



**UNIVERSITE DE BOURGOGNE**  
UFR Sciences et Techniques

**LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE**  
UMR 6303 du CNRS  
Département IRM, équipe M<sup>4</sup>OXE

**THÈSE DE DOCTORAT**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

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

par **Maria Rosa ARDIGO**

Soutenue le 9 novembre 2012 à l'amphithéâtre A. Steinbrunn, ESIREM

# **Optimisation d'interconnecteurs métalliques pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT)**

## **Jury**

Gilles BONNET	Professeur, Université de La Rochelle	Rapporteur
Jan-Erik SVENSSON	Professeur, Chalmers University of Technology	Rapporteur
Alain GALERIE	Professeur, Grenoble INP	Examineur
Emmanuel RIGAL	Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble	Examineur
Pauline GIRARDON	Dr. Ingénieur de Recherche, APERAM Isbergues	Examineur
Ioana POPA	Maître de conférences, Université de Bourgogne	Co-directrice de thèse
Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse



## **Remerciements**

Mes travaux de recherche ont été cofinancés par le Conseil Régional de Bourgogne et l'Agence Nationale de la Recherche, que je remercie tout d'abord.

Ce travail de thèse a été pour moi une grande aventure qui m'a permis de grandir et de m'enrichir de point de vue scientifique et humain.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à Mme Ioana Popa et M. Sébastien Chevalier, mes directeurs de thèse, qui, pendant ces trois années, m'ont aidée, supportée, motivée et secouée quand nécessaire. Merci pour votre aide, votre soutien et votre immense patience tout le long de mon travail. Vous m'avez transmis vos connaissances scientifiques et vous m'avez appris à affronter les problèmes jour après jour avec énergie et enthousiasme.

Je remercie M. Gilles Bonnet et M. Jan-Erik Svensson pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci également à M. Alain Galerie, M. Emmanuel Rigal et Mme Pauline Girardon, pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Pour la réalisation des tests expérimentaux, je remercie de tout cœur Mme Nathalie Roudergues et Mlle Céline Dirand, techniciennes de l'équipe M<sup>4</sup>OXE, pour leur précieuse aide technique.

Merci à tous les membres du Département Technique d'Analyse et Instrumentation (DTAI), en particulier Frederic Herbst et Claudie Josse pour les observations MEB, Rémi Chassagnon pour les analyses MET, Olivier Heintz pour son aide en matière d'analyses SIMS et XPS et Nicolas Geoffroy en ce qui concerne la DRX. Un grand merci à Michel Brion, Emmanuel Couqueberg et Claude Febvre pour avoir contribué à la réalisation des montages expérimentaux.

J'exprime mes remerciements à M. Richard Bousquet pour m'avoir accueilli plusieurs fois pendant ces trois années au sein d'APERAM Imphy. Je remercie chaleureusement Rémi Vigneron pour son aide pour la préparation des coupes transversales et pour les observations MEB et tout le personnel d'APERAM Imphy pour la disponibilité et l'ambiance très chaleureuse qui m'a été réservée à chaque fois.

Merci à M. Sylvain Weber de l'Institut Jean Lamour de Nancy pour la réalisation des profils SIMS et pour les discussions que nous avons eu la possibilité de partager.

Je remercie tous les membres de l'équipe M<sup>4</sup>OXE pour tous les moments (scientifiques et autres) passés ensemble. Vous m'avez accueilli comme une grande famille et je vous en suis reconnaissante. Je ne garderai que de bons souvenirs de la période passée parmi vous.

Merci à tous ceux que j'ai connus pendant ces trois années au sein du laboratoire ICB (étudiants et permanents) et avec lesquels j'ai partagé des discussions scientifiques ou des moments de pause entre une expérience scientifique et l'autre.

Enfin, un énorme merci à ma « petite » famille italienne, qui m'a toujours supportée et encouragée et à ma « grande » famille française pour les moments de bonheur quand tout autour c'était la tempête.



## Résumé

### **Optimisation d'interconnecteurs métalliques pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT)**

La technologie de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) est une solution alternative à la production d'hydrogène. Le principe est inversé à celui d'une pile à combustible de type SOFC : on utilise la vapeur d'eau et de l'électricité afin de produire de l'hydrogène. Une difficulté technique majeure repose sur la mise au point d'interconnecteurs fonctionnant efficacement sur le long terme. Sur le plan électrique, l'interconnecteur doit présenter une valeur de résistance de contact aux électrodes la plus faible possible, car elle affecte directement le rendement de conversion électrochimique (eau en hydrogène) et peut pénaliser le procédé. Il ne doit donc pas présenter une cinétique d'oxydation élevée ni former des oxydes isolants électriquement. Sur le plan chimique, l'interconnecteur doit être résistant à l'oxydation sous atmosphère riche en oxygène côté anode et riche en vapeur d'eau côté cathode. De plus, le problème de la volatilisation des oxydes de chrome, qui peuvent diffuser et empoisonner les électrodes, déterminant ainsi une réduction de l'activité électrochimique et des performances du « stack » sur des longues durées de fonctionnement, doit être réduit. La température de fonctionnement comprise entre 700 et 900°C permet l'utilisation d'interconnecteurs métalliques, qui présentent l'avantage d'une mise en œuvre plus facile et d'un coût plus faible par rapport aux interconnecteurs céramiques.

Dans cette étude, deux matériaux ont été testés en tant qu'interconnecteurs pour les systèmes EVHT : un acier ferritique chromino-formeur K41X et un alliage Fe-Ni-Co ne contenant pas de chrome. Le comportement envers la corrosion à haute température et la conductivité électrique des deux alliages ont été évalués à 800°C sous un mélange 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O, pour le côté anodique, et 10%H<sub>2</sub>-90%H<sub>2</sub>O, pour le côté cathodique. Pour l'alliage K41X, l'effet de l'état initial de la surface des échantillons sur la nature des oxydes formés à haute température sous mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a été pris en compte, à travers une comparaison des alliages bruts de laminage avec des surfaces polies miroir. L'effet d'une pré-oxydation de courte durée à 800°C sur le comportement à haute température de l'alliage K41X brut de réception sous atmosphère H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a également été évalué. Mais, le travail le plus original de cette étude a consisté à effectuer des essais de marquage à l'or et des marquages isotopiques sous mélange H<sub>2</sub><sup>16</sup>O-H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Ces tests ont permis d'étudier les mécanismes responsables de la croissance de la couche de corrosion de l'alliage K41X brut de réception et poli miroir à 800°C sous atmosphère H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et d'évaluer le rôle de la vapeur d'eau et de l'hydrogène dans le mécanisme d'oxydation.

Mots clés : vapeur d'eau, électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, interconnecteurs métalliques, corrosion haute température, ASR, marquage isotopique

## **Abstract**

### **Optimisation of metallic interconnects for hydrogen production by high temperature water vapour electrolysis (HTVE)**

The high temperature water vapour electrolysis offers a promising method for highly efficient hydrogen production. It works as an inverse solid oxide fuel cell, using water vapour and electricity in order to produce hydrogen. A major technical difficulty related to high temperature water vapour electrolysis (HTVE) is the development of interconnects working efficiently on a long period. From the electrical point of view, the interconnect must have a low contact resistance with the electrodes. Indeed, it directly affects the electrochemical conversion efficiency (water into hydrogen) and it can penalize the process. The interconnect must present a slow oxidation kinetics and form as less as possible electrical insulating oxides. From the chemical point of view, the interconnect has to be resistant against oxidation in an oxygen rich atmosphere (anode side) and water vapour rich atmosphere (cathode side). Moreover, the problem of the volatility of chromium oxide species, which might migrate and poison the electrodes, leading to a decrease in their electrochemical activity and degradation of stack performance, over long-term operation, needs to be reduced. The operating temperature between 700°C and 900°C allows the use of metallic interconnects, which have higher electrical and thermal conductivities, easier shaping and lower cost, with respect to the ceramic materials.

In this study, two materials were tested as interconnects for the HTVE systems: a ferritic chromia-forming alloy, the K41X, and a Fe-Ni-Co alloy, which does not contain chromium. High temperature corrosion behaviour and electrical conductivity were tested in both anode (95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O) and cathode (10%H<sub>2</sub>-90%H<sub>2</sub>O) atmospheres at 800°C. Moreover, for the K41X alloy, the effect of the initial surface state of the samples on the chemical nature of the oxides formed at 800°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmosphere was evaluated, by comparing as received and mirror polished surfaces. The effect of a short-term air preoxidation at 800°C on the high temperature behaviour of the K41X as received sample in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmosphere was tested. The most original part of this study consisted in the investigation of the oxidation mechanisms of both as received and mirror polished K41X samples at 800°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmosphere by means of marking experiments using Au and isotopes (H<sub>2</sub><sup>16</sup>O-H<sub>2</sub><sup>18</sup>O mixture). Moreover, marking tests using H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O were carried out, in order to further investigate the role of hydrogen and water vapour in the oxidation mechanism.

**Key words** : water vapour, high temperature water vapour electrolysis, metallic interconnect, high temperature corrosion, ASR, marking experiments

## *Table des matières*

<i>Introduction</i>	<i>13</i>
<i>Chapitre I. Revue Bibliographique</i>	<i>19</i>
<b>I.1. L'hydrogène, le vecteur énergétique de demain</b>	<b>19</b>
<b>I.2. La production d'hydrogène</b>	<b>21</b>
<b>I.3. L'oxydation des matériaux à haute température : rappels théoriques</b>	<b>25</b>
<b>I.4. Les alliages métalliques utilisés comme interconnecteurs</b>	<b>30</b>
<b>I.5. Oxydation des alliages en milieu agressif à haute température : phénomènes de dégradation</b>	<b>35</b>
<b>I.6. Conductivité électrique</b>	<b>40</b>
<b>I.7. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation et la conductivité électrique des alliages</b>	<b>46</b>
<b>I.8. Influence des revêtements sur l'oxydation et la conductivité électrique des couches d'oxydes</b>	<b>52</b>
<b>I.9. Références</b>	<b>54</b>
<i>Chapitre II. Méthodes expérimentales</i>	<i>65</i>
<b>II.1. Présentation des alliages étudiés</b>	<b>65</b>
<b>II.2. Préparation des échantillons</b>	<b>67</b>
<b>II.3. Conditions d'essai</b>	<b>67</b>
<b>II.4. Détermination des mécanismes d'oxydation</b>	<b>68</b>
<b>II.5. Mesure de la résistance électrique de la couche d'oxyde</b>	<b>70</b>
<b>II.6. Caractérisation des produits de corrosion</b>	<b>71</b>
<b>II.7. Références</b>	<b>75</b>

<b><i>Chapitre III. Comportement de l'alliage K41X dans les atmosphères représentatives d'un système EVHT</i></b>	<b>81</b>
<b>III.1. Comportement sous atmosphère anodique O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>81</b>
<b>III.2. Comportement sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>90</b>
<b>III.3. Discussion des résultats obtenus pour l'alliage K41X</b>	<b>104</b>
<b>III.4. Références</b>	<b>107</b>
<b><i>Chapitre IV. Evaluation de l'influence de l'état de surface de l'acier K41X sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</i></b>	<b>113</b>
<b>IV.1. Comportement de l'acier K41X poli miroir sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>113</b>
<b>IV.2. Caractérisation de l'état initial de surface de l'acier K41X</b>	<b>126</b>
<b>IV.3. Caractérisation de l'état mécanique de surface de l'acier K41X</b>	<b>128</b>
<b>IV.4. Effet d'une pré-oxydation sous air sur le comportement de l'acier K41X brut de réception</b>	<b>129</b>
<b>IV.5. Discussion</b>	<b>134</b>
<b>IV.6. Références</b>	<b>136</b>
<b><i>Chapitre V. Etude du mécanisme d'oxydation de l'acier K41X sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</i></b>	<b>141</b>
<b>V.1. Sens de croissance de la couche d'oxyde pour un échantillon K41X brut de réception</b>	<b>141</b>
<b>V.2. Sens de croissance de la couche d'oxyde pour un échantillon K41X poli miroir</b>	<b>150</b>
<b>V.3. Bilan concernant les mécanismes d'oxydation</b>	<b>155</b>
<b>V.4. Références</b>	<b>158</b>



<b><i>Chapitre VI. Comportement de l'alliage Fe-Ni-Co dans les atmosphères représentatives de l'électrolyseur</i></b>	<b>165</b>
<b>VI.1. Comportement sous atmosphère anodique O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>165</b>
<b>VI.2. Comportement sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>170</b>
<b>VI.3. Discussion des résultats obtenus pour l'alliage Fe-Ni-Co</b>	<b>174</b>
<b>VI.4. Références</b>	<b>176</b>
<b><i>Conclusions</i></b>	<b>179</b>
<b><i>Perspectives</i></b>	<b>182</b>



# **Introduction**



## Introduction

Dans le contexte actuel, 90% de la consommation mondiale en énergie est basé sur des ressources non renouvelables, telles que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel. Ces énergies fossiles ne sont pas inépuisables et leur utilisation a des conséquences néfastes sur l'environnement. Afin de limiter ces deux problèmes, le développement de nouvelles sources d'énergie s'avère nécessaire. Dans ce contexte, l'hydrogène a été identifié comme le vecteur énergétique du futur. Parmi les voies de production d'hydrogène, l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) représente le procédé le plus intéressant, à la fois en termes de rendement et de coûts. Le principe de fonctionnement d'une cellule EVHT est l'inverse de celui d'une pile à combustible à oxyde solide. Dans le cas de la technologie EVHT, il y a réduction de l'eau en hydrogène du côté cathodique et oxydation des ions oxygène du côté anodique. L'électrolyse nécessite une source primaire d'énergie électrique pour fonctionner. Dans le cas de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, l'apport en électricité et en chaleur est garanti par le couplage de l'électrolyseur avec un réacteur nucléaire.

Une seule cellule pour l'électrolyse ne peut pas être utilisée toute seule, elle ne produirait pas assez d'hydrogène. Pour augmenter le rendement en terme de production d'hydrogène, plusieurs cellules sont superposées les unes sur les autres, en formant un dispositif appelé « stack ». Dans un stack, les cellules sont séparées par une pièce nommée « interconnecteur », qui relie la cathode d'une cellule à l'anode de la suivante. Sur le plan électrique, l'interconnecteur doit présenter une valeur de résistance de contact aux électrodes la plus faible possible, car elle affecte directement le rendement de la conversion électrochimique (eau en hydrogène) et peut pénaliser le procédé. Il ne doit donc pas présenter une cinétique d'oxydation élevée, ni former des oxydes isolants électriquement. Sur le plan chimique, l'interconnecteur doit être résistant à l'oxydation sous atmosphère riche en oxygène côté anode et riche en vapeur d'eau côté cathode. De plus, il ne doit pas émettre de composés susceptibles de polluer les électrodes (espèces chromées notamment).

La température visée actuellement pour le fonctionnement des systèmes EVHT (800°C) permet l'utilisation des matériaux métalliques en tant qu'interconnecteurs. Les alliages chromino-formeurs s'avèrent être parmi les meilleurs candidats, car ils représentent un bon compromis entre la résistance à la corrosion et la conductivité électrique. Un des problèmes majeurs liés à leur utilisation est le phénomène d'évaporation des espèces chromées, qui augmente en présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction. Afin de limiter ce problème, de nouveaux alliages basés sur le système Fe-Ni-Co, ne contenant pas de chrome ou en le contenant en faible quantité, sont développés et testés depuis quelques années, dans la technologie des piles à combustibles à oxyde solide (SOFC).

Dans la technologie EVHT, une difficulté majeure repose donc sur la mise au point d'interconnecteurs métalliques fonctionnant efficacement sur le long terme (environ 40000 heures, qui représente la durée de vie prévue pour l'électrolyseur). Cette problématique fait l'objet du projet ANR ICARE 08-PANH-009 (InterConnecteurs en Alliage REvêtu), dont le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne est partenaire et qui a cofinancé avec le Conseil Régional de Bourgogne ce travail de thèse. Dans le cadre de ce projet, deux alliages ont été choisis et testés afin de développer des interconnecteurs facilement utilisables lors de la fabrication à l'échelle industrielle de l'électrolyseur. Il s'agit de l'alliage commercial ferritique chromino-formeur K41X et d'un alliage Fe-Ni-Co ne contenant pas de chrome. La tenue à la corrosion et la conductivité électrique des deux matériaux ont été testées à 800°C dans les deux atmosphères représentatives de l'électrolyseur : 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O pour le côté anodique et 10%H<sub>2</sub>-90%H<sub>2</sub>O pour le côté cathodique. Des traitements de surface ont

également été mis au point et évalués, dans les mêmes conditions, mais les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité.

Le projet ICARE est coordonné par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble (responsable aussi de la mise au point des revêtements par sérigraphie et des tests des stacks). Les autres partenaires sont Aperam Isbergues (responsable de la fabrication et de la fourniture de l'alliage K41X), Aperam Imphy (responsable de la fabrication et de la fourniture de l'alliage Fe-Ni-Co), PVDco Baccarat (responsable de la mise au point des dépôts réalisés par technique PVD), le laboratoire SIMaP/ Grenoble INP (responsable de l'évaluation de la tenue envers la corrosion des matériaux sous atmosphère  $O_2-H_2O$ ) et le CEA de Saclay (responsable de l'évaluation des propriétés électriques des matériaux bruts de réception et revêtus sous atmosphère  $H_2-H_2O$ ). Le rôle du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne a été d'évaluer la tenue à la corrosion des matériaux sous atmosphère  $H_2-H_2O$  et leurs propriétés électriques sous atmosphère  $O_2-H_2O$ . Afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus au SIMaP/ Grenoble INP et au CEA de Saclay, la tenue envers la corrosion des matériaux sous atmosphère  $O_2-H_2O$  et leur conductivité électrique sous atmosphère  $H_2-H_2O$ , ont également été testés, pour des durées d'exposition de 100 heures.

Dans ce manuscrit de thèse, le comportement des deux alliages, K41X et Fe-Ni-Co, à l'état brut de réception, dans les deux atmosphères représentatives de l'électrolyseur, sera présenté. De plus, pour l'alliage K41X, nous avons étudié l'influence de l'état de surface sur la nature chimique des oxydes formés sous atmosphère cathodique (mélange  $H_2-H_2O$ ) et les mécanismes d'oxydation responsables de la croissance de la couche de corrosion sous cette atmosphère.

Dans le chapitre I, sont exposés le contexte général de l'étude et les propriétés des matériaux choisis, du point de vue de la tenue à la corrosion et de la conductivité électrique. Les effets de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur le comportement de ces matériaux sont également présentés.

Le chapitre II décrit les alliages étudiés et détaille les techniques expérimentales utilisées pour leur évaluation et caractérisation.

Le chapitre III illustre les résultats obtenus pour l'acier ferritique chromino-formeur K41X dans les deux atmosphères représentatives de l'électrolyseur.

L'influence de l'état initial de surface de l'alliage K41X sur son comportement sous atmosphère  $H_2-H_2O$  a été évaluée. Ces résultats sont exposés dans le chapitre IV.

Dans le chapitre V, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'oxydation responsables de la croissance des couches d'oxyde à la surface de l'acier K41X à  $800^\circ C$  sous mélange  $H_2-H_2O$ . Des essais de marquage à l'or et de marquage isotopique sous  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  ont été réalisés. Des tests de marquage isotopique sous  $H_2/D_2O$  et  $D_2/H_2O$  ont permis d'évaluer le rôle de la vapeur d'eau et de l'hydrogène dans le mécanisme d'oxydation.

Dans le chapitre VI, sont présentés les résultats obtenus pour l'alliage Fe-Ni-Co à  $800^\circ C$  dans les deux atmosphères,  $H_2-H_2O$  et  $O_2-H_2O$ . La tenue à la corrosion et la conductivité électrique de l'alliage à l'état brut de réception ont été évaluées.

En conclusion, seront présentées une synthèse des résultats et les perspectives de ce travail.

# Chapitre I

## *Revue Bibliographique*





<b>Chapitre I. Revue Bibliographique</b>	<b>19</b>
<b>I.1. L'hydrogène, le vecteur énergétique de demain</b>	<b>19</b>
<b>I.2. La production d'hydrogène</b>	<b>21</b>
I.2.1. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température	22
I.2.2. Les interconnecteurs	24
<b>I.3. L'oxydation des matériaux à haute température : rappels théoriques</b>	<b>25</b>
I.3.1. Théorie générale de l'oxydation	25
I.3.2. Aspects thermodynamiques	26
I.3.3. Cinétiques d'oxydation	27
I.3.4. Mécanismes de croissance des couches d'oxydes sous oxygène	29
<b>I.4. Les alliages métalliques utilisés comme interconnecteurs</b>	<b>30</b>
I.4.1. Les aciers ferritiques inoxydables	33
I.4.2. Développement d'alliages sans chrome	34
<b>I.5. Oxydation des alliages en milieu agressif à haute température : phénomènes de dégradation</b>	<b>35</b>
I.5.1. Rôle des éléments d'addition sur l'oxydation des alliages	35
I.5.2. Phénomène de « breakaway »	37
I.5.3. Formation d'oxydes volatils	37
I.5.4. Déformations et contraintes induites par l'oxydation	39
<b>I.6. Conductivité électrique</b>	<b>40</b>
I.6.1. Conductivité électrique de la chromine	40
I.6.2. Conductivité électrique des oxydes spinelles base Fe	42
I.6.3. Conductivité électrique d'interconnecteurs métalliques	42
1.6.3.1. Calcul du paramètre ASR	45
<b>I.7. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation et la conductivité électrique des alliages</b>	<b>46</b>
I.7.1. Cinétique d'oxydation	47
I.7.2. Morphologie des couches d'oxydes	49
I.7.3. Influence sur la conductivité électrique des couches d'oxydes	51
<b>I.8. Influence des revêtements sur l'oxydation et la conductivité électrique des couches d'oxydes</b>	<b>52</b>
<b>I.9. Références</b>	<b>54</b>



## Chapitre I. Revue Bibliographique

### I.1. L'hydrogène, le vecteur énergétique de demain

Depuis toujours, l'homme a eu besoin d'énergie pour vivre. À l'aube du XXI<sup>ème</sup> siècle, il s'avère nécessaire de faire face à de nombreux problèmes, comme l'épuisement de certaines sources d'approvisionnement et la préservation de l'environnement.

D'un point de vue énergétique, ce siècle sera sans doute un siècle de transition. La situation actuelle est marquée par quatre grands défis :

- La consommation énergétique mondiale ne pourra qu'augmenter pour deux raisons : l'une est l'accroissement de la population, qui devrait atteindre 8 milliards d'individus en 2050, l'autre réside dans le fait que les pays en développement ne peuvent élever leur niveau de vie qu'en augmentant notablement leur consommation énergétique. D'après le scénario de référence de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), la demande mondiale en énergie primaire devrait croître de 40 % entre 2007 et 2030, soit un taux moyen annuel de 1,5 % (Figure 1.1). Les pays en développement en Asie, suivis par ceux du Moyen-Orient, sont les principaux moteurs de cette croissance [1].

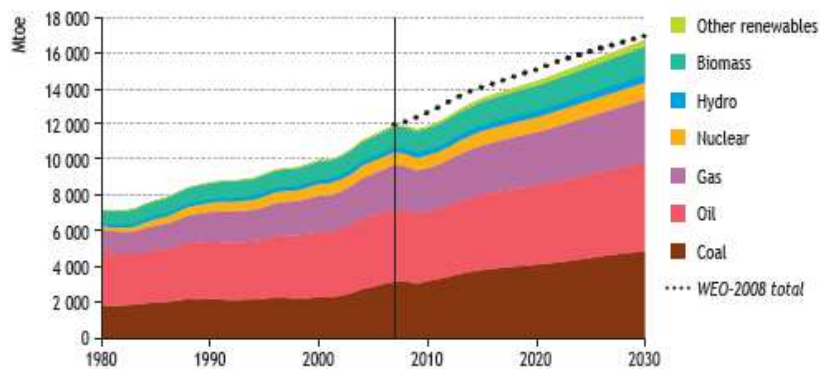


Figure 1.1 : Demande mondiale en énergie primaire pour la période 1980-2030 [2].

- Plus de 80% de la production mondiale d'énergie nécessite l'utilisation de combustibles fossiles. Si la source nucléaire est ajoutée, 90% de la production mondiale d'énergie primaire repose sur des ressources non renouvelables [3]. Cependant ces ressources en énergies ne sont pas inépuisables. Le calcul simple, qui consiste à évaluer le ratio R/P (réserves prouvées/consommation constatée), conduit à un chiffre qui caractérise l'importance des réserves. En ce qui concerne les hydrocarbures, les minéraux solides (charbon, bitumineux et lignite) et le gaz naturel, la situation est résumée dans le *Tableau 1.1*.
- Dans le domaine nucléaire, avec les technologies utilisées aujourd'hui (réacteurs à eau PWR ou EPR et BWR) et sans retraitement des combustibles, les réserves prouvées d'uranium 2007 sont de 3338 kT, ce qui conduit à un ratio R/P de 84 années [4].

	Réserves mondiales prouvées (Gtep <sup>1</sup> )	R/P (au rythme actuel de la consommation) (années)
Pétrole	181,7	45,7
Gaz naturel	187,5	63
Minéraux solides	826	119

Tableau 1.1 : Réserves d'énergies primaires fossiles (base 2009) [4].

- Le réchauffement climatique, lié à l'émission des gaz à effet de serre (tels que CO<sub>2</sub>), semble entraîner une hausse moyenne des températures. Selon le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), la température de la terre augmentera de 1,8°C (prévision en cas de réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre liées aux activités humaines) à 4°C (sans mesures de réduction) d'ici 2100.

Face à ces défis, il devient urgent, après la prise de conscience de Kyoto en 1997 [5], de développer des sources d'énergie plus respectueuses pour l'environnement et économes en termes de ressources naturelles. Un regain d'intérêt s'est manifesté pour les énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, éolien, géothermie, ...), *a priori* inépuisables, et perturbant moins l'environnement que les énergies fossiles. Toutefois, ces formes d'énergie ne sont pas toujours disponibles et, pour la plupart, pas toujours compétitives dans la majorité des situations. Seule l'hydraulique, qui permet d'obtenir de l'électricité bon marché mais au prix de coûteux investissements, est utilisée à grande échelle.

Parmi les moyens « propres » de production d'énergie, les piles à combustibles s'avèrent la technologie la plus prometteuse, dans une perspective de développement durable : elles présentent des rendements de conversion intéressants comparés à ceux des générateurs thermiques et, d'un point de vue environnemental, leur impact est assez réduit (très faible émission de polluants et de gaz à effet de serre). De plus, elles sont silencieuses et faciles à entretenir. Ces piles utilisent l'hydrogène comme combustible.

L'hydrogène n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. Cependant, l'hydrogène n'est pas une énergie primaire, mais un vecteur d'énergie. Le coût associé à sa production, son stockage, sa distribution et son utilisation s'avère donc de la plus grande importance. Il doit être quantifié, pas seulement d'un point de vue économique, mais aussi en termes d'impact environnemental et de durabilité. L'investissement énergétique lié à la production d'hydrogène devra être le plus faible possible et la durée de vie du procédé la plus longue. Avant que l'hydrogène puisse être considéré comme le vecteur énergétique du futur, le problème lié à sa production se pose.

Un autre verrou technique lié à l'utilisation de l'hydrogène est représenté par son stockage. L'hydrogène est un gaz inflammable et explosif et toute situation confinée (lorsqu'il est emprisonné avec de l'air dans un volume fermé) peut s'avérer dangereuse. Pour que l'hydrogène puisse réellement devenir le vecteur énergétique de demain, il faut qu'il soit disponible à tout moment et en tout point du territoire. Mettre au point des modes de transport, de stockage et de distribution sûrs et efficaces représente donc un enjeu crucial.

<sup>1</sup> Tep : Tonne d'équivalent pétrole. C'est une unité d'énergie utilisée dans le monde économique et industriel. Elle vaut, par définition, 41,868 GJoules, ce qui correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole. Tep = Toe (tonne of oil equivalent).

## I.2. La production d'hydrogène

Les deux filières actuelles de production d'hydrogène sont le reformage du méthane assisté par la vapeur (Steam Methane Reforming, SMR) et, de façon plus discrète, l'électrolyse alcaline de l'eau. Le SMR présente l'inconvénient de consommer des ressources fossiles, dont le coût augmente de façon importante, et d'émettre du CO<sub>2</sub>, ce qui n'est pas le cas de l'électrolyse [6,7].

Toutefois, l'électrolyse nécessite une source primaire d'énergie électrique pour fonctionner. Dans le cas de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT ou HTE, acronyme anglais de High Temperature water vapour Electrolysis), le couplage de l'électrolyseur avec une chaudière nucléaire, solaire ou géothermique, ne produisant pas de gaz à effet de serre, est envisagé [8,9]. Dans le cas présenté dans la *Figure 1.2*, l'électricité et l'énergie à haute température (800-900°C) sont fournies directement par un réacteur nucléaire haute température de nouvelle génération.

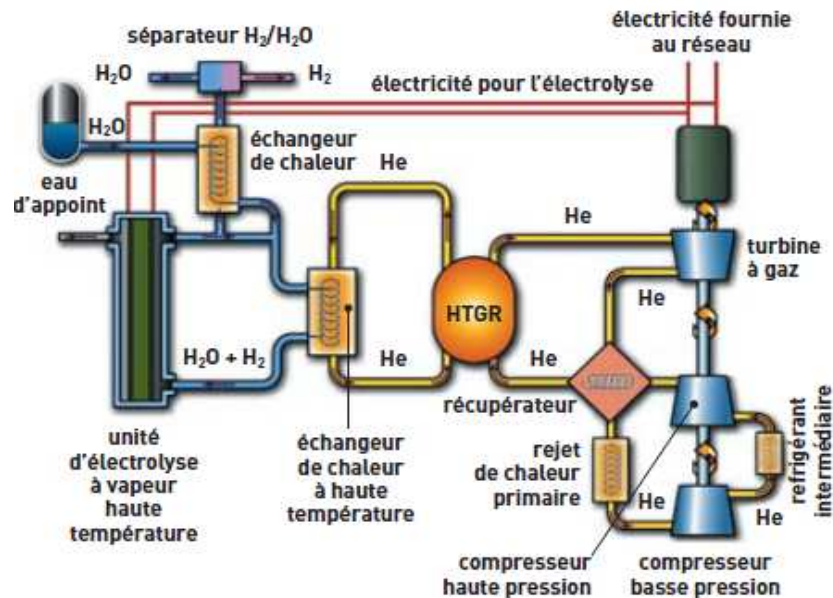


Figure 1.2 : Couplage d'un électrolyseur avec un réacteur nucléaire de type HTGR (*High-temperature gas-cooled reactor*) [10].

L'électrolyse à haute température s'avère plus efficace que l'électrolyse alcaline à basse température pour deux raisons principales : tout d'abord une partie de l'énergie nécessaire à la réaction peut être apportée par la chaleur (moins chère que l'électricité) et, en deuxième lieu, l'activation de la réaction est plus efficace à haute température (meilleur rendement) [5,11].

L'apport énergétique total est décrit par l'Equation 1.1 :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \text{Equation 1.1}$$

où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie de réaction (qui correspond à l'opposé de la chaleur de combustion de l'hydrogène),  $\Delta G$  l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta S$  la variation d'entropie et  $T$  la température de réaction. Le terme  $\Delta G$  représente la demande en énergie électrique et le terme  $T\Delta S$  la demande en énergie thermique. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température s'avère plus intéressante que l'électrolyse alcaline à basse température, en raison des conditions thermodynamiques plus favorables. En fait, la valeur de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) passe de  $\sim 1,23$  eV ( $237$  kJ.mol<sup>-1</sup>) à température ambiante à  $\sim 0,95$  eV ( $183$  kJ.mol<sup>-1</sup>) à

900°C, tandis que l'enthalpie molaire de la réaction ( $\Delta H$ ) reste essentiellement la même ( $\sim 1,3$  eV ou  $249 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [12].

Les premières évaluations technico-économiques annoncent un prix du kilogramme d'hydrogène produit par EVHT en dessous de 2 € [13] contre 3,5 €/kg pour l'hydrogène produit par électrolyse à basse température [14]. L'EVHT est donc potentiellement compétitive par rapport à l'électrolyse traditionnelle. Cependant, pour rendre le procédé rentable, des réductions en termes de coûts de fabrication sont encore nécessaires. L'électrolyseur construit devra être performant, nécessiter peu d'énergie pour sa mise en œuvre et durer longtemps.

### I.2.1. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Le principe de fonctionnement d'une cellule pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température est exactement l'inverse de celui des piles à combustibles de type SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) [6,7,11,15]. Une cellule pour électrolyse, comme celle présentée schématiquement sur la *Figure 1.3*, se compose de trois parties : la cathode, l'électrolyte et l'anode.

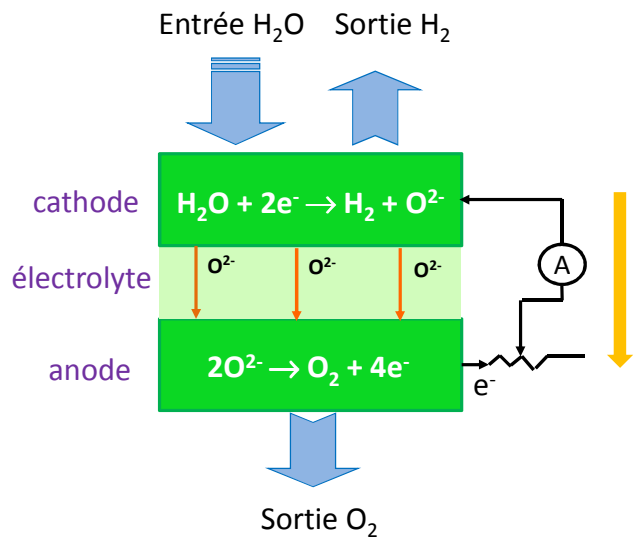


Figure 1.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule pour l'électrolyse à haute température.

La cathode poreuse est alimentée en vapeur d'eau, qui est dissociée grâce à l'apport d'électricité. Ainsi, du dihydrogène est produit du côté cathodique (*Equation 1.2*). Les ions O<sup>2-</sup> résultant de cette réaction diffusent à travers l'électrolyte et ils se recombinent ensuite pour former du dioxygène du côté anodique (*Equation 1.3*). La réaction de réduction nécessite deux électrons. La réaction globale, qui correspond à la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène, est décrite par l'*Equation 1.4* :



Une cellule ne peut pas être utilisée seule ; elle ne produirait pas assez d'hydrogène. Pour augmenter le rendement en terme de production d'hydrogène, plusieurs cellules sont superposées les unes sur les autres, en formant un dispositif appelé « stack ». Dans un stack, les cellules sont séparées par une pièce nommée « interconnecteur », qui relie la cathode d'une cellule à l'anode de la suivante (Figure 1.4). Par le passé, différentes architectures de « stack » ont été testées. Une des premières études sur l'EVHT, démarrée par Dornier-Lurgi dans les années 1970, envisageait une architecture de type tubulaire [16]. Cependant c'est la technologie planaire qui s'avère la plus performante et la plus prometteuse pour l'avenir [17].

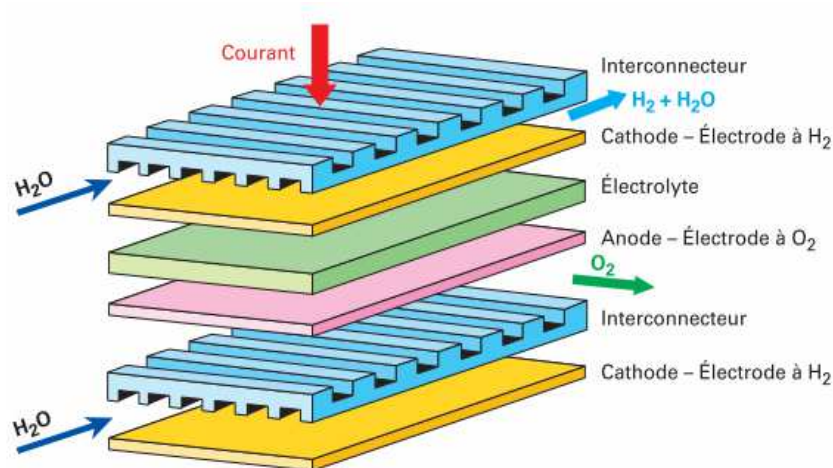


Figure 1.4 : Schéma d'un « stack » planaire [18].

La température de fonctionnement des systèmes EVHT est généralement comprise entre 700 et 1000°C [10]. Contrairement à l'électrolyse traditionnelle, l'EVHT nécessite des composants (anode, électrolyte, cathode, interconnecteur) très résistants à ces conditions sévères. Les matériaux conventionnellement utilisés sont un oxyde de type pérovskite (généralement un manganite de lanthane dopé strontium,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) comme anode, un cermet Ni/YSZ comme cathode et de la zircone stabilisée yttrine ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) comme électrolyte [6,7].

Des améliorations concernant les propriétés des matériaux utilisés comme électrodes et électrolyte [6] ont permis l'utilisation de températures inférieures à 1000°C. Une des premières avancées a été l'introduction de nouvelles techniques de mise en forme de l'électrolyte, permettant son amincissement à des épaisseurs de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$  [19,20], engendrant ainsi une diminution des températures de fonctionnement autour de 800°C. Actuellement, YSZ semble être le meilleur matériau d'électrolyte car il présente une bonne conductivité ionique et un faible coût [6]. En ce qui concerne les matériaux d'électrodes, des études ont démontré que la pérovskite  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$  semble être un matériau d'anode meilleur que le manganite de lanthane dopé strontium  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  communément utilisé [21]. Actuellement, de nouveaux matériaux, tels que les nickelates de lanthane et néodyme ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) sont à l'étude ; ils s'avèrent assez prometteurs, surtout pour des températures de fonctionnement inférieures à 800°C [22]. Des recherches ultérieures s'avèrent nécessaires afin d'évaluer la compatibilité du système électrode-électrolyte et les réactions électrochimiques qui rentrent en jeu.

Les conditions de fonctionnement dans la technologie EVHT sont très proches de celles d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC). Les critères de choix de l'interconnecteur, ainsi que les verrous technologiques à lever, sont, dans les deux cas, très similaires. Cependant, la sollicitation des matériaux en EVHT diffère du cas des piles à combustibles pour plusieurs raisons :

- Les atmosphères aux bornes de la cellule sont inversées pour les deux procédés. Les mécanismes d'oxydation, leur cinétique et les propriétés électriques des couches d'oxydes peuvent donc être différentes.
- La polarité dans le cas du procédé EVHT est inversée par rapport à une pile à combustible (cf. Figure 1.3).
- Le taux de vapeur d'eau est plus élevé dans les systèmes EVHT.
- Les durées de vie ciblées en technologie EVHT requièrent un taux de dégradation des performances inférieur à 0,1% par 1000 heures, ce qui est très exigeant par rapport à ce qui est obtenu actuellement pour les piles à combustible [13].
- La présence du côté anodique de la cellule EVHT d'un mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, cette dernière pouvant être utilisée comme gaz vecteur pour évacuer l'oxygène produit ou étant générée par la recombinaison  $H_2/O_2$  dans le cas de non étanchéité de la cellule.

### I.2.2. Les interconnecteurs

Dans le cas du procédé EVHT, l'interconnecteur assure plusieurs fonctions, dont les principales sont :

- le transport de courant électrique entre deux cellules adjacentes ;
- la distribution et l'évacuation des gaz aux électrodes ;
- le rôle de séparation physique entre les atmosphères côté anodique (oxygène) et côté cathodique (vapeur d'eau + hydrogène) ;
- la répartition homogène de la chaleur.

L'interconnecteur joue ainsi un rôle important dans le fonctionnement de l'électrolyseur. Son évolution dans le temps peut influencer de manière conséquente l'efficacité du système. Il doit donc répondre, pour remplir ses fonctions sur des durées de plusieurs dizaines de milliers d'heures, à de nombreux critères [20,23]:

- bonne résistance à l'oxydation dans les milieux cathodiques (mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau) et anodique (oxygène ou mélange d'oxygène et de vapeur d'eau) sur des temps longs (durée de vie prévue pour l'électrolyseur 40000 heures) ;
- bonne conductivité électrique sous  $O_2/H_2O$  et sous  $H_2/H_2O$  avec une valeur du paramètre ASR (Area Specific Resistance ou Résistance Surfactive Spécifique) inférieure à  $0,1 \Omega.cm^2$  en fin de vie et bonne conductivité thermique :  $5 W.m^{-1}.K^{-1}$  est le minimum ;
- bonne stabilité chimique, microstructurale et mécanique dans les conditions rencontrées (haute température et atmosphères  $O_2/H_2O$  ou  $H_2/H_2O$ ) ;
- imperméabilité aux gaz afin d'éviter le mélange explosif entre l'air et le dihydrogène à haute température ;
- la différence de coefficient d'expansion thermique (TEC pour Thermal Expansion Coefficient) entre l'interconnecteur et les matériaux de la cellule doit être la plus faible possible (proche de  $10$  à  $13 \times 10^{-6}K^{-1}$ , si des matériaux classiques sont utilisés) ;
- inertie chimique envers les autres composants de l'électrolyseur ;
- résistance au fluage, à la déformation mécanique devant le poids du stack ;
- facilité de mise en œuvre ;
- faible coût.



Ces critères imposent des restrictions dans le choix des matériaux. Les conditions requises par la technologie EVHT sont encore plus sévères qu'en SOFC, à cause de la présence des teneurs plus fortes en vapeur d'eau.

Deux types de matériaux ont été développés, suivant la température de travail du cœur de la cellule : les matériaux céramiques et les matériaux métalliques.

Les céramiques, tels que les chromites de lanthane dopés ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ), étaient considérés comme les matériaux les plus prometteurs pour être utilisés comme interconnecteurs, quand les températures de fonctionnement étaient élevées, autour de  $1000^\circ\text{C}$  [23,24,25,26]. Cependant, plusieurs problèmes ont été mis en évidence : une faible conductivité thermique (inférieure à  $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), un coefficient d'expansion thermique qui est fonction de la pression partielle en oxygène [23-25,27], une mise en forme difficile, des propriétés mécaniques et électriques médiocres et un coût important.

La diminution de la température de fonctionnement ( $800^\circ\text{C}$ ) a permis d'envisager l'utilisation de nouveaux matériaux en tant qu'interconnecteurs et, notamment, les matériaux métalliques. Ils présentent des avantages en termes de coût, de mise en œuvre, de propriétés mécaniques et surtout de conductivités électrique et thermique [28,29,30,31]. Néanmoins, ces matériaux présentent d'autres problèmes, qui dérivent principalement des sévères conditions d'utilisation auxquelles ils sont soumis et qui seront exposées plus en détail par la suite.

### I.3. L'oxydation des matériaux à haute température : rappels théoriques

#### I.3.1. Théorie générale de l'oxydation

Les métaux purs ou les éléments métalliques constituant les alliages ne sont pas stables en présence d'une atmosphère gazeuse réactive ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaCl}\dots$ ) à une température élevée (supérieure à  $500^\circ\text{C}$ ). Ainsi, si on considère que l'agent corrosif est l'oxygène, un métal pur  $M$  se transforme en oxyde  $M_aO_b$  selon la réaction [32,33,34,35,36] :



avec  $M$  l'atome métallique et  $M_aO_b$  l'oxyde correspondant.

L'oxydation à haute température d'un métal par un gaz oxydant tel que l'oxygène peut donc apparaître très simple. Cependant, le mécanisme réactionnel passe par la décomposition de la réaction en étapes, souvent qualifiées d'élémentaires et aujourd'hui parfaitement connues (*Figure 1.5*) [34]. Pendant l'étape initiale, les molécules de dioxygène se lient au métal par adsorption et se dissocient (1). Ensuite, les atomes d'oxygène réagissent avec le métal pour former des germes d'oxyde qui vont croître latéralement (2) jusqu'à la formation d'un film compact et adhérent, dont l'épaississement est assuré par la diffusion des espèces (cations métalliques et/ou anions) à travers la couche d'oxyde (3). Suite à cette étape, l'apparition de fissures ou micro-fissures dans le métal et/ou dans la couche d'oxyde peut être observée (4). Ces fissures peuvent se propager à l'interface métal/oxyde, provoquant ainsi le décollement de la couche protectrice et altérant les propriétés de l'alliage (5).

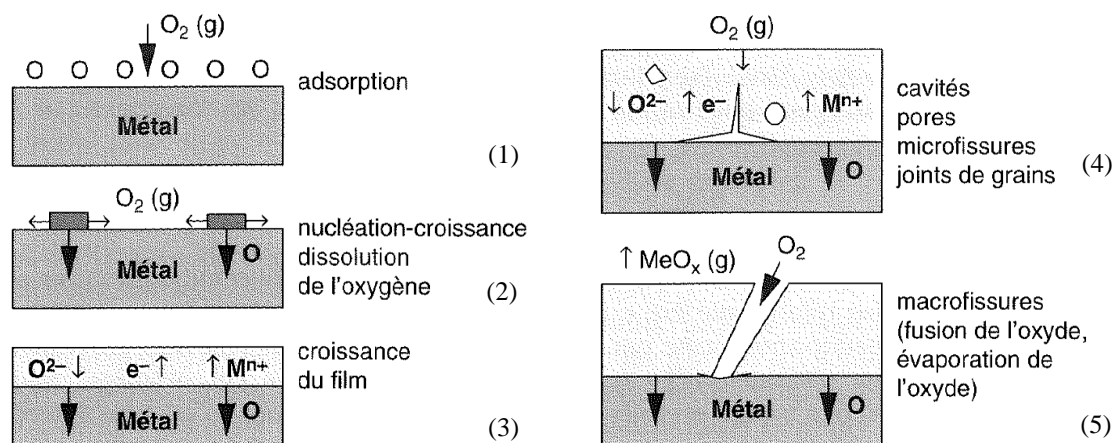


Figure 1.5 : Schématisation des étapes de la réaction métal-oxygène à haute température [34].

### I.3.2. Aspects thermodynamiques

La stabilité thermodynamique d'un oxyde  $M_aO_b$ , qui se forme suite à la réaction décrite par l'Equation 1.5, est exprimée par l'enthalpie libre de réaction [32-34] :

$$G_r = \Delta_r G^0 + RT \ln K \quad \text{Equation 1.6}$$

avec  $K = \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} p_{O_2}}$  la constante d'équilibre ( $a_{M_aO_b}$  l'activité de l'oxyde,  $a_M$  l'activité du métal),

$G_r$  l'enthalpie libre en  $J.mol^{-1}$ ,  $\Delta_r G^0$  la variation d'enthalpie libre standard de réaction en  $J.mol^{-1}$ ,  $R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$  la constante des gaz parfaits.

Si l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, leur activité est unitaire. A l'équilibre thermodynamique, lorsque  $G_r = 0$ , on obtient :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = RT \ln p_{O_2} \quad \text{Equation 1.7}$$

L'Equation 1.7 permet de relier la température d'oxydation à la pression d'oxygène ; ce sont les courbes d'Ellingham (Figure 1.6) ; en abscisse sont portées les températures et en ordonnée, les valeurs de  $\Delta_r G^0$  (ou  $RT \ln p_{O_2}$ ). Les diagrammes d'Ellingham permettent de comparer la stabilité relative de deux oxydes de métaux différents. Leur utilisation est très importante dans le cas de l'oxydation des alliages contenant plusieurs éléments, car ils permettent de connaître lesquels de ces éléments vont former les oxydes les plus stables thermodynamiquement.

Cependant, les courbes d'Ellingham présentent des limites. En fait, l'approche thermodynamique nécessite que le système soit en conditions d'équilibre, rarement vérifiées dans le cas de la réactivité à haute température.

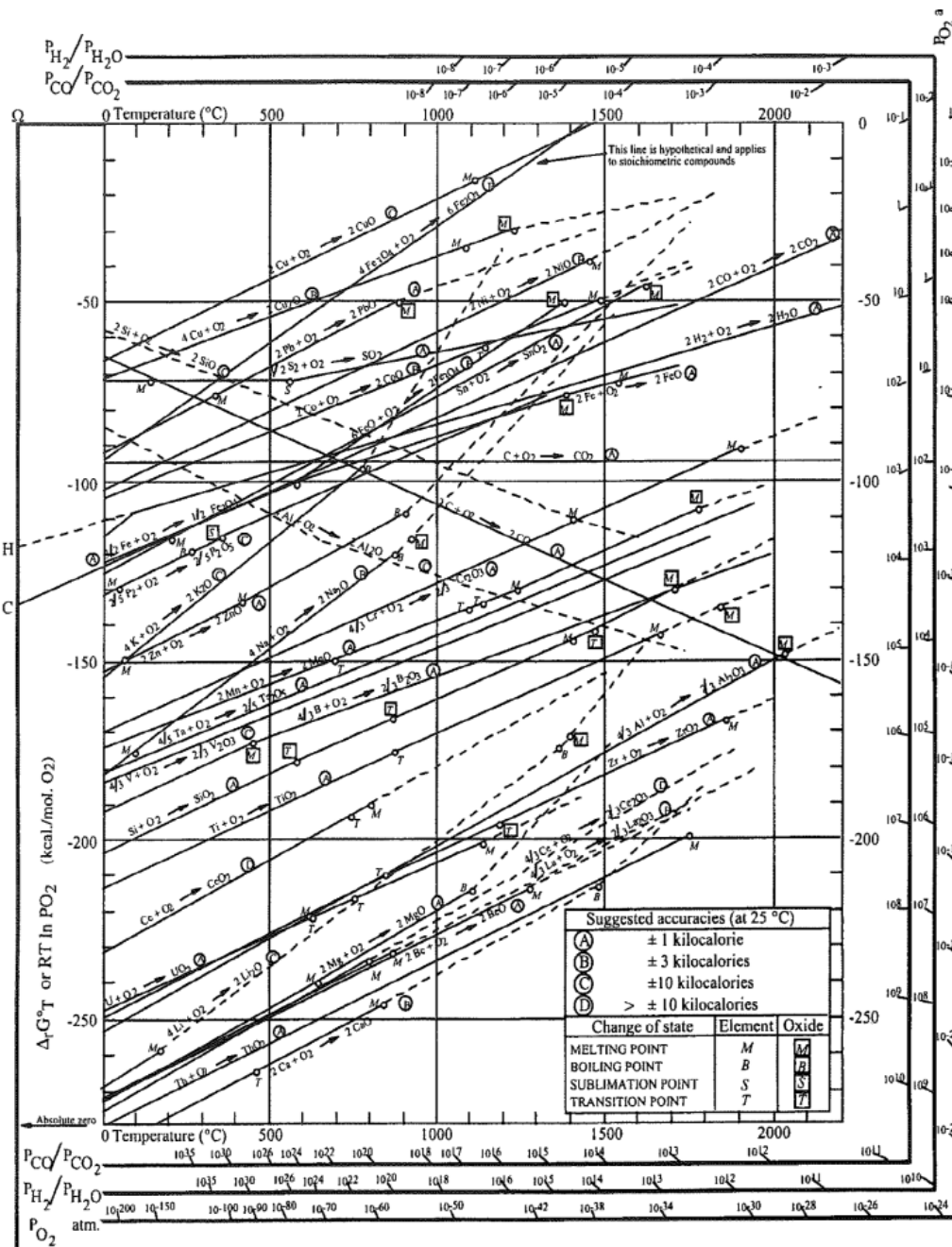


Figure 1.6 : Diagramme d'Ellingham pour les oxydes métalliques [37].

### I.3.3. Cinétiques d'oxydation

L'étude de la cinétique renseigne sur la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage et elle s'avère complémentaire à l'approche thermodynamique. Deux cas limites peuvent être décrits dans le cas d'une symétrie plane : le régime linéaire et le régime parabolique [33,38,39].

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

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l \times t \quad \text{Equation 1.8}$$

avec  $\Delta m$  la prise de masse de l'échantillon en g,  $S$  la surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ ,  $t$  le temps d'exposition en s,  $k_l$  la constante de vitesse linéaire en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

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

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t \quad \text{Equation 1.9}$$

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

Dans la pratique, les constantes de vitesse linéaire et parabolique définies ci-dessus, sont déterminées à partir des pentes des courbes décrites par les *Equations 1.8* et *1.9*. Cependant, Pieraggi [40] a montré que dans le cas d'un régime parabolique la courbe  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$  permet une meilleure approximation pour la détermination de la constante de vitesse parabolique,  $k_p$ ; pour la plupart des alliages résistant à la corrosion à haute température, le régime parabolique s'établit après des stades initiaux de croissance rapide d'un oxyde transitoire.

Dans la réalité, pendant la réactivité à haute température d'un matériau métallique, des anomalies peuvent résulter d'une modification structurale de la couche en cours de formation, voire de la variation de sa composition dans le cas de l'oxydation de métaux impurs et, à plus forte raison, d'alliages. De nombreuses déviations ont ainsi pu être observées par rapport aux comportements cinétiques « idéaux » décrits jusqu'à présent. L'utilisation d'une loi complète, qui correspond à une combinaison de lois cinétiques simples, est souvent plus appropriée [41,42] :

$$t = cnste + \left(\frac{1}{k_l}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \quad \text{Equation 1.10}$$

La croissance de la couche d'oxyde serait donc contrôlée par un phénomène mixte : une réaction chimique, décrite par le terme linéaire ( $1/k_l$ ), à l'interface interne (métal/oxyde) et/ou externe (oxyde/gaz) et un phénomène de diffusion, décrit par le terme parabolique ( $1/k_p$ ).

Dans certains cas, l'un des deux mécanismes prédomine durant les premiers instants d'oxydation et l'autre devient l'étape limitante avec le temps de réaction. Enfin, sous certaines conditions, il est possible d'observer une perte de masse de l'échantillon, correspondant à une évaporation (ou fusion) de la couche d'oxyde. Les principaux comportements cinétiques sont résumés dans la *Figure 1.7*.

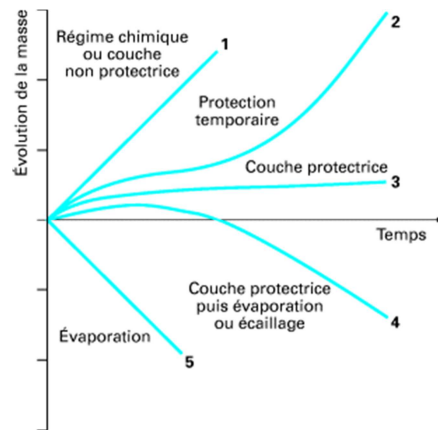


Figure 1.7 : Représentation schématique des divers types de lois cinétiques observables en corrosion à haute température [43].

### I.3.4. Mécanismes de croissance des couches d'oxydes sous oxygène

Lors de la mise en contact d'un matériau ou alliage métallique avec une atmosphère oxydante à haute température, la formation et ensuite la croissance de la couche d'oxyde sont assurées par la diffusion des espèces présentes dans le métal et dans l'atmosphère environnante.

Les espèces concernées par la croissance de la couche de corrosion sont les cations métalliques et les anions ( $M^{n+}$  et  $O^{2-}$ ). La croissance de la couche d'oxyde peut se produire, selon les processus diffusionnels impliqués, soit à l'interface métal/oxyde, soit à l'interface oxyde/gaz, soit dans la couche d'oxyde elle-même. La diffusion des espèces est assurée par la présence de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et/ou étendus (fréquemment appelés courts circuits de diffusion : joints de grains et dislocations) du réseau cristallin [33-35].

Lorsque la croissance de la couche d'oxyde se produit à l'interface oxyde/gaz, ce sont majoritairement les cations métalliques  $M^{n+}$  qui diffusent vers l'extérieur. Deux mécanismes peuvent être identifiés (Figure 1.8) :

- Le dioxygène se réduit à la surface de l'oxyde et les atomes d'oxygène se lient aux ions métalliques de l'oxyde. Des lacunes et des trous d'électrons apparaîtront à l'interface oxyde/gaz et diffuseront à travers la couche d'oxyde en direction de l'interface métal/oxyde. A cette interface, les atomes du métal captent les trous d'électrons et s'oxydent, pour devenir  $M^{n+}$ . Les cations ainsi formés migrent à travers l'oxyde et forment des lacunes à l'interface métal/oxyde.
- Des atomes du métal migrent vers l'extérieur à travers la couche d'oxyde, via les sites interstitiels, et réagissent avec le dioxygène à la surface de l'oxyde. Une telle diffusion engendre une distorsion du réseau cristallin [44].

Dans les deux cas, la présence de lacunes à l'interface métal/oxyde peut entraîner la formation de pores (coalescence des lacunes), ce qui peut provoquer le décollement partiel ou total de la couche d'oxyde.

Lorsque la croissance de la couche d'oxyde a lieu à l'interface métal/oxyde, ce sont majoritairement les anions  $O^{2-}$  qui diffusent vers l'intérieur. Un seul mécanisme peut être considéré (Figure 1.8). A l'interface métal/oxyde, les cations métalliques réagissent avec les anions  $O^{2-}$  de l'oxyde : cette réaction entraîne l'apparition de lacunes et d'électrons libres qui vont diffuser en direction de l'interface oxyde/gaz. A cette interface, les molécules de gaz captent les électrons et se réduisent, pour devenir des anions  $O^{2-}$  et migrer à travers l'oxyde.

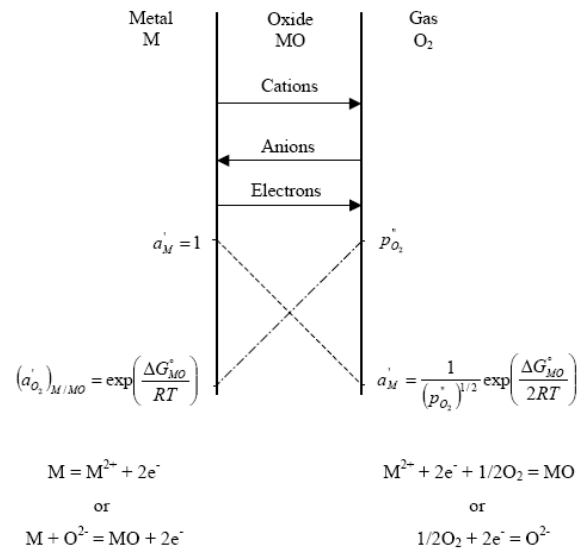


Figure 1.8 : Mécanisme de diffusion dans une couche d'oxyde [45].

Un dernier cas, qui résulte de la combinaison des mécanismes décrits précédemment, doit être considéré : la diffusion mixte des cations métalliques  $M^{n+}$  et des anions  $O^{2-}$ . Ce mécanisme entraîne la formation du nouvel oxyde au sein du film d'oxyde préexistant.

#### I.4. Les alliages métalliques utilisés comme interconnecteurs

D'un point de vue cinétique, les cas pour lesquels une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation à haute température est assurée correspondent au régime parabolique, comme expliqué dans le *paragraphe 1.3.3*. C'est une des raisons pour laquelle les couches de chromine et d'alumine sont les plus intéressantes. Il est important de remarquer que les constantes paraboliques de vitesse d'oxydation des alliages alumino-formeurs sont plus faibles (et donc les oxydations plus lentes) que celles des alliages chromino-formeurs, comme l'indique la *Figure 1.9*.

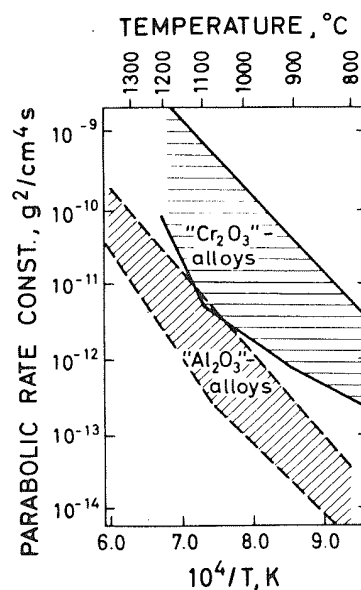


Figure 1.9 : Gamme de valeurs des constantes de vitesse parabolique établies dans le cas de la formation de couches de chromine et d'alumine [46].

Si la résistance à la corrosion à haute température était considérée comme le critère primordial, les alliages alumino-formeurs seraient sélectionnés [34]. Cependant, ces alliages forment des oxydes très protecteurs mais très faiblement conducteurs [20,23], ce qui augmente de façon importante la résistance surfacique (ASR) même pour de fines épaisseurs d'oxyde. De la même manière, les matériaux formant une couche de silice continue sur la surface présentent une très bonne résistance contre la corrosion, mais la résistance électrique de la silice est très élevée [20,23].

En raison de la conductivité électrique supérieure de la chromine, par rapport à celles de l'alumine et de la silice, les alliages chromino formeurs s'avèrent parmi les meilleurs candidats pour les interconnecteurs métalliques [28-30]. Cependant, l'utilisation de ces alliages présente des désavantages.

Les très nombreuses études menées sur les alliages chromino-formeurs ont permis d'établir la nature des espèces diffusantes au sein de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au cours de sa croissance. Il apparaît que les cations  $\text{Cr}^{3+}$  migrent depuis le métal vers l'interface gazeuse, où germent les nouveaux grains d'oxyde [34,47,48,49,50,51,52], de morphologie généralement colonnaire avec l'axe c de la maille  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (type corindon) parallèle à la direction de croissance des grains [53] (Figure 1.10). La diffusion des cations vers l'interface oxyde/gaz, conduit à la formation de lacunes de métal et à leur coalescence à l'interface couche/métal [54,55]. Ce phénomène peut provoquer la formation de cavités et introduire ainsi une fragilité de la couche protectrice, qui peut entraîner son décollement partiel ou total (Figure 1.11), en particulier lorsque les aciers sont soumis à des cycles thermiques. Celle-ci perd alors tout caractère protecteur.

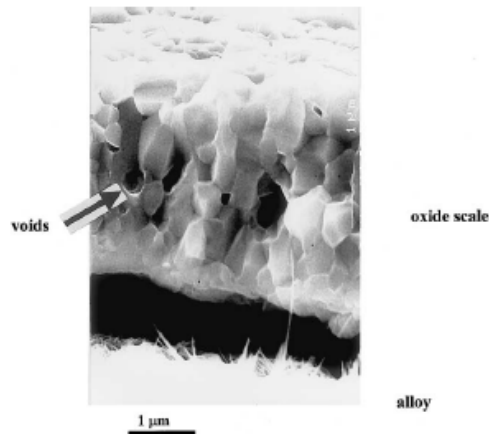


Figure 1.10 : Fractographie MEB montrant des grains colonnaires de chromine formés à 1000°C sur un acier Fe-30Cr [56].

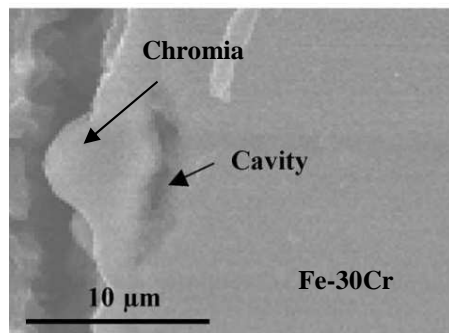


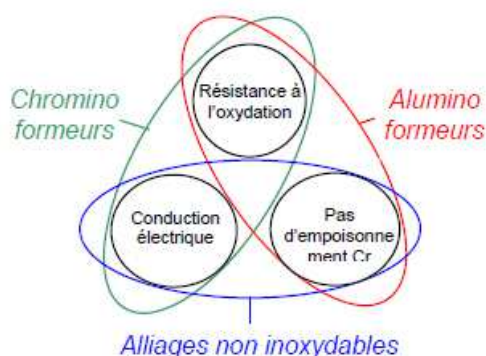
Figure 1.11 : Coupe transverse observée au MEB montrant la formation de cavités à l'interface couche de chromine/métal lors de l'oxydation d'un acier Fe-30Cr à 800°C [57].

Les données thermodynamiques indiquent que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est un oxyde stable : son enthalpie libre de formation est de  $-780 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [58]. Cependant, lorsqu'il est utilisé à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$  sous de fortes pressions partielles d'oxygène, il se transforme en  $\text{CrO}_3$  qui est volatil [59]. Dans le cas des alliages chromino-formeurs, la formation d'espèces volatiles de Cr(VI) (telles que  $\text{CrO}_3$ ), peut inhiber l'effet protecteur de la couche de chromine [57,60]. De plus, il est connu que, dans les piles à combustibles, il peut se produire un phénomène appelé « empoisonnement au chrome », qui résulte de la formation d'oxydes riches en chrome aux points triples cathode/électrolyte/gaz et dans la cathode elle-même, ce qui dégrade les propriétés électrochimiques de la cellule [61,62]. Ces oxydes sont formés à partir de l'interconnecteur par des mécanismes d'évaporation et de transport en phase gazeuse.

Afin de réduire le problème de l'évaporation des espèces chromées, des alliages qui ne contiennent pas de chrome ou en contiennent de faibles pourcentages sont à l'étude pour des applications en tant qu'interconnecteurs [63,64]. Ils forment des couches d'oxydes assez conductrices et non « empoisonnantes ». Malheureusement, ces nouveaux alliages ne sont pas protégés contre la corrosion pour des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ . Leur utilisation demande donc la réalisation de traitements de surface adaptés.

Enfin, la solution qui consisterait à choisir des métaux nobles (platine, or), permettant de s'affranchir de tous les problèmes décrits jusqu'à présent, est à exclure pour des raisons de coût.

Cet ensemble de contradictions est illustré sur la *Figure 1.12* et constitue le cœur du projet ANR ICARE qui a cofinancé ce travail.



**Figure 1.12 : Propriétés ciblées des interconnecteurs et limitations des différents types de matériaux métalliques [13].**

Si on considère la résistance à l'oxydation et la conductivité électrique comme étant les deux caractéristiques les plus importantes, les alliages chromino formeurs (contenant au moins 12% de Cr en masse) s'avèrent les plus prometteurs. Les aciers inoxydables ferritiques ont fait l'objet d'études approfondies. Si, par contre, le problème de l'émission des espèces chromées risque d'en limiter l'utilisation, des alliages à faible taux de Cr sont à prendre en compte. Dans ce contexte, des alliages basés sur le système Fe-Ni-Co, à faible coefficient de dilatation, sont à l'étude. Ces alliages représentent une innovation pour l'application en électrolyse à haute température, dans la mesure où leur comptabilité thermomécanique avec les matériaux de cellule est meilleure que celle des aciers ferritiques inoxydables. Compte tenu de ces compromis, deux matériaux ont été choisis pour être testés dans le projet ICARE : un alliage commercial ferritique chromino-formeur, le K41X, fourni par Aperam Isbergues et, en parallèle, un alliage Fe-Ni-Co ne contenant pas de chrome, fourni par Aperam Imphy.



