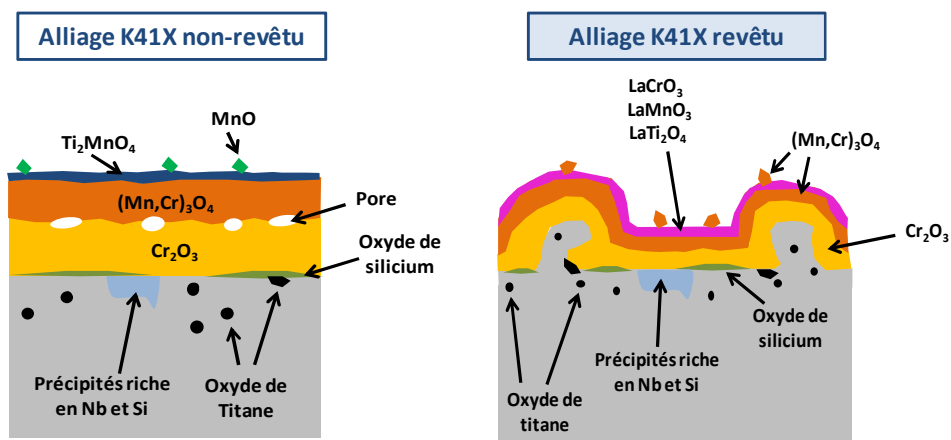


Figure VI-14 : Synthèse des différents oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage K41X sous un mélange  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  à 800 °C pendant 250 h, avec et sans revêtement

### **III. Discussion de l'influence du revêtement sur l'oxydation de l'Alliage K41X**

Avant de discuter du comportement en oxydation des échantillons d'alliage K41X revêtus, rappelons, comme illustré dans le chapitre II (§V), que ces échantillons sont dans un premier temps revêtus par MOCVD d'un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Suit une étape de préoxydation sous air sec à  $1000^\circ\text{C}$ . Cette étape a pour but de transformer la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  dont la conductivité est largement inférieure. Les observations ont montré que la transformation en pérovskite était complète après l'étape de préoxydation, mais qu'une couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  se formait conjointement entre le substrat et la phase  $\text{LaCrO}_3$ . La couche composée de ces trois phases est continue, compacte et adhérente et mesure approximativement  $0,9 \mu\text{m}$ . Elle compose l'état initial des échantillons revêtus avant les essais d'oxydation en milieu EHT.

#### **A. Sous air sec**

##### **1. Comportement en oxydation**

Lorsque l'alliage K41X revêtu de  $\text{LaCrO}_3$ , est exposé sous air sec à  $800^\circ\text{C}$  pendant 250 heures, la morphologie de la couche d'oxyde évolue peu en comparaison avec les observations faites après l'étape de préoxydation. La couche reste compacte et adhérente, malgré une augmentation de la circonvolution de l'interface métal-oxyde lors de l'essai. Son épaisseur évolue peu (passe de  $0,9$  à  $1,3 \mu\text{m}$ ) et reste constante le long de l'interface métal-oxyde. La couche de chromine et de spinelle sont toujours présentes et ne montre pas d'évolution importante. La couche de  $\text{LaCrO}_3$  présente à l'interface gaz-oxyde, reste continue et son épaisseur (quelques centaines de nanomètres) évolue peu. A noter cependant que lors de l'essai d'oxydation (250 heures à  $800^\circ\text{C}$ ), une nouvelle phase pérovskite apparaît à proximité de l'interface gaz-oxyde, il s'agit du manganite de lanthane :  $\text{LaMnO}_3$ . Le positionnement et la proportion de cette nouvelle phase reste cependant difficile à déterminer avec exactitude compte tenu des résultats dont nous disposons. Nous considérons par la suite que la couche située en partie externe est composée d'un mélange de ces deux phases pérovskites (ce point reste toutefois à vérifier). En comparaison avec le comportement de l'alliage K41X nu sous air sec, il apparaît que la présence du dépôt supprime la formation des cristaux de  $\text{TiO}_2$  à la surface de l'oxyde. Cet effet a déjà été observé lors de l'étude de l'alliage Crofer-22APU (chromino-formeur contenant  $0,08\%$  de Ti) revêtu d'une pérovskite  $\text{LaCrO}_3$ , dans le cas d'une exposition sous air à  $800^\circ\text{C}$  [203]. Chevalier *et al.* [77] montrent également que lors de l'oxydation à  $1000^\circ\text{C}$  sous air de l'alliage K41X revêtu par un dépôt de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (transformé lors de l'essai en pérovskite  $\text{NdCrO}_3$ ), que les cristaux de  $\text{TiO}_2$  ne se forment pas en extrême surface. Des analyses montrent alors que le titane peut s'accumuler dans la phase spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Dans le substrat, il se forme les mêmes phases que dans le cas de l'alliage nu à proximité de l'interface métal-oxyde :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et les phases de lave  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  enrichies en Si.

Au final, la présence du revêtement n'entraîne pas de modifications majeures sur la nature des phases formées lors de l'essai en comparaison avec les échantillons nus. La couche est compacte et adhérente ce qui la rend propice à une bonne protection de l'alliage K41X vis-à-vis de la corrosion.

## 2. Cinétique d'oxydation

Le fait de former une couche compacte et adhérente n'est pas suffisant pour garantir une bonne résistance à la corrosion sur le long terme : sa croissance doit être la plus lente possible.

La prise de masse enregistrée en thermobalance après 250 heures d'oxydation sous air sec de l'alliage revêtu est très faible en comparaison avec celle de l'alliage nu. Malgré l'allure linéaire de la courbe cinétique d'oxydation mesurée en thermobalance pour l'alliage revêtu, il a été montré que cette évolution suit une portion de parabole prise aux temps longs. Cette analyse prend en compte la couche d'oxyde initialement présente de  $0,9 \mu\text{m}$  formée lors de l'étape de préoxydation. De plus, cette hypothèse est confortée par des mesures de cinétique d'oxydation effectuées en thermobalance sur l'alliage K41X revêtu de  $\text{La}_2\text{O}_3$  lors d'exposition à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous air sec. Ces mesures reproduisant les conditions de préoxydation, indique bien que lors de cette étape la croissance de la couche d'oxyde suit bien une cinétique parabolique. Il est donc très raisonnable d'envisager qu'à  $800^\circ\text{C}$  et sous air sec, que la croissance de la couche d'oxyde se poursuive en suivant le même régime cinétique. La détermination des constantes cinétiques paraboliques à partir de la loi parabolique complète montre que la vitesse de croissance est inférieure pour l'alliage nu en comparaison avec l'alliage revêtu. Néanmoins plusieurs éléments laissent penser que la présence du dépôt est malgré tout bénéfique. Tout d'abord la faible variation de prise de masse sur laquelle est déterminée la constante parabolique peut entraîner une erreur importante sur son calcul.

La détermination du  $k_p$  devrait se faire idéalement sur des courbes cinétiques obtenues pour des temps plus longs. De plus, la surface de l'oxyde étant très circonvoluée il existe une erreur non négligeable entre la surface apparente mesurée et la surface développée qui est celle qui interagit réellement avec le milieu. Cette surface augmentant avec le temps, il est probable que si elle était prise en compte, l'ajustement de la cinétique d'oxydation ( $t=f(\Delta m/S)$ ) offrirait un  $k_p$  inférieur pour l'alliage revêtu. Cette hypothèse est confirmée par une prise de masse relative ( $\Delta m/S$  où  $S$  est la surface apparente) plus importante de l'alliage revêtu après oxydation en comparaison avec l'alliage nu (dont l'oxyde n'est pas circonvoluée) alors que l'épaisseur de l'oxyde est plus faible (voir la [Figure III-17](#)). De plus il a été vérifié que la différence de densité des phases pérovskites avec la chromine ou le spinelle Mn-Cr, ne permettent pas d'expliquer les différences de prise de masse. En accord avec des résultats issus de la littérature [48, 174, 186, 203, 252], la présence du dépôt de  $\text{LaCrO}_3$  semble donc diminuer légèrement la cinétique d'oxydation de l'alliage K41X.

Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer une diminution de la prise de masse de l'alliage K41X sous air à  $800^\circ\text{C}$  en présence du dépôt. La première hypothèse consiste à penser que la couche d'oxyde dans son ensemble ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  + pérovskite) constituent une barrière à la diffusion des espèces responsables de la croissance de la couche d'oxyde. Les deux phases  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  ne constitue pas une barrière permettant de ralentir la cinétique d'oxydation car il s'agit des mêmes phases rencontrées lors de l'oxydation de l'alliage K41X sous air. Par contre, il serait envisageable que la couche de pérovskite agisse comme une barrière à la diffusion.

La seconde hypothèse concerne le rôle joué par l'élément réactif qu'est le lanthane, et qui est présent dans la couche d'oxyde pérovskite. En effet il est largement répertorié dans la littérature que la présence de tels éléments réactifs peut influencer la cinétique d'oxydation d'un alliage [48, 77, 94, 163, 167, 173-175]. Le mécanisme invoqué est généralement lié à la ségrégation de ces éléments réactifs dans les joints de grain de la chromine du fait de leur faible solubilité dans cette phase [150, 175-178]. La croissance des alliages chromino-formeurs se faisant généralement par diffusion des cations aux joints de grain. En raison du rayon ionique plus important des éléments réactifs, la diffusion serait ralentie, voire bloquée. Si la diffusion est suffisamment ralentie, il est possible d'observer une modification du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde: passage d'un mécanisme cationique à un mécanisme anionique. La diffusion de l'oxygène étant plus lente, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est alors ralentie. Chevalier *et al.* [77] observent un tel effet lors de l'oxydation de l'alliage K41X revêtu par un dépôt de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et oxydé à  $1000^\circ\text{C}$  sous air sec.

Afin de vérifier si un tel effet, pouvant expliquer l'effet du dépôt sur la cinétique d'oxydation, est possible dans notre cas, nous effectuons un essai de traçage sous  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ . Le principe de cette technique est détaillée dans le Chapitre II (§VIII.A). La première étape permet l'oxydation sous oxygène 16 et sous une pression 200 mbar à  $800^\circ\text{C}$ , d'un échantillon d'alliage K41X revêtu. La seconde étape se fait sous oxygène 18 dans les mêmes conditions. Les temps d'oxydation sont définis afin de faire croître des épaisseurs de couches d'oxyde sensiblement égales sous les deux atmosphères. Ces temps sont définis en extrapolant les épaisseurs d'oxyde via la valeur de constante parabolique mesurée sous air sec à  $800^\circ\text{C}$ . Ainsi la première étape sous  $^{16}\text{O}_2$  dure 87 heures ( $0,2\ \mu\text{m}$ ) et la seconde sous  $^{18}\text{O}_2$  dure 124 heures ( $0,2\ \mu\text{m}$ ). La Figure VI-15 présente les profils des deux isotopes de l'oxygène obtenus par analyse SIMS de la couche d'oxyde.

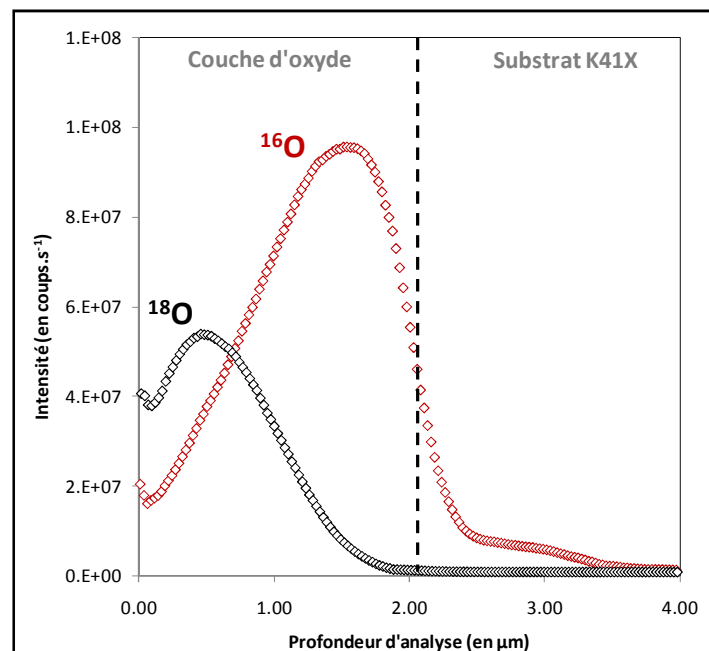


Figure VI-15 : Profil de composition obtenu par analyse SIMS de l'alliage K41X revêtu après oxydation successive par  $^{16}\text{O}_2$  (87 heures) puis  $^{18}\text{O}_2$  (124 heures) à  $800^\circ\text{C}$  et sous une pression de 200 mbar.

Le profil de l'oxygène 18 se situe en partie externe de la couche d'oxyde, alors que celui de l'oxygène 16 se situe en partie interne. Cette observation montre que la croissance du film d'oxyde se fait par diffusion d'espèces cationiques à travers la couche d'oxyde. La présence des éléments réactifs contenus dans le dépôt de pérovskite ne permet donc pas d'inverser le mécanisme de croissance par comparaison avec l'alliage non revêtu (voir [Figure IV-1](#)). L'intensité du signal de l'oxygène 16 est supérieure à celui de l'oxygène 18 car une partie de cette intensité correspond à la formation de la chromine et de l'oxyde spinelle Mn-Cr lors de l'étape de préoxydation. Il est intéressant de noter que les deux profils sont d'intensité relativement stable en partie externe de l'oxyde correspondant à la phase pérovskite. Cette allure peut indiquer une diffusion rapide de l'oxygène dans  $\text{LaCrO}_3$ . Cela montre que la phase pérovskite ne joue pas le rôle de barrière vis-à-vis de la diffusion. Une telle hypothèse fut proposée par Chevalier *et al.* [77].

Dans ce cas, l'oxygène présent à l'interface pérovskite-spinelle réagit avec les ions de chrome et de manganèse ayant diffusés depuis le substrat pour faire croître la phase spinelle. L'espèce oxygène 18 n'étant pas présente au sein de la couche d'oxyde, la croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s'effectue par réaction du chrome, diffusant depuis le substrat, avec l'oxygène du spinelle à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Ainsi, le mécanisme de formation de la couche d'oxyde dans le cas de l'alliage revêtu paraît similaire (mise à part bien sûr, la présence de la pérovskite) au mécanisme présenté dans le cas de l'alliage nu oxydé sous air (Chapitre IV).

Même si l'inversion du sens de croissance n'est pas démontrée, Chevalier *et al.* [77] montrent que lors de la croissance du spinelle à l'interface pérovskite-spinelle peut permettre la ségrégation de lanthane aux joints de grains. Sur des temps beaucoup plus longs, du lanthane peut également être retrouvé aux joints de grains de la chromine. La présence de lanthane aux joints de grains serait donc suffisante pour permettre ralentir la diffusion du chrome (et du manganèse), mais la quantité resterait insuffisante pour inverser le sens de croissance. Cette hypothèse nécessite des analyses complémentaires. Néanmoins, cette idée permet d'expliquer la manière dont le dépôt ralentit la cinétique de croissance de la couche d'oxyde de l'alliage K41X sous air sec à  $800^\circ\text{C}$ .

### **3. Effet du dépôt sur l'adhérence des couches d'oxyde**

Lors de l'oxydation de l'alliage K41X nu sous air sec, il a été exposé précédemment, que lors de vitesses de refroidissements importantes, les contraintes thermiques engendrées pouvaient localement entraîner la décohésion de la couche d'oxyde. Cette perte d'adhérence lors du refroidissement est initiée par la combinaison de contraintes de croissance apparaissant dans l'oxyde lors de la croissance de la couche d'oxyde, et de la diminution de l'énergie d'adhérence de cette couche en raison de la formation de phases de laves et de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal-oxyde.

Lorsque le dépôt de  $\text{LaCrO}_3$  est présent les observations indiquent que des circonvolutions de l'interface métal-oxyde apparaissent. Ces dernières traduisent la faculté de la couche à se déformer afin d'accommoder les contraintes de croissance apparaissant lors de la croissance de la couche. Ces contraintes sont d'autant plus grandes que les paramètres de maille du réseau des phases sont très différentes, entraînant l'apparition d'importantes distorsions.

Côté substrat, on note une très grande déformation plastique : le substrat se déforme pour épouser parfaitement les oscillations de la couche d'oxyde, sans décollement à l'interface. Côté oxyde, les oscillations sont liées au phénomène de nucléation préférentielle engendrée par la



présence des éléments réactifs. En effet, lors de la croissance de la couche d'oxyde, le lanthane va augmenter le nombre de sites de nucléation favorisant la formation de petits grains équiaxes. Cette morphologie augmente la « plasticité » de la couche d'oxyde permettant l'accommodation des contraintes de croissance mécanique [174, 184, 253]. Ainsi lors d'un refroidissement, même rapide, la couche d'oxyde reste parfaitement adhérente. Cet effet est illustré par la Figure VI-16 qui montre la morphologie d'échantillons d'alliages K41X avec et sans revêtement, oxydés pendant 2 heures à  $1000^\circ\text{C}$  sous air sec et ayant subi un refroidissement très rapide. On remarque très clairement que la présence du dépôt permet d'éviter l'écaillage de la couche d'oxyde.

