



# Etude en four solaire de matériaux sous contraintes extrêmes Oxydation et mesures d'émissivité

Ludovic Charpentier, CR CNRS



Université  
Perpignan  
Via Domitia

*5<sup>e</sup> école technologique du RTVide  
Toulouse, 21 juin 2023*



Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire  
CNRS-UPVD

# Plan de l'exposé

- I. Présentation du laboratoire PROMES
  - a. Carte d'identité
  - b. Installations solaires
  - c. Thématiques de recherche
  
- II. Matériaux pour le spatial
  - a. Contexte de l'étude
  - b. Problématique
  - c. Outils utilisés
    - i. Moyen d'Essais Solaires d'Oxydation (MESOX)
    - ii. Moyen d'Essai et Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême (MEDIASE)
  
- III. Exemple d'étude : thèse Cassandra Piriou
  - a. Objectifs
  - b. Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée
  - c. Mesures d'émissivité



Université  
Perpignan  
Via Domitia



# Plan de l'exposé

- I. Présentation du laboratoire PROMES
  - a. Carte d'identité
  - b. Installations solaires
  - c. Thématiques de recherche
  
- II. Matériaux pour le spatial
  - a. Contexte de l'étude
  - b. Problématique
  - c. Outils utilisés
    - i. Moyen d'Essais Solaires d'Oxydation (MESOX)
    - ii. Moyen d'Essai et Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême (MEDIASE)
  
- III. Exemple d'étude : thèse Cassandra Piriou
  - a. Objectifs
  - b. Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée
  - c. Mesures d'émissivité

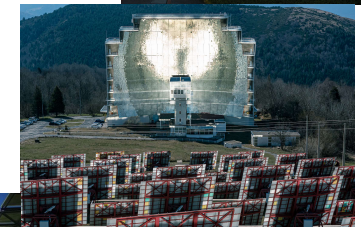
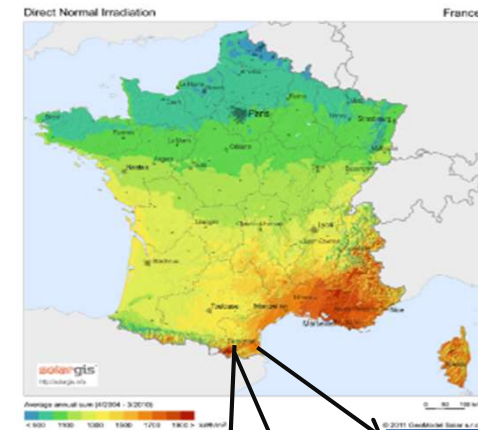


Université  
Perpignan  
Via Domitia



# Carte d'identité du laboratoire PROMES

- 2 localisations : Perpignan et Odeillo (+ Targassone)
- 150 personnes, dont 87 permanents
  - 50 C/EC (15/35), 37 ITA/BIATSS (33/4)
  - 55 doctorants/post-doctorants/Ater
  - 10 Master, 5 CDD + stagiaires
- Statut d'UPR CNRS avec une forte implication de l'UPVD
- Animateur du Labex « solaire » SOLSTICE
- Pôle national de R&D sur le solaire à concentration (Equipex SOCRATE)
- Des moyens solaires uniques au monde, positionnés comme infrastructure de recherche française (FR Solaris) et européenne (EU Solaris)



# Installations solaires

Les principaux instruments :

- **Grand Four Solaire d'Odeillo** de 10 000 soleils : 1000 kW, jusqu'à 3000°C
- Tour solaire de **Thémis** : 5000 kW, jusqu'à 1500°C
- Micro centrale solaire MicroSol'R : 150 kW, stockage thermocline, ORC
- **12 fours solaires** à très haute concentration : **16 MW/m<sup>2</sup>**, jusqu'à 3500°C, 1 à 6 kW
- Parabole EuroDish avec moteur Stirling : 50 kW, jusqu'à 3500°C