### I.4.1. Les aciers ferritiques inoxydables

Les aciers ferritiques riches en chrome, appelés aussi « inoxydables », semblent être les matériaux les plus prometteurs pour être utilisés comme interconnecteurs [26,30,65], en raison d'une bonne résistance contre la corrosion [66,67,68,69,70,71], et d'un coefficient d'expansion thermique proche de celui des autres composants du stack (Tableau 1.2) ; de plus, ces alliages sont facilement usinables et présentent un coût accessible [26,29,30].

Matériaux	Coefficient d'Expansion Thermique (TEC) (25-1000°C) ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Résistivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
SiO <sub>2</sub>	0,5	7 10 <sup>6</sup> à 600°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	5 10 <sup>8</sup> à 700°C
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6	10 <sup>2</sup> à 800°C
NiO	14	5-7 à 900°C
CoO	-	1 à 950°C
MgO	15,6	1,8 10 <sup>7</sup> à 800°C
TiO <sub>2</sub>	7-8	10 <sup>2</sup> à 900°C
YSZ	10,5	19 à 800°C
Ni-YSZ	11-12	-
LaCrO <sub>3</sub>	9,5	2,9 à 1000°C 1 à 700°C
(La,Sr)MnO <sub>3</sub>	11-14	0,07 à 1000°C
AISI 304 (acier austénitique)	18,7	7,2 10 <sup>-5</sup> à 800°C
Crofer 22APU (acier ferritique)	12,2	5 10 <sup>-5</sup> à 800°C
Cr <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	7,5	20 à 800°C
K41X (acier ferritique)	11-12 (entre 100 et 800°C)	8 10 <sup>-5</sup> à 20°C
FeNiCo (alliage sans chrome)	10,5-13,5 (entre 100 et 800°C)	-

**Tableau 1.2 : Propriétés des matériaux en vue de l'application dans l'électrolyse à haute température [19,23,33,72]**

La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome [73] qui se situe généralement entre 7 et 28% [30]. L'établissement d'une couche protectrice de chromine, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est garanti lorsque l'alliage contient au moins 12% en masse de chrome [33]. Cependant, pour garantir la formation d'une couche d'oxyde dense et compacte, une teneur en chrome au minimum de 17 à 20% en masse est requise ; pour des teneurs inférieures à 17% en masse, la couche de corrosion est généralement composée d'un mélange de chromine et d'oxyde spinelle de type FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cette valeur minimale dépend fortement de la température et de la présence d'éléments d'addition.

Afin de stabiliser la phase ferrite (structure cubique centrée) de la température ambiante jusqu'à la température de fusion, une teneur en chrome supérieure à 12% en masse dans l'alliage est nécessaire (Figure 1.13). Pour des teneurs inférieures en chrome, la phase austénite (structure cubique faces centrées) peut se former à des températures supérieures à 851°C, modifiant ainsi la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques, et le coefficient d'expansion thermique.

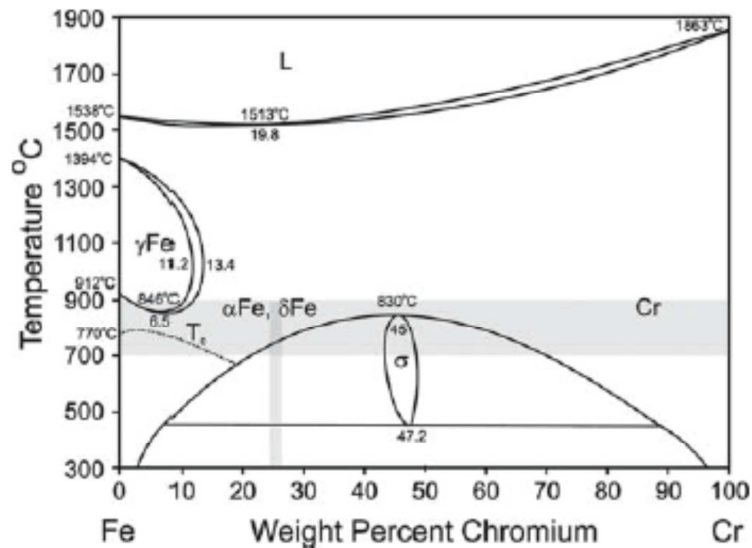


Figure 1.13 : Diagramme de phase Fe-Cr [74].

Pour des températures inférieures à 800°C, les aciers ferritiques inoxydables contenant beaucoup de chrome sont susceptibles de former une phase  $\sigma$  (Figure 1.13), qui est un composé intermétallique binaire Fe-Cr, qui peut engendrer une fragilité mécanique et une accélération de la vitesse d'oxydation de l'alliage [29,74,75,76]. La présence de Mo et Si dans l'alliage, ainsi que l'exposition à une atmosphère riche en vapeur d'eau, semblent favoriser la formation de la phase  $\sigma$ , comme il a été mis en évidence par Hammer et al. [74] et Tetsui et al. [77].

#### I.4.2. Développement d'alliages sans chrome

Afin de résoudre le problème de l'évaporation des espèces chromées dans les aciers ferritiques inoxydables, des alliages basés sur le système Fe-Ni-Co sont actuellement en développement [63, 64, 79]. Ces alliages ne contiennent pas de chrome (ou le contiennent en faible quantité). De plus, leur faible coefficient de dilatation conduit à une meilleure compatibilité thermomécanique avec les matériaux de la cellule. Suite à l'oxydation à haute température, un oxyde de type spinelle  $Fe_3O_4$ , qui peut être dopé en Co et/ou Ni, se forme typiquement sur la surface ; le chrome, quand il est présent, forme une couche de chromine près de l'interface métal/oxyde. Afin d'améliorer la résistance à l'oxydation, de petites quantités de Si sont ajoutées à l'alliage, car cet élément semble favoriser l'oxydation sélective du chrome. Le Nb est aussi souvent ajouté, afin d'obtenir un coefficient de dilatation thermique proche de celui des autres composants de la cellule [79]. Si d'un point de vue de la conductivité électrique, les résultats sont souvent prometteurs, malheureusement, la plupart de ces nouveaux alliages présente une mauvaise résistance à l'oxydation pour des températures supérieures à 600°C [63, 64, 78]. Des résultats encourageants en termes de conductivité électrique, mais aussi de résistance à la corrosion, ont été observés par Geng et al. [79] sur un alliage contenant 6% en masse de chrome (Fe-30Co-25Ni-6Cr-5Nb-1,5Si-0,1Y) ; cette valeur n'est pas suffisante pour former une couche externe de chromine et le phénomène d'évaporation des espèces chromées est ainsi évité. Le chrome s'oxyde à l'intérieur, près de l'interface métal/oxyde, où la couche de chromine en formation joue son rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation à haute température. Cette nuance présente aussi une très bonne

compatibilité chimique avec  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  (LSM), souvent utilisée comme matériau d'anode dans le cas de l'électrolyse.

D'autres nuances d'acier contenant, à la place du chrome, de faibles pourcentages d'aluminium ( $\text{Fe-18Co-45Ni-3Nb-1,5Ti-6Al}$  et  $\text{Fe-31Co-33Ni-3Nb-0,6Ti-5,3Al}$ ) ont été testées par Zhu et al. [64]. Les résultats en termes de conductivité électrique et de tenue à la corrosion sont prometteurs. Comme dans le cas du chrome, l'aluminium s'oxyde près de l'interface métal/oxyde. Cependant, la formation, après une longue période d'exposition à une atmosphère oxydante à haute température, d'une couche continue et isolante d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  près de l'interface interne, peut engendrer une forte diminution de la conductivité électrique de l'interconnecteur.

## I.5. Oxydation des alliages en milieu agressif à haute température : phénomènes de dégradation

Dans la technologie EVHT, la gamme de températures (700-900°C) et les atmosphères oxydantes ( $\text{O}_2$  produit côté anode,  $\text{H}_2\text{O}$  injectée côté cathode, conduisant à un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  lors du fonctionnement de l'électrolyseur) imposent des conditions de fonctionnement très agressives et conduisent à des problèmes de corrosion à haute température sur les interconnecteurs métalliques.

### I.5.1. Rôle des éléments d'addition sur l'oxydation des alliages

Les alliages industriels contiennent souvent des éléments d'addition, qui sont ajoutés pour optimiser leurs propriétés, qu'elles soient mécaniques et/ou anticorrosion. Cependant, leur présence influence la cinétique, la morphologie ainsi que les mécanismes de croissance et la tenue mécanique des couches d'oxydes [23,28-30,33]. Les aciers commerciaux peuvent contenir les éléments Mn, Ti, Al, Si, Nb, Mo, V... La présence de ces éléments, même en faible quantité, influence fortement le comportement de ces aciers en conditions oxydantes à haute température, en ségrégeant, par exemple dans les produits de corrosion ou en formant des oxydes mixtes [33].

Le manganèse, en concentration de quelques dixièmes de pourcent, présente une mauvaise solubilité dans la chromine et forme des oxydes de type spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  dans la partie externe de la couche d'oxyde [30,80]. La diffusion très rapide du Mn au sein de la couche de croissance permet d'expliquer cette localisation : le coefficient de diffusion de Mn est 100 fois plus grand que celui du chrome dans les couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [81] et dépend directement de la pression partielle en oxygène [82]. Zurek et al. [83] ont observé que l'ajout de Mn dans un alliage Ni-25Cr se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion, quand l'alliage est oxydé dans une atmosphère contenant une pression partielle en oxygène élevée. Le même phénomène a été observé par Quadackers et al. [84] mais sur un alliage base fer. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à des pressions partielles en oxygène élevées, la formation de l'oxyde de type spinelle Cr-Mn est accélérée. En général, la formation de ce type d'oxyde permet de réduire la vaporisation des espèces chromées et d'améliorer le comportement électrique, la conductivité de ces oxydes spinelle étant plus élevée que celle de la chromine (Tableau I.2) [85,86].

Le titane est souvent présent sous la forme de précipités de  $\text{TiO}_2$  à l'interface oxyde/métal, où ils jouent un rôle bénéfique sur la tenue mécanique de la couche d'oxyde [30,87]. A faible pression partielle en oxygène (dans la partie interne de la couche de chromine ou de l'oxyde spinelle Cr-Mn), le titane peut se dissoudre dans la chromine [88], tandis que, à forte pression

partielle en oxygène (à l'interface gaz/couche d'oxyde), le titane précipite sous forme de rutile,  $TiO_2$  [89]. Bien que la résistivité électrique du rutile soit du même ordre de grandeur que celle de la chromine à  $900^\circ C$  (Tableau 1.2), la chromine dopée par le titane présente une conductivité électrique supérieure à celle de la chromine pure [90]. Cependant, comme dans le cas du Mn, la présence de Ti dans l'alliage semble augmenter la cinétique d'oxydation [91]. Dans les aciers ferritiques inoxydables, l'ajout de titane cause la précipitation du nitrure  $TiN$ , qui est très stable [92]. Le Ti joue, dans ce cas, le rôle d'élément stabilisant, en limitant la précipitation des composés riches en chrome (tels que  $Cr_{23}C_6$  et  $Cr_2N$ ), responsables de la corrosion intergranulaire.

L'aluminium et le silicium forment des oxydes thermodynamiquement plus stables que la chromine. Si leur teneur est inférieure à 1%, des précipités d'alumine et de silice peuvent se former près de l'interface interne. Pour des teneurs supérieures à 1%, l'aluminium et/ou le silicium forment une couche d'oxyde externe, continue et protectrice, qui se traduit par une nette diminution de la vitesse d'oxydation [30,31]. Cependant, quand l'alliage doit être utilisé comme interconnecteur, la formation de ces oxydes n'est pas souhaitable, en raison de leur nature isolante (Tableau 1.2). De plus, une couche de silice amorphe peut se former près de l'interface métal/oxyde, en dessous de la couche de chromine [93]. Son coefficient d'expansion thermique est beaucoup plus faible que celui de la chromine (Tableau 1.2) : cette différence se traduit par la génération de fortes contraintes mécaniques au sein de la couche d'oxyde. Donc, la présence de silice s'avère néfaste pour la tenue mécanique de la couche d'oxyde lors du refroidissement pendant les cycles thermiques [94].

En général, le niobium, le tungstène et le molybdène sont ajoutés à l'alliage pour améliorer les propriétés mécaniques (notamment la résistance au fluage) [95] et afin de rendre le coefficient d'expansion thermique proche de celui des autres composants de la cellule [30,79]. L'ajout de Nb dans les aciers Fe-Cr amène à la formation des phases de Laves ( $Fe_2Nb$ ), qui précipitent dans la matrice, typiquement aux joints de grains [87]. Ces phases piègent une partie du silicium contenu dans l'alliage, en limitant ainsi la formation de la couche isolante de silice près de l'interface métal/oxyde. Ce phénomène se traduit par une amélioration des propriétés électriques de l'interconnecteur [96,97]. Cependant Mougín et al. [87] ont observé que, quand la nuance d'acier contient aussi du titane, la présence de phases de Laves  $Fe_2Nb$  s'avère néfaste pour la tenue mécanique de la couche d'oxyde. En présence de carbone ou d'azote, le niobium peut former le carbure  $NbC$  ou le nitrure  $NbN$ . Cependant, les structures cristallographiques des composés  $NbC$  et  $NbN$  sont très proches et forment une solution solide : ainsi, dans les aciers inoxydables au niobium, des carbonitrures de niobium  $Nb(C, N)$  sont généralement observés plutôt que des carbures et des nitrures distincts [98]. En raison de cette propriété, le Nb est donc utilisé, comme le Ti, en tant qu'élément stabilisant, dans les aciers ferritiques inoxydables. En ce qui concerne Mo et W, des teneurs trop importantes sont déconseillées, afin d'éviter la formations de composés volatils tels que  $WO_3$  ou  $MoO_3$  à  $800^\circ C$  qui peuvent polluer le cœur de la cellule.

L'effet le plus spectaculaire est observé en présence d'éléments dits réactifs, tels que les terres rares (yttrium, lanthane, néodyme...) qui, lorsqu'ils sont introduits en faibles quantités dans les matériaux métalliques, diminuent la vitesse de croissance des couches d'oxyde mais surtout augmentent considérablement leur adhérence au substrat sous-jacent [33]. L'effet barrière inhérent à la couche d'oxyde est alors maintenu même lors de chocs thermiques répétés, garantissant une excellente longévité du matériau en conditions de cyclage thermique. Les éléments les plus utilisés, dont l'effet bénéfique est connu depuis soixante-quinze ans [99,100], sont le hafnium, le zirconium, l'yttrium et les lanthanides. Les raisons d'une telle efficacité semblent extrêmement complexes. De nombreuses hypothèses ont été formulées afin d'expliquer le rôle des éléments réactifs mais, jusqu'à aujourd'hui, aucun modèle simple ne permet de comprendre complètement leur effet. Il est donc possible de constater dans la

littérature que l'ajout d'éléments réactifs peut être d'une très grande efficacité sur l'oxydation de certains matériaux et que leur nature et/ou leur mode d'introduction peuvent avoir une influence dramatique sur d'autres matériaux [101,102,103]. Parallèlement à la diminution des vitesses d'oxydation et à l'augmentation de l'adhérence des couches d'oxyde, la présence d'éléments réactifs permet de favoriser la germination et la croissance des couches d'oxydes protectrices [104,105,106] et de diminuer la taille des grains d'oxyde dans la couche (et donc d'améliorer ses propriétés mécaniques) [107]. De plus, ils diminuent l'action néfaste du soufre [108] qui, suite à l'oxydation à haute température, ségrège à l'interface interne entre l'oxyde et le métal, provoquant une nette diminution de l'adhérence de la couche. Le rôle joué par les éléments réactifs sur le ralentissement des cinétiques d'oxydation des alliages n'est pas clairement établi. Deux théories sont proposées dans la littérature. Selon la première, les éléments réactifs limitent la diffusion cationique externe ( $Cr^{3+}$ ) responsable de la croissance des couches de chromine sur des aciers chromino-formeurs, en inhibant la montée de dislocations dans le métal (modèle de l'interface empoisonnée) [109,110]. La deuxième théorie explique la réduction de la cinétique de croissance de la couche de chromine par un ralentissement de la diffusion du chrome au niveau des joints de grains, où ségrègent majoritairement les éléments réactifs en raison de leur faible solubilité dans la chromine [111].

### I.5.2. Phénomène de « breakaway »

Le phénomène appelé « breakaway », qui peut survenir lors de l'exposition plus ou moins longue d'un l'alliage à haute température et dans des conditions agressives, se manifeste avec un changement de nature chimique de la couche d'oxyde qui croît à la surface du métal (cf. *courbe 2, Figure 1.7*) : d'un oxyde protecteur, tel que la chromine, on passe à un oxyde non protecteur, comme l'oxyde de fer [112,113,114]. Ce phénomène engendre une accélération cinétique qui peut être attribuée à l'épuisement du chrome dans l'alliage, mais qui peut également dériver de la formation d'oxydes poreux [115], comme les oxydes riches en fer, non protecteurs et peu adhérents au substrat [116], qui rendent possible l'accès direct du gaz jusqu'au métal.

### I.5.3. Formation d'oxydes volatils

Pendant l'exposition à haute température de la couche de chromine peuvent se former des espèces volatiles de Cr(VI), qui sont responsables de la perte de son caractère protecteur et qui peuvent dégrader les propriétés électrochimiques de la cellule [59]. La réaction d'oxydation est décrite par l'*Equation 1.11* :



avec  $K_3 = \frac{P_{CrO_3}^2}{a_{Cr_2O_3} P_{O_2}^{3/2}}$  la constante d'équilibre de la réaction **Equation 1.12**

Cette réaction est importante à des températures très élevées et à des fortes pressions partielles en oxygène (*Figure 1.14*) [117].

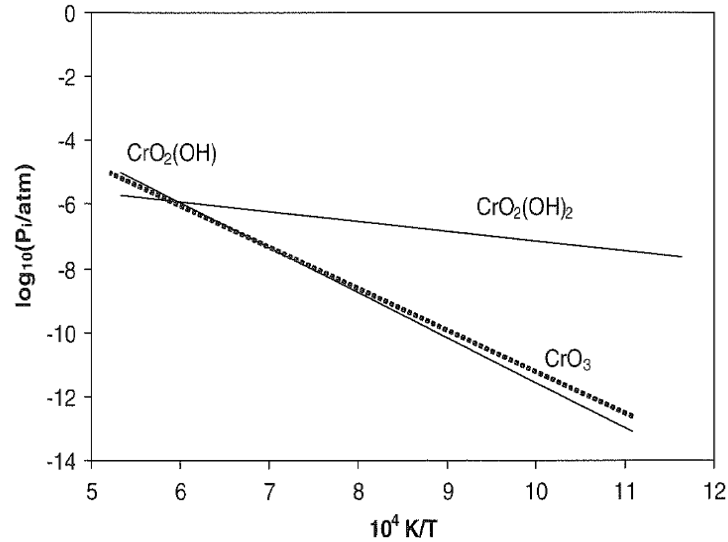
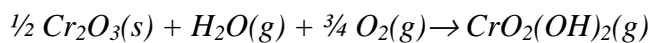


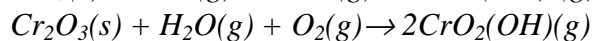
Figure 1.14 : Dépendance de la température des espèces gazeuses Cr-O-H sous air enrichi en vapeur d'eau ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ ,  $p_{H_2O} = 0,04 \text{ atm}$ ) [118].

L'Equation 1.12 met en évidence que la pression partielle en  $CrO_3$  est directement corrélée à l'activité de  $Cr_2O_3$ . Certains auteurs [119] ont montré que la présence d'éléments d'addition, comme le manganèse, qui conduit à la formation d'oxydes de type spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  dans la partie externe de la couche d'oxyde, peut contribuer à la diminution de l'activité chimique de la chromine et donc à la réduction du phénomène d'évaporation des oxydes de chrome [120]. Cependant, la formation de l'oxyde  $(Cr,Mn)_3O_4$  peut seulement limiter et non supprimer ce phénomène [121] ; dans la plupart des cas, la réalisation d'un revêtement protecteur s'avère nécessaire.

La présence simultanée d'oxygène et de vapeur d'eau est la situation la plus défavorable à la résistance à la corrosion car elle permet la formation d'oxo-hydroxydes de chrome volatils. En présence de vapeur d'eau et d'oxygène dans l'atmosphère de réaction, une réaction simultanée d'oxydation et d'hydratation a lieu [117,122] :



Equation 1.13



Equation 1.14

La formation d'oxy-hydroxydes de chrome augmente considérablement le phénomène d'évaporation des espèces chromées. Les pressions partielles de  $CrO_3$  et de  $CrO_2(OH)_2$  sont respectivement indépendante et dépendante de la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction. La formation de  $CrO_3$  est prédominante à des températures très élevées et faibles teneurs en vapeur d'eau [60,123], alors que  $CrO_2(OH)_2$  est l'espèce la plus abondante dans tous les autres cas [121,124].

Une des conséquences reliée au phénomène d'évaporation des espèces chromées est l'épuisement du réservoir de chrome contenu dans l'alliage qui se traduit, en pratique, par la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde [118]. Dans les piles à combustible à oxyde solide, un autre problème est représenté par l'apparition du phénomène d'évaporation et re-condensation du chrome à la cathode. Dans ces systèmes, en général, à l'interface triple électrolyte/cathode/gaz, les espèces gazeuses de Cr (VI) sont réduites électrochimiquement en chromine qui, réagissant avec la cathode, inhibe la réduction de l'oxygène gazeux en anions  $O^{2-}$  [125,126,127]. Il n'y a aucun doute sur la possibilité d'un phénomène similaire à l'anode dans les cellules EVHT. En effet, après un essai d'oxydation à haute température, du chrome

a été retrouvé dans tout le volume de l'électrode, depuis sa surface et jusqu'à l'interface électrode/électrolyte (Figure 1.15).

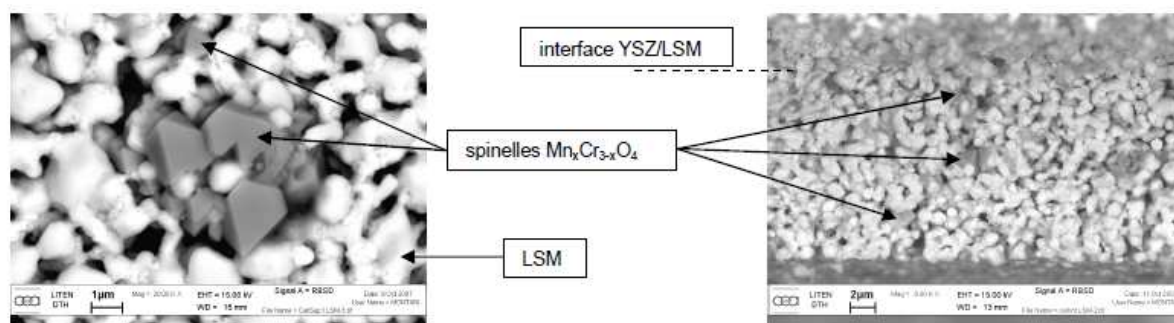


Figure 1.15 : Mise en évidence de spinelles  $Mn_xCr_{3-x}O_4$  sur une électrode LSM en EVHT. Observation en surface (à gauche) et en coupe (à droite) (source CEA Liten (2008)).

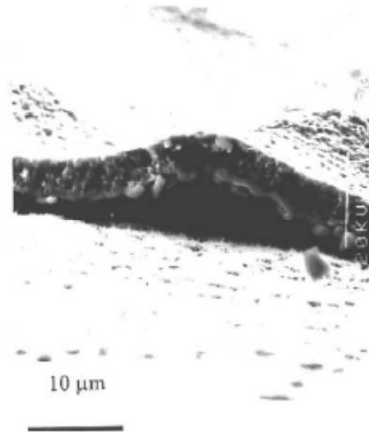
#### 1.5.4. Déformations et contraintes induites par l'oxydation

Les contraintes engendrées dans la couche d'oxyde et le métal sous-jacent durant l'oxydation peuvent provoquer des fissures dans la couche, des phénomènes de stratification et l'écaillage de celle-ci. Il en résulte une perte des propriétés protectrices des couches d'oxydes et une augmentation conséquente de la vitesse de corrosion (phénomène du breakaway). De plus, l'écaillage introduit une séparation physique entre le métal et la couche d'oxyde, constituant une résistance électrique, néfaste pour la conductivité électrique de l'interconnecteur. Ces contraintes peuvent être soit d'origine interne (croissance de la couche) soit d'origine externe (contraintes mécaniques et/ou thermiques) [35].

Les contraintes de croissance se développent pendant la croissance isotherme de la couche d'oxyde. Parmi les paramètres ayant une influence importante sur la nature et la valeur des contraintes de croissance, la différence entre les volumes molaires de l'oxyde et du métal joue un rôle fondamental [34,38]. Cette différence est mesurée par le rapport de Pilling et Bedworth, qui est égal au rapport du volume d'oxyde formé sur le volume de métal lui ayant donné naissance. Dans le cas d'un rapport de Pilling et Bedworth inférieur à 1, le film d'oxyde sera poreux, car le volume du métal consommé n'est pas totalement compensé par le volume d'oxyde formé. Cette situation n'est vérifiée que pour les alcalins et le magnésium. En revanche, la formation d'un film d'oxyde compact résulte généralement d'un rapport de Pilling et Bedworth supérieur à l'unité, ce qui signifie que l'oxyde formé occupe un volume plus important que le métal qui lui a donné naissance. Cette situation est typique pour les métaux usuels : dans ce cas, les contraintes générées dans l'oxyde sont des contraintes de compression. C'est le cas par exemple des oxydes  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  et  $NiO$ . Cependant, dans les systèmes base Ni, Cr, Al, les contraintes de croissance sont négligeables vis-à-vis des contraintes thermiques [128].

Les contraintes thermiques apparaissent généralement lors du refroidissement des échantillons ayant été oxydés à haute température [38]. Elles résultent de la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et le métal lui ayant donné naissance. Les métaux ayant, généralement, un coefficient de dilatation plus élevé que les oxydes (Tableau 1.2), une couche de corrosion formée en conditions isothermes est portée en traction au chauffage et en compression lors du refroidissement. Lorsque la vitesse de refroidissement est importante, les contraintes ne peuvent pas être relaxées et une fissuration ou un décollement sont observés [35].

Les contraintes mécaniques compressives sont responsables également de plusieurs phénomènes de dégradation, tels que la fissuration et le décollement de la couche d'oxyde (phénomènes de « buckling ») [129] (*Figure 1.16*), la déformation plastique de l'oxyde et éventuellement du substrat métallique [35].



**Figure 1.16 : Image MEB d'une fissuration par "buckling" d'une couche de chromine formée sur l'alliage Fe-30 wt%Cr [54].**

## I.6. Conductivité électrique

Le transport du courant électrique entre deux cellules adjacentes est une des fonctions principales de l'interconnecteur pour EVHT. La connaissance du comportement électrique des couches d'oxydes se formant à la surface des interconnecteurs métalliques est donc un paramètre fondamental. Par ailleurs, les mesures de conductivité électrique peuvent être mises en relation avec les défauts structuraux des couches d'oxyde, permettant ainsi d'obtenir des informations sur les mécanismes de transport et de diffusion à la base de la formation des couches.

### I.6.1. Conductivité électrique de la chromine

Comme mentionné auparavant, les alliages chromino-formeurs, qui sont considérés comme les plus prometteurs pour l'utilisation en tant qu'interconnecteurs, sont protégés contre la corrosion par formation à la surface d'une couche de chromine. En fonction de la température, la chromine peut présenter deux comportements différents. Pour des températures supérieures à 1000°C, la chromine est un semi-conducteur intrinsèque de type p. Dans ce domaine de température, sa conductivité électrique ne dépend pas de la pression partielle en oxygène [130,131]. Son énergie d'activation ( $E_a$ ) est de l'ordre de 180 kJ/mol [131].

Pour des températures inférieures à 1000°C, la chromine est un semi-conducteur extrinsèque avec une conductivité électrique dépendante de la pression partielle en oxygène et contrôlée par la présence d'impuretés ou de dopants. L'énergie d'activation est de l'ordre de 20kJ/mol. Dans ce segment de températures, sous un mélange  $H_2/H_2O$ , la conductivité électrique de la chromine est affectée par la présence de protons et diminue considérablement [132].

L'effet de certains dopants sur la conductivité électrique de la chromine dans le domaine de températures comprises entre 400 et 1000°C a été étudié par Holt et al. [133,134]. Quand la chromine est dopée par MgO, sa conductivité électrique augmente. Dans ce cas, l'oxyde présente une semi-conductivité de type p, quasiment indépendante de la pression partielle en



oxygène. Les auteurs ont remarqué que cette conductivité, comme dans le cas de la chromine pure, est affectée par la présence d'hydrogène dans l'atmosphère oxydante. En revanche, dans le cas d'un dopage par  $\text{TiO}_2$ , aucune influence de l'hydrogène n'a été détectée. Le type de conductivité électrique de la chromine dopée par  $\text{TiO}_2$  est fortement dépendant de la pression partielle en oxygène : elle présente un comportement de semi-conducteur de type p à des pressions partielles en oxygène élevées et un comportement de semi-conducteur de type n à des faibles pressions partielles en oxygène. Nagai et al. [135,136,137] ont remarqué que le dopage par  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmentait la conductivité électrique de la chromine, mais que cet effet était très faible pour des températures très élevées (supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ ). L'effet le plus important sur l'amélioration de la conductivité électrique de la chromine, indépendamment de la pression partielle en oxygène, a été observé suite au dopage avec NiO. Enfin, le dopage par  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  améliore très légèrement la conductivité électrique de l'oxyde de chrome. L'effet des différents dopants sur la conductivité électrique de la chromine est résumé dans la Figure 1.17.

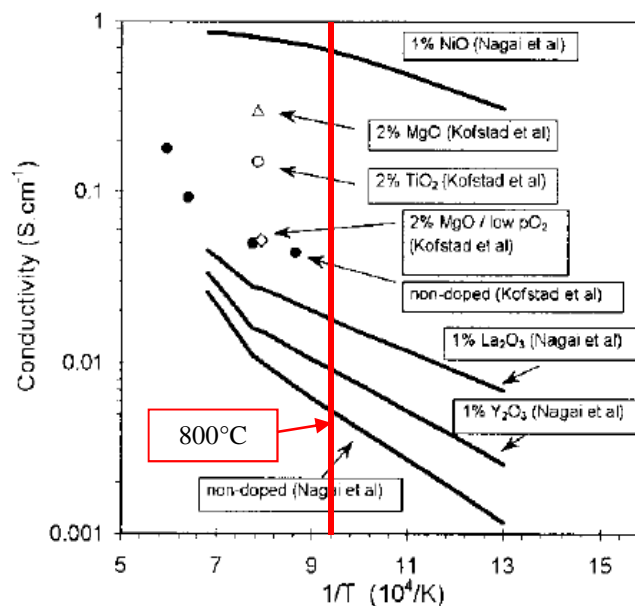


Figure 1.17 : Effet de différents dopants sur la conductivité électrique de la chromine en fonction de la température [131-137].

Les résultats exposés jusqu'à présent se réfèrent à la chromine de synthèse. La situation change lorsqu'on s'intéresse à la chromine qui croît à la surface d'un alliage chromino-formeur. La couche d'oxyde se formant à la surface d'un acier suite à l'exposition à haute température contient toujours des impuretés et/ou dopants : la chromine est donc, dans ce cas, un semi-conducteur extrinsèque [138] et l'énergie d'activation, de l'ordre de  $90 \text{ kJ/mol}$ , est inférieure à celle de la chromine de synthèse [68]. Ceci explique l'intérêt de l'ajout de certains éléments d'addition tels que Mn, Ti ou La dans les alliages chromino-formeurs [30]. La formation d'un oxyde de type spinelle  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$  au-dessus de la couche de chromine permet d'améliorer le comportement électrique de la couche d'oxyde ; la conductivité des oxydes de type spinelle étant plus élevée que celle de la chromine [85,86]. Le titane peut doper la couche de chromine, en augmentant la semi-conductivité [90]. Enfin, l'ajout d'éléments réactifs (RE) tels que le lanthane, améliore la conductivité électrique de la chromine car, à haute température en milieu oxydant, un oxyde de type pérovskite  $\text{RECrO}_3$  peut se former, de conductivité électrique plus élevée que celle de la chromine [30,57,67,139,140,141].

### I.6.2. Conductivité électrique des oxydes spinelles base Fe

Dans le cas des alliages ne contenant pas de chrome, comme le matériau Fe-Ni-Co, un oxyde de fer de type magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dopée en Co et/ou en Ni, est susceptible de se former à la surface. La magnétite est un conducteur de type n, avec une conductivité électrique quasiment indépendante de la température [142]. En effet, sa conductivité électrique près du point de fusion ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ) est presque la même qu'à température ambiante ( $\sim 200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Cette valeur est la plus élevée de tous les oxydes spinelles [143]. A titre d'exemple, cette valeur est plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle de la chromine ( $\sigma = 0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $800^\circ$  [23]). Wagner et al. [144] ont observé qu'à  $1000^\circ\text{C}$  la conductivité électrique de la magnétite varie très peu avec la pression partielle en oxygène.

Dans la réalité, suite à la présence d'éléments d'addition et/ou de dopants, l'oxyde de type magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui se forme à la surface des alliages Fe-Ni-Co, contient toujours un certain pourcentage de Co et/ou de Ni. A  $800^\circ\text{C}$ , les conductivités électrique des oxydes spinelles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sont égales respectivement à  $0,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [145] et  $0,26 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  [143]. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur plus élevées que celles des spinelles  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  ( $0,061 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  [146]).

D'un point de vue général, la conductivité électrique des oxydes spinelles base fer est plus élevée que celle des oxydes spinelles base chrome [23,143,146]. Cependant, cette propriétés très intéressante pour les applications d'interconnecteur, s'accompagne d'une mauvaise tenue contre la corrosion à haute température. L'ajout de chrome dans l'alliage, même en faible quantité, semble donc être indispensable. Une autre alternative consiste dans la mise au point de traitements de surface adaptés, afin d'améliorer la résistance contre la corrosion, tout en gardant une bonne conductivité électrique.

### I.6.3. Conductivité électrique d'interconnecteurs métalliques

Afin d'évaluer les propriétés électriques d'une couche d'oxyde en croissance sur un interconnecteur métallique exposé à une atmosphère oxydante à haute température, le paramètre ASR (Area Specific Resistance ou Résistance Surfaccique Spécifique) est déterminé [64,79,147,148,149,150]. Ce paramètre est le produit entre la résistivité électrique de la couche d'oxyde et son épaisseur. Le paramètre ASR est donc à la fois l'expression des propriétés électriques de la couche d'oxyde et de sa cinétique de croissance. Ce concept est illustré par la *Figure 1.18*, qui montre l'évolution du paramètre ASR de plusieurs alliages base nickel chromino-formeurs en fonction de la racine carrée du temps. L'évolution non linéaire du paramètre ASR indique qu'il n'est pas simplement contrôlé par l'épaississement de la couche d'oxyde, mais aussi par une modification de sa composition au cours du temps, comme suggéré par England et Virkar [151].

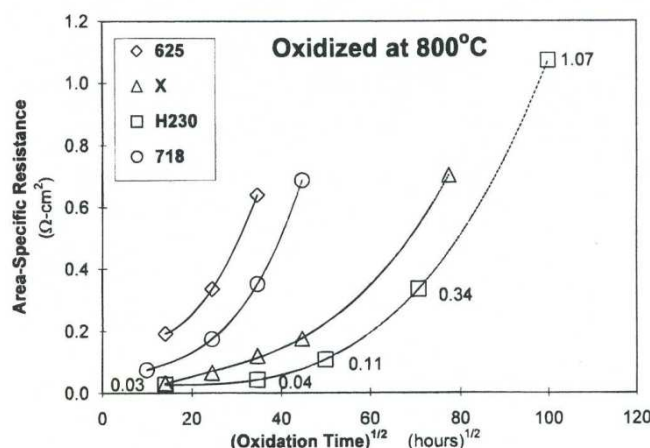


Figure 1.18 : Evolution du paramètre ASR avec le temps d'alliages base nickel chromino-formeurs à 800°C sous air [151].

La Figure 1.19 illustre l'évolution du paramètre ASR de quelques aciers inoxydables ferritiques oxydés sous air à 800°C. Les alliages contenant de l'aluminium, comme l'alliage 1,4742 (Fe18Cr1Al) et l'alliage 1,4724 (Fe13Cr1Al), présentent la plus mauvaise conductivité électrique, due à la formation d'une couche d'alumine isolante au-dessus d'une couche de chromine. La formation d'une couche isolante de SiO<sub>2</sub> à l'interface métal/couche de chromine est également nuisible pour la conductivité électrique, comme observé sur les alliages ZMG 232 et AISI446. La résistance électrique des alliages diminue avec la diminution de la teneur en aluminium et l'augmentation conséquente de la teneur en chrome. Les alliages contenant du Mn ou du Ti présentent les valeurs les plus faibles du paramètre ASR, confirmant l'effet bénéfique de ces éléments d'addition sur la conductivité électrique de la couche de chromine.

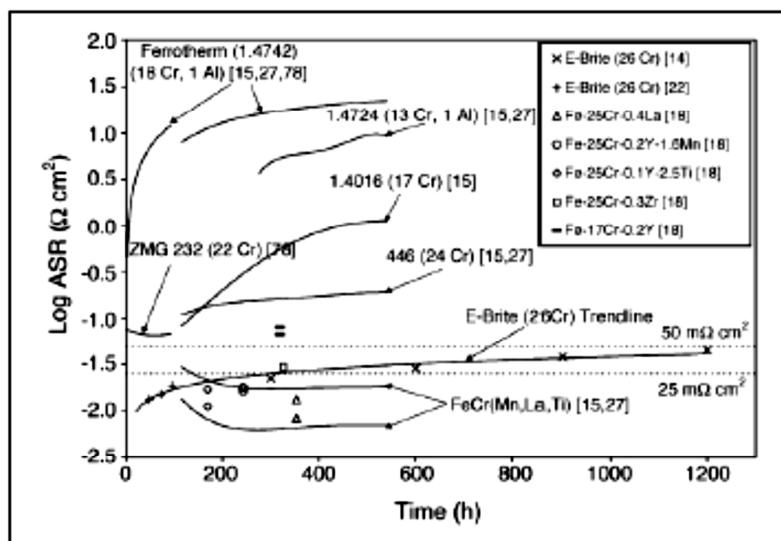


Figure 1.19 : Evolution du paramètre ASR avec le temps de différents alliages inoxydables ferritiques à 800°C sous air [28].

La Figure 1.20 compare les paramètres ASR mesurés en fonction de la température pour un alliage inoxydable ferritique contenant 22% de Cr (Crofer 22APU) et un alliage basé sur le système Fe-Ni-Co contenant 6% de Cr. Le comportement électrique différent est lié à la nature chimique de la couche d'oxyde qui se forme suite à l'oxydation à haute température : une double couche (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cas du Crofer 22APU [152] et une couche externe de (Fe,Co,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur une fine sous-couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cas de l'alliage Fe-Ni-Co

à faible teneur en chrome [79]. La conductivité électrique de  $(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{O}_4$  est largement supérieure à celle de  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [145,152]. De plus, la sous-couche de chromine formée est plus fine dans le cas de l'alliage Fe-Ni-Co que pour le Crofer 22APU [79].

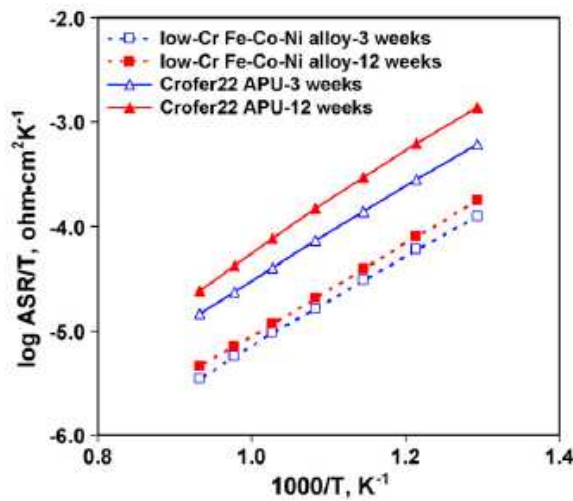


Figure 1.20 : Evolution en température du paramètre ASR d'un alliage Fe-Ni-Co contenant 6% de Cr et d'un alliage ferritique inoxydable à 800°C sous air [79].

Le comportement électrique des alliages basés sur le système Fe-Ni-Co ne contenant pas de chrome (Three-Phase et EXP 4005) et contenant respectivement 2,0 et 5,5% de Cr (HRA 292C et Thermo-Span) a été évalué par Zhu et al. [64] et comparé avec celui du Crofer 22APU (Figure 1.21).

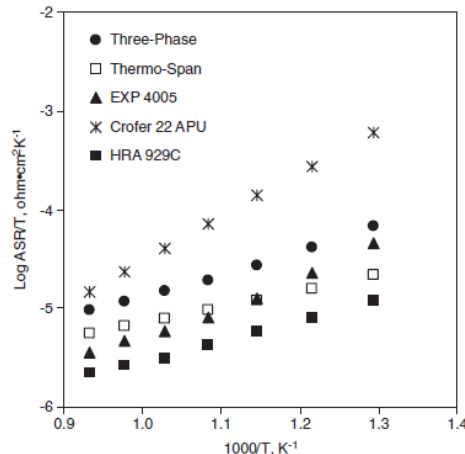


Figure 1.21 : Evolution du paramètre ASR avec la température d'alliages Fe-Ni-Co et d'un alliage ferritique inoxydables à 800°C sous air [64].

Dans l'intervalle de températures 500-800°C, l'alliage Crofer 22APU présente le meilleur comportement en termes de tenue contre la corrosion, mais le plus mauvais paramètre ASR. La chromine et l'oxyde spinelle Cr-Mn qui se forment à la surface ont des conductivités plus faibles que celles des oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et/ou  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se formant à la surface des alliages Fe-Ni-Co [79].

Dans le cas idéal, l'interconnecteur métallique devrait développer une couche d'oxyde très conductrice et à croissance très lente. Cependant, ces deux propriétés sont assez souvent contradictoires [20,28] : si d'un côté l'augmentation du mouvement et du nombre de porteurs de charges dans la couche d'oxyde est responsable de l'augmentation de la conductivité

électrique de la couche même, il engendre, en même temps, une augmentation de la vitesse de croissance de l'oxyde.

L'ensemble de tous ces facteurs rend complexe l'interprétation du paramètre ASR et imprécise toute estimation : à titre d'exemple, un alliage qui présente une valeur intéressante du paramètre ASR après 100 heures, peut ne plus être adapté après 40000 heures de vieillissement (durée de vie prévue pour l'électrolyseur), comme il a été mis en évidence par Fontana et al. [141,153] pour certains alliages chromino-formeurs. Ce constat démontre qu'à l'heure actuelle aucun alliage chromino-formeur ne semble être susceptible de satisfaire aux valeurs requises pour la conductivité électrique d'un interconnecteur. Il s'avère donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux ou des traitements de surface permettant d'améliorer les propriétés électriques des alliages métalliques existants.

### 1.6.3.1. Calcul du paramètre ASR

La résistance électrique d'un matériau massif est définie par la relation suivante (*Equation 1.15*) :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \quad \text{Equation 1.15}$$

avec R la résistance électrique en  $\Omega$ ,  $\rho$  la résistivité électrique en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\sigma$  la conductivité électrique en  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , L la longueur de l'échantillon en cm et S la section de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

La conductivité électrique, dans le cas des cristaux ioniques non stœchiométriques tels que la chromine, est la somme de deux contributions : une contribution ionique ( $\sigma_{\text{ionique}}$ ), due à la mobilité des anions et des cations et une contribution électronique ( $\sigma_{\text{électronique}}$ ), due à la mobilité des porteurs de charge électronique, tels que les électrons et les trous d'électrons [32]. La conductivité électrique peut donc s'exprimer de la manière suivante (*Equation 1.16*) :

$$\sigma = \sigma_{\text{ionique}} + \sigma_{\text{électronique}} \quad \text{Equation 1.16}$$

Dans le cas de la chromine, la mobilité des porteurs électroniques étant beaucoup plus élevée que celle des porteurs ioniques, la conductivité électrique est donc essentiellement électronique. Cette caractéristique est fondamentale car, afin d'éviter un court-circuit ionique du stack, la conductivité ionique de l'interconnecteur doit être la plus faible possible.

L'étude des matériaux métalliques utilisés comme interconnecteurs pour EVHT nécessite l'évaluation de la résistance électrique apportée par la couche d'oxyde en croissance sur la surface du matériau, pendant le vieillissement à haute température. Dans le cadre des études sur piles SOFC, le paramètre utilisé pour évaluer cette propriété est la résistance surfacique spécifique, ASR. Pour ces dispositifs, il est établi que la valeur du paramètre ASR de l'interconnecteur doit être inférieure à  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 40000 heures de fonctionnement [20,23,28-30]. Cette valeur limite a été adoptée aussi dans le cadre des études d'interconnecteurs pour EVHT. Le paramètre ASR est exprimé par la relation suivante (*Equation 1.17*) [20] :

$$ASR = R_{\text{interconnecteur}} \cdot S_{\text{interconnecteur}} = \rho_{\text{alliage}} \cdot e_{\text{alliage}} + 2\rho_{\text{oxyde}} \cdot e_{\text{oxyde}} \quad \text{Equation 1.17}$$

avec ASR la résistance surfacique spécifique en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_{\text{interconnecteur}}$  la résistance électrique mesurée de l'interconnecteur en  $\Omega$ ,  $S_{\text{interconnecteur}}$  la section de l'interconnecteur en  $\text{cm}^2$ ,  $\rho_{\text{alliage}}$

la résistivité de l'alliage en  $\Omega.cm$ ,  $\rho_{oxyde}$  la résistivité de l'oxyde en  $\Omega.cm$ ,  $e_{alliage}$  l'épaisseur de l'alliage en cm,  $e_{oxyde}$  l'épaisseur de l'oxyde en cm. Un facteur 2 est placé devant le terme concernant l'oxyde car, au cours du vieillissement, une couche d'oxyde croît des deux côtés de l'interconnecteur.

La mesure du paramètre ASR est donc la somme des contributions de l'alliage et de l'oxyde formé à haute température. Il est généralement admis que la résistivité de l'alliage est négligeable par rapport à la résistivité de la couche d'oxyde en croissance (*Tableau 1.2*) [68]. Le paramètre ASR reflète à la fois la résistivité électronique et l'épaisseur de la couche d'oxyde et son expression devient ainsi la suivante (*Equation 1.18*) :

$$ASR = 2\rho_{oxyde} \cdot e_{oxyde} \quad \text{Equation 1.18}$$

Il est clair qu'une couche d'oxyde poreuse ou la présence de fractures dans la couche ou à l'interface oxyde/métal sont responsables d'une augmentation du paramètre ASR.

Dans leurs travaux, Zhu et Deevi [19] expriment l'évolution du paramètre ASR d'un alliage sur lequel croît un oxyde suivant un régime parabolique, en fonction du temps de la manière suivante (*Equation 1.19*) :

$$ASR = 2 \frac{\sqrt{k_p t}}{\sigma_0} T \exp\left(\frac{-\left(\frac{1}{2}\right)E_{ox} + E_{co}}{kT}\right) \quad \text{Equation 1.19}$$

avec  $k_p$  la constante de vitesse parabolique,  $\sigma_0$  le terme pré-exponentiel lié à la conductivité et considéré constant,  $T$  la température en K,  $E_{ox}$  l'énergie d'activation du phénomène d'oxydation en kJ,  $E_{co}$  l'énergie d'activation du phénomène de conduction en kJ et  $k$  la constante de Boltzmann.

L'*Equation 1.19* est le produit d'une fonction exponentielle, qui montre que le phénomène est thermiquement activé, et d'un facteur pré-exponentiel, qui dépend du temps. Cette équation montre que l'évolution du paramètre ASR au cours du temps pour une température fixée est d'allure parabolique. En traçant  $ASR/T = f(1/T)$ , en échelle logarithmique, l'énergie d'activation englobant la contribution de l'oxydation et du phénomène de conduction peut être déterminée. Dans cette étude, seule l'évolution du paramètre ASR en fonction du temps a été tracée.

## I.7. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation et la conductivité électrique des alliages

En 1988, Kofstad [34] affirme que « la cinétique d'oxydation de la plupart des aciers commerciaux est accélérée en présence de vapeur d'eau, mais que les raisons de ce phénomène ne sont pas assez claires ». Dans les années suivantes et jusqu'à l'heure actuelle, des progrès considérables ont été réalisés, mais la compréhension de l'ensemble des effets de la vapeur d'eau sur la tenue à la corrosion des métaux et alliages n'est pas encore totalement maîtrisée. La littérature montre que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction a un effet considérable sur la cinétique d'oxydation, la morphologie et les propriétés électriques des principales couches d'oxyde protectrices.

### 1.7.1. Cinétique d'oxydation

Les comportements cinétiques observés pour les alliages métalliques sont différents selon l'atmosphère de réaction :  $H_2O$  ou mélange  $O_2-H_2O$  ou  $H_2-H_2O$ .

En présence de vapeur d'eau à haute température, une accélération de la cinétique d'oxydation des alliages Fe-Cr [110,154,155,156,157,158,159,160] et Ni-Cr [83] est remarquée, avec une perte conséquente du caractère protecteur de la couche d'oxyde (*Figures 1.22 et 1.23*).

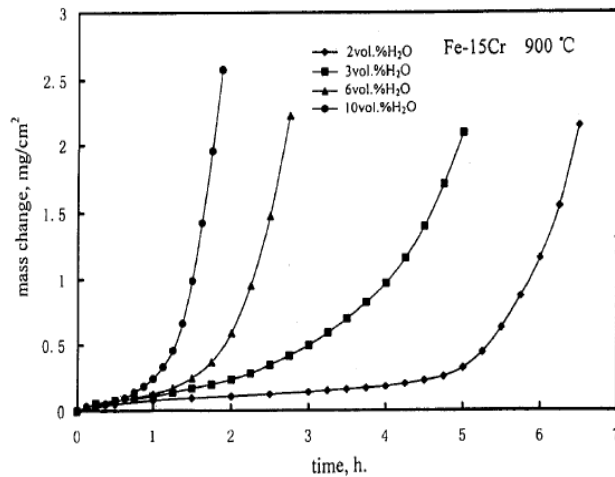


Figure 1.22 : Cinétiques d'oxydation d'un alliage Fe-15Cr à 900°C sous  $O_2/H_2O$  [154].

À des pressions partielles en oxygène élevées (sous un mélange  $O_2/H_2O$ ), la présence de vapeur d'eau détermine une augmentation du phénomène de volatilisation des oxydes de chrome [161], ayant comme conséquence directe l'épuisement du réservoir de chrome contenu dans l'alliage. Dans ces conditions, après une exposition plus ou moins longue à haute température, le phénomène de « breakaway » peut se déclencher (*Figure 1.23*).

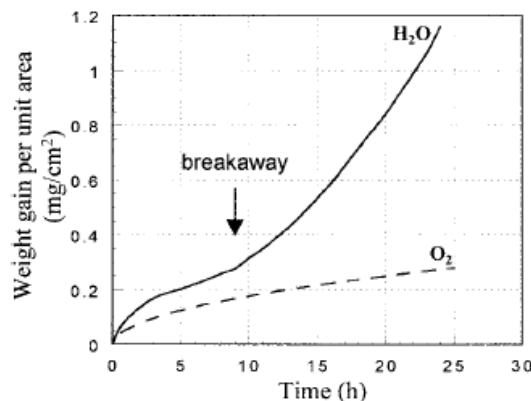
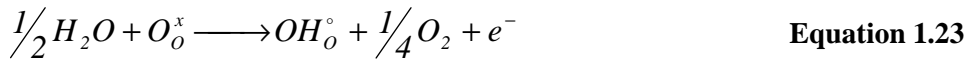


Figure 1.23 : Comparaison des cinétiques d'oxydation d'un alliage Fe-15Cr-0,5Si-0,2Ti à 900°C sous  $O_2$  et sous  $O_2/H_2O$  [150].

Sous un mélange  $H_2/H_2O$ , la compréhension des différences de cinétique d'oxydation s'avère plus délicate et complexe, car il y a à la fois variation de la pression partielle en vapeur d'eau et variation de la pression partielle en oxygène. La complexité du problème est bien mise en évidence par les travaux de Hänsel et al [162]. À 1000°C et à des pressions partielles en oxygène élevées, les cinétiques d'oxydation du chrome pur et d'un alliage base chrome (Cr-5Fe-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ne sont pas influencées par la présence de vapeur d'eau (jusqu'à 8%).

Au contraire, à des faibles pressions partielles en oxygène, la présence de vapeur d'eau accroît fortement les cinétiques d'oxydation (jusqu'à 50%). L'explication proposée par les auteurs se base sur le fait que H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O injectent des protons dans la chromine, qui influent sur le mécanisme de formation de l'oxyde et donc sur la cinétique d'oxydation. Le dopage de la couche d'oxyde par les protons (issus de l'hydrogène et de la vapeur d'eau) et leur effet sur la cinétique d'oxydation a été également observé par d'autres auteurs [163,164,165,166].

L'hydrogène peut se dissoudre dans les oxydes métalliques comme proton interstitiel (H<sub>i</sub><sup>°</sup>) (Equation 1.20 et 1.21) ou s'associer à un atome d'oxygène de l'oxyde pour former un ion hydroxyle (HO<sub>o</sub><sup>°</sup>) (Equation 1.22 et 1.23) [162,163,167,168]



En outre, l'hydrogène dissous peut se déplacer en « sautant » d'un ion oxygène à un autre ion oxygène, selon le mécanisme de diffusion de Grotthuss [169,170] (Figure 1.24). De façon à préserver l'électroneutralité de la couche, la concentration de lacunes cationiques augmente. En considérant la prédominance de lacunes de Cr dans l'oxyde (cas de fortes pressions partielles en oxygène [34]) et la formation d'espèces hydroxyles HO<sub>o</sub><sup>°</sup>, Hänsel et al. [162] parviennent à expliquer la majorité de leurs résultats expérimentaux.

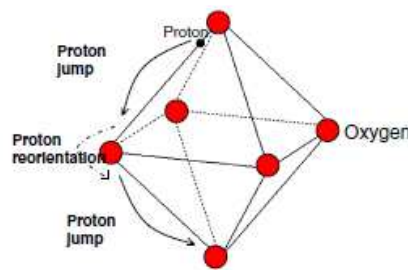


Figure 1.24 : Mécanisme de diffusion de Grotthuss [170].

Cependant, ce mode de croissance de la couche d'oxyde n'explique pas l'accélération de la cinétique observée quand la pression partielle en hydrogène augmente à pression partielle en vapeur d'eau fixée. A de faibles pressions partielles d'oxygène, les défauts prédominants de l'oxyde sont Cr<sub>i</sub><sup>°°</sup> [34]. Puisque H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O peuvent influencer la cinétique d'oxydation, ces espèces doivent pénétrer dans la couche pour affecter la réaction de formation des défauts Cr<sub>i</sub><sup>°°</sup> à l'interface métal/oxyde. Bien que le mode de transport dans la couche ne soit pas assez clair, il a été démontré expérimentalement [171] que la chromine formée à des faibles pressions partielles en oxygène est perméable aux gaz. Hänsel et al. [162] proposent donc que la pénétration de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans la couche d'oxyde conduit à la formation d'une espèce chargée négativement :





L'hypothèse de défauts  $Cr_i^{\circ\circ}$  et  $H_i'$  explique l'accélération de la cinétique d'oxydation uniquement dans le cas des pressions partielles de  $H_2$  croissantes à pression de  $H_2O$  constante, mais pas dans toutes les autres situations.

En conclusion, aucun modèle simple de défauts ponctuels ne peut expliquer la croissance de  $Cr_2O_3$  à haute température dans toute la gamme  $H_2/H_2O$ .

La coexistence des deux types de défauts décrits ci-dessus reflète l'équilibre intrinsèque des défauts de Frenkel :



et la dissolution de l'hydrogène :



Il est possible de supposer que, en raison de leur petite taille, les molécules de  $H_2$  peuvent pénétrer la couche d'oxyde et affecter l'équilibre à l'interface métal/oxyde en se dissolvant ensuite dans la couche d'oxyde. Les molécules d'eau, polaires et de plus grande taille, pénétreraient plus difficilement et réagiraient ainsi, de préférence, à l'interface gaz/oxyde.

### I.7.2. Morphologie des couches d'oxydes

La pression partielle en oxygène n'influence pas seulement la cinétique d'oxydation, mais aussi la morphologie des couches d'oxyde. Suite à l'exposition à de faibles pressions partielles en oxygène (mélanges  $H_2/H_2O$  et  $CO/CO_2$ ), des aiguilles et des plaquettes sont souvent observées à la surface des alliages chromino-formeurs [163,171,172] (*Figure 1.25*).

Raynaud et Rapp [173] ont proposé un mécanisme expliquant la formation d'aiguilles d'oxyde de nickel sur la surface d'un échantillon de nickel pur. Ils ont montré l'existence d'un canal et d'une dislocation vis le long de l'axe des aiguilles et des plaquettes : leur croissance serait donc due à la diffusion surfacique des cations métalliques le long du canal central jusqu'au sommet. L'étape limitante de ce processus de croissance est représentée par la dissociation de la molécule de gaz oxydant, car la dislocation vis centrale permet une diffusion très rapide des cations jusqu'à la pointe. Pour de faibles pressions partielles en oxygène, la dissociation des molécules d'eau est catalysée à la pointe des aiguilles, favorisant ainsi leur croissance. Ce mécanisme de formation des aiguilles d'oxyde de nickel peut être transposé au mécanisme de formation des aiguilles de chromine, si le transport du chrome est suffisamment rapide. En revanche, à des pressions partielles en oxygène élevées, la couche d'oxyde est plus lisse et homogène, puisque l'oxygène s'absorbe sans préférence sur toute la surface de l'échantillon.

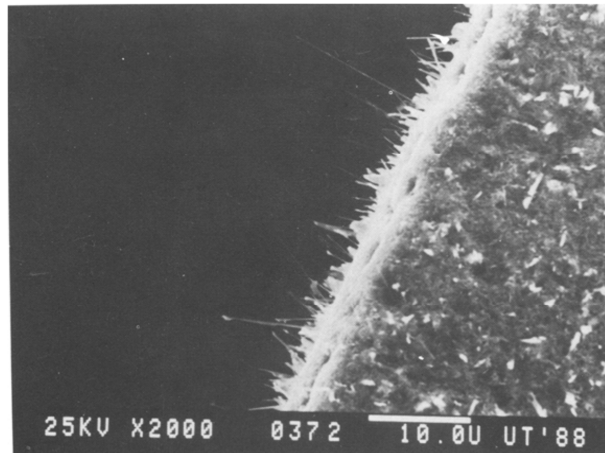


Figure 1.25 : Formation d'aiguilles de chromine sur un échantillon de chrome pur après exposition à  $H_2/H_2O$  à  $900^\circ C$  [72].

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction se traduit, généralement, par la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse, mais en même temps plus compacte et plus adhérente au substrat, par rapport à celle formée sous air. [83,174,175]. Des pores sont distribués dans toute l'épaisseur de la couche et non pas localisés à l'interface métal/oxyde, comme souvent observé pour les alliages chromino-formeurs après oxydation sous air [83,176,177] (Figure 1.26).

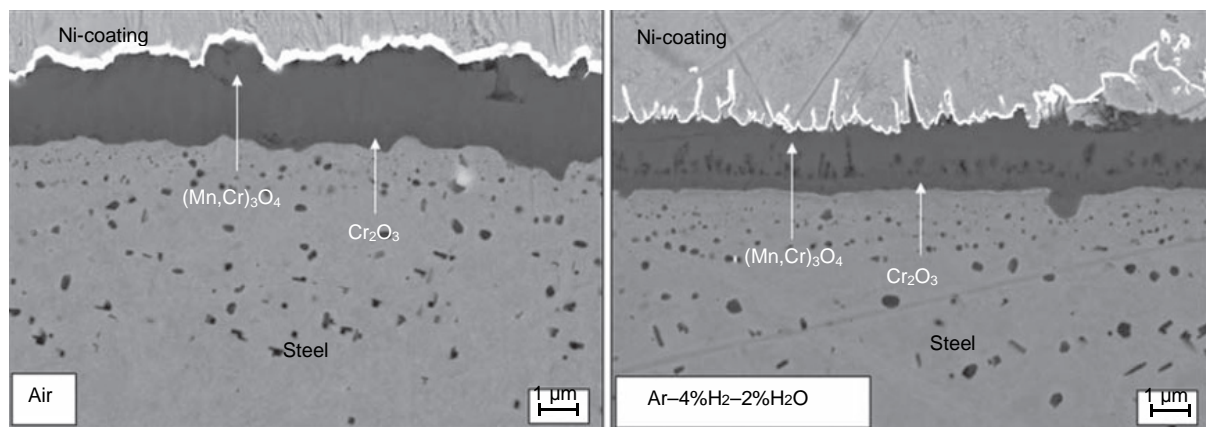


Figure 1.26 : Coupe transversale de l'acier Crofer 22APU après 1000h à 800 sous air (gauche) et sous  $Ar-H_2-H_2O$  (droite) [170].

Rahmel et Tobolski [178] expliquent la formation de pores sous atmosphères humides à travers un mécanisme appelé «  $H_2/H_2O$  bridge » : ils supposent que la vapeur d'eau peut pénétrer dans la couche d'oxyde via des nano-fissures et atteindre le métal, en formant ainsi l'oxyde et en produisant de l'hydrogène. En même temps, l'hydrogène présent dans le pore, va pouvoir réduire l'oxyde en produisant à nouveau de la vapeur d'eau (Figure 1.27). Ce mécanisme conduit alors à la migration externe des pores (de l'interface métal/oxyde vers l'interface oxyde/gaz) et à l'augmentation de la diffusion anionique interne, permettant une amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde. Young et al. [179] ont montré que ce mécanisme, initialement proposé pour la croissance des couches d'oxyde de fer, peut être transposé au cas de la chromine.

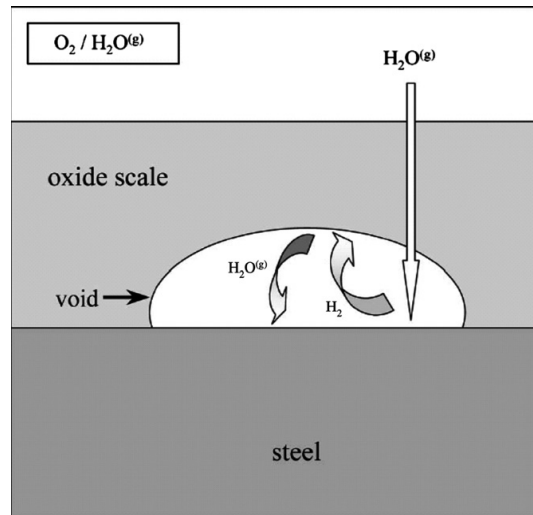


Figure 1.27 : Représentation du mécanisme de Rahmel et Tobolski sous  $O_2/H_2O$  [163].

La taille des grains est également influencée par la présence de la vapeur d'eau. Dans le cas de la chromine, elle semble plus faible que sous air. [177,180]. Ce phénomène, pour lequel aucune explication claire n'existe, se traduit par une augmentation de la plasticité de la couche d'oxyde et donc de sa résistance mécanique.

En présence de vapeur d'eau, dans le cas des alliages Fe-Cr contenant de 10 à 20% de chrome, certains auteurs [113,165,181] ont mis en évidence la tendance du chrome à s'oxyder à l'interface avec le métal, plutôt que de former une couche externe protectrice. Cet effet, qui a pour conséquence la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde, semble être dû à une modification du mécanisme de transport des espèces chimiques au sein de la couche d'oxyde et dans l'alliage.

Enfin, certains paramètres expérimentaux, comme le débit de gaz, semblent avoir une influence sur la morphologie de la couche de corrosion. Asteman et al. [182] observent des différences morphologiques importantes lors de l'oxydation à  $600^\circ C$  sous un mélange  $O_2/H_2O$  de trois alliages chromino-formeurs (X20-11%Cr, 304L-18%Cr et 310-25%Cr), en faisant varier simplement la vitesse du gaz. Pour les trois alliages, une augmentation du débit engendre la perte de tout caractère protecteur.

### 1.7.3. Influence sur la conductivité électrique des couches d'oxydes

Les études concernant l'évaluation du comportement électrique des couches d'oxydes en présence de vapeur d'eau sont assez limitées dans la littérature. Cependant, elles montrent des différences importantes par rapport au comportement sous air.

England et Virkar [151,183] ont mesuré, en fonction de la température, le paramètre ASR de l'alliage base nickel Haynes 230 sous air et sous mélange  $H_2/H_2O$ . Ils ont mis en évidence que, pour des temps d'exposition comparables, la valeur obtenue sous  $H_2/H_2O$  est beaucoup plus importante que celle mesurée sous air ( $14 \Omega \cdot cm^2$  après 500 heures et respectivement  $0,03 \Omega \cdot cm^2$  après 600 heures).

Cette tendance est confirmée par Brylewski et al. [69], dans le cas d'un acier ferritique inoxydable contenant 16% de chrome (SUS430). Après 1000h à  $800^\circ C$ , le paramètre ASR est plus élevé sous mélange  $H_2/H_2O$  ( $0,6 \Omega \cdot cm^2$ ) que sous air ( $0,1 \Omega \cdot cm^2$ ).

Guillou et al. [184] ont comparé les valeurs ASR de l'alliage base nickel Haynes 230 et de l'acier ferritique inoxydable K41X (Fe-18wt%Cr) sous air et sous  $H_2/H_2O$  à  $800^\circ C$  : pour les deux alliages, une forte augmentation du paramètre ASR est observée sous  $H_2/H_2O$ .

Holt and Kofstad [132] ont étudié le comportement électrique de la chromine entre 440 et 1000°C sous différents mélanges H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Ils ont remarqué que la conductivité électrique de la couche d'oxyde diminue lorsque la pression partielle en hydrogène augmente. Pour une température donnée, la conductivité  $\sigma$  est directement liée à la concentration des défauts présents dans un matériau [34]. Il est raisonnable de supposer que la pression partielle en hydrogène, à travers le défaut H<sub>i</sub><sup>o</sup>, puisse engendrer une modification de la concentration des défauts au sein de la couche d'oxyde.