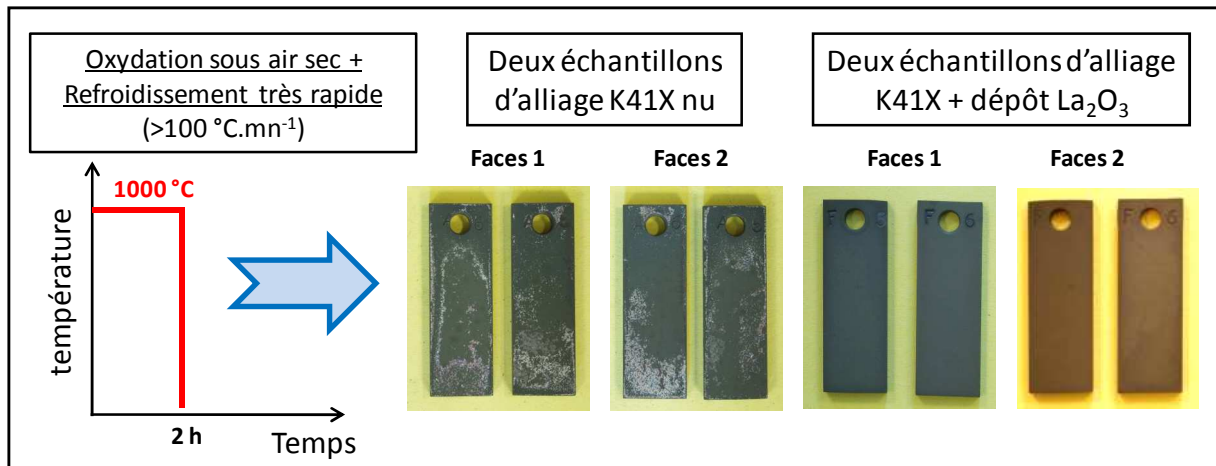


Figure VI-16 : Influence d'un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur un échantillon d'alliage K41X sur l'adhérence de la couche d'oxyde formée lors d'une exposition sous air sec à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 heures et suivie d'une vitesse de refroidissement très rapide.

Ce résultat permet de mettre en avant l'effet bénéfique que peut avoir le revêtement sur l'adhérence de la couche d'oxyde et par conséquent sur la résistance à la corrosion de la couche d'oxyde. Cet effet est d'autant plus intéressant que les dispositifs d'électrolyse à haute température sont susceptibles de subir des refroidissements très importants lors d'arrêt de fonctionnement. D'où l'intérêt, que les couches d'oxyde permettant de garantir la protection vis-à-vis de la corrosion, puissent résister à ce genre de sollicitation.

#### 4. Comportement lors de longs temps d'exposition

Afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement de l'Electrolyseur Haute Température et de valider les conclusions issues des résultats obtenus sur 250 heures, des essais d'oxydation en discontinus ont été effectués en four puits sur des durées plus longues : 480 h, 1560 h et 2976 h. Les échantillons sont alors exposés sous air sec à  $800^\circ\text{C}$ .

La Figure VI-17 illustre la morphologie en surface et en coupe transverse, de l'alliage K41X revêtu après oxydation à  $800^\circ\text{C}$  sous air sec pendant 1560 heures. La surface de l'oxyde paraît

beaucoup plus circonvoluée en comparaison avec les morphologies de surface obtenues après les essais de 250 heures en thermobalance. La coupe transverse confirme cette observation. Néanmoins, la présence du lanthane semble toujours avoir un effet bénéfique sur la capacité de la couche d'oxyde à accommoder les contraintes car aucune zone d'écaillée n'est à déplorer.

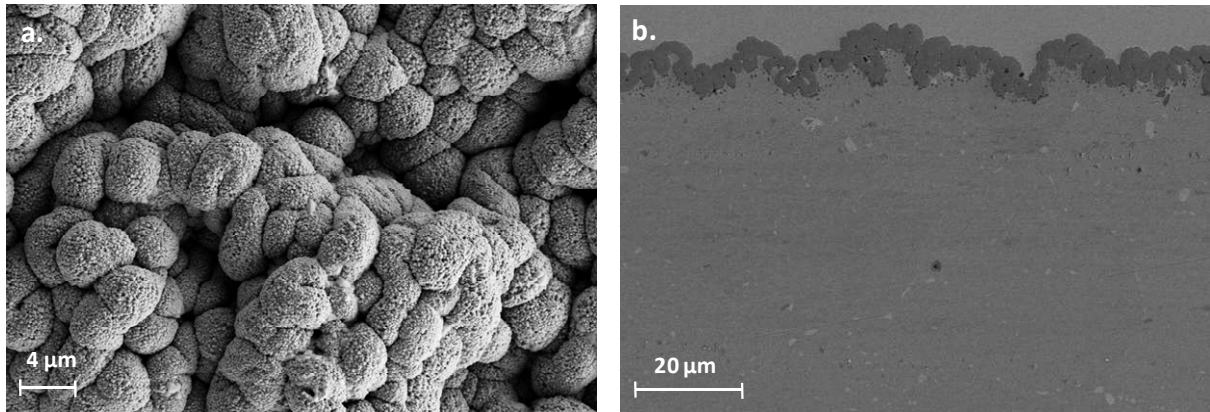


Figure VI-17 : Observation par MEB (électrons secondaires) d'un échantillon d'alliage K41X revêtu après oxydation pendant 1560 heures sous air sec à 800°C : **a.** en surface, **b.** en coupe transverse polie.

La Figure VI-18 illustre une cartographie élémentaire obtenue par EDS de la couche d'oxyde observée en coupe transverse au MEB. La couche apparaît compacte et est composée principalement d'une couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en partie interne et  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  en partie externe. L'épaisseur de la chromine est beaucoup plus importante que celle du spinelle Mn-Cr. L'importante différence avec les échantillons observés après 250 heures d'exposition, est l'absence de phase pérovskite ( $\text{LaMnO}_3$  ou  $\text{LaCrO}_3$ ) en extrême surface de l'oxyde. Le lanthane est détecté dans la couche d'oxyde duplexe de manière ponctuelle (visible notamment sur le cliché MEB : zones claires dans la couche duplexe). Après, 1560 heures d'exposition, la phase pérovskite est donc complètement dissoute dans la couche duplexe. Il est alors intéressant de se demander si une telle répartition de l'élément réactif permet d'avoir une influence sur la cinétique d'oxydation de l'alliage K41X sous air sec.

Les phases ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) observées dans le substrat après 250 heures d'essai en thermobalance ont très peu évolué : la couche de silice présente à l'interface métal-oxyde semble continue après 1560 heures, contrairement à ce qui était observé sur les échantillons oxydés 250 heures.

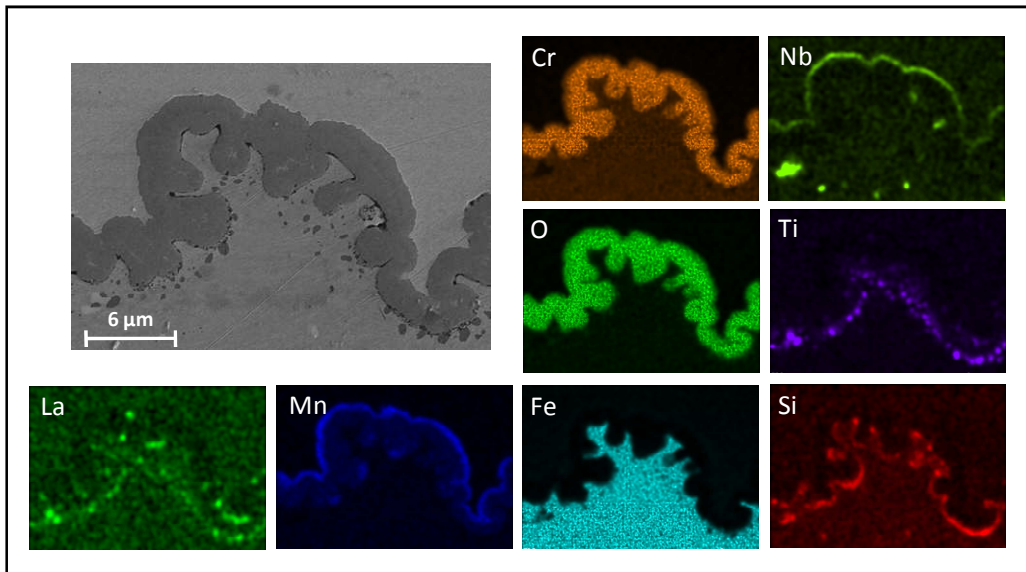
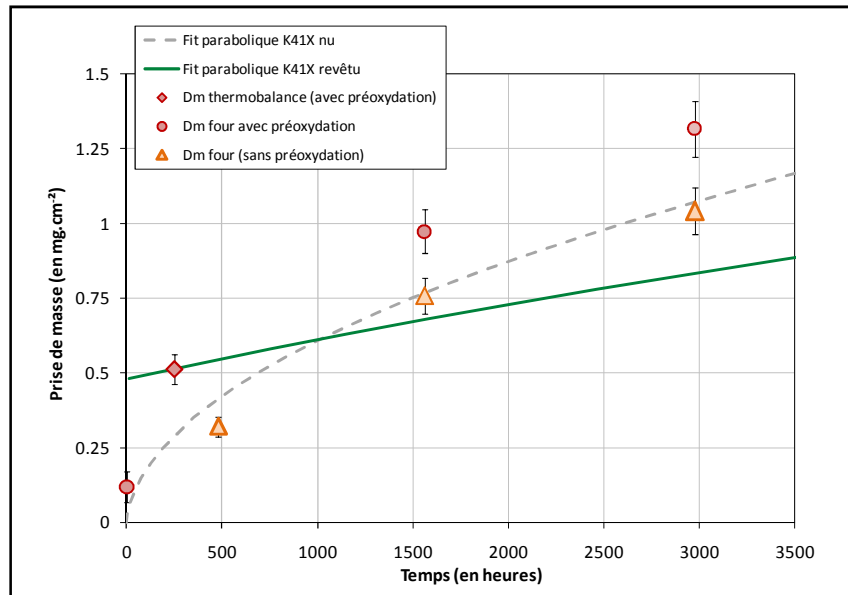


Figure VI-18 : Cartographies élémentaires obtenues par EDS sur une coupe transverse polie d'un échantillon de K41X revêtu après oxydation sous air sec à 800°C pendant 1560 heures<sup>12</sup>.

L'évolution de la prise de masse des échantillons d'alliage K41X revêtus exposés sous air sec à 800°C en four puits est illustrée sur la Figure VI-19. La prise de masse obtenue en thermobalance après 250 heures d'essai est également ajoutée, ainsi que la loi parabolique associée à la cinétique d'oxydation obtenue lors de cet essai (en vert). Il est important de noter que les échantillons oxydés en four puits sur des temps longs, ont subi une étape de préoxydation dont les paramètres (2h à 900°C sous air sec) diffèrent légèrement de ceux définis pour l'échantillon oxydé en thermobalance pendant 250 h (2h à 1000°C sous air sec). C'est la raison pour laquelle il existe une différence entre les prises de masses initiales associées à l'étape de préoxydation ( $t=0$ ). On remarque cependant que les prises de masses mesurées pour des temps longs ne suivent pas l'allure correspondant à la cinétique obtenue en thermobalance. Il apparaît que ces derniers suivent plutôt l'allure de la loi parabolique correspondant à l'oxydation de l'alliage K41X nu oxydé sous air (pointillés gris). Les prises de masse sont cependant toutes légèrement supérieures à l'extrapolation issue de la loi parabolique. Cette différence correspond à la prise de masse initiale liée à l'étape de préoxydation. Ceci indique très clairement que même si la prise de masse des échantillons d'alliage K41X revêtus, exposés sous air sec à 800°C évolue très lentement pendant les 250 premières heures, pour des temps d'exposition plus longs, la prise de masse évolue de la même manière que celle des échantillons nus. Pour les temps longs, le dépôt ne permet plus de ralentir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Cela montre qu'après des temps longs, le lanthane présent de manière dispersée dans la couche duplexe, et non plus sous la forme d'un film pérovskite continu, ne permet plus de ralentir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

<sup>12</sup> Il est important de noter que la cartographie du lanthane indique sa présence à l'interface métal-oxyde ; mais il s'agit en fait de titane dont la raie énergétique est proche de celle du lanthane.



*Figure VI-19 : Variation du gain de masse mesuré pour les échantillons d'alliage K41X revêtus d'un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (avec ou sans préoxydation), exposés sous air sec à 800 °C pendant 480, 1560 et 2976 heures. Le gain de masse final obtenu en thermobalance après 250 heures d'essai pour un échantillon revêtu (avec ou sans préoxydation) est également ajouté. Les fits paraboliques associés aux courbes thermogravimétriques obtenues en thermobalance avec et sans dépôts ont été ajoutés pour comparaison.*

Afin d'essayer de repousser au maximum dans le temps, la destruction de la pérovskite de lanthane, et l'effet bénéfique sur la cinétique d'oxydation, des tests complémentaires sont effectués. Des échantillons d'alliage K41X revêtus d'un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$  mais ne subissant pas d'étape de préoxydation (triangles jaunes), sont oxydés sous air sec à 800°C. L'évolution de la prise de masse de ces échantillons semble alors suivre la même cinétique d'oxydation que l'alliage nu indiquant, que même dans ce cas l'effet du dépôt ne peut être prolongé au-delà de 250 heures.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer pourquoi le revêtement ne permet plus de ralentir la croissance la couche d'oxyde au-delà de 250 heures. La première consiste à imaginer que le réservoir de lanthane initialement déposé sur l'alliage K41X est insuffisant pour venir ségréger dans les joints de grain du spinelle et de la chromine lorsque l'épaisseur (ou le volume) de l'oxyde devient trop important. Par ailleurs, l'importante déformation de la couche d'oxyde (et du substrat) et la taille de grains très réduite, ne permettent pas au lanthane d'être présent dans tous les joints de grains de l'oxyde, et ne formant ainsi plus une barrière homogène à la diffusion le long des joints. La diffusion cationique se faisant alors au travers d'une couche duplexe  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ , de la même manière que dans le cas où l'alliage n'est pas revêtu, il est normal de constater que l'évolution de la prise de masse suive la même cinétique.

## **B. Comportement sous un mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$**

### **1. Comportement en oxydation**

L'oxydation de l'alliage K41X revêtu d'un dépôt de  $\text{La}_2\text{O}_3$  suivie d'une préoxydation sous un mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à 800°C entraîne une très faible évolution morphologique de la couche d'oxyde en comparaison avec la morphologie obtenue après préoxydation. La couche reste compacte, adhérente et son épaisseur évolue très peu (0,1  $\mu\text{m}$ ). L'interface métal-oxyde reste très convoluée. Si l'on compare avec la morphologie de la couche d'oxyde obtenue à la surface de l'alliage K41X nu, on remarque que la présence du dépôt permet la disparition des pores au sein de la couche. Cependant, les épaisseurs de couches d'oxyde formées sur l'alliage nu et revêtu sont du même ordre de grandeur (respectivement 1,2  $\mu\text{m}$  et 1,0  $\mu\text{m}$ ).

Concernant la nature des phases formées, l'exposition pendant 250 heures sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  de l'alliage revêtu a permis l'apparition de nouvelles phases par comparaison avec l'état de préoxydation. La chromine et l'oxyde spinelle Mn-Cr sont toujours présents, mais la couche externe formée initialement de pérovskite  $\text{LaCrO}_3$  a évolué pour former un mélange de  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$ . La formation de la phase  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$  est possible car il est possible de dissoudre du titane dans la couche duplexe [212]. La littérature [77] relate la formation d'une phase  $\text{NdTi}_{21}\text{O}_{38}$  lors de l'oxydation à 1000°C sous air de l'alliage K41X. Il semble que cette phase ségrége aux joints de grains de la partie externe du spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Il est alors raisonnable de penser qu'il puisse en être de même dans le cas de notre étude pour la phase  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$ . En comparaison avec l'alliage K41X nu, la présence du revêtement inhibe la formation de la phase  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ .

Au final, la présence du dépôt entraîne par comparaison avec l'alliage nu, l'apparition de circonvolutions et d'une couche en extrême surface composée de ( $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$ ), la disparition des pores au sein de la couche et de la phase  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  en surface. Pour le reste, dans les deux cas, il se forme de la chromine et un spinelle Mn-Cr qui composent la majorité de la couche d'oxyde. L'application du dépôt a permis de rendre la couche d'oxyde plus compacte (absence de pores) et plus adhérente (accommodation des contraintes de croissance), ce qui la rend plus propice à une bonne protection de l'alliage K41X vis-à-vis de la corrosion.

