



Congrès Matériaux 2022 – Colloque 14 – Session 8

Oxydation à hautes températures de matériaux à revêtement SiC



L. Charpentier¹, F. Mercier², D. Chen², E. Bêche¹, C. Escape¹, M. Balat-Pichelin¹

¹ PROMES, CNRS, 7 rue du Four Solaire 66120 Font-Romeu Odeillo, France

² SIMaP, Université Grenoble Alpes/CNRS/Grenoble INP, 1130 rue de la piscine, Domaine Universitaire BP75, 38402 Saint-Martin d'Hères, France



CONFÉRENCE INTERNATIONALE

MATÉRIAUX

LILLE GRAND PALAIS · 24-28 OCTOBRE 2022



FÉDÉRATION
FRANÇAISE
DES MATÉRIAUX



CONTEXTE

Résumé du projet 2MAC-CSP

CONTEXTE

Le projet 2MAC-CSP



Projet ANR PRCE

- Lancé le 1^{er} octobre 2016, achevé le 31 mars 2021
- 3 partenaires: PROMES, SIMaP (laboratoires CNRS), et SIL'TRONIX ST (PME)
- Objectif: développer des revêtements céramiques sur un substrat en alliage métallique HT pour:
 - Réduire son oxydation lors d'exposition sous air à plus de 1000 K
 - Améliorer l'absorptivité du flux solaire incident (application: récepteurs solaires)
- Principal verrou: l'accommodation entre le revêtement céramique et le substrat

Matériaux et méthodes

Echantillons testés - caractérisations

MATERIAUX

Assemblages APMT + Al₂O₃ + SiC

Le substrat: Kanthal APMT (commercialisé par Sandvik), 15x15x2mm³

	Al	C	Cr	Fe	Mo	Mn	Si
Kanthal APMT	5.0	0.08 max	21.0	Bal.	3.0	0.4 max	0.7 max.

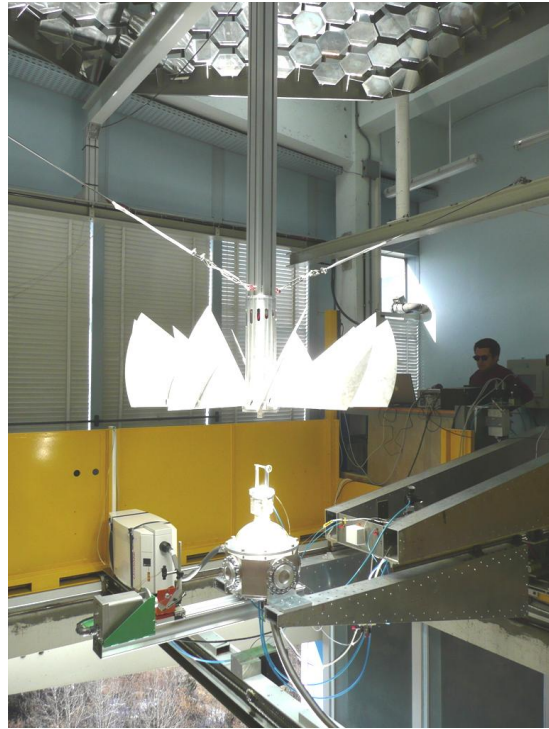
- Oxydé pendant 25 h en four résistif ($\approx 2\mu\text{m}$ d'Al₂O₃)
- Puis dépôt HTCVD de 15 μm SiC à 1400 K (à partir des précurseurs SiH₄ et C₃H₈)

Sur 4 échantillons ainsi produits:

- Un échantillon de référence (0)
- Un échantillon oxydé sous air en four solaire, cycles de 20 minutes à 1400 K (1)
- Un échantillon oxydé sous air en four solaire, cycles de 20 minutes à 1600 K (2)
- Un échantillon oxydé sous air en four résistif, pendant 25h à 1400 K (3)

METHODES

Réacteur Hautes Pression et Température Solaire (REHPTS)



- Rampe de température jusqu'à 100 K/s
- Mesure de température par pyrométrie optique ($\lambda = 5\mu\text{m}$)