Larring et al. [165] ont mesuré la conductivité de l'alliage Plansee Ducrolloy (Cr-5wt%Fe-1wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous air enrichi en vapeur d'eau à différentes températures. Leurs résultats montrent que la conductivité augmente avec la pression partielle en vapeur d'eau (Figure 1.28). La présence de la vapeur d'eau, à températures élevées et fortes pressions partielles en oxygène, augmente fortement le phénomène de l'évaporation des oxydes de chrome. Dans le cas des alliages chromino-formeurs, l'évaporation partielle de la chromine pourrait donc se traduire par une augmentation de la conductivité électrique, expliquant ainsi les différences observées en termes de paramètre ASR.

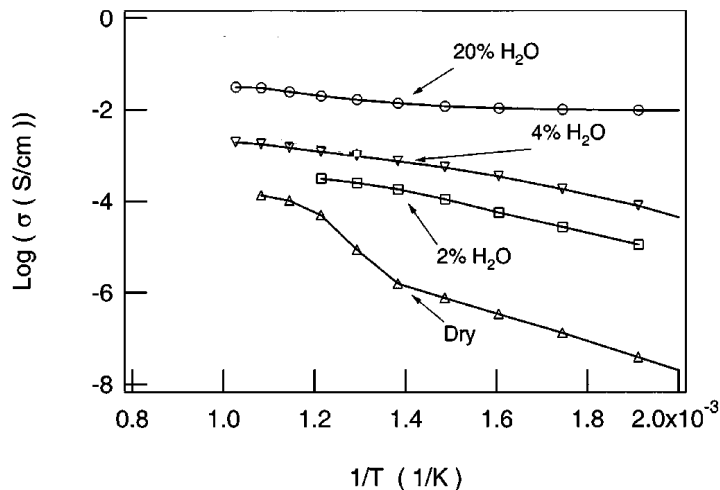


Figure 1.28 : Conductivité en fonction de la température de l'alliage Plansee Ducrolloy sous air enrichi en vapeur d'eau [165].

Parmi les hypothèses qui ont été avancées pour essayer d'expliquer ces différences, un changement du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sous vapeur d'eau semble être l'explication la plus probable [113,165,181].

## I.8. Influence des revêtements sur l'oxydation et la conductivité électrique des couches d'oxydes

L'application de revêtements sur la surface des matériaux métalliques, à travers différentes techniques (PVD, sol-gel, sérigraphie, CVD, implantation ionique...), permet de leur conférer des propriétés spécifiques, notamment vis-à-vis de leur résistance à la corrosion à haute température et de leur conductivité électrique [32,140,185,186,187]. La présence d'un revêtement peut également diminuer le phénomène d'évaporation du chrome sous forme d'espèces volatiles [188] et renforcer l'adhérence des couches d'oxydes [143].

Parmi les différents types de revêtements, les spinelles (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pérovskites La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> s'avèrent très intéressants, surtout d'un point de vue de la conductivité électrique et en termes de compatibilité (mécanique et chimique) avec le substrat. Ces oxydes ont fait l'objet d'étude quant à leur application sur les interconnecteurs pour piles à

combustible à oxyde solide. Cependant, l'évaluation de l'efficacité de ces dépôts dans la technologie EVHT n'est pas ou très peu reportée dans la littérature.

Les résultats issus de la littérature SOFC mettent en évidence que la présence d'un dépôt d'oxyde de type spinelle  $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$ , améliore généralement la conductivité électrique (en terme de paramètre ASR) [189,190,191,192,193,194]. Ce type de revêtement s'avère aussi efficace contre la migration des espèces volatiles de chrome [192,198,195,196,197,198] et joue un rôle bénéfique en termes de résistance à l'oxydation [200,199,200]. Un dopage par le fer [201] ou par le cuivre [202] améliore également sa conductivité électrique.

La pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (avec x variant selon les auteurs entre 0,1 et 0,33), utilisée en tant que revêtement protecteur sur des aciers ferritiques inoxydables, forme une barrière plus ou moins efficace contre le chrome, mais n'empêche pas complètement l'oxydation du substrat [203,204]. De plus, le Mn contenu dans LSM piège facilement le Cr(VI), formant ainsi la phase  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , qui diminue la conductivité électrique de la pérovskite LSM. [205]. Ce phénomène est, bien sûr, accru sous air enrichi en vapeur d'eau [206].

Plusieurs auteurs ont mis en évidence que les revêtements constitués par des oxydes d'éléments réactifs ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ...) améliorent la cinétique d'oxydation [41,185,207] et la conductivité électrique des couches d'oxydes. Dans le cas spécifique des alliages chromino-formeurs, à haute température en milieu oxydant, la couche de chromine peut réagir avec les éléments réactifs pour former un oxyde de type pérovskite  $\text{RECrO}_3$ , dont la conductivité électrique est plus élevée que celle de la chromine [29,56,74,139-141].

Enfin, au cours des dernières années, des revêtements « doubles » ont été développés. Balland et al. [208], par exemple, ont combiné l'oxyde de lanthane,  $\text{La}_2\text{O}_3$  avec un oxyde de type spinelle Co-Mn. Ce double revêtement, réalisé sur l'alliage Crofer 22APU, améliore considérablement les propriétés de l'interconnecteur, lors d'une exposition à 800°C sous air et en atmosphère duale (exposition simultanée à l'atmosphère anodique et cathodique). Son effet sur la conductivité électrique reste cependant à tester. Gannon et al. [190] ont démontré que la conductivité électrique et la résistance à l'oxydation des aciers Crofer 22APU et 430SS sont améliorées par l'application d'un double revêtement formé par une sous-couche d'oxyde de  $\text{CrAlYO}$  (Cr 6,5 at%, Al 30 at%, Y 0,15 at%, O 63,35 at%) et une surcouche d'oxyde de type spinelle Cr-Mn. Ils ont observé que la sous-couche améliore l'adhérence du dépôt de spinelle. En outre, ce double revêtement réduit significativement l'évaporation des espèces volatiles de chrome, bien que la couche de spinelle soit fine.

## I.9. Références

- [1] <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr>.
- [2] World Energy Outlook 2009, International Energy Agency, <http://www.iea.org>.
- [3] Key world energy Statistics 2010, International Energy Agency, ([http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key\\_stats\\_2010.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf)).
- [4] CEA-Memento sur l'énergie 2010, [http://www.cea.fr/le\\_cea/publications/autres\\_ouvrages](http://www.cea.fr/le_cea/publications/autres_ouvrages).
- [5] Protocole de Kyoto à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, Nations Unies 1998. FCCC/INFORMAL/83. GE.05-61647 (F) 070605 090605.
- [6] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2337-2354.
- [7] V. Utgikar, T. Thiesen, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 939-944.
- [8] S.Fujiwara, S. Kasai, H. Yamauchi, K.Yamada, S. Makino, K. Matsunaga, M. Yoshino, T.Kameda, T. Ogawa, S. Momma, E. Hoashi, Progress in Nuclear Energy 50 (2008) 422-426.
- [9] S. Herring, « Hydrogen Production using Nuclear Energy », Almquist Lecture 2004, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, [http://nuclear.inl.gov/docs/papers-presentations/almquist\\_lecture3-25-04.pdf](http://nuclear.inl.gov/docs/papers-presentations/almquist_lecture3-25-04.pdf).
- [10] C. Ngo, Les Clefs du CEA, 50-51 5-8 (2004).
- [11] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 5375-5382.
- [12] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd Edition, Ltd John Wiler & Sons (2003) 428.
- [13] Document ANR, Programme Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les Piles à combustibles-Projet ICARE (InterConnecteurs en Alliage Revêtu pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température), 2009-2012. N° de dossier : ANR-08-PANH-009.
- [14] J.-M. Agator, Les Clefs du CEA, n°50/51 - hiver 2004-2005.
- [15] L. Mingyi, Y. Bo, X. Jingming, C. Jing, Journal of Power Sources 177 (2008) 493-499.
- [16] W. Kreuter, H. Hofmann, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 661-666.
- [17] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, Nuclear Engineering and Design 233 (2004) 363-375.
- [18] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>.
- [19] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Materials Research Bulletin 38 (2003) 957-972.
- [20] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley, D. H. Lowndes, Solid State Ionics 176 (2005) 1319-1326.
- [21] W. S. Wang, Y. Y. Huang, S. Jung, J. M. Vohs, R. J. Gorte, Journal of The Electrochemical Society 153 (11) (2006) A2066-2070.
- [22] F. Chauveau, J. Mougín, F. Mauvy, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 7785-7790.
- [23] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Materials Science and Engineering A348 (2003) 227-243.
- [24] L. Antoni, Materials Sciences Forum 461-464 (2004) 1073-1090.
- [25] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics 143 (2001) 39-46.
- [26] J. W. Fergus, Solid State Ionics 171 (2004) 1-15.
- [27] K. Hilpert, R. W. Steinbrech, F. Borromand, E. Wessel, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser : Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 3009-3020.
- [28] J. W. Fergus, Materials Science and Engineering A397 (2005) 271-283.
- [29] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, J. W. Stevenson, Journal of the Electrochemical Society 150 (9) (2003) A1188-A1201.
- [30] W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, Materials at High Temperatures 20 (2003) 115-127.

- [31] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (3) (2003) A243-A248.
- [32] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Mechanisms of high temperature corrosion*, Trans Tech Publications, Zürich, Switzerland (2008).
- [33] S. Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux : quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température*, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
- [34] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science (1988).
- [35] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique*, EDP Sciences (2000).
- [36] F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, L. Martinelli, R. Molins, S. Perrin, F. Rouillard, *Corrosion et protection des matériaux à haute température*, Presses de Mines collection science de la matière (2011).
- [37] M. Olette, M. F. Ancey-moret, *Revue de Métallurgie* 60 (6) (1963) 569-581.
- [38] G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi, *Corrosion des matériaux à haute température*, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (1985).
- [39] C. Wagner, *Journal of Electrochemistry Society* 99 (1952) 369-380.
- [40] B. Pieraggi, *Oxidation of Metals* 27 (1987) 177-185.
- [41] D. Monceau, B. Pieraggi, *Oxidation of Metals* 50 (1998) 477-493.
- [42] K. Messaoudi, *Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl*, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997).
- [43] L. Antoni, A. Galerie : *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 4 220, 1.
- [44] P. Kofstad, T. Norby, *Defects and Transports in Crystalline Solids, Compendium for the advanced level course Defect Chemistry and Reactions in Solids at Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo*, 2007.
- [45] N. Birks, G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd, 1983.
- [46] H. Hindam, D. P. Whittle, *Oxidation of Metals* 18 (1982) 245-284.
- [47] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* 174 (2004) 41-48.
- [48] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Materials Science Forum* 369-372 (2001) 327-336.
- [49] M. Skeldon, J. M. Calvert, D. G. Lees, *Oxidation of Metals* 28 (1987) 109-125.
- [50] M. J. Graham, D. F. Mitchell, *Materials Science Forum* 43 (1989) 207-242.
- [51] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham, *Oxidation of Metals* 34 (1990) 173-200.
- [52] C. M. Cotell, G. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham, *Oxidation of Metals* 34 (1990) 201-216.
- [53] M. F. Stroosnijder, J. D. Sunderkötter, M. J. Cristobal, H. Jenett, K. Isenbügel, M. A. Baker, *Surface and Coatings Technology* 83 (1996) 205-211.
- [54] M. Graham, R. Hussey, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 339-374.
- [55] C. Cotell, G. Yurek, R. Hussey, D. Mitchel, M. Graham, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987) 1871-1872.
- [56] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J. C. Colson, J. P. Larpin, *Materials Science and Engineering A* 343 (2003) 257-264.
- [57] G. Cabouro, G. Caboche, S. Chevalier, P. Piccardo, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 39-44.
- [58] K. Ishii, S. Taniguchi, *Oxidation of Metals* 54 (2000) 491-508.

- [59] P. Berthod, *Oxidation of Metals* 64 (2005) 235-252.
- [60] B. B. Ebbinghaus, *Combustion Flame* 93 (1993) 119-137.
- [61] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, *Journal of Power Sources* 55 (1995) 73-79.
- [62] S. P. Jiang, J. P. Zhang, X. Zheng, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 361-373.
- [63] W. Kai, W. L. Jang, R. T. Huang, C. C. Lee, H. H. Hsieh, C. F. Du, *Oxidation of Metals* 63 (2005) 169-192.
- [64] J. H. Zhu, S. J. Geng, D. A. Ballard, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3682-3688.
- [65] E. Konysheva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 5778-5784.
- [66] I. Antepará, I. Villarreal, L. M. Rodríguez-Martínez, N. Lecanda, U. Castro, A. Laresgoiti, *Journal of Power Sources* 151 (2005) 103-107.
- [67] P. Piccardo, S. Chevalier, R. Molins, M. Viviani, G. Caboche, A. Barbucci, M. Sennour, R. Amendola, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 4471-4475.
- [68] K. Huang, P. Y. Hou, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* 129 (2000) 237-250.
- [69] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski, *Solid State Ionics* 143 (2001) 131-150.
- [70] H. Kurokawa, K. Kawamura, T. Maruyama, *Solid State Ionics* 168 (2004) 13-21.
- [71] K. Huang, P. Y. Hou, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 81-95.
- [72] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Solid State Ionics* 176 (2005) 613-619.
- [73] Th. Malkow, W. J. Quadackers, L. Singheiser, H. Nickel, Report Forschungszentrum Jülich, Jülich, FRG, Jül-3589, ISSN 0944-2952 (1998).
- [74] J. E. Hammer, S. J. Laney, R. W. Jackson, K. Coyne, F. S. Pettit, G. H. Meier, *Oxidation of Metals* 67 (2007) 1-38.
- [75] M. Bostetter, S. Chevalier, G. Caboche, L. Combemale, Rapport technique interne : Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC, Projet ADEME.
- [76] M. Bostetter, S. Chevalier, G. Caboche, L. Combemale, S. Fontana, *Proceedings Materiaux 2010*, 18-22 Octobre 2010 Nantes, France.
- [77] T. Tetsui, M. Shinohara, K. Abiko, *Physica Status Solidi* 160 (1997) 459-467.
- [78] M. R. Ardigò, I. Popa, S. Chevalier, C. Desgranges, R. Bousquet, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 8177-8184
- [79] S. Geng, J. Zhu, M. P. Brady, H. U. Anderson, X.-D. Zhou, Z. Yang, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 775-781.
- [80] F. H. Stott, F. I. Wei, C. A. Enahoro, *Werkstoffe und Korrosion* 40 (1989) 198-205.
- [81] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, *Oxidation of Metals* 37 (1992) 81-93.
- [82] A. Naoumidis, H.A. Schulze, W. Jungen, P. Lersch, *Journal of the European Ceramic Society* 7 (1991) 55-63.
- [83] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, *Materials Science and Engineering A* 477 (2008) 259-270.
- [84] W. J. Quadackers, T. Malkow, P. Albellan, *Proceedings of the Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 10-14 juillet 2000, Lucerne, Suisse, Ed. U. Bossel, The Electrochemical Society, Pennington, vol. 2, (2000) 827.
- [85] W. Qu, J. Li, D. G. Ivey, *Journal of Power Sources* 138 (2004) 162-173.
- [86] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) A295-A306.



- [87] J. Mougin, M. Dupeux, L. Antoni, Alain Galerie, *Materials Science and Engineering A359* (2003) 44-51.
- [88] A. Naoumidis, H.A. Shulze, W. Jungen, P. Lersc, *Journal of the European Ceramic Society* 7 (1991) 55-63.
- [89] P. J. Ennis, W. J. Quadackers, Conf. High Temperature Alloys – Their Exploitable Potential, JRC Petten, NL, 15–17th Oct 1985, Proceedings, Elsevier Applied Science London, New York, EUR 11365, J. B. Marriot, M. Merz, J. Nihoul, J. O. Ward, (eds), (1987) 465-474.
- [90] H. Nagai, K. Ohbayahi, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 400-403.
- [91] F. Toscan, A. Galerie, P.-O. Santacreu, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 45-52.
- [92] H. Yan, H. Bi, X. Li, Z. Xu, *Materials Characterisation* 59 (2008) 1741-1746.
- [93] L. Mikkelsen, S. Linderoth, J. B. Bilde-Sorensen, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 117-122.
- [94] D L. Douglass, J. S. Armijo, *Oxidation of Metals* 3 (1971) 185-202.
- [95] J. Froitzheim, G. H. Meier, L. Niewolak, P. J. Ennis, H. Hattendorf, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 163-173.
- [96] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 54-61.
- [97] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M. Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, P. Singh, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 660-667.
- [98] B. Baroux, M. Mantel, J. Ragot et P. Chemelle, *Revue de Métallurgie* (1990) 637-648.
- [99] L. B. Pfeil, U. K. Patent n°459848 (1937).
- [100] L. B. Pfeil, U. K. Patent n°574088 (1945).
- [101] S. Chevalier, G. Strehl, H. Buscail, G. Borchardt, J. P. Larpin, *Materials and Corrosion* 55 (2004) 352-357.
- [102] S. Chevalier, A. P. Dawah Tankeu, H. Buscail, C. Issartel, G. Borchardt, J. P. Larpin, *Materials and Corrosion* 55 (2004) 610-616.
- [103] S. Chevalier, G. Strehl, H. Buscail, G. Borchardt, J. P. Larpin, *Materials and Corrosion* 57 (2006) 476-483.
- [104] J. Stringer, I. G. Wright, *Oxidation of Metals* 5 (1972) 59-84.
- [105] J. Stringer, B. A. Wilcox, R. I. Jaffee, *Oxidation of Metals* 5 (1972) 11-47.
- [106] H. Yedong, F. H. Stott, *Corrosion Science* 36 (1994) 1869-1884.
- [107] T. A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D. P. Leta, *Oxidation of Metals* 29 (1988) 445-472.
- [108] D. R. Sigler, *Oxidation of Metals* 40 (1993) 295-320.
- [109] B. Pieraggi, R. A. Rapp, *Materials at High Temperatures* 12 (1994) 229-235.
- [110] B. Pieraggi, R. A. Rapp, J. P. Hirth, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 63-79.
- [111] B. A. Pint, *Oxidation of Metals*, 45 1-37 (1996).
- [112] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. El Messki, S. Perrier, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 175-182.
- [113] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Scripta Materialia* 57 (2007) 845-848.
- [114] L. Mikkelsen, S. Linderoth, *Materials Science and Engineering A361* (2003) 198-212.
- [115] N. Hussain, K. A. Shahid, I. H. Khan, S. Rahman, *Oxidation of Metals* 43 (1995) 363-378.
- [116] H. E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm, S. J. Webstar, *Oxidation of Metals* 52 (1999) 379-402.
- [117] P. Kofstad, *Solid State Ionics* 52 (1992) 69-75.
- [118] D. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Elsevier (2008).

- [119] K. Konysheva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 5778-5784.
- [120] G. R. Holcomb, D. E. Alman, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1821-1825.
- [121] M.R. Ardigo, V. Parry, I. Popa, S. Chevalier, W. Chandra-Ambhorn, P. Phakpetinaan, Y. Wouters, *Defect and Diffusion Forum* 323-325 (2012) 239-244.
- [122] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 384-387.
- [123] E. J. Opila, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 765-774.
- [124] M. C. Tucker, H. Kurokawa, C. P. Jacobson, L. C. De Jonghe, S. J. Visco, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 130-138.
- [125] S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J. P. Zhang, *Solid State Ionics* 99 (1997) 297-310.
- [126] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, *Journal of Power Sources* 55 (1995) 73-79.
- [127] S. P. Jiang, J. P. Zhang, X. Zheng, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 361-373.
- [128] A.-M. Huntz, *Materials Science and Engineering A201* (1995) 211-228.
- [129] H. E. Evans, *Materials at High Temperatures* 12 (1994) 219-227.
- [130] J. H. Park, K. Natesan, *Oxidation of Metals* 33 (1990) 31-54.
- [131] A. Holt, P. Kofstadt, *Solid State Ionics* 69 (1994) 127-136.
- [132] A. Holt, P. Kofstadt, *Solid State Ionics* 69 (1994) 137-143.
- [133] A. Holt, P. Kofstadt, *Solid State Ionics* 100 (1997) 201-209.
- [134] A. Holt, P. Kofstadt, *Solid State Ionics* 117 (1999) 21-25.
- [135] H. Nagai, T. Fujikawa, K. Shoji, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 24 (1983) 581-588.
- [136] H. Nagai, K. Ohbayashi, *Journal of the American Society* 72 (1989) 400-403.
- [137] H. Nagai, S. Ishikawa, N. Amano, K. Shoji, N. Trans JIM, 26 (285) 753-762.
- [138] H. Liu, M. M. Stack, S. B. Lyon, *Solid State Ionics* 109 (1998) 247-257.
- [139] D. E. Alman, P. D. Jablonski, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3743-3753.
- [140] H. Suk Seo, G. Jin, J. Ho Jun, D.-H. Kim, K. Young Kim, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 1-8.
- [141] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, *Journal of Power Sources* (2007), 171 (2007) 652-662.
- [142] R. Dieckmann, C.A. Witt, T.O. Manson, *Berichte der Busen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* 87 (1983) 495-503.
- [143] A. Petric, H. Ling, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (5) (2007) 1515-1520.
- [144] C. Wagner, E. Koch, *Zeitschrift für Physikalische Chemie B32* (1936) 439.
- [145] H. Ling, A. Petric, *Electrical and thermal properties of spinels, Electrochemical Society Proceedings 2005-2007* (2005) 1866-1873.
- [146] Z. G. Lu, J. H. Zhu, E. A. Payzant, M. P. Paranthaman, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (4) (2005) 1050-1053.
- [147] X. Montero, F. Tietz, D. Stöver, M. cassir, I. Villareal, *Corrosion Science* 51 (2009) 110-118.
- [148] L. Jian, X. Jianzhong, Q. Xiaoling, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 182-187.
- [149] Z. Yang, G. -Xia, J. W. Stevenson, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1104-1110.
- [150] T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 293-298.

- [151] D. M. England, A. V. Virkar, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 3196-3202
- [152] S. Geng, J. H. Zhu, Z. G. Lu, *Solid State Ionics* 177 (2006) 559-568.
- [153] S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche, *Oxidation of Metals*, sous presse
- [154] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan, *Oxidation of Metals* 48 (1997) 347-356.
- [155] A. Galerie, Y. Wouters, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, T. Magnin, D. Delafosse, C. Bosch, B. Bayle, *Advanced Engineering Materials* 3 N.8 (2001), 555-561.
- [156] H. Asteman, J. E. Svensson, L.-G. Johansson, *Oxidation of Metals* 57 (2002) 193-216.
- [157] X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang, *Acta Materialia* 53 (2005) 5079-5088.
- [158] J. Ehlers, D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Corrosion Science* 48 (2006) 3428-3454.
- [159] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, W. J. Quadackers, *Oxidation of Metals* 69 (2008) 143-162.
- [160] N. K. Othman, J. Zhang, D. J. Young, *Oxidation of Metals* 73 (2010) 337-352.
- [161] S. R. J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 775-837.
- [162] M. Hänsel, W. J. Quadackers, D. J. Young, *Oxidation of Metals* 59 (2003) 285-301.
- [163] T. Norby, *Journal de Physique IV Colloque C9* (1993) 99-106.
- [164] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics* 117 (1999) 21-25.
- [165] Y. Larring, R. Haugrud, T. Norby : *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) B374-B379.
- [166] S. Guillou, C. Cabet, C. Desgranges, L. Marchetti, Y. Wouters, *Oxidation of Metals* 76 (2011) 193-214.
- [167] P. Kofstad, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 3-27.
- [168] B. Tveten, G. Hultquist, and T. Norby, *Oxidation of Metals* 52 (1999) 221-233.
- [169] N. Agmon, *Chemical Physics Letters* 244 (1995) 456-462.
- [170] S. Ricote, G. Caboche, O. Heintz, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 553-557.
- [171] X. G. Zheng, D. J. Young, *Oxidation of Metals* 42 (1994) 163-190.
- [172] E. A. Polman, T. Fransen, P. J. Gellings, *Oxidation of Metals* 32 (1989) 433-447.
- [173] G. Raynaud, R. Rapp, *Oxidation of Metals* 21 (1984) 89-102.
- [174] S. Henry, J. Mougín, Y. Wouters, A. Galerie, *Materials at High Temperatures* 17 (2) (2000) 231-235.
- [175] M. Michalik, M. Hänsel, J. Zurek, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Materials at High Temperatures* 22 (3/4) (2005) 213-221.
- [176] W. J. Quadackers, P. J. Ennis, J. Zurek, M. Michalik, *Materials at High Temperatures* 22 (1/2) (2005) 47-60.
- [177] W.J. Quadackers, J. Zurek, *Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments*, Shreir's Corrosion, Elsevier Oxford (2010) 407-456.
- [178] A. Rahmel, J. Tobolski, *Corrosion Science* 5 (1965) 333-346.
- [179] D. J. Young, *Materials Science Forum* (2008) 1189-1197.
- [180] Y. P. Jacob, V. A. C. Haanappel, M. F. Stroosnijder, H. Buscail, P. Fielitz, G. Borchardt, *Corrosion Science* 44 (2002) 2027-2039
- [181] A. N. Hansson, M. Montgomery, M. A. J. Somers, *Oxidation of Metals* 71 (2009) 201-218.
- [182] H. Asteman, K. Segerdahl, J. E. Svensson, L. G. Johansson, *Materials Science Forum* 369-372 (2001) 277-286.
- [183] D. M. England, A. V. Virkar, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) 330-338.

- [184] S. Guillou, C. Desgranges, S. Chevalier, Defect and Diffusion Forum 323-325 (2012) 577-582.
- [185] S. Chevalier, G. Bonnet, P. Fielitz.;G. Strehl, S.Weber, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin, Materials at High Temperatures 17 (2) (2000) 247-256.
- [186] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, J.C. Colson, Corrosion Science 45 (2003) 1661-1673.
- [187] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, Applied Surface Science 167 (2000) 125-133.
- [188] H. Kurokawa, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, S. J. Visco, Solid State Ionics 178 (2007) 287-296.
- [189] J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R. S. Gemmen, X. Liu, Electrochimica Acta 54 (2008) 793-800.
- [190] P.E. Gannon, V.I. Gorokhovskiy, M.C. Deibert, R.J. Smith, A. Kayani, P.T. White, S. Sofie, Z. Yang, D. McCready, S. Visco, C. Jacobson, H. Kurokawa, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3672-3681.
- [191] Z. Yang, G.-G. Xia, Gary D. Maupin, J. W. Stevenson, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4476-4483.
- [192] Z. G. Yang, G. G. Xia, J. D. Templeton, X. S. Li, Z. M. Nie, C.-M. Wang, J. E. Coleman, J. W. Stevenson, P. Singh, "Advanced Interconnect Development at PNNL", 2007 SECA workshop.
- [193] Z. Yang, G.-G. Xia, X.-H. Li, J. W. Stevenson, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3648-3654.
- [194] W. Wei, W. Chen, D. G. Ivey, Journal of Power Sources 186 (2009) 428-434.
- [195] M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng, A. Petric, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4677-4684.
- [196] X. Li, J. W. Lee, B. N. Popov, Journal of Power Sources 187 (2009) 356-362.
- [197] C. Collins, J. Lucas, T.L. Buchanan, M. Kopczyk, A. Kayani, P.E. Gannon, M.C. Deibert, R.J. Smith, D.-S. Choi, V.I. Gorokhovskiy, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4467-4470.
- [198] J. Yoo, S.-K. Woo, J. H. Yu, S. Lee, G. W. Park, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 1542-1547.
- [199] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, Solid State Ionics 176 (2005) 425-433.
- [200] B. Hua, J. Pu, W. Gong, J. Zhang, F. Lu, L. Jian, Journal of Power Sources 185 (2008) 419-422.
- [201] X. Montero, F. Tietz, D. Sebold, H.P. Buchkremer, A. Ringuede, M. Cassir, A. Laresgoiti, I. Villarreal, Journal of Power Sources 184 (2008) 172-179.
- [202] S. T. Kshirsagar, C. D. Sabane, Japanese Journal of Applied Physics. 10 (1971) 794-802.
- [203] C. L. Chu, J. Y. Wang, S. Lee, International Journal of Hydrogen Energy 33 ( 2008 ) 2536-2546.
- [204] C. L. Chu, J. Lee, T. H. Lee, Y. N. Cheng, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 422-434.
- [205] J. Q. Li, P. Xiao, Journal of European Ceramic Society 21 (2001) 659-668.
- [206] T. Jin, K. Lu, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 4440-4448.
- [207] S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche, Journal of Power Sources, 193 (1) 136 (2009) 136-145.
- [208] A. Balland, P. Gannon, M. Deibert, S. Chevalier, G. Caboche, S. Fontana, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 3291-3296.

# Chapitre II

## *Méthodes Expérimentales*



<b>Chapitre II. Méthodes expérimentales</b>	<b>65</b>
<b>II.1. Présentation des alliages étudiés</b>	<b>65</b>
II.1.1. L'acier K41X	65
II.1.2. L'alliage Fe-Ni-Co	66
<b>II.2. Préparation des échantillons</b>	<b>67</b>
<b>II.3. Conditions d'essai</b>	<b>67</b>
II.3.1. Essais en atmosphère cathodique H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	67
II.3.2. Essais en atmosphère anodique O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	68
<b>II.4. Détermination des mécanismes d'oxydation</b>	<b>68</b>
II.4.1. Marquage à l'or	68
II.4.2. Marquage isotopique	69
<b>II.5. Mesure de la résistance électrique de la couche d'oxyde</b>	<b>70</b>
II.5.1. Description du montage	70
<b>II.6. Caractérisation des produits de corrosion</b>	<b>71</b>
II.6.1. Microscopie électronique à balayage	71
II.6.2. Diffraction des rayons X	72
II.6.2.1. Identification des phases	72
II.6.2.2. Détermination de contraintes résiduelles dans le substrat	72
II.6.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires	73
II.6.4. Microscopie électronique en transmission	74
II.6.5. Spectroscopie de photoélectrons X	74
<b>II.7. Références</b>	<b>75</b>





## Chapitre II. Méthodes expérimentales

### II.1. Présentation des alliages étudiés

Deux alliages ont été choisis dans le cadre de cette étude pour évaluation de leurs propriétés de résistance à la corrosion et de conductivité électrique en tant qu'interconnecteurs dans la technologie EVHT. Un acier ferritique chromino-formeur, le K41X, a été considéré pour sa bonne résistance à la corrosion. En parallèle, un alliage basé sur le système Fe-Ni-Co a été pris en compte pour sa bonne conductivité électrique.

#### II.1.1. L'acier K41X

L'alliage K41X a été fourni par Aperam Isbergues, qui le produit et le commercialise actuellement pour la fabrication de collecteurs d'échappement d'automobiles. Ce matériau, souvent trouvé dans la littérature sous l'appellation de F17TNb, F18TNb ou AISI 441, est un acier ferritique chromino-formeur à basse teneur en carbone. La composition de l'alliage est donnée dans le *Tableau 2.1*.

Elément	Fe	Cr	Si	Mn	Nb	Ti	Ni	V	Cu	P	Co	Mo	Sn	N <sub>2</sub> ppm	C ppm	S ppm
Certificat de réception (% massique)	B	17,51	0,58	0,25	0,52	0,14	0,14	0,12	0,065	0,024	0,022	0,015	0,009	247	100	≤ 5

Tableau 2.1 : Composition de l'alliage K41X.

Le manganèse, en concentration de quelques dixièmes de pourcent, est rajouté afin de former des oxydes de type spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  dans la partie externe de la couche de corrosion, permettant de réduire la vaporisation des oxydes de chrome et d'améliorer le comportement électrique. Le titane, le niobium et le silicium sont ajoutés à l'alliage afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Le taux de Si peut paraître important par rapport aux alliages chromino-formeurs généralement utilisés en tant qu'interconnecteurs (à titre d'exemple le taux de Si contenu dans le Crofer22APU est de 0,1% massique) mais, dans le cadre du projet ICARE, le choix a été fait d'utiliser l'alliage sans en modifier la composition.

A l'état brut de réception, l'alliage contient plusieurs types de précipités : des carbonitrides de titane enrichis en niobium bordés, par endroits, par des carbures de niobium enrichis en titane.

La microstructure de l'alliage a été révélée après une attaque électrochimique à l'acide nitrique. La dimension des grains est de 30 à 100  $\mu\text{m}$  (*Figure 2.1*).

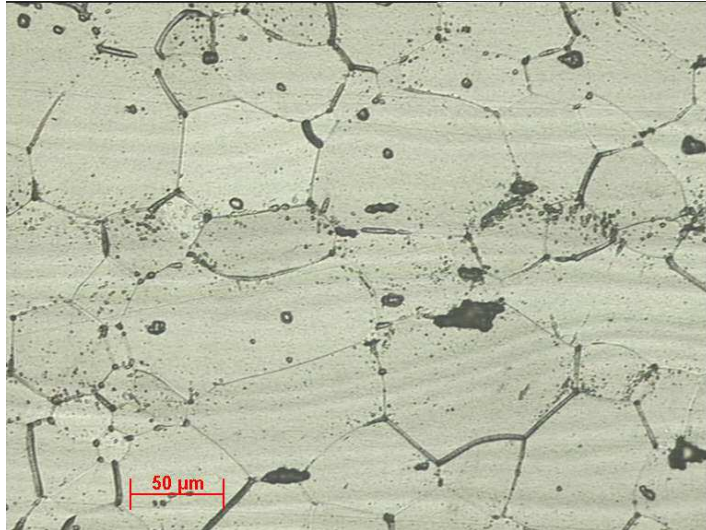


Figure 2.1 : Micrographie de la coupe transversale de l'alliage K41X après attaque électrochimique.

### II.1.2. L'alliage Fe-Ni-Co

L'alliage Fe-Ni-Co testé, à faible coefficient de dilatation, a été fourni par Aperam Imphy et représente une innovation pour les applications en tant qu'interconnecteur pour les systèmes EVHT. Sa composition est présentée dans le *Tableau 2.2*. La petite quantité de Mo rajoutée à la composition nominale permet de réduire le coefficient d'expansion thermique et d'améliorer les propriétés mécaniques. Cet alliage présente une compatibilité thermomécanique avec les matériaux de la cellule meilleure que celle des aciers ferritiques.

Elément	Fe	Ni	Co	Mo
Certificat de réception (% massique)	39,52	45,32	9,97	5,19

Tableau 2.2 : Composition de l'alliage Fe-Ni-Co.

La *Figure 2.2* montre une micrographie de la surface de l'alliage après attaque électrolytique (4V -10s). La taille des grains varie de 4 à 25 µm.



Figure 2.2 : Micrographie de la surface de l'alliage Fe-Ni-Co après attaque électrolytique.

## II.2. Préparation des échantillons

Les alliages sont fournis sous la forme de plaques de 1 mm d'épaisseur, dans lesquelles sont découpés les échantillons de taille 10 x 10 mm ou 20 x 20 mm, en fonction des tests à réaliser par la suite. Afin de développer des interconnecteurs facilement utilisables lors de la fabrication à l'échelle industrielle de l'électrolyseur, le choix du projet ICARE a été de tester les alliages à l'état brut de réception. Les échantillons sont donc dégraissés dans un bain d'éthanol sous ultrasons et ensuite séchés. Pour pouvoir comparer avec les données disponibles dans la littérature, dans le cas du K41X, des échantillons ont été également préparés par polissage avec des papiers SiC (de l'indice 240 à l'indice 1200) puis à la feutrine jusqu'à la pâte diamantée 1 $\mu$ m, afin d'obtenir une surface polie miroir. Dans tous les cas, après l'étape de dégraissage ou après celle de polissage, les échantillons sont mesurés et pesés.

## II.3. Conditions d'essai

Les échantillons métalliques ont été testés à 800°C dans les deux milieux EVHT choisis dans le cadre du projet ICARE : anodique (95% O<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>O) et cathodique (10% H<sub>2</sub>-90% H<sub>2</sub>O). En théorie, de l'oxygène sec est produit à l'anode mais, dans notre cas, l'atmosphère de la chambre anodique est simulée par un mélange 95% O<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>O. Ce choix est justifié par le fait que l'utilisation d'un gaz vecteur, tel que la vapeur d'eau, pour évacuer l'oxygène produit à l'anode, est généralement envisagée. De plus, la présence de recombinaison H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dans la chambre anodique doit être prise en considération. Le mélange 10% H<sub>2</sub>-90% H<sub>2</sub>O correspond à l'atmosphère présente à l'entrée de la chambre cathodique. Pour des raisons de sécurité, pour les essais réalisés au laboratoire, l'hydrogène est dilué dans l'argon ; le milieu cathodique est donc simulé par un mélange Ar-1% H<sub>2</sub> enrichi en 9% H<sub>2</sub>O. L'enrichissement en vapeur d'eau du mélange gazeux (O<sub>2</sub> ou Ar-1% H<sub>2</sub>) est obtenu à l'aide d'un ballon chauffant rempli d'eau distillée et ensuite portée à ébullition (90-100°C) pour former la vapeur d'eau. Le flux de gaz sortant de la bouteille circule dans l'eau bouillonnante et s'enrichit en vapeur d'eau. Il remonte ensuite à travers une colonne de refroidissement. Un cryothermostat permet de fixer la température du liquide circulant dans la colonne et régule ainsi la pression en vapeur d'eau du mélange. La température de l'eau circulant dans le réfrigérant est fixée à 29 °C pour avoir une atmosphère enrichie avec 9% de vapeur d'eau et à 15°C pour obtenir un enrichissement à 5%. Ces valeurs ont été déterminées à l'aide d'une sonde thermo-hygrométrique.

### II.3.1. Essais en atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les vieillissements sous Ar-1% H<sub>2</sub>-9% H<sub>2</sub>O est présenté sur la *Figure 2.3*. Le dispositif est constitué d'un four tubulaire et de trois sources identiques, chacune matérialisée par un ballon et un tube réfrigérant, pour la génération et l'enrichissement en vapeur d'eau du gaz. Un des ballons est rempli d'eau distillée et utilisé pour la génération et l'enrichissement en vapeur d'eau du gaz. Les échantillons à vieillir sont introduits dans un tube en quartz traversant le four. Les flèches, représentées sur la *Figure 2.3*, indiquent le chemin du flux de gaz. Le débit du flux gazeux entrant dans le ballon est d'environ 8 L/h (qui correspond à une vitesse de déplacement du gaz de 7,5 x 10<sup>-3</sup> m/s [1]). Les échantillons sont mesurés et pesés avant et après vieillissement. A haute température, l'oxydation de l'échantillon va entraîner une variation de la masse (prise ou perte) au cours du

temps ( $\Delta m = f(t)$ ). La différence de masse divisée par la surface de l'échantillon permet de calculer la variation de masse nette  $\Delta m/A$ .

Des échantillons de taille 20 x 20 mm ont été testés en atmosphère cathodique pendant 100, 200, 500 1000 et 3000 heures dans le cas du K41X et pendant 100 heures dans le cas du Fe-Ni-Co.

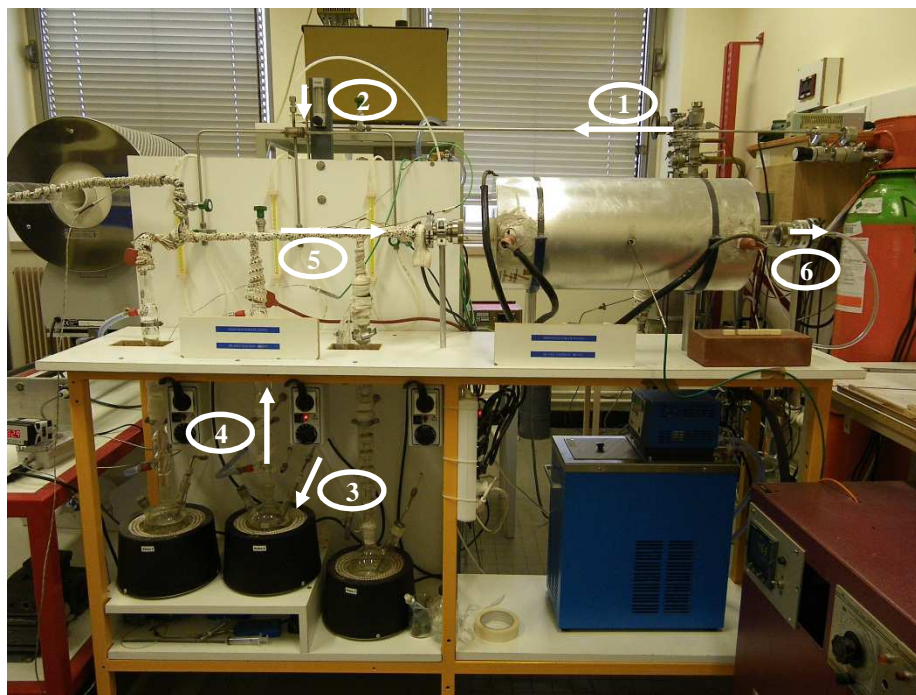


Figure 2.3 : Dispositif expérimental pour les vieillissements sous atmosphère enrichie en vapeur d'eau.

### II.3.2. Essais en atmosphère anodique $O_2-H_2O$

Dans le cadre du projet ICARE, le laboratoire SIMaP de Grenoble était responsable de la réalisation des essais sous 95% $O_2$ -5% $H_2O$ . Cependant, afin de vérifier la reproductibilité des résultats, les alliages K41X et Fe-Ni-Co ont été également testés sous atmosphère anodique (95% $O_2$ -5% $H_2O$ ) pendant 100 heures. Le montage expérimental utilisé est montré sur la Figure 2.5 et sera présenté par la suite (cf. §II.5.1).

## II.4. Détermination des mécanismes d'oxydation

Les mécanismes d'oxydation ont été déterminés dans le cas de l'acier K41X à l'aide de deux types d'essais : marquage à l'or et marquage isotopique.

### II.4.1. Marquage à l'or

Le sens de croissance d'une couche d'oxyde est un élément essentiel dans la recherche du mécanisme de corrosion. Une façon de la déterminer consiste à repérer, après corrosion, la position des produits formés par rapport à celle de la surface initiale du métal [2,3,4,5]. A cet effet, un matériau inerte (Au, Pt...) est déposé sur le métal avant réaction, sous forme de particules de petites dimensions (fil ou grains). A priori, ce matériau est inerte vis-à-vis du milieu oxydant et ne diffuse pas lors de la formation de la couche d'oxyde. Le marquage

choisi dans le cadre de cette étude est un dépôt d'or, réalisé par pulvérisation cathodique. L'or est préféré au platine car il possède une mouillabilité plus faible (limite la formation d'un film continu) et il est un moins bon catalyseur que le platine et donc reste inerte pendant l'oxydation. Après le dépôt d'or, l'échantillon est soumis à la réaction à étudier et puis sectionné afin d'observer, sur une coupe transversale, la position des marqueurs. Ceux-ci peuvent être localisés à l'interface métal/couche de corrosion ou à l'interface couche de corrosion gaz (Figure 2.4). La croissance de la couche d'oxyde sera alors « externe » dans le premier cas et « interne » dans le deuxième cas et elle se fera respectivement par diffusion cationique et anionique. Enfin, si les marqueurs sont localisés à une position intermédiaire clairement identifiée à l'intérieur de la couche d'oxyde, on peut se trouver devant une croissance de deux ou plusieurs couches selon des modes opposés : on parle, dans ce dernier cas, de croissance « mixte » cationique et anionique.

Le sens de croissance des couches d'oxyde a été déterminé à l'aide du marquage à l'or lors du vieillissement en atmosphère  $H_2-H_2O$  de l'acier K41X.

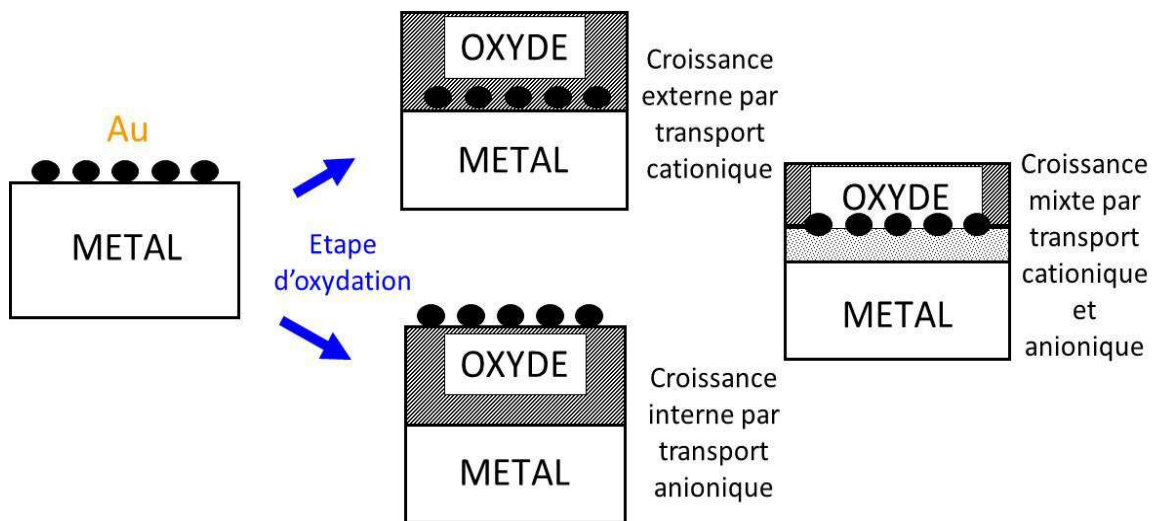


Figure 2.4 : Principe de l'expérience des marqueurs inertes.

## II.4.2. Marquage isotopique

Une autre méthode très intéressante pour déterminer le sens de croissance de la couche d'oxyde sur un alliage métallique est la réalisation d'oxydations successives par deux isotopes de l'oxygène. Beaucoup de travaux ont été réalisés sous  $^{16}O/^{18}O$  [6,7,8,9,10], mais moins sous  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  [11,12,13]. Des expériences de marquage isotopique sous  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  ont été réalisées sur le K41X, en utilisant le montage présenté sur la Figure 2.3. Le ballon rempli d'eau distillée est utilisé comme source de  $H_2^{16}O$ , alors qu'un deuxième ballon est rempli de  $H_2^{18}O$ . Les échantillons sont d'abord oxydés sous un mélange Ar-1% $H_2$ -9% $H_2^{16}O$  et ensuite Ar-1% $H_2$ -9% $H_2^{18}O$ . Le passage du mélange gazeux (Ar-1% $H_2$ ) d'un ballon à l'autre est rendu possible grâce à un système de vannes. Entre les deux étapes d'oxydation, l'échantillon est maintenu à température, en évitant ainsi tout choc thermique. A l'issue des expériences de marquage isotopique, la répartition des isotopes permet de déduire le sens de la croissance de la couche d'oxyde.

De façon à connaître l'origine des protons (le dihydrogène ou la vapeur d'eau) susceptibles de diffuser dans la couche d'oxyde lors d'un vieillissement sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ , du deutérium gazeux ( $D_2$ ) et de l'oxyde de deutérium ( $D_2O$ ) ont été utilisés comme marqueurs isotopiques de l'hydrogène. Les vieillissements ont été réalisés sur l'acier K41X en utilisant

un mélange Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O et respectivement Ar-1%H<sub>2</sub>-9%D<sub>2</sub>O comme milieu oxydant. La localisation d'espèces <sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O, D ou OD nous a permis, par la suite, de comprendre l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes d'oxydation et la conductivité électrique.

## II.5. Mesure de la résistance électrique de la couche d'oxyde

### II.5.1. Description du montage

Afin d'évaluer les propriétés électriques d'une couche d'oxyde en croissance sur un interconnecteur métallique, le paramètre ASR est déterminé. Les mesures de conductivité sont réalisées dans les conditions représentatives d'un électrolyseur, c'est à dire à 800°C et sous un flux contrôlé d'un mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O pour le côté cathodique et 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O pour le côté anodique. Le dispositif utilisé pour réaliser la mesure du paramètre ASR est celui présenté sur les *Figures 2.5* et *2.6*. Il a été réalisé au cours de la thèse de S. Fontana [6]. Il se compose d'un porte-échantillon en stumatite équipé de deux électrodes en platine qui, pendant la mesure, est introduit dans un réacteur en quartz, chauffé par un four tubulaire.

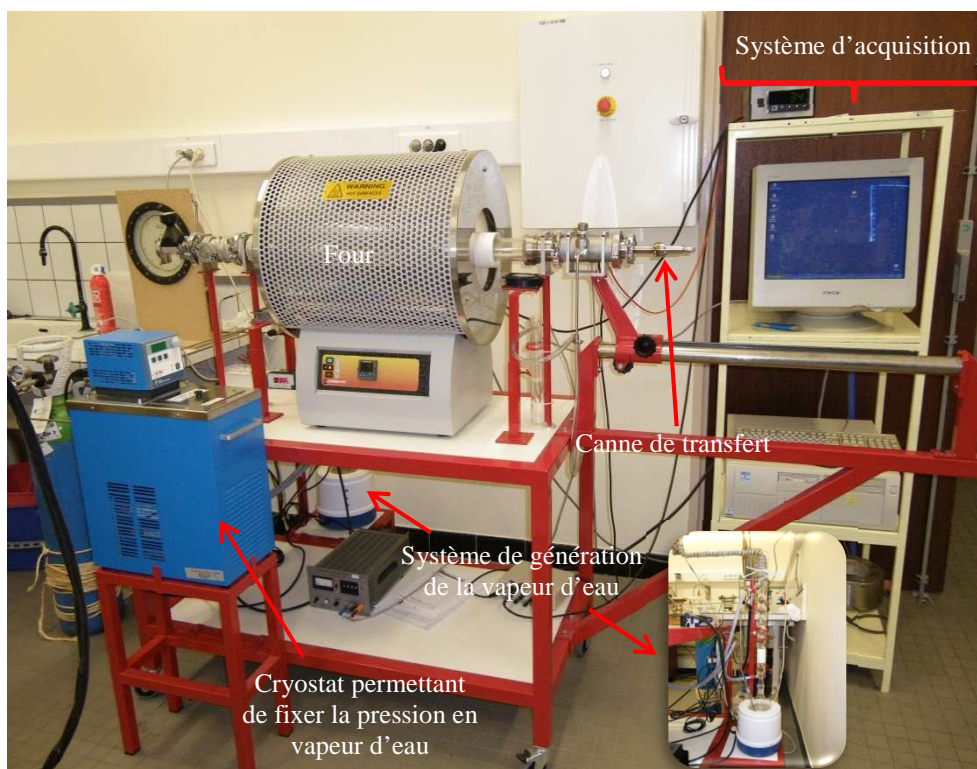


Figure 2.5 : Dispositif expérimental permettant les mesures de conductivité.

Préalablement aux mesures de conductivité, les échantillons sont oxydés pendant 100 heures à 800°C sous atmosphère cathodique ou anodique, afin de former une couche d'oxyde dense et compacte à la surface du métal. Les échantillons ainsi obtenus sous atmosphère O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ont été utilisés pour évaluer leur comportement envers la corrosion à haute température dans ce milieu. Pour permettre un meilleur contact, un dépôt de laque de platine est effectué sur les deux côtés de l'échantillon pré-vieilli pendant 100h, qui est ensuite plaqué entre deux électrodes en platine à l'aide de la canne de transfert. Une fois le montage réalisé, celui-ci est

glissé au centre du four tubulaire. Le four est amené à 800°C par une rampe de 1°/min et la mesure du paramètre ASR se déroule au minimum pendant 100 heures.

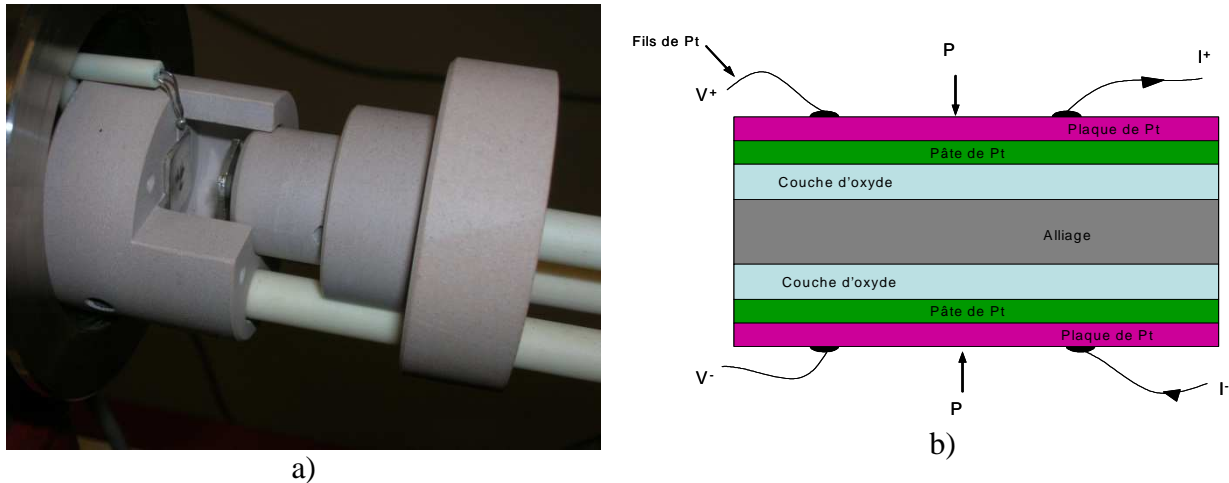


Figure 2.6 : (a) Image et (b) schéma du porte échantillon permettant les mesures de conductivité.

Lors des mesures, un courant de 0,150 A est imposé dans le circuit et la tension est mesurée aux bornes des électrodes en platine. Les acquisitions sont effectuées toutes les 5 min et enregistrées sur un logiciel LabView®, qui permet de visualiser les valeurs de tension obtenues au cours du temps. Grâce à la loi d'Ohm, il est possible de calculer la résistance du film d'oxyde, que l'on multiplie par la surface de contact pour obtenir le paramètre ASR. L'influence de chaque partie du montage a été testée auparavant [6]. Il résulte que la résistance des fils de platine, de la pâte de platine et de l'alliage métallique est négligeable devant la résistance de la couche d'oxyde. De plus, lors des premières heures de fonctionnement, le solvant de la pâte de platine ( $\alpha$ -Téripinol) s'évapore, pendant que la pâte subit un processus de frittage entre l'échantillon et les électrodes en platine. Pour ces raisons, les dix premières heures de mesure ne sont pas significatives.

## II.6. Caractérisation des produits de corrosion

### II.6.1. Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique et chimique des échantillons oxydés (surfaces et coupes transversales) a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à émission de champ (résolution 1,5 nm) de type JEOL JSM-6400F couplé à une microsonde électronique (EDX) de type Oxford LINK EXLII. Des cartographies X des coupes transversales ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage à émission de champ de type JEOL JSM-7600F couplé à une microsonde Oxford X-MAX. En vue de différentes caractérisations, les coupes transversales ont été préparées à l'aide d'une technique spécifique : une fine couche d'or est d'abord déposée à la surface de l'échantillon par pulvérisation cathodique et ensuite un dépôt électrolytique de nickel est réalisé. Le bain de nickelage se compose d'un mélange de  $\text{NiSO}_4$  à 240 g/l,  $\text{NiCl}_2$  à 20 g/l et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à 20g/l. Le nickelage commence à faible intensité (5 mA pendant 5 minutes) pour obtenir une croissance lente et un maximum d'adhérence de la couche de nickel. Ensuite, le dépôt se poursuit pendant 10 minutes sous une intensité de 200 mA. L'échantillon revêtu est enrobé dans une

résine et poli avec des papiers SiC (de l'indice 240 à l'indice 1200) puis à la feutrine jusqu'à la pâte diamantée 1 $\mu$ m.

## II.6.2. Diffraction des rayons X

### II.6.2.1. Identification des phases

L'identification des phases cristallines sur les échantillons de départ et vieillis, a été réalisée par des analyses par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre à compteur courbe INEL CPS 120. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre  $K\alpha_1=0,154056$  nm sélectionnée à l'aide d'un monochromateur Ge (III) placé à la sortie du tube des rayons X. Les analyses ont été réalisées avec des angles d'incidence de 0,5°, 1° et 8°, selon l'épaisseur de la couche d'oxyde à analyser.

### II.6.2.2. Détermination de contraintes résiduelles dans le substrat

L'influence de l'état mécanique de surface des substrats K41X testés (brut de réception et poli miroir) sur les phénomènes de corrosion a été prise en compte par la détermination des contraintes résiduelles. La variation de la distance inter-réticulaire d'une famille de plans donnée est utilisée comme jauge de déformation locale. Une des conséquences de ces variations de distances est la modification de la position angulaire de la raie de diffraction. La déformation mesurée peut alors s'exprimer suivant :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0}$$

avec  $d_0$  la distance inter-réticulaire dans le matériau libre de toute contrainte.

En appliquant la loi de Bragg, la déformation élastique du cristal peut être obtenue par une mesure de la position des raies de diffraction avant et après la déformation. Elle est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta} - 1$$

La méthode retenue pour calculer les contraintes est la méthode des  $\sin^2\psi$ . La variation  $\Delta d$  de distance inter-réticulaire d'une famille de plans cristallins est fonction de l'orientation de ces plans par rapport au sens de la déformation. L'orientation des familles de plans  $\{hkl\}$  est alors définie par deux angles (*Figure 2.7*) : l'angle  $\psi$  entre la normale aux plans cristallins en position de diffraction et la normale à la surface du matériau analysé (parallèle à la direction  $S_3$ ) et l'angle  $\phi$  entre la projection de la normale aux plans cristallins à la surface de l'échantillon et la direction de mesure, direction  $S_1$ .



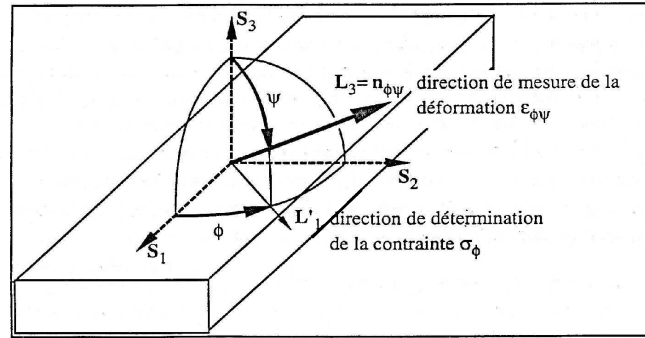


Figure 2.7 : Représentation schématique des angles utilisés dans les déterminations de contraintes par diffraction des rayons X.

Ainsi, pour une contrainte macroscopique appliquée au matériau, la déformation mesurée  $\varepsilon_{\psi\phi}$ , ou la variation d'angle  $\Delta 2\theta$  correspondante, sera fonction des orientations  $\psi$  et  $\phi$ . Pour tenir compte de ce phénomène, le passage des déformations mesurées par diffraction des rayons X aux contraintes dans les couches superficielles se fait en appliquant les relations contraintes-déformations de l'élasticité en mécanique des milieux continus (utilisation de la loi de Hooke généralisée pour le matériau étudié).

Dans un état de contrainte biaxial, seuls les termes du tenseur des contraintes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{12}$  et  $\sigma_{22}$  sont non nuls. La déformation  $\varepsilon_{\psi\phi}$ , en fonction des composantes du tenseur des contraintes s'exprime alors :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} S_2 \cdot (\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi) \cdot \sin^2 \psi - S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

Les valeurs de  $\frac{1}{2} S_2$  et  $S_1$  sont les constantes élastiques radiocristallographiques (notées CER). Elles sont déterminées à partir des valeurs du module d'Young et du coefficient de Poisson du matériau quand celui-ci est isotrope. Les valeurs utilisées dans le cas de l'acier K41X sont :  $\frac{1}{2} S_2 = 5,72 \times 10^{-6}$  MPa,  $S_1 = -6,35 \times 10^{-7}$  MPa<sup>-1</sup>.

Il est ensuite possible d'exprimer, pour un matériau isotrope, la variation d'angle de Bragg en fonction de  $\sin^2 \psi$  (à  $\phi=0$ ) et des termes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  :

$$\Delta 2\theta = \frac{-\frac{1}{2} S_2 \cdot \sigma_{11}}{\cotan \theta_0} \sin^2 \psi - 2 \frac{S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22})}{\cotan \theta_0}$$

La méthode des «  $\sin^2 \psi$  » permet, en traçant  $2\theta_{hkl}$  en fonction de  $\sin^2 \psi$ , de calculer la contrainte à partir de la pente de la droite.

La mesure de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sur les échantillons K41X brut et poli miroir, avant vieillissement, a été réalisée à l'aide d'un appareil Bruker D8 Discover, équipé d'un cercle d'Euler et d'un détecteur bidimensionnel GADDS. La longueur d'onde utilisée est celle du Co ( $\lambda = 1,789$  Å). Les mesures ont été réalisées à deux positions  $\phi$  : 0° et 90°, sur 21 positions  $\psi$  allant de  $\psi = -50^\circ$  à  $\psi = 50^\circ$  ( $\Delta\psi = 5^\circ$ ).

### II.6.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires

Afin de comprendre l'effet de l'hydrogène et de la vapeur d'eau sur les mécanismes de diffusion lors de l'oxydation, des analyses par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) ont été réalisées. Ce type de spectroscopie consiste à analyser en masse et en charge les ions secondaires produits par pulvérisation ionique de la surface de l'échantillon. Les

analyses SIMS ont été effectuées sur un appareil CAMECA IMS 7F à l'Institut Jean Lamour de l'École de Mines de Nancy (collaboration Sylvain Weber).

Un faisceau d'ions primaires  $\text{Cs}^+$  d'intensité 100 nA bombarde une surface d'échantillon de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . Pour l'analyse des éléments légers (H, D et O), les ions secondaires négatifs ont été enregistrés ( $\text{Is}^-$ ), alors que pour l'analyse des métaux, les ions secondaires positifs ( $\text{Is}^+$ ) ont été suivis.

Les spectres obtenus représentent 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. Le signal mesuré dépend de la concentration de l'élément analysé, mais aussi d'autres facteurs (taux d'ionisation, densité de la cible, environnement chimique...). Il est donc impossible d'avoir un aspect quantitatif des éléments détectés. La profondeur des cratères, fonction du temps d'abrasion, a été déterminée par profilométrie au laboratoire à l'aide d'un appareil Veeco Dektat 6M.

#### II.6.4. Microscopie électronique en transmission

Les informations morphologiques, chimiques et structurales à l'échelle nanométrique des échantillons oxydés ont été obtenues par microscopie électronique en transmission (MET). Les échantillons sous forme de lames minces ont été préparés avec la méthode FIB (focused ion beam ou faisceau d'ions focalisé) par la société SERMA Technologies à Grenoble. Cette technique consiste à creuser, à l'aide d'un faisceau d'ions Gallium, deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'échantillon que l'on veut prélever, qui constituera la lame mince à faces parallèles.

Les analyses ont été réalisées avec deux types d'appareillages :

- un appareil JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> équipé avec un système d'analyse X (EDX JEOL JED 2300T). La tension d'accélération de travail est de 200 kV. La résolution ponctuelle est de 0,25 nm et celle de réseau est de 0,14 nm
- un appareil JEOL JEM 2100F (FEG HR) équipé avec un système d'analyse Bruker XFlash 5030, qui permet de réaliser les cartographies EDX quand le MET est utilisé en mode balayage (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy). La tension d'accélération de travail est de 200 kV. La résolution ponctuelle est de 0,19 nm et celle de réseau est de 0,1 nm.

#### II.6.5. Spectroscopie de photoélectrons X

L'analyse en extrême surface des échantillons a été réalisée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) à l'aide d'un appareil PHY 5000 VersaProbe. Cette technique permet d'obtenir des informations quantitatives ainsi que sur les liaisons chimiques existantes entre les éléments présents sur la surface de l'échantillon, permettent de connaître la nature des oxydes présents. La raie de l'orbitale 1s du carbone (284,8 eV) a été utilisée comme référence. Tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium, sont détectables.

La raie  $\text{K}\alpha$  monochromatée de l'aluminium (1486,7 eV) a été utilisée comme source des rayons X. Le diamètre du faisceau incident est  $200 \mu\text{m}$  et les électrons sont collectés avec un angle d'émergence de  $45^\circ$ .

## II.7. Références

---

- [1] C. Perret, P. Baurens, Présentation CEA-projet ICARE (03/05/2010).
- [2] F. Rouillard, G. Moine, L. Martinelli, J. C. Ruiz, *Oxidation of Metals* 77 (2012) 27-55.
- [3] F. Rouillard, L. Martinelli, *Oxidation of Metals* 77 (2012) 71-83.
- [4] F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, L. Martinelli, R. Molins, S. Perrin, F. Rouillard, *Corrosion et protection des matériaux à haute température*, Presses de Mines collection science de la matière (2011).
- [5] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique*, EDP Sciences (2000)
- [6] S. Fontana, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (2009)
- [7] S. Guillou, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (2011).
- [8] S. Chevalier, G. Bonnet, P. Fielitz, G. Strehl, S. Weber, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin, *Materials at High Temperatures*, 17 (2) (2000) 247-256.
- [9] S. Chevalier, C. Issartel, R. Cueff, H. Buscail, G. Strehl, G. Borchardt, *Materials and Corrosion* 57 (6) (2006) 476-483.
- [10] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin, *Materials Science Forum* 369-372 (2001) 327-336.
- [11] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz, S. Chevalier, *Scripta Materialia* 57 (2007) 671-674.
- [12] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, *Materials Science and Engineering A* 477 (2008) 259-270.
- [13] J. Ehlers, D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Corrosion Science* 48 (2006) 3428-3454.



## Chapitre III

*Comportement de l'alliage K41X dans  
les atmosphères représentatives d'un  
système EVHT*



<b>Chapitre III. Comportement de l'alliage K41X dans les atmosphères représentatives d'un système EVHT</b>	<b>81</b>
<b>III.1. Comportement sous atmosphère anodique O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>81</b>
III.1.1. Caractérisation des couches d'oxyde	81
III.1.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde	88
<b>III.2. Comportement sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>90</b>
III.2.1. Caractérisation des couches d'oxyde	90
III.2.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde	97
III.2.3. Comportement pendant des temps d'exposition plus longs	99
<b>III.3. Discussion des résultats obtenus pour l'alliage K41X</b>	<b>104</b>
<b>III.4. Références</b>	<b>107</b>





## Chapitre III. Comportement de l'alliage K41X dans les atmosphères représentatives d'un système EVHT

L'alliage K41X représente un compromis entre la protection contre la corrosion et la conductivité électrique. Le petit pourcentage de manganèse rajouté à la composition nominale devrait permettre d'améliorer la conductivité électrique et réduire le problème de l'évaporation des espèces chromées, limitant l'utilisation des alliages chromino-formeurs sous atmosphère enrichie en vapeur d'eau. Le pourcentage assez élevé de silicium également contenu par l'alliage K41X devrait contribuer à l'amélioration de la résistance contre la corrosion.

La tenue à la corrosion et la conductivité électrique de l'acier K41X ont été testées dans les deux atmosphères représentatives d'un électrolyseur. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent des échantillons bruts de réception, tels que fournis par Aperam Isbergues.