### **1. Cinétique d'oxydation**

La prise de masse enregistrée en thermobalance lors des 250 heures d'oxydation de l'alliage K41X revêtu (0,03  $\text{mg}\cdot\text{cm}^2$ ) est beaucoup plus faible que celle enregistrée dans le cas de l'alliage nu (0,17  $\text{mg}\cdot\text{cm}^2$ ). Nous traitons la cinétique exactement comme dans le cas de l'alliage revêtu exposé sous air, en considérant que la vitesse de croissance de l'oxyde suit une loi parabolique complète tenant compte de la prise de masse liée à l'étape de préoxydation. Il en ressort alors que la constante parabolique de l'alliage revêtu ( $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ ) est plus faible que celle de l'alliage nu ( $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ ). La diffusion des espèces ioniques responsables de la croissance à travers la couche d'oxyde est donc ralentie. Comme indiqué précédemment, il se forme lors de l'oxydation la phase  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$  pouvant, d'après la littérature, ségréger aux joints de grains du spinelle Mn-Cr. De même il

est possible que des éléments réactifs issus des phases pérovskites LaCrO<sub>3</sub> et LaMnO<sub>3</sub> ségrègent aux joints de grains de la couche d'oxyde (chromine et/ou spinelle Mn-Cr). Comme expliqué dans le cas des échantillons revêtus exposés sous air, la ségrégation de La aux joints de grains de l'oxyde peut limiter voire bloquer la diffusion des ions responsables de la croissance. Ne connaissant pas le sens de croissance de l'oxyde il est impossible de conclure à ce sujet. Néanmoins, l'hypothèse selon laquelle la valeur de la constante parabolique mesurée est plus faible en présence du dépôt peut être liée à la présence d'éléments réactifs dans la couche d'oxyde. Des analyses complémentaires (MET par exemple) sont nécessaires pour confirmer cette idée.

La prise de masse enregistrée lors de l'oxydation à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O pour l'alliage K41X nu (0,17 mg.cm<sup>2</sup>) est plus faible que celle de l'alliage K41X revêtu prenant en compte l'étape de préoxydation (0,51 mg.cm<sup>2</sup>). Or l'épaisseur totale de la couche d'oxyde de l'alliage revêtu (1,0 μm) est inférieure à celle de l'alliage nu (1,2 μm). Comme expliqué précédemment dans le cas de l'exposition sous air, ce paradoxe est certainement lié à la circonvolution importante de la couche d'oxyde lorsque le revêtement est présent. En effet, la surface développée de l'échantillon est en réalité plus importante que celle mesurée initialement. Ceci permet d'expliquer pourquoi dans le cas des alliages revêtus, lorsque l'on sous-évalue la surface de réaction, la prise de masse ( $\Delta m/S$ ) est sur-évaluée.

Il a été montré précédemment lors des essais d'oxydation de longues durées sous air sec à 800 °C, que le rôle bénéfique du dépôt sur la croissance des couches d'oxyde pouvait disparaître au-delà de 250 heures. On peut se demander si un tel phénomène peut se produire dans le cas d'une exposition sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O sur des périodes similaires. Des essais sur de longues durées seraient donc nécessaires afin de répondre à cette question et de garantir l'effet bénéfique du dépôt sur la cinétique d'oxydation sur le long terme.

### ***C. Bilan concernant l'influence d'un dépôt sur l'oxydation de l'alliage K41X en milieu EHT***

Le revêtement de LaCrO<sub>3</sub> réalisé par MOCVD suivi d'une étape de préoxydation sur l'alliage K41X modifie le comportement en corrosion de l'alliage lorsqu'il est exposé pendant 250 heures à 800°C en milieu EHT.

Sous air, après 250 heures d'exposition, la croissance de la couche d'oxyde est ralentie. Les essais de traçage isotopique montrent que le mécanisme de croissance de la couche n'est pas modifié. Les éléments réactifs présents selon la littérature aux joints de grains de la couche d'oxyde, à défaut de bloquer complètement la diffusion des cations responsables de la croissance de la couche d'oxyde doivent en limiter la diffusion. La couche d'oxyde est de composition proche à celle obtenue dans le cas de l'alliage nu (couche duplexe Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) hormis la présence en extrême surface d'une couche de faible épaisseur composée d'un mélange LaCrO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>. La couche d'oxyde est compacte et adhérente. La présence de circonvolution indique que les éléments réactifs contenus dans le dépôt ont permis de modifier les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde qui peut désormais mieux accommoder les contraintes. Ceci engendre une très bonne adhérence lorsque de fortes contraintes thermiques sont imposées par un refroidissement rapide,

contrairement aux échantillons nus qui montrent un léger écaillage. L'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde lors de chocs thermiques est très importante dans le cadre des applications pour les interconnecteurs EHT, car ces derniers subiront certainement lors de leur fonctionnement des arrêts de fonctionnement entraînant des refroidissements de l'interconnecteur.

Les essais de longues durées (jusqu'à 2976 heures) sous air sec, montrent que l'adhérence des couches est toujours excellente contrairement aux alliages nus. Ces dernières restent très compactes. La résistance à la corrosion des couches d'oxyde sur de longues périodes est donc optimisée par la présence du revêtement. Cependant il semble que la cinétique de croissance au-delà de 250 heures suive la même allure que les alliages nus. Il est fort possible qu'après de longues durées d'exposition, les éléments réactifs potentiellement présents dans la couche d'oxyde ne jouent plus le rôle d'inhibiteur sur la diffusion des cations. Cela s'explique par une très forte circonvolution de la couche d'oxyde pour ces temps longs, rendant la répartition des éléments réactifs non-homogène. Cependant il a été montré que si la cinétique de croissance de la couche d'oxyde pour les alliages nus, n'était pas modifiée pendant la durée de vie de l'interconnecteur (40 000 heures), la couche d'oxyde finale mesurerait environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, ce qui est tout à fait raisonnable. Au final, lors d'une exposition sous air, à défaut de ralentir la croissance de la couche d'oxyde, la présence du dépôt permet d'en augmenter fortement l'adhérence, augmentant ainsi de manière très intéressante la résistance à la corrosion de l'alliage K41X.

Lors d'une exposition sous mélange  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ , la présence du dépôt permet de diminuer la cinétique de croissance de l'oxyde à la surface de l'alliage K41X et donc d'optimiser les propriétés de résistance à la corrosion. Exactement comme dans le cas des expositions sous air, le dépôt permet d'améliorer fortement les propriétés mécaniques et d'adhérence de la couche d'oxyde. Il permet également rendre plus compact la couche d'oxyde car les pores présents au sein de la couche dans le cas des échantillons nus, disparaissent en présence du dépôt. La majorité de la couche d'oxyde est composée de chromine et de l'oxyde spinelle Mn-Cr, tout comme dans le cas de l'alliage nu. Néanmoins la présence du dépôt en extrême surface et composé d'un mélange des phases  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$  et  $\text{LaTi}_2\text{O}_4$ , empêche la formation du spinelle inverse  $\text{MnTi}_2\text{O}_4$  observé en l'absence du dépôt. Au final, le dépôt permet d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage K41X sous un mélange  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  en diminuant la cinétique de croissance de l'oxyde, en améliorant l'adhérence de la couche et en supprimant la présence des pores au sein de la couche d'oxyde.

## IV. Discussion de l'influence d'un revêtement sur la résistivité de l'alliage K41X

Il est important de rappeler que l'utilisation de dépôts contenant des éléments réactifs tels que le lanthane a pour objectif de diminuer la résistivité des oxydes susceptibles de se former à la surface de l'alliage K41X (voir chapitre I, §VI.B). Cet effet peut être initié par le lanthane de plusieurs manières : par ralentissement de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde (couche moins épaisse), par dopage de la couche d'oxyde (modification des propriétés de semi-conduction) ou encore par la formation d'une couche d'oxyde dont la conductivité est plus faible (formation de  $\text{LaCrO}_3$ ) [144].

La Figure VI-20 illustre l'évolution de l'ASR mesurée par le banc CER-Gas pour les deux types de milieu EHT. Pour chaque graphique, est ajouté : la valeur critique d'ASR pour les applications EHT, l'évolution de l'ASR en l'absence de dépôt, et l'évolution de l'ASR calculée en considérant que seule l'épaisseur de la couche d'oxyde contrôle l'évolution de l'ASR en utilisant l'Equation IV-3. Pour cette dernière, le calcul se fait en tenant compte de la présence initiale d'une couche d'oxyde liée à l'étape de préoxydation et la valeur de la résistivité choisie est celle de la chromine ( $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=100 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ).

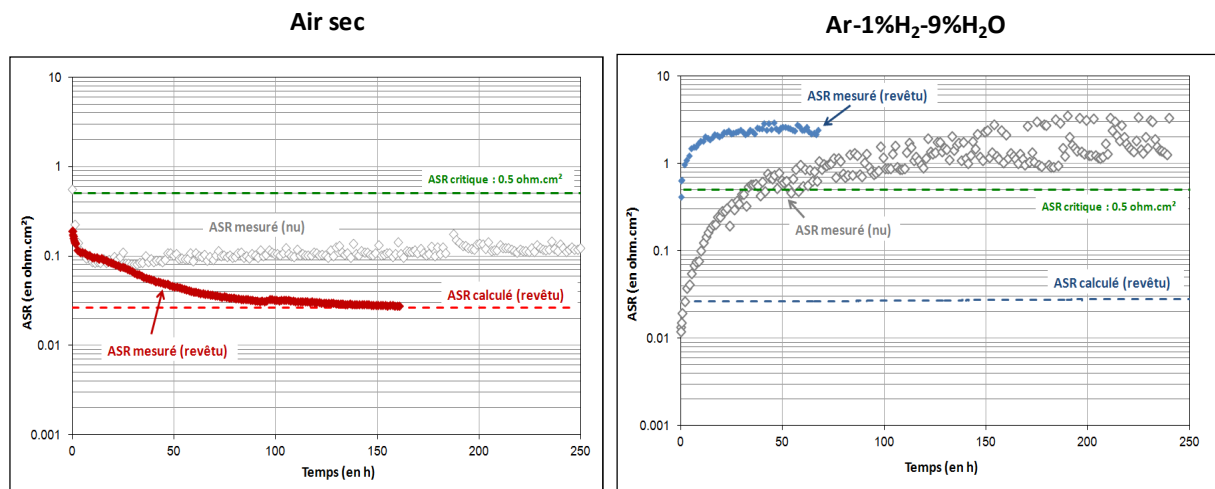


Figure VI-20 : Evolution de l'ASR de l'alliage K41X lors d'une exposition à  $800^\circ\text{C}$  sous air sec (à gauche) et sous  $\text{Ar-1}\%\text{H}_2\text{-9}\%\text{H}_2\text{O}$  (à droite). Pour chaque graphique, sont ajoutés : la valeur critique d'ASR pour les applications EHT, l'évolution de l'ASR en l'absence de dépôt et l'évolution de l'ASR calculée en considérant que seule l'épaisseur de la couche d'oxyde contrôle l'évolution de l'ASR.

Dans le cas des mesures sous air sec, l'ASR décroît dans les 100 premières heures pour ensuite se stabiliser. Après 160 heures d'exposition, la présence du dépôt a permis de diminuer la valeur ASR de presque un ordre de grandeur en comparaison avec l'alliage nu (de plus la valeur obtenue est très inférieure à l'ASR critique). Ce résultat est en accord avec les travaux de Nagai *et al.* [246, 247], Oichi *et al.* [186] et Fontana *et al.* [48, 203]. Cela peut s'expliquer par la présence des phases pérovskites  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{LaCrO}_3$  dont les résistivités (respectivement  $0,01 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à



1000°C) sont plus faibles que celle de la chromine. La diminution au cours du temps est peut-être associée à la formation de la phase LaMnO<sub>3</sub> au cours des 250 heures d'essai, car sa résistivité est deux ordres de grandeur inférieure à celle de LaCrO<sub>3</sub>, qui était initialement présent. On remarque également que l'ASR mesurée est égale à l'ASR calculée après 160 heures d'exposition. Cela tendrait à montrer que la croissance de la couche d'oxyde suffit à expliquer la valeur ASR obtenue. Or, nous avons défini lors des essais sous air, que la valeur mesurée était généralement supérieure à la valeur calculée en raison de la présence d'oxyde de silicium à l'interface métal-oxyde. Or, même en présence du dépôt, cette couche d'oxyde de silicium est présente, nous devrions donc tout comme sous air en observer l'effet négatif. Ceci confirme donc l'effet bénéfique qu'apporte la présence du dépôt sur la conductivité de la couche d'oxyde.

L'effet du dépôt apparaît donc comme extrêmement bénéfique après 160 heures d'exposition, sur la valeur obtenue (inférieure à la valeur ASR obtenue en l'absence du dépôt) et sur son évolution (faible décroissance). Cependant les essais d'oxydation de l'alliage K41X sous air sec sur de longues durées a clairement montré qu'après plusieurs milliers d'heures, le chromite de lanthane n'était plus présent en surface de l'oxyde. De plus il a également été montré qu'après ces temps longs d'exposition, le dépôt ne permettait plus de limiter la croissance de l'oxyde. L'impact du dépôt sur le long terme nécessite d'être donc d'être confirmé. Dans ce but, des échantillons CER-Gas revêtus sont actuellement en cours de vieillissement sous air sec, et des mesures seront effectuées après quelques milliers d'heures afin de conforter l'effet bénéfique des revêtements sur la résistivité de la couche d'oxyde.

Dans le cas de l'exposition de l'alliage K41X revêtu sous mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, on remarque que le paramètre ASR augmente pendant une dizaine d'heures pour ensuite rester constant. Par comparaison avec l'alliage nu, la valeur d'ASR finale obtenue est du même ordre de grandeur. Cette valeur reste donc trop importante dans le cadre des applications EHT au regard de la valeur d'ASR critique. L'allure de la courbe, ne correspond pas à celle calculée dans le cas où seule la croissance de la couche d'oxyde serait responsable de l'évolution de l'ASR. En effet, comme dans le cas des alliages nus, la valeur de l'ASR mesurée en milieu Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O pour les alliages revêtus est très supérieure à celle enregistrée sous air sec.

Il est raisonnable de penser, de manière identique au cas des alliages nus, que la présence de protons dans la couche d'oxyde au cours de l'essai augmente fortement la résistivité. La grande différence est que dans le cas des alliages nus, d'après le mécanisme d'oxydation sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, l'hydrogène est issu de la vapeur d'eau et s'incorpore dans la couche via le transport d'espèces OH<sub>o</sub> responsable de la croissance de celle-ci. Dans le cas de l'alliage revêtu, l'essentiel de l'épaisseur de la couche d'oxyde est formée lors de l'étape de préoxydation sous air (en l'absence d'hydrogène). Il n'y a donc pas d'hydrogène dans la couche d'oxyde au début de l'essai ASR. L'hydrogène issu du milieu s'y incorpore au cours de l'essai sur le dispositif CER-Gas. Ce phénomène pourrait éventuellement expliquer la croissance de l'ASR dans les 150 premières heures qui pourrait correspondre au temps nécessaire pour que les protons s'insèrent dans la couche d'oxyde. Ensuite l'évolution très stable pourrait correspondre à la croissance très limitée de la couche d'oxyde en raison de la présence du lanthane.

La présence du dépôt ne permet donc pas de supprimer l'effet néfaste, engendré par la présence d'hydrogène dans le milieu sur l'ASR. Ce résultat est en désaccord avec les résultats obtenus par Oishi et Yamazaki [186] qui obtiennent un effet bénéfique sur la mesure ASR de l'alliage Inconel 600 (Ni-16Cr) en milieu H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à 900°C, en raison d'un dopage au lanthane. La valeur d'ASR

obtenue est alors un ordre de grandeur inférieure à celle obtenue en l'absence de lanthane. Cette différence de comportement en présence de lanthane peut s'expliquer par la différence des mécanismes d'oxydation mis en jeu (alliage différent), par le mode d'introduction du lanthane ou encore par la nature des phases présentes dans la couche d'oxyde.

Au final, l'effet du revêtement  $\text{LaCrO}_3$  sur l'évolution de l'ASR de l'alliage K41X en milieu  $\text{Ar}-1\%\text{H}_2-9\%\text{H}_2\text{O}$  n'est pas bénéfique sur l'ASR en raison du rôle prépondérant des protons issus du milieu dans la couche d'oxyde.

### ***III. Bilan concernant l'effet d'un revêtement $\text{LaCrO}_3$ sur l'ASR de l'alliage K41X en milieu EHT***

En l'absence de revêtement, l'évolution de l'ASR sous air sec de l'alliage K41X est contrôlée par la croissance du film d'oxyde. La présence de la couche d'oxyde de silicium à l'interface métal-oxyde augmente sensiblement cette valeur. Dans le cadre d'une application pour l'électrolyse haute température, une estimation ASR sur 40 000 heures en se basant sur les observations donne une valeur inférieure (mais proche) de l'ASR critique. Cet alliage, même non revêtu est donc compatible avec une application d'interconnecteur pour l'EHT côté air.

La présence du revêtement permet sous air de diminuer sensiblement la valeur ASR finale après 180 heures d'exposition. De plus son évolution est relativement stable. **L'application du revêtement  $\text{LaCrO}_3$  est donc très bénéfique pour l'interconnecteur d'EHT en milieu anodique (air).**

Lorsque l'échantillon d'alliage K41X nu est exposé pendant 250 heures sous un mélange  $\text{Ar}-1\%\text{H}_2-9\%\text{H}_2\text{O}$ , l'ASR augmente fortement en comparaison avec l'ASR obtenue sous air. La valeur finale est très supérieure à l'ASR critique, ce qui est très problématique pour l'utilisation de l'alliage comme interconnecteur. Des études plus approfondies ont permis de montrer que l'augmentation de la valeur ASR est directement liée à la présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde. Le rôle des espèces  $\text{OH}_o^\circ$  pourrait être clé dans ce mécanisme. Ces espèces se forment par interaction entre la vapeur d'eau du milieu et les lacunes d'oxygène présentes dans l'oxyde. Ces défauts jouent directement sur la concentration de porteurs de charges ( $h^\circ$ ,  $e^\circ$ ) et donc sur la résistivité de la couche d'oxyde.