Conditions générales d'oxydation

- Jusqu'à 6 paliers de température de 20 min.
- Oxydations sous air à $P = 0,87\text{ bar}$
- Les échantillons sont pesés après chaque palier avec une balance de précision $\pm 0,1\text{ mg}$

METHODES

Mesures optiques



Perkin Elmer Lambda 950



SOC 100

Mesure de réflectivité hémisphérique directionnelle à 300 K dans les intervalles 0.25-2.5 μm (Perkin Elmer Lambda 950) et 2-25 μm (SOC 100)

- Permet de déduire l'émissivité spectrale à 300 K (matériaux opaques)

$$\varepsilon(\lambda, 300 \text{ K}) = 1 - \rho(\lambda, 300 \text{ K})$$

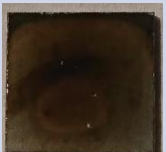
- Donne une première indication sur comment l'oxydation peut affecter l'absorptivité solaire α et l'émissivité totale ε à 300 K

Résultats

Oxydation – Propriétés optiques

RESULTATS

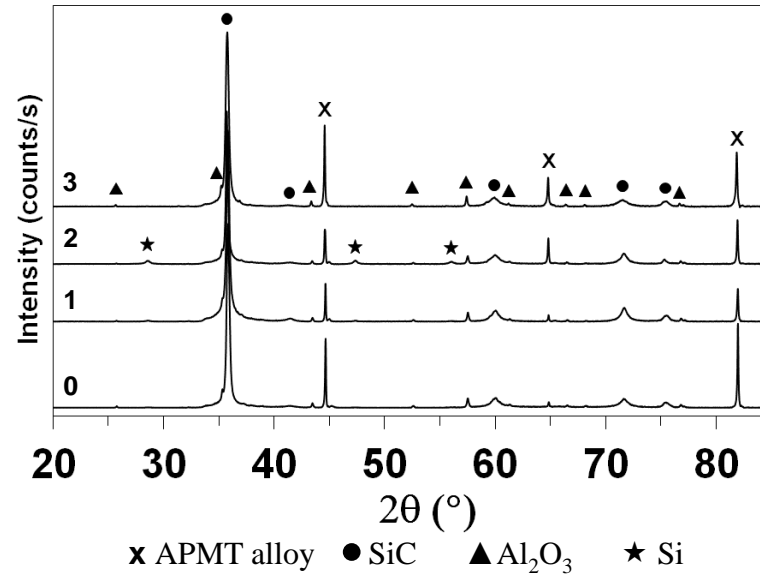
Etat des échantillons après cycles en four solaire

	Etat initial	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5	Cycle 6
N° 1 1400 K	 $m_0 = 2.8685 \text{ g}$	 $m_1 = 2.8684 \text{ g}$ $\Delta m/S = -0.04 \text{ mg cm}^{-2}$	 $m_2 = 2.8680 \text{ g}$ $\Delta m/S = -0.22 \text{ mg cm}^{-2}$	 $m_3 = 2.8676 \text{ g}$ $\Delta m/S = -0.4 \text{ mg cm}^{-2}$	 $m_4 = 2.8682 \text{ g}$ $\Delta m/S = -0.13 \text{ mg cm}^{-2}$	 $m_5 = 2.8680 \text{ g}$ $\Delta m/S = -0.22 \text{ mg cm}^{-2}$	 $m_6 = 2.8677 \text{ g}$ $\Delta m/S = -0.36 \text{ mg cm}^{-2}$
N° 2 1600 K	 $m_0 = 2.8092 \text{ g}$	 $m_1 = 2.8034 \text{ g}$ $\Delta m/S = -2.58 \text{ mg cm}^{-2}$					

- A 1400 K: oxydation du revêtement, faible évolution de la masse du matériau au bout de 6 cycles (2 h)
- A 1600K: décollement important du revêtement au bout de seulement 1 cycle (20 min.)