### III.1. Comportement sous atmosphère anodique O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

#### III.1.1. Caractérisation des couches d'oxyde

Après oxydation à 800°C pendant 100 heures dans un mélange 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O, une couche d'oxyde compacte, assez homogène et sans fissures s'est formée à la surface de l'acier K41X (Figure 3.1). Le film de corrosion est formé d'une couche continue constituée de grains assez fins et riches en chrome, au-dessus de laquelle se trouvent dispersés des grains de forme pyramidale, riches en chrome et manganèse, caractéristiques des oxydes spinelles [1,2]. Ces cristaux semblent être moins nombreux et de plus petites tailles par rapport à ceux qui se forment sous une atmosphère ne contenant pas de vapeur d'eau [3].

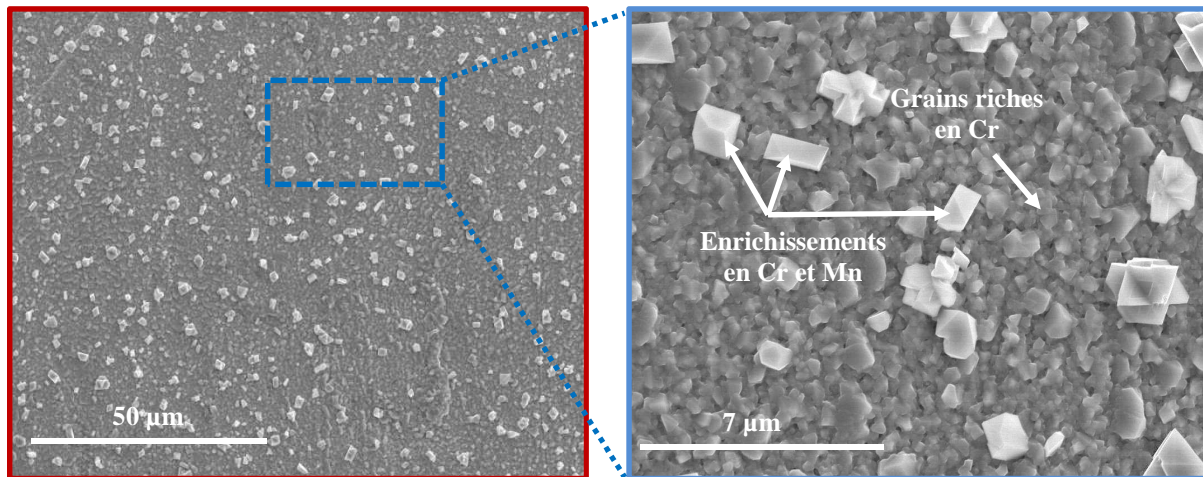


Figure 3.1 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

L'analyse par diffraction des rayons X à faible angle d'incidence (1°) (Figure 3.2) met en évidence la présence de chromine et d'une phase d'oxyde spinelle de type (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, proche de la phase Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. L'identification de la stœchiométrie de la phase spinelle est difficile, en raison du fait que les rayons ioniques du chrome et du manganèse sont très proches. D'après Naoumidis et al. [4], la phase spinelle qui se forme sous des faibles pressions partielles en oxygène est proche de MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tandis que, sous des pressions partielles en

oxygène élevées, la stœchiométrie de la phase spinelle est proche de  $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$  en accord avec notre interprétation. Le diffractogramme enregistré met également en évidence les raies de diffraction caractéristiques du substrat, laissant supposer que le film de corrosion est assez fin.

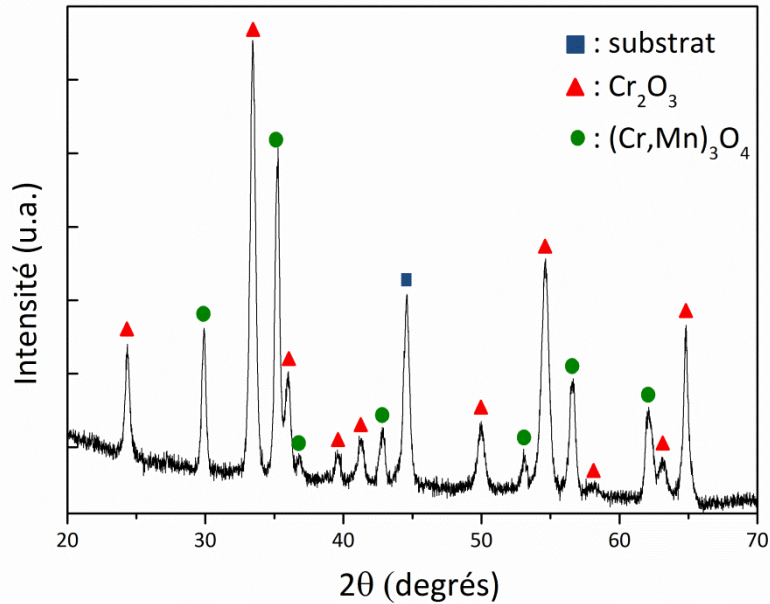


Figure 3.2 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

Ces conclusions ont été confirmées par l'analyse de la coupe transversale de l'échantillon. La Figure 3.3 montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés.

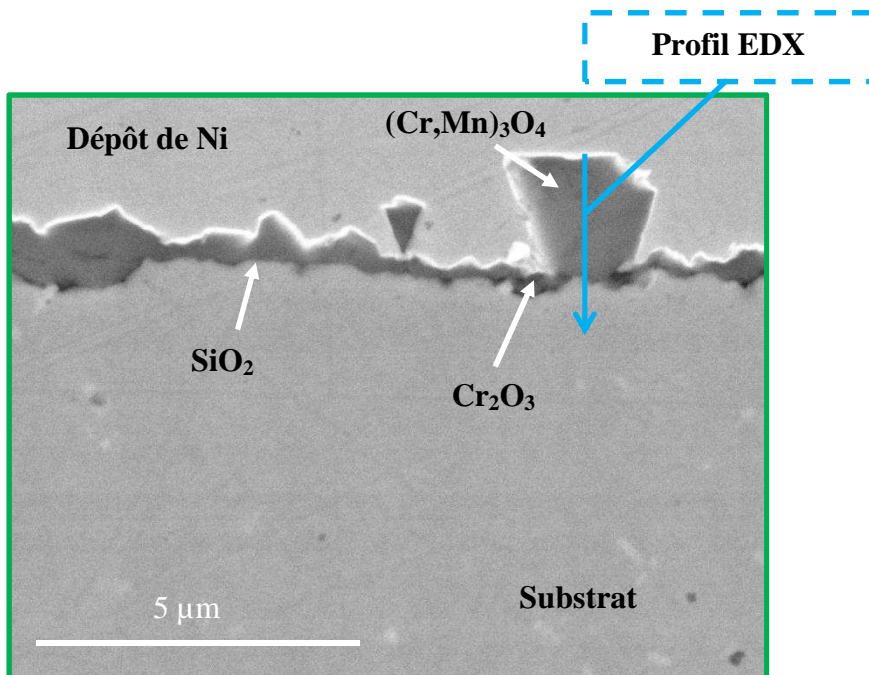


Figure 3.3 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

La couche d'oxyde est assez adhérente au substrat mais irrégulière. Les grains pyramidaux d'oxyde spinelle de taille assez importante (1-2  $\mu\text{m}$ ) sont visibles à la surface au-dessus d'un film continu, d'épaisseur variable, mais globalement inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

Un profil élémentaire a été réalisé par analyse EDX en plusieurs points de la couche, sur une ligne allant de la surface jusqu'à l'interface avec le métal (Figure 3.4) : il montre que la couche de corrosion est composée de chromine à l'interface avec le métal et, au-dessus, de grains d'oxyde spinelle Cr-Mn, en accord avec les phases identifiées par diffraction des rayons X. Le coefficient de diffusion du Mn dans les couches de chromine est de deux ordres de grandeur plus élevé que celui du Cr [5] : cela explique la présence de la phase spinelle, dans la partie externe de la couche d'oxyde. La formation d'une double couche d'oxyde est confirmée par les cartographies élémentaires (Figure 3.5).

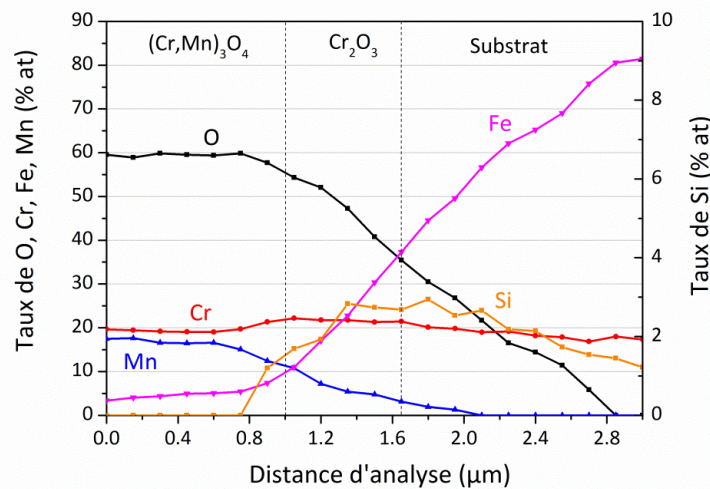


Figure 3.4 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

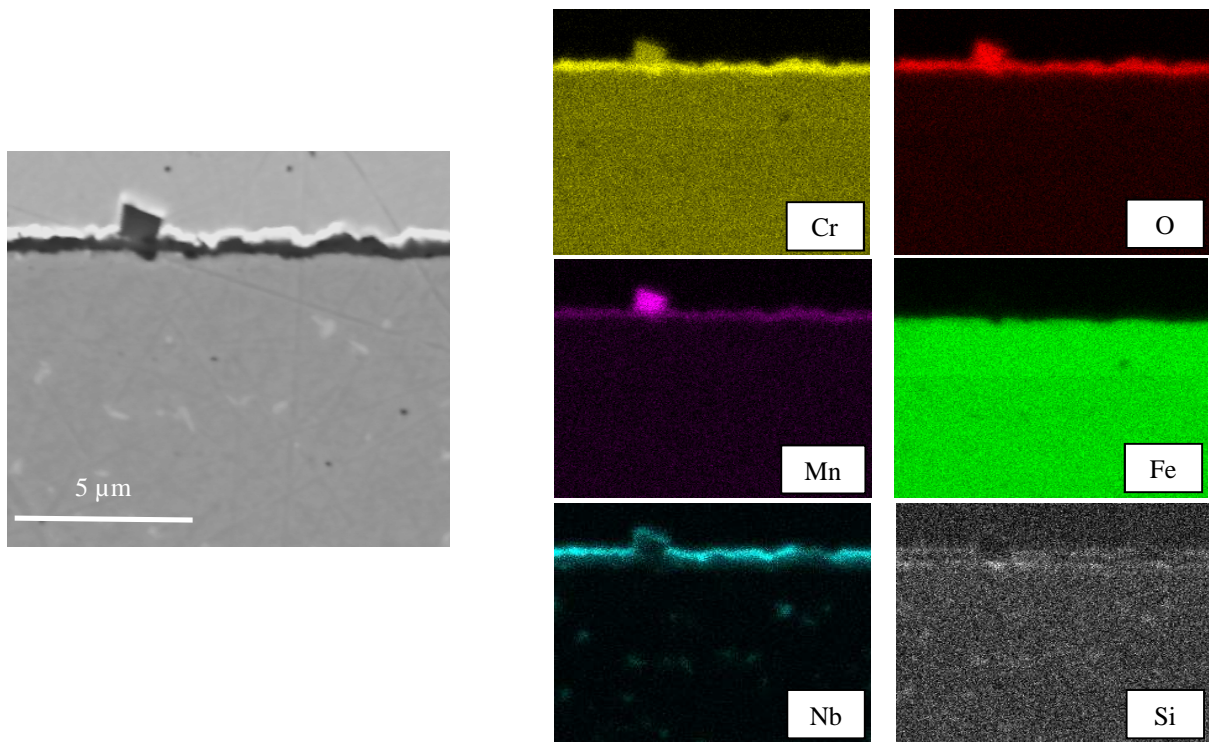


Figure 3.5 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

Des phases riches en Nb et Si sont identifiables dans le substrat. Il s'agit des « phases de Laves », déjà observées auparavant après oxydation sous air du K41X [1,3,6,7,8]. Ces phases, qui contiennent également du Fe, sont observées à proximité de l'interface métal/couche de corrosion (Figure 3.6a) et aux joints de grains de l'alliage (Figure 3.6b).

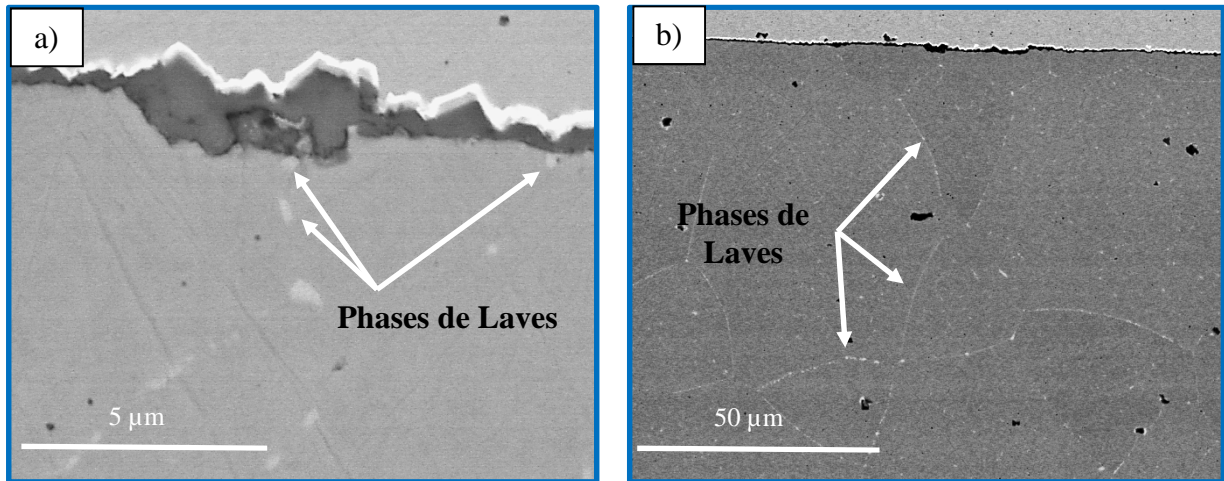


Figure 3.6 : Observations par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O ; (a) phases de Laves à proximité de l'interface métal/couche de corrosion ; (b) phases de Laves aux joints des grains de l'alliage.

Leur formation est très intéressante pour leur capacité à piéger le silicium, en réduisant ainsi sa ségrégation près de l'interface métal/couche d'oxyde sous la forme d'une fine couche isolante de SiO<sub>2</sub> [2,9]. Cependant, malgré la présence de phases de Laves, la formation d'une phase riche en silicium est mise en évidence près de l'interface métal/couche d'oxyde, sous la forme d'une couche non continue et de très faible épaisseur (Figure 3.4 et 3.5). Ce résultat est en accord avec les observations de Jablonski et al. [6] qui remarquent que, sous air, la formation des phases de Laves dans un acier K41X n'est pas suffisante pour empêcher, mais seulement pour réduire, la ségrégation du Si à l'interface métal/oxyde. Sur la base des données de la littérature [10], il est raisonnable de supposer qu'il s'agit d'une couche de SiO<sub>2</sub>, sous forme amorphe et donc très difficile à caractériser. La localisation de cette phase à l'interface métal/oxyde est justifiée par la faible solubilité du silicium dans la chromine et l'oxyde spinelle Cr-Mn ; de plus, d'un point de vue thermodynamique, SiO<sub>2</sub> est stable à des pressions partielles en oxygène très faibles, comme celles rencontrées à l'interface métal/film de corrosion.

Des petits nodules enrichis en Ti (probablement TiO<sub>2</sub>) sont également visibles dans le substrat, près de l'interface oxyde/métal (Figure 3.7) ; cette observation est en accord avec la littérature [1]. Aucun enrichissement en Ti n'est détecté à l'interface gaz/couche d'oxyde, contrairement aux observations de Mougin et al. [1] et Guillou [3], qui ont mis en évidence, pour l'acier K41X, la formation de nodules de TiO<sub>2</sub> à la surface de la couche d'oxyde, suite à un vieillissement à 900°C sous oxygène dans le premier cas et à 800°C sous air sec dans le deuxième cas. L'absence de TiO<sub>2</sub> dans la partie externe de la couche d'oxyde après vieillissement sous atmosphère anodique est assez surprenante d'un point de vue thermodynamique, car la pression partielle en oxygène nécessaire à la formation de TiO<sub>2</sub> à 800°C est  $3,2 \times 10^{-37}$  bar, donc bien inférieure par rapport à celle du mélange 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O. Ce phénomène, qui a également été observé par Chandra-Ambhorn et al. [11] et par Fontana et al. [12], semblerait être dû à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction, responsable d'une diminution du gradient d'activité du titane dans la couche d'oxyde.

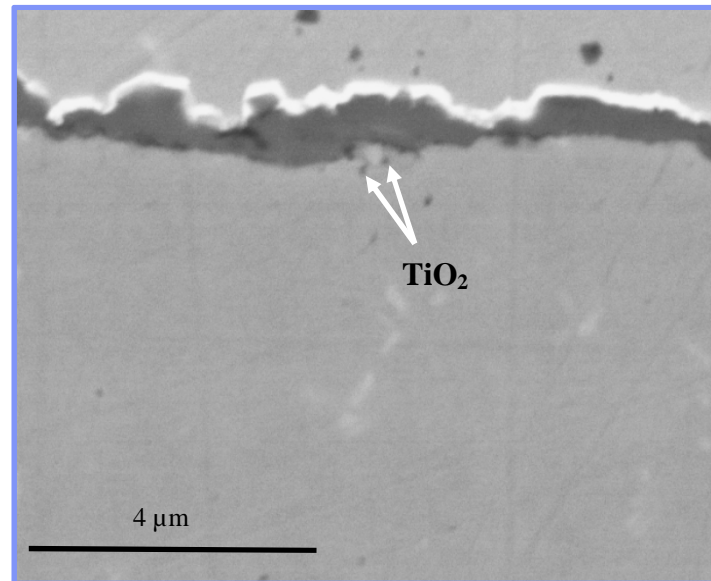


Figure 3.7 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés des nodules de  $\text{TiO}_2$  près de l'interface oxyde/métal après 100h de vieillissement de l'alliage K41X à  $800^\circ\text{C}$  sous  $95\%\text{O}_2$ - $5\%\text{H}_2\text{O}$ .

Afin d'obtenir des informations à l'échelle submicronique, une coupe transversale mince de l'acier K41X vieilli à  $800^\circ\text{C}$  pendant 100 heures sous  $95\%\text{O}_2$ - $5\%\text{H}_2\text{O}$  a été préparée par la méthode FIB et a été analysée par microscopie électronique en transmission. Les images ainsi obtenues (*Figure 3.8a-b et 3.9a-b*) confirment que le film d'oxyde est compact et bien adhérent au substrat, en accord avec les observations rapportées dans la littérature [13,14,15].

La couche de corrosion, d'épaisseur inférieure à  $1\mu\text{m}$ , est constituée de grains de taille nanométrique, dont la dimension semble augmenter en se rapprochant de l'interface couche d'oxyde/gaz. L'analyse chimique locale sur plusieurs grains d'oxyde (*Figure 3.9c*) et l'indexation des clichés de diffraction (*Figure 3.8c-d et 3.9d*) ont permis d'identifier la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La phase  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , détectée par DRX et MEB-EDX, n'a pas été identifiée par MET. Il est possible de supposer que l'échantillon pour la coupe FIB a été prélevé dans une zone de la surface ne contenant pas de cristaux pyramidaux d'oxyde spinelle, présents de manière aléatoire au-dessus de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

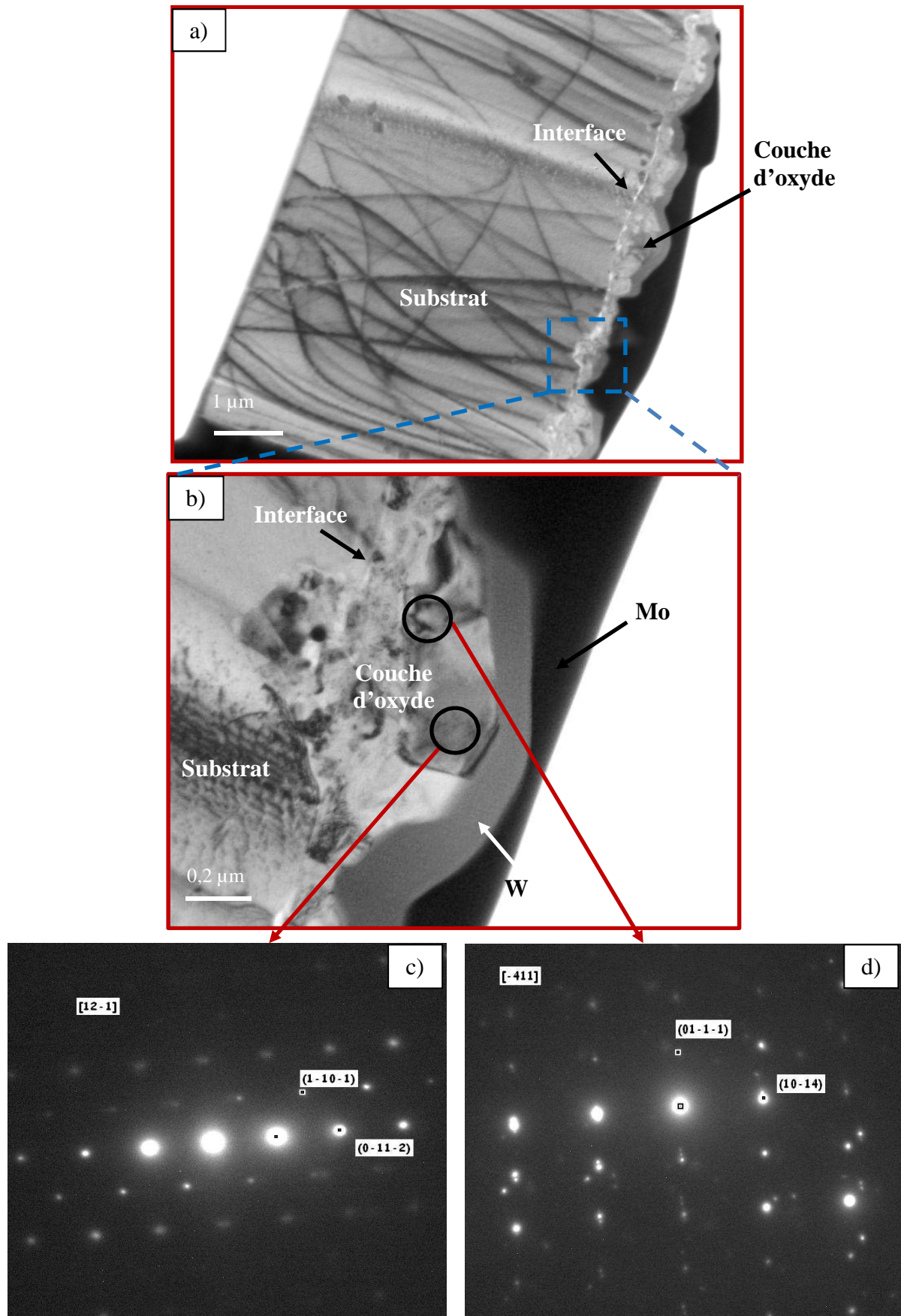


Figure 3.8 : Observations par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O ; (a)-(b) images en champ clair ; (c)-(d) clichés de diffraction des grains de chromine.

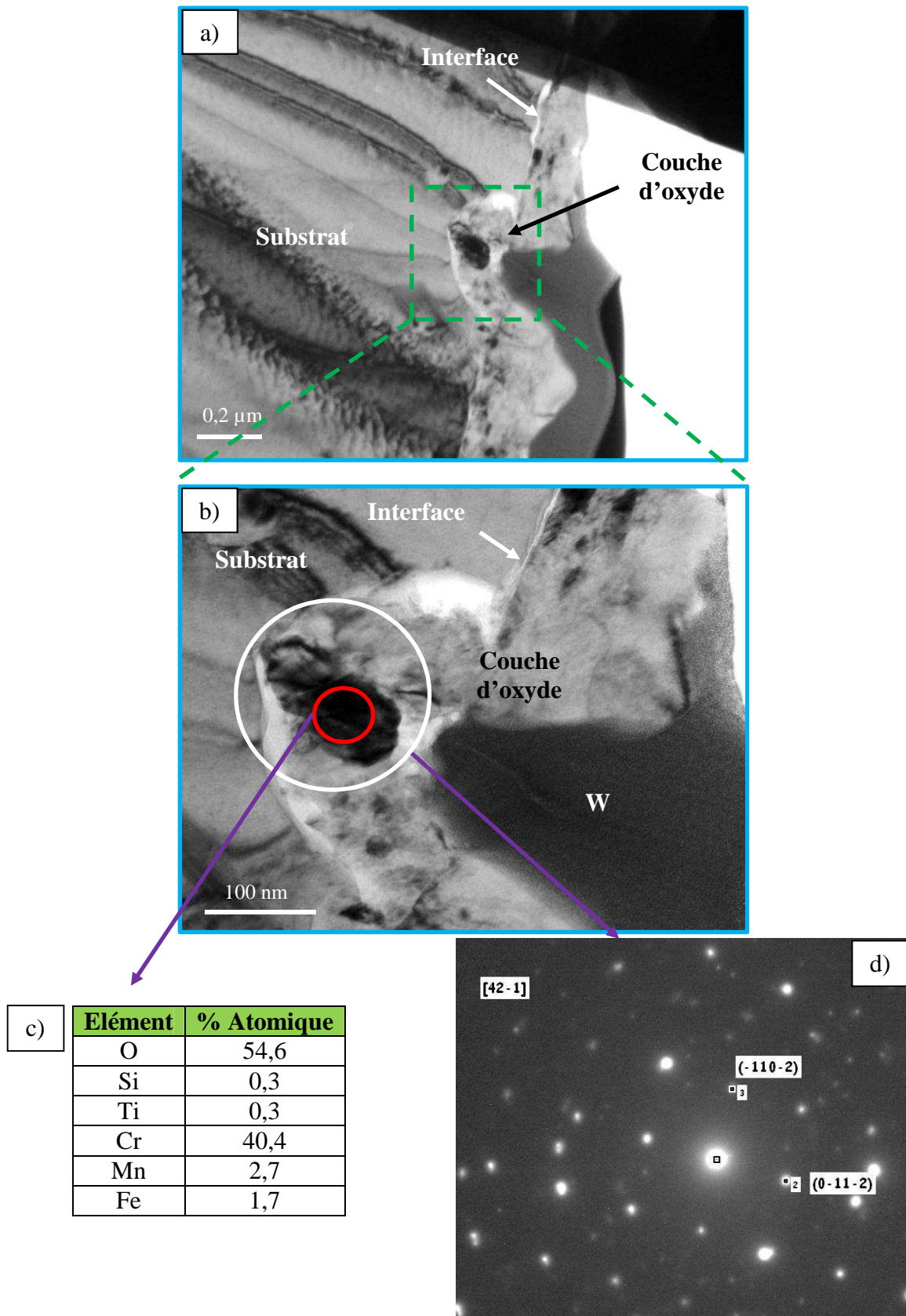
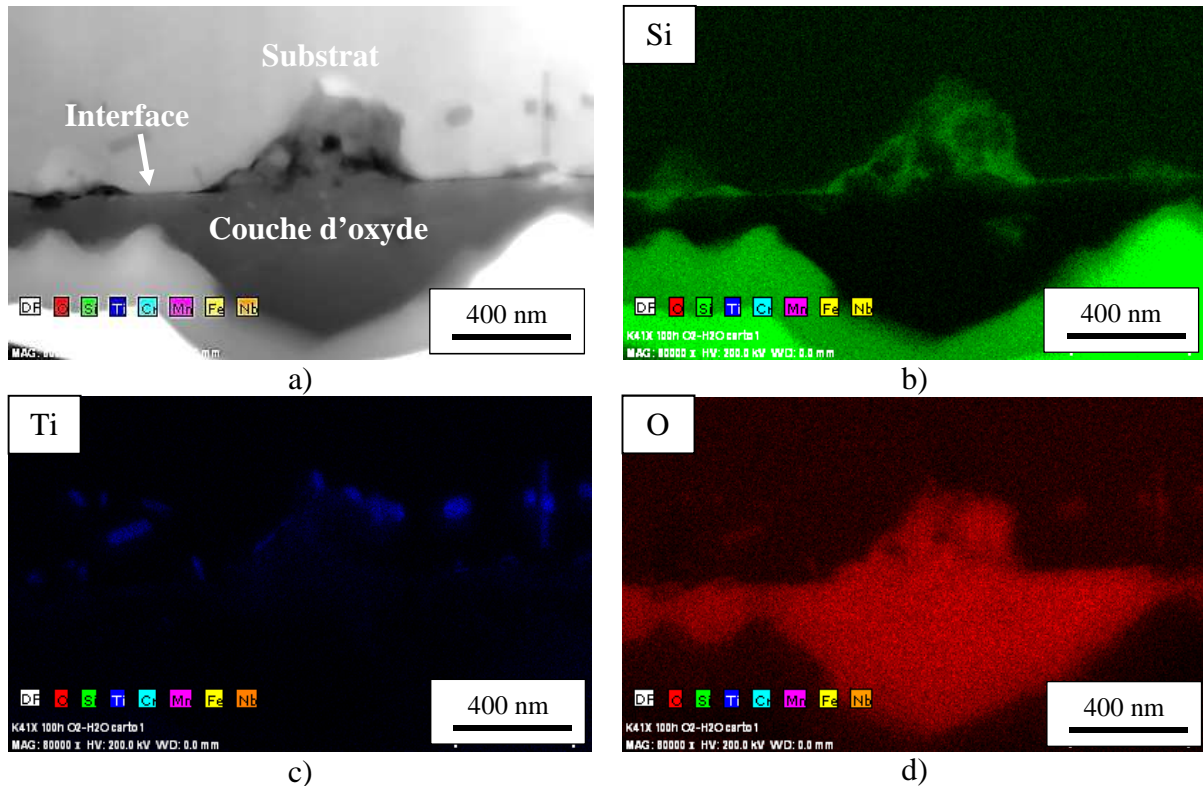


Figure 3.9 : Observations par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O ; (a)-(b) images en champ clair ; (c) analyse EDX d'un grain d'oxyde ; (d) cliché de diffraction d'un grain de chromine.

Une cartographie EDX réalisée à l'interface métal/couche d'oxyde a permis de mettre en évidence la présence d'une couche non continue de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur d'une dizaine de nanomètres (*Figure 3.10*), en accord avec les observations faites par microscopie électronique à balayage.



**Figure 3.10 :** (a) Image en mode STEM de la couche d'oxyde formée sur l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O. Cartographies EDX du Si (b), du Ti (c) et de l'O (d).

La taille des grains qui constituent la couche d'oxyde formée sur K41X après 100 heures à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O est en accord avec les données généralement rapportées dans la littérature pour des milieux riches en vapeur d'eau, tout en étant plus faible que celles mises en évidence après oxydation sous atmosphère sèche [15,16]. Cette diminution de la taille des cristallites a comme conséquence l'amélioration des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde [15].

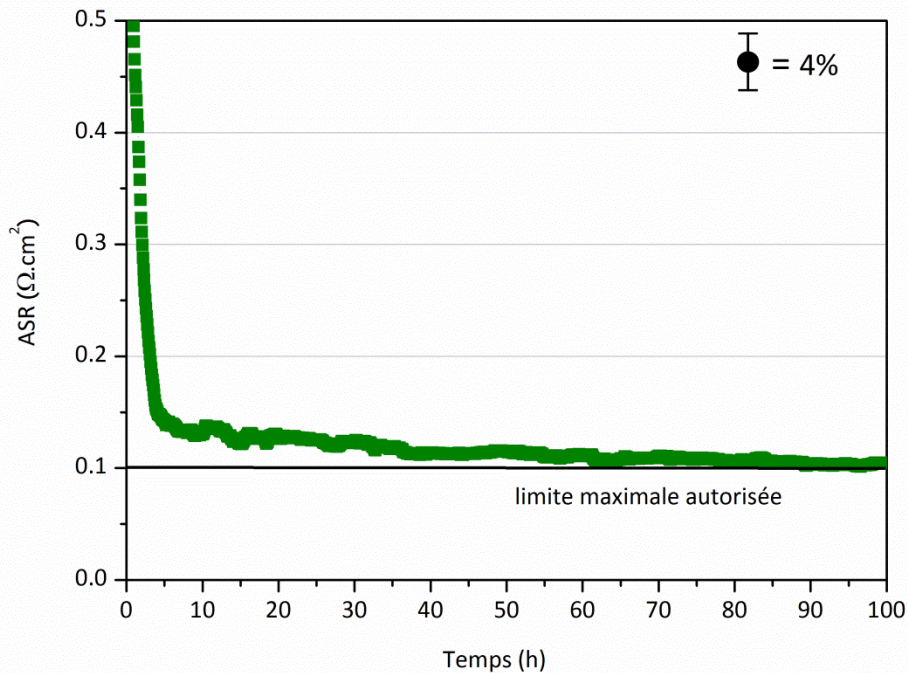
Zurek et al. [15] mettent en relation ce changement de la microstructure avec le mécanisme d'oxydation. La présence d'eau aux joints de grains bloquerait les mouvements des joints de grains et donc la croissance des grains. La fine morphologie de la couche d'oxyde serait donc le résultat d'une diffusion importante de l'espèce oxydante vers l'intérieur. En effet, dans le cas d'une couche d'oxyde qui se forme principalement par diffusion cationique externe, les grains peuvent facilement se former et croître à la surface libre de la couche de corrosion, sans contraintes, tandis que pour une croissance de la couche d'oxyde près de l'interface interne métal/couche de corrosion, la nucléation des nouveaux grains de petite taille est privilégiée.

### III.1.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde

L'évolution du paramètre ASR de l'alliage K41X pendant 100 heures à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O est présentée sur la *Figure 3.11*. Le paramètre ASR diminue drastiquement lors des cinq premières heures, qui correspondent à l'évaporation du solvant de la pâte de



platine ( $\alpha$ -Téripinol) et au frittage de cette pâte entre l'échantillon et les électrodes en platine. Ensuite, il diminue très faiblement pour atteindre, après 100 heures, la valeur de  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , limite maximale fixée par la technologie EVHT.



**Figure 3.11 : Variation du paramètre ASR de l'alliage K41X pendant 100h à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O (mesure réalisée après 100h de pré-oxydation dans les mêmes conditions).**

Jusqu'à présent et à notre connaissance aucune valeur d'ASR mesurée dans les mêmes conditions (95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O) n'a été reportée dans la littérature. Sous air sec à 800°C, les valeurs du paramètre ASR mesurées pour l'alliage K41X s'étendent sur une large gamme : Chandra-Ambhorn [17] obtient  $1,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Montero et al. [2] mesurent  $0,015 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Yang et al. [7]  $0,02 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et Guillou et al. [18] une valeur proche de  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . En présence d'une atmosphère enrichie en vapeur d'eau, la conductivité électrique pourrait être affectée par la dissolution de l'hydrogène dans la couche d'oxyde, comme il a été démontré par Holt et Kofstad [19]. L'hydrogène, injectant des protons dans la couche d'oxyde, serait responsable du changement de sa concentration en défauts et donc de la modification de sa conductivité.

Dans le cas de notre étude, la valeur du paramètre ASR mesurée peut être liée à la constitution de la couche d'oxyde formée après 100 heures de vieillissement à 800°C sous atmosphère anodique : chromine dans la partie interne et oxyde spinelle Cr-Mn dans la partie externe. Pour des températures inférieures à 1000°C, la chromine est un semi-conducteur extrinsèque, dont la conductivité électronique dépend de la présence d'impuretés et/ou de dopants [20]. La formation de la phase spinelle Cr-Mn permet d'améliorer le comportement électrique, sa conductivité électrique étant plus élevée que celle de la chromine [21,22].

## III.2. Comportement sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

### III.2.1. Caractérisation des couches d'oxyde

Après 100 heures de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, un film de corrosion assez hétérogène s'est formé à la surface de l'acier K41X, comme le montrent les images prises par microscopie électronique à balayage (*Figure 3.12*). Des grains de formes sphériques sont répartis sur une sous-couche compacte et rugueuse. L'analyse EDX de la surface ne met pas en évidence une différence de composition entre la sous-couche et les grains sphériques : dans les deux cas, un oxyde riche en fer a été identifié.

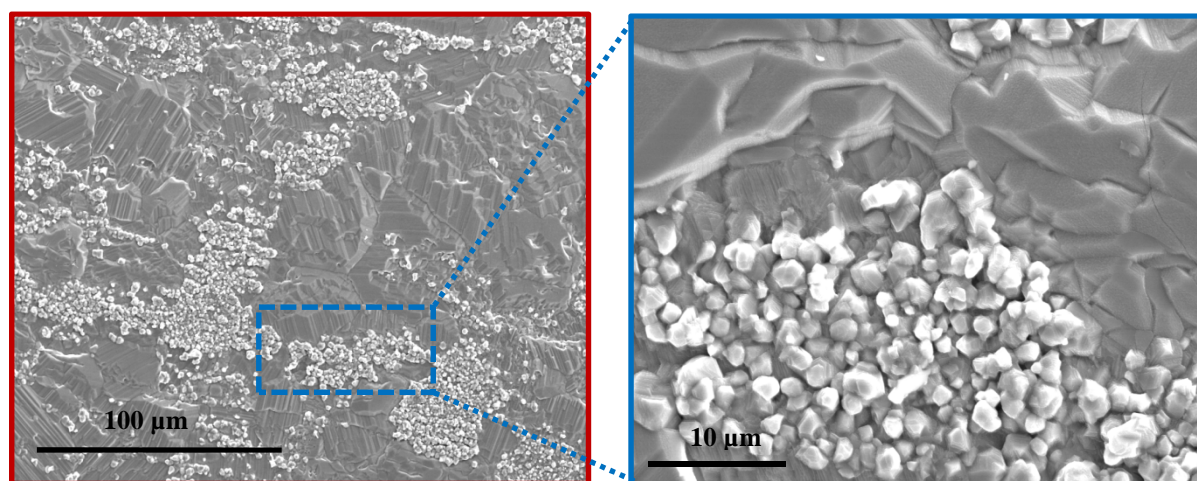


Figure 3.12 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

L'analyse par diffraction des rayons X avec un angle fixe d'incidence de 8° a permis l'identification de deux phases : un oxyde mixte de Cr et Fe, avec une stœchiométrie proche de Cr<sub>1,3</sub>Fe<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub> et un oxyde de fer de type magnétite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*Figure 3.13*). Le substrat est également identifié, suggérant une faible épaisseur de la couche d'oxyde. Cette composition de la couche d'oxyde est très surprenante car elle n'a jamais été observée auparavant dans des conditions similaires pour les alliages chromino-formeur. De plus, elle est en désaccord avec les résultats d'une étude identique menée sur l'acier K41X par Guillou [3].

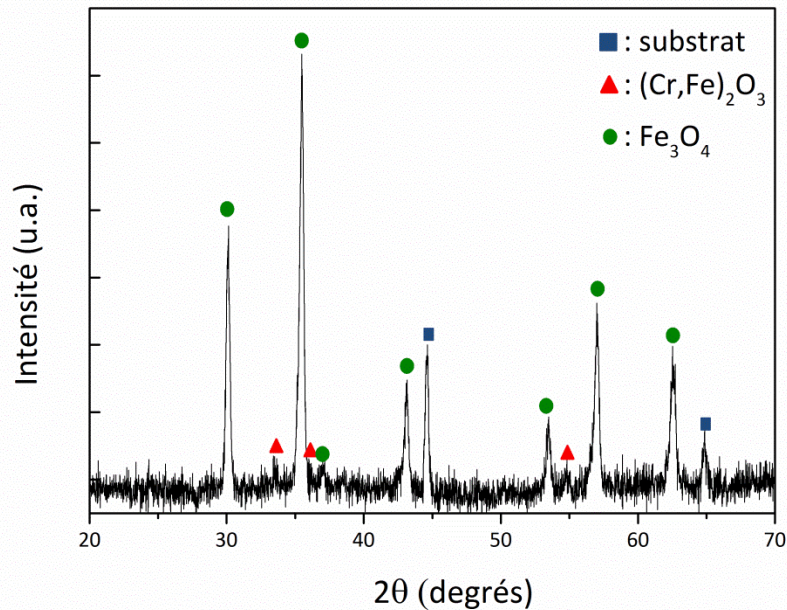


Figure 3.13 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

L'observation en coupe transverse de l'échantillon révèle une couche d'oxyde assez irrégulière. Elle est adhérente au substrat, comme cela a été déjà observé auparavant dans des conditions similaires [13,14,15]. L'épaisseur du film de corrosion est comprise entre 2 et 4 μm (Figure 3.14) ; elle est supérieure à celle mesurée après vieillissement sous atmosphère anodique.

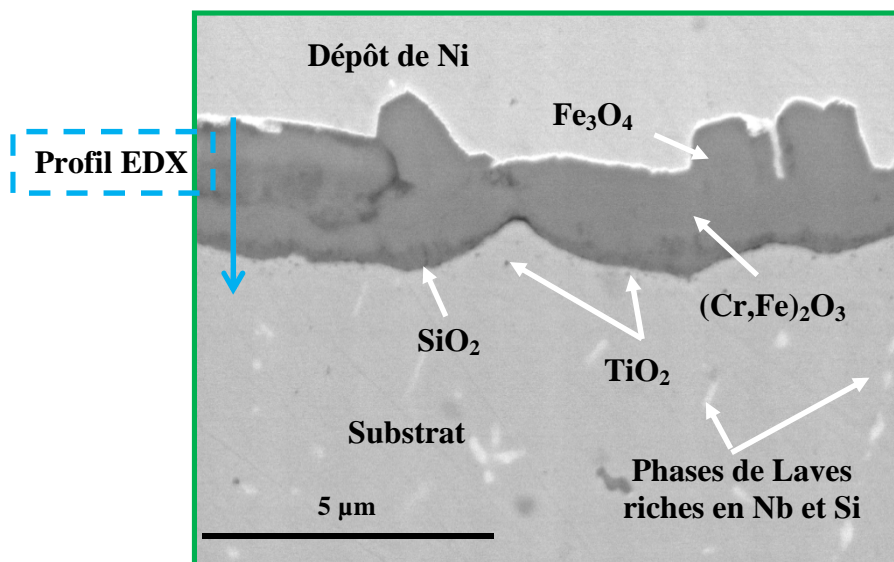


Figure 3.14 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

Le profil EDX à travers le film de corrosion (Figure 3.15) et les cartographies élémentaires (Figure 3.16) mettent en évidence une couche duplexe formée d'un oxyde mixte de Cr et Fe dans la partie interne et d'un oxyde de fer dans la partie externe, (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et respectivement Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

A l'intérieur du substrat, des phases de Laves, riches en Nb et Si, ont été identifiées principalement au niveau des joints des grains de l'alliage (Figure 3.16) comme dans le cas

du vieillissement sous atmosphère anodique. Malgré la présence de ces phases, qui piègent le Si, bloquant sa diffusion aux joints des grains de l'alliage, un film discontinu d'oxyde de silicium est visible à l'interface métal/couche d'oxyde.

Des nodules riches en Ti (probablement  $TiO_2$ ) sont également visibles dans le substrat, près de l'interface métal/oxyde.

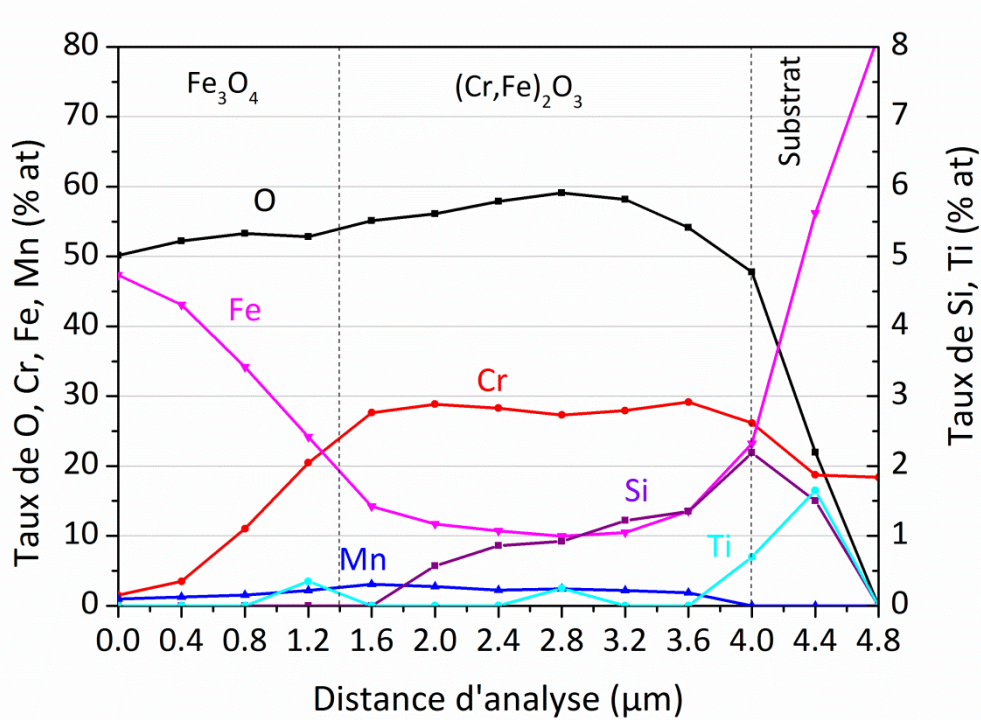


Figure 3.15 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à  $800^\circ\text{C}$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

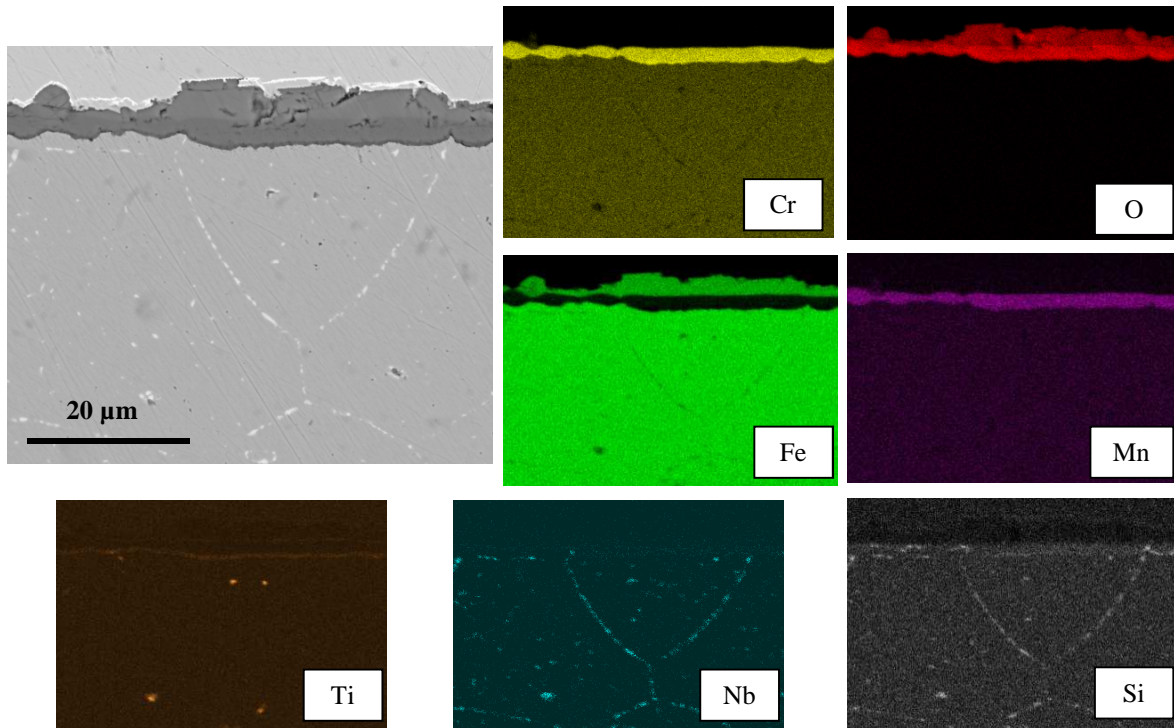


Figure 3.16 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à  $800^\circ\text{C}$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

La caractérisation en coupe transversale de l'acier K41X vieilli à 800°C pendant 100 heures sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ , a également été réalisée par microscopie électronique en transmission sur une lame mince préparée à l'aide de la méthode FIB. La microstructure de la couche duplexe est montrée sur les *Figures 3.17a, b et c*. Deux morphologies différentes sont observables : une couche externe compacte, formée de grains micrométriques très facettés, et une couche interne, formée de grains de forme sphérique et de taille nanométrique. L'indexation d'un cliché de diffraction (*Figure 3.17d*) et l'acquisition d'un profil EDX (*Figure 3.18b*) ont permis de confirmer que la couche externe correspond à un oxyde de fer de type  $Fe_3O_4$ . La couche interne, pour laquelle il n'a pas été possible d'interpréter les clichés de diffraction, correspond à un oxyde mixte de Cr et Fe, qui s'enrichit en chrome au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'interface métal/couche d'oxyde. A cette interface, la présence d'une couche amorphe de  $SiO_2$  de l'épaisseur d'une quarantaine de nanomètres environ, a été mise en évidence (*Figures 3.18b, 3.19, 3.20*). Des nodules riches en Ti sont toujours présents dans le substrat mais, de plus, un enrichissement en Ti a été observé à l'interface  $(Cr,Fe)_2O_3/Fe_3O_4$  par cartographie élémentaire (*Figure 3.20*). A notre connaissance, cet enrichissement n'a jamais été observé auparavant dans le cas du vieillissement en atmosphère cathodique du K41X.

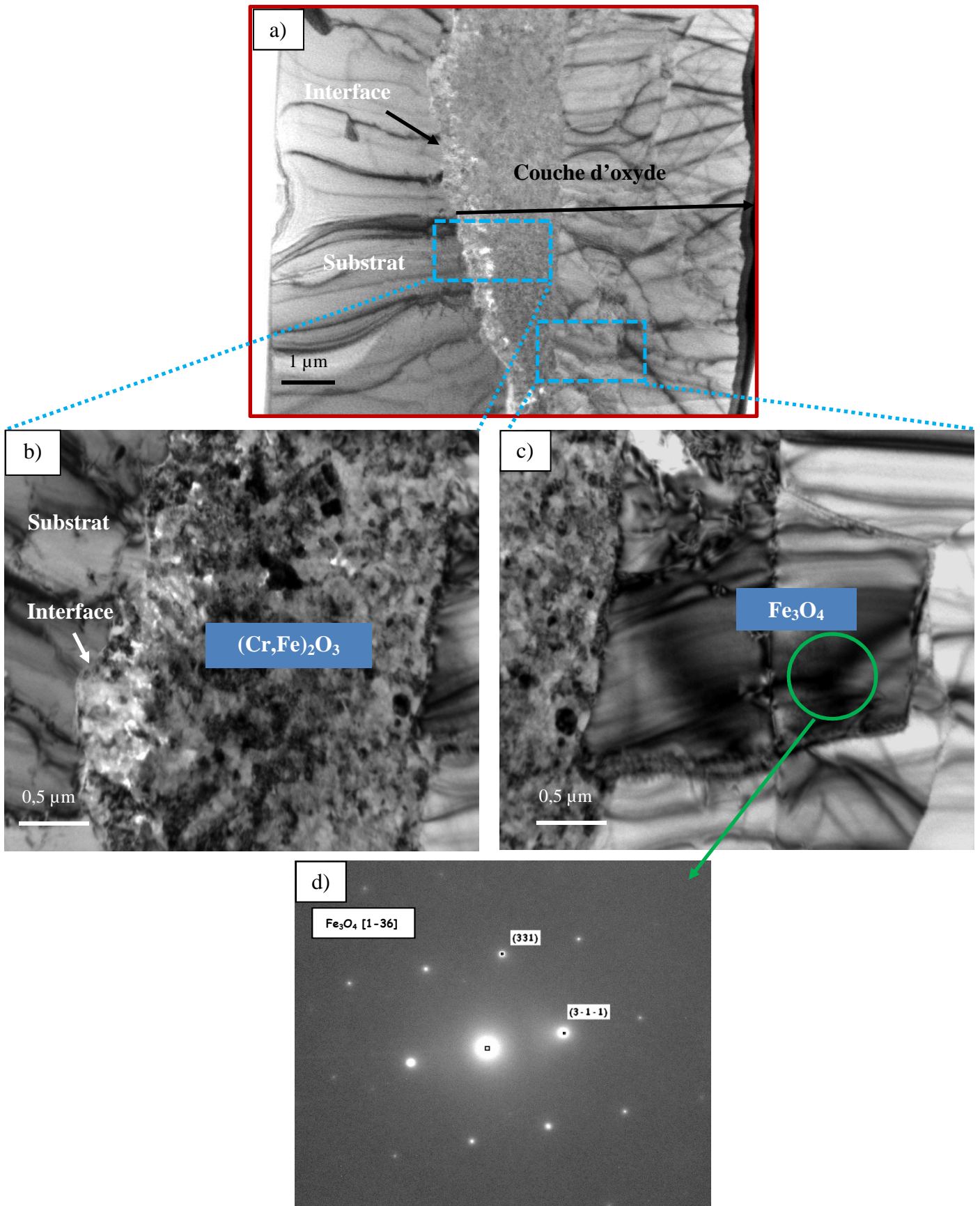


Figure 3.17 : Observations par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O ; (a)-(b)-(c) images en champ clair ; (d) cliché de diffraction d'un grain de magnétite.

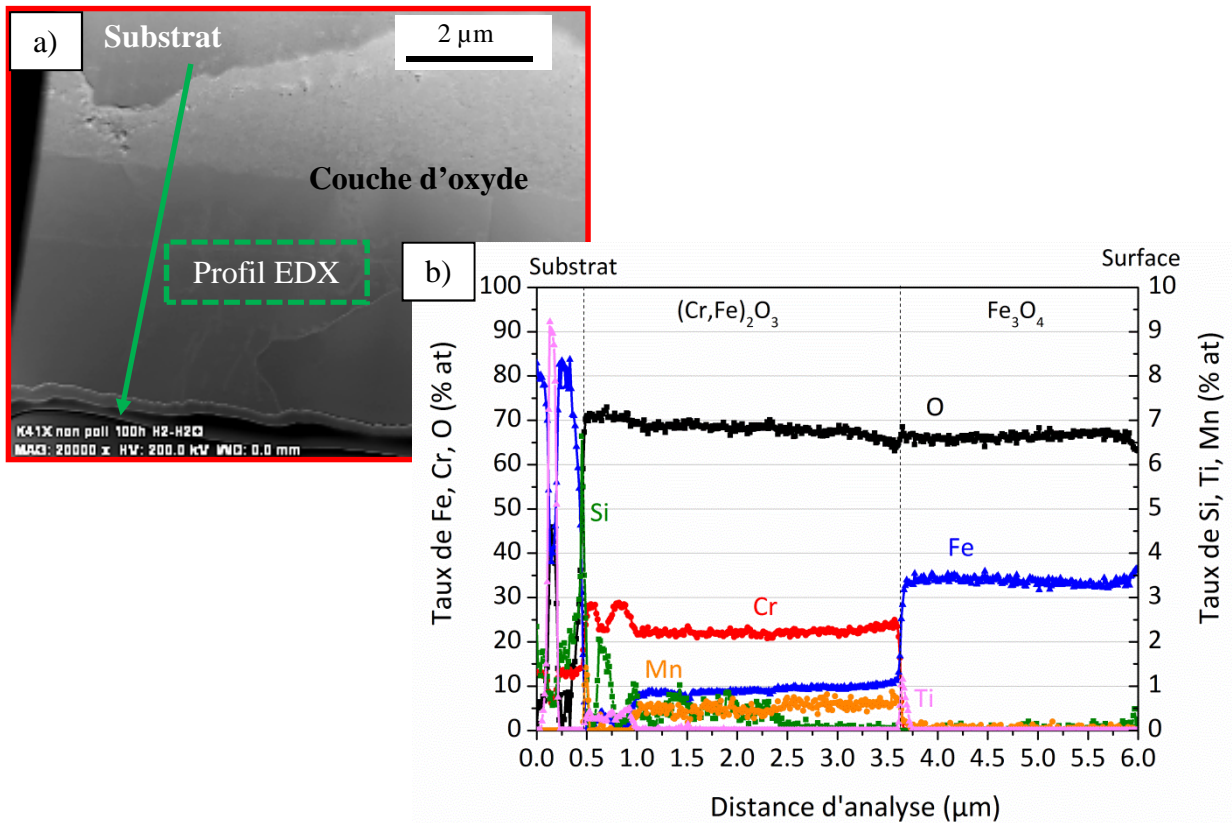


Figure 3.18 : (a) Image en mode STEM d'une coupe transversale de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  ; (b) profil EDX.

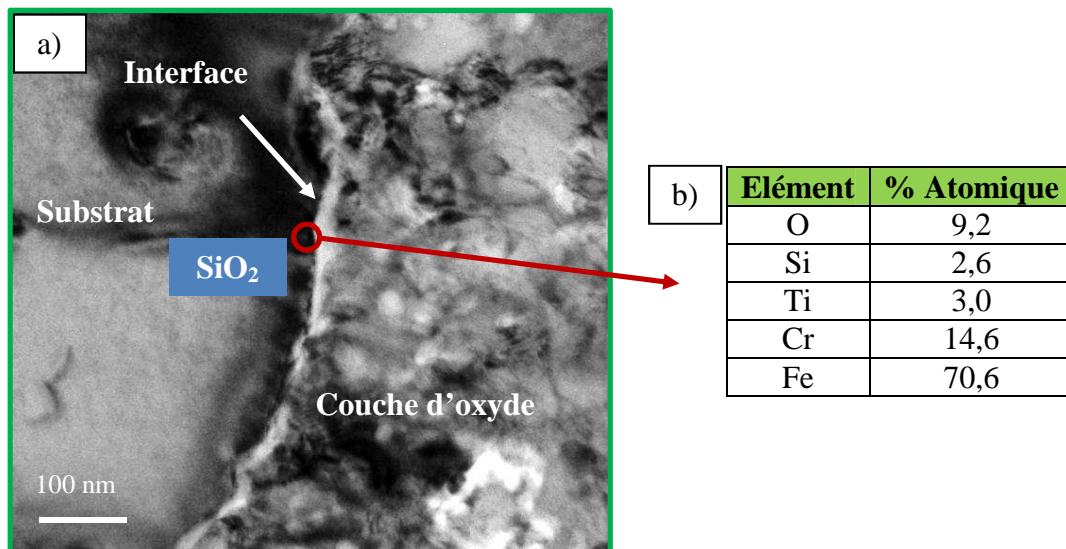


Figure 3.19 : (a) Observation par microscopie électronique en transmission en champ clair et (b) analyse EDX de la couche discontinue enrichie en silicium à l'interface métal/oxyde de l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

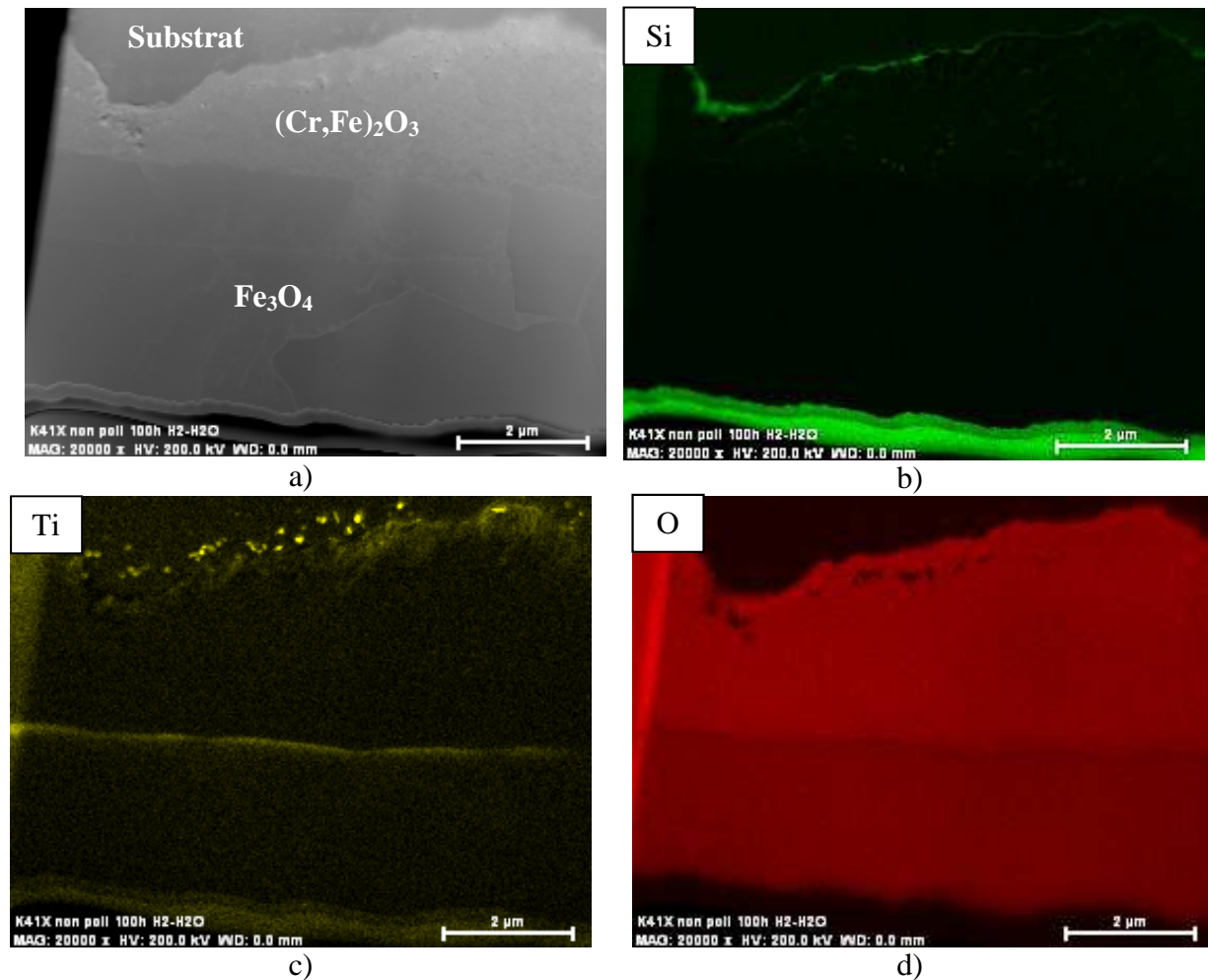


Figure 3.20 : (a) Image en mode STEM de la couche d'oxyde formée sur l'alliage K41X après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O. Cartographies EDX du Si (b), du Ti (c) et de l'O (d).

Dans la partie interne de la couche d'oxyde mixte Cr-Fe, près de l'interface avec le métal, des pores de dimensions nanométriques ont pu être observés (*Figure 3.21*). Le film d'oxyde est adhérent au substrat, contrairement au cas de la croissance de chromine sous air sec, qui se forme par diffusion cationique entraînant la formation de lacunes pouvant coalescer sous forme de larges pores, responsables du décollement total ou partiel de la couche d'oxyde [15,23].



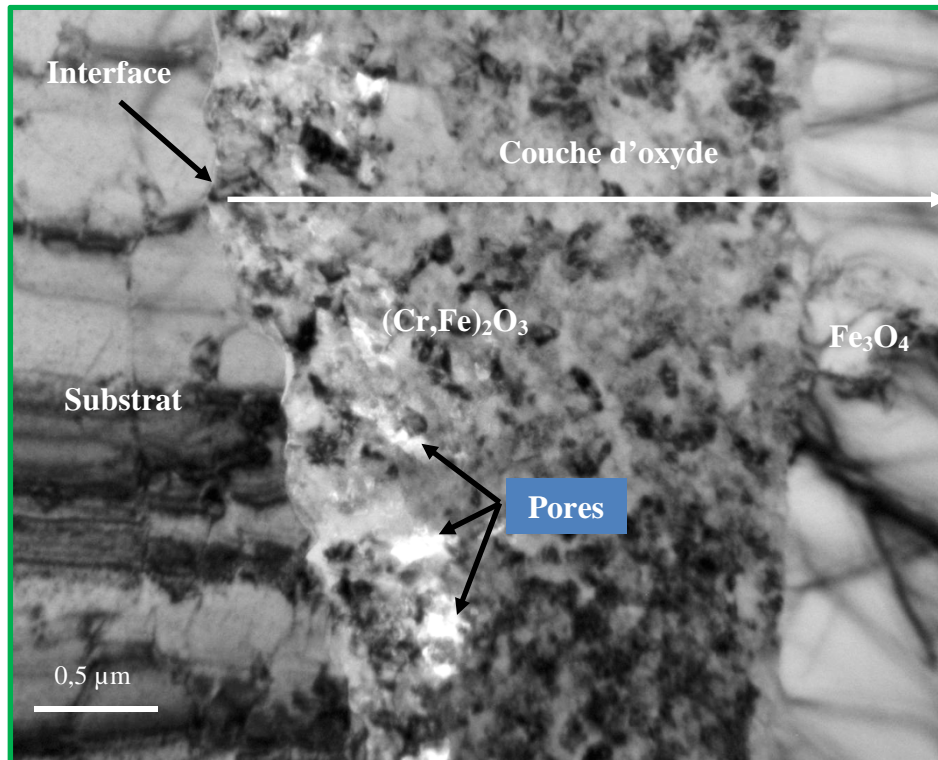
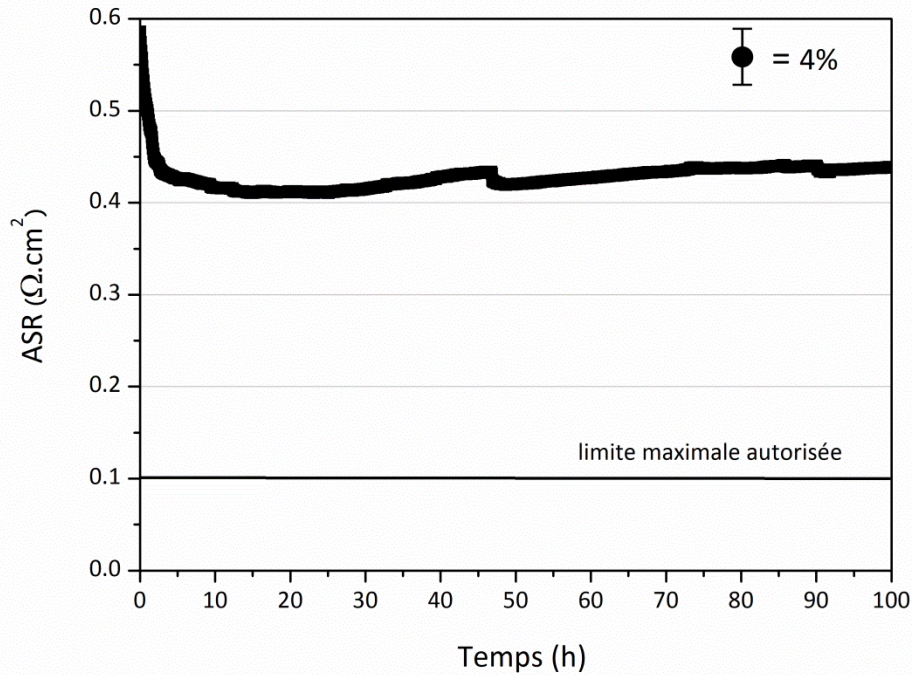


Figure 3.21 : Observations par microscopie électronique en transmission en champ clair des pores à proximité de l'interface substrat/ $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  observables après 100h de vieillissement de l'alliage K41X à  $800^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ .

Comme dans le cas de l'exposition au milieu anodique, la microstructure de la couche d'oxyde peut être mise en relation avec le mécanisme d'oxydation. La croissance de gros grains de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut être reliée à une diffusion cationique vers l'extérieur, alors que l'absence de larges pores à l'interface métal/couche de corrosion et la fine morphologie de la couche interne d'oxyde mixte Cr-Fe, peuvent être associés à une diffusion importante de l'espèce oxydante vers l'intérieur, selon le mécanisme proposé par Rahmel et Tobolski [24] et adapté par Young [25] à la croissance de chromine. La formation d'un film de corrosion adhérent au substrat peut également être expliquée par l'hypothèse d'une diffusion anionique, comme cela a été suggéré par Young [25].

### III.2.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde

Le paramètre ASR de l'alliage K41X à  $800^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  diminue très rapidement lors des cinq premières heures d'essai et augmente ensuite très lentement, pour atteindre, après 100 heures, une valeur d'environ  $0,45 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Figure 3.22). Cette valeur bien supérieure à la limite maximale de  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , est plus faible que celles reportées dans la littérature pour l'alliage K41X sous atmosphère cathodique : Piaget et al. [26] mesurent  $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 250 heures sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-5,6\%H}_2\text{O}$  et Guillou et al. [18] obtiennent une valeur proche de  $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 250 heures sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ .



**Figure 3.22 : Variation du paramètre ASR de l'alliage K41X pendant 100h à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O (mesure réalisée après 100h de pré-oxydation dans les mêmes conditions).**

La valeur du paramètre ASR ainsi mesurée peut être reliée à la composition de la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier K41X. La magnétite est un conducteur de type n, avec une conductivité électrique pratiquement indépendante de la température [27]. Sa conductivité, mesurée à 800°C, est proche de 195 S.cm<sup>-1</sup>, contre une valeur de 0,01 S.cm<sup>-1</sup> pour la chromine (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [28] à la même température. Malgré ces considérations, le paramètre ASR mesuré dépasse considérablement la valeur d'ASR critique fixée par la technologie EVHT. Parmi les hypothèses qui peuvent être avancées pour essayer d'expliquer ce comportement, la présence d'un oxyde mixte Fe-Cr, proche de la chromine, de conductivité inférieure à celle de la magnétite, peut être prise en compte. De plus, la présence de SiO<sub>2</sub>, de faible conductivité électrique, pourrait avoir une influence mais le film formé à l'interface métal/oxyde n'est pas continu. L'épaisseur du film de corrosion doit être prise en considération. L'idée que la conductivité soit liée à l'épaississement du film de corrosion est suggérée par le fait que la valeur du paramètre ASR augmente tout au long de l'essai.

Cependant, il est évident qu'un autre phénomène doit être responsable de la valeur importante du paramètre ASR mesuré. Comme dans le cas de l'atmosphère anodique, la possible dissolution de l'hydrogène dans la couche d'oxyde doit être considérée. Guillou et al. [3,18] ont montré que le changement d'atmosphère (de Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à air sec) pendant la mesure de conductivité, était responsable de l'augmentation de la résistivité de la couche d'oxyde sous mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O. Les auteurs supposent que l'hydrogène se dissout dans la couche d'oxyde, probablement sous forme d'ion hydroxyde, générant un changement de ses propriétés électriques.

### III.2.3. Comportement pendant des temps d'exposition plus longs

Afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation du matériau dans les systèmes EVHT (durée de vie prévue de 40000 heures), des essais d'oxydation de plus longues durées ont été réalisés en atmosphère cathodique ( $H_2-H_2O$ ). Des tests ont été effectués pendant 200, 500, 1000 et 3000 heures.

La Figure 3.23 met en évidence que la morphologie de surface évolue peu jusqu'à 500 heures d'exposition. Des grains plutôt sphériques recouvrent une sous-couche assez rugueuse et compacte. A partir de 500 heures de vieillissement, la sous-couche semble être moins rugueuse et les grains plus fins et plus rapprochés, ce qui rend la couche externe plus compacte. La morphologie surfacique change nettement après 3000 heures de vieillissement : la surface est totalement recouverte par des grains de forme irrégulière et de plus petite taille comparée à celle observée avant 1000 heures d'exposition.

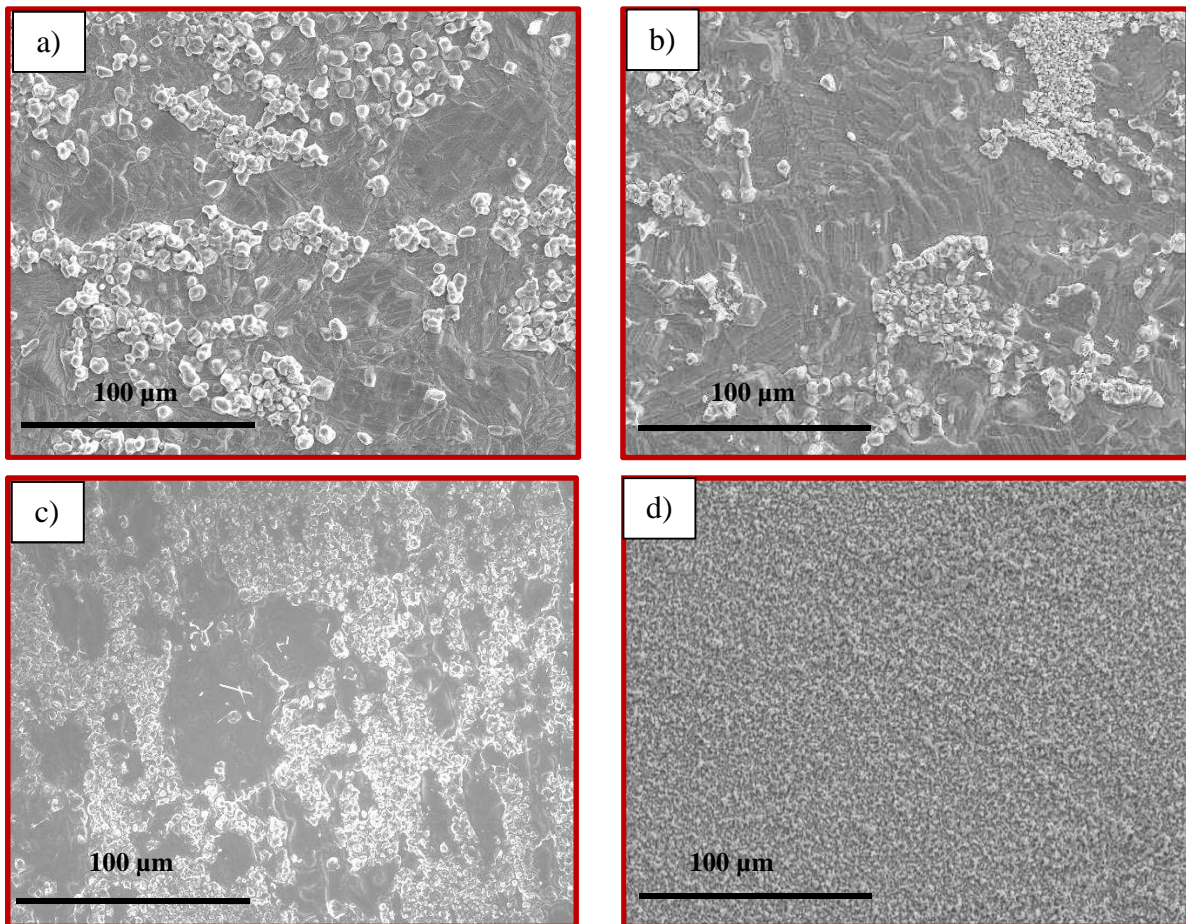


Figure 3.23 : Morphologies des surfaces de l'alliage K41X après vieillissement sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  à 800°C pendant (a) 200h, (b) 500h, (c) 1000h et (d) 3000h.

Les analyses EDX de la surface révèlent que, jusqu'à 1000 heures d'oxydation, le film de corrosion contient majoritairement du fer. Aucune différence significative au niveau de la composition chimique n'a pu être mise en évidence entre la sous-couche et les grains sphériques. La situation change après 3000 heures d'exposition car des quantités presque égales de chrome, fer et manganèse sont décelées.

Après 200 heures de vieillissement, l'analyse par diffraction des rayons X à angle fixe d'incidence de  $8^\circ$  a permis l'identification de deux phases :  $(Cr,Fe)_2O_3$  et  $Fe_3O_4$ . Après 500 et 1000 heures de vieillissement, seule la phase  $Fe_3O_4$  est détectée, probablement à cause d'un

épaississement de la couche d'oxyde. Après 3000 heures d'exposition, l'indexation des raies de diffraction révèle la présence de trois oxydes :  $(\text{Cr,Mn,Fe})_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Mn,Fe})\text{O}$  (Figure 3.24). Ce changement de composition des phases présentes dans le film de corrosion pourrait être expliqué par un phénomène d'écaillage de la partie externe de la couche d'oxyde, qui cependant n'a pas été observé en retirant les échantillons du four.

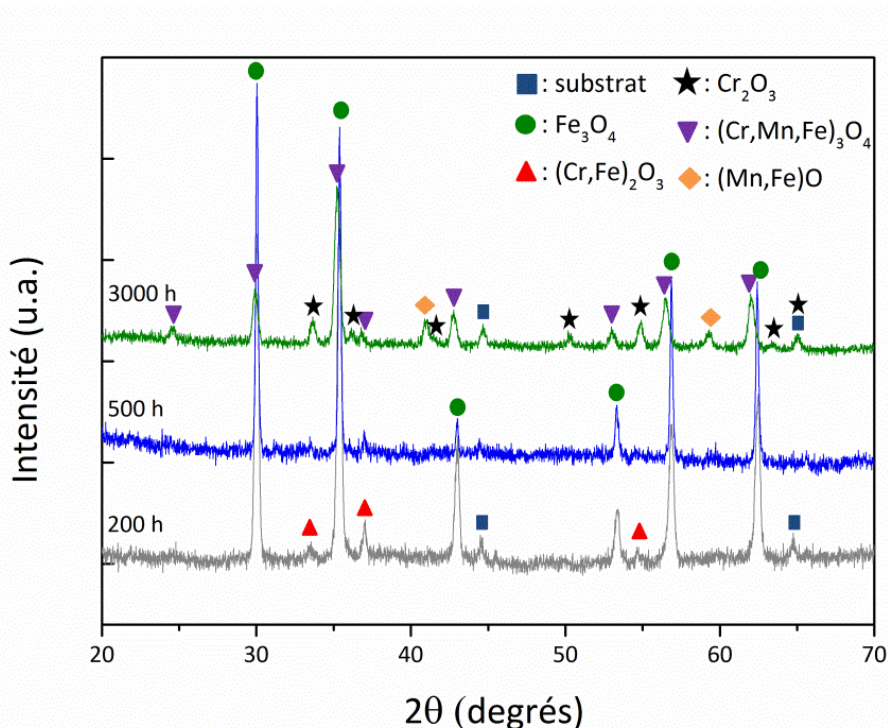


Figure 3.24 : Diffractogrammes des rayons X des surfaces de l'alliage K41X après 200, 500 et 3000h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ .

L'observation par microscopie électronique à balayage des coupes transversales (Figure 3.25) a mis en évidence que le film de corrosion est globalement compact et adhérent au substrat.

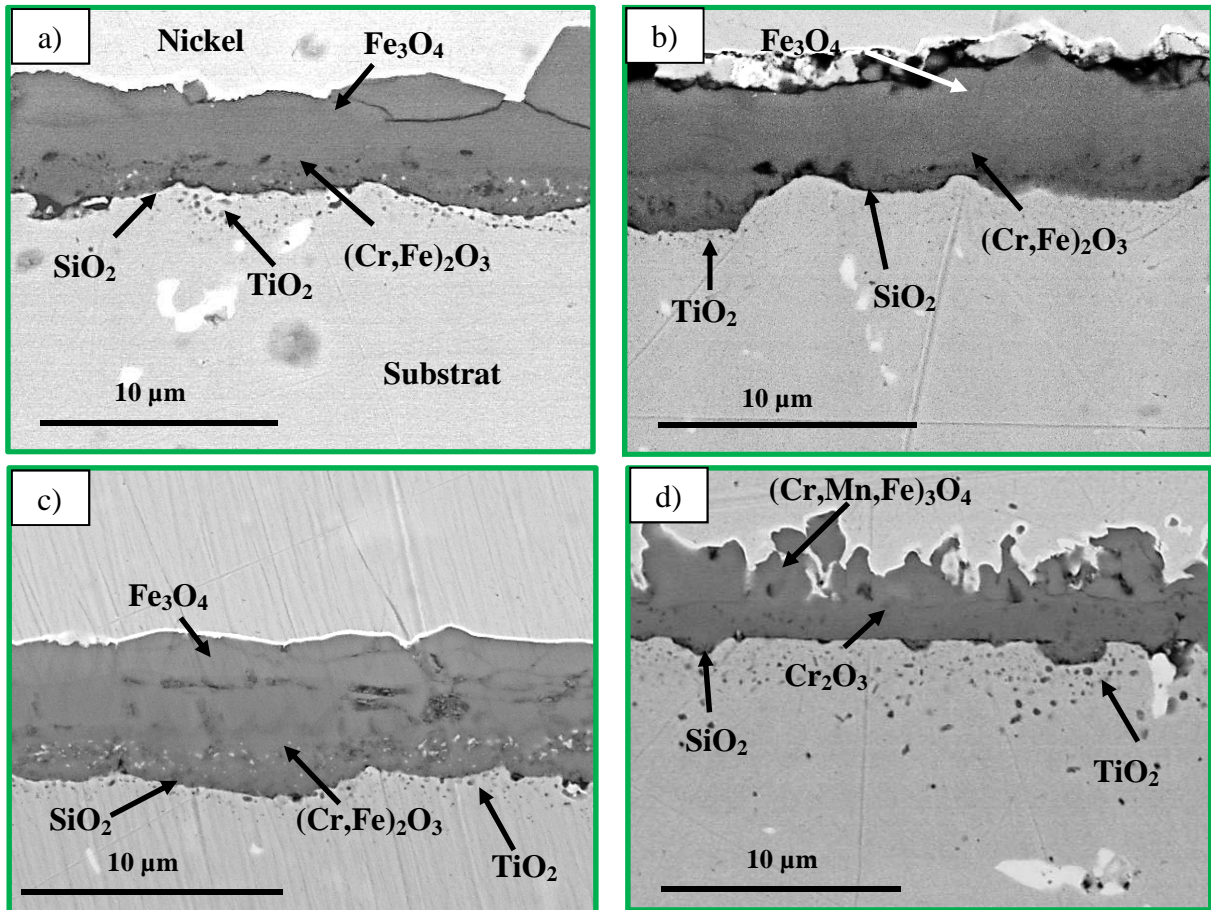


Figure 3.25 : Observations par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés des coupes transversales de l'alliage K41X après vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O pendant (a) 200h, (b) 500h, (c) 1000h et (d) 3000h.

Les profils EDX (*Figure 3.26*) confirment, jusqu'à 1000 heures de vieillissement, la présence d'une couche duplexe formée d'un oxyde mixte de Cr et Fe dans la partie interne et d'un oxyde de fer de type magnétite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dans la partie externe, comme déjà observé après 100 heures de vieillissement.

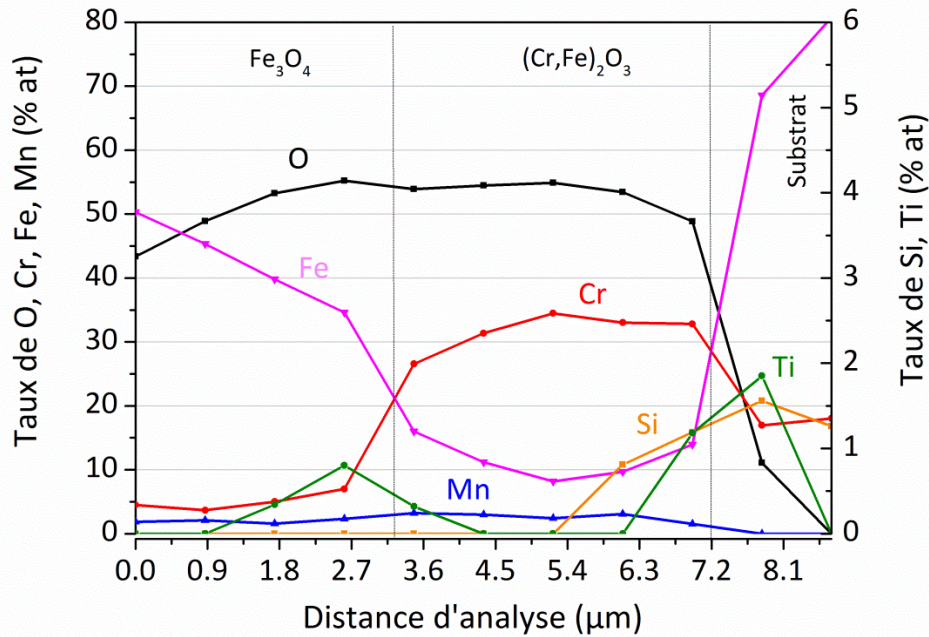


Figure 3.26 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 1000h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

Des mesures faites dans différentes zones des échantillons ont mis en évidence que les épaisseurs des deux phases qui forment la couche d'oxyde augmentent peu avec le temps d'oxydation. Entre 200 et 1000 heures de vieillissement, l'épaisseur totale de la couche duplexe passe, en moyenne, de 4 à 7  $\mu m$ . L'observation de la coupe transversale après 3000 heures de vieillissement révèle une couche d'oxyde d'épaisseur moyenne de 5  $\mu m$  et de profil très irrégulier, en accord avec l'hypothèse du phénomène d'écaillage. Ce phénomène pourrait également expliquer la diminution d'épaisseur de la couche de corrosion par rapport au traitement de 1000 heures. L'analyse EDX (Figure 3.27) et les cartographies élémentaires (Figure 3.28) mettent en évidence une diffusion importante du manganèse à travers la couche d'oxyde. Le film de corrosion est constitué de  $Cr_2O_3$  en partie interne et de  $(Cr,Mn,Fe)_3O_4$  dans la partie externe. Les analyses par microsonde EDX n'ont pas permis de localiser précisément la position de la phase  $(Mn,Fe)O$ , identifiée par DRX, au sein de la couche de corrosion. Compte tenu du diagramme d'Ellingham, il est possible de supposer que cette phase, qui est plus stable que  $Fe_3O_4$  à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ , se forme entre la couche de  $(Cr,Mn,Fe)_3O_4$  et la couche de  $Cr_2O_3$ .

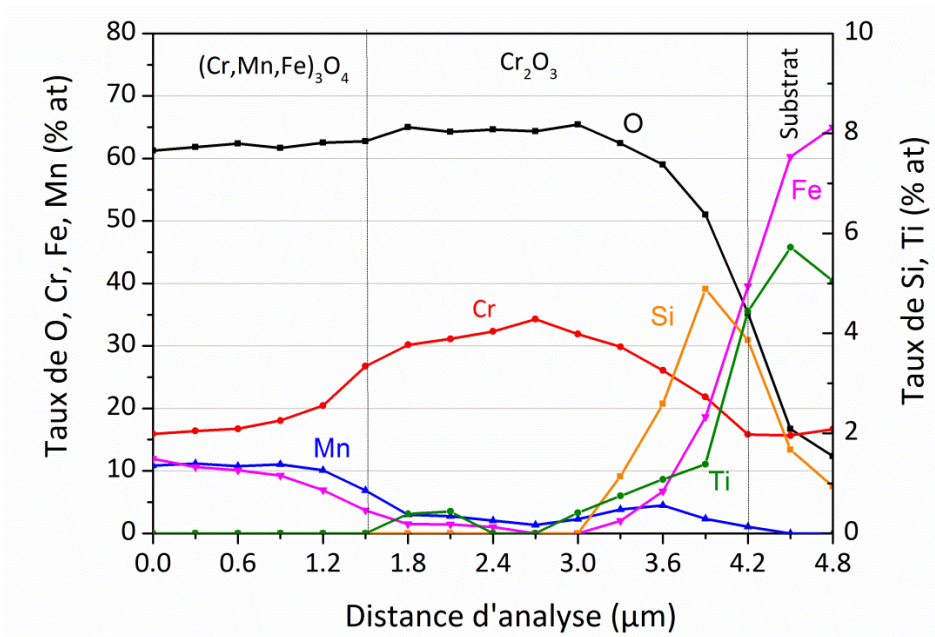


Figure 3.27 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 3000h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

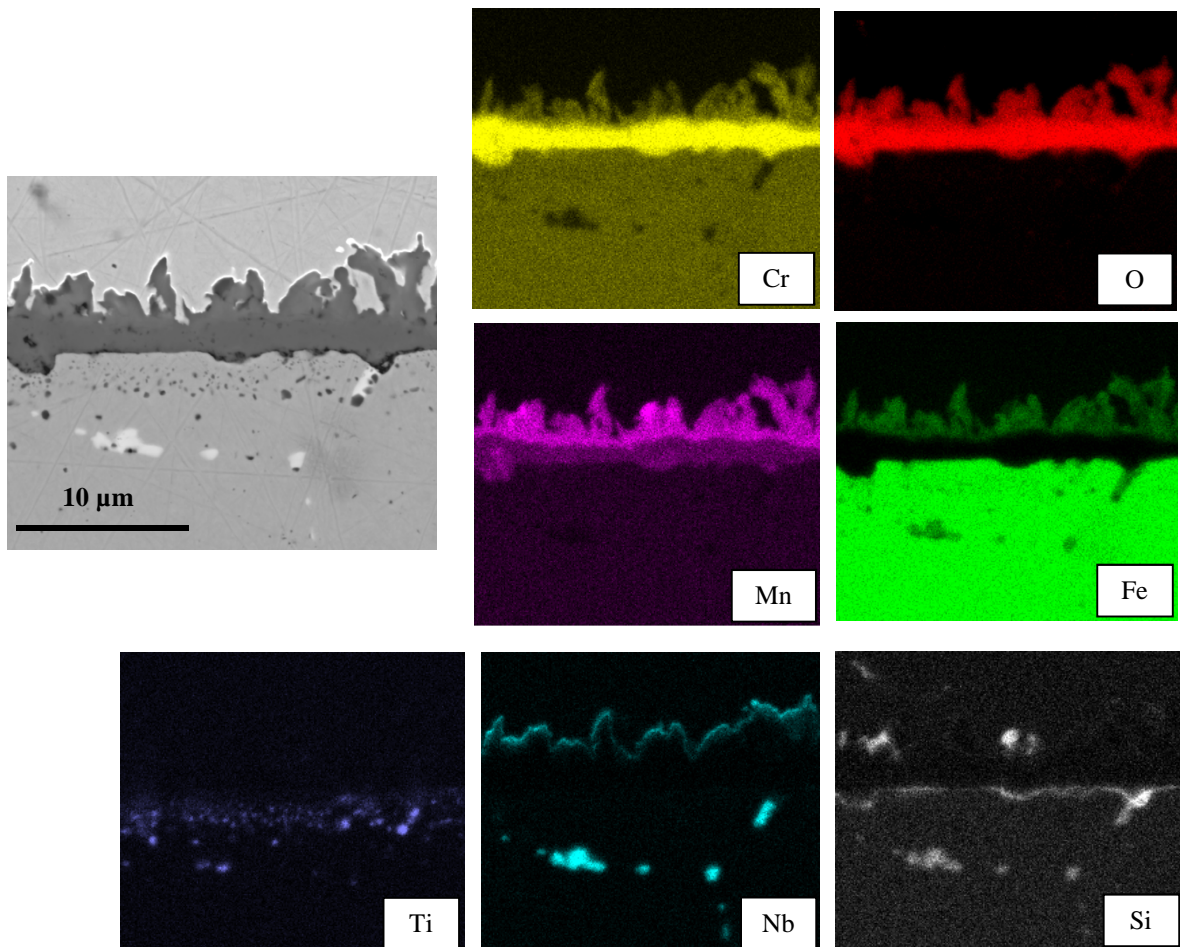


Figure 3.28 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X après 3000h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

Des nodules de  $\text{TiO}_2$ , présents dans le substrat à proximité de l'interface métal/couche d'oxyde déjà après 100 heures de vieillissement, sont toujours détectés pour des durées d'oxydation plus importantes (Figure 3.25). L'analyse EDX révèle aussi que la couche non continue de  $\text{SiO}_2$ , décelée après 100 heures d'oxydation à l'interface métal/couche de corrosion, est également présente après 1000 heures de vieillissement. Cette couche semble être toujours discontinue et d'épaisseur nanométrique. Après 3000 heures d'oxydation, le film non continu de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal/couche de corrosion est toujours présent et d'épaisseur assez faible. Les phases de Laves, riches en Nb et Si, qui apparaissent en contraste clair à l'intérieur du substrat sur la Figure 3.29, n'évoluent pas de manière significative jusqu'à 3000 heures de vieillissement.

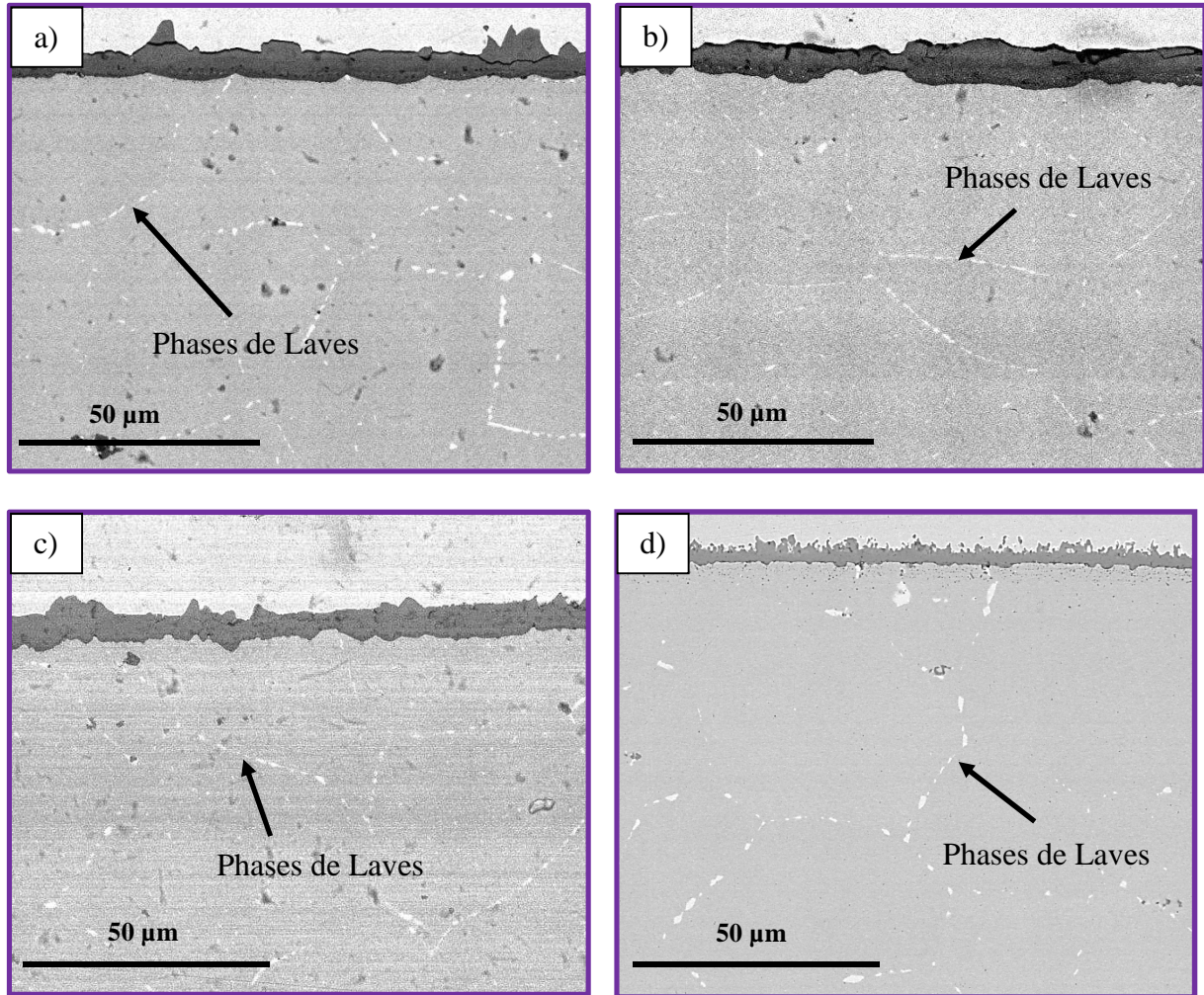


Figure 3.29 : Phases de Laves présentes dans le substrat et aux joints des grains de l'alliage K41X après vieillissement à 800°C sous Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  pendant (a) 200h, (b) 500h, (c) 1000h et (d) 3000h.

### III.3. Discussion des résultats obtenus pour l'alliage K41X

Les produits de corrosion formés sur l'alliage K41X à 800°C suite à l'exposition aux deux atmosphères représentatives des conditions de fonctionnement d'un électrolyseur, sont de nature différente. Sous milieu anodique (95% $\text{O}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$ ), l'alliage forme une double couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ , dont l'épaisseur après 100 heures de vieillissement est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , tandis que sous milieu cathodique (mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ ) une couche duplexe  $(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , d'épaisseur comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ , est observée. Dans les deux cas, des



nodules de  $\text{TiO}_2$  sont discernables dans le substrat, près de l'interface métal/oxyde, en accord avec la littérature [11,12] et thermodynamiquement justifiés par la bonne stabilité de  $\text{TiO}_2$  à des très faibles pressions partielles en oxygène. Sous les deux atmosphères, une fine couche discontinue de  $\text{SiO}_2$  est également détectée à l'interface métal/oxyde. Des phases de Laves riches en Nb et Si sont présentes dans le substrat, majoritairement aux joints des grains.

Des essais de plus longues durées réalisés sous atmosphère cathodique ( $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) ont mis en évidence que le film de corrosion se compose d'une couche duplexe  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  jusqu'à 1000 heures de vieillissement. Après 3000 heures d'exposition, un changement de composition des phases présentes, reliée probablement à un phénomène d'écaillage de la partie externe de la couche d'oxyde, a été mis en évidence. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'épaisseur du film d'oxyde varie peu pendant les 3000 heures de test. On serait donc face à une nouvelle situation, jamais décrite dans la littérature, où, malgré la formation d'oxyde de fer à la surface, l'alliage garderait son caractère protecteur sur le long terme. Les observations faites après 3000 heures de vieillissement laissent espérer un bon comportement envers la corrosion à  $800^\circ\text{C}$  de l'acier K41X non poli pendant des temps d'exposition proches de la durée de vie attendue pour l'électrolyseur (40000 heures). Cependant, la présence d'une couche de  $\text{SiO}_2$  à l'interface oxyde/métal, qui pourrait devenir continue avec le temps, deviendrait problématique du point de vue de la conductivité électrique à long terme.

Plusieurs considérations peuvent être prises en compte pour expliquer la différence entre les produits de corrosion formés sous les deux atmosphères étudiées.

Afin d'expliquer la formation d'une couche externe de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sous atmosphère cathodique contre la croissance d'une couche d'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  en atmosphère anodique, un premier paramètre qui doit être pris en compte est la pression partielle équivalente en oxygène. Sous mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$ , elle est de l'ordre de  $10^{-17}$  bar. Il est connu qu'à haute température ( $> 800^\circ\text{C}$ ), la solubilité du Mn dans la chromine est très faible [4], mais son coefficient de diffusion à travers les couches de chromine est d'un à deux ordres de grandeur plus élevé que celui du chrome [5]. Vraisemblablement, dans le cas de l'acier K41X, la pression partielle en oxygène a une valeur critique (non connue à l'heure actuelle) qui favoriserait la diffusion du Mn sous atmosphère anodique et celle du Fe sous atmosphère cathodique.

Le dopage de la couche de corrosion par l'hydrogène doit également être considéré. Plusieurs études [29,30] suggèrent que  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  injectent des protons dans la chromine, qui peuvent modifier le mécanisme de formation de l'oxyde. Holt et Kofstad [19,31] ont démontré que l'hydrogène peut se dissoudre dans la chromine, générant un changement de sa concentration en défauts et donc des mécanismes d'oxydation. Selon certains auteurs [32], le proton serait responsable d'une augmentation de la solubilité du fer dans la couche d'oxyde, qui représente un facteur d'augmentation de la cinétique d'oxydation.

Le milieu cathodique est caractérisé par une concentration en hydrogène supérieure à celle du milieu anodique. L'hypothèse impliquant le dopage du film de corrosion par les protons peut être avancée afin d'expliquer la différence du comportement envers la corrosion de l'alliage K41X sous les deux atmosphères.

Les paramètres mentionnés (pression partielle en oxygène et dopage de la couche d'oxyde par les protons) influencent également la conductivité de l'alliage, par modification de la résistivité de la chromine. Celle-ci augmente, lorsque la pression partielle en oxygène diminue [33] et diminue drastiquement avec la dissolution de l'hydrogène [20]. Cette constatation est en accord avec les essais de Guillou et al. [18] qui, en procédant à des changements de milieu (de Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à air sec) in situ, ont clairement mis en évidence que l'augmentation de la résistivité de la couche d'oxyde de l'alliage K41X sous mélange Ar-1% $\text{H}_2$ -9% $\text{H}_2\text{O}$  à  $800^\circ\text{C}$  était liée à la présence, dans la couche d'oxyde même, des protons issus de la vapeur d'eau.

De plus, la différence entre les épaisseurs des couches d'oxydes formées sous les deux milieux ne doit pas être négligée.

La couche duplexe protectrice  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  qui se forme sous mélange 95% $\text{O}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$  est en bon accord avec plusieurs études de la littérature concernant l'acier K41X [1,2,18]. Par contre, sous atmosphère cathodique, la double couche  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  observée est en contradiction avec tous les résultats présentés dans la littérature, en conditions similaires, sur des aciers chromino-formeurs en général, et sur l'acier K41X en particulier, où une double couche  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  est observée. Si les résultats reportés dans la littérature ont été obtenus en utilisant des échantillons dont la surface a été préparée par polissage, dans le cadre notre étude les tests ont été effectués sur l'acier à l'état brut de réception. L'état initial de surface semble donc être un paramètre important. Son influence sur le comportement en corrosion à haute température de l'acier K41X en atmosphère cathodique  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  fera l'objet du chapitre suivant.

### III.4. Références

---

- [1] J. Mougin, M. Dupeux, L. Antoni, A. Galerie, *Materials Science and Engineering A359* (2003) 44-51.
- [2] X. Montero, F. Tietz, D. Stöver, M. Cassir, I. Villarreal, *Corrosion Science* 51 (2009) 110-118.
- [3] S. Guillou, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2011).
- [4] A. Naoumidis, H. A. Schulze, W. Jungen, P. Lersch, *Journal of European Ceramic Society* 7 (1991) 55-63.
- [5] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, *Oxidation of Metals* 37 (1992) 81-93.
- [6] P. D. Jablonski, C. J. Cowen, J. S. Sears, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 813-820.
- [7] Z. Yang, G.G. Xia, C.-M. Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, P. Singh, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 660-667.
- [8] Z.G. Yang, G.G. Xia, J. D. Templeton, X.S. Li, Z.M. Nie, C.-M. Wang, J.E. Coleman, J.W. Stevenson, P. Singh, *Advanced Interconnect Development at PNNL*, August 6, 2008, 9th Annual SECA Workshop, Pittsburgh, PA.
- [9] J. Froitzheim, G.H. Meier, L. Niewolak, P.J. Ennis, H. Hattendorf, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 163-173.
- [10] L. Mikkelsen, S. Linderoth, J. B. Bilde-Sorensen, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 117-122.
- [11] S. Chandra-Ambhorn, Y. Wouters, L. Antoni, F. Toscan, A. Galerie, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 688-695.
- [12] S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 136-145.
- [13] M. Michalik, M. Hansel, J. Zurek, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Materials at High Temperature*, 22 (3/4) (2005) 213-221.
- [14] W. J. Quadackers, J. F. Norton, H. J. Penkalla, U. Breuer, A. Gil, T. Rieck, M. Hänsel, In: Newcomb, S.B. and Little, J.A. (eds), 3rd Conference on « Microscopy of Oxidation », The Institute of Metals (1996) 221-230.
- [15] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H. J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, *Materials Science and Engineering A* 477 (2008) 259-270.
- [16] Y. Zhenguo, G. -G. Xia, M. S.Walker, C. -M. Wang, J. W. Stevenson, P. Singh, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3770-3777.
- [17] S. Chandra-Ambhorn, Thèse de Doctorat, INP Grenoble (2006).
- [18] S. Guillou, C. Desgranges, S. Chevalier, *Oxidation of Metals* (acceptée).
- [19] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics* 100 (1997) 201-209.
- [20] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics* 69 (1994) 137-143.
- [21] W. Qu, J. Li, D. G. Ivey, *Journal of Power Sources* 138 (2004) 162-173.
- [22] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) A295-A306.
- [23] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J.C. Colson and J.P. Larpin, *Materials Science and Engineering A343* (2003) 257-264.
- [24] A. Rahmel, J. Tobolski, *Corrosion Science* 5 (1965) 333-346.
- [25] D.J. Young, *Materials Science Forum* 595-598 (2008) 1189-1197.
- [26] C. Piaget, C. Desgranges, « *Etude de l'oxydation à haute température de matériaux d'interconnecteur pour l'Electrolyse à Haute Température (EHT)* », in *DPC/SCCME 09-793-A*. 2009, CEA.
- [27] R. Dieckmann, C.A. Witt, T.O. Manson, *Berichte der Busen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* 87 (1983) 495-503.
- [28] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Materials Science and Engineering A348* (2003) 227-243.

- [29] M. Hänsel, W. J. Quadackers, D. J. Young, *Oxidation of Metal* 59 (2003) 285-301  
[30] T. Norby, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 857-862  
[31] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics* 117 (1999) 21-25.  
[32] Y. Larring, R. Haugrud, T. Norby, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (8) (2003) B374-B379.  
[33] J.- H. Park, K. Natesan, *Oxidation of Metals*, 33 (1990) 31-54.

## Chapitre IV

*Evaluation de l'influence de l'état de surface de l'acier K41X sous atmosphère cathodique  $H_2-H_2O$*



<b>Chapitre IV. Evaluation de l'influence de l'état de surface de l'acier K41X sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>113</b>
<b>IV.1. Comportement de l'acier K41X poli miroir sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>113</b>
IV.1.1. Caractérisation des couches d'oxyde	113
IV.1.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde	121
IV.1.3. Comparatif des échantillons K41X poli miroir et brut de réception	123
IV.1.4. Comportement de l'acier K41X poli miroir lors de long temps d'exposition sous H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	123
<b>IV.2. Caractérisation de l'état initial de surface de l'acier K41X</b>	<b>126</b>
<b>IV.3. Caractérisation de l'état mécanique de surface de l'acier K41X</b>	<b>128</b>
<b>IV.4. Effet d'une pré-oxydation sous air sur le comportement de l'acier K41X brut de réception</b>	<b>129</b>
IV.4.1. Caractérisation des couches d'oxyde après pré-oxydation sous air	129
IV.4.2. Caractérisation des couches d'oxyde après oxydation sous atmosphère cathodique H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O de l'échantillon pré-oxydé	130
IV.4.3. Conductivité électrique de la couche d'oxyde	133
<b>IV.5. Discussion</b>	<b>134</b>
<b>IV.6. Références</b>	<b>136</b>





## Chapitre IV. Evaluation de l'influence de l'état de surface de l'acier K41X sous atmosphère cathodique $H_2-H_2O$

Le film de corrosion formé sur l'alliage K41X vieilli pendant 100 heures à  $800^\circ C$  sous mélange  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  est constitué d'une double couche : magnétite  $Fe_3O_4$  et oxyde mixte  $(Cr,Fe)_2O_3$ . Ce résultat n'est pas en accord avec les données de la littérature concernant les alliages chromino-formeurs en général [1] et, plus particulièrement, l'alliage K41X [2]. Dans exactement les mêmes conditions expérimentales, mais en utilisant des échantillons K41X dont la surface a auparavant été préparée par polissage, Guillou et al. [2] mettent en évidence la formation de deux oxydes :  $(Cr,Mn)_3O_4$  à l'extérieur et chromine  $Cr_2O_3$  à l'interface avec le métal.

L'état initial de surface semble être un point clé dans l'utilisation de l'acier K41X. Une série de tests a donc été mise en œuvre afin de comprendre son influence sur la tenue à la corrosion et sur les propriétés électriques de l'acier. Ce chapitre présente des résultats concernant la tenue envers la corrosion à haute température et les propriétés électriques en atmosphère cathodique ( $H_2-H_2O$ ) de l'acier K41X dont la surface a été préparée par polissage à l'état miroir. La nature chimique des phases présentes et l'état mécanique des surfaces initiales (brut de réception et polie miroir) ont été pris en compte dans la compréhension des phénomènes. De plus, l'effet d'une oxydation de courte durée sous air de laboratoire sur le comportement de l'alliage K41X non poli a également été testée.

### IV.1. Comportement de l'acier K41X poli miroir sous atmosphère cathodique $H_2-H_2O$

#### IV.1.1. Caractérisation des couches d'oxyde

Après 100 heures de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ , la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier K41X poli miroir est homogène dans son ensemble comme le montrent les images obtenues en microscopie électronique à balayage (Figure 4.1). Au-dessus d'une couche continue riche en chrome et formée par des plaquettes sont répartis des nodules de quelques micromètres de diamètre riches en titane et manganèse.

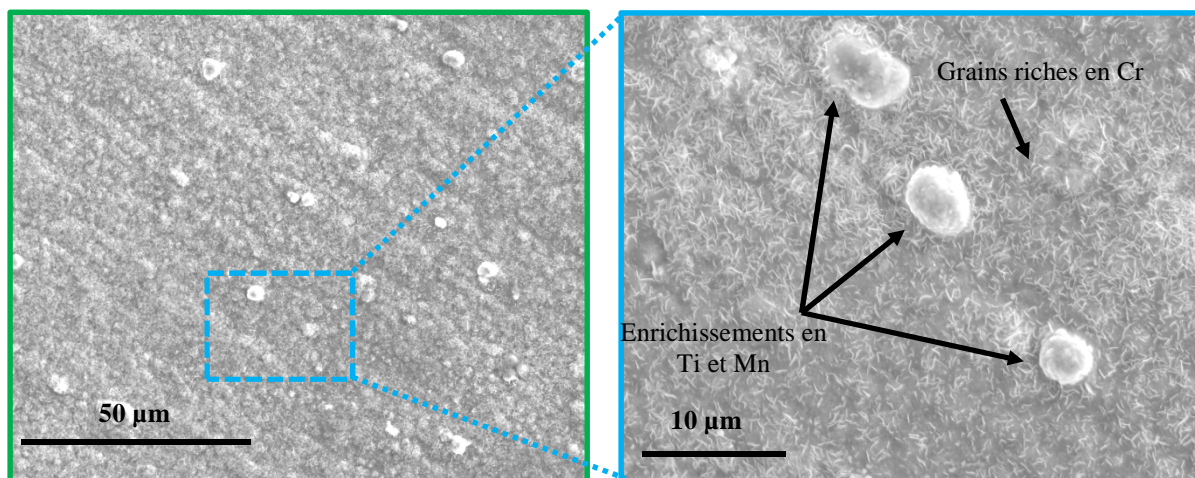


Figure 4.1 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

L'analyse par diffraction des rayons X à faible angle d'incidence ( $1^\circ$ ) a permis l'identification des deux phases majoritaires, différentes de celles observées sur l'échantillon non poli: un oxyde de type chromine et une phase spinelle de type  $(Cr,Mn)_3O_4$ , proche de la phase  $MnCr_2O_4$  (Figure 4.2). Une raie correspondante au substrat est également présente sur le diffractogramme, permettant de supposer que le film d'oxyde formé sur la surface polie miroir est assez fin.

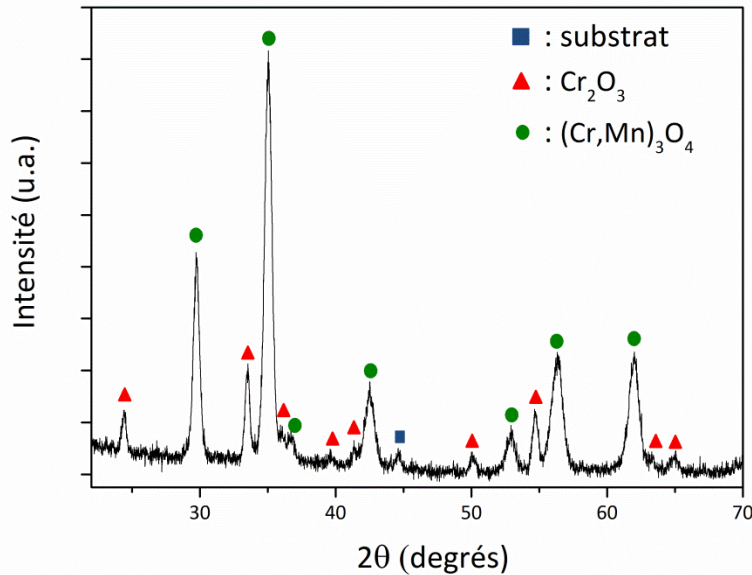


Figure 4.2 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

L'observation par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale de l'échantillon (Figure 4.3) a mis en évidence que la couche est assez régulière et adhérente au substrat, et a une épaisseur moyenne inférieure à  $1\ \mu m$ . Des pores (taches plus sombres) sont discernables au sein de la couche de corrosion.

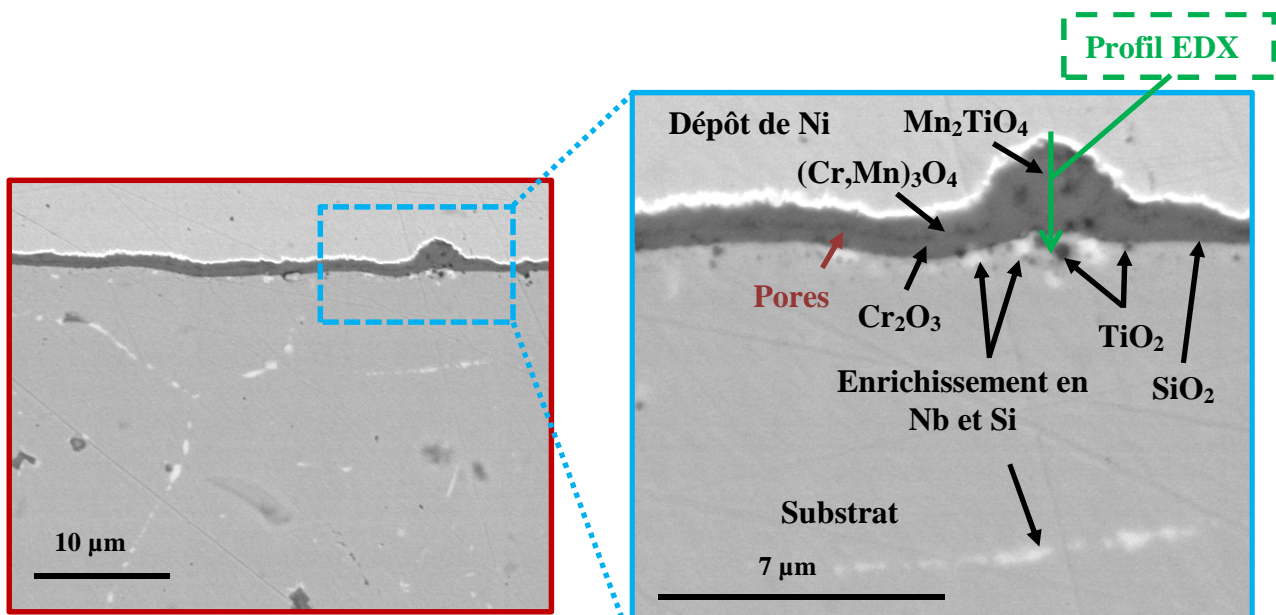


Figure 4.3 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

Le profil EDX et les cartographies élémentaires (Figure 4.4 et 4.5) montrent que la couche d'oxyde est composée de chromine dans la partie interne et d'un oxyde spinelle de type  $(Cr,Mn)_3O_4$  dans la partie externe, en accord avec les résultats DRX. Il semblerait que les pores visibles au sein de la couche d'oxyde se situent à l'interface entre ces deux phases.

Un enrichissement en Ti dans la partie externe de la couche d'oxyde est également mis en évidence ; il correspond aux nodules riches en Mn et Ti disséminés sur la surface (Figure 4.1). Ces cristaux, de diamètre inférieur à cinq micromètres, n'ont pas été identifiés par analyse DRX, probablement à cause de leur faible nombre et de leur petite taille. Les pourcentages atomiques de Mn, Ti et O mesurés par EDX au niveau de ces nodules laissent supposer qu'il s'agit d'un oxyde spinelle  $(Mn,Ti)_3O_4$ , de stœchiométrie proche de  $Mn_2TiO_4$  (et contenant éventuellement un faible taux de chrome), en parfait accord avec les observations de Guillou [3]. La grande solubilité du Ti à haute température et sous faible pression partielle en oxygène dans la chromine et dans les oxydes spinelle Cr-Mn a déjà été mise en avant par les travaux de Naoumidis et al. [4]. Ces observations faites lors de l'exposition sous faible pression partielle d'oxygène de l'échantillon K41X poli miroir sont similaires à celles présentées dans la littérature dans le cas des vieillissements sous air, montrant que le titane diffuse rapidement au sein des couches de corrosion vers l'interface oxyde/gaz [5].

La présence de la phase  $MnO_2$  n'a pas pu être mise en évidence à partir des profils EDX et des cartographies élémentaires.

A l'intérieur du substrat, à proximité de l'interface métal/couche de corrosion, des oxydes de titane, probablement sous la forme de nodules de  $TiO_2$  [6,7] ont été mis en évidence, ainsi qu'une phase riche en silicium de type  $SiO_2$  [8]. Des phases de Laves riches en Nb et Si sont également présentes dans le substrat, à proximité de l'interface métal/couche d'oxyde et aux joints de grains de l'alliage.

Si la couche d'oxyde formée sur l'échantillon K41X poli miroir est différente de celle observée sur l'échantillon non poli, l'évolution du substrat lors du vieillissement semble être la même dans les deux cas.

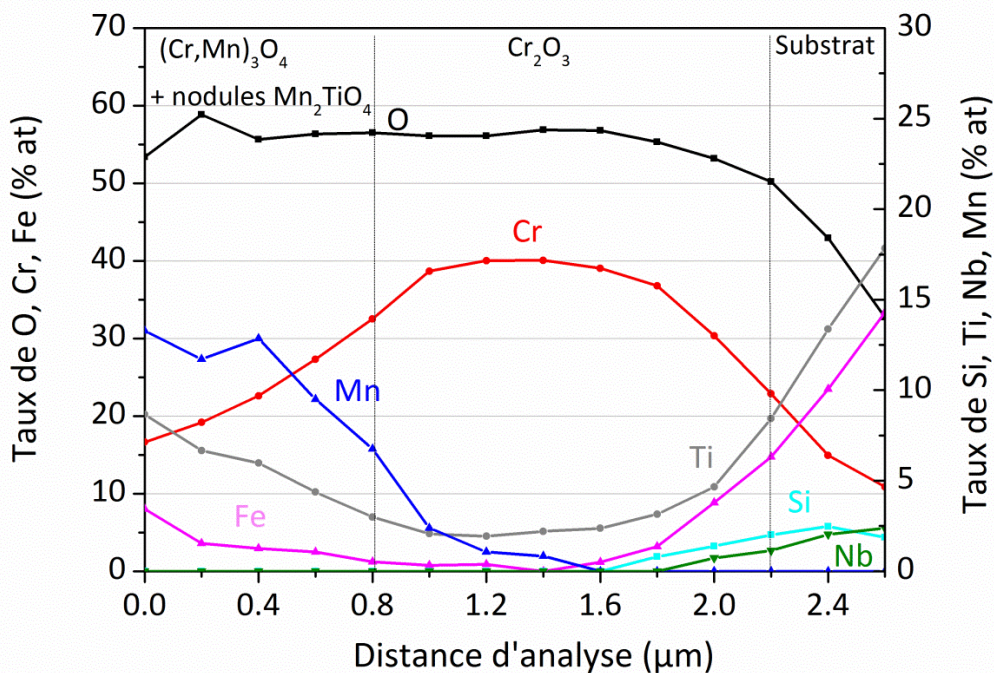


Figure 4.4 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

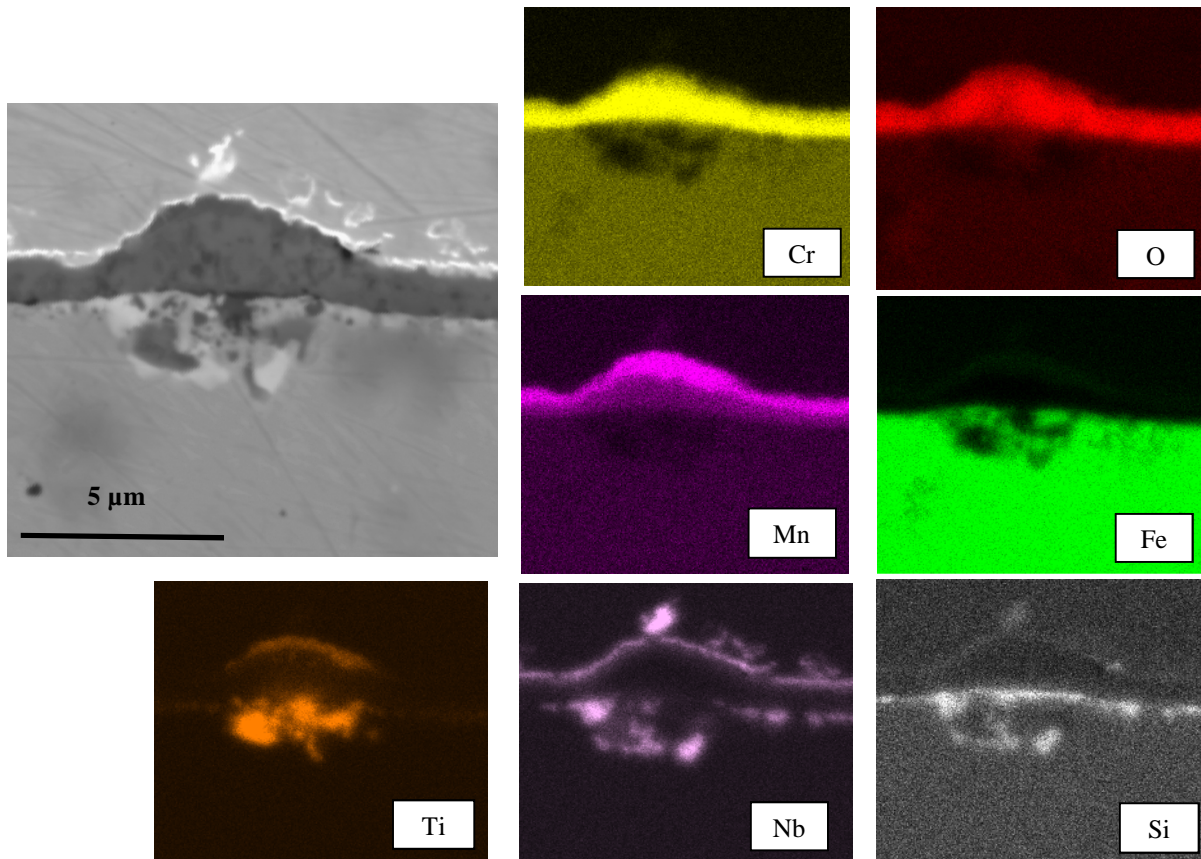


Figure 4.5 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

La caractérisation en coupe transversale de l'acier K41X poli miroir vieilli pendant 100 heures à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  a été approfondie par microscopie électronique en transmission sur un échantillon préparé par coupe FIB. Le film de corrosion ainsi révélé est fin, d'épaisseur inférieure à 1  $\mu m$ , assez homogène et adhérent au substrat sur toute la longueur de l'échantillon. Des analyses chimiques locales (*Figure 4.6c-d*) et l'indexation des clichés de diffraction (*Figure 4.7b et 4.8b*) ont permis d'identifier la phase  $Cr_2O_3$  dans la partie interne de la couche et la phase  $MnCr_2O_4$  dans la partie externe, en parfait accord avec les résultats MEB-EDX et DRX. La couche de chromine est formée d'un mélange de grands grains colonnaires et de grains équiaxes de tailles variables. Ces derniers sont localisés plutôt dans la partie interne de la couche d'oxyde, à proximité de l'interface avec le métal (*Figure 4.9*). Deux types de morphologies des grains ont également été mis en évidence pour l'oxyde spinelle Cr-Mn (*Figure 4.9*) : des grains colonnaires, plus fins que ceux de la chromine et quelques grains équiaxes. Des pores de taille nanométrique ont été observés à l'interface chromine/oxyde spinelle Cr-Mn, en confirmation des observations faites par microscopie électronique à balayage.

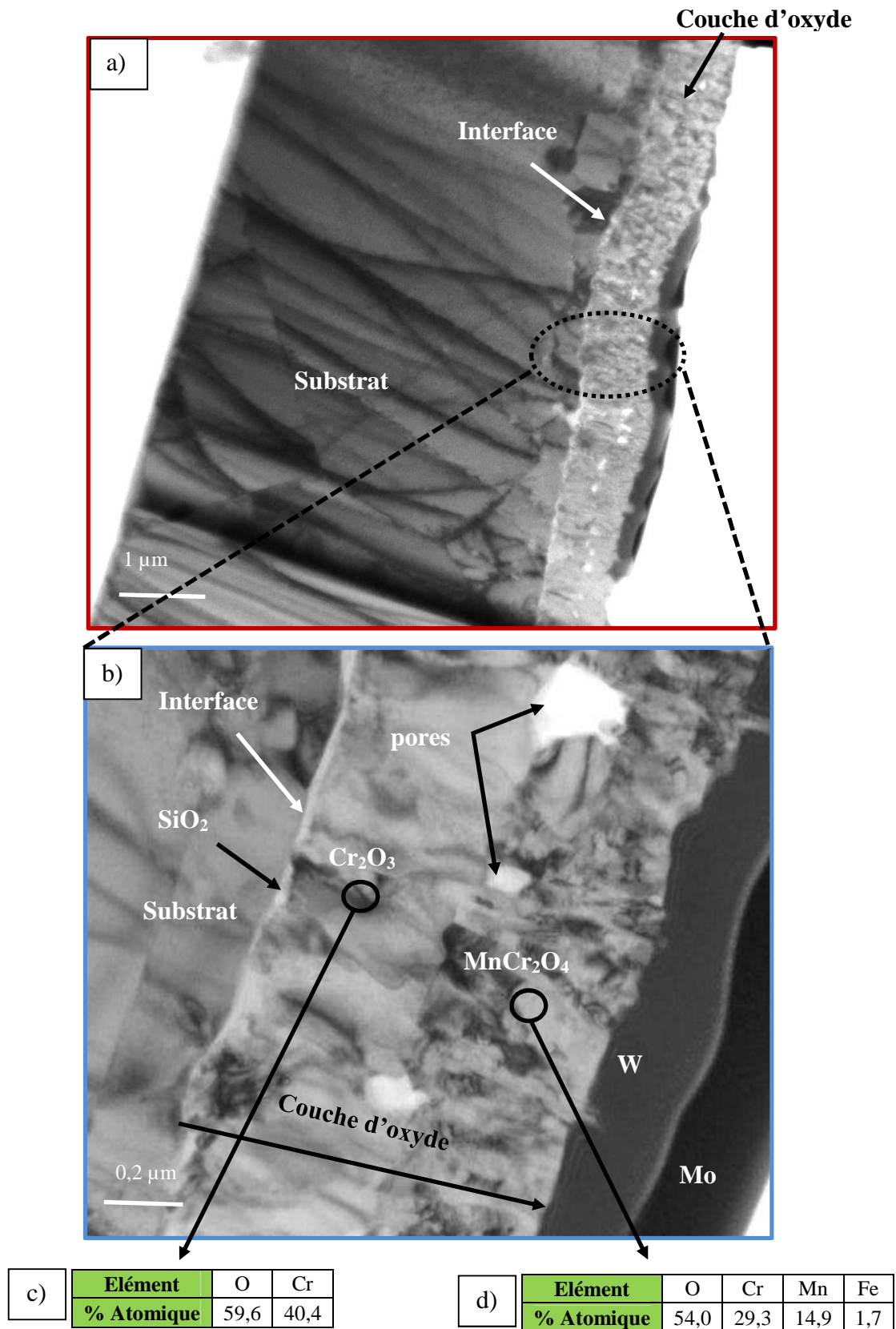


Figure 4.6 : Observations par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous  $\text{Ar-1}\%H_2\text{-9}\%H_2O$  ; (a)-(b) images en champ clair ; (c)-(d) analyses EDX d'un grain de chromine et d'oxyde spinelle Cr-Mn.

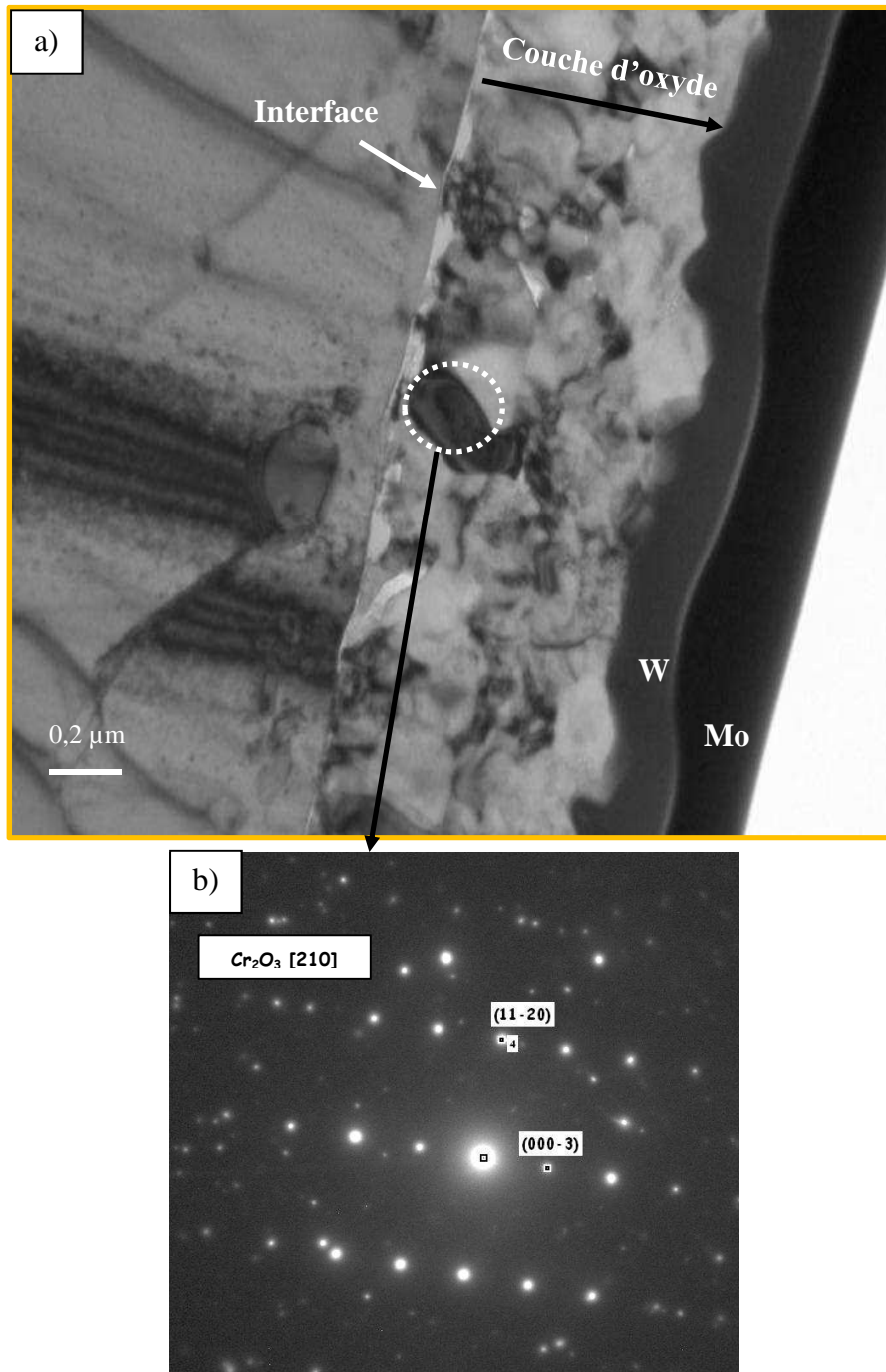


Figure 4.7 : Observations par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous  $\text{Ar-1\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$  ; (a) image en champ clair ; b) cliché de diffraction d'un grain de chromine.