La présence du revêtement ne permet pas de diminuer la valeur ASR en milieu  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Il est très probable que malgré la présence du dépôt contenant des éléments réactifs, des espèces  $\text{OH}_o^\circ$  intègrent la couche d'oxyde augmentant fortement la valeur ASR.

Pour conclure, dans le cadre des applications EHT, l'alliage K41X revêtu apparaît comme un bon candidat pour la fabrication des interconnecteurs, à la vue des résultats en environnement anodique. Ce n'est pas en revanche à la vue de son comportement du côté cathodique. Ceci n'étant pas lié essentiellement aux propriétés de conduction électronique du matériau oxydé, mais plutôt à la nature même du milieu qui contient de l'hydrogène. L'utilisation de ce matériau comme interconnecteur dans ce milieu nécessite de trouver une solution pour éviter l'incorporation de l'hydrogène issu de la vapeur d'eau dans la couche d'oxyde. Une idée consisterait à penser à un dépôt susceptible de limiter le passage de l'hydrogène dans l'oxyde.



*Conclusion générale  
et perspectives*



L'un des objectifs de cette étude était d'évaluer la résistance à la corrosion et la résistivité électronique de l'alliage K41X à 800°C et en milieu EHT (air sec et Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ ), **en vue de son utilisation comme interconnecteur**. L'étude d'un revêtement de  $LaCrO_3$  avait pour but d'estimer si son utilisation offrait une solution pour améliorer les performances de cet alliage.

Lors d'une exposition sous atmosphère anodique (air sec) à 800°C pendant 250 heures, l'alliage K41X non-revêtu offre une bonne résistance à la corrosion en formant une couche duplexe  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$  dense et adhérente dont la cinétique de croissance suit une loi parabolique. Pour des temps d'exposition supérieurs ( $\approx 3000$  h), la nature et la morphologie des couches d'oxyde est relativement proche et il a été conclu que la croissance de l'oxyde suivait la même cinétique parabolique que celle déterminée après 250 heures d'essai en thermobalance. La résistance à la corrosion est donc maintenue pour un temps d'exposition assez importants même si l'on est assez loin de la durée de vie réelle de l'interconnecteur (40 000 heures). L'extrapolation de la loi cinétique parabolique pour une durée de vie d'un interconnecteur indique que la couche d'oxyde mesurerait 19,8  $\mu m$  d'épaisseur. **Cette épaisseur de couche d'oxyde paraît tout à fait compatible avec le maintien d'une protection efficace vis-à-vis de la corrosion**. Les résultats ont toutefois montré que la couche d'oxyde formée pouvait être sensible à un écaillage localisé lorsque l'alliage est soumis à une vitesse de refroidissement trop importante. Ce paramètre est à prendre en compte car en fonctionnement, les dispositifs d'EHT peuvent être temporairement stoppés (maintenance, panne...), soumettant ainsi les pièces d'interconnecteur à un refroidissement. Cependant, il a été montré que si cette chute de température est contrôlée (vitesse suffisamment lente), la couche d'oxyde protectrice reste adhérente. Concernant l'alliage revêtu  $LaCrO_3$ , en prenant en compte l'épaisseur liée à l'étape de préoxydation, la couche ne mesurerait que 20,7  $\mu m$  après 40 000 heures, garantissant une bonne résistance à la corrosion. Il a été montré que même si **le revêtement** ne permettait pas de diminuer la cinétique de croissance de la couche d'oxyde après 3000 heures d'exposition, ce dernier **garantissait l'adhérence de la couche d'oxyde** lors d'une importante et rapide diminution de la température telle que celles qui sont susceptibles d'être rencontrées sur les dispositifs EHT.

Le comportement résistif de l'alliage K41X non-revêtu sous air semble être principalement contrôlé par la croissance de la couche d'oxyde duplexe à la surface de l'alliage. Cependant, la présence d'une couche d'oxyde de silicium à l'interface métal-oxyde augmente sensiblement la valeur d'ASR. **En extrapolant la croissance de la couche d'oxyde sur la durée de vie d'un interconnecteur**, et en prenant en compte la présence de la couche de  $SiO_2$ , **la valeur d'ASR estimée pour 40 000 heures d'essai se situe entre 0,5 et 2  $\Omega.cm^2$** . La variation de cette valeur est corrélée à l'épaisseur supposée de la couche d'oxyde de silicium. Même si ces valeurs sont légèrement supérieures à l'ASR critique définie pour les interconnecteurs, elles restent dans un ordre de grandeur raisonnable. La présence du **revêtement de  $LaCrO_3$**  offre un effet bénéfique après 160 heures d'exposition, puisqu'il **permet d'améliorer la valeur ASR d'environ un ordre de grandeur**. Cet effet s'explique notamment par la formation des pérovskites  $LaMnO_3$  et  $LaCrO_3$  dont les résistivités sont bien inférieures à celle de la chromine. Cependant cet effet bénéfique devra être confirmé sur des temps d'exposition plus longs.

Sous atmosphère cathodique (Ar- $H_2$ - $H_2O$ ), il se forme, de la même manière qu'en milieu anodique, une couche d'oxyde duplexe  $Cr_2O_3/(Mn,Cr)_3O_4$  adhérente. La différence réside essentiellement dans la formation supplémentaire d'une couche d'oxyde spinelle  $Mn_2TiO_4$  de faible épaisseur en extrême surface, et dans la formation de pores à l'interface chromine/oxydes spinelles.

Néanmoins, compte tenu de la cinétique de croissance lente suivant une loi parabolique complète, il apparaît que cet alliage offre une bonne résistance à la corrosion en milieu cathodique après 250 heures d'exposition. En extrapolant la cinétique de la croissance de cette couche à la durée de vie d'un interconnecteur, l'épaisseur de l'oxyde serait alors de 13,1  $\mu\text{m}$ , ce qui est compatible avec un maintien du caractère protecteur de la couche d'oxyde. La présence d'un revêtement de  $\text{LaCrO}_3$  a eu pour effet de ralentir la cinétique d'oxydation, et de rendre plus compacte les couches d'oxyde, optimisant ainsi un peu plus la résistance à la corrosion de l'alliage. Néanmoins, à la différence des essais sous air sec, des essais de plus longues durées n'ayant pas été effectués, le maintien de cet effet dans le temps reste à être confirmé. **Le comportement résistif des couches d'oxyde formées sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  constitue le point problématique pour une utilisation de l'alliage K41X comme interconnecteur d'EHT.** En effet, il a été montré, que malgré une épaisseur de couche d'oxyde inférieure à celle obtenue sous air sec, le paramètre ASR mesuré après 250 heures d'essai est un ordre de grandeur supérieur à l'ASR critique. **La valeur d'ASR obtenue par extrapolation pour 40 000 heures est de 36  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , ce qui est incompatible avec une utilisation comme interconnecteur.** Malheureusement, la **présence du revêtement  $\text{LaCrO}_3$  ne permet pas d'améliorer la résistivité de l'alliage K41X** puisque la valeur ASR mesurée après 250 heures est sensiblement identique.

Au bilan, il apparaît que l'alliage K41X en milieu anodique offre de bonnes garanties tant du point de vue de la résistance à la corrosion que de la conductivité pour une utilisation comme interconnecteur. D'autant plus que la présence d'un revêtement permet de renforcer cette conclusion. En milieu cathodique, la résistance à la corrosion est satisfaisante, mais la résistivité électronique des couches d'oxyde semble incompatible avec une fonction d'interconnecteur. Ceci constitue le verrou technologique essentiel à lever pour pouvoir garantir le bon fonctionnement d'un interconnecteur fabriqué à partir de l'alliage K41X.

Parallèlement, cette étude avait pour but d'amener des éléments de compréhension plus fondamentaux quant aux **mécanismes d'oxydation** et au **comportement résistif des couches d'oxyde** formées. Pour cela des essais de marquages isotopiques et des caractérisations des couches d'oxyde par photoelectrochimique ont été réalisés pour les deux milieux.

Sous air, Il apparaît clairement que **la croissance de la couche est cationique** et que les défauts cristallins responsables de la croissance de la couche par diffusion, sont **l'atome de chrome et de manganèse en position interstitielle**. La présence d'un revêtement de  $\text{LaCrO}_3$  sur l'alliage K41X semble avoir un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion sur 250 heures d'essais en diminuant la croissance de la couche (et probablement le  $k_p$ ). Les essais de marquage isotopique montrent que cet effet est lié à un **ralentissement des phénomènes de diffusion** au sein de la couche et non à une modification du mécanisme de croissance comme souvent observé dans la littérature lorsque des éléments réactifs sont présents. Cependant il apparaît qu'au delà de 250 heures, la présence du dépôt n'offre plus aucun effet, et dans ce cas l'évolution de la prise de masse semble proche de celle mesurée en l'absence du revêtement.

Sous mélange  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  le mécanisme est différent de celui rencontré sous air. En effet, **la croissance est anionique**. Les défauts majoritaires impliqués dans la croissance sont

vraisemblablement les **lacunes d'oxygène** et les **atomes de manganèse en position interstitielle**. **Les lacunes permettent notamment le transport d'espèces  $\text{OH}_\circ^\circ$**  qui vont réagir aux interfaces afin de faire croître la couche d'oxyde. Ce changement de mécanisme se traduit par une légère diminution de la cinétique de croissance en comparaison avec celle obtenue sous air. L'origine de ce changement de mécanisme peut être liée à la présence des espèces  $\text{OH}_\circ^\circ$  qui viendraient modifier les concentrations de défauts cristallins dans la couche d'oxyde.

Il a été montré par des mesures d'ASR avec changement de milieu in situ et sous atmosphère  $\text{D}_2\text{-H}_2\text{O}$ , que l'origine de ce **comportement particulièrement résistif sous mélange  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ , est liée à la présence au sein couche d'oxyde, d'hydrogène issue de la vapeur d'eau**. Ce résultat est particulièrement important puisque même si la corrélation entre la présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde, et une modification de son comportement résistif a déjà été évoquée dans la littérature, il n'avait jamais été clairement mis en évidence l'origine du protons ( $\text{H}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ).



A l'issue de ces travaux, plusieurs questions restent en suspens et des essais complémentaires seront nécessaires afin d'y apporter des réponses.

D'un point vue fondamental et concernant la problématique général de l'effet de la vapeur d'eau en oxydation haute température, le mécanisme d'oxydation identifié sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  nécessite d'être affiné. Des essais de traceurs sous  $\text{H}_2\text{-H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2\text{-H}_2^{18}\text{O}$  permettraient de confirmer à la fois le caractère anionique de la croissance de l'oxyde et le phénomène de consommation de la chromine lors de la croissance du spinelle. De même, afin de comprendre comment la composition du milieu agit sur la cinétique d'oxydation, il paraît intéressant d'effectuer des mesures de cinétique d'oxydation en faisant varier le ratio  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ . En effet, partant de l'hypothèse que la formation des espèces  $\text{OH}_\circ^\circ$  (responsables de la croissance de la couche d'oxyde) est contrôlée par la  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , un changement de ratio pourrait entraîner une modification de la cinétique. Outre des éléments de compréhension dans le cadre général des phénomènes d'oxydation, cette étude amènerait aussi des éléments pertinents d'un point de vue plus technologique. En effet dans un système EHT alimenté en entrée en vapeur d'eau et produisant en sortie de l'hydrogène, le rapport  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  évolue côté cathode au fil du stack. Il est donc nécessaire de savoir si cette évolution du milieu cathodique entraîne une perte du rôle protecteur de la couche d'oxyde.

D'un point de vue technologique, le comportement de l'alliage sous air sec offre satisfaction quant à sa résistance à la corrosion jusqu'à 3000 heures ; cependant, il sera nécessaire de vérifier que cet effet perdure dans le temps et qu'il n'existe pas une modification du mécanisme de croissance pour des durées d'utilisation supérieures. Pour cela, des échantillons sont actuellement toujours présents dans le four puits et permettront d'ici à la fin de l'année d'obtenir des informations pour des durées allant jusque 10 000 heures, soit le quart du temps de vie d'un interconnecteur. Ces échantillons permettront peut-être de valider définitivement le mécanisme et de confirmer la forte capacité de cet alliage à supporter l'environnement anodique. De même, des échantillon CER-Gas



sont également disposés dans ce four et permettront d'obtenir des valeurs ASR pour des temps similaires, afin de confirmer l'extrapolation faites à partir du comportement observé sur 250 heures. Ces mesures sont d'autant plus importantes, qu'il en existe très peu dans la littérature sur des temps aussi longs. Le comportement sur le long terme de cet alliage en milieu cathodique doit être étudié de la même manière que sous air sec. Le CEA dispose du dispositif destiné à mettre en place ces essais dans les prochains mois.

Par ailleurs, il a été défini dans cette étude, pour des raisons pratiques, que les teneurs en hydrogène et en vapeur d'eau serait diluée d'un rapport 10 par rapport au teneur réelles rencontrée en milieu réel d'électrolyse. Reste à vérifier que cette dilution n'a pas d'impact sur l'oxydation de l'alliage K41X. De plus, il est légitime à la vue des résultats de mesures ASR en milieu H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O de s'interroger plus particulièrement sur le comportement résistif en milieu H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O non dilué.

Même si le revêtement testé ici n'a pas permis d'améliorer le paramètre ASR en milieu cathodique un revêtement semble nécessaire pour éviter l'incorporation de protons dans la couche d'oxyde. Une solution consisterait à trouver un revêtement qui empêcherait cet effet néfaste. Actuellement dans le cadre de l'ANR ICARE [254], plusieurs laboratoires et industriels français travaillent à la mise au point de dépôts pour matériaux d'interconnecteur EHT afin d'améliorer le comportement résistif d'alliage industriel, notamment sous mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Certains de ces dépôts offrent des résultats très prometteurs.

Enfin, certains points clés, tant du point de vue technologique que sur un plan plus fondamental, n'ont pas été abordés lors de cette étude. On peut citer :

- le rôle de la circulation d'un courant au cours de l'oxydation qui peut, suivant la nature des espèces diffusante, accélérer ou ralentir la cinétique d'oxydation.
- le comportement en atmosphère duale (une face exposée sous air sec et la seconde sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) est également un point important puisqu'il a été démontré que l'hydrogène présent du côté cathodique pouvait traverser l'alliage pour se retrouver du côté anodique. Dans ce cas, le comportement du côté anodique (cinétique, morphologie et nature des oxydes) est grandement modifié.
- la compatibilité de l'interconnecteur avec matériaux constituant la cellule d'électrolyse car des interactions à haute température peuvent intervenir, notamment les problèmes liés au phénomène d'évaporation des oxydes de chrome.