# Thématiques Scientifiques

## *Matériaux pour l'Énergie et l'Espace (MEE)*

- (Nano-)Matériaux intégrés et durabilité
- Comportements mécaniques, thermiques et optiques en conditions extrêmes
- Méthodes de synthèse originales de matériaux à propriétés contrôlées
- Conception et propriétés émergentes des nouveaux matériaux
- Phénomènes de transport et de conversion d'énergie

## Centrales Solaires de Prochaines Générations (CSPG)

## Stockage et Chimie Solaire (SCS)



Université  
Perpignan  
Via Domitia



# Plan de l'exposé

- I. Présentation du laboratoire PROMES
  - a. Carte d'identité
  - b. Installations solaires
  - c. Thématiques de recherche
  
- II. Matériaux pour le spatial
  - a. Contexte de l'étude
  - b. Problématique
  - c. Outils utilisés
    - i. Moyen d'Essais Solaires d'Oxydation (MESOX)
    - ii. Moyen d'Essai et Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême (MEDIASE)
  
- III. Exemple d'étude : thèse Cassandra Piriou
  - a. Objectifs
  - b. Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée
  - c. Mesures d'émissivité



Université  
Perpignan  
Via Domitia



# Contexte

## Rentrée atmosphérique d'engins spatiaux



L'onde de choc lors de la rentrée d'un véhicule dans l'atmosphère terrestre provoque:

- Dissociation de l'oxygène de l'air ( $O^{\bullet}$ )
- Echauffement du bouclier thermique ( $> 1800\text{ K}$ )

Le défi: concevoir des boucliers thermiques « réutilisables » à base de céramiques réfractaires.



# Problématique

## Simuler les rentrées atmosphériques

### Conditions à reproduire 'au sol':

- Faible pression totale
- Atmosphère dissociée
  - ⇒ Générateur plasma micro-onde
- Echauffement rapide ( $10 \text{ K s}^{-1}$ ) sur des matériaux réfractaires
  - ⇒ Emploi de four solaire
- En plus: évaluation de l'évacuation de la chaleur (principalement par transfert radiatif)
  - ⇒ Mesure d'émissivité en température