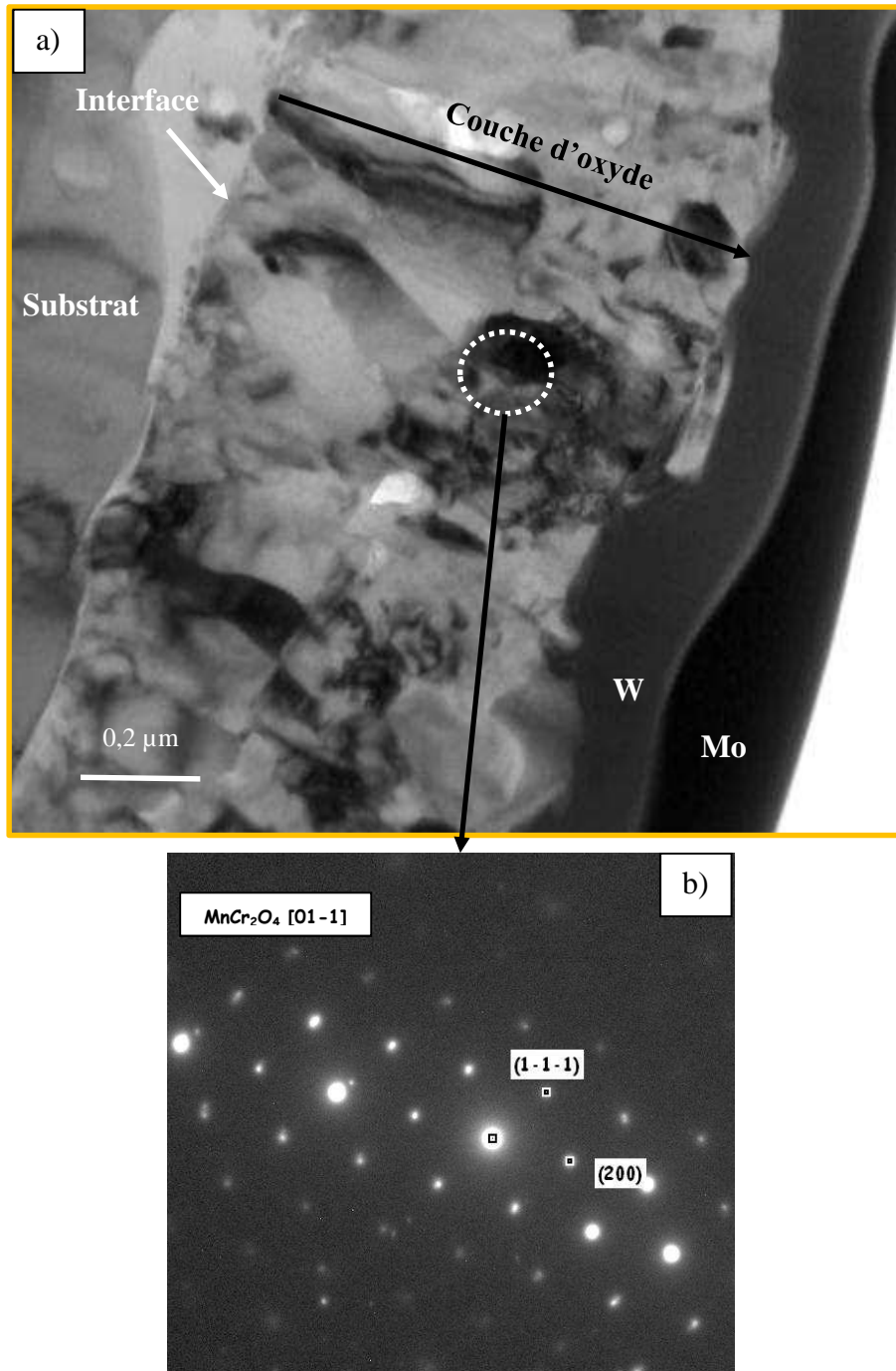


Figure 4.8 : Observations par microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  ; (a) image en champ clair ; b) cliché de diffraction d'un grain d'oxyde spinelle Cr-Mn.

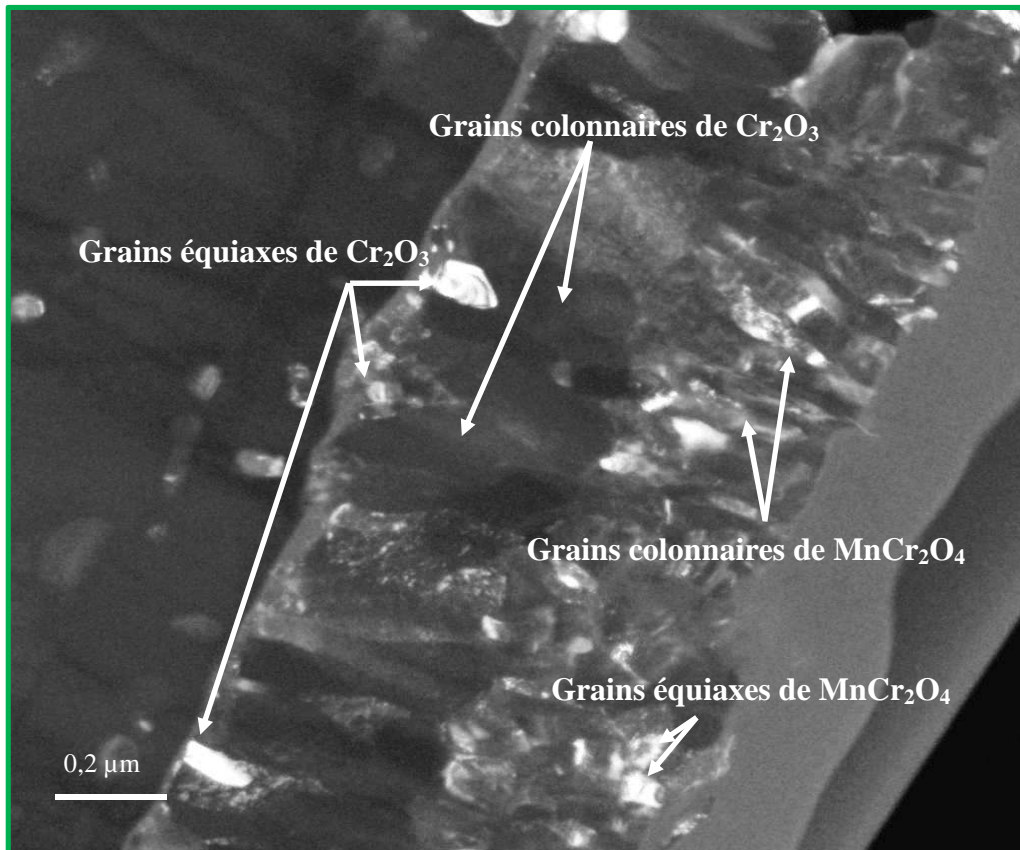


Figure 4.9 Observation par microscopie électronique en transmission en champ sombre d'une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

La structure de la couche d'oxyde ainsi mise en évidence est similaire à celle observée par Quaddakers et al. [1] après exposition d'un alliage Crofer 22APU à 800°C sous Ar-4% $H_2$ -2% $H_2O$ . La formation de cette structure duplexe serait conditionnée par l'existence d'un flux équilibré d'ions chrome et manganèse à travers le film de corrosion. Cependant, en raison de la faible concentration de manganèse dans l'alliage, après un certain temps d'exposition, le flux d'ions manganèse se réduit, engendrant un déficit dans l'oxyde spinelle. La présence d'un gradient de pression partielle d'oxygène dans la couche d'oxyde est responsable de l'apparition d'un flux de lacunes qui se déplace de l'interface  $(Cr,Mn)_3O_4$ /gaz vers l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$ . A cette interface, les lacunes s'accumulent en formant des pores. Cette explication justifiant la formation de pores à l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  est reliée au cas d'une croissance cationique, c'est-à-dire quand la formation de la couche d'oxyde a lieu par diffusion des ions chrome et manganèse vers l'extérieur, en accord avec la structure colonnaire de la couche d'oxyde observée sur l'échantillon K41X poli. Cependant, l'existence de grains équiaxes laisse supposer également une diffusion anionique de l'espèce oxydante.

Une cartographie EDX a confirmé l'enrichissement en silicium à l'interface métal/couche de corrosion (Figure 4.10), visible comme une ligne blanche sur la Figure 4.6a et b, correspondant très probablement à une phase amorphe  $SiO_2$ . Son épaisseur est très faible, de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres.



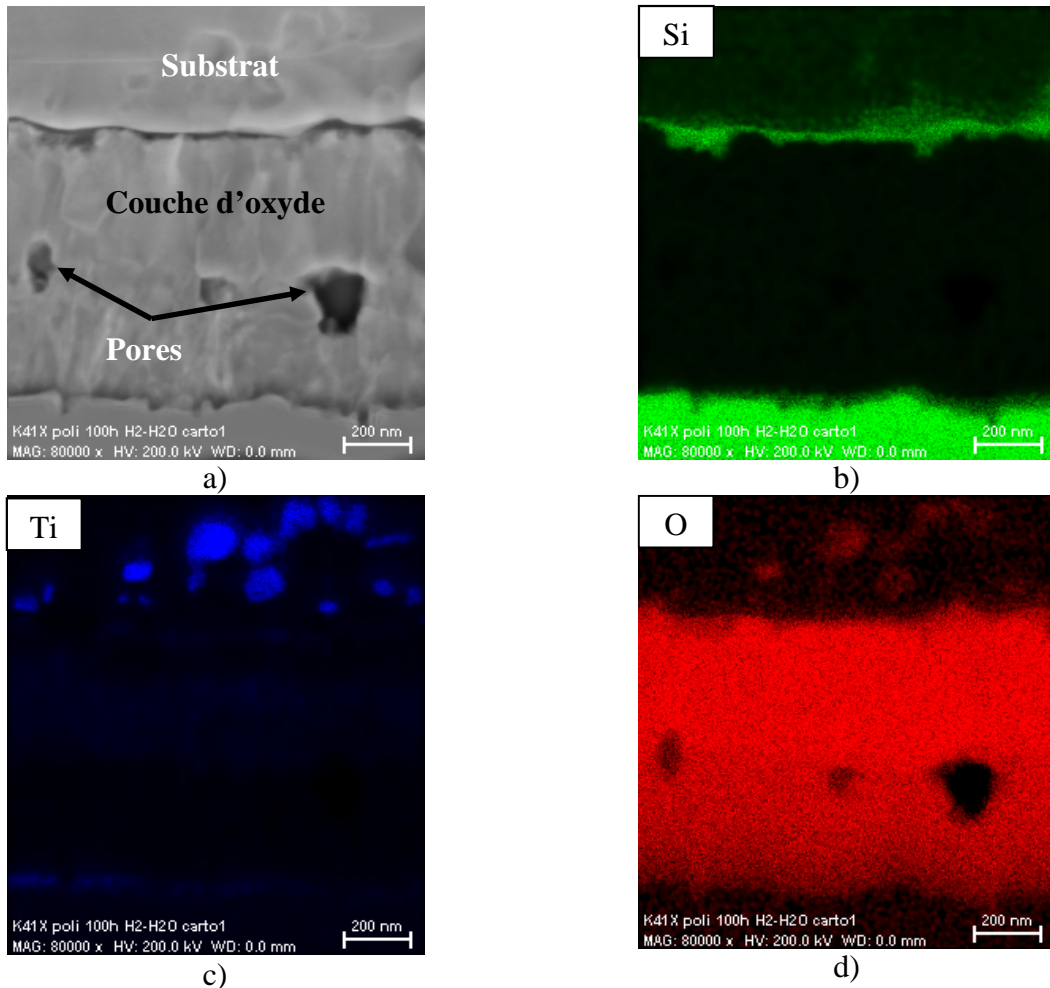


Figure 4.10 : (a) Image en mode STEM de la couche d'oxyde formée sur l'alliage K41X poli miroir après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O. Cartographies EDX du Si (b) du Ti (c) et de l'O (d).

#### IV.1.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde

L'évolution du paramètre ASR de l'alliage K41X poli miroir pendant 100 heures à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O est montrée sur la *Figure 4.11*. Une diminution assez rapide est observée au cours des 30 premières heures, suivie d'une variation plus lente jusqu'à la fin de l'essai, où une valeur de 0,03  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  a été mesurée. Cette valeur est bien en dessous de la limite maximale requise de 0,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  et très inférieure à la valeur mesurée pour un échantillon non poli (0,45  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

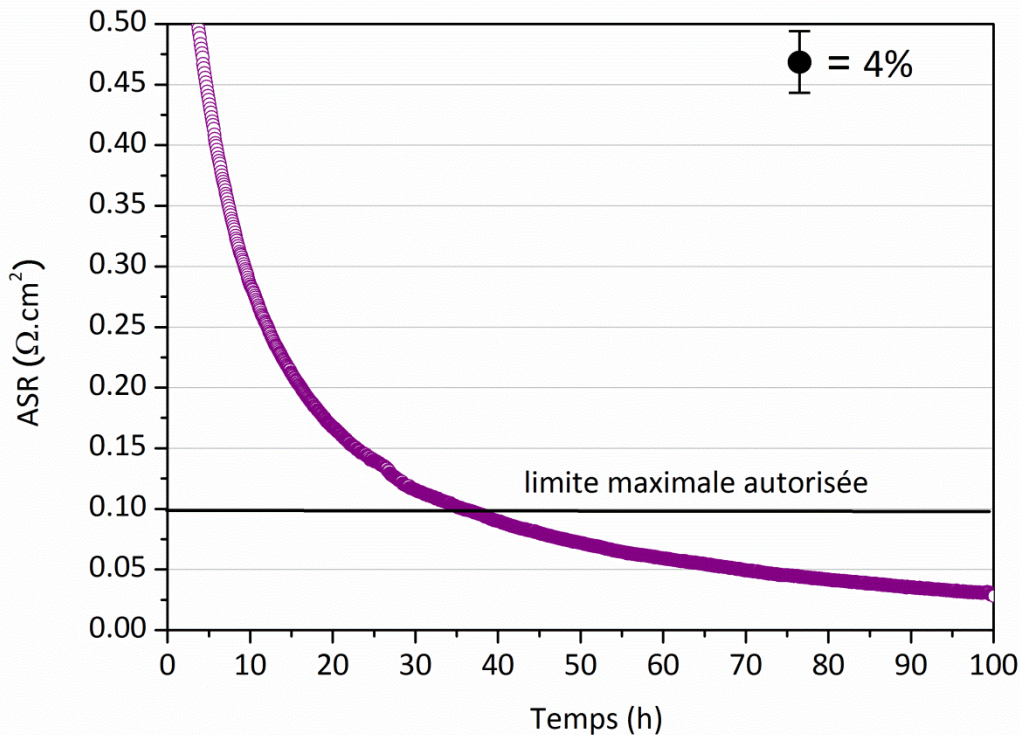


Figure 4.11 : Variation du paramètre ASR de l'alliage K41X poli miroir pendant 100h à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  (mesure réalisée après 100h de pré-oxydation dans les mêmes conditions).

La bonne conductivité électrique de l'échantillon K41X poli et vieilli peut être reliée à la composition de la couche d'oxyde. La conductivité électrique de l'oxyde spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  ( $0,05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [9]) est supérieure à celle de la chromine ( $0,01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [10]), mais inférieure à celle de  $Fe_3O_4$  à la même température ( $195 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [11] à 800°C). La conductivité électrique de l'oxyde spinelle  $(Mn,Ti)_3O_4$  n'est pas rapportée dans la littérature, mais de manière générale, dans le cas des oxydes spinelles, elle est supérieure à celle de la chromine.

Cependant, l'important écart mesuré entre les paramètres ASR des échantillons non poli et poli miroir ne peut pas être expliqué uniquement par la différence de nature chimique des phases formées. L'épaisseur de la couche d'oxyde doit également être prise en considération. Le film de corrosion qui se forme sur la surface de l'échantillon non poli, après 100 heures à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  a une épaisseur comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ , contre une épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon poli miroir. Une raison d'ordre cinétique pourrait donc être à l'origine des différences mesurées en termes de comportement électrique.

Les pores de taille nanométrique formés à l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  dans le cas de l'échantillon poli ne semblent pas limiter le passage du courant probablement en raison de leur faible dimension.

La couche de  $SiO_2$ , dont la présence n'est pas souhaitable en raison de sa faible conductivité électrique, ne peut pas être prise en compte dans l'explication du paramètre ASR, car elle est présente dans les deux cas et elle n'est pas continue, au moins après 100 heures d'exposition.

Sous atmosphère enrichie en vapeur d'eau, le dopage de la couche d'oxyde par l'hydrogène semble avoir un effet important sur le mécanisme d'oxydation et sur la conductivité électrique. Cependant, contrairement à ce qui a été supposé auparavant dans le cas de l'échantillon non poli, les propriétés électriques de l'échantillon poli miroir et oxydé sous atmosphère cathodique, ne semblent pas être affectées par la présence des protons. Par contre, cette constatation n'exclut pas que la dissolution de l'hydrogène dans la couche d'oxyde puisse être responsable d'une modification du mécanisme d'oxydation qui est à la

base de la croissance de la couche d'oxyde avec influence directe sur la valeur du paramètre ASR.

### IV.1.3. Comparatif des échantillons K41X poli miroir et brut de réception

Les résultats obtenus après vieillissement des échantillons K41X poli miroir et brut de réception pendant 100 heures à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O sont résumés dans le *Tableau 4.1*.

	Echantillon poli miroir	Echantillon brut de réception
Epaisseur de la couche d'oxyde	1 µm	2-4 µm
Nature des oxydes	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Cr,Mn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Localisation des pores	A l'interface Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Cr,Mn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Près de l'interface métal/couche d'oxyde
Paramètre ASR	0,03 Ω.cm <sup>2</sup>	0,45 Ω.cm <sup>2</sup>

**Tableau 4.1 : Synthèse des résultats obtenus après vieillissement de 100 heures à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O des échantillons K41X poli miroir et brut de réception.**

### IV.1.4. Comportement de l'acier K41X poli miroir lors de longs temps d'exposition sous H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Afin de tester le comportement de l'échantillon K41X poli miroir en conditions proches de celles prévues pour son utilisation dans l'électrolyseur, un vieillissement de 3000 heures a été réalisé à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O, comme dans le cas de l'acier brut de réception.

La morphologie de surface est présentée sur la *Figure 4.12*. La couche d'oxyde, riche en chrome et manganèse, est homogène dans son ensemble et parsemée de plaquettes et de nodules enrichis en titane et manganèse, dont la stœchiométrie est proche de TiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comme observé après oxydation pendant 100 heures. Les joints de grains du métal sous-jacent sont clairement visibles.

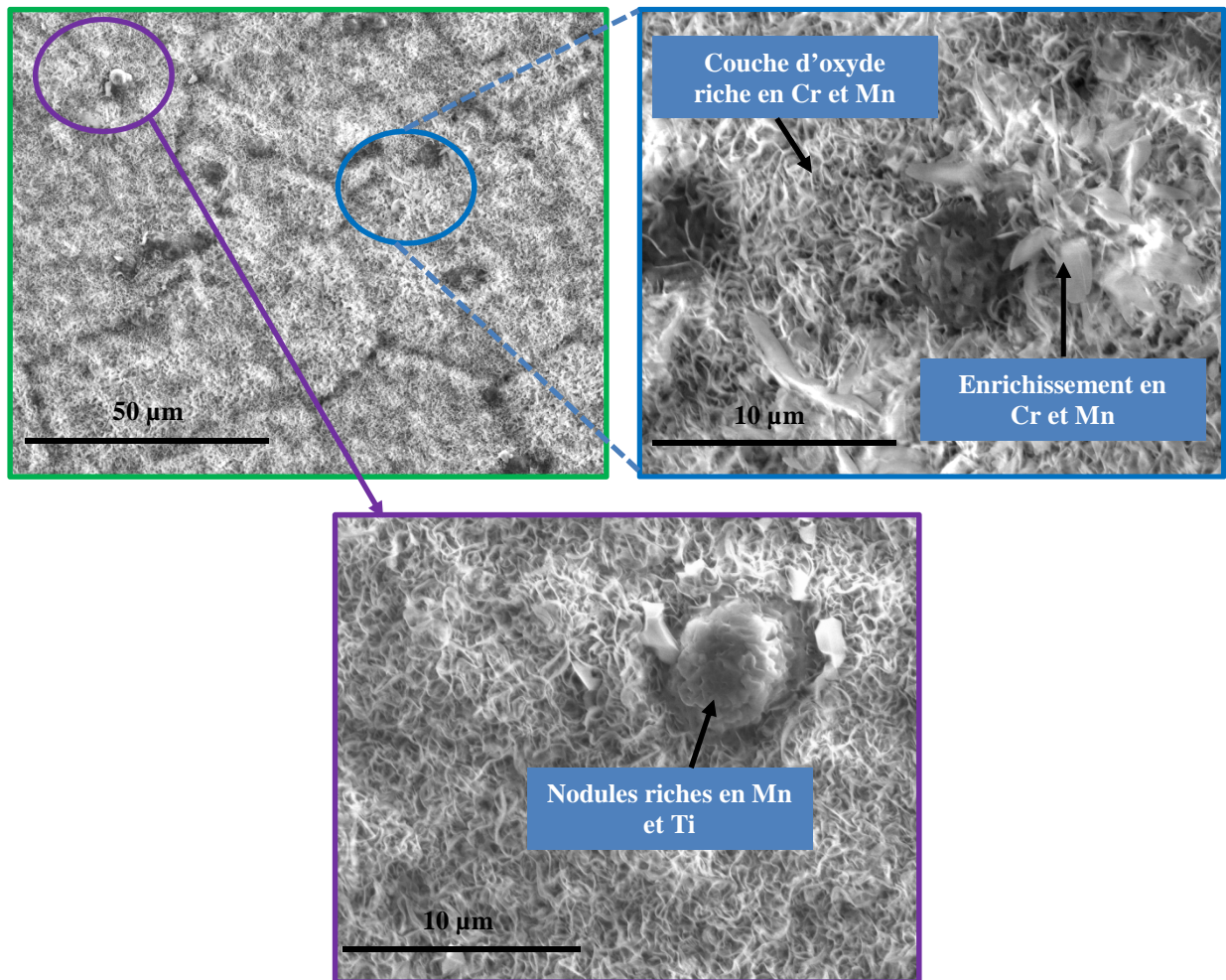


Figure 4.12 : Morphologie de surface de l'alliage K41X poli miroir après vieillissement sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  à  $800^\circ C$  pendant 3000h.

Deux phases ont été identifiées par diffraction des rayons X à angle fixe d'incidence de  $8^\circ$ : la chromine et l'oxyde spinelle  $MnCr_2O_4$  (Figure 4.13). Une raie correspondante au substrat est encore discernée après 3000 heures de vieillissement.

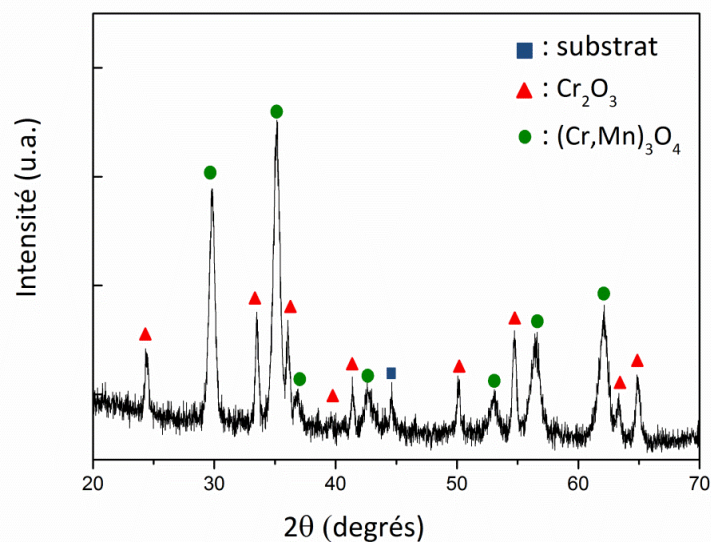


Figure 4.13 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage K41X poli miroir après 3000h de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

L'observation par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale (Figure 4.14) a permis de mettre en évidence que la couche d'oxyde est globalement adhérente au substrat. Des mesures effectuées en plusieurs points de l'échantillon ont révélé que l'épaisseur moyenne de la couche est d'environ 3,5  $\mu m$  et ne dépasse jamais 5  $\mu m$ , même au niveau des nodules. Des pores sont observables au sein de la couche de corrosion et à l'interface métal/oxyde, comme pour l'échantillon vieilli 100 heures.

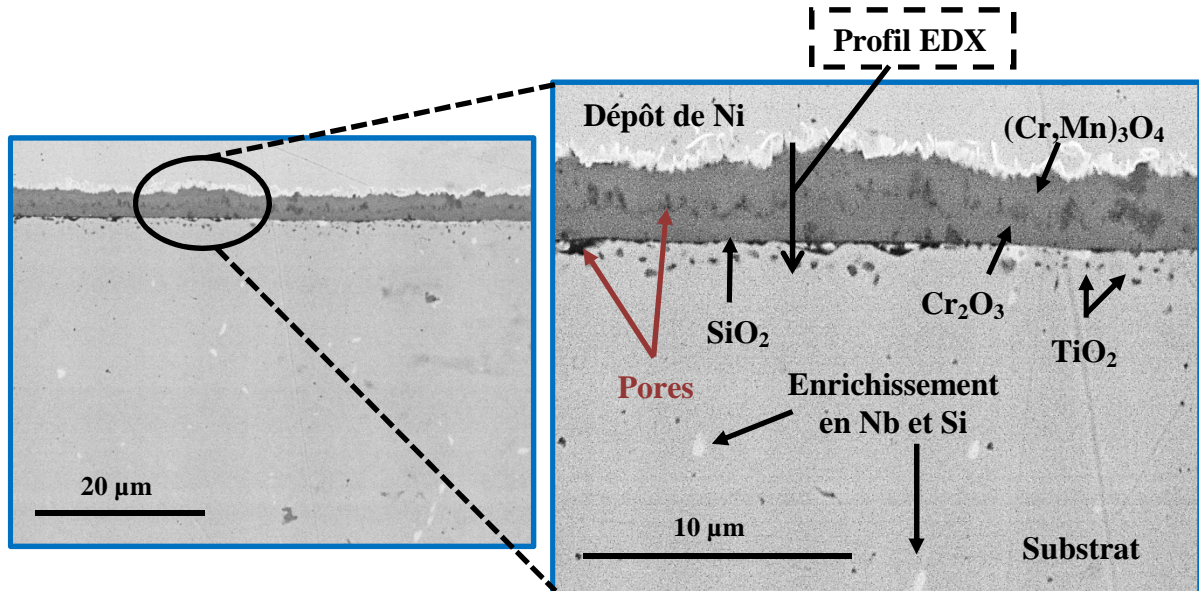


Figure 4.14 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 3000h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

Le profil EDX (Figure 4.15) est en accord avec les résultats obtenus par analyse DRX, mettant en évidence la formation de chromine dans la partie interne de la couche d'oxyde et d'un oxyde spinelle Cr-Mn de stœchiométrie proche de  $MnCr_2O_4$  dans la partie externe.

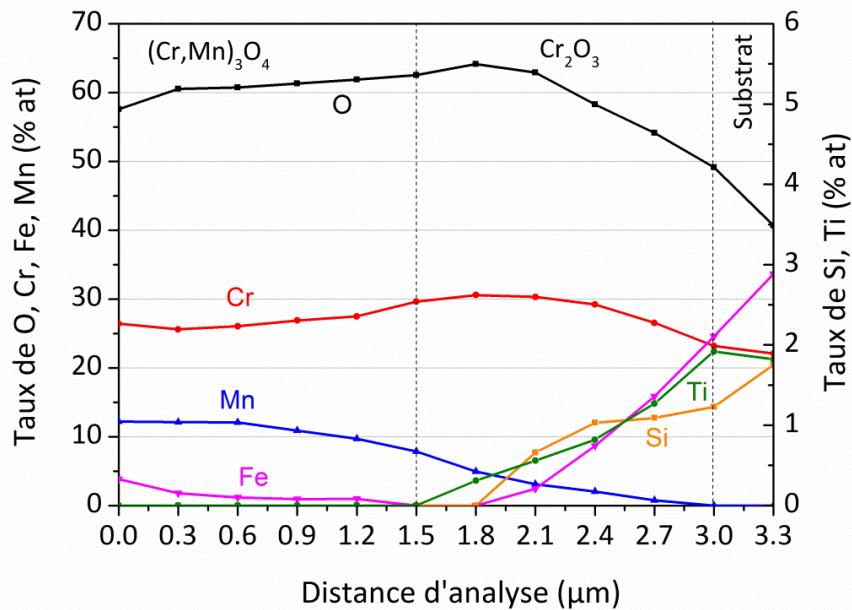


Figure 4.15 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après 3000h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

Les nodules de TiO<sub>2</sub>, déjà présents dans le substrat après 100 heures de vieillissement, sont plus nombreux et de dimensions plus importantes. Le phénomène d'oxydation interne se produit sur moins de 2 µm, valeur tout à fait acceptable après 3000 heures de vieillissement.

La couche de SiO<sub>2</sub> présente à l'interface métal/film de corrosion et les phases de Laves ne semblent pas avoir évolué par rapport au vieillissement de 100 heures.

Les résultats obtenus en atmosphère H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sur l'échantillon K41X poli miroir sont en parfait accord avec ceux présentés dans la littérature, en conditions expérimentales similaires, mais viennent en contradiction avec les observations faites sur l'acier K41X non poli. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence de comportement et comprendre l'influence de l'état initial de surface : les phases chimiques présentes sur les surfaces de départ et leur état mécanique.

## IV.2. Caractérisation de l'état initial de surface de l'acier K41X

Les différences de comportement en corrosion et en conductivité électrique sont liées à l'état initial de surface de l'alliage K41X et laissent supposer une différence au niveau des phases chimiques présentes avant traitement thermique. A ce sujet, un effet important corrélé à l'acidité des oxydes présents sur la surface de l'échantillon avant vieillissement sous atmosphère enrichie en vapeur d'eau a été mis en évidence par Galerie et al. [12,13]. Le processus de décomposition des molécules d'eau est lent et dépend directement des propriétés catalytiques de la surface : plus elle est acide, plus rapide sera la décomposition des molécules d'eau. La comparaison des points isoélectriques révèle que l'hématite est plus acide que la chromine. L'hématite favorise la dissociation des molécules d'H<sub>2</sub>O, engendrant la formation de nodules riches en fer et le phénomène d'oxydation catastrophique, observée par les auteurs.

Des analyses par spectroscopie de photoélectrons X des surfaces des échantillons non poli et poli miroir ont été réalisées. Les spectres de photoélectrons X mesurés dans les régions des énergies de liaison du Fe, Cr et O sont présentés sur les *Figures 4.16 et 4.17*.

Concernant le fer (*Figure 4.16a*), les raies à 710 et 724 eV sont attribuables aux signaux 2p de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La présence d'une raie « satellite » à 720 eV permet d'affirmer qu'il s'agit très probablement de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le signal à 706 eV indique la présence de fer métallique.

Les raies 2p du chrome à 576 et 586 eV (*Figure 4.16b*) indiquent la présence de chromine. Le raie à 573 eV correspond à du chrome à l'état métallique.

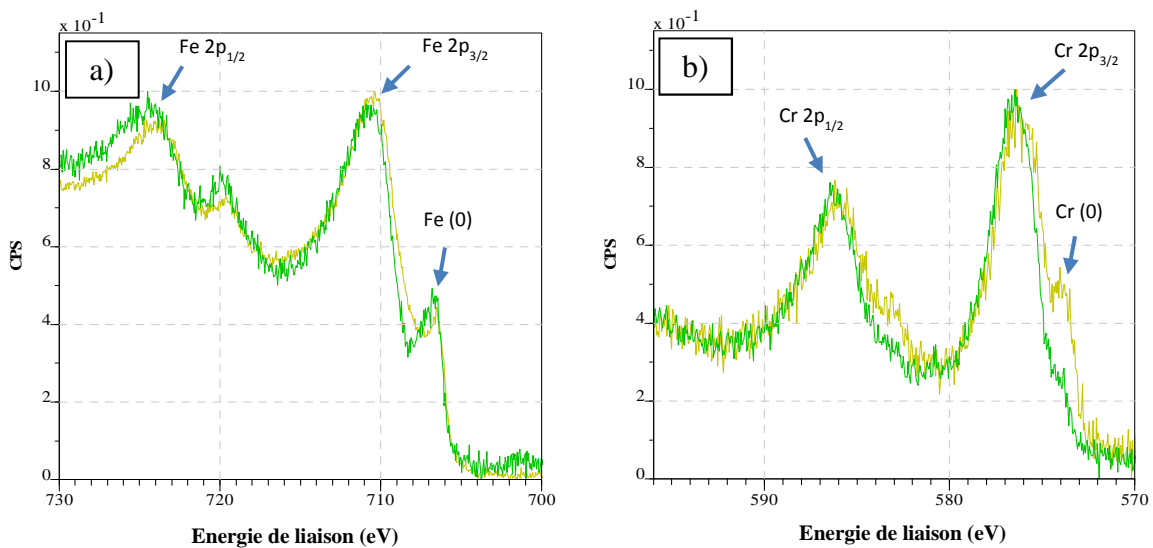


Figure 4.16 : Spectres de photoélectrons X de l'alliage K41X non poli (en vert) et poli (en jaune) avant traitement thermique : (a) Fe ; (b) Cr.

Le spectre de l'oxygène (Figure 4.17) présente une forme différente pour les deux échantillons, mais sa déconvolution a mis en évidence la présence des mêmes composantes : une première raie à 529 eV, attribuable à l'ion O<sup>2-</sup>, une deuxième à 531 eV, indiquant la présence d'ions OH<sup>-</sup> et une dernière raie à 533 eV, qui peut être associée à H<sub>2</sub>O. En plus des oxydes de fer et de chrome déjà identifiés, la présence d'une espèce hydroxyle est également révélée. Sur la base des données de la littérature [14], on peut supposer qu'il s'agit de FeOOH.

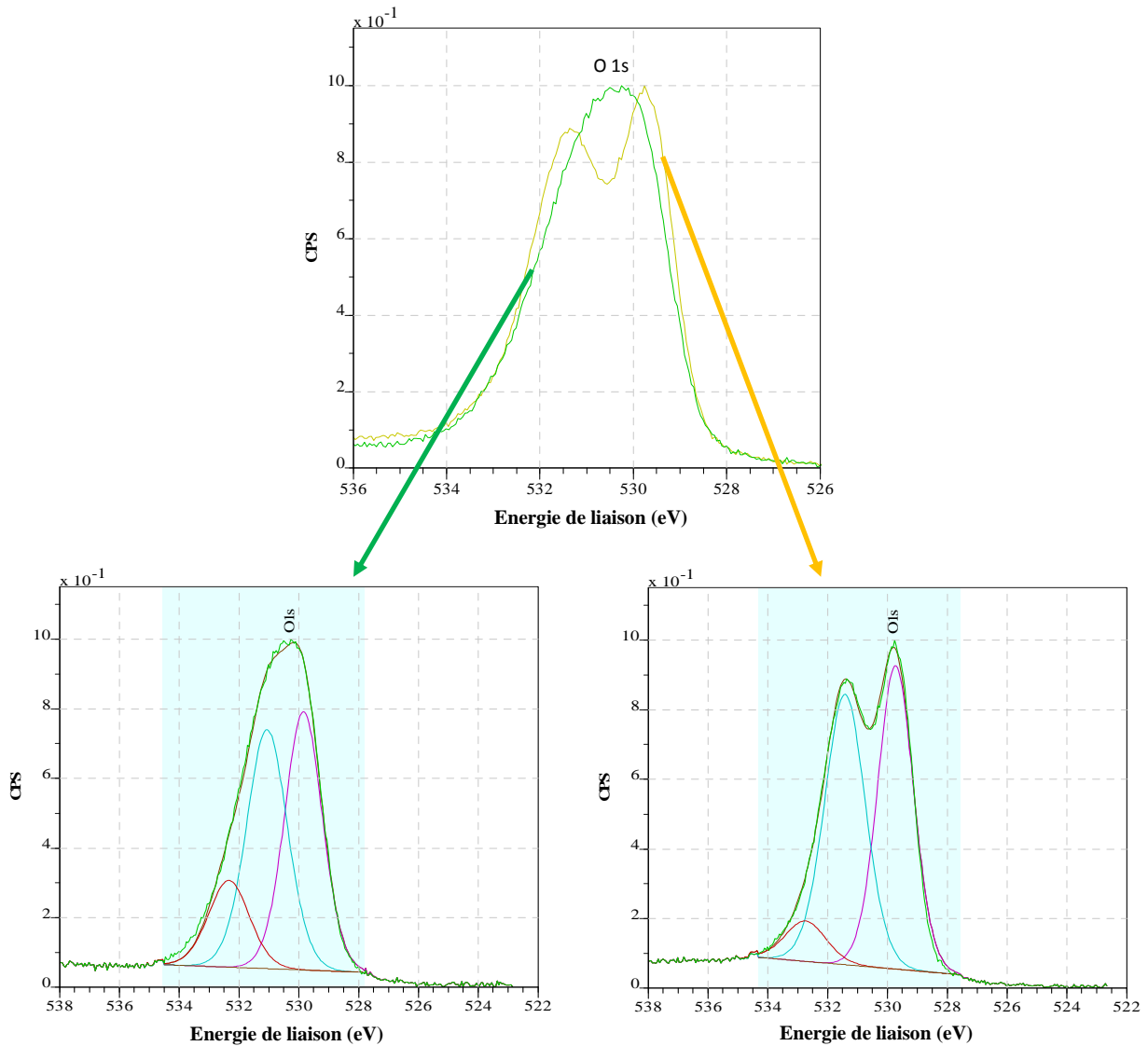


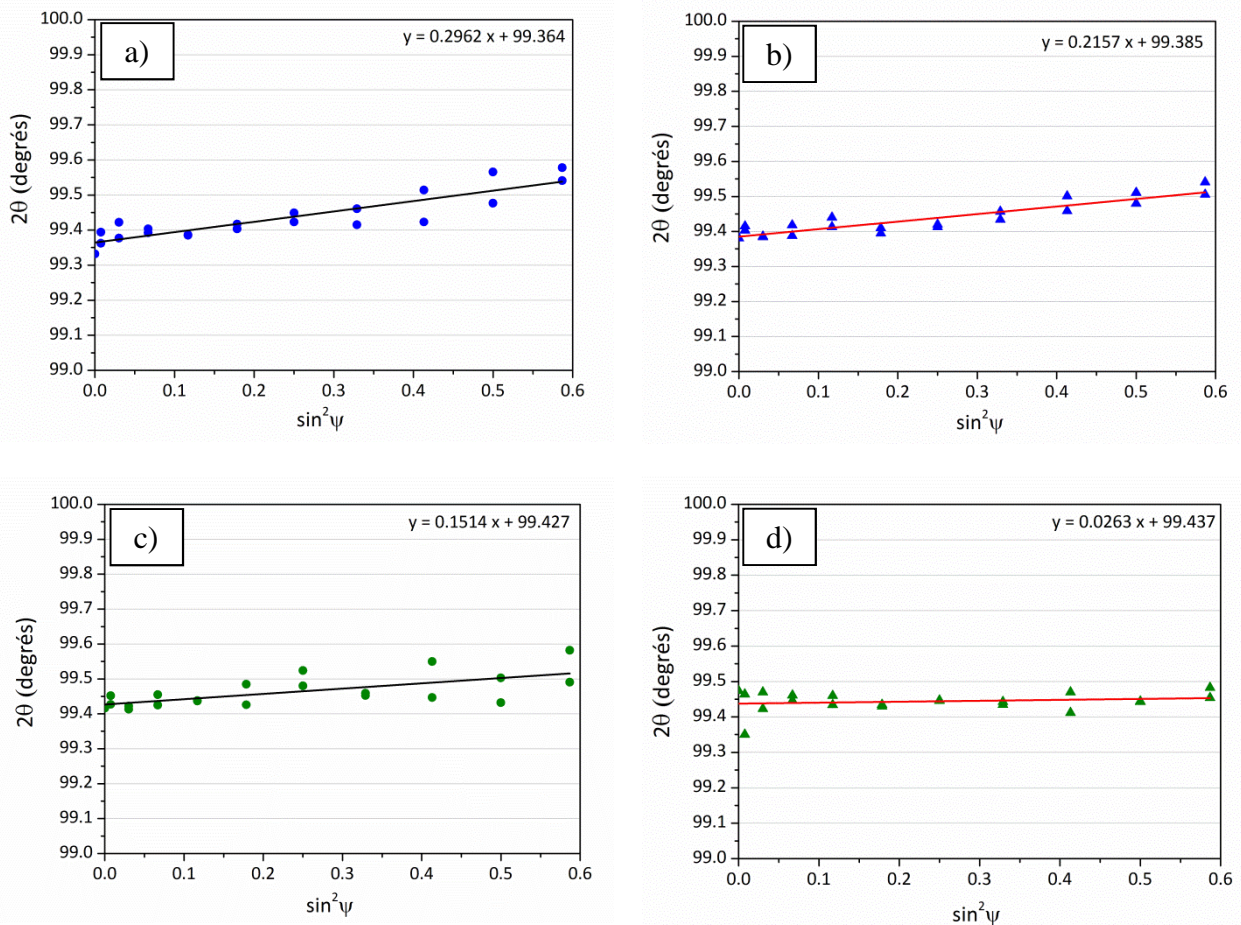
Figure 4.17 : Spectres de photoélectrons X de l'alliage K41X non poli (en vert) et poli (en jaune) avant traitement thermique (en haut) et avec déconvolution des raies (en bas).

L'analyse XPS met donc en évidence que, avant traitement thermique, les mêmes phases sont présentes à la surface des échantillons brut de réception et poli miroir. La seule différence qui peut être remarquée est une quantité plus importante de chrome métallique présente à la surface polie miroir, qui peut cependant être expliquée par l'élimination par polissage d'une partie de la couche d'oxyde natif présente à la surface de l'échantillon brut de réception.

### IV.3. Caractérisation de l'état mécanique de surface de l'acier K41X

L'influence de l'état initial de surface sur l'oxydation en atmosphère cathodique, mise en avant par l'étude de l'échantillon K41X poli miroir, n'a pas pu être reliée à une différence de phases présentes à sa surface par rapport à celle de l'échantillon non poli. Une question liée à l'état mécanique des deux surfaces s'est alors posée. Madi et al. [15] ont mis en évidence, dans le cas du K41X, que le polissage introduit des dislocations dans le métal. Comme montré auparavant dans le cas des alliages chromino-formeurs [16,17], la diffusion de dislocations vers la surface est responsable de la création de Cr interstitiel, défaut associé à la croissance des couches de chromine par diffusion cationique.

L'état mécanique des surfaces polie miroir et non polie a été évalué à l'aide de la mesure de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, en utilisant la méthode des  $\sin^2\psi$ . Les tracés  $2\theta = f(\sin^2\psi)$  sont présentés sur la *Figure 4.18*.



**Figure 4.18 : Tracés  $2\theta = f(\sin^2\psi)$  ; (a)-(b) échantillon poli miroir ; (c)-(d) échantillon non poli.**

On remarque que la pente est plus élevée dans le cas de l'échantillon poli miroir, ce qui signifie un taux de contraintes plus élevé. Le *Tableau 4.2* résume les valeurs de contraintes mesurées dans deux directions perpendiculaires à l'intérieur de la surface.



Echantillon	$\sigma_{11}$ (MPa)	$\sigma_{22}$ (MPa)
Poli miroir	-380 ± 40	-277 ± 36
Brut de laminage	-195 ± 25	-34 ± 36

**Tableau 4.2 : Contraintes résiduelles des surfaces polie miroir et non polie mesurées par diffraction des rayons X.**

Ces valeurs montrent des différences importantes entre l'état mécanique des deux surfaces, avec des valeurs de contraintes résiduelles nettement plus élevées pour l'échantillon poli miroir. Ce résultat est en accord avec Chevalier et al. [18], qui ont mis en évidence, dans le cas d'un acier Fe-30Cr, que le polissage jusqu'à l'état miroir induit de fortes contraintes de compression dans le matériau. Ces contraintes introduites lors du polissage sont associées à la présence de dislocations [15]. On peut donc supposer que le polissage, introduisant des dislocations à la surface de l'alliage, promeut la diffusion du chrome au détriment du fer ; ceci est en accord avec Pieraggi [16,17]. La croissance de la couche de chromine est ainsi favorisée. Le coefficient de diffusion du manganèse dans la chromine étant supérieur à celui du chrome [19], la formation dans la partie externe de la couche d'oxyde spinelle Cr-Mn a lieu. Cette hypothèse permet d'expliquer la formation de la couche duplexe Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans le cas de l'échantillon K41X poli miroir.

#### IV.4. Effet d'une pré-oxydation sous air sur le comportement de l'acier K41X brut de réception

Le cahier des charges de l'interconnecteur EVHT impose de trouver une solution facilement utilisable à l'échelle industrielle. L'acier K41X brut de réception n'est pas adapté, en raison de son mauvais comportement envers la corrosion à haute température. Tenant compte des bons résultats obtenus pour l'acier poli miroir, l'idée est venue de pré-crée une couche de chromine protectrice à la surface des échantillons bruts, par un traitement de courte durée sous air, et d'étudier ensuite son rôle vis-à-vis du vieillissement habituel sous atmosphère H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. L'effet bénéfique d'un traitement de pré-oxydation sur la tenue envers la corrosion à haute température et la conductivité électrique a déjà été mis en évidence auparavant [20,21,22].

Dans notre étude, ce traitement a été réalisé pendant 10 heures à 800°C. Cette durée a été choisie afin de former à la surface de l'alliage une couche suffisamment dense et protectrice de chromine, tout en évitant une oxydation excessive du matériau [20]. Par la suite, l'échantillon a subi le traitement habituel sous Ar-1% H<sub>2</sub>-9% H<sub>2</sub>O pendant 100 heures.

##### IV.4.1. Caractérisation des couches d'oxyde après pré-oxydation sous air

Après oxydation de 10 heures à 800°C sous air de laboratoire, une couche d'oxyde compacte et assez homogène s'est formée à la surface de l'acier K41X (*Figure 4.19*). Comme observé dans le cas d'un vieillissement sous 95% O<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>O (*cf. §3.1.1*), le film de corrosion est constitué d'une sous-couche riche en chrome, au-dessus de laquelle se trouvent dispersés des grains de forme pyramidale, riches en chrome et manganèse, caractéristiques des oxydes spinelles.

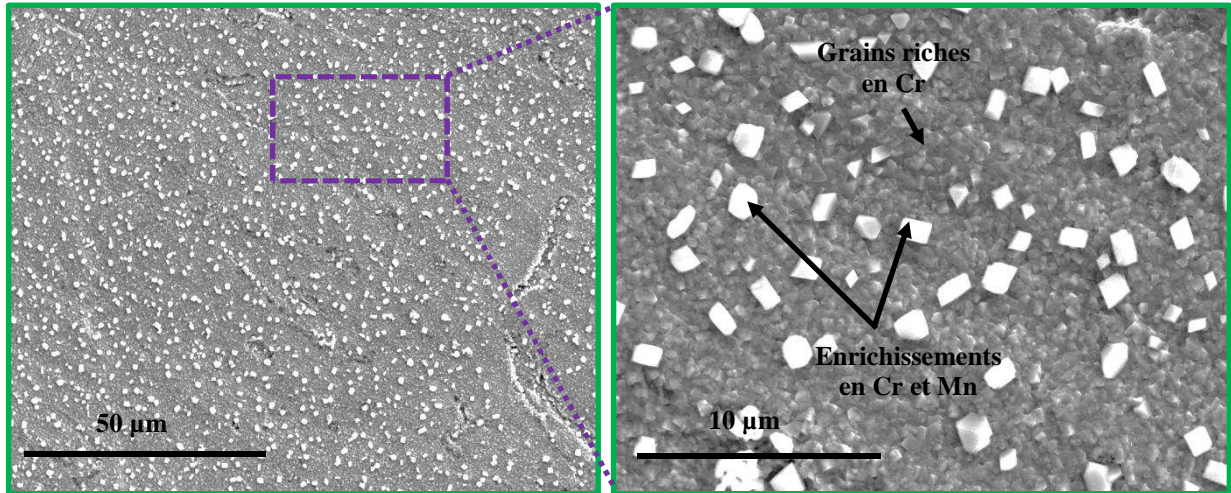


Figure 4.19 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage K41X après 10h de pré-oxydation à 800°C sous air de laboratoire.

Les cartographies élémentaires de la coupe transversale de l'échantillon (*Figure 4.20*) mettent en évidence la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome (vraisemblablement de la chromine), surmontée par des grains riches en Cr et Mn, probablement d'oxyde spinelle. L'épaisseur de la couche d'oxyde est globalement inférieure à 400 nm et ne dépasse pas 1 µm dans les zones où se trouvent les cristaux pyramidaux.

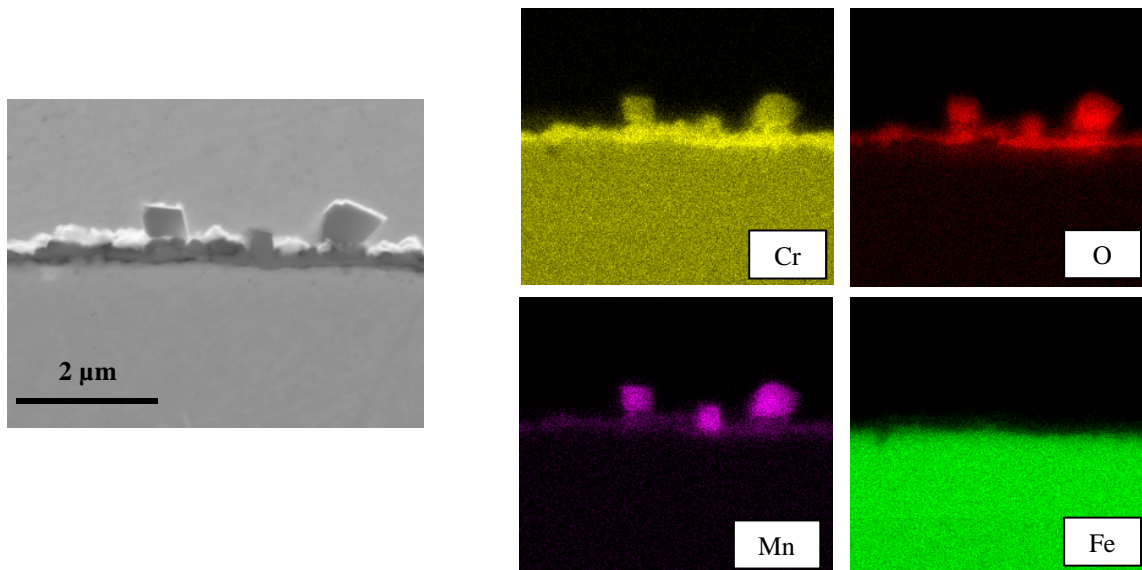


Figure 4.20 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X non poli après 10h de pré-oxydation à 800°C sous air de laboratoire.

#### IV.4.2. Caractérisation des couches d'oxyde après oxydation sous atmosphère cathodique $H_2-H_2O$ de l'échantillon pré-oxydé

La morphologie de la surface, montrée sur la *Figure 4.21*, ressemble à celle observée dans le cas d'un échantillon poli miroir. La couche d'oxyde est homogène dans l'ensemble. La surface est recouverte par des plaquettes et parsemée de nodules. L'analyse EDX révèle que le film de corrosion est riche en Cr et Mn ; les nodules observés sur la surface contiennent

majoritairement du Ti et Mn, contrairement à ce qui a été observé pour l'échantillon non poli oxydé directement sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

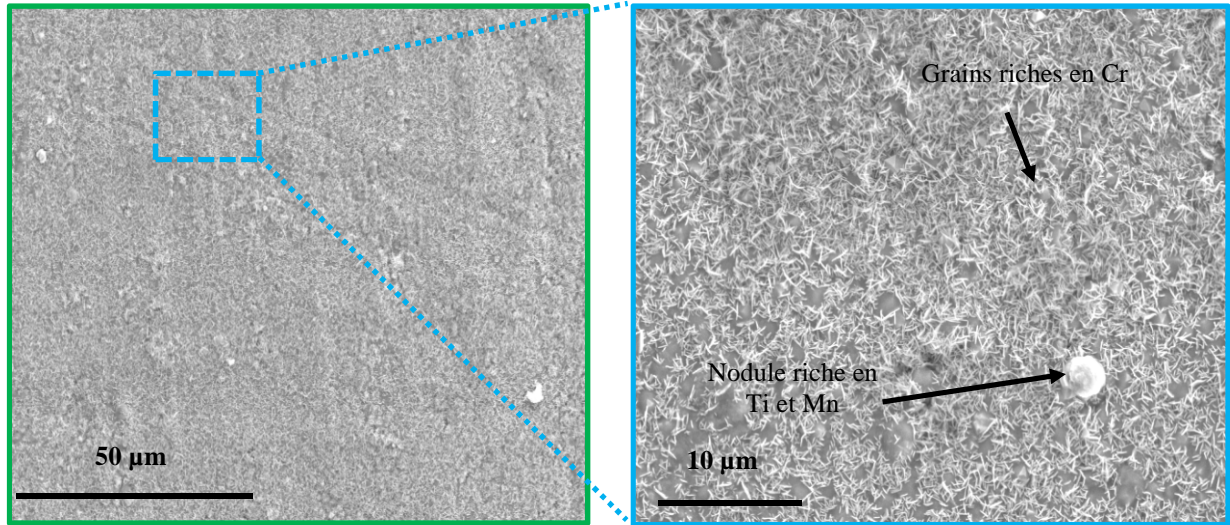


Figure 4.21 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage K41X non poli après 10h de vieillissement à 800°C sous air et 100h de vieillissement sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

L'analyse par diffraction des rayons X à angle d'incidence fixe de  $8^\circ$  a mis en évidence la formation de chromine et d'une phase spinelle Cr-Mn de type  $(Cr,Mn)_3O_4$ , proche de la phase  $MnCr_2O_4$ , comme dans le cas d'un échantillon poli miroir (Figure 4.22). Le substrat est également détecté, confirmant la faible épaisseur de la couche d'oxyde.

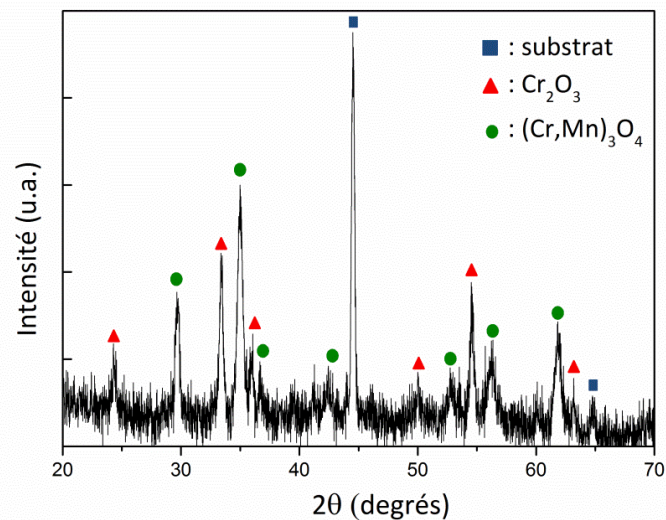


Figure 4.22 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage K41X non poli après 10h de vieillissement à 800°C sous air et 100h de vieillissement sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

L'analyse par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale (Figure 4.23), montre que la couche d'oxyde est adhérente au substrat et a une épaisseur moyenne inférieure à  $1 \mu m$ . Son profil est moins régulier que celui de l'échantillon poli mais plus régulier que celui de l'échantillon non poli n'ayant pas subi de pré-oxydation sous air. De plus, aucun pore n'a été observé dans la couche, contrairement à l'échantillon poli miroir.

Les cartographies élémentaires (Figure 4.24) montrent, en accord avec les résultats DRX, la formation d'une couche duplexe constituée de chromine dans sa partie interne et d'un oxyde spinelle Cr-Mn dans sa partie externe. Le fer n'a pas été décelé au sein de la couche de corrosion. La présence de nodules d'oxyde de titane, probablement  $TiO_2$ , a été mise en évidence dans le substrat, à proximité de l'interface métal/couche d'oxyde, ainsi que la présence d'une phase riche en silicium (probablement  $SiO_2$ ). Les phases de Laves ont également été détectées.

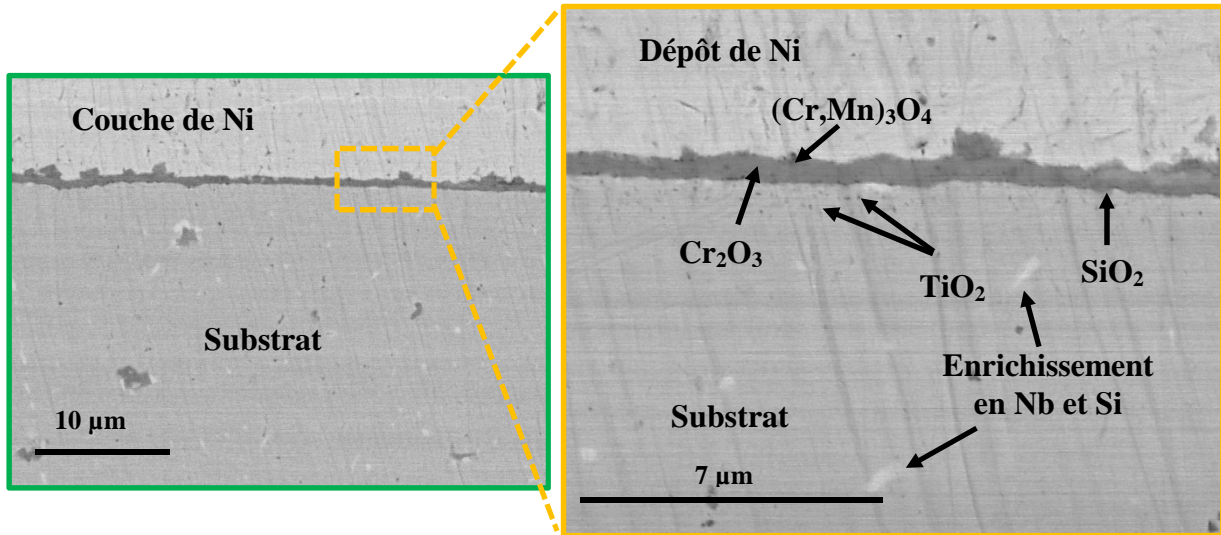


Figure 4.23 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X non poli après 10h de vieillissement à 800°C sous air et 100h de vieillissement sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

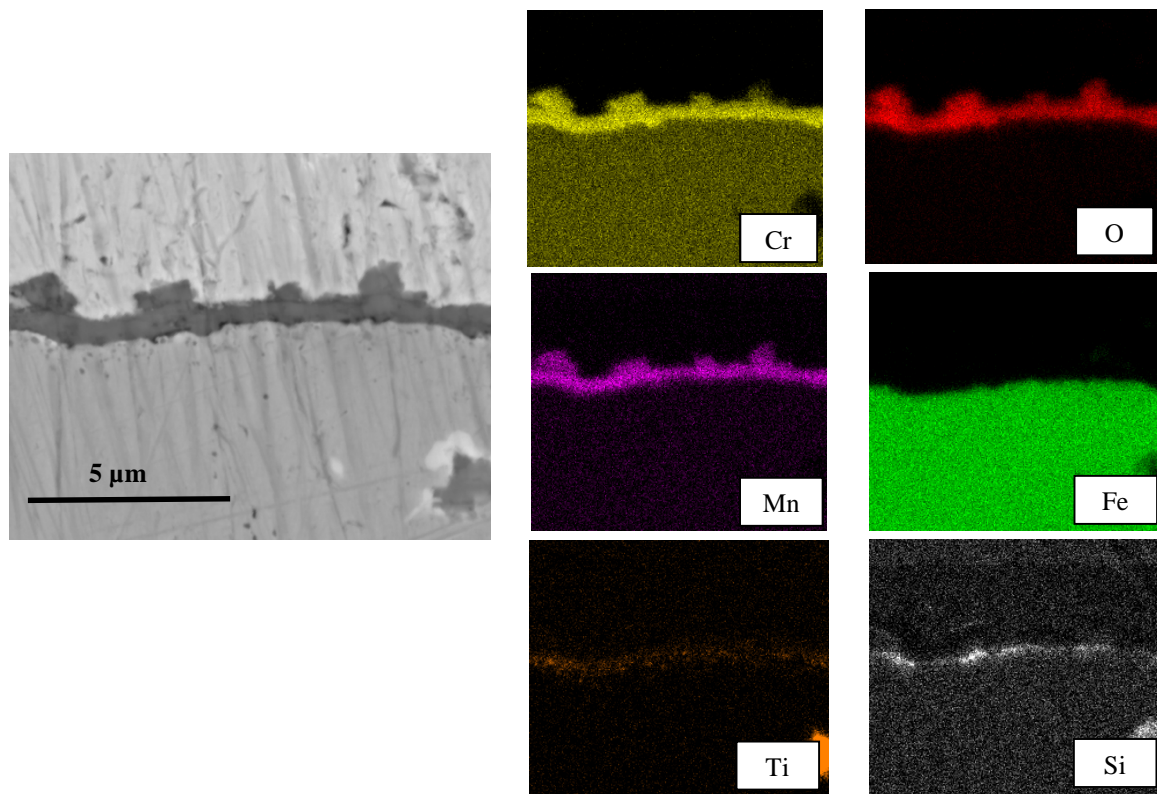


Figure 4.24 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X non poli après 10h de vieillissement à 800°C sous air et 100h de vieillissement à 800°C sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

La pré-oxydation de 10 heures sous air de laboratoire a un effet très bénéfique sur l'oxydation à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  de l'acier K41X non poli. Son comportement devient identique à celui de l'échantillon poli miroir : la formation d'oxydes de fer est évitée et la cinétique d'oxydation est réduite, en accord avec les résultats reportés dans la littérature sur l'effet d'un traitement de pré-oxydation [20,22].

#### IV.4.3. Conductivité électrique de la couche d'oxyde

L'évolution du paramètre ASR pendant 100 heures à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  d'un échantillon de K41X non poli, pré-oxydé pendant 10 heures sous air de laboratoire et, ensuite, vieilli pendant 100 heures sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  est montrée sur la *Figure 4.25*. Une diminution est observée tout au long de l'essai pour atteindre, après 100 heures, la valeur d'environ  $0,05 \Omega.cm^2$ . Cette valeur, qui est inférieure à la valeur limite définie par le cahier des charges, est comparable à la valeur mesurée pour l'échantillon poli miroir (environ  $0,03 \Omega.cm^2$ ), mais dix fois plus faible que celle mesurée pour un échantillon non poli et non pré-oxydé (environ  $0,45 \Omega.cm^2$ ).

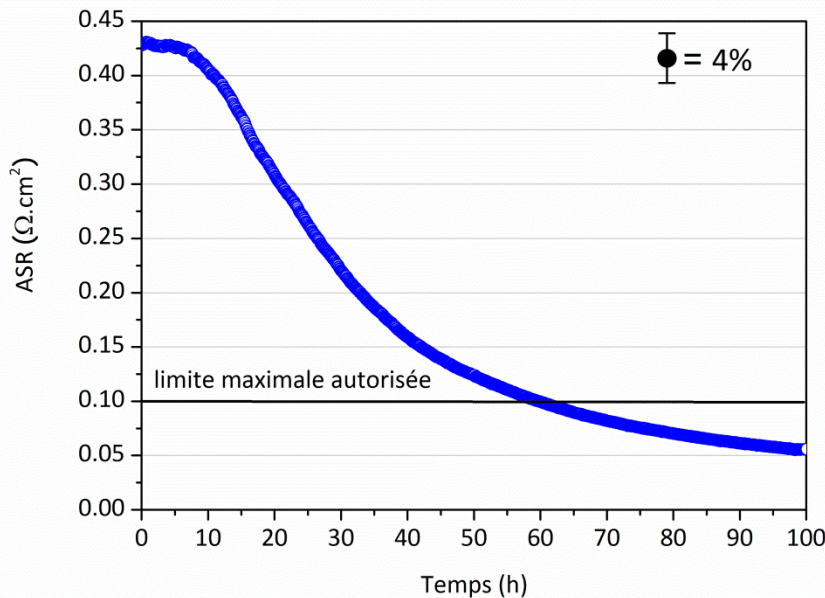


Figure 4.25 : Variation du paramètre ASR pendant 100h à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  de l'alliage K41X non poli, pré-oxydé 10h sous air de laboratoire et ensuite vieilli pendant 100 heures sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

Ce résultat n'est pas surprenant puisque la nature chimique des phases formées et l'épaisseur du film de corrosion sont les mêmes dans le cas d'un échantillon poli-miroir et d'un échantillon non poli pré-oxydé 10 heures sous air. La seule différence importante par rapport à l'échantillon poli-miroir est l'absence de pores à l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$ , qui ne semble toutefois pas affecter la valeur de conductivité électrique.

La pré-oxydation de 10 heures sous air de laboratoire avant exposition sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  s'avère efficace également en termes de conductivité électrique.

## IV.5. Discussion

Les essais d'oxydation et les mesures de conductivité à 800°C en milieu cathodique ont mis en évidence une influence importante de l'état initial de surface de l'acier K41X avec un impact direct sur la morphologie et la nature des oxydes qui se forment suite au traitement thermique à 800°C, qui sont responsables du comportement en corrosion et des propriétés électriques de l'alliage.

Du point de vue de la tenue à la corrosion, si le film d'oxyde qui croît à 800°C sous mélange Ar-1% H<sub>2</sub>-9% H<sub>2</sub>O dans le cas de l'échantillon non poli est formé d'une double couche (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dans le cas de l'échantillon poli miroir une couche duplexe Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est mise en évidence. Pour ce dernier, la nature des phases formées est confirmée jusqu'à 3000 heures de vieillissement et est en accord avec les observations rapportées dans la littérature pour des alliages similaires exposés à hautes températures sous mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O [2,3].

Du point de vue de la conductivité électrique, le paramètre ASR mesuré après 100 heures s'avère satisfaisant dans le cas de l'échantillon poli miroir, tandis que pour l'échantillon non poli, une valeur supérieure à celle imposée par le cahier des charges pour les interconnecteurs est obtenue. Les propriétés de conductivité électrique des oxydes formés sur l'échantillon non poli étant meilleures que celles des oxydes présents sur l'échantillon poli, il semblerait que l'épaisseur du film de corrosion soit le paramètre prépondérant.

Pour expliquer l'effet lié à l'état initial de la surface, plusieurs hypothèses ont été prises en considération.