## Références

1. Ngo C., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 5-8
2. BP Statistical Review of World Energy, <http://www.bp.com/statisticalreview>, (2006)
3. De Perthuis C. et Trotignon R., *Questions Internationnales*, mai-juin (2010)
4. Mustelier J. P., *Lumières Landaises* 48 (2003)
5. Maljean-Dubois S., Institut du développement durable et des relations internationales (L'observance du protocole de Kyoto sur les changements climatiques, synthèse) 1, (2007)
6. Hacque F., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 15-17
7. Hulot J. C., *Les Clefs du CEA 50-51* (2004) 15-17
8. Bataille C. et Birraux C., Rapport Parlementaire 2965 : Les nouvelles technologies de l'énergie et la séquestration du dioxyde de carbone : aspects scientifiques et techniques, (2005)
9. Barbier F. et Priem T., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 65-68
10. Smith A. R. et Klosek J., *Fuel Processing Technology* 70 (2), (2001) 115-134
11. Baudouin C., His S. et Jonchère J. P., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 31-32
12. Holladay J. D., Hu J., King D. L. et Wang Y., *Catalysis Today* 139 (4), (2009) 244-260
13. Brisse A. et Zahid J. S. M., *International Journal of Hydrogen Energy* 33, (2008) 5375-5382
14. Junker M., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 35-36
15. Gallet D. et Grastien R., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 37-41
16. Association Française de l'hydrogène, *Mémento de l'Hydrogène* <http://www.afh2.org/f/index.php?c=7>, Fiche 3.2.1 (2004)
17. Dufoix M., Mastrangelo J.-F. et Valmage F., *Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques?* <http://www.enpc.fr/fr/formations/ecolevirt/traveleves/cc/cc0304/hydrogene/H2.htm>, (2004)
18. *Wikipedia*, Lien vers la version citée : [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Production\\_d%27hydrog%C3%A8ne&oldid=61300791](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Production_d%27hydrog%C3%A8ne&oldid=61300791), (2011)
19. International Atomic Energy Agency, *Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power*, TECDOC-1085, Vienna (Austria), (1999)
20. Rivera-Tinoco R., Mansilla C. et Bouallou C., *Energy Conversion and Management* 51 (12), (2010) 2623-2634
21. Utgikar V. et Thiesen T., *International Journal of Hydrogen Energy* 31, (2006) 939-944
22. Muradov N. Z. et Veziroglu T. N., *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (23), (2008) 6804-6939
23. Agator J. M., *Les Clefs du CEA 50-51*, (2004) 26-28
24. Lemus R. G. et Martínez Duart J. M., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (9), (2010) 3929-3936
25. Doenitz W., Schmidberger R., Steinheil E. et Streicher R., *International Journal of Hydrogen Energy* 5, (1980) 55-63
26. Doenitz W. et Erdle E., *International Journal of Hydrogen Energy* 10, (1985) 291-295
27. Erdle E., Gross J. et Meyringer V., Proceedings : 3<sup>rd</sup> International Workshop on Central Receiver System and High-Temperature Electrolysis of Steam, 23-27 juin, Konstanz, Germany, Ed. Springer, (1986) 727-736
28. Singhal S. C. et Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Ed. Elsevier, (2003) 1-4
29. Association Française de l'hydrogène, *Mémento de l'Hydrogène* <http://www.afh2.org/f/index.php?c=7>, Fiche 5.2.6 (2010)
30. Penner S. S., Appleby A. J., Baker B. S., Bates J. L., Buss L. B., Dollard W. J., Fartis P. J., Gillis E. A., Gunsher J. A., Khandkar A., Krumpelt M., O'Sullivan J. B., Runte G., Savinell R. F., Selman J. R., Shores D. A., et Tarman P., *Energy* 20 (5), (1995) 331-470

31. Piaget C. et Desgranges C., Rapport d'étude pour le Diplôme de Recherche Technologique, CEA Saclay DEN/DANS/DPC/SCCME 09-793-A, (2009)
32. Meunier C., Bertrand G. et Gaffet E., Proceedings : *Matériaux 2002*, 21-25 octobre, Tours, France, (2002)
33. Dotelli G., Pelosato R. et Sora I. N., Proceedings : *The Sixth Italian Conference On Chemical and Process Engineering*, 8-11 juin, Pise, Italie, AIDIC, (2003)
34. Zhu W. Z. et Deevi S. C., *Materials Research Bulletin* 38 (6), (2003) 957-972
35. Weber A. et Ivers-Tiffée E., *Journal of Power Sources*, 127 (1-2), (2004) 273-283
36. Rigal E., Rapport technique, CEA Grenoble DTH/DR/2006/64, (2006)
37. Antoni L., *Materials Sciences Forum* 461-464, (2004) 1073-1090
38. Matsuzaki Y. et Yasuda I., *Solid State Ionics* 132 (3-4), (2000) 271-278
39. Nielsen J. et Jacobsen T., *Solid State Ionics* 179 (27-32), (2008) 1314-1319
40. Singhal S. C. et Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Ed. Elsevier, (2003) 301-303
41. Sasaki K., Wurth J. P., Gschwend R., Godickemeier M. et Gauckler L. J., *Journal of The Electrochemical Society* 143 (2), (1996) 530-543
42. Horita T., Yamaji K., Ishikawa M., Sakai N., Yokokawa H., Kawada T. et Kato T., *Journal of the Electrochemical Society* 145, (1998) 3196-3202
43. Badwal S. P. S., Deller R., Foger K., Ramprakash Y. et Zhang J. P., *Solid State Ionics* 99 (3-4), (1997) 297-310
44. Yang Z., Weil K. S., Paxton D. M. et Stevenson J. W., *Journal of The Electrochemical Society* 150, (2003) A1188-A1201
45. Quadackers W. J., Pirón-Abellán J., Shemet V. et Sigheiser L., *Materials at High Temperature* 20, (2003) 115-127
46. Zhu W. Z. et Deevi S. C., *Materials Science and Engineering A* 348 (1-2), (2003) 227-243
47. Fergus J. W., *Materials Science and Engineering A* 397 (1-2), (2005) 271-283
48. Fontana S., Amendola R., Chevalier S., Piccardo P., Caboche G., Viviani M., Molins R. et Sennour M., *Journal of Power Sources* 171 (2), (2007) 652-662
49. Zhu W. Z. et Deevi S. C., *Materials Science and Engineering A* 348 (1-2), (2003) 227-243
50. Kofstad P. et Bredesen R., *Solid State Ionics* 52 (1-3), (1992) 69-75
51. Kadowaki T., Shiomitsu T., Matsuda E., Nakagawa H., Tsuneizumi H. et Maruyama T., *Solid State Ionics* 67 (1-2), (1993) 65-69
52. Antepará I., Villarreal I., Rodríguez-Martínez L. M., Lecanda N., Castro U. et Laresgoiti A., *Journal of Power Sources* 151, (2005) 103-107
53. Brylewski T., Nanko M., Maruyama T. et Przybylski K. U., *Solid State Ionics* 143 (2), (2001) 131-150
54. Geng S. J., Zhu J. H. et Lu Z. G., *Solid State Ionics* 177, (2006) 559-568
55. England D. M. et Virkar A. V., *Journal of The Electrochemical Society* 146 (9), (1999) 3196-3202
56. England D. M. et Virkar A. V., *Journal of The Electrochemical Society* 148 (4), (2001) A330-A338
57. Chen L., Yang Z., Jha B., Xia G. et Stevenson J. W., *Journal of Power Sources* 152 (2005) 40-45
58. Kofstad P., *High Temperature Corrosion*, Ed. Elsevier Applied Science, (1988)
59. Sarrazin P., Galerie A. et Fouletier J., *Les mécanismes de la corrosion sèche : Une approche cinétique*, Ed. EDP Sciences, (2000)
60. Chevalier S., *Mechanisms and Kinetics of Oxidation*, dans *Shreir's Corrosion*, Ed. Elsevier, (2010) 132-152
61. Birks N., Meier G. H. et Pettit F. S., *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, Ed. Cambridge Press, (2006) 340
62. Young D. J., *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Ed. Elsevier Science, (2008)
63. Béranger G., Colson J. C. et Dabosi F., *Corrosion des Matériaux à Haute Température*, Ecole d'hiver du CNRS (Piau-Engaly, France, 1985), Ed. Editions de Physique, (1987) 825
64. Baïlon J. P. et Dorlot J. M., *Des Matériaux*, Ed. Presses Internationales Polytechnique, (2000) 736

65. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database, Outokumpu, *HSC Chemistry version 5.1* for Windows
66. Antoni L. et Galerie A., *Techniques de l'Ingénieur* M4228 (2003)
67. Monceau D. et B. P., *Oxidation of metals* 50, (1998) 477-493
68. Landolt D., *Traité des Matériaux*, Vol. 12: *Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux*, Ed. PPur Presses Polytechniques, (1997)
69. Wagner C., *Zeitschrift für Physik* B21, (1933) 25-41
70. Wagner C., *Journal of The Electrochemical Society* 99 (10), (1952) 369-380
71. Huntz A. M. et Pieraggi B., *Oxydation des Matériaux Métalliques*, Ed. Lavoisier, (2003)
72. Mrowec S., *Defects and Diffusion in Solids, an Introduction*, Ed. Elsevier (1980)
73. Guillou S., Cabet C., Desgranges C., Marchetti L. et Wouters Y., *Oxidation of Metals* 76 (3-4), (2011) 193-214
74. Guillou S., Cabet C. et Desgranges C. Rapport d'étude pour le Diplôme de Recherche Technologique, CEA Saclay DANS/DEN/DPC/SCCME 09-799-A, (2009)
75. Tsai S. C., Huntz A. M. et Philibert J., *Journal of Defect and Diffusion Forum* 143-147, (1997) 1195-1201
76. Hindam H. et D.P. W., *Oxydation of Metals* 18 (5-6), (1982) 245-284
77. Chevalier S., Bonnet G., Fielitz P., Strehl G., Weber S., Borchardt G., Colson J. C. et Larpin J. P., *Materials at High Temperatures* 17 (2), (2000) 247-256
78. Horita T., Xiong Y., Yamaji K., Kishimoto H., Sakai N., Brito M. E. et Yokokawa H., *Solid State Ionics* 174, (2004) 41-48
79. Skeldon M., Calvert J. M. et Lees D. G., *Oxidation of metals* 28, (1987) 109-125
80. Kofstad P. et Lillerud K. P., *Journal of The Electrochemical Society* 127 (11), (1980) 2410-2419
81. Hagel W. C. et Seybolt A. U., *Journal of The Electrochemical Society* 108 (12), (1961) 1146-1152
82. Kofstad P., *Oxydation of Metals* 44 (1-2), (1995) 3-27
83. Atkinson A. et Taylor R., *Transport in Nonstoichiometric Oxides* 129, (1984) 285-295
84. Matsui T. et Naito K., *Journal of Nuclear Materials* 136 (1), (1985) 78-82
85. Greskovich C., *Journal of American Ceramics society* 67 (6), (1984) C111-C112
86. Young E. W. A., Stiphout P.C.M. et d.Wit J.H.W., *Journal of The Electrochemical Society* 132, (1985) 884-886
87. Przybylski K., *Materials Science and Engineering: A* 120-121 (Part 2), (1989) 509-517
88. Henry S., Mougín J., Wouters Y., Petit J. P. et Galerie A., *Materials at High Temperature* 17, (2000) 231-235
89. Galerie A., Wouters Y. et Caillet M., *Materials Science Forum* 369-372 (part.1), (2001) 231-238
90. Bucher L., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2004)
91. Cabouro G., Caboche G., Chevalier S. et Piccardo P., *Journal of Power Sources* 156 (1), (2006) 39-44
92. Chandra-Ambhorn S., Wouters Y., Antoni L., Toscan F. et Galerie A., *Journal of Power Sources* 171 (2), (2007) 688-695
93. Geng S. et Zhu J., *Journal of Power Sources* 160 (2), (2006) 1009-1016
94. Fontana S., Chevalier S. et Caboche G., *Journal of Power Sources* 193 (1), (2009) 136-145
95. Liu W. N., Sun X., Stephens E. et Khaleel M., *Corrosion Science* 53 (7), (2011) 2406-2412
96. Jian L., Jian P., Bing H. et Xie G., *Journal of Power Sources* 159, (2006) 641-645
97. Lobnig R. E., Schmidt H. P., Hennesen K. et Grabke H. J., *Oxidation of Metals* 37 (1), (1992) 81-93
98. Montero X., Tietz F., Stöver D., Cassir M. et Villarreal I., *Corrosion Science* 51 (1), (2009) 110-118
99. Horita T., Kishimoto H., Yamaji K., Sakai N., Xiong Y., Brito M. E. et Yokokawa H., *Journal of Power Sources* 157 (2), (2006) 681-687
100. Ennis P. J. et Quadackers W. J, *Proceeding : Conference on High Temperature Alloys*, (1987)
101. Mougín J., Dupeux M., Antoni L. et Galerie A., *Materials Science and Engineering A* 359 (1-2), (2003) 44-51
102. Geng S. J., Zhu J. H., et Lu Z. G., *Scripta Materialia* 55 (3), (2006) 239-242

103. Galerie A., *High Temperature Corrosion of Chromia-forming Iron, Nickel and Cobalt-base Alloys*, dans *Shreir's Corrosion*, Ed. Elsevier, (2010) 583-605
104. Zima G. E., *Transactions of the American Society for Metals* 49, (1957) 924-947
105. Yang Z., Xia G.-G. et Stevenson J. W., *Journal of Power Sources* 160 (2), (2006) 1104-1110
106. Zurek J., Young D. J., Essuman E., Hänsel M., Penkalla H. J., Niewolak L. et Quadackers W. J., *Materials Science and Engineering: A* 477 (1-2), (2008) 259-270
107. Kim D., Sah I. et Jang C., *Journal of Nuclear Materials* 405 (1), (2010) 9-16
108. Christ H. J., Berchtold L. et Sockel H. G., *Oxydation of Metals* 26, (1986) 45-76
109. Rabbani F., *Oxydation of Metals* 54 (1-2), (2000) 139-153
110. Yang Z., Xia G.-G., Wang C.-M., Nie Z., Templeton J., Stevenson J. W. et Singh P., *Journal of Power Sources* 183 (2), (2008) 660-667
111. Chandra-Ambhorn S., Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2006)
112. Michalik M., Hansel M., Zurek J., Singheiser L. et Quadackers W., *Materials at High Temperature* 22 (3-4), (2005) 213-221
113. Saunders S. R. J., Monteiro M. et Rizzo F., *Progress in Materials Science* 53 (5), (2008) 775-837
114. Rahmel A. et Tobolski J., *Corrosion Science* 5, (1965) 333-346
115. Quadackers W., Ennis P. J., Zurek J. et Michalik M., *Materials at High Temperatures* 22 (1-2), (2005) 47-60
116. Young D. J., *Materials Science Forum* 595-598, (2008) 1189-1197
117. Quadackers W. J. et Zurek J., *Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments*, dans *Shreir's Corrosion*, Ed. Elsevier (2010) 407-456
118. Huczowski P., Ertl S., Piron-Abellan J., Christiansen N., Höfler T., Shemet V., Singheiser L. et Quadackers W. J., *Materials at High Temperatures* 22, (2006) 253-262
119. Jacob Y. P., Haanappel V. A. C., Stroosnijder M. F., Buscail H., Fielitz P. et Borchardt G., *Corrosion Science* 44 (9), (2002) 2027-2039
120. Przybylski K. et Yurek G. J., *Journal of The Electrochemical Society* 135 (2), (1988) 517-523
121. Othman N. K., Othman N., Zhang J. et Young D. J., *Corrosion Science* 51 (12), (2009) 3039-3049
122. Mikkelsen L. et Linderoth S., *Materials Science and Engineering A* 361, (2003) 198-212
123. Hänsel M., Quadackers W. J. et Young D. J., *Oxidation of Metals* 59 (3), (2003) 285-301
124. Raynaud G. M. et Rapp R. A., Proceedings : *International Metallographic Society Meeting*, Juin, Calgary, Canada, (1983) 89-102
125. Tallman R. L. et Gulbransen E. A., *Journal of the Electrochemical Society* 114, (1967) 1227-1230
126. Asteman H., Svensson J.-E., Norell M. et Johansson L.-G., *Oxidation of Metals* 54, (2000) 11-26
127. Essuman E., Meier G. H., Zurek J., Hänsel M., Norby T., Singheiser L. et Quadackers W. J., *Corrosion Science* 50 (6), (2008) 1753-1760
128. Henry S., Galerie A. et Antoni L., *Materials Science Forum* 369-372, (2001) 353-360
129. Bamba G., Wouters Y., Galerie A., Borchardt G., Shimada S., Heintz O. et Chevalier S., *Scripta Materialia* 57 (8), (2007) 671-674
130. Kurokawa H., Kawamura K. et Maruyama T., *Solid State Ionics* 168 (1-2), (2004) 13-21
131. Przybylski K., Proceedings : *International Workshop: Portable and Emergency Energy Sources-From materials to Systems*, 16-22 septembre, Primorsko, Bulgarie, (2005)
132. Huczowski P., Ertl S., Piron-Abellan J., Christiansen N., Höfler T., Shemet V., Singheiser L. et Quadackers W. J., *Materials at High Temperatures* 22, (2006) 253-262
133. Singheiser - Shreir L., Huczowski P., Markus T. et Quadackers W. J., *High Temperature Corrosion Issues for Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells*, dans *Shreir's Corrosion*, Ed. Elsevier, '2010) 482-517
134. Ebbinghaus B. B., *Combustion and Flame* 93 (1-2), (1993) 119-133
135. Hilpert K., Das D., Miller M., Peck D. H. et Weiss R., *Journal of The Electrochemical Society* 143 (11), (1996) 3642-3647
136. Berthod P., *Oxidation of Metals* 64 (3-4), (2005) 235-252
137. Young D. J. et Pint B. A., *Oxidation of Metals* 66 (3-4), (2006) 137-153