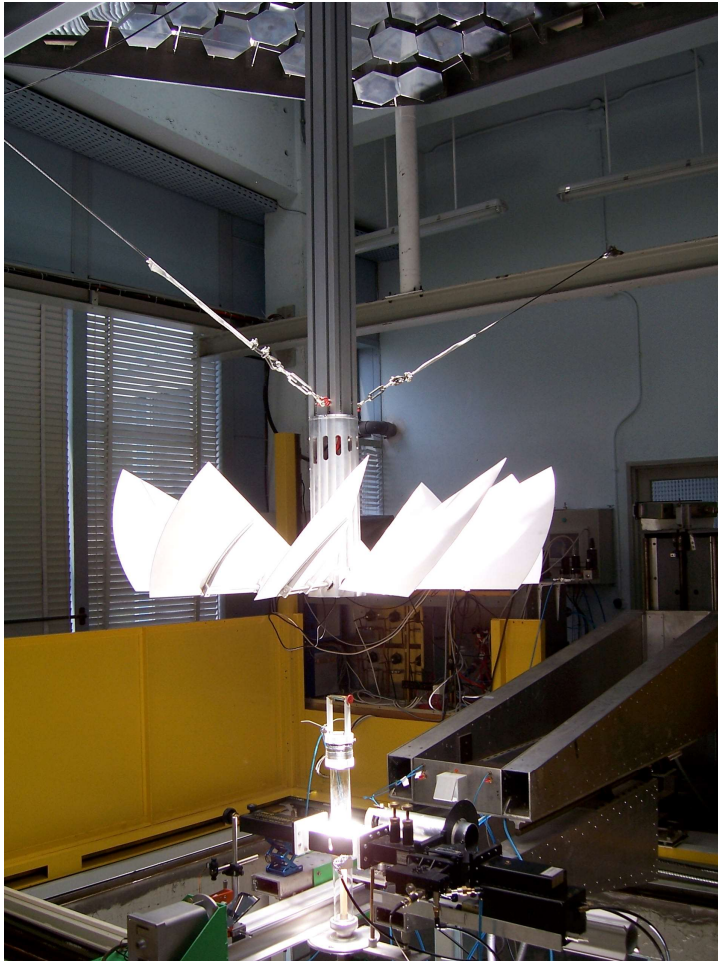


Université  
Perpignan  
Via Domitia

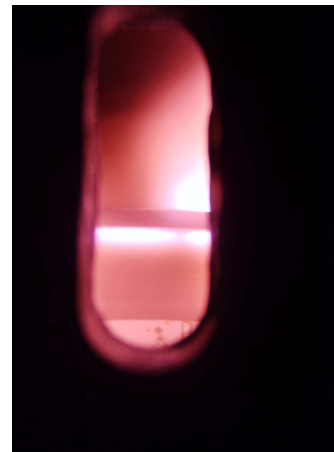


# Outils utilisés

## Moyen d'Essais Solaires d'Oxydation (MESOX)



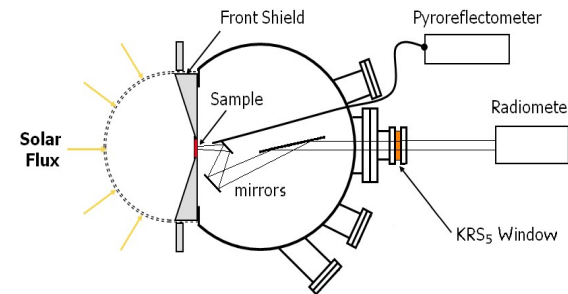
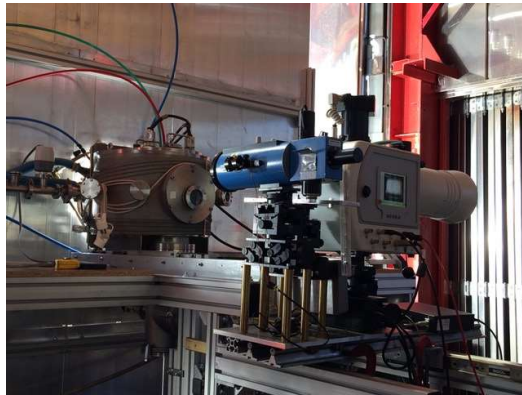
- Au foyer du four solaire verticale de 6 kW
- Mesure de température par pyrométrie optique ( $\lambda = 5 \mu\text{m}$ )
- Etude sous faible pression totale (20 à 2 000 Pa)
- Plasma d'air généré par micro-onde ( $\approx 70\%$  de dissociation)



# Outils utilisés

## Mesures d'émissivité à hautes températures

Moyen d'Essais et Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême (MEDIASE)  
Au foyer du grand four solaire d'Odeillo (1 MW)



- Les échantillons ( $\varnothing$  25 mm), opaques, sont placés verticalement et irradiés en face avant
- Utilisable sous air ambiant ( $P = 0,87$  atm), sous vide (jusqu'à  $P = 10^{-5}$  Pa), sous atmosphère contrôlée...
- Mesure d'émissivité spectrale normale en face arrière en utilisant un spectroradiomètre CI Systems SR-5000N sur la gamme 1,4-14 $\mu$ m, précédemment calibré sur un corps noir, en utilisant un banc avec un chemin optique identique (miroirs, fenêtres...)
- Mesure de température avec un pyroréfectomètre à deux longueurs d'onde (1,3 et 1,55  $\mu$ m)

# Plan de l'exposé

- I. Présentation du laboratoire PROMES
  - a. Carte d'identité
  - b. Installations solaires
  - c. Thématiques de recherche
  
- II. Matériaux pour le spatial
  - a. Contexte de l'étude
  - b. Problématique
  - c. Outils utilisés
    - i. Moyen d'Essais Solaires d'Oxydation (MESOX)
    - ii. Moyen d'Essai et Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême (MEDIASE)
  
- III. Exemple d'étude : thèse Cassandra Piriou
  - a. Objectifs
  - b. Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée
  - c. Mesures d'émissivité