RESULTATS

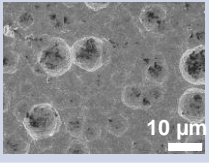
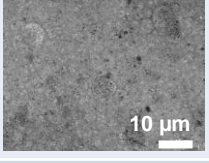
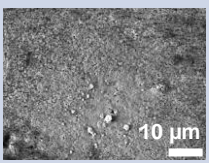
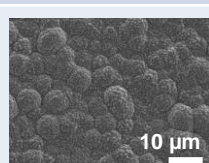
Analyses DRX



- Sur tous les diffractogrammes: SiC (cubique), Al₂O₃, APMT
- Sur les diffractogrammes 0 à 2: pics de Si supplémentaires
- Aucun pic correspondant à la cristobalite (SiO₂)

RESULTATS

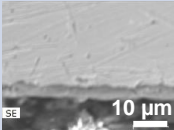
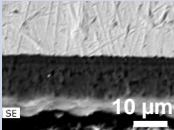
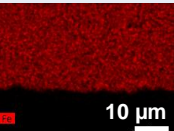
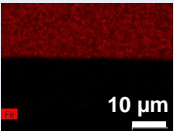
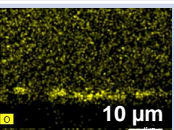
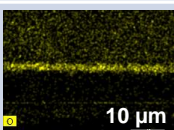
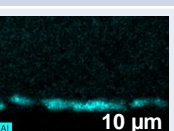
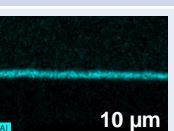
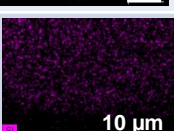

Analyse MEB + EDS (Surface)

Numéro	Image MEB	Éléments détectés (EDS)
0 (référence)		Si, C
1		Si, O, C
2		Al, O, Si, C
3		Si, O

- Surface SiC, structure « cauliflower »
- Surface légèrement oxydé (C)
- Décollement de revêtement (Al)
- Surface oxydé

RESULTATS

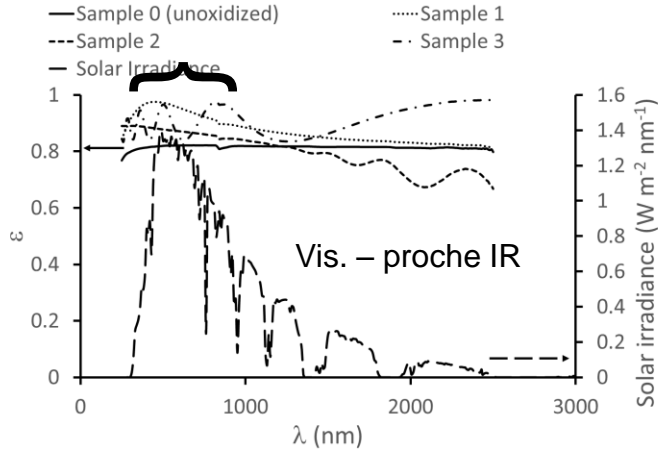
Cartographie EDS (section échantillons 2 et 3)

N°	2	3
Image SE		
Fe		
O		
Al		
Si		

- Confirmation du décollement de la couche SiC en surface de l'échantillon 2 (plus de couche contenant Si mais Al_2O_3 en surface, $e \approx 4\mu\text{m}$)
- Pas d'oxygène visible en surface de l'échantillon 3 (oxydé pendant 25h sous air)

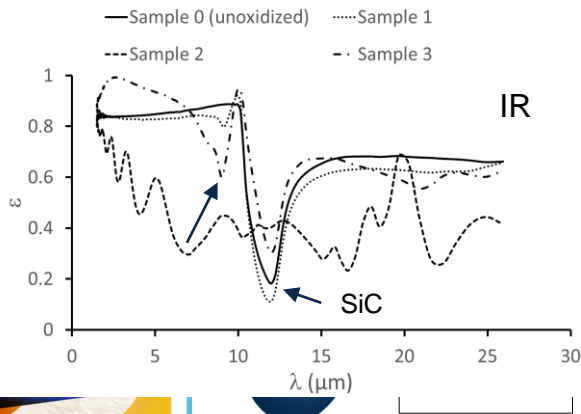
RESULTATS

Emissivité spectrale à 300 K



➤ Effet positif de l'oxydation sur l'émissivité spectrale (sauf cas particulier de l'échantillon 2)