138. Opila E. J., Myers D. L., Jacobson N. S., Nielsen I. M. B., Johnson D. F., Olminky J. K. et Allendorf M. D., *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (10), (2007) 1971-1980
139. Yamauchi A., Kurokawa K. et Takahashi H., *Oxidation of Metals* 59 (5), (2003) 517-527
140. Quadackers W. J., Greiner H., Hänsel M., Pattanaik A., Khanna A. S. et Malléner W., *Solid State Ionics* 91 (1-2), (1996) 55-67
141. Paulson S. C. et Birss V., *Journal of the Electrochemical Society* 151 (8), (2004) A1961-A1968
142. Mouglin J. et Couturier K., *Rapport technique, CEA Grenoble DTH/DL/2009/64*, (2009)
143. Rigal E., *Rapport technique, CEA Grenoble DTH/DR/2006/64*, (2006)
144. Zhu W. et Yan M., *Journal of Zhejiang University Science* 12 (5), (2004) 1471-1503
145. Tveten B., Hultquist G. et Norby T., *Oxidation of Metals* 51 (3-4), (1999) 221-233
146. Norby T., *Hydrogen Defects in Inorganics Solids*, dans *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, Ed. Elsevier, (1989) 101-142
147. Norby T., *Journal de Physique IV* 3 (C9), (1993) 99-106
148. Agmon N., *Chemical Physics Letters* 224, (1995) 456-462
149. Park J. H. et Natesan K., *Oxidation of Metals* 33, (1990) 31-54
150. Chevalier S., *Traitements de surface et nouveaux matériaux*, Ed. Editions Universitaires de Dijon, (2007)
151. Jiang S. P., *Journal of Materials Science* 43, (2008) 6799-6833
152. Hua B., Pu J., Lu F., Zhang J., Chi B. et Jian L., *Journal of Power Sources* 195 (9), (2010) 2782-2787
153. Geng S., Li Y., Ma Z., Wang L., Li L. et Wang F., *Journal of Power Sources* 195 (10), (2010) 3256-3260
154. Huang K., Hou P. Y. et Goodenough J. B., *Solid State Ionics* 129 (1-4), (2000) 237-250
155. Holt A. et Kofstad P., *Solid State Ionics* 117 (1-2), (1999) 21-25
156. Vazquez-Navarro M. D., McAleese J. et Kilner J., *Proceedings : Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI)*, 17-22 octobre, Honolulu, Hawaii, (1999)
157. Virkar A. V. et Kim J. W., *Planar solid oxide fuel cell stack with metallic foil interconnect*, Brevet n°6106967, Etats-Unis
158. Liu Y., *Journal of Power Sources* 179 (1), (2008) 286-291
159. Armstrong T. J., Homel M. A. et Virkar A. V., *Proceedings : Solid Oxide Fuel Cells VII*, Pennington, Etats-Unis, (2003)
160. Holt A. et Kofstad P., *Solid State Ionics* 69 (2), (1994) 137-143
161. Shaigan N., Qu W., Ivey D. G. et Chen W., *Journal of Power Sources* 195 (6), (2010) 1529-1542
162. Rigal E., *Rapport technique, CEA Grenoble DTH/DL/2009/66*, (2006)
163. Chevalier S., Bonnet G. et Larpin J. P., *Applied Surface Science* 167 (3-4), (2000) 125-133
164. Chevalier S., Bonnet G., Larpin J. P. et Colson J. C., *Corrosion Science* 45 (8), (2003) 1661-1673
165. Feng Z. J. et Zeng C. L., *Journal of Power Sources* 195 (13), (2010) 4242-4246
166. Xu Y., Wen Z., Wang S. et Wen T., *Solid State Ionics* 192 (1), (2010) 561-564
167. Huang K., Hou P. Y. et Goodenough J. B., *Materials Research Bulletin* 36, (2001) 81-95
168. Qu W., Li J. et Ivey D. G., *Journal of Power Sources* 138 (1-2), (2004) 162-173
169. Eisentra K. J. et Sievers R. E., *Journal of The American Chemical Society* 87, (1967) 1931-1936
170. Qu W., Jian L., Hill J. M. et Ivey D. G., *Journal of Power Sources* 153, (2006) 114-124
171. Prette A. L. G., Cologna M., Sglavo V. et Raj R., *Journal of Power Sources* 196 (4), (2011) 2061-2065
172. Fu Q. X., Sebold D., Tietz F. et Buchkremer H. P., *Solid State Ionics* 192 (1), (2011) 376-382
173. Lang E., *The Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys*, Ed. Elsevier Applied Science, (1989)
174. Ramanathan L., Pillis M. et Fernandes S., *Journal of Materials Science* 43 (2), (2008) 530-535
175. Ecer G. M. et Meier G. H., *Oxidation of Metals* 13 (2), (1979) 119-158
176. Haugsrud R., Gunnaes A. E. et Simon C. R., *Oxidation of Metals* 56 (5-6), (2001) 453-465
177. Lang E., *Effect of Active Elements on the Oxidation Behaviour of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formers* dans *Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys*, Ed. Elsevier Applied Science, (1989) 111-130



178. Pint B. A., *Oxidation of Metals* 45, (1996) 1-37
179. Pieraggi B. et Rapp R. A., *Oxydation of Metals* 44 (1-2), (1995) 63-79
180. Strawbridge A. et Rapp R. A., *Journal of The Electrochemical Society* 141 (7), (1994) 1905-1915
181. Pieraggi B. et Rapp A. R., *Journal of The Electrochemical Society* 140 (10), (1993) 2844-2858
182. Cotell C. M., Yurek G. J., Hussey R. J., Mitchell D. F. et Graham M. J., *Oxidation of Metals* 34, (1990) 173-216
183. Chevalier S. et Larpin J. P., *Materials Science and Engineering A* 363 (1-2), (2003) 116-125
184. Chevalier S., Valot C., Bonnet G., Colson J. C. et Larpin J. P., *Materials Science and Engineering A* 343 (1-2), (2003) 257-264
185. Hou P. Y., Huang K. et Bakker W. T., Proceedings : *Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI)*, 17-22 octobre, Honolulu, Hawaii, (1999)
186. Oishi N. et Yamazaki Y. Proceedings : *Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI)*, 17-22 octobre, Honolulu, Hawaii, (1999)
187. Collins C., Lucas J., Buchanan T. L., Kopczyk M., Kayani A., Gannon P. E., Deibert M. C., Smith R. J., Choi D. S. et Gorokhovskiy V. I., *Surface and Coatings Technology* 201 (7), (2006) 4467-4470
188. Jorgensen P. F., *Oxidation of metals and alloys: papers presented at a seminar of the American Society for Metals*, 17 et 18 octobre, Ohio, Etats-Unis, (1971)
189. Jorgensen P. F., *Journal of Chemical Physics* 37, (1962) 874-877
190. Jorgensen P. F., *Journal of Electrochemical Society* 110 (1963) 461-467
191. Leach J. S. L. et Nehru A. Y., *Corrosion Science* 9, (1969) 447- 453
192. Rufner J., Gannon P., White P., Deibert M., Teintze S., Smith R. et Chen H., *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (4), (2008) 1392-1398
193. Balland A., Gannon P., Deibert M., Chevalier S., Caboche G. et Fontana S., *Surface and Coatings Technology* 203 (20-21), (2009) 3291-3296
194. Chou Y. S., Stevenson J. W., Xia G. G. et Yang Z. G., *Journal of Power Sources* 195 (17), (2010) 5666-5673
195. Nakagawa K., Matsunaga Y. et Yanagisawa T., *Materials at High Temperature* 20 (1), (2003) 67-73
196. Yang Z. G., Walker M. S., Singh P. et Stevenson J. W., *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (10), (2003) B35-B37
197. Holcomb G., Ziomek-Moroz M., Cramer S., Covino B. et Bullard S., *Journal of Materials Engineering and Performance* 15 (4), (2006) 404-409
198. Yang Z., Xia G. G., Walker M. S., Wang C. M., Stevenson J. W. et Singh P., *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (16), (2007) 3770-3777
199. Pieraggi B., *Oxidation of Metals* 27 (3), (1987) 177-185
200. Gong Y., Wang C., Shen Q. et Zhang L., *Materials Chemistry and Physics* 116 (2-3), (2009) 573-577
201. Chevalier S., Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (1998)
202. Eisentrant K. J. et Sievers R. E., *Journal of The American Chemical Society* 20, (1965) 5254-5256
203. Fontana S., Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2009)
204. Wouters Y., Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1996)
205. Gerisher H., *Mathematical and Physical Sciences* 146, (1985) 39-106
206. Pleskov Y. V. et Gurevich Y. Y., *Semiconductor Photoelectro-chemistry*, Consultants bureau, New York, Etats-Unis, (1986)
207. Gerisher H., *Corrosion Science* 29, (1989) 257-266
208. Marchetti L., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2007)
209. Carriquiry M., Rapport d'étude de licence professionnelle, SIMaP et Grenoble-INP, (2008)
210. Gärtner W. W., *Physical Review* 116 (1), (1959) 84-87
211. Butler M. A., *Journal of Applied Physics* 48 (5), (1977) 1914-1920
212. Naoumidis A., Schulze H. A., Jungen W. et Lersch P., *Journal of the European Ceramic Society* 7 (1), (1991) 55-63
213. Mikkelsen L., Linderoth S. et Bilde-Sorensen J. B., *Materials Science Forum* 117, (2004) 461-464

214. Asensio C., Chyrkin A., Niewolak L., Konoval V., Hattendorf H., Kuhn B., Singheiser L. et Quadackers W. J., *Electrochemical and Solid-State Letters* 14 (8), (2011) 17-20
215. Hansson A. N. et Somers M. A. J., *Materials at High Temperatures* 22 (3-4), (2005) 223-229
216. Srisrual A., Coindeau S., Galerie A., Petit J. P. et Wouters Y., *Corrosion Science* 51 (3), (2009) 562-568
217. Wouters Y., Bamba G., Galerie A., Mermoux M. et Petit J. P., *Materials Science Forum* 461-464, (2004) 839-848
218. Marchetti L., Perrin S., Wouters Y., Martin F. et Pijolat M., *Electrochimica Acta* 55 (19), (2010) 5384-5392
219. Young E. W. A., Gerretsen J. H. et de Witt J. H. W., *Journal of the Electrochemical Society* 134, (1987) 2257-2260
220. Sunseri O., Piazza S. et Di Quarto F., *Journal of The Electrochemical Society* 137, (1990) 2411-2417
221. Di Quarto F., Piazza S. et Sunseri C., *Corrosion Science* 31, (1990) 721-726
222. Srivastava M., Ojha A. K., Chaubey S. et Materny A., *Journal of Alloys and Compounds* 481, (2009) 515-519
223. Marfaing Y., *Aspects théoriques sur les jonctions solides dans les semiconducteurs*, dans *Ecole d'hiver du CNRS: L'interface semiconducteur/electrolyte*, 9-15 décembre, Aussois, France (1984)  
Béranger G., Colson J., C. et Dabosi F., *Corrosion des Matériaux à Haute Température*, Ecole d'hiver du CNRS (Piau-Engaly, France, 1985), Ed. Editions de Physique, (1987) 825
224. Bennett M. J. et Price J. B., *Journal of Materials Science* 16 (1), (1981) 170-188
225. Young D. J., *High Temperature Technology* 1, (1982) 101-109
226. Evans H. E., Hilton D. A. et Holm R. A., *Oxidation of Metals* 19 (1-2), (1983) 1-18
227. Essuman E., Meier G. H., Zurek J., Hänsel M. et Quadackers W. J., *Oxidation of Metals* 69, (2008) 143-162
228. Bastow B. D., Whittle D. P. et Wood G. C., *Oxidation of Metals* 12, (1978) 413-438
229. Schütze M., *Stress Effects in High Temperature Oxidation*, dans *Shreir's Corrosion*, Ed. Elsevier, (2010) 153-179
230. Site web Arcelor-Mittal, [http://www.arcelormittal.com/stainlesseurope/sites/default/files/fckfiles/uploadfile/Documentation/Technical-data-sheet/Feritics/FT\\_K41X\\_Fr.pdf](http://www.arcelormittal.com/stainlesseurope/sites/default/files/fckfiles/uploadfile/Documentation/Technical-data-sheet/Feritics/FT_K41X_Fr.pdf)
231. Wild R. K., *Corrosion Science* 17, (1977) 87-104
232. Cox M. G. E., McEnaney B. et Scott V. D., *Philosophical magazine* 26, (1972) 839-851
233. Huntz A. M. et Tsai S. C., *Journal of Materials Science Letters* 13, (1994) 821-825
234. Gilewicz-Wolter J., Dudała J., Zurek Z., Homa M., Lis J. et Wolter M., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26 (5), (2005) 561-564
235. Holt A. et Kofstad P., *Solid State Ionics*, 100 (3-4), (1997) 201-209
236. Brady M. P., Fayek M., Keiser J. R., Meyer lii H. M., More K. L., Anovitz L. M., Wesolowski D. J. et Cole D. R., *Corrosion Science* 53 (5), (2011) 1633-1638
237. Tanaka M., Ueda M., Kawamura K. et Maruyama T., *The Iron and Steel Institute of Japan International* 51 (4), (2011) 638-644
238. Warren S., *Surface Science* 436 (1-3), (1999) 1-8
239. Abriou D. et Jupille J., *Surface Science Letters* 430 (1-3), (1999) L527-L532
240. Wouters Y., Galerie A. et Petit J.-P., *Solid State Ionics* 104 (1-2), (1997) 89-96
241. Brass A. M., Chêne J. et Coudreuse L., *Techniques de l'Ingénieur* M176, (2000) 1-11
242. Maruyama T. et Ueda M., *Journal of the Korean Ceramic Society* 47 (1), (2010) 8-18
243. Quadackers W. J., Norton J. F., Penkall H. J., Breuer U., Gil A., Rieck T. et Hänsel M., *Proceedings : 3<sup>rd</sup> International Conference of Microscopy of Oxidation*, 16-18 septembre, Cambridge, Royaume-Unis, (1996)
244. Samsonov G. V., *The Oxide Handbook*, Ed. Springer, (1973) 524.
245. Liu H., Stack M. et Lyon S., *Solid State Ionics* 109, (1998) 247-257
246. Nagai H., Fujikawa T. et Shoji K., *Transactions of the Japan Institute of Metals* 24 (8), (1983) 581-588

247. Nagai H., Ishikawa S., Amano N. et Shoji K., *Transactions of the Japan Institute of Metals* 26 (10), (1985) 753-762
248. Holt A. et Kofstad P., *Solid State Ionics* 69, (1994) 127-136
249. Nagai H. et Ohbayashi K., *Journal of the American Ceramic Society* 72, (1989) 400-403
250. Holt A. et Kofstad P., *Solid State Ionics* 69, (1994) 127-136
251. Liu H., Lyon S. B. et Stack M. M., *Oxidation of Metals* 56 (1-2), (2001) 147-161
252. Zhu J. H., Zhang Y., Basu A., Lu A. G., Paranthaman M., Lee D. F. et Payzant E. A., *Surface and Coatings Technology* 177-178, (2004) 65-72
253. Ramanarayanan T. A., Raghavan M. et Petrovic-Luton R., *Journal of the Electrochemical Society* 131, (1984) 923-931
254. ANR Icare: <http://www-anr-panh.cea.fr/home/liblocal/docs/Projets%20finances/Production%20hydrog%C3%A8ne/PANH%202008%20ICARE.pdf>
255. Vulliet J., Rapport technique, CEA Grenoble CEA-EHT-ELYOT/LCA-CRE P05-01-PH2-A, (2005)
256. Singhal S. C., *Materials Research Society Bulletin* 25 (3), (2000) 16-21
257. Kreuter W. et Hofmann H., *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (8), (1998) 661-666
258. Singhal S. C. et Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Ed. Elsevier, (2003) 219-222
259. Hauch A., Jensen S. H., Ramousse S. et Mogensen M., *Journal of The Electrochemical Society* 153 (9), (2006) A1741-A1747
260. Schiller G., Henne R. H., Lang M., Ruckdäschel R. et Schaper S., *Fuel Cells Bulletin* 3 (21), (2000) 7-12
261. Nielsen K. A., Solvang M., Nielsen S. B. L., Dinesen A. R., Beeaff D. et Larsen P. H., *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2-3), (2007) 1817-1822
262. Lessing P., *Journal of Materials Science* 42 (10), (2007) 3465-3476
263. Wiener F., Dissertation Ruhr-Universität Bochum, Berichte des Forschungszentrum Jülich 4244, (2006) 121-130
264. Martinelli L., Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2005)





# *Annexes*

**ANNEXE I :** Architecture des Stacks d'Electrolyse à Haute température

**ANNEXE II :** Précisions concernant la théorie de l'oxydation de Wagner

**ANNEXE III :** Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X

**ANNEXE IV :** Evolution du  $k_p$  local lors de l'oxydation de l'alliage K41X

**ANNEXE V :** Calcul de l'épaisseur théorique des oxydes à partir des gains de masse mesurés

**ANNEXE VI :** Calcul l'enthalpie libre de formation de l'oxyde spinelle  $Mn_{3-x}Cr_xO_4$



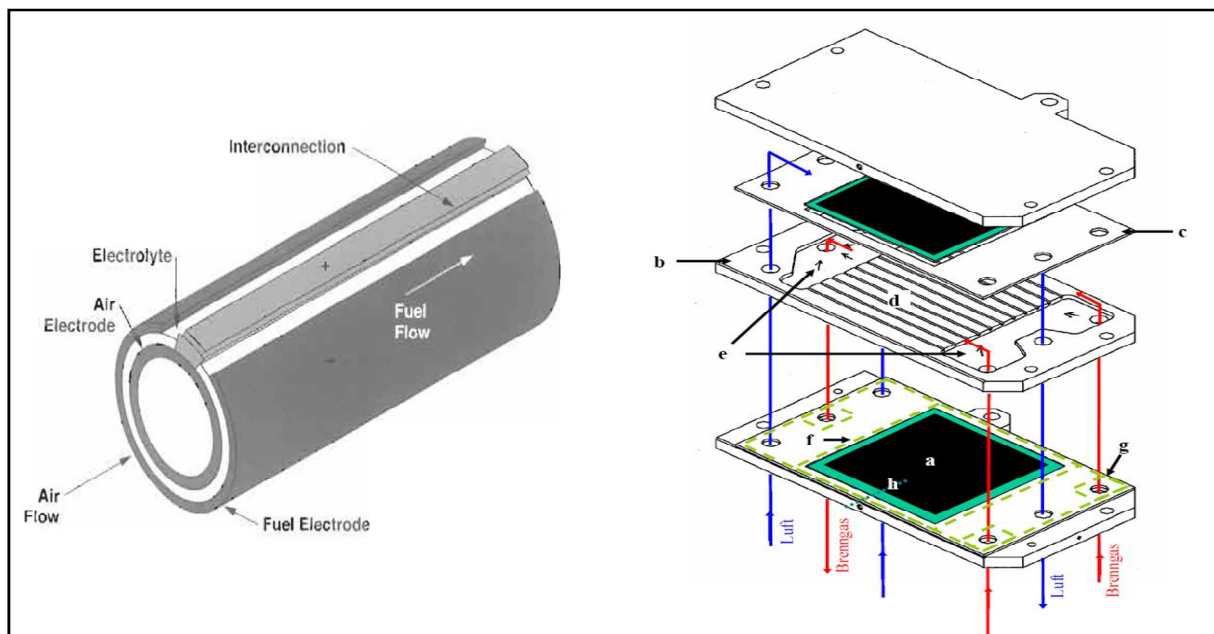
# Annexe I

## Architecture des Stacks d'Électrolyse à Haute température

Il existe à l'heure actuelle plusieurs types d'architectures de stacks. Les réflexions faites sur cette problématique sont directement inspirées des travaux effectués sur les SOFC. Les deux types d'architectures les plus courantes sont l'architecture tubulaire et l'architecture planaire.