Tout d'abord, l'influence du polissage sur la nature chimique des phases présentes à la surface de l'alliage avant traitement thermique a été vérifiée. L'explication ne peut pas être transposée à notre étude, car l'analyse XPS avant traitement thermique des surfaces des échantillons non poli et poli miroir a révélé la présence des mêmes espèces chimiques (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FeOOH). Il semblerait que le polissage n'a aucune influence sur la nature des phases présentes à la surface avant vieillissement.

On peut également supposer que le polissage puisse introduire des dislocations à la surface de l'alliage, capables d'en modifier le comportement par la suite. En effet, la mesure des contraintes résiduelles des échantillons K41X non poli et poli miroir a mis en évidence une différence significative, avec un état de contraintes beaucoup plus important sur l'échantillon poli.

La présence des dislocations introduites par polissage semble promouvoir la diffusion du chrome et du manganèse, au détriment du fer. Probablement, dans un premier temps, la croissance de la chromine est favorisée ; ensuite, le coefficient de diffusion du manganèse dans la chromine étant supérieur à celui du chrome, la formation dans la partie externe de la couche d'oxyde spinelle Cr-Mn a lieu. Cette explication justifierait les différences observées entre échantillon non poli et poli miroir en termes de nature chimique des phases observées après vieillissement à 800°C sous atmosphère H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Dans l'idée de la fabrication à grande échelle de l'interconnecteur, la préparation de surface par polissage à l'état miroir n'est pas envisageable. L'influence de la présence d'une très fine couche de chromine (obtenue par oxydation de 10 heures sous air) à la surface de l'échantillon non poli a été testée, avant l'application du vieillissement habituel. La couche d'oxyde qui se forme après vieillissement sous Ar-1% H<sub>2</sub>-9% H<sub>2</sub>O est constituée par de la chromine dans la partie interne et par un oxyde spinelle Cr-Mn dans la partie externe. Le fer n'est pas détecté au sein de la couche de corrosion. Un résultat encourageant a été également obtenu en termes de conductivité électrique, car la valeur du paramètre ASR mesurée est égale à 0,05 Ω.cm<sup>2</sup>, du même ordre de grandeur que celle mesurée pour un échantillon poli-miroir (0,03 Ω.cm<sup>2</sup>).

A cette étape de notre étude, afin de comprendre les phénomènes mis en jeu sous atmosphère H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, l'identification des mécanismes d'oxydation est nécessaire. Elle fera l'objet du prochain chapitre, dans les deux cas : surface polie miroir et surface non polie.

## IV.6. Références

---

- [1] W.J. Quadackers, J. Zurek, Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments, in Shreir's Corrosion 2010 Elsevier Oxford 407.
- [2] S. Guillou, C. Desgranges, S. Chevalier, Oxidation of Metals (acceptée).
- [3] S. Guillou, These de Doctorat, Université de Bourgogne (2011).
- [4] A. Naoumidis, H. A. Schulze, W. Jungen, P. Lersch, Journal of European Ceramic Society 7 (1991) 55-63.
- [5] S. Chevalier, Traitements de surface et nouveaux matériaux : quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
- [6] J. Mougín, M. Dupeux, L. Antoni, Alain Galerie, Materials Science and Engineering A359 (2003) 44-51.
- [7] W. J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, Materials at High Temperatures 20 (2003) 115-127.
- [8] L. Mikkelsen, S. Linderth, J. B. Bilde-Sorensen, Materials Science Forum 461-464 (2004) 117-122.
- [9] S. Geng, J. Zhu, Journal of Power Sources 160 (2006) 1009-1016.
- [10] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Materials Science and Engineering A348 (2003) 227-243.
- [11] R. Dieckmann, C.A. Witt, T.O. Manson, Berichte der Busen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 87 (1983) 495-503.
- [12] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, Materials Science Forum, 369-372 (part.1) (2001) 231-238.
- [13] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit, L. Antoni, Materials at High Temperatures 22 (2005) 105-112
- [14] H. Abdel-Samad, P. R. Watson, Applied Surface Science 108 (1997) 371-377.
- [15] Y. Madi, E. Salhi, F. Charlot, A. Galerie, Y. Wouters, Oxidation of Metals, 75 (2011) 167-181.
- [16] B. Pieraggi, R. A. Rapp, Journal de Physique IV 3 (C9) (1993) 275-280.
- [17] B. Pieraggi, R. A. Rapp, Materials at High Temperatures 12 (1994) 229-235.
- [18] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J.C. Colson, J.P. Larpin, Materials Science and Engineering A343 (2003) 257-264.
- [19] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, Oxidation of Metals 37 (1992) 81-93.
- [20] S. Fontana, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (2009).
- [21] S. Chevalier, S. Ched'Homme, A. Bekaddour, K. Amilain-Basset, L. Buisson : Materials and Corrosion 58 (2007) 353-361.
- [22] M. Matsumoto, K. Hayakawa, S. Kitaoka, H. Matsubara, H. Takayama, Y. Kagiya, Y. Sugita, Materials Science and Engineering A 441 (2006) 119-125.



## Chapitre V

*Etude du mécanisme d'oxydation de  
l'acier K41X sous atmosphère  
cathodique  $H_2-H_2O$*



<b>Chapitre V. Etude du mécanisme d'oxydation de l'acier K41X sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>141</b>
<b>V.1. Sens de croissance de la couche d'oxyde pour un échantillon K41X brut de réception</b>	<b>141</b>
V.1.1. Expériences de marquage à l'or	141
V.1.2. Expériences de marquage isotopique sous mélange H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O/H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	143
V.1.3. Nature et diffusion de l'espèce oxydante	145
V.1.4. Présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde	149
<b>V.2. Sens de croissance de la couche d'oxyde pour un échantillon K41X poli miroir</b>	<b>150</b>
V.2.1. Expérience de marquage à l'or	150
V.2.2. Expérience de marquage isotopique sous mélange H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O/H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	152
V.2.3. Présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde	154
<b>V.3. Bilan concernant les mécanismes d'oxydation</b>	<b>155</b>
V.3.1. Echantillon brut de réception	155
V.3.2. Echantillon poli miroir	156
<b>V.4. Références</b>	<b>158</b>



## Chapitre V. Etude du mécanisme d'oxydation de l'acier K41X sous atmosphère cathodique $H_2-H_2O$

La compréhension totale des phénomènes de corrosion nécessite l'étude des mécanismes d'oxydation. Concernant les alliages chromino-formeurs, la littérature est riche en résultats sous  $O_2$ ,  $O_2-H_2O$ , mais moins d'études ont été menées sous  $H_2-H_2O$ . Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'oxydation des échantillons K41X brut de réception et poli miroir sous atmosphère cathodique  $H_2-H_2O$ . Dans cet objectif, des essais de marquage à l'or et des marquages isotopiques, permettant de connaître le sens de croissance de la couche d'oxyde ont été réalisés. Le rôle de l'hydrogène dans le mécanisme d'oxydation a également été évalué.

### V.1. Sens de croissance de la couche d'oxyde pour un échantillon K41X brut de réception

#### V.1.1. Expériences de marquage à l'or

Une façon de déterminer le sens de croissance de la couche d'oxyde consiste à repérer, après oxydation, la position des produits de corrosion formés par rapport à celle de la surface initiale du métal. Dans ce but, un dépôt d'or a été réalisé par pulvérisation cathodique sur les deux faces d'un échantillon de K41X. L'échantillon a été ensuite oxydé pendant 48 heures à  $800^\circ C$  sous mélange  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ . La *Figure 5.1* présente l'image prise par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale de l'échantillon ainsi préparé. Les points blancs au sein de la couche de corrosion correspondent à l'or déposé sur la surface de l'alliage avant oxydation.

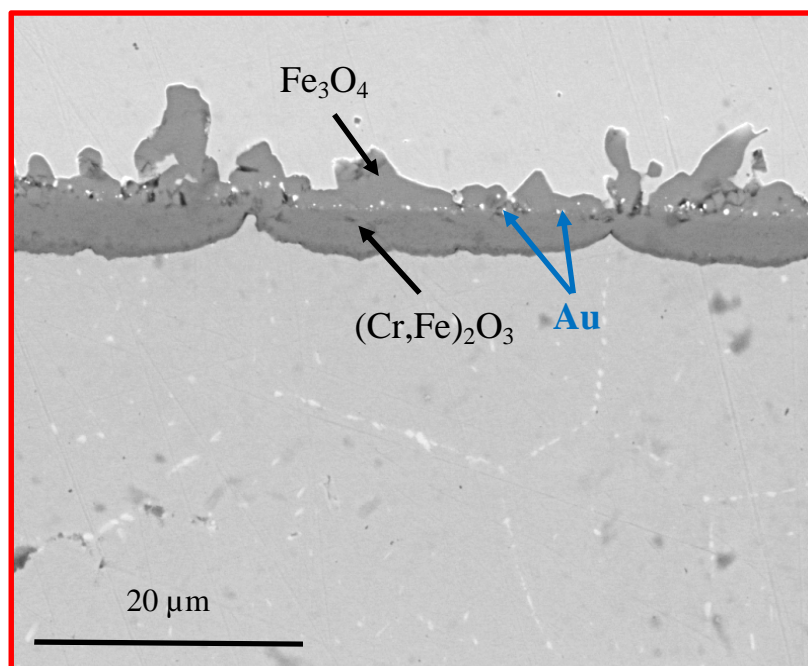


Figure 5.1 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X non poli après marquage à l'or suivi de 48h de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

En parfait accord avec les résultats exposés dans le *Chapitre III*, les profils élémentaires obtenus par EDX (*Figure 5.2*) et les cartographies EDX (*Figure 5.3*) montrent que la couche d'oxyde est formée de  $Fe_3O_4$  en partie externe et de  $(Cr,Fe)_2O_3$  dans sa partie interne. L'or est localisé à l'interface entre ces deux phases.

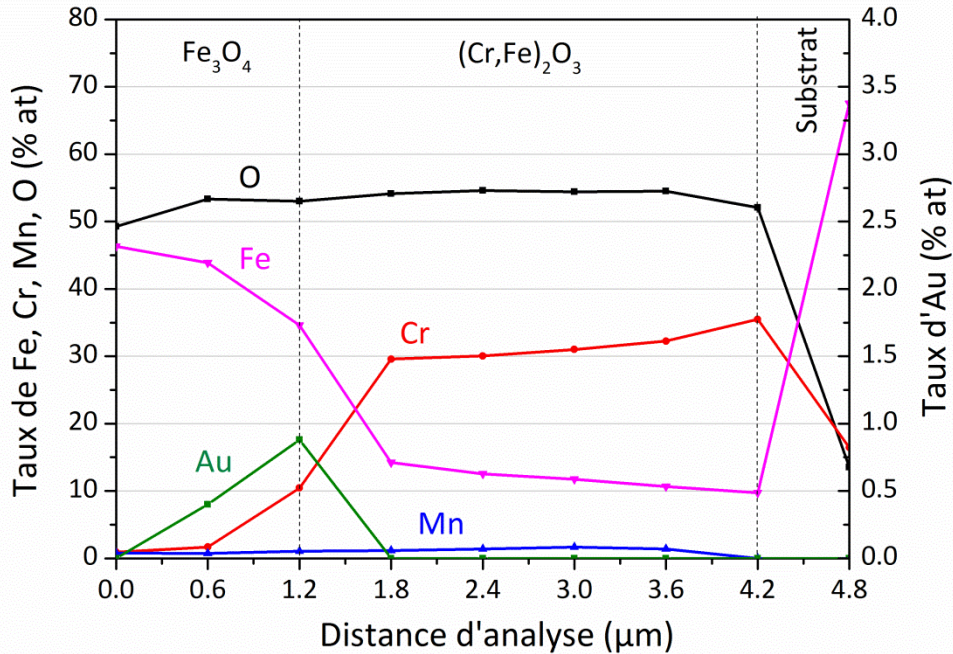


Figure 5.2 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X non poli après marquage à l'or suivi de 48h de vieillissement à 800°C sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

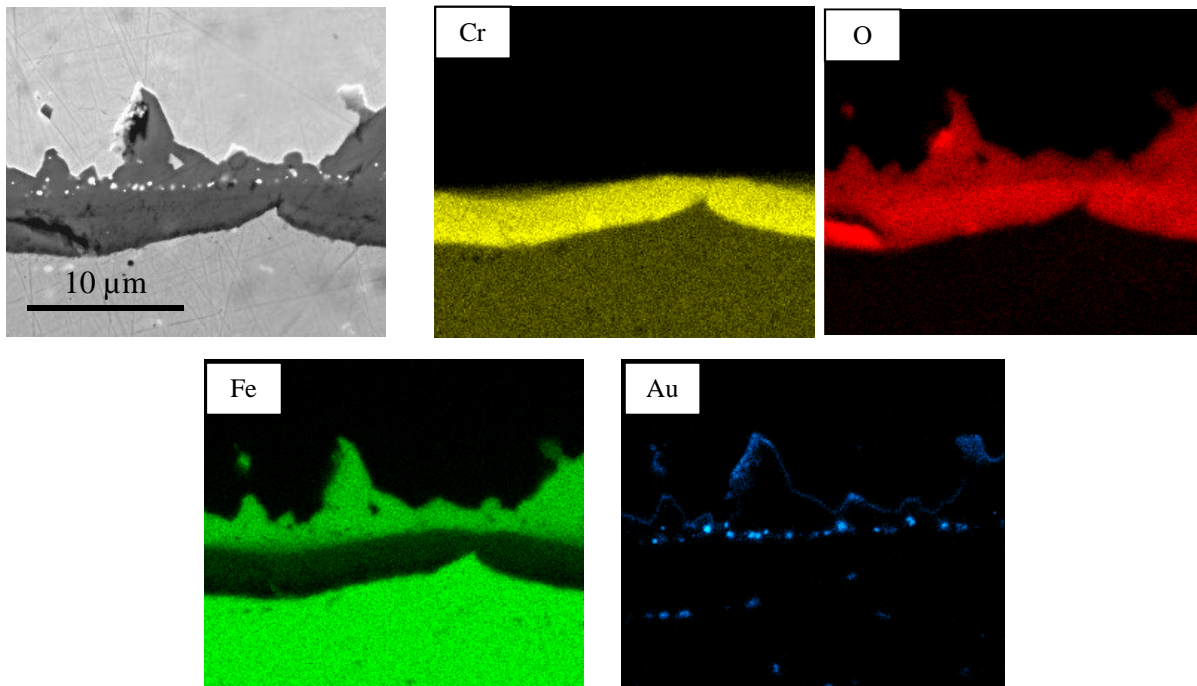


Figure 5.3 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X non poli après marquage à l'or suivi de 48h de vieillissement à 800°C sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ .

La position des particules d'or, qui indique la surface initiale du métal, suggère que la croissance de la couche duplexe se fait par diffusion mixte anionique et cationique :  $Fe_3O_4$  se

formerait par diffusion cationique des ions vers l'extérieur et  $(Cr,Fe)_2O_3$  se formerait par diffusion d'espèces anioniques vers l'intérieur. La croissance anionique de  $(Cr,Fe)_2O_3$  ainsi mise en évidence est en accord avec les observations présentées dans la littérature concernant la formation des alliages chromino-formeurs en présence de vapeur d'eau [1,2]. A notre connaissance, la croissance cationique de  $Fe_3O_4$  n'a pas encore été rapportée dans la littérature dans le cas des aciers contenant plus de 12% de chrome, vieillis dans des conditions similaires.

Bien que l'or, choisi comme marqueur dans le cas de notre étude, soit, a priori, inerte vis-à-vis de l'oxydation et ne diffuse pas lors de la formation de la couche d'oxyde, l'étude des mécanismes d'oxydation doit être complétée par un essai de marquage isotopique sous  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ , afin de valider les résultats obtenus par le marquage à l'or.

### V.1.2. Expériences de marquage isotopique sous mélange $H_2^{16}O/H_2^{18}O$

Le sens de croissance de la couche d'oxyde sur un alliage métallique peut également être déterminé par la mise en œuvre d'oxydations successives par deux isotopes de l'oxygène,  $^{16}O$  et  $^{18}O$ . La simulation de l'atmosphère cathodique a été réalisée en utilisant un mélange  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ . A notre connaissance, il n'existe pas beaucoup de travaux dans la littérature dans ces conditions [1,2,3,4]. Les échantillons K41X ont été oxydés à  $800^\circ C$  en deux étapes de 24 heures chacune : la première sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{16}O$  et la deuxième sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{18}O$ . Une durée totale de 48 heures d'oxydation a été choisie afin d'obtenir une épaisseur du film de corrosion adaptée aux différentes techniques intéressantes pour sa caractérisation, et en particulier la spectroscopie de masse d'ions secondaires, dont la profondeur d'analyse maximale est d'environ  $5 \mu m$ .

La *Figure 5.4* illustre les profils de composition mesurés pour l'oxygène, le fer et le chrome, obtenus après marquage isotopique sous  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  en fonction de la profondeur d'analyse déterminée par la mesure de la profondeur du cratère en fonction du temps d'abrasion, effectuée à l'aide d'un profilomètre. La comparaison des trois profils a permis de positionner les interfaces métal/ $(Cr,Fe)_2O_3$  et  $(Cr,Fe)_2O_3/Fe_3O_4$ .

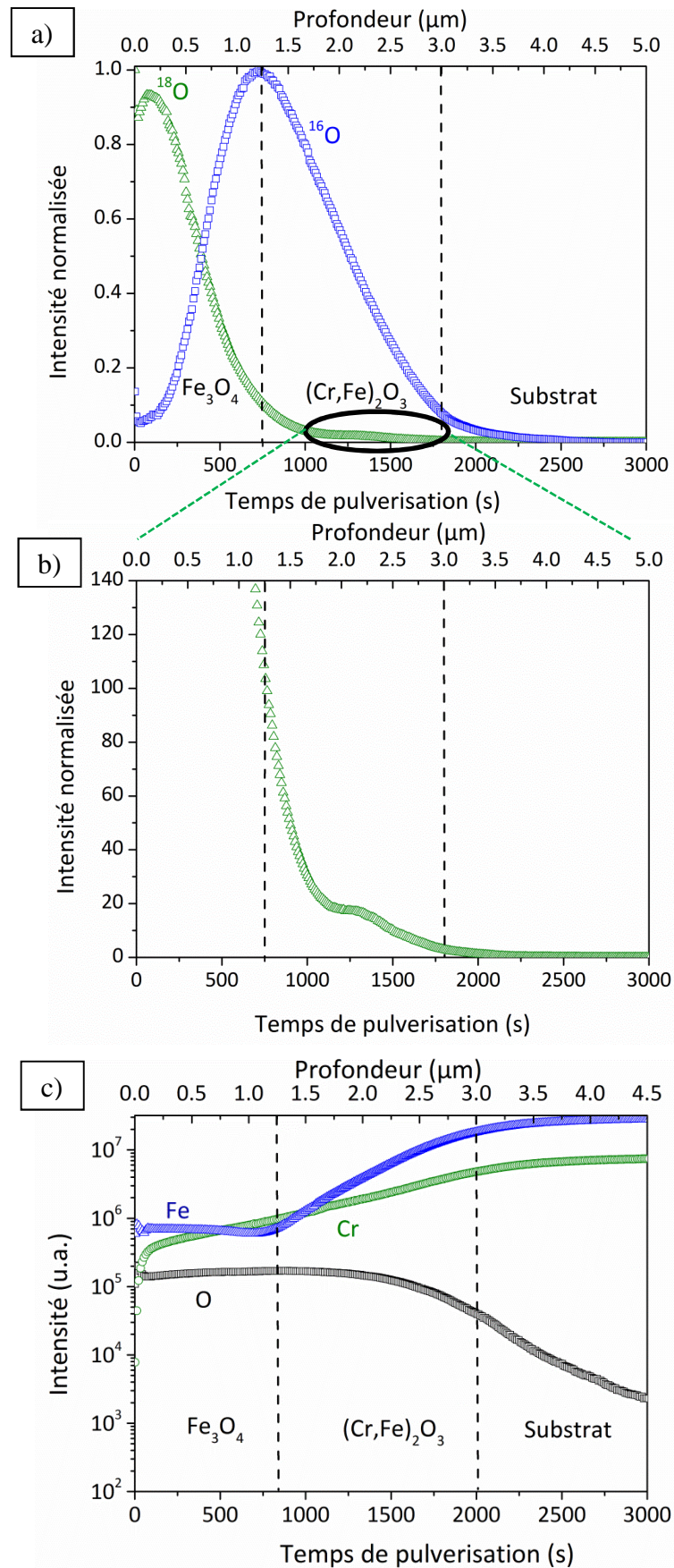


Figure 5.4 : Profils de composition obtenus par analyse SIMS de l'alliage K41X non poli après 24h d'oxydations sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{16}O$  et 24h sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{18}O$  à  $800^\circ\text{C}$  ; (a) profil de l'oxygène ; (b) grossissement du profil de  $^{18}O$  ; (c) profil des métaux Fe, Cr.



Les profils indiquent que la couche externe d'oxyde contient majoritairement l'isotope  $^{18}O$ , dont le signal décroît progressivement dans la partie interne. Au contraire, le signal de l'isotope  $^{16}O$  est faible dans la partie externe de la couche d'oxyde et augmente dans la partie interne. Un enrichissement en  $^{18}O$  est également observable à proximité de l'interface couche d'oxyde/métal (*Figure 5.4b*). Cette situation est représentative d'une croissance de la couche d'oxyde par diffusion mixte cationique et anionique [5,6]. Les deux zones d'enrichissement en  $^{18}O$  sont localisées à l'interface gaz/couche d'oxyde et à proximité de l'interface  $(Cr,Fe)_2O_3$ /métal.

L'isotope  $^{16}O$  étant présent à la fois dans la couche de  $Fe_3O_4$  et dans celle de  $(Cr,Fe)_2O_3$ , la formation des deux oxydes commencerait dès les 24 premières heures d'oxydation. Tenant compte des résultats de l'expérience de marquage à l'or, on peut déduire que  $Fe_3^{16}O_4$  se formerait par diffusion vers l'extérieur des ions Fe alors que  $(Cr,Fe)_2^{16}O_3$  se formerait suite à la réaction entre l'espèce oxydante, qui diffuse vers l'intérieur, et le Cr présent dans le substrat. Pendant les prochaines 24 heures, la formation des deux oxydes continue :  $(Cr,Fe)_2^{18}O_3$  se formerait par réaction entre l'isotope  $^{18}O$ , ayant diffusé à travers la couche de  $Fe_3O_4$ , et les ions Cr et en parallèle, la formation de  $Fe_3^{18}O_4$  aurait lieu par diffusion vers l'extérieur des ions Fe, qui réagissent avec l'isotope  $^{18}O$  à l'interface gaz/couche d'oxyde. Les mécanismes d'oxydation ainsi identifiés sont illustrés dans la *Figure 5.5*.

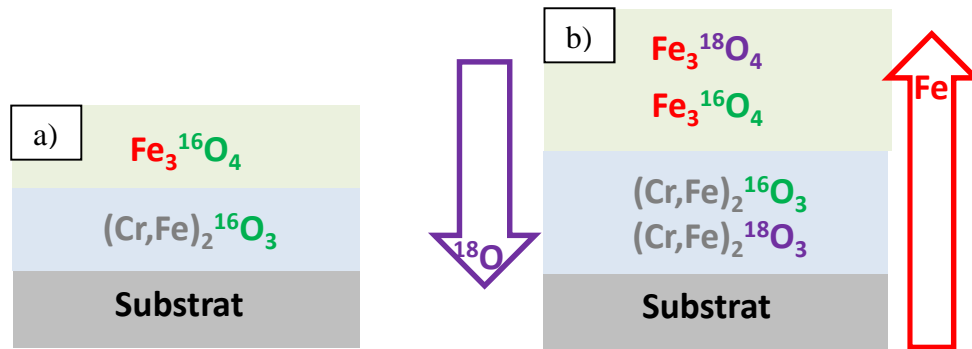


Figure 5.5 : Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde proposé pour l'alliage K41X non poli après 48h à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  ; (a) à 24h ; (b) à 48h.

Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, deux zones de réaction peuvent être identifiées : (1) la partie externe de la couche d'oxyde, correspondant à l'interface gaz/couche de corrosion, où a lieu la formation de  $Fe_3O_4$  par diffusion externe des ions Fe et (2) l'interface métal/ $(Cr,Fe)_2O_3$  où a lieu la formation de  $(Cr,Fe)_2O_3$  par diffusion vers l'intérieur de l'espèce oxydante.

Le mécanisme proposé est en accord avec la morphologie de la couche d'oxyde observée par microscopie électronique en transmission : la croissance colonnaire de grands grains de  $Fe_3O_4$  est en accord avec la diffusion cationique de Fe, alors que la faible taille des grains équiaxes de  $(Cr,Fe)_2O_3$  est directement liée à la diffusion anionique de l'espèce oxydante [2] (*cf. §III.2.1*).

### V.1.3. Nature et diffusion de l'espèce oxydante

Les tests de marquage ont mis en évidence que la croissance de la couche d'oxyde se fait par diffusion mixte cationique et anionique. Cependant, à cette étape de notre étude, il est légitime de s'interroger sur la nature chimique de l'espèce responsable de l'oxydation : s'agit-il d'ions oxygène  $O^{2-}$ , d'ions hydroxydes  $OH^-$  ou de molécules  $H_2O$  ?

Il est souvent rapporté dans la littérature qu'en présence de vapeur d'eau le transport d'oxygène à travers la couche de corrosion se fait de préférence sous la forme d'ions hydroxydes OH<sup>-</sup>, en raison du rayon ionique nettement plus faible que celui des ions oxygène O<sup>2-</sup> (rayon ionique OH<sup>-</sup> = 95 pm et rayon ionique O<sup>2-</sup> = 140 pm) [7,8]. En outre, des études d'absorption ont mis en évidence que, lors de l'exposition à la vapeur d'eau d'un oxyde, les espèces hydroxydes recouvrent sa surface plus facilement que l'espèce oxygène [9,10]. Galerie et al. [7] ont montré que la réaction de dissociation de la vapeur d'eau pour former des ions OH<sup>-</sup> et H<sup>+</sup> est favorisée par une forte acidité de la surface. Ils mettent en évidence que l'incorporation des ions hydroxydes dans le film de corrosion est un phénomène important, mais il nécessite la présence de lacunes ou de défauts interstitiels au sein de la couche d'oxyde. La formation de lacunes peut avoir deux origines : (1) la croissance de la couche interne de type chromine à l'interface métal/couche d'oxyde, selon la réaction :



et (2) la diffusion cationique des ions Fe, selon la réaction :



Il est possible de supposer que, après adsorption sur la surface de l'alliage, les molécules d'eau réagissent avec les lacunes d'oxygène pour former des espèces hydroxydes OH<sup>•</sup><sub>O</sub>, qui diffusent à travers la couche d'oxyde et des espèces H<sup>+</sup>, qui peuvent être réduites à H<sub>2</sub> gazeux. Ce mécanisme, souvent reporté dans la littérature, est illustré par les équations suivantes [7, 11] :



L'Equation 5.3 met en évidence une forte corrélation entre ions hydroxydes et lacunes d'oxygène et souligne le rôle de l'hydroxyle (OH<sup>•</sup><sub>O</sub>) comme défaut principal responsable de la croissance de la couche d'oxyde.

Dans les oxydes, les ions OH<sup>-</sup> peuvent facilement remplacer les ions O<sup>2-</sup> soit par occupation directe d'une lacune d'oxygène, soit par fixation de H<sup>+</sup> sur un site d'oxygène. Le défaut formé est alors un ion hydroxyle (OH<sup>•</sup><sub>O</sub>), en accord avec les équations suivantes :



Les sites interstitiels dans les oxydes sont très petits. La plupart du temps, la structure de l'oxyde est décrite comme un empilement presque compact d'ions O<sup>2-</sup>, avec les cations métalliques en site octaédrique. L'espace disponible entre les ions d'oxygène est de l'ordre de quelques pm ; la présence du défaut OH<sup>•</sup><sub>O</sub> en position interstitielle est donc très peu probable, vu que son diamètre est compris entre 100 et 120 pm.

<sup>1</sup> La notation entre double crochets <<M>> correspond à un atome dans la matrice métallique

Les défauts  $OH_{\bullet}^{\circ}$ , une fois formés, peuvent se déplacer dans la couche d'oxyde via des lacunes d'oxygène. Le transport des ions hydroxydes est le même que celui des ions oxygène : les ions  $OH_{\bullet}^{\circ}$  sautent d'un site à une lacune adjacente, avec une énergie d'activation plus faible que celle de l'ion oxygène, leur charge et leur rayon ionique étant inférieurs. Une limite importante de ce modèle est représentée par le fait que la concentration en lacunes dans les oxydes n'est pas très élevée et donc une bonne partie des défauts  $OH_{\bullet}^{\circ}$  ne peuvent pas se déplacer. Un autre mécanisme, qui tient compte de la mobilité élevée de l'hydrogène dans les oxydes [12], peut alors être proposé. L'hydrogène se déplacerait infiniment rapidement dans la couche en sautant d'un ion oxyde en position normale à son voisin, selon un mécanisme analogue à celui décrit par Grotthus [13]. Ainsi, même en très petit nombre, les lacunes d'oxygène seraient susceptibles de « voir » de façon continue un hydroxyle substitutionnel  $OH_{\bullet}^{\circ}$  dans leur proche voisinage, leur permettant ainsi de se mouvoir rapidement. Le déplacement du défaut hydroxyle n'implique donc pas, dans ce mécanisme, la permanence de la liaison O-H.

Afin d'essayer d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'espèce responsable de l'oxydation, un échantillon de K41X a été oxydé pendant 48 heures à  $800^{\circ}C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%D_2O$ . Le choix de remplacer la vapeur d'eau par de la vapeur d'eau deutérée ( $D_2O$ ) a été fait afin de pouvoir faire la différence entre le proton issu de  $H_2$  et celui issu de  $H_2O$ . L'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires effectuée après le traitement thermique a permis la localisation des isotopes au sein de la couche d'oxyde. Le rapport isotopique  $D/(D+H)$  est montré sur la *Figure 5.6*. Les interfaces métal/ $(Cr,Fe)_2O_3$  et  $(Cr,Fe)_2O_3/Fe_3O_4$  sont indiquées à partir de la *Figure 5.4c*.

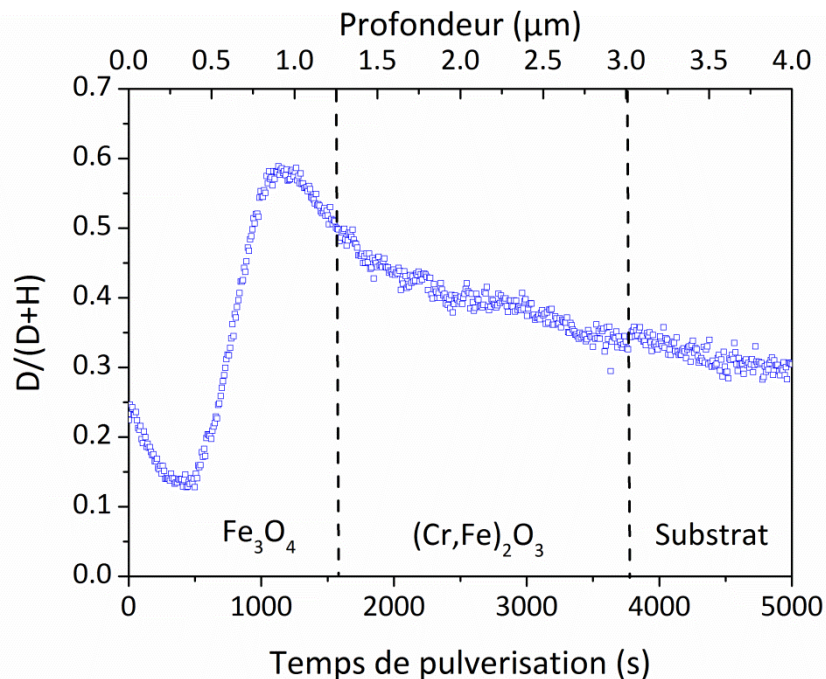
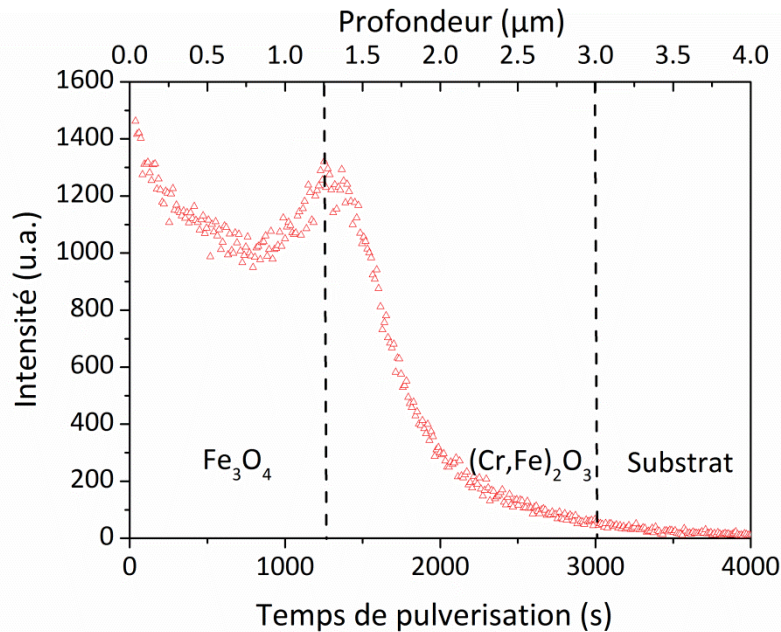


Figure 5.6 : Profil de composition du rapport isotopique  $D/(D+H)$  obtenu par analyse SIMS d'un échantillon de K41X non poli après 48h à  $800^{\circ}C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%D_2O$ .

Le signal du deutérium présente deux maxima, à l'interface gaz/ $Fe_3O_4$  et à proximité de l'interface  $(Cr,Fe)_2O_3/Fe_3O_4$ . L'accumulation du deutérium à ces interfaces ( $D$  formé lors de la dissociation des molécules  $D_2O$  en  $D^+$  et  $OD^-$ ) suggère que l'espèce responsable de l'oxydation est  $OD^-$  ( $OH^-$ ) qui réagit, dans la partie externe de la couche d'oxyde, avec les ions fer diffusant vers l'extérieur pour former  $Fe_3O_4$  et, en même temps, diffuse dans la

couche d'oxyde pour former  $(Cr,Fe)_2O_3$  dans la partie interne du film de corrosion. Cette hypothèse, en accord avec les observations de Galerie et al. [7], concorde avec le profil de l'espèce OD<sup>-</sup> présenté dans la Figure 5.7, qui indique une accumulation d'espèces OD<sup>-</sup> à l'interface  $Fe_3O_4$ /gaz et près de l'interface  $(Cr,Fe)_2O_3/Fe_3O_4$ .



**Figure 5.7 : Profil de composition de OD<sup>-</sup> obtenu par analyse SIMS d'un échantillon de K41X non poli après 48h à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%D<sub>2</sub>O.**

Cependant, si la diffusion des espèces OH<sup>-</sup> semble avoir un rôle prépondérant dans le mécanisme de croissance de la couche de corrosion, la diffusion des molécules d'H<sub>2</sub>O, déjà reportée dans la littérature [14,15], ne peut pas être exclue, mais elle ne peut pas être confirmée à partir des essais réalisés. Néanmoins, plusieurs chemins de diffusion de la vapeur d'eau pourraient être proposés sur la base des données de la littérature.

Une première voie de transport des molécules d'eau est représentée par les joints de grains, comme suggéré par Zurek et al. [2], sur la base de mesures de perméabilité des couches de chromine obtenues sous atmosphères sèches ou enrichies en vapeur d'eau. Ils montrent que la vapeur d'eau interagit avec les joints de grains de la couche d'oxyde, modifiant leur capacité de diffusion des espèces moléculaires. La diffusion de l'espèce oxydante à travers les joints de grains de la couche d'oxyde semble avoir un rôle prépondérant dans le mécanisme d'oxydation, comme suggéré aussi par Heuer [15] dans le cas de  $\alpha-Al_2O_3$ . Cette conclusion semble valable également dans le cas de notre étude, compte tenu de la densité élevée des joints des grains, mise en évidence par les observations MET (cf. §III.2.1) et en accord avec les résultats de Zurek et al. [2].

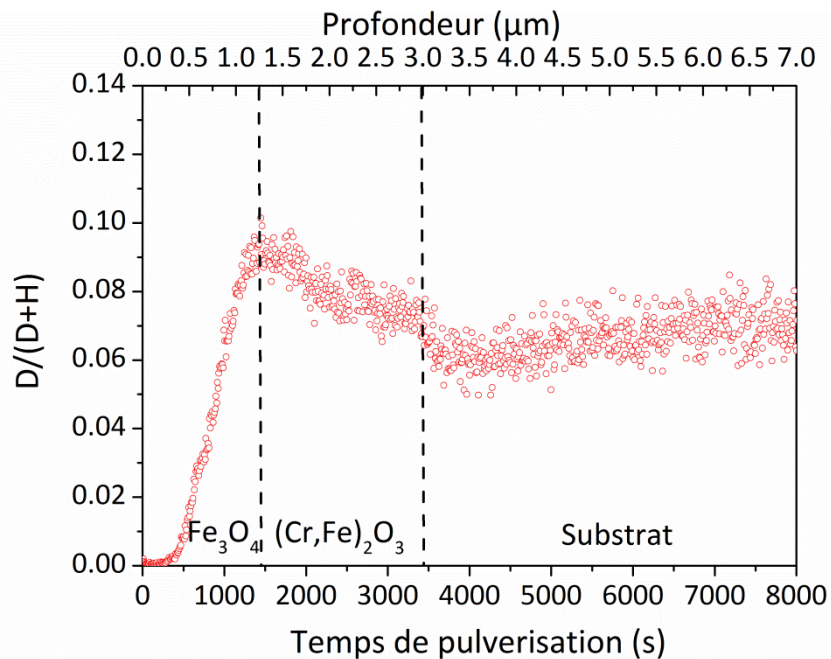
Le transport en phase gazeuse de l'espèce oxydante, selon le mécanisme proposé par Rahmel et Tobolski [16] (cf. §I.8.2) doit aussi être pris en considération. Ce mécanisme semble pouvoir expliquer la localisation des pores près de l'interface interne métal/couche de corrosion et la diminution de leur taille, par rapport à ce qui est observé généralement dans la littérature sous atmosphère sèche. Cette hypothèse est renforcée par Young [17] qui met en relation la diminution de la porosité de la couche d'oxyde avec un processus de diffusion qui délivre de l'hydrogène dans les pores et qui a lieu quand les espèces diffusantes sont les ions hydroxydes ou les molécules d'eau adsorbées sur la surface, en accord avec nos résultats.

Enfin, certains auteurs [18,19,20] suggèrent que la vapeur d'eau peut diffuser sous forme moléculaire via des nano-canaux présents dans la couche d'oxyde. Deux mécanismes seraient

responsables de la formation de ces nano-canaux : (1) la théorie de la croissance perforante (perforative growth theory) [21,22] et (2) la fissuration causée par une contrainte interne (cracking by internal stress field) [23,24]. Dans le premier cas, les nano-canaux, une fois formés, restent toujours ouverts, en raison de l'existence d'un équilibre thermodynamique entre la partie interne et externe du canal ; dans le deuxième cas les nano-canaux peuvent se fermer et s'ouvrir à l'infini. Ces deux théories de formation des nano-canaux coexistent et aucune des deux n'est prédominante. Bien que les observations MET de la coupe transversale d'un échantillon de K41X après 100 heures de vieillissement sous atmosphère cathodique mettent en évidence une couche de corrosion assez compacte, la présence des nano-canaux au sein de la couche d'oxyde ne peut, a priori, pas être exclue. Donc, la diffusion de la vapeur d'eau sous forme moléculaire via les nano-canaux, doit aussi être prise en considération.

#### V.1.4. Présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde

L'expérience de marquage isotopique sous  $Ar-1\%H_2-9\%D_2O$  a mis en évidence la présence d'hydrogène dans le film de corrosion formé sous atmosphère  $H_2-H_2O$  à  $800^\circ C$  ainsi que dans le substrat. Afin d'étudier plus dans le détail l'influence de l'hydrogène sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde, une expérience de marquage isotopique sous  $Ar-1\%D_2-9\%H_2O$  à  $800^\circ C$  pendant 48 heures a été réalisée. La Figure 5.8 montre la variation du rapport isotopique  $D/(D+H)$  en fonction de la profondeur de la couche d'oxyde mesurée par spectroscopie de masse d'ions secondaires.



**Figure 5.8 : Profil de composition du rapport isotopique  $D/(D+H)$  obtenu par analyse SIMS d'un échantillon de K41X non poli après 48h à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%D_2-9\%H_2O$ .**

Le profil  $D/(D+H)$  présente un maximum près de l'interface  $Fe_3O_4/(Cr,Fe)_2O_3$ , puis le signal décroît pour atteindre une valeur constante dans le substrat. Une accumulation de protons issus de  $H_2$  ( $D_2$ ) est ainsi mise en évidence à l'interface  $Fe_3O_4/(Cr,Fe)_2O_3$ . Dans leurs études des mécanismes de croissance des couches d'oxyde se formant sur les alliages métalliques à haute température et leur rôle de barrière contre la pénétration de l'hydrogène, Hecker et al. [25] ont montré que les couches de chromine constituent une barrière de

diffusion à l'hydrogène plus efficace que les oxydes de type spinelle Cr-Fe. Leurs résultats sont en accord avec l'accumulation de protons dans la couche de  $(Cr,Fe)_2O_3$ , montré sur la *Figure 5.8*.

L'hydrogène peut facilement pénétrer dans la couche d'oxyde grâce à son faible rayon moléculaire et à haute température il peut se dissoudre dans la chromine sous forme d'hydrogène neutre [26]. On peut donc supposer que de l'hydrogène gazeux peut s'accumuler dans les nanopores observés par microscopie électronique en transmission dans la partie interne de la couche de  $(Cr,Fe)_2O_3$ , près de l'interface avec le substrat (*cf. §III.2.1*).

En parallèle, l'hydrogène peut se dissoudre à haute température dans les oxydes métalliques comme proton interstitiel ( $H_i^\circ$ ) ou comme espèce hydroxyle ( $OH_o^\circ$ ).

La comparaison de la *Figure 5.8* avec la *Figure 5.6* met en évidence que le taux d'hydrogène dissous dans la couche d'oxyde provenant de  $H_2$  est beaucoup plus faible que celui issu de  $H_2O$ . Le proton provenant de  $H_2$  étant concentré dans la couche de  $(Cr,Fe)_2O_3$ , peut influencer la conductivité électrique de la couche d'oxyde, mais pas le comportement envers la corrosion.

## V.2. Sens de croissance de la couche d'oxyde pour un échantillon K41X poli miroir

### V.2.1. Expérience de marquage à l'or

Comme dans le cas de l'échantillon K41X non poli, une expérience de marquage à l'or a été réalisée sur l'échantillon poli afin d'identifier les mécanismes d'oxydation responsables de la croissance de la couche d'oxyde.

Après le dépôt de particules d'or, l'échantillon K41X poli miroir a été vieilli pendant 48 heures à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ . La *Figure 5.9* montre deux images prises par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale. Les particules d'or, qui apparaissent en clair, sont localisées, selon les zones observées, à la fois à l'interface métal/couche d'oxyde (*Figure 5.9a*) et au sein de la couche duplexe (*Figure 5.9b*).

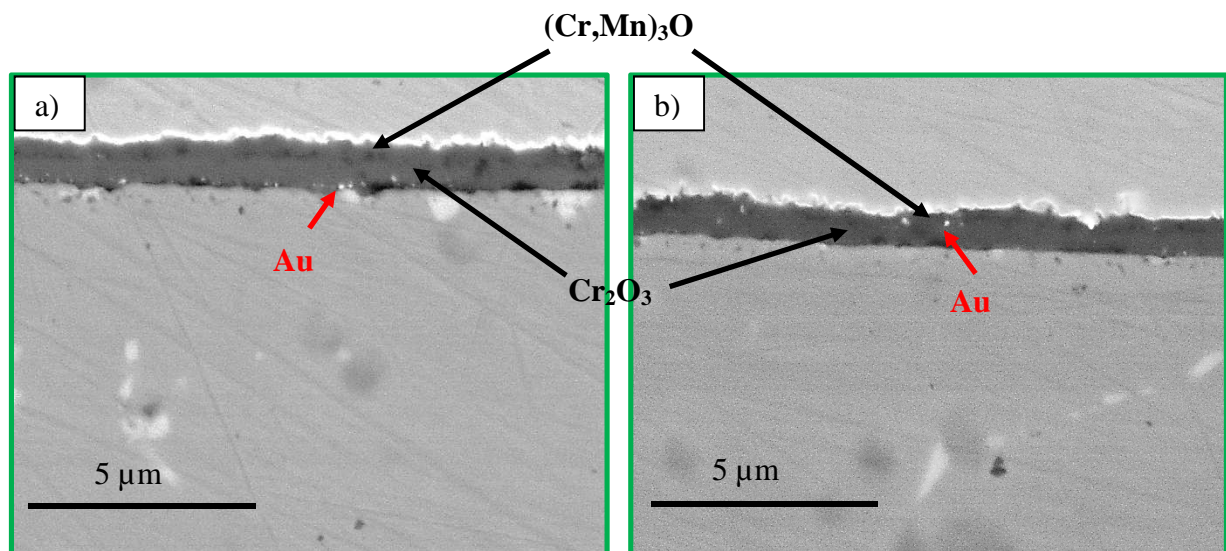


Figure 5.9 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après marquage à l'or suivi de 48h de vieillissement à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  ; (a) particules d'or à l'interface métal/couche d'oxyde ; (b) particules d'or au sein de la couche duplexe.

Le profil et les cartographies élémentaires (Figure 5.10 et 5.11) confirment que la couche duplexe est formée par un oxyde mixte de type spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  en partie externe et  $Cr_2O_3$  en partie interne. Cependant, et contrairement à l'échantillon non poli, les particules d'or n'ont pas pu être mises en évidence de cette façon. Leur présence aux endroits indiqués sur les Figures 5.9 a pu être confirmée uniquement par des analyses EDX ponctuelles.

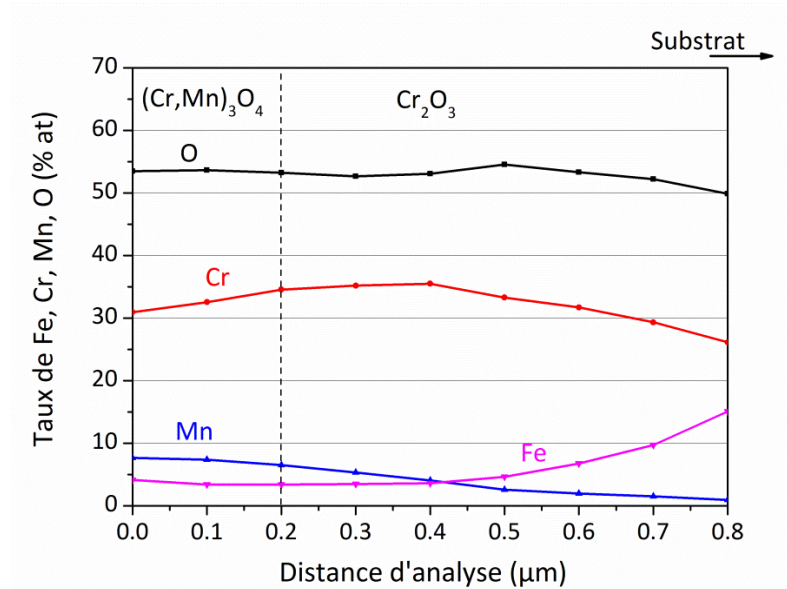


Figure 5.10 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir après marquage à l'or suivi de 48h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

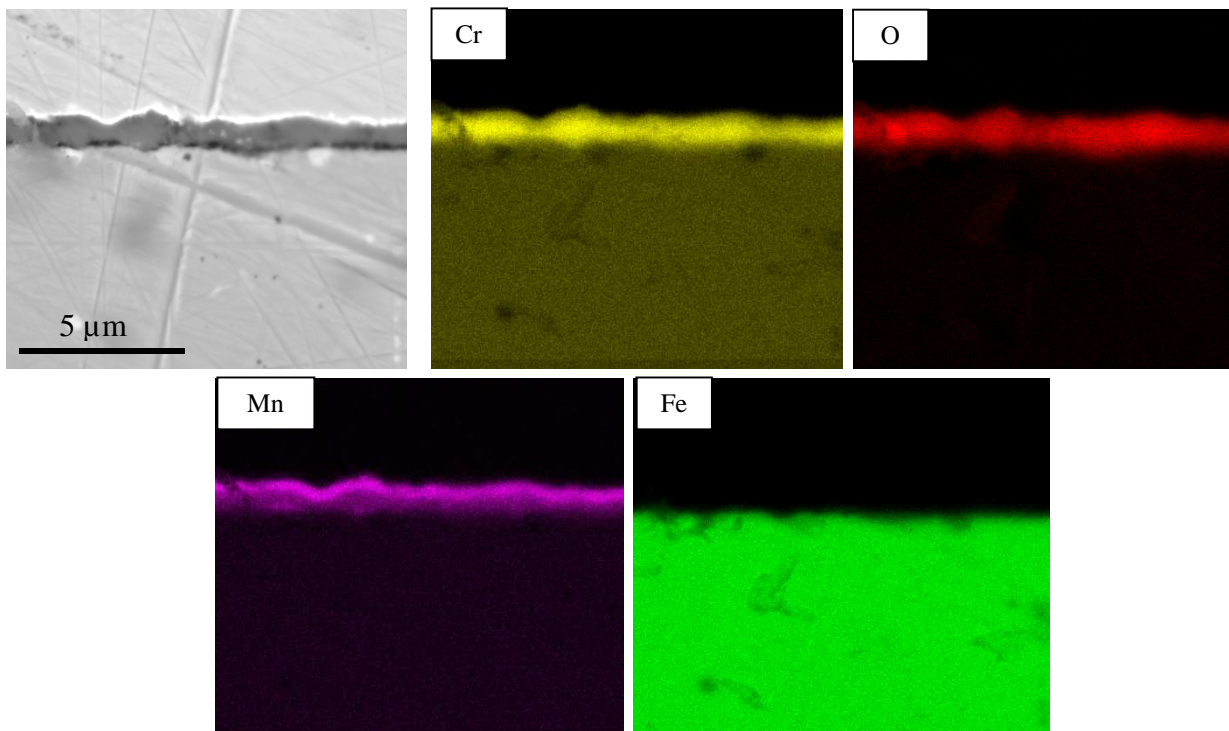


Figure 5.11 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage K41X poli miroir marqué à l'or après 48h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

La couche d'oxyde de type spinelle est toujours localisée au-dessus des particules d'or ; en revanche la couche de chromine s'est formée à la fois en dessous et au-dessus des particules

d'or. La localisation des phases par rapport à la position des marqueurs d'or laisse supposer une croissance cationique pour l'oxyde spinelle Cr-Mn et une croissance mixte anionique et cationique pour la chromine.

### V.2.2. Expérience de marquage isotopique sous mélange $H_2^{16}O/H_2^{18}O$

Une expérience de marquage isotopique sous  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  a également été réalisée sur l'échantillon poli, à  $800^\circ C$ , d'abord pendant 24 heures sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{16}O$  et ensuite pendant 24 heures de plus sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{18}O$ . L'échantillon a ensuite été analysé par spectroscopie de masse d'ions secondaires. Le profil de composition obtenu pour l'oxygène est présenté sur la *Figure 5.12a*. Les interfaces métal/ $Cr_2O_3$  et  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  ont été identifiées par comparaison avec les profils des métaux : Fe, Cr, Mn (*Figure 5.13*).

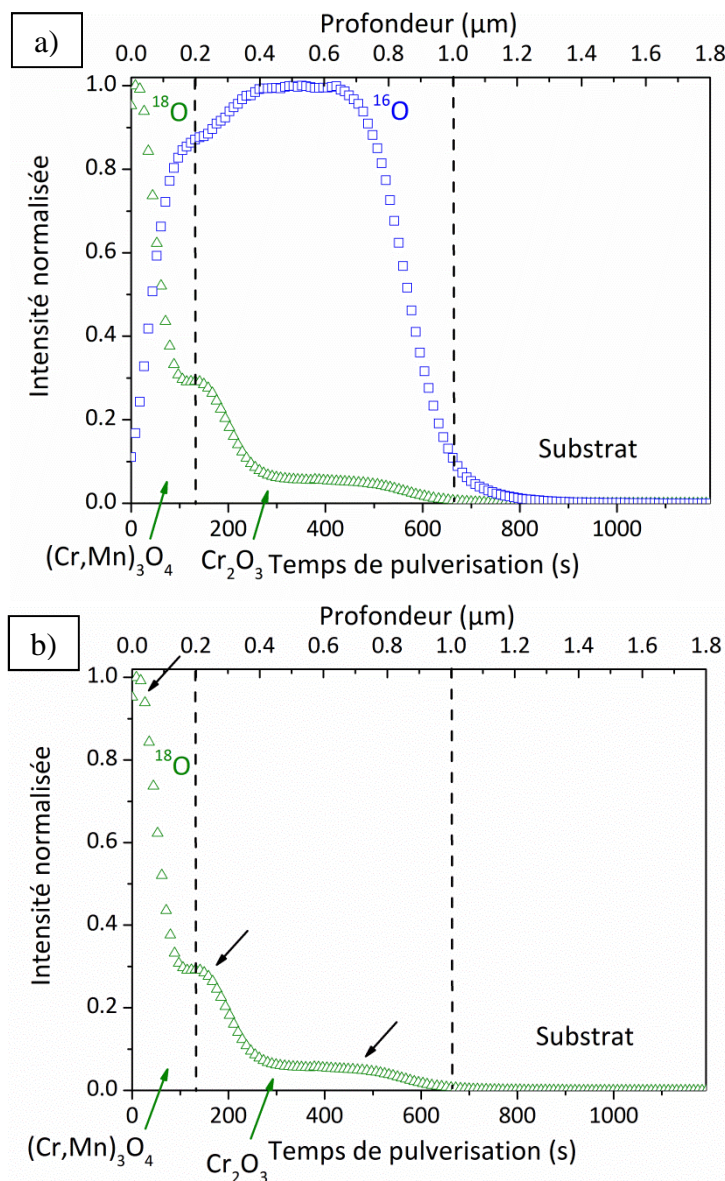
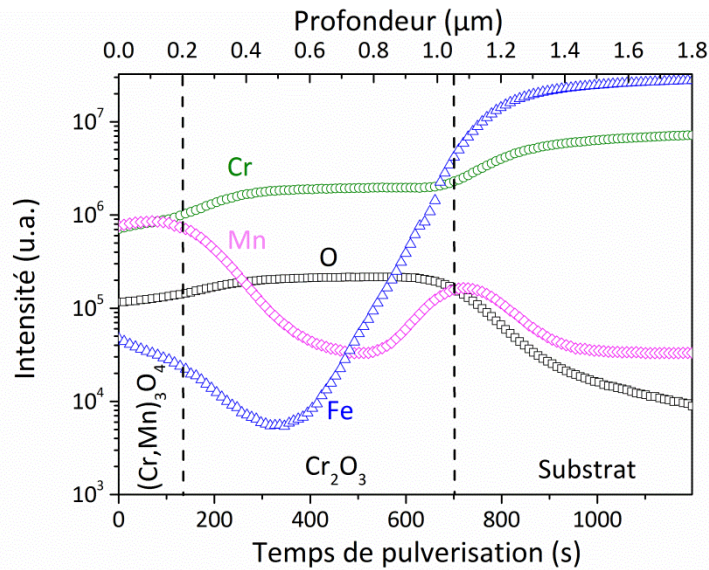


Figure 5.12 : Profils de composition obtenus par analyse SIMS de l'alliage K41X poli miroir après 24h d'oxydation sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{16}O$  et 24h sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{18}O$  à  $800^\circ C$  ; (a) profils de  $^{16}O$  et  $^{18}O$  ; (b) profil de  $^{18}O$ .





**Figure 5.13 : Profils de composition de Fe, Cr, Mn obtenus par analyse SIMS de l'alliage K41X poli miroir après 24h d'oxydations sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2^{16}O$  et 24h sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2^{18}O$  à 800°C.**

Le signal de l'isotope  $^{16}O$ , comme dans le cas précédent, est faible dans la partie externe de la couche d'oxyde et présente un maximum dans la partie interne. Cet isotope étant présent à la fois dans  $(Cr,Mn)_3O_4$  et dans  $Cr_2O_3$ , il montre que la formation des deux oxydes démarre dès les premières 24 heures d'oxydation.

Le signal de l'isotope  $^{18}O$  présente un maximum à l'interface externe gaz/couche d'oxyde et deux enrichissements localisés aux interfaces  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  et métal/ $Cr_2O_3$ , indiqués par les flèches noires sur la *Figure 5.12b*. Le maximum à l'interface gaz/couche d'oxyde indique que l'oxyde  $(Cr,Mn)_3O_4$  se forme essentiellement par diffusion de cations métalliques vers l'extérieur, en accord avec les résultats du marquage à l'or. Les deux enrichissements à l'intérieur de la couche d'oxyde donnent une indication sur la formation de la chromine : une partie par diffusion des ions chrome vers l'extérieur (enrichissement en  $^{18}O$  à l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$ ) et une partie par diffusion vers l'intérieur de l'espèce oxydante (enrichissement en  $^{18}O$  à l'interface métal/ $Cr_2O_3$ ). Les résultats de l'expérience de marquage à l'or sont en accord avec cette hypothèse : la présence de la chromine à la fois au-dessus et en dessous des particules d'or peut, en effet, être associée à une diffusion mixte cationique et anionique.

La microstructure de la couche de corrosion observée auparavant par microscopie électronique en transmission (*cf. §IV.1.1*) est en accord avec le mécanisme proposé. La couche de chromine est formée d'un mélange de larges grains colonnaires et de petits grains équiaxes. Les grains colonnaires sont typiquement associés à une croissance cationique de la couche d'oxyde [27,28] et les petits grains équiaxes à une croissance qui a lieu par diffusion anionique interne [4]. Les grains équiaxes sont localisés majoritairement dans la partie la plus interne de la couche de chromine, à proximité de l'interface avec le métal, où on observe un enrichissement en  $^{18}O$ . La présence de nanopores, également mise en évidence par microscopie électronique en transmission à l'interface chromine/spinelle Cr-Mn est expliquée par Quadackers et al. [29] par une croissance cationique de l'oxyde spinelle Cr-Mn (*cf. §IV.1.1*), en parfait accord avec les résultats du marquage isotopique.

La *Figure 5.14* schématise les mécanismes d'oxydation ainsi mis en évidence.

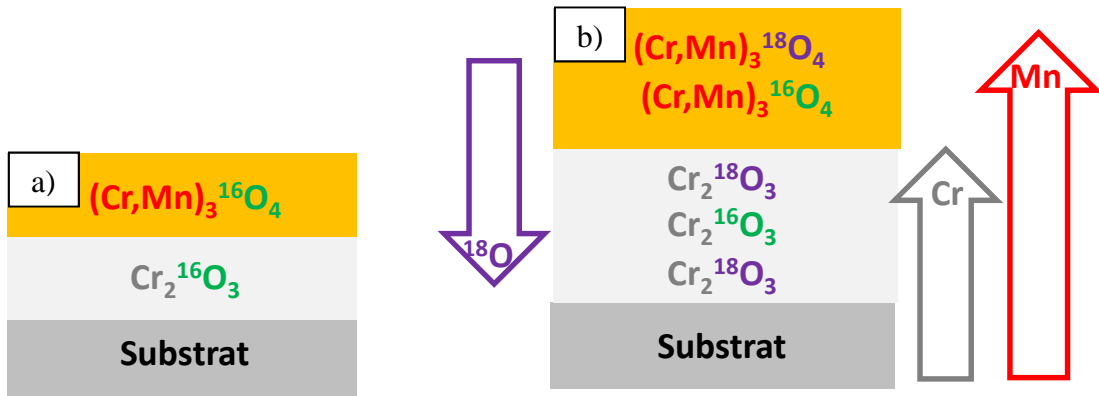


Figure 5.14 : Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde proposé pour l'alliage K41X poli miroir après 48h à 800°C sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  ; (a) à 24h ; (b) à 48h.

### V.2.3 Présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde

Des expériences de marquage isotopique sous  $Ar-1\%H_2-9\%D_2O$  ou sous  $Ar-1\%D_2-9\%H_2O$  n'ont pas pu être réalisées dans le cas de l'échantillon poli. Cependant, le profil de composition de l'hydrogène a été mesuré par spectroscopie de masse d'ions secondaires suite à l'expérience de marquage isotopique sous mélange  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  (Figure 5.15).

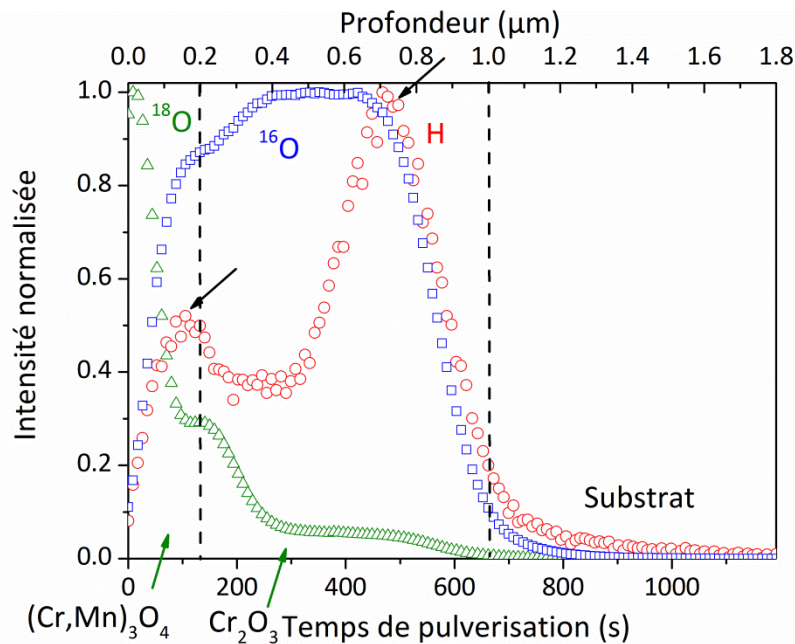


Figure 5.15 : Profil de composition de l'hydrogène obtenu par analyse SIMS d'un échantillon de K41X poli miroir après 24h d'oxydation sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{16}O$  et 24h sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2^{18}O$  à 800°C.

Deux maxima sont observables, indiqués par les flèches noires sur la Figure 5.15 : à l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  et à l'interface substrat/ $Cr_2O_3$ . Ces deux zones correspondent aux zones de formation de la chromine, respectivement par diffusion cationique externe des ions chrome et par diffusion anionique interne de l'espèce oxydante. L'origine du proton détecté dans la couche d'oxyde ne peut pas être identifiée avec précision (il peut provenir à la fois de  $H_2$  ou de  $H_2O$ ). Cependant, la position de ces deux maxima dans les zones de formation de la chromine, nécessitant la présence d'une espèce oxydante, laisse supposer qu'il s'agit de l'hydrogène issu de la décomposition de  $H_2O$ , qui libère des ions  $OH^-$ .

Concernant le maximum présent à l'interface chromine/spinelle Cr-Mn, une autre explication est envisageable : le pic d'hydrogène pourrait s'expliquer par la présence d'hydrogène gazeux, issu de H<sub>2</sub>, qui occupe les nanopores observés par microscopie électronique en transmission à cette interface.

Malgré le fait que la nature chimique de l'hydrogène dissous (proton interstitiel H<sub>i</sub><sup>°</sup>, espèce hydroxyle OH<sub>o</sub><sup>°</sup> ou molécule d'eau) ne soit pas connue, ainsi que son origine (H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O), la Figure 5.15 met en évidence que l'hydrogène est bien présent au sein de la couche d'oxyde ainsi que dans le substrat et qu'il diffuse de manière différente dans l'oxyde spinelle et dans la chromine.

### V.3. Bilan concernant les mécanismes d'oxydation

#### V.3.1. Echantillon brut de réception

L'ensemble des résultats des essais de marquage a permis de proposer un mécanisme d'oxydation pour l'alliage K41X non poli à 800°C sous atmosphère cathodique. Les phénomènes qui interviennent lors de la croissance de la couche de corrosion sont schématisés sur la Figure 5.16.

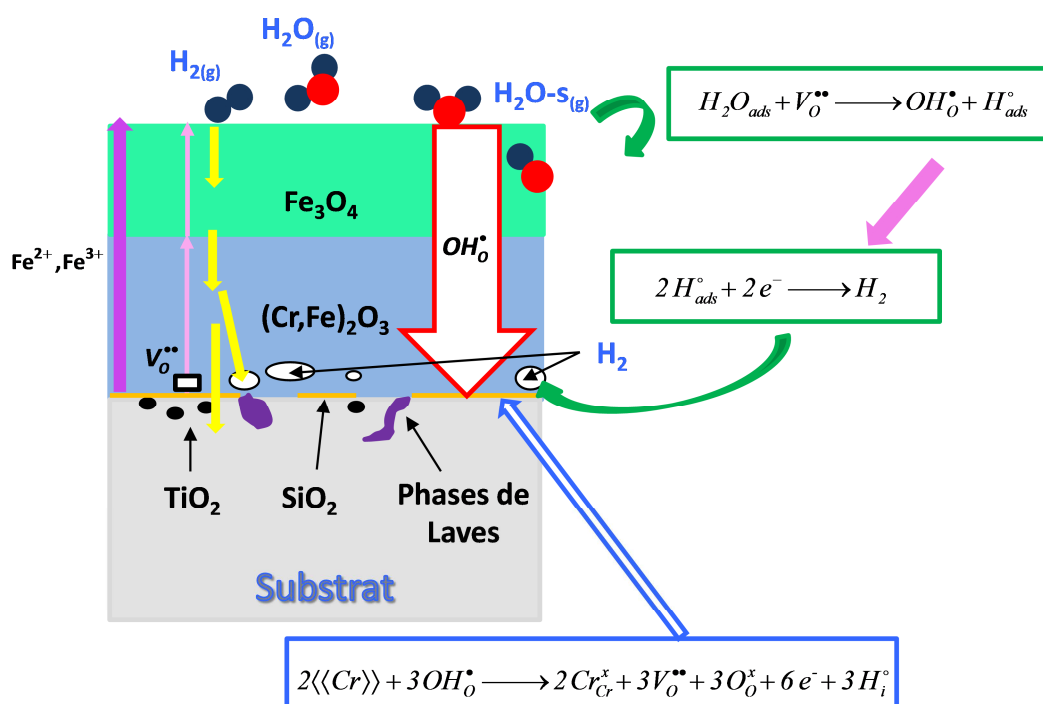


Figure 5.16 : Schéma du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage K41X non poli à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

Les essais de marquage à l'or et à l'aide des isotopes H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O ont montré que la croissance de la couche duplexe a lieu par diffusion mixte cationique du fer et anionique de l'espèce oxydante. La formation de (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'oxyde spinelle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a lieu dès les 24 premières heures d'oxydation. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se formerait par diffusion vers l'extérieur des ions Fe qui réagissent avec l'oxygène du milieu. (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se formerait par réaction entre les ions Cr du substrat et l'espèce oxydante, qui diffuse vers l'intérieur à travers le réseau de la

magnétite ; l'enrichissement en Fe peut provenir de la diffusion cationique de ces ions. La faible variation d'épaisseur de la couche d'oxyde observée entre 200 et 1000 heures (cf. §III.2.3) peut suggérer un rôle de barrière de la couche de (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contre la diffusion vers l'extérieur des ions Fe. Même si les données de la littérature ne démontrent pas clairement cet effet, elles tendent à montrer que la diffusion du Fe dans la chromine est un processus lent [30,31]. Il est donc raisonnable de supposer que la formation d'une couche suffisamment compacte de (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dès le début du vieillissement puisse être l'étape limitante du processus d'oxydation. En effet, une fois le film d'oxyde de type chromine formé, les ions fer diffusent vers l'extérieur à travers la couche de (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais leur flux est ralenti.