➤ Présence d'une chute de l'émissivité spectrale à 8 μm pour les échantillons 1 et 3 => caractéristique de la présence de SiO_2



➤ Franges d'interférences liées à la présence d'une couche semi-transparente d'oxyde: SiO_2 (échantillons 1 et 3) ou Al_2O_3 (échantillons 2)



CONCLUSION

Résumé des observations - perspectives

CONCLUSION

Composition, épaisseur d'oxyde, absorptivité totale

$$\alpha = \frac{\int_0^{+\infty} \varepsilon(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\int_0^{+\infty} I(\lambda) d\lambda}$$

N°	Conditions d'oxydation	Composition de l'oxyde en surface et son épaisseur	α (à 300 K)
0	Aucune	Aucune	0,81
1	6x20 min. à 1400 K (REHPTS)	SiO ₂ < 40 nm (calculée)	0,91
2	20 min. à 1600 K (REHPTS)	Al ₂ O ₃ , 4 μm (MEB)	0,84
3	25 h à 1400 K (four résistif)	SiO ₂ , 220 nm (calculée)	0,90

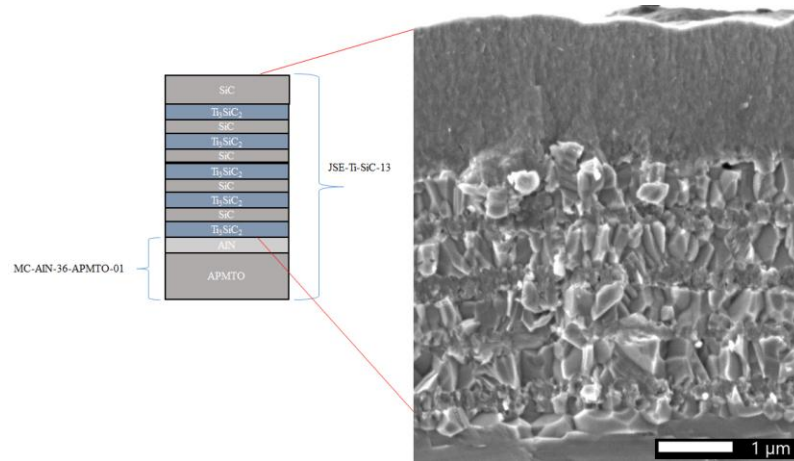
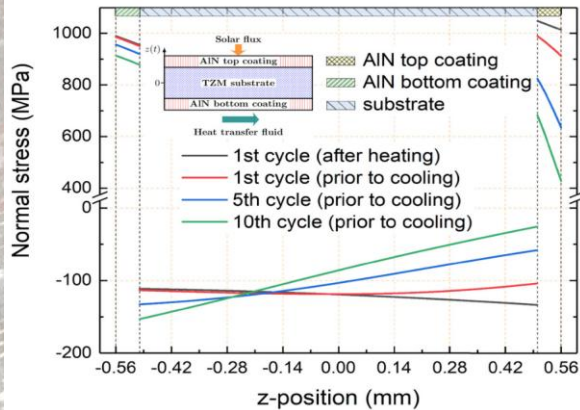
- Epaisseur de silice qui reste faible au bout de 25h d'oxydation
- Amélioration de l'absorptivité solaire avec l'oxydation
- Décollement de la couche de SiC lors de l'exposition à 1600 K

Résultats à paraître dans la revue Thin Solid Films

PERSPECTIVES

Compréhension de l'endommagement thermo-mécanique...

- Stage Master 2 au printemps 2023 « Comportement thermomécanique de revêtements céramiques » (avec Reine Reoyo-Prats), reprise du modèle développée par Danying Chen (doctorante SIMaP) + vieillissement accéléré en four solaire.
- Etude de revêtements phase MAX (thèse Jorge Sanchez, SIMaP)



Etat initial



Après 3 cycles de 20 minutes sur REHPTS à 1100 °C

Avec une pensée particulière pour Michel Pons
qui nous a quittés en avril 2021...



www.promes.cnrs.fr



www.cnrs.fr