La première qui fut étudiée et développée par *Siemens Westinghouse Power Corporation*, était l'architecture tubulaire [26, 255-257], illustrée sur la [Figure A1.1](#) à gauche. Dornier, entre 1975 et 1985, proposait ce type d'architecture pour l'EHT [255]. Le tube de base composé d'YSZ forme l'électrolyte. Le matériau d'électrode est déposé à l'intérieur et à l'extérieur de la paroi. Le principal problème de cette technologie est l'usinage des tubes en zircone dont le diamètre est supérieur à 15 mm. Les tests effectués sur des dispositifs SOFC avec ce type d'architecture ont donné de bons résultats. Il est actuellement envisagé de travailler sur des "microtubes" dont le diamètre est inférieur à 5mm. Ainsi la fabrication serait facilitée et les performances seraient même accrues [258].

Le second type d'architecture est la technologie dite planaire [259, 260] (illustrée sur la [Figure I-5](#) et [Figure A1.1](#)). Ce type d'architecture s'est beaucoup développée dans les années 80 avec l'émergence de nouvelles techniques de mise en forme des matériaux. Dans ce cas, les électrodes, électrolytes et interconnecteurs ne sont que des superpositions de couches planes. Les avantages principaux par rapport à la technologie tubulaire sont : une fabrication plus simple, un coût plus faible et une meilleure puissance liée aux courts chemins de transport à travers la cellule. Le problème réside dans la mise au point de matériaux pour sceller les différents éléments et pouvant résister à de hautes températures [30, 261, 262]. Aujourd'hui plusieurs technologies planaires existent avec des différences sur la manière dont sont connectés les différents éléments, sur la forme des canaux d'alimentation des gaz et sur le dimensionnement des interconnecteurs.



[Figure A1.1](#) : **A gauche** : architecture tubulaire [258] ; **à droite** : architecture planaire développée à Forschungszentrum Jülich (a. cellule (côté cathodique) b. interconnecteur, c; cadre métallique, d. canaux de distribution des gaz, e. connecteurs internes, g. contours étanches) [263]





## Annexe II

### Précisions concernant la théorie de l'oxydation de Wagner

La théorie de l'oxydation repose sur les travaux établis par Carl Wagner en 1933. Cette théorie permet de donner une description quantitative de la vitesse de croissance des couches en fonction de la différence de potentiel électrochimique aux interfaces et du coefficient de diffusion responsable de sa croissance [69] [70].

Il a supposé que l'étape limitante dans le processus d'oxydation est la diffusion des espèces (ioniques et électroniques) à travers la couche d'oxyde sous l'effet de leur gradient de potentiel chimique et d'un champ électrique. Le flux d'une espèce  $i$  à travers la couche est alors défini par :

$$J_i = \frac{D_i \cdot C_i}{k.T} \left( -\frac{d\mu_i}{de} + q_i \cdot E \right)$$

Dans cette expression nous avons :

- $J_i$  est le flux de l'espèce  $i$
- $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$
- $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$
- $T$  est la température
- $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$
- $q_i$  est la charge de l'espèce  $i$  ou la charge effective s'il s'agit d'un défaut
- $E$  est le champ électrique

Wagner effectue un certain nombre d'hypothèses sur les conditions d'équilibre et/ou de formation de la couche d'oxyde [71] qui lui permette de relier la constante cinétique parabolique  $k_p$  au coefficient de diffusion des ions dans l'oxyde :

- L'étape limitante du processus d'oxydation est la diffusion des espèces à travers la couche
- Un régime quasi-stationnaire est établi
- La couche d'oxyde est compacte, plane et adhérente au substrat
- L'équilibre thermodynamique est établi aux interfaces et localement en tout point de l'oxyde
- Il n'y a pas de courant électrique à travers la couche d'oxyde et les phénomènes de charges locales sont négligés
- L'oxygène est insoluble dans le métal

La mobilité des électrons étant très supérieure à celle des ions, l'effet du champ électrique dans l'expression décrite ci-dessus peut donc être négligé. De plus on ne considère qu'une seule espèce ionique : ici on choisira les cations métalliques. A partir de ces considérations, il est possible d'exprimer le flux des cations à travers la couche d'oxyde :

$$J_M = C_M \cdot D_M \cdot \frac{d \ln a_o}{de} \quad \text{Equation All.1}$$

## Annexe II

Dans cette expression :

- $J_M$  est le flux de cations à travers l'oxyde
- $D_M$  est le coefficient de diffusion des cations dans l'oxyde
- $C_M$  est la concentration de cations dans l'oxyde
- $a_O$  est l'activité de l'oxygène
- $e$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde

En considérant que le volume molaire de l'oxyde est noté  $\Omega_{MaOb}$ , il est possible d'exprimer l'expression de la vitesse de croissance en fonction du flux pour une mole d'oxygène réagissant par l'expression:

$$\frac{de}{dt} = J_M \cdot \Omega_{M_aO_b} = \frac{k_p'}{e} \quad \text{Equation AII.2}$$

Dans cette expression,  $k_p'$  correspond à la constante cinétique parabolique obtenue à partir de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le lien avec la constante  $k_p$  que nous obtenons lorsqu'on suit la prise de masse se fait par l'expression :

$$k_p' = k_p \times \left( \frac{M_{oxyde}}{M_0 \times \rho_{oxyde}} \right)^2 \quad \text{Equation AII.3}$$

A partir de ces considérations et en utilisant les expressions AII.2 et AII.3, la théorie de l'oxydation de Wagner pour le cas traité nous donne une expression de la constante parabolique telle que :

$$k_p' = \frac{1}{2} \int_{a_0^2}^{a_0^1} \frac{b}{a} (D_M) d \ln a_2 \quad \text{Equation AII.4}$$

Les coefficients  $a_0^1$  et  $a_0^2$  correspondent à l'activité de l'oxygène à l'interface oxyde-gaz et métal-oxyde respectivement qui peuvent être assimilés aux pressions partielles d'équilibre à ces interfaces. Nous remarquons ici que le gradient de pression partielle d'oxygène existant dans la couche a une influence sur la cinétique d'oxydation.

Dans le cas d'une croissance cationique, deux types de défauts ponctuels peuvent être mis en jeu : les lacunes cationiques ou les cations en position interstitielle. Si l'on considère que les lacunes sont majoritaires (Figure AII.1), en utilisant la notation de Kröger-Vink [72] où la lacune est notée  $V_M^z$  avec  $z$  la charge effective du défaut, l'expression de la constante parabolique peut alors être modifiée et s'écrire :

## Annexe II

$$k_p' = 2(z+1)D_{V_M^z} ([V_M^z]_e - [V_M^z]_i) \quad \text{Equation All.5}$$

Dans cette expression,  $D_{V_M^z}$  représente coefficient de diffusion des lacunes dans l'oxyde,  $[V_M^z]_e$  est la concentration de lacunes à l'interface gaz-oxyde et  $[V_M^z]_i$  est la concentration de lacunes à l'interface métal-oxyde. Il est donc possible à partir de la théorie de Wagner d'exprimer la constante cinétique d'un oxyde se formant à haute température en fonction des concentrations de défauts responsables de la diffusion et de leur coefficient de diffusion.

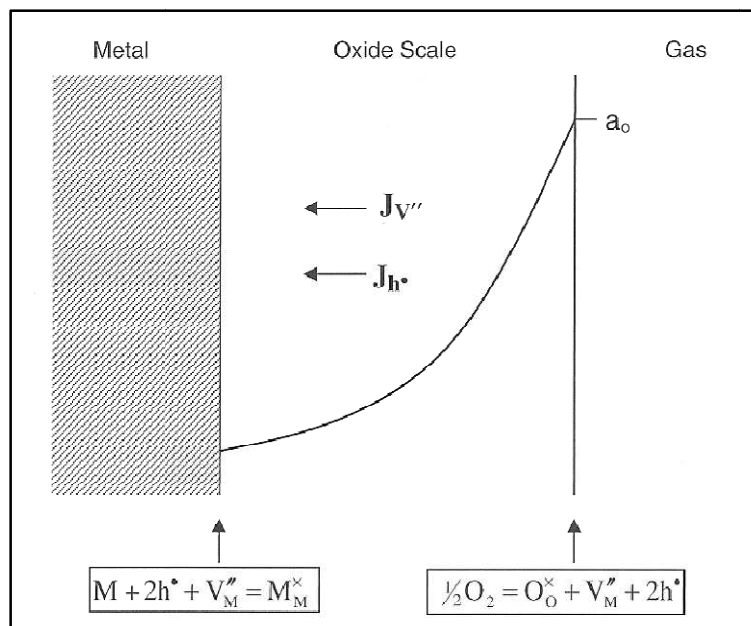


Figure All.1 : Représentation schématique du modèle de Wagner pour la diffusion d'une lacune cationique. Notons que l'évolution de l'activité d'oxygène  $y$  est ajoutée.



# Annexe III

## Diffractogrammes obtenus sur l'alliage K41 oxydé en milieu EHT,

Sous air sec

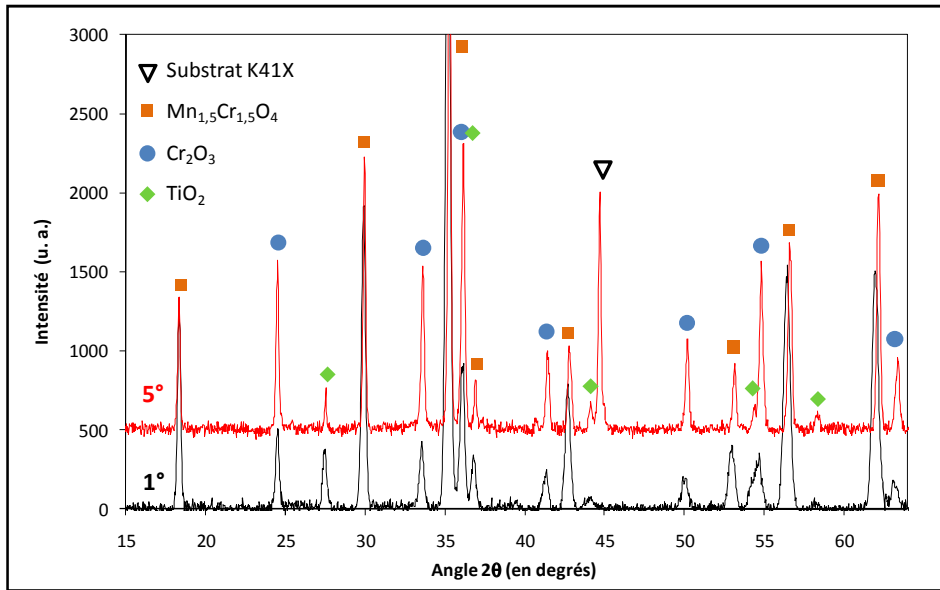


Figure All.1 : Diffractogramme indexé obtenu lors de l'analyse par DRX en faibles angles d'incidence de la surface de l'alliage K41X après oxydation en thermobalance à 800°C sous air sec.

Sous air sec (revêtu)

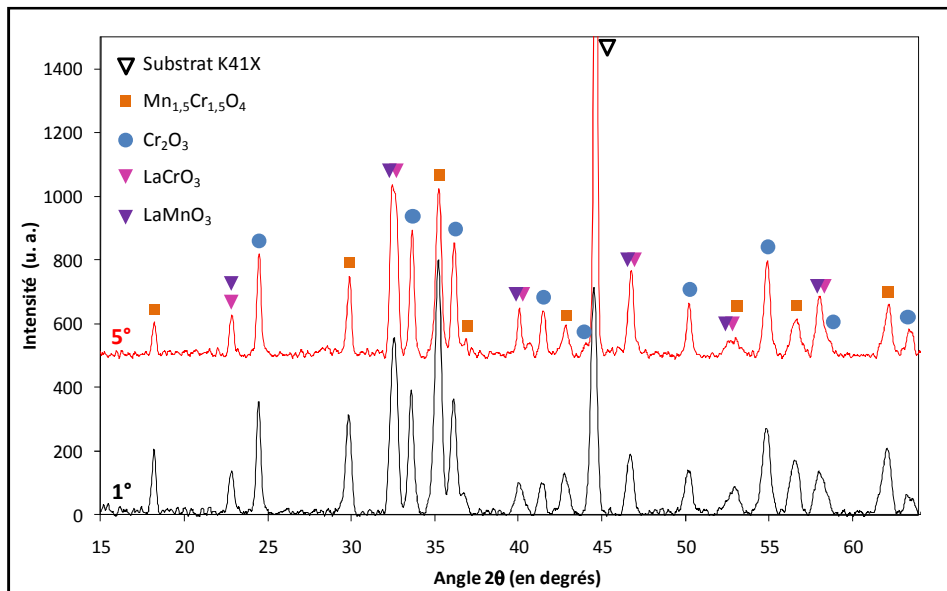


Figure All.2 : Diffractogramme indexé obtenu lors de l'analyse par DRX en faibles angles d'incidence de la surface d'un échantillon d'alliage K41X revêtu après oxydation en thermobalance à 800°C sous air sec.

# Annexe III

## Sous mélange Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

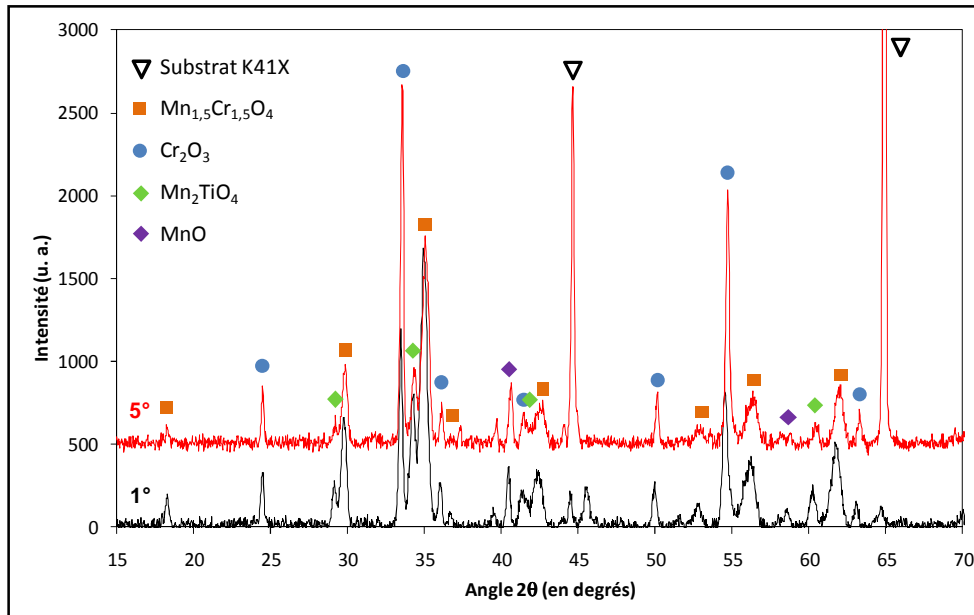


Figure AIII.3 : Diffractogramme indexé obtenu lors de l'analyse par DRX en faibles angles d'incidence d'un échantillon d'alliage K41X après oxydation en thermobalance pendant 250 h à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

## Sous mélange Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (revêtu)

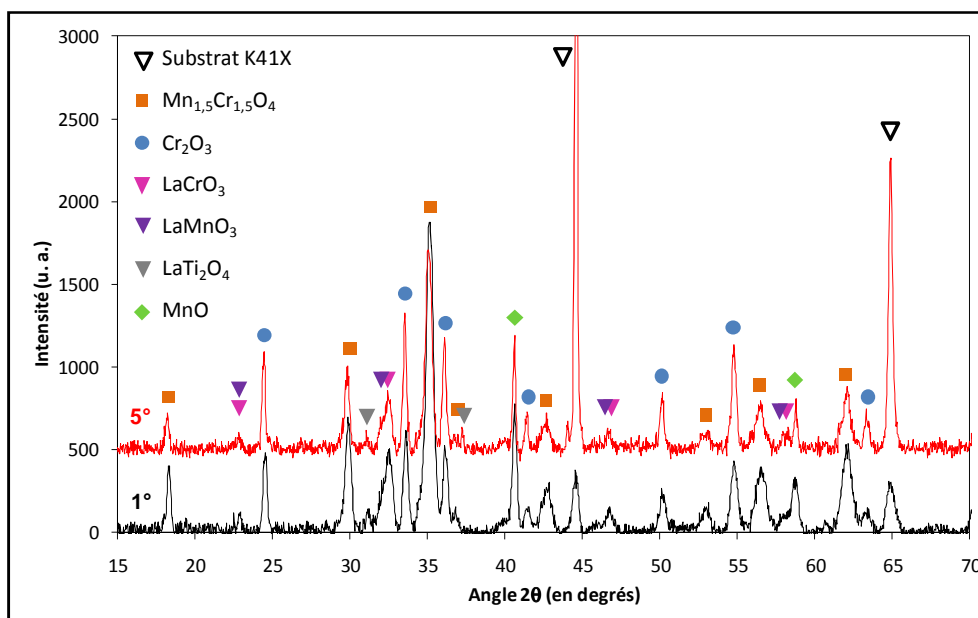


Figure AIII.4 : Diffractogramme indexé obtenu lors de l'analyse par DRX en faibles angles d'incidence d'un échantillon d'alliage K41X revêtu après oxydation en thermobalance pendant 250 h à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