Le test de marquage sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%D<sub>2</sub>O a montré que l'espèce oxydante semble être OH<sup>•</sup>, issu de la réaction de décomposition des molécules H<sub>2</sub>O réagissant avec des lacunes d'oxygène ayant diffusé jusqu'à la surface. Cette réaction génère aussi des protons (H<sup>+</sup>) qui sont injectés dans le film de corrosion et qui peuvent conduire à du dihydrogène gazeux (H<sub>2</sub>), pouvant s'accumuler dans les nanopores localisés près de l'interface interne métal/couche d'oxyde ou diffuser dans le métal.

Concernant l'hydrogène issu de H<sub>2</sub>, un essai de marquage sous Ar-1%D<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O a mis en évidence qu'il diffuse à travers la couche duplexe, plus rapidement à travers Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jusqu'à atteindre le substrat. En raison de son faible rayon moléculaire, l'hydrogène peut pénétrer dans la couche d'oxyde [26] et se dissoudre dans la couche de type chromine sous la forme d'hydrogène neutre [26], qui pourrait occuper les nanopores présents à proximité de l'interface métal/oxyde, comme l'hydrogène issu de H<sub>2</sub>O.

### V.3.2. Echantillon poli miroir

La Figure 5.17 schématise le mécanisme d'oxydation proposé pour l'alliage K41X nu poli miroir à 800°C sous mélange Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

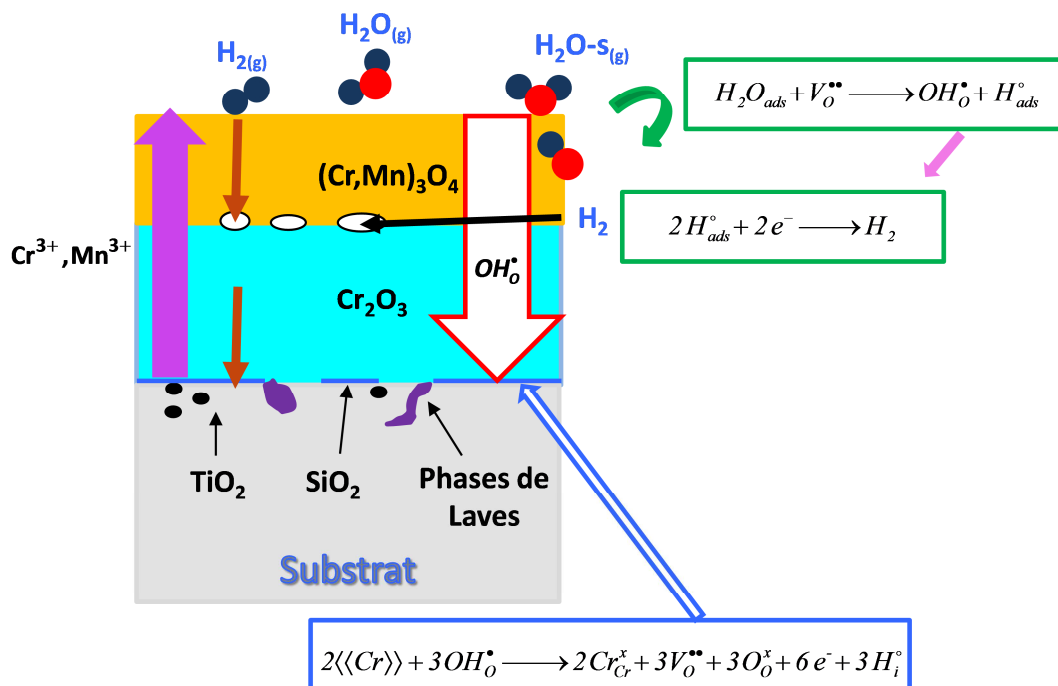


Figure 5.17 : Schéma du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage K41X poli miroir à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

Les résultats du marquage à l'or et du marquage isotopique sous mélange  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  semblent indiquer que la croissance des deux oxydes qui forment la couche duplexe a lieu à travers deux mécanismes différents. L'oxyde spinelle Cr-Mn se formerait majoritairement par diffusion cationique externe, tandis que la chromine semble croître par diffusion mixte anionique et cationique. Il y aurait donc trois lieux différents de la croissance des oxydes. Cette idée est renforcée par les observations morphologiques réalisées par microscopie électronique en transmission qui révèlent que la chromine est constituée d'un mélange de grains colonnaires et de petits grains équiaxes.

La présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde a été clairement démontrée laissant supposer que l'espèce oxydante est à nouveau  $OH^\bullet$  principalement.

La réaction qui conduit à la formation de l'espèce hydroxyle ( $OH^\bullet$ ), génère également des protons ( $H^+$ ) qui sont injectés dans la couche d'oxyde, où ils peuvent former du dihydrogène ( $H_2$ ). Par conséquent, non seulement l'hydrogène issu de  $H_2$  peut s'accumuler dans les pores localisés à l'interface  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$ , mais aussi l'hydrogène issu de  $H_2O$ .

Le mécanisme d'oxydation proposé est vérifié jusqu'à 3000 heures de vieillissement (cf. §IV.1.3). Cependant, compte tenu du faible taux de manganèse contenu dans l'alliage, on peut supposer que, après des longs temps d'exposition (supérieurs à 3000 heures), le flux d'ions manganèse diffusant vers l'extérieur devienne quasiment nul et que la diffusion des autres ions métalliques (notamment le Fe) devienne importante.

## V.4. Références

---

- [1] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz, S. Chevalier, *Scripta Materialia* 57 (2007) 671-674.
- [2] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, *Materials Science and Engineering A* 477 (2008) 259-270.
- [3] J. Ehlers, D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Corrosion Science* 48 (2006) 3428-3454.
- [4] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund, *Oxidation of Metals* 54 (2000) 1-10.
- [5] Sébastien Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température*, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
- [6] F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, L. Martinelli, R. Molins, S. Perrin, F. Rouillard, *Corrosion et protection des matériaux à haute température*, Presses des Mines collection science de la matière (2011).
- [7] A. Galerie, Y. Wouters and M. Caillet, *Materials Science Forum* 369–372 (2001) 231-238.
- [8] S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit and A. Galerie, *Materials at High Temperature* 17 (2000) 231-235.
- [9] S. Warren, W. R. Flavell, A. G. Thomas, J. Hollingworth, P. M. Dunwoody, S. Downes, C. Chen, *Surface Science* 436 (1999) 1-8.
- [10] D. Abriou, J. Jupille, *Surface Science* 430 (1999) L527-L532.
- [11] F. Jambon, L. Marchetti, F. Jomard, J. Chêne, *Journal of Nuclear Materials* 414 (2011) 386-392.
- [12] T. Norby, *Journal de Physique IV*, 3 (C9) 99-106 (1993).
- [13] N. Agmon, *Chemical Physics Letters* 244 (1995) 456-462.
- [14] X. G. Zheng, D. J. Young, *Oxidation of Metals* 42 163 (1994) 163-190.
- [15] A. H. Heuer, *Journal of European Ceramic Society* 28 (2008) 1459-1507
- [16] A. Rahmel, J. Tobolski, *Corrosion Science* 5 (1965) 333-346.
- [17] D.J. Young, *Materials Science Forum* 595-598 (2008) 1189-1197.
- [18] L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, S. Delpech, G. Santarini, J. Favergeon, G. Moulin, M. Tabarant, G. Picard, *Corrosion Science* 50 (2008) 2523-2536.
- [19] L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, S. Bosonnet, G. Picard, G. Santarini, *Corrosion Science* 50 (2008) 2537-2548
- [20] L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, G. Picard, G. Santarini, *Corrosion Science* 50 (2008) 2549–2559.
- [21] G. B. Gibbs, R. Hales, *Corrosion Science* 17 (1977) 487-507.
- [22] A. Brückman, R. Emmerich, S. Mrowec, *Oxidation of Metals* 5 (2) (1972) 137-147
- [23] A. Atkinson, D. W. Smart, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 2886-2893.
- [24] P. Kofstad, *Oxidation of Metals* 24 (5/6) (1985) 265-276.
- [25] R. Hecker, D. Stöver, H. Jonas and H. P. Buchkremer, *Journal of Nuclear Materials* 171 (1990) 84-93.
- [26] M. Tanaka, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, *The Iron and Steel Institute of Japan* 51 (4) (2011) 638-644.
- [27] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Materials Science and Engineering A*343 (2003) 257-264.
- [28] P. Kofstad : *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science (1988).
- [29] W.J. Quadackers, J. Zurek, *Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments*, in *Shreir's Corrosion 2010* Elsevier Oxford 407.

[30] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Silva, F. Jomard, *Materials Science and Engineering A* 392 (2005) 254–261.

[31] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, *Oxidation of Metals* 37 (1992) 81-93.





## Chapitre VI

*Comportement de l'alliage Fe-Ni-Co  
dans les atmosphères représentatives de  
l'électrolyseur*



<b>Chapitre VI. Comportement de l'alliage Fe-Ni-Co dans les atmosphères représentatives de l'électrolyseur</b>	<b>165</b>
<b>VI.1. Comportement sous atmosphère anodique O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>165</b>
VI.1.1. Caractérisation des couches d'oxyde	165
VI.1.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde	169
<b>VI.2. Comportement sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>170</b>
VI.2.1. Caractérisation des couches d'oxyde	170
VI.2.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde	173
<b>VI.3. Discussion des résultats obtenus pour l'alliage Fe-Ni-Co</b>	<b>174</b>
<b>VI.4. Références</b>	<b>176</b>



## Chapitre VI. Comportement de l'alliage Fe-Ni-Co dans les atmosphères représentatives de l'électrolyseur

Dans le *Chapitre IV*, il a été montré que l'alliage K41X brut de réception peut être utilisé en tant qu'interconnecteur dans les systèmes EVHT, sous atmosphère  $H_2-H_2O$ , s'il a été préalablement soumis à une pré-oxydation sous air. Cependant, son utilisation sous  $O_2-H_2O$  est limitée par le phénomène d'évaporation des espèces chromées. Une des conséquences majeures de ce phénomène est l'épuisement du réservoir de chrome contenu dans l'alliage qui peut se traduire, en pratique, par la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde. De plus, dans les systèmes EVHT, le phénomène d'évaporation/re-condensation du chrome à l'anode peut se produire.

Afin de limiter ces problèmes, une des solutions proposées dans le cadre du projet ICARE a été de développer des revêtements protecteurs qui, pour des raisons de confidentialité, ne seront pas présentés dans le manuscrit. La deuxième stratégie a été de tester l'alliage Fe-Ni-Co décrit dans le §II.1.2, ne contenant pas de chrome. Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus pour l'alliage Fe-Ni-Co dans les deux atmosphères représentatives de l'électrolyseur :  $95\%O_2-5\%H_2O$  pour le côté anodique et  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  pour le côté cathodique. Pour chaque environnement, la tenue à la corrosion et la conductivité électrique ont été évaluées. Une description de la morphologie et de la nature des couches de corrosion formées sera présentée, ainsi que l'évolution du paramètre ASR. Les essais décrits dans ce chapitre ont été réalisés sur des échantillons n'ayant subi aucun polissage, juste un dégraissage aux ultrasons dans l'éthanol.

### VI.1. Comportement sous atmosphère anodique $O_2-H_2O$

#### VI.1.1. Caractérisation des couches d'oxyde

Après 100 heures d'oxydation à  $800^\circ C$  sous  $95\%O_2-5\%H_2O$ , la surface de l'alliage Fe-Ni-Co est recouverte d'un film de corrosion hétérogène (*Figure 6.1*). Des plaquettes et des grains de forme irrégulière recouvrent d'une manière aléatoire une couche assez compacte et localement boursouflée, riche en fer et cobalt. Les analyses EDX ont mis en évidence une quantité de fer plus élevée dans les grains externes que dans la sous-couche, tandis que pour les plaquettes aucune différence significative en termes de composition chimique n'a pu être mise en évidence.

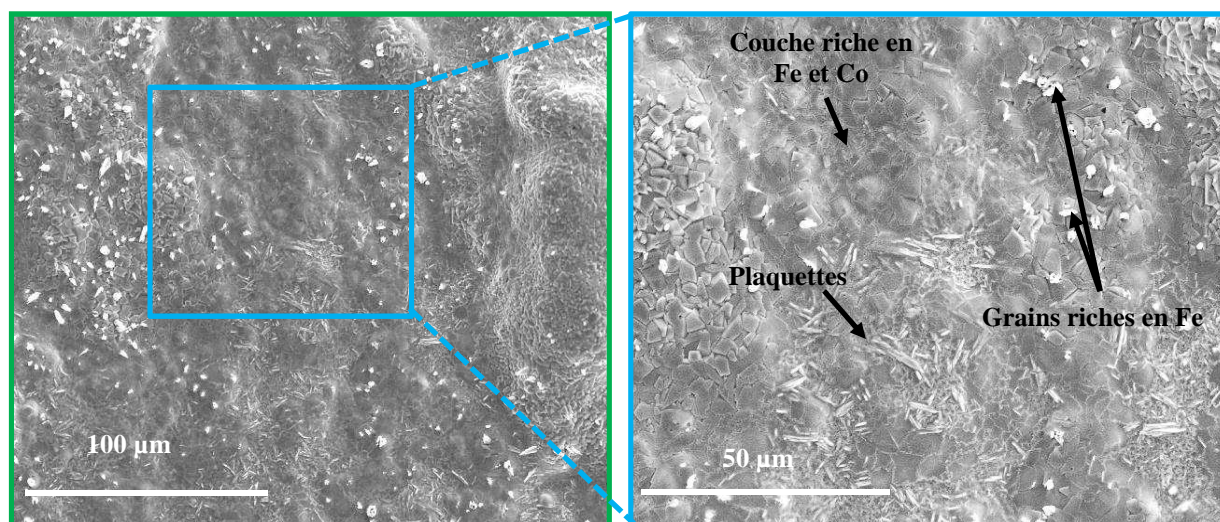


Figure 6.1 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

Deux phases ont été identifiées par analyse DRX à angle d'incidence fixe de 8° (Figure 6.2) : l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une phase d'oxyde spinelle de type (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, proche de la stœchiométrie CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aucune raie correspondant au substrat n'a été détectée, laissant donc supposer que la couche d'oxyde formée est assez épaisse.

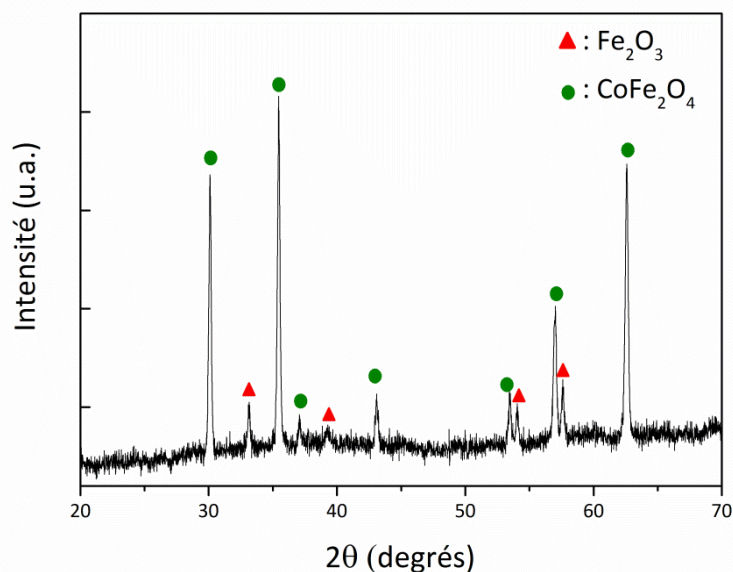


Figure 6.2 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

L'échantillon Fe-Ni-Co oxydé 100 heures à 800°C sous atmosphère anodique a également été étudié en coupe transversale. Une image obtenue par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés est présentée sur la Figure 6.3. Malgré la présence des cavités à proximité de l'interface interne avec le métal, on peut observer que la couche de corrosion, d'épaisseur moyenne d'environ 60 µm est globalement adhérente au substrat. Une zone d'oxydation interne est observable dans le substrat sur une profondeur d'environ 70 µm.

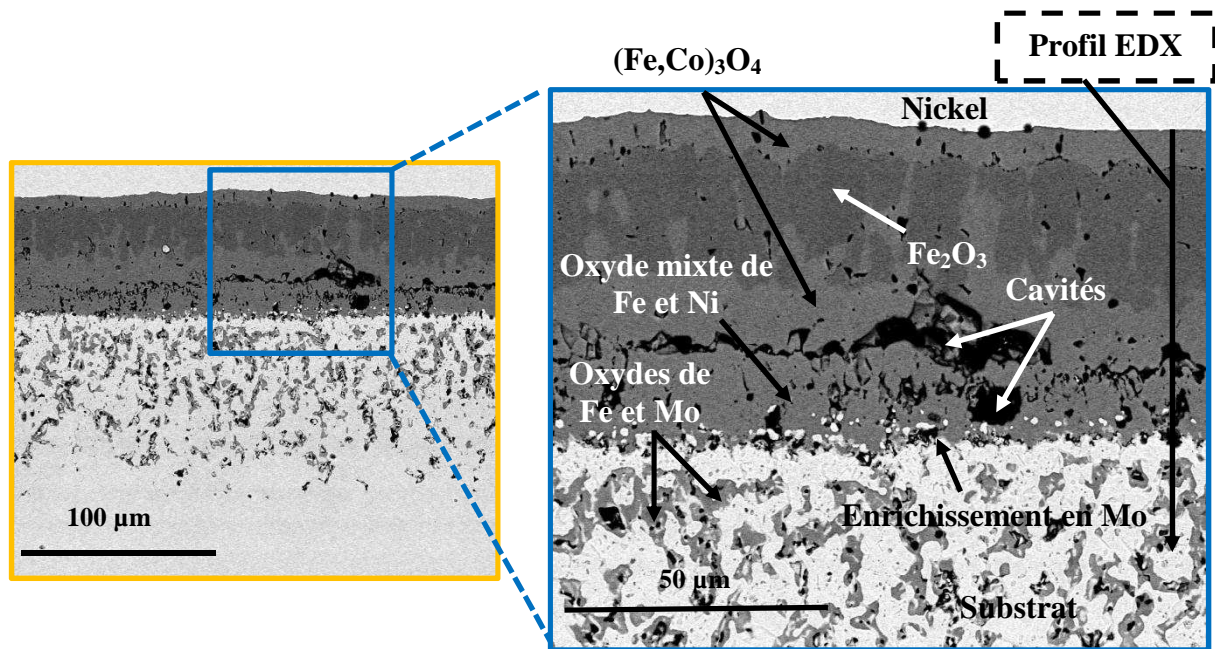


Figure 6.3 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

Le profil élémentaire réalisé par analyse EDX (*Figure 6.4*) et les cartographies élémentaires (*Figure 6.5*) montrent que la couche de corrosion est composée d'un oxyde de fer, probablement Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un oxyde mixte de Fe-Co de type (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, comme le suggèrent les résultats obtenus par DRX à la surface et en bon accord avec les données disponibles dans la littérature [1,2]. L'oxyde mixte de Fe-Co est présent à la fois à la surface et dans la partie interne de la couche d'oxyde ; entre ces deux zones, on retrouve uniquement de l'oxyde de fer. A proximité de l'interface avec le substrat, une zone riche en Fe et Ni a été mise en évidence. La phase correspondante n'a pas été détectée lors de l'analyse DRX car localisée à une profondeur trop importante dans la couche d'oxyde. Deux types d'oxydes internes sont observables dans le substrat : des oxydes riches en Fe et Mo, qui apparaissent en contraste sombre sur la *Figure 6.3* et, plus en profondeur, des oxydes de Mo, mis en évidence par les cartographies élémentaires (*Figure 6.5*). Un enrichissement en Mo est aussi discernable à l'interface métal/couche d'oxyde.

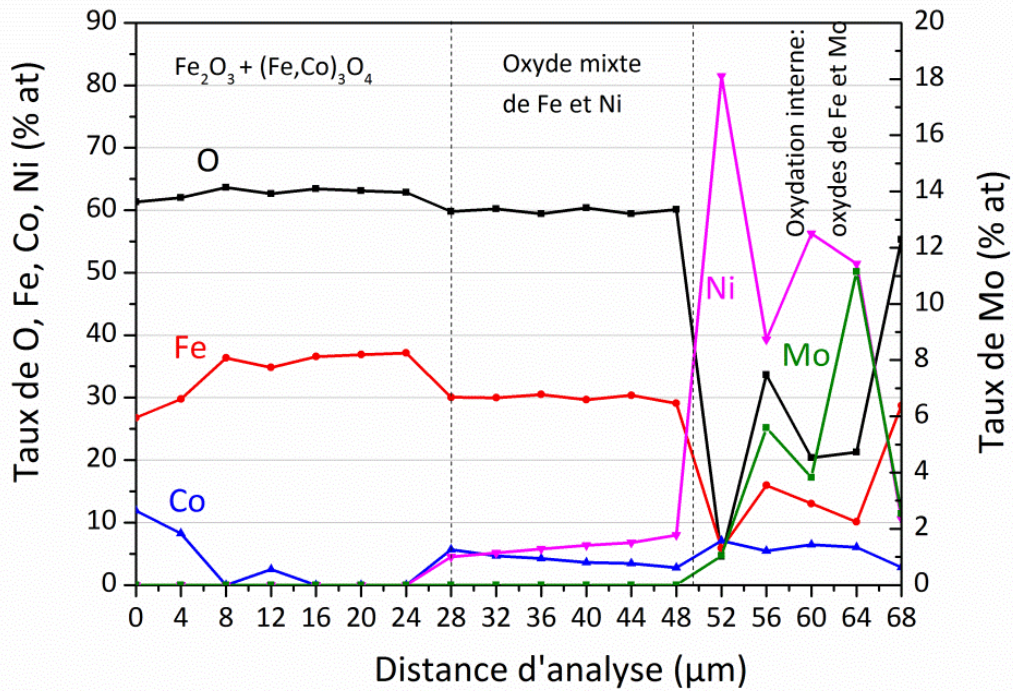


Figure 6.4 : Profil EDX obtenu sur une coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.

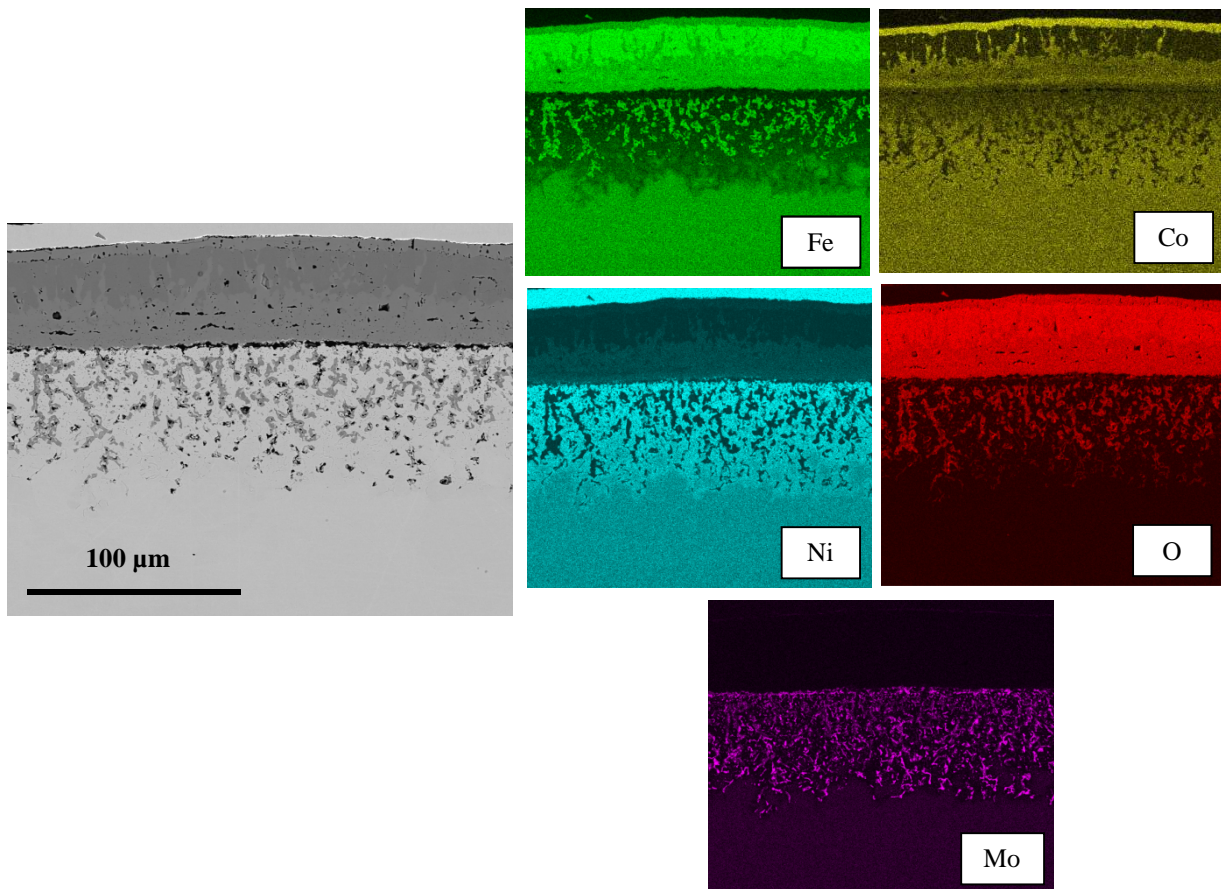
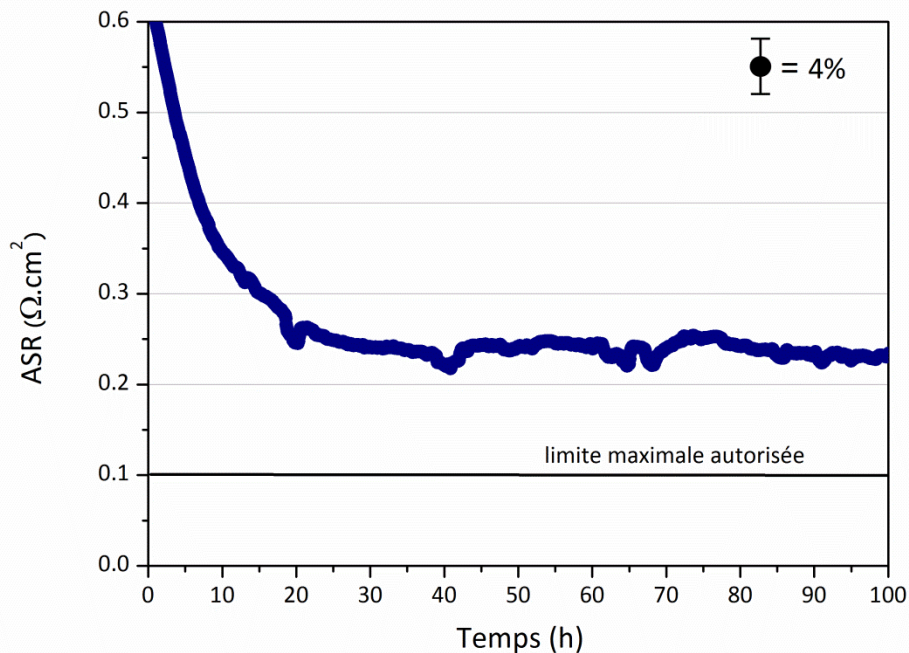


Figure 6.5 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.



### VI.1.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde

L'évolution du paramètre ASR de l'alliage Fe-Ni-Co pendant 100 heures d'oxydation à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O est présentée sur la *Figure 6.6*. La valeur ASR diminue au cours des trente premières heures, pour atteindre environ 0,23 Ω.cm<sup>2</sup> et reste ensuite constante jusqu'à la fin de l'essai. La valeur ainsi mesurée est plus élevée que la limite maximale fixée de 0,1 Ω.cm<sup>2</sup>.



**Figure 6.6 :** Variation du paramètre ASR de l'alliage Fe-Ni-Co pendant 100h à 800°C sous 95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O (mesure réalisée après 100h de pré-oxxydation dans les mêmes conditions).

La faible conductivité de l'alliage Fe-Ni-Co sous atmosphère anodique est surprenante, surtout tenant compte du fait que la couche d'oxyde est composée majoritairement d'un mélange de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La conductivité électrique de l'oxyde spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mesurée à 800°C sous air (0,93 S.cm<sup>-1</sup> [3]), est d'un ordre de grandeur plus élevée que celle de l'oxyde spinelle (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, qui se forme sur la surface des alliages chromino-formeurs (0,061 S.cm<sup>-1</sup> pour Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> [4]). La phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quant à elle, présente une conductivité électrique encore plus élevée que celle de l'oxyde spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [5].

Sur la base de ces considérations, le mauvais comportement électrique de l'alliage Fe-Ni-Co est probablement lié à l'importante épaisseur de la couche d'oxyde formée. Cependant, d'autres facteurs peuvent affecter d'une manière négative le paramètre ASR, dont l'existence de pores à proximité de l'interface avec le métal. La ségrégation de Mo, probablement sous la forme oxydée, à l'interface métal/couche d'oxyde, pourrait aussi contribuer à réduire le passage du courant. La phase riche en Fe et Ni à proximité de l'interface avec le substrat, dont la stœchiométrie n'a pas été identifiée, ne semblerait pas affecter négativement les propriétés électriques. En fait, si on suppose que cette phase est un oxyde spinelle de type (Fe,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sa conductivité électrique est égale à 0,26 S.cm<sup>-1</sup> à 800°C sous air [3], du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Enfin, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction doit être considérée, elle peut induire des différences importantes par rapport au comportement sous air. Holt et Kofstad [6] ont démontré que la conductivité électrique de la chromine est affectée négativement par la dissolution de l'hydrogène dans la couche d'oxyde. Un effet similaire

pourrait être transposé à notre étude. Néanmoins, cette possibilité doit être considérée avec précaution, car à notre connaissance cet effet n'a jamais été mis en évidence dans le cas des alliages basés sur le système Fe-Ni-Co.

## VI.2. Comportement sous atmosphère cathodique H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

### VI.2.1. Caractérisation des couches d'oxyde

La morphologie de surface de l'alliage Fe-Ni-Co oxydé pendant 100 heures à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O est montrée sur la *Figure 6.7*. La couche de corrosion, riche en fer, est assez homogène et formée par des grains facettés.

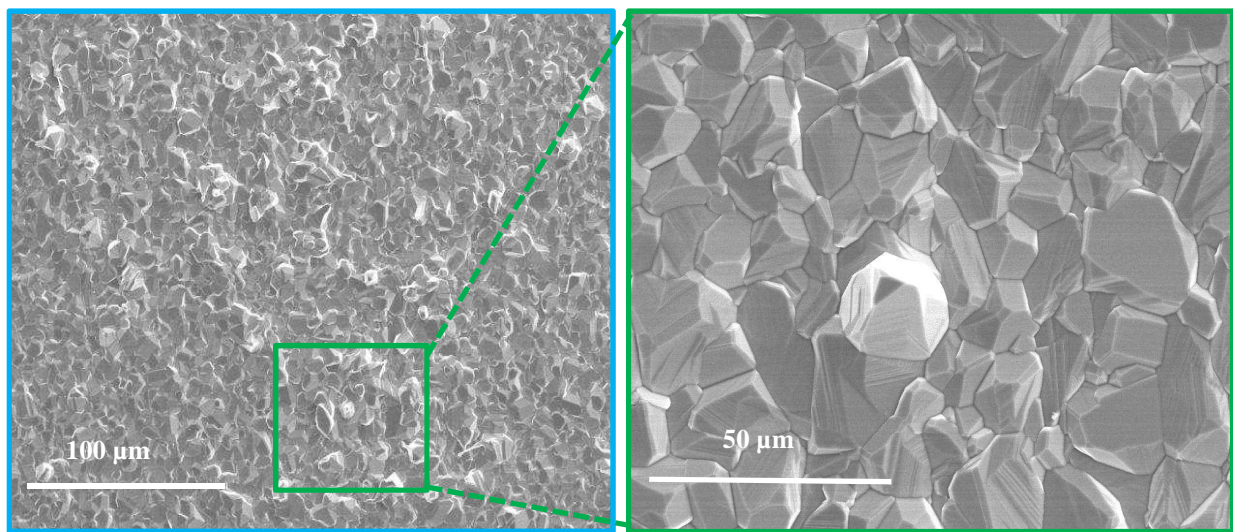


Figure 6.7 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires de la surface de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

L'analyse par diffraction des rayons X à angle d'incidence fixe de 8° (*Figure 6.8*) révèle la présence d'un oxyde de fer de type magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Aucune raie du substrat n'est visible sur le diffractogramme, laissant supposer la formation d'une couche d'oxyde relativement épaisse comme dans le cas de l'oxydation sous atmosphère O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

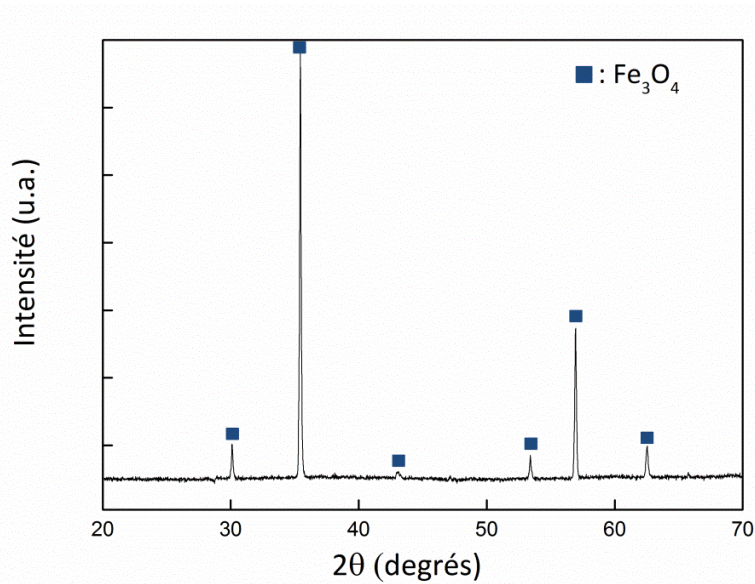


Figure 6.8 : Diffractogramme des rayons X de la surface de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

L'observation par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co (Figure 6.9) a mis en évidence une couche d'oxyde d'épaisseur moyenne d'environ 15  $\mu m$ , formée de gros grains et présentant des porosités importantes près de l'interface avec le substrat.

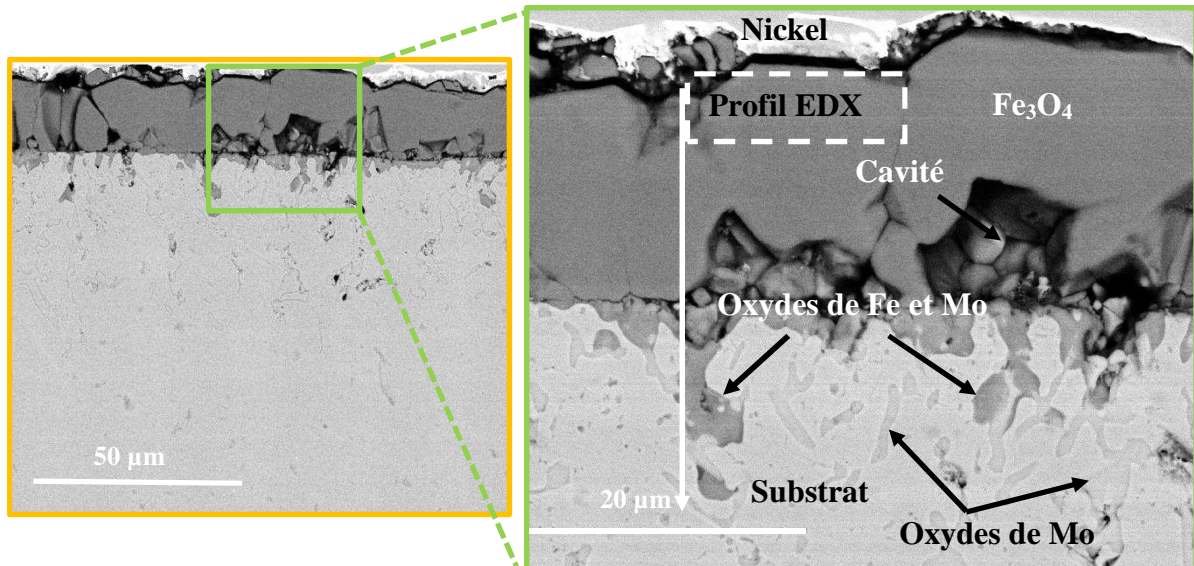


Figure 6.9 : Observation par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

Le profil EDX (Figure 6.10) montre que la couche de corrosion est composée exclusivement de magnétite ( $Fe_3O_4$ ).

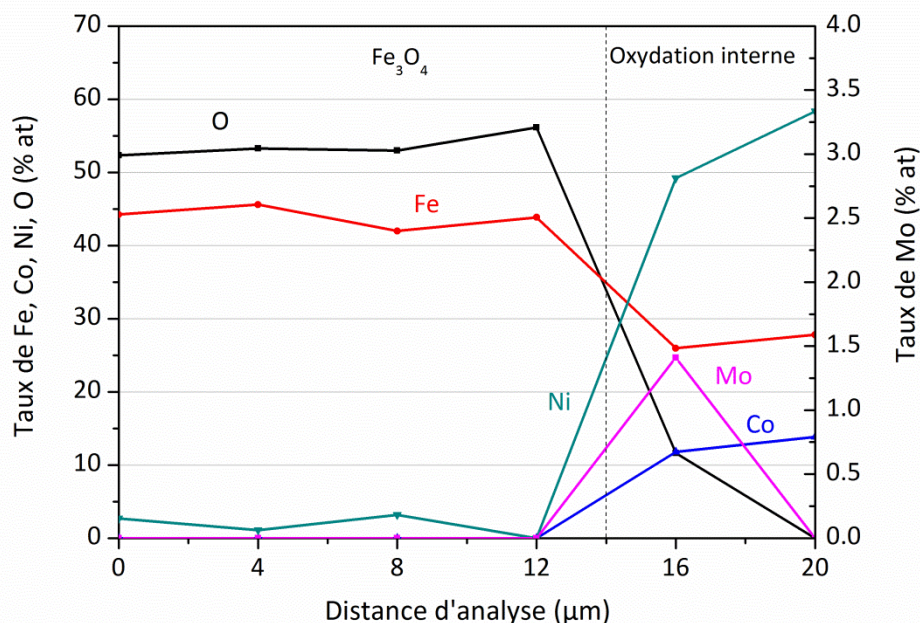


Figure 6.10 : Profil EDX mesuré sur une coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O.

Comme dans le cas de l'oxydation en milieu anodique, le phénomène d'oxydation interne est toujours observé. Après exposition sous mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, les cartographies élémentaires (Figure 6.11) mettent en évidence la formation de deux types d'oxydes internes :

- des oxydes riches en Fe et Mo, principalement à l'interface métal/couche d'oxyde, qui apparaissent en contraste sombre sur la Figure 6.9 ;
- des oxydes de Mo observables en contraste clair dans le substrat.

Globalement, en tenant compte des deux oxydes, le phénomène d'oxydation interne est observable sur une profondeur d'environ 30 µm dans le substrat.

La formation de la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est en accord avec les données thermodynamiques (diagramme d'Ellingham) : cette phase est stable sous Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O ( $p_{O_2} = 10^{-17}$  bar). En revanche, cette pression partielle équivalente en oxygène n'est pas suffisante pour permettre l'oxydation des éléments plus nobles de l'alliage, tels que Co et Ni, dont les oxydes correspondants ne sont pas stables dans les conditions représentatives de la chambre cathodique d'un électrolyseur, simulées dans cette étude.

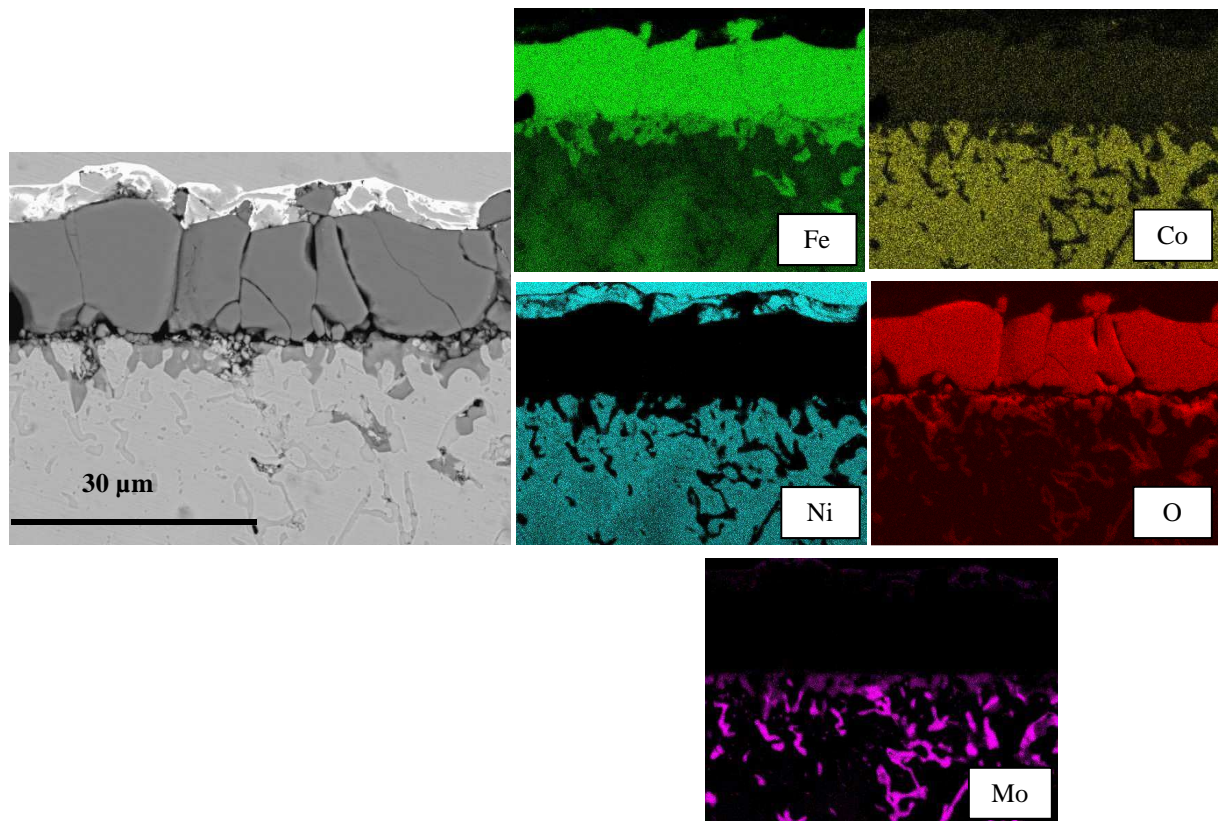
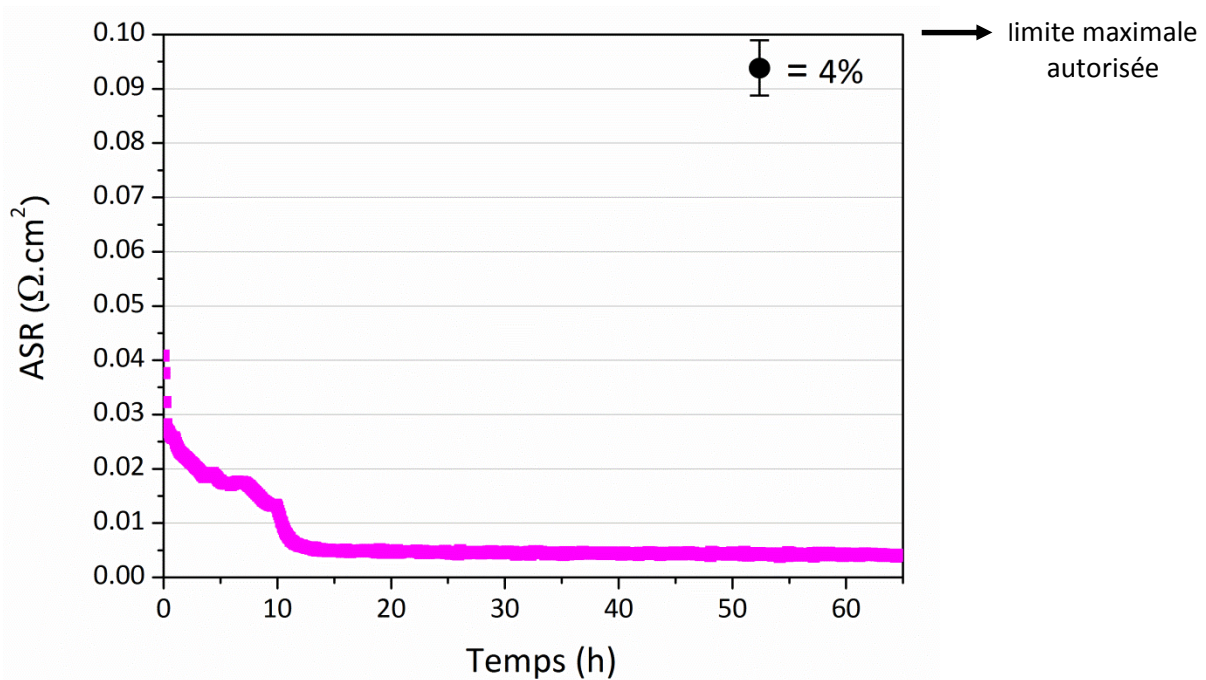


Figure 6.11 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale de l'alliage Fe-Ni-Co après 100h de vieillissement à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ .

### VI.2.2. Conductivité électrique de la couche d'oxyde

L'évolution du paramètre ASR de l'alliage Fe-Ni-Co à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  est présentée sur la *Figure 6.12*. Lors des dix premières heures de mesure, la valeur du paramètre ASR diminue rapidement pour se stabiliser, ensuite, autour de 0,004  $\Omega.cm^2$ . Cette valeur, qui est très inférieure à 0,1  $\Omega.cm^2$  (valeur maximale autorisée), reste constante jusqu'à la fin de l'essai.



**Figure 6.12 : Variation du paramètre ASR de l'alliage Fe-Ni-Co pendant 100h à 800°C sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  (mesure réalisée après 100h de pré-oxydation dans les mêmes conditions).**

La magnétite, qui se forme à la surface de l'alliage lors de l'oxydation sous atmosphère cathodique, présente à 800°C une valeur de conductivité proche de  $195 \text{ S.cm}^{-1}$ , supérieure à celle de tous les oxydes spinelles [7]. A titre d'exemple, cette valeur est plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle de la chromine ( $\sigma = 0,01 \text{ S.cm}^{-1}$  à 800°C [8]) et des oxydes spinelles  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  ( $0,061 \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  [9]) et varie très peu avec la pression partielle en oxygène [10]. Les propriétés électriques de la magnétite pourraient donc expliquer le bon paramètre ASR mesuré, malgré la présence de plusieurs facteurs pouvant affecter négativement la conductivité électrique de l'alliage, tels que la présence des porosités à l'interface métal/oxyde et une épaisseur importante de la couche de corrosion.

Le phénomène d'oxydation interne (formation d'oxydes de Mo et d'oxydes mixte de Fe et Mo) et la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction ne semblent pas influencer négativement le comportement électrique. Cependant, afin de valider cette supposition, ainsi que le résultat obtenu, des mesures de conductivité sur des plus longues durées d'exposition s'avèrent nécessaires.

### VI.3. Discussion des résultats obtenus pour l'alliage Fe-Ni-Co

Sous atmosphère anodique (95% $O_2$ -5% $H_2O$ ) l'alliage forme une couche d'oxyde d'épaisseur assez importante (environ 60  $\mu\text{m}$  après 100 heures de vieillissement), constituée principalement de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et d'une phase d'oxyde spinelle  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$ . Un phénomène d'oxydation interne (formation d'oxydes mixtes de Fe et Mo) est également observé sur une profondeur d'environ 70  $\mu\text{m}$  dans le substrat, après 100 heures d'oxydation. Du point de vue de la conductivité électrique, le paramètre ASR mesuré après 100 heures d'exposition est égal à  $0,23 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ . Cette valeur est largement supérieure à la valeur limite de  $0,1 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  imposée par la technologie EVHT.

Sous atmosphère cathodique (Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$ ), la formation d'une couche d'oxyde de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , d'épaisseur d'environ 15  $\mu\text{m}$  est observée après 100 heures de vieillissement. Cela est en accord avec la thermodynamique : sous une pression partielle en oxygène équivalente de

l'ordre de  $10^{-17}$  bar,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est pas stable, ni les oxydes de Co et de Ni. Le phénomène d'oxydation interne est toujours présent sur une profondeur globale d'environ 30  $\mu\text{m}$  après 100 heures d'exposition. Le paramètre ASR mesuré après 65 heures d'exposition se révèle très satisfaisant (environ  $0,004 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et semble dépendre majoritairement des propriétés électriques de la couche de magnétite.

La très bonne conductivité électrique mise en évidence lors de l'exposition de l'alliage Fe-Ni-Co à  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère cathodique est très intéressante pour le développement d'interconnecteurs dans les systèmes EVHT. Cependant, la formation à la surface d'une couche relativement épaisse d'oxyde de fer, non protecteur envers la corrosion à haute température, limite de manière significative l'utilisation de ce matériau.

Une solution à ce problème serait d'introduire dans l'alliage une petite quantité de chrome, suffisante pour améliorer le comportement en corrosion, mais pas assez élevée pour former une couche continue de chromine sur la surface, ce qui permet d'éviter le phénomène d'évaporation des espèces chromées. Dans ce sens, des résultats prometteurs ont été obtenus par Geng et al. [11]. Une autre alternative, proposée dans le domaine des piles SOFC, serait l'utilisation de revêtements protecteurs envers la corrosion, choisis parmi les matériaux possédant de très bonnes conductivités électriques, tels que les oxydes de type spinelle Co-Mn [12,13] et les pérovskites basées sur le système La, Sr et Mn [14,15].

En conclusion, malgré une très bonne conductivité électrique en atmosphère cathodique, l'alliage Fe-Ni-Co étudié ne pourra pas être utilisé, à l'état laminé produit par Aperam Imphy, en tant qu'interconnecteur dans la technologie EVHT.

## VI.4. Références

- [1] J.H. Zhu, S.J. Geng, D.A. Ballard, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3682-3688.
- [2] W. Kai, W. L. Jang, R. T. Huang, C. C. Lee, H. H. Hsieh, C. F. Du, *Oxidation of Metals* 63(2005) 169-192.
- [3] H. Ling, A. Petric, *Journal of American Ceramic Society* 90 (5) (2007) 1515-1520.
- [4] Z. G. Lu, J. H. Zhu, E. A. Payzant, M. P. Paranthaman, *Journal of American Ceramic Society* 88 (4) (2005) 1050-1053.
- [5] H. Ling, A. Petric, *Electrochemical Society Proceeding* 2005 (7) (2005) 1866-1873.
- [6] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics* 100 (1997) 201-209.
- [7] A. Petric, H. Ling, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (5) (2007) 1515-1520.
- [8] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Materials Science and Engineering A348* (2003) 227-243.
- [9] Z. G. Lu, J. H. Zhu, E. A. Payzant, M. P. Paranthaman, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (4) (2005) 1050-1053.
- [10] C. Wagner, E. Koch, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie B32* (1936) 439.
- [11] S. Geng, J. Zhu, M. P. Brady, H. U. Anderson, X.-D.Zhoud, Z. Yang, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 775-781.
- [12] J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R. S. Gemmen, X. Liu, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 793-800.
- [13] P.E. Gannon, V.I. Gorokhovsky, M.C. Deibert, R.J. Smith, A. Kayani, P.T. White, S. Sofie, Z. Yang, D. McCready, S. Visco, C. Jacobson, H. Kurokawa, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3672-3681.
- [14] C.-L. Chu, J.-Y. Wang, S. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2536-2546.
- [15] C.-L. Chu, J. Lee, T.-H. Lee, Y. N. Cheng, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 422-434.



# **Conclusions et perspectives**



## Conclusions

Dans le cadre du projet ANR ICARE, deux alliages ont été évalués pour être utilisés en tant qu'interconnecteurs pour les systèmes EVHT : l'acier commercial ferritique chromino-formeur K41X (AISI 441) et l'alliage Fe-Ni-Co ne contenant pas de chrome.

L'acier ferritique chromino-formeur K41X est un alliage qui présente un bon compromis entre la protection contre la corrosion et la conductivité électrique. Afin d'utiliser des solutions facilement transposables à l'échelle industrielle, **les échantillons testés n'ont subi aucun polissage**. Après 100 heures d'oxydation sous atmosphère  $O_2-H_2O$ , l'alliage forme à la surface une couche de chromine, au-dessus de laquelle se trouvent dispersés des grains d'oxyde spinelle Cr-Mn. L'épaisseur de la couche d'oxyde est assez variable, mais globalement inférieure à 1  $\mu m$ . En revanche, **la couche de corrosion formée lors d'une exposition de 100 heures sous atmosphère cathodique est constituée de  $(Cr,Fe)_2O_3$  dans sa partie interne (à l'interface avec le métal) et  $Fe_3O_4$  dans sa partie externe**. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche d'oxyde est comprise entre 2 et 4  $\mu m$ . Une fine couche discontinue de  $SiO_2$ , à l'interface interne est également détectée. Concernant la conductivité électrique, **le paramètre ASR mesuré après 100 heures sous  $95\%O_2-5\%H_2O$  n'est pas tout à fait satisfaisant, car égal environ à  $0,1 \Omega.cm^2$** , qui correspond à la limite maximale fixée par la technologie EVHT. **Sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ , le paramètre ASR est encore plus élevé (environ  $0,45\Omega.cm^2$ )**. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'essayer d'expliquer ce résultat : l'épaisseur de la couche de corrosion, plus importante que sous mélange  $O_2-H_2O$ , et la possible dissolution de l'hydrogène dans la couche même. Des essais d'oxydation de plus longues durées réalisés sous atmosphère  $H_2-H_2O$  ont confirmé la formation de la couche de  $(Cr,Fe)_2O_3/Fe_3O_4$  jusqu'à 1000 heures d'exposition. Après 3000 heures d'exposition, un changement de composition des phases présentes, reliée probablement à un phénomène d'écaillage de la partie externe de la couche d'oxyde, a été mis en évidence. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'épaisseur du film d'oxyde varie peu pendant les 3000 heures de test.

La double couche d'oxyde non protectrice qui se forme sur l'alliage K41X lors de l'exposition à  $800^\circ C$  sous atmosphère cathodique est en contradiction avec les données de la littérature. Des tests de vieillissement réalisés auparavant dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec des échantillons de K41X dont la surface a été préparée par polissage, ont mis en évidence la formation d'une couche protectrice formée de chromine surmontée d'un oxyde spinelle de type  $(Cr,Mn)_3O_4$ . **L'état initial de la surface semble donc être un paramètre important pour l'utilisation de l'alliage K41X**. La tenue à la corrosion et la conductivité électrique d'un échantillon poli miroir ont été évaluées à  $800^\circ C$  sous atmosphère cathodique. La formation d'une double couche  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  a été mise en évidence, en parfait accord avec les résultats reportés dans la littérature. La formation de cette double couche protectrice a été confirmée jusqu'à 3000 heures de vieillissement. **Le paramètre ASR mesuré après 100 heures de vieillissement est égal environ à  $0,03 \Omega.cm^2$** .

Afin de comprendre **l'influence de l'état initial de la surface de l'alliage K41X sur la tenue à la corrosion et la conductivité électrique sous mélange  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$** , deux hypothèses ont été avancées : les phases chimiques présentes sur les surfaces de départ et leur état mécanique. Aucune différence significative au niveau des phases chimiques présentes sur les échantillons non poli et poli miroir n'a été mise en évidence par analyse chimique des surfaces. En revanche, la mesure des contraintes résiduelles a révélé un état de contraintes beaucoup plus important pour l'échantillon poli miroir. **Le polissage introduirait donc des dislocations dans le métal, qui favoriseraient la diffusion du chrome et du manganèse, au détriment du fer et donc la formation de la couche de chromine et d'oxyde spinelle Cr-Mn dans la partie externe de la couche d'oxyde**.

Cependant, l'utilisation de surfaces polies miroir n'est pas envisageable à l'échelle industrielle. Pour cette raison, une fine couche de chromine a été développée à la surface de l'acier K41X non poli à l'aide d'un traitement d'oxydation de 10 heures sous air ; son effet lors du vieillissement habituel sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  a ensuite été testé. La couche d'oxyde ainsi obtenue se compose de chromine dans sa partie interne et d'oxyde spinelle Cr-Mn dans sa partie externe, comme dans le cas de l'échantillon poli miroir. Les résultats sont très encourageants même du point de vue de la conductivité électrique, le paramètre ASR mesuré étant du même ordre de grandeur que celui obtenu pour l'échantillon poli miroir ( $0,05 \Omega \cdot cm^2$ ). **Une pré-oxydation de 10 heures sous air, avant exposition sous atmosphère cathodique, semble donc être suffisante pour éviter la formation d'oxyde de fer non protecteur et améliorer le comportement envers la corrosion et la conductivité électrique de l'alliage K41X brut de réception.**

Afin de comprendre la totalité des phénomènes ayant lieu en atmosphère cathodique sur les échantillons brut de réception et poli miroir, nous avons étudié, dans les deux cas, les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde, à l'aide d'essais de marquage à l'or et isotopiques sous mélange  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  (très peu rapporté dans la littérature),  $H_2/D_2O$  et  $D_2/H_2O$ . Il résulte que l'état initial de surface influence de manière significative les mécanismes d'oxydation. Dans le cas de l'échantillon brut de réception, la couche d'oxyde se forme par diffusion mixte : cationique pour la partie externe  $Fe_3O_4$  et anionique pour la partie interne  $(Cr,Fe)_2O_3$ . En revanche, dans le cas de l'échantillon poli miroir, la formation de la couche d'oxyde  $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$  est majoritairement cationique et seule une faible contribution anionique à la croissance de  $Cr_2O_3$  à l'interface avec le substrat a été mise en évidence. Le rôle des ions  $OH^-$  dans le mécanisme d'oxydation a été mis en évidence, mais la diffusion des molécules de  $H_2O$  ne peut pas être exclue. De plus, la présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde et dans le métal a été montrée, pour les deux échantillons.

En considérant tous les résultats obtenus sur l'acier K41X brut de réception, il est très intéressant de noter que, malgré la formation d'oxyde de fer à sa surface dès le début de l'oxydation, il garde un caractère protecteur au cours du temps (jusqu'à 3000 heures minimum). On serait donc face à **une nouvelle situation, jamais décrite dans la littérature. Dans notre cas, la couche de  $(Cr,Fe)_2O_3$  formée dès les premiers instants dans la partie interne du film de corrosion, jouerait le rôle de barrière capable de ralentir la diffusion vers l'extérieur des ions Fe, assurant ainsi le caractère protecteur de l'alliage sur le long terme.** De plus, la diffusion du manganèse, observée pour des longues durées de vieillissement, pourrait contribuer à renforcer ce caractère protecteur, laissant espérer un bon comportement envers la corrosion de l'acier K41X non poli pour des temps d'exposition proches de la durée de vie de l'électrolyseur (40000 heures). Cependant, la présence d'une couche de  $SiO_2$  à l'interface oxyde/métal, qui pourrait devenir continue dans le temps, représente le seul aspect problématique du point de vue de la conductivité électrique, lors de l'utilisation à long terme. Des tests d'oxydation de durée supérieure à 3000 heures s'avèrent nécessaires afin de confirmer ces hypothèses.

Les résultats obtenus sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2O$  sur des échantillons pré-oxydés sous air laissent penser que l'utilisation de l'alliage K41X à l'état brut de réception est envisageable en tant qu'interconnecteur pour les systèmes EVHT sous atmosphère cathodique. En revanche, sous atmosphère anodique, malgré le bon comportement envers la corrosion, une solution doit être trouvée afin de réduire le phénomène d'évaporation des espèces chromées et d'améliorer la conductivité électrique. L'application d'un revêtement protecteur semble être nécessaire. Comme suggéré dans la littérature concernant les piles SOFC, un oxyde de type spinelle Co-Mn ou pérovskite basé sur le système La-Sr-Mn, présentant une bonne conductivité électrique, pourrait être envisagé dans ce sens.

Afin de limiter le problème d'évaporation d'espèces chromées, l'autre stratégie proposée par le projet ICARE a été de tester un alliage Fe-Ni-Co ne contenant pas de chrome. Après 100 heures de vieillissement à 800°C sous atmosphère anodique (95%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O), cet alliage forme une couche d'oxyde d'environ 60 µm d'épaisseur, constituée de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Un phénomène d'oxydation interne est également observable sur une profondeur d'environ 70 µm dans le substrat. Le paramètre ASR mesuré après 100 heures d'exposition est égal à 0,23 Ω.cm<sup>2</sup>, supérieur à la limite maximale de 0,1 Ω.cm<sup>2</sup> fixée par la technologie EVHT. Sous atmosphère cathodique (Ar-1%H<sub>2</sub>-9%H<sub>2</sub>O), la couche de corrosion, d'épaisseur d'environ 15 µm après 100 heures de vieillissement, est constituée de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en accord avec les données thermodynamiques. Le phénomène d'oxydation interne est observé sur une profondeur d'environ 30 µm dans le substrat. D'un point de vue de la conductivité électrique, l'alliage s'avère très intéressant, car le paramètre ASR mesuré après 65 heures d'exposition est égal à environ 0,004 Ω.cm<sup>2</sup>. Malgré la bonne conductivité électrique du Fe-Ni-Co sous atmosphère cathodique, l'alliage ne peut pas être utilisé, en l'état, en tant qu'interconnecteur pour les systèmes EVHT, à cause de la formation à la surface d'une couche d'oxyde de fer, non protectrice envers la corrosion à haute température. Parmi les solutions possibles, une alternative consisterait à introduire une petite quantité de chrome dans l'alliage, afin d'améliorer son comportement en corrosion, tout en évitant la formation d'une couche continue de chromine à la surface, responsable du phénomène d'évaporation des espèces chromées. Cette solution pourrait convenir sous atmosphère cathodique : dans ce cas la pression partielle en oxygène est trop faible pour provoquer la volatilisation du chrome. Une autre possibilité, serait l'utilisation de revêtements protecteurs tels que les oxydes suggérés pour l'acier K41X.

## Perspectives

En perspective de ce travail de thèse, l'étude du comportement de l'acier K41X devra être complétée par des essais de marquage isotopique sous  $H_2/D_2O$  et  $D_2/H_2O$  sur l'échantillon poli miroir, pour une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation en atmosphère cathodique  $H_2-H_2O$ . De plus, afin de vérifier la validité des résultats obtenus jusqu'à 3000 heures de vieillissement et des mécanismes d'oxydation proposés, des tests de vieillissement de très longue durée (de l'ordre de plusieurs années) s'avèrent nécessaires. Il serait également très intéressant de vérifier si l'état de surface influence la nature chimique des phases formées uniquement dans le cas de l'alliage K41X ou aussi dans le cas d'autres alliages chromino-formeurs. Un premier essai de 100 heures réalisé à  $800^\circ C$  sous  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  sur l'acier Crofer 22APU (contenant 22% en masse de chrome) a mis en évidence que la couche de corrosion obtenue après vieillissement est la même pour un échantillon non poli que pour un échantillon poli : elle se compose de chromine dans sa partie interne et d'oxyde spinelle Cr-Mn dans sa partie externe.

Tous les résultats présentés sur les deux matériaux, en termes de résistance envers la corrosion à haute température et de conductivité électrique, ont été obtenus suite à leur exposition sous une seule atmosphère (soit  $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$ , soit  $95\%O_2-5\%H_2O$ ). L'effet de l'exposition à l'atmosphère duale des systèmes EVHT, ( $Ar-1\%H_2-9\%H_2O$  d'un côté et  $95\%O_2-5\%H_2O$  de l'autre côté), devrait également être testé, car susceptible de modifier la nature chimique des phases formées et la conductivité électrique de l'alliage.

Du point de vue de l'application à l'échelle industrielle, seul l'alliage K41X peut actuellement être envisagé en tant qu'interconnecteur pour les systèmes EVHT. Son utilisation nécessite cependant l'application d'un revêtement protecteur du côté anodique, au moins. Des tests en conditions réelles de fonctionnement, effectués en empilant plusieurs cellules (en réalisant un « stack ») devront valider ce choix. Ces tests sont prévus dans la phase finale du projet ICARE.

Si la solution de rajouter une petite quantité de chrome dans l'alliage Fe-Ni-Co s'avérait efficace pour améliorer son comportement envers la corrosion à haute température sous atmosphère  $H_2-H_2O$ , son utilisation deviendrait envisageable, en raison de sa conductivité électrique très intéressante. On pourrait imaginer la création d'un interconnecteur formé par du K41X revêtu, pour le côté exposé à l'atmosphère anodique  $O_2-H_2O$  et par du Fe-Ni-Co (avec une faible teneur en chrome) pour le côté exposé à l'atmosphère cathodique  $H_2-H_2O$ . Un tel interconnecteur pourrait être obtenu, par exemple, par plaquage d'un alliage sur l'autre, qui pourrait être réalisé à condition que les coefficients d'expansion thermique des deux matériaux restent proches.