# Annexe IV

## Evolution du $k_p$ local lors de l'oxydation de l'alliage K41X

Sous air sec

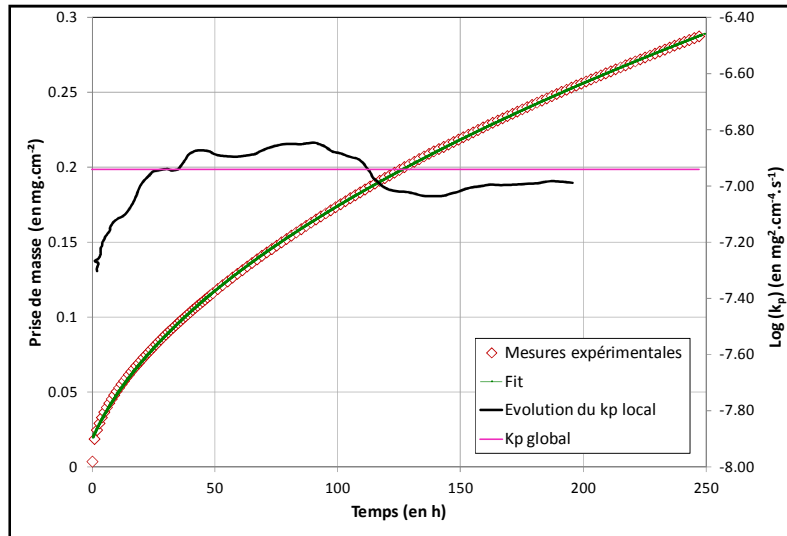


Figure AIV.1 : Evolution du gain de masse mesuré lors de l'exposition sous air sec à 800°C de l'alliage K41X pendant 250 heures en thermobalance (courbe rouge) ; et fit obtenu en utilisant l'expression de la loi complète (courbe verte). Sont également ajoutés sur la figure, la valeur du  $k_p$  globale obtenu à partir du fit (courbe rose) ainsi que l'évolution du  $k_p$  local (courbe noire). La méthode d'obtention du fit et du  $k_p$  local sont décrits dans le Chapitre II.

Sous air sec (revêtu)

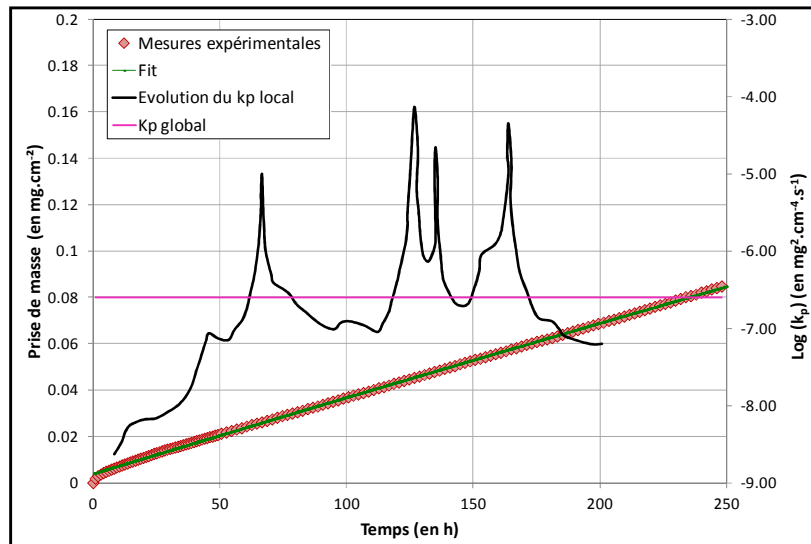


Figure AIV.2 Evolution du gain de masse mesuré lors de l'exposition sous air sec à 800°C de l'alliage K41X revêtu pendant 250 heures en thermobalance (courbe rouge) ; et fit obtenu en utilisant l'expression de la loi complète (courbe verte). Sont également indiqués la valeur du  $k_p$  globale obtenu à partir du fit (courbe rose) ainsi que l'évolution du  $k_p$  local (courbe noire).



# Annexe IV

## Sous mélange Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

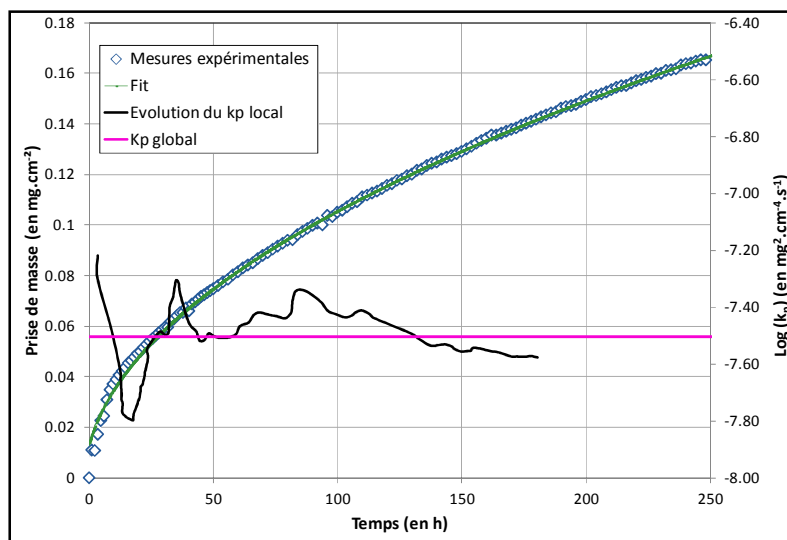


Figure AIV.3 : Evolution du gain de masse mesuré lors de l'exposition sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C de l'alliage K41X pendant 250 heures en thermobalance (courbe bleue) ; et fit obtenu en utilisant l'expression de la loi complète (courbe verte). Sont également indiqués sur le graphique la valeur du  $k_p$  globale obtenu à partir du fit (courbe rose) ainsi que l'évolution du  $k_p$  local (courbe noire).

## Sous mélange Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (revêtu)

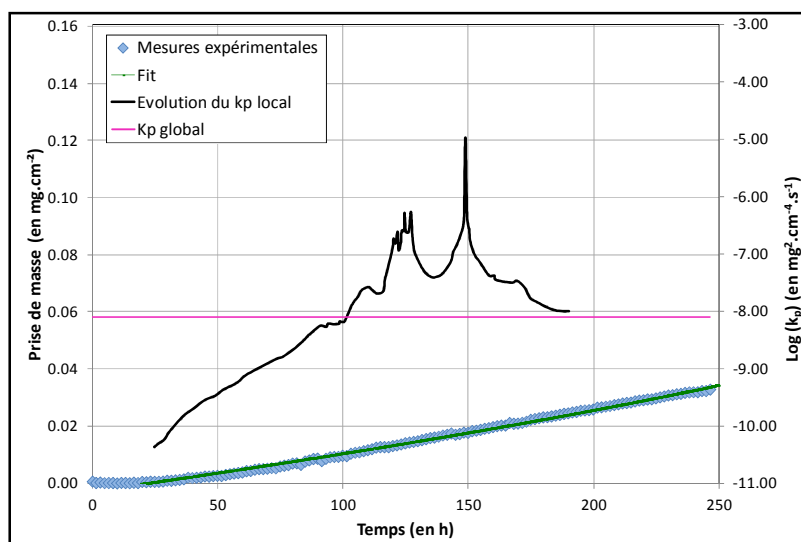


Figure AIV.4 : Evolution du gain de masse mesuré lors de l'exposition sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C de l'alliage K41X revêtu pendant 250 heures en thermobalance (courbe rouge) ; et fit obtenu en utilisant l'expression de la loi complète (courbe verte). Sont également indiqués la valeur du  $k_p$  globale obtenu à partir du fit (courbe rose) ainsi que l'évolution du  $k_p$  local (courbe noire).

# Annexe V

## Calcul de l'épaisseur théorique des oxydes à partir des gains de masse mesurés

●Calcul pour le cas de la couche d'oxyde formé à la surface de l'alliage 41X lors d'une exposition de 250 heures à 800 °C sous air :

Comme présenté dans le Chapitre III, l'exposition de l'alliage K41X sous air sec à 800°C a permis la formation d'une couche duplexe composée en partie interne de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et en partie externe d'un oxyde spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Les épaisseurs des deux phases sont du même ordre de grandeur puisque le rapport des épaisseurs est de 1,1. Ces dernières sont continues et d'épaisseur constante le long de la surface de l'échantillon. L'épaisseur totale mesurée est de 1,8  $\mu\text{m}$  environ. La prise de masse enregistrée après 250 heures d'exposition est de 0.29  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Si l'on fait l'hypothèse que l'ensemble de la prise de masse est liée aux atomes d'oxygène ayant réagi pour former la couche duplexe il est alors possible à partir de la prise de masse de calculer l'épaisseur théorique de la couche d'oxyde à partir de l'Equation AV.1. Lors de ce calcul il est fait l'hypothèse que proportion d'atome d'oxygène ayant contribué à la formation du spinelle et celle ayant contribué à la formation de la chromine est proportionnelle au volume d'oxyde formée. En effet, le volume d'oxyde par mole d'oxygène ayant réagi est très proche : 8,8  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  pour la chromine et 11,4  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'oxyde spinelle. A partir des mesures d'épaisseur du spinelle Mn-Cr et de la chromine, on définit que la contribution de la prise de masse est de 52 % pour  $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  et de 48 % pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$$e_{th} = \Delta m \left( \frac{2M_{Cr} + 3M_O}{3M_O \times \rho_{Cr_2O_3}} \right) \times 0,48 + \Delta m \left( \frac{1,5M_{Mn} + 1,5M_{Cr} + 4M_O}{4M_O \times \rho_{Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4}} \right) \times 0,52 \quad \text{Equation AV.1}$$

Dans cette équation,  $\rho_{Cr_2O_3}$  et  $\rho_{Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4}$  correspondent aux masses volumiques respectives de la chromine (5,2  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et du spinelle Mn-Cr (4,9  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Le calcul donne une valeur de 1,9  $\mu\text{m}$  ce qui est très proche de la valeur mesurée (1,8  $\mu\text{m}$ ). Ce résultat entraîne deux remarques. Dans un premier temps, il est clair que comme on pouvait l'attendre, la contribution de l'oxydation interne sur la prise de masse est négligeable. Ensuite, la proximité entre la valeur mesurée et calculée implique que la couche d'oxyde duplexe formée est globalement compacte et adhérente.

●Calcul pour le cas de la couche d'oxyde formé à la surface de l'alliage 41X lors d'une exposition de 250 heures à 800 °C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O :

Comme indiqué dans le cas de l'oxydation sous air, la prise de masse enregistrée après 250 heures d'exposition ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) permet de calculer une épaisseur théorique de la couche d'oxyde (en émettant les mêmes hypothèses que dans le cas de l'exposition sous air), en utilisant l'Equation AV.1.

## Annexe V

$$e_{th} = \Delta m \left( \frac{2M_{Cr} + 3M_o}{3M_o \times \rho_{Cr_2O_3}} \right) \times 0,48 + \Delta m \left( \frac{1,5M_{Mn} + 1,5M_{Cr} + 4M_o}{4M_o \times \rho_{Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4}} \right) \times 0,44 + \Delta m \left( \frac{2M_{Mn} + 1M_{Ti} + 4M_o}{4M_o \times \rho_{Mn_2TiO_4}} \right) \times 0,08$$

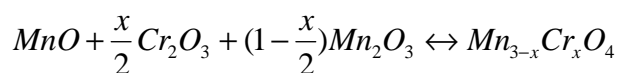
Equation AV.2

Dans cette équation,  $\rho_{Mn_2TiO_4}$  correspond à la masse volumique du spinelle  $Mn_2TiO_4$  (4,5 g.cm<sup>3</sup>). Le calcul donne une valeur de 1,0  $\mu m$  ce qui est légèrement inférieur à la valeur mesurée (1,2  $\mu m$ ). Le fait d'obtenir une valeur inférieure peut traduire le fait que les porosités observée sur la fractographie sont présentes de manière générale à l'interface métal oxyde, augmentant légèrement la valeur de l'épaisseur mesurée.

## Annexe VI

### Calcul l'enthalpie libre de formation de l'oxyde spinelle $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ [264]

Considérons l'équilibre suivant pour une valeur de x comprise entre 0 et 2 :



A l'équilibre, la réaction précédente donne :

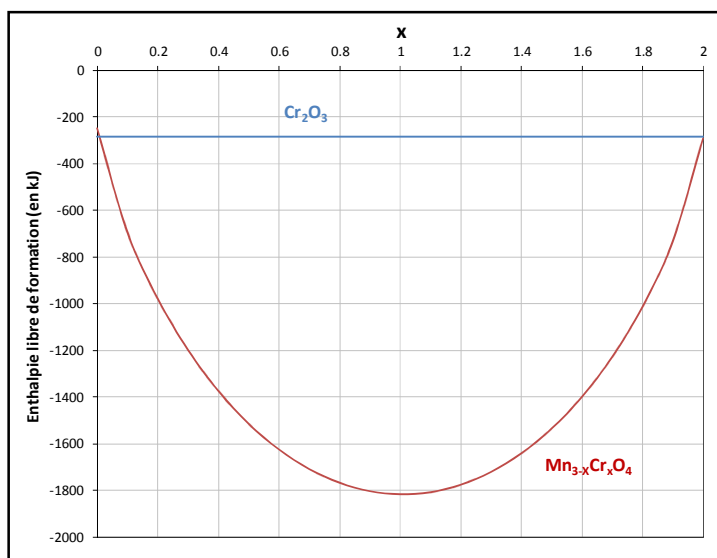
$$\Delta G_f^0(Mn_{3-x}Cr_xO_4) + RT \ln a_{Mn_{3-x}Cr_xO_4} = \frac{x}{2} \Delta G_f^0(Cr_2O_3) + \Delta G_f^0(MnO) + (1 - \frac{x}{2}) \Delta G_f^0(Mn_2O_3) + RT \left( \frac{x}{2} \ln a_{Cr_2O_3} + \ln a_{MnO} + (1 - \frac{x}{2}) \ln a_{Mn_2O_3} \right)$$

Avec  $\Delta G_f^0(X)$  l'enthalpie libre standard de formation du composé X et  $a_x$  son activité respectivement. L'activité de  $Mn_{3-x}Cr_xO_4$  est égale à 1 dans  $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ , et les activités respectives de  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  et  $MnO$  sont prises égales à leurs fractions molaires ( $x/2, 1-x/2$  et 1 respectivement) en supposant une solution idéale.

La relation devient donc :

$$\Delta G_f^0(Mn_{3-x}Cr_xO_4) = \frac{x}{2} \Delta G_f^0(Cr_2O_3) + \Delta G_f^0(MnO) + (1 - \frac{x}{2}) \Delta G_f^0(Mn_2O_3) + RT \left( \frac{x}{2} \ln \frac{x}{2} + (1 - \frac{x}{2}) \ln(1 - \frac{x}{2}) \right)$$

A partir des données thermodynamiques du logiciel HSC Chemistry 6.0, il est possible de connaître l'enthalpie libre de formation de  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  et  $MnO$ . Ainsi il est possible de tracer l'évolution de l'enthalpie libre de formation du spinelle  $Mn_{3-x}Cr_xO_4$  en fonction de x (x varie entre 0+ε et 2- ε avec ε très petit) comme l'illustre la [Figure AVI.1](#). L'enthalpie libre de formation de la chromine à 800 °C a été ajoutée pour comparaison.



**Figure AVI.1 :** Evolution de l'enthalpie libre de formation à 800 °C de  $Cr_2O_3$  et  $Mn_{3-x}Cr_xO_4$  en fonction de x.

## Annexe VI

Nous constatons alors que pour les valeurs extrêmes de  $x$ , l'enthalpie libre de formation de l'oxyde spinelle est très proche de celle de la chromine. Pour  $x \approx 2$ , l'écart est d'environ 5 kJ, ce qui est très faible. C'est pourquoi il est tout à fait envisageable que la chromine soit plus stable que le spinelle dans certaines conditions. En effet, lorsqu'un enrichissement en Mn ( $x$  tend vers 2) se produit, à l'interface Chromine/oxyde spinelle Mn-Cr, la chromine peut déstabiliser le spinelle.