Université  
Perpignan  
Via Domitia





# Objectifs

## Thèse **Cassandra Piriou (2015-2018)**

*« Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié »*

Thèse IRCER/Université de Limoges et PROMES/CNRS (soutenue le 7 novembre 2018)

Concept:

- Partir de céramique ultra-hautes températures (UHTC):  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$
- Addition de SiC pour former silice et borosilicate afin d'améliorer la résistance du matériau à l'oxydation.
- Etude d'oxydation sous oxygène moléculaire (cinétique d'oxydation) et dissocié (environnement agressif simulant les rentrées atmosphériques)
- Mesure d'émissivité à hautes températures (pertes thermiques).



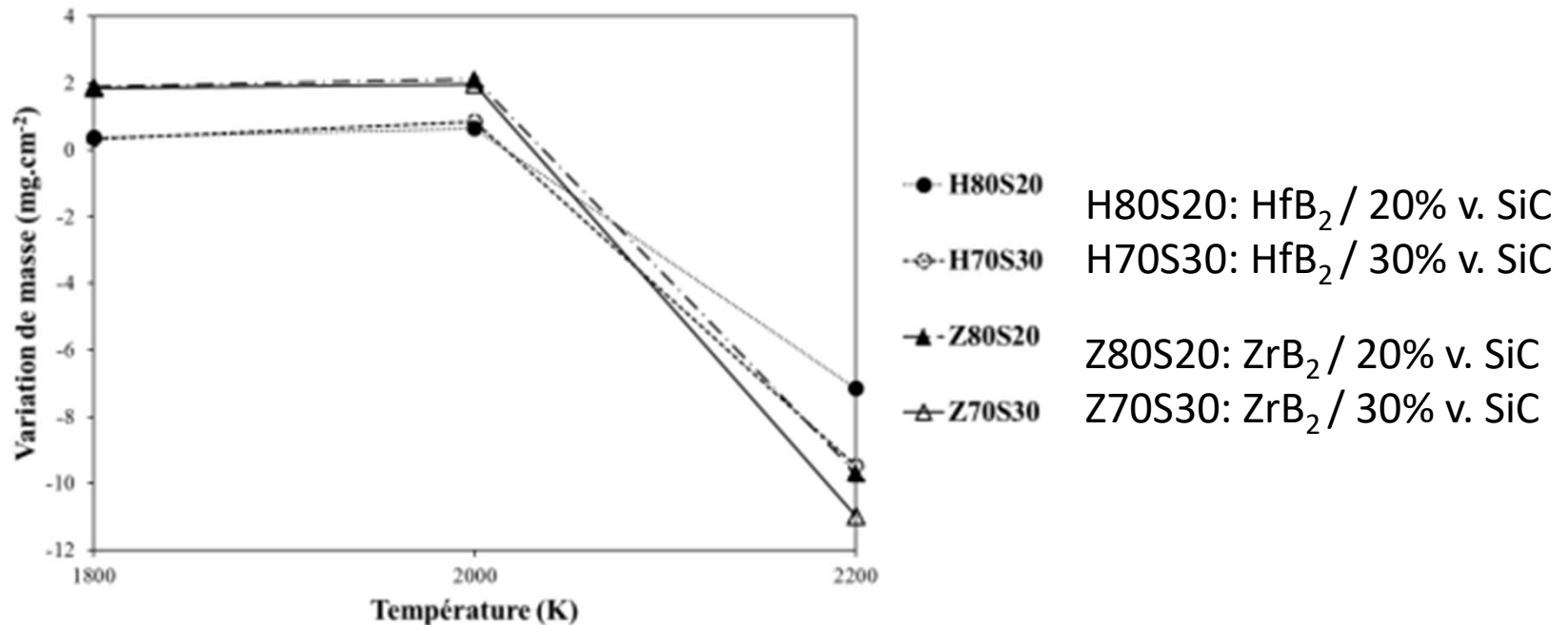
Université  
Perpignan  
Via Domitia



# Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée

## Variations de masse

Conditions expérimentales sur MESOX:  
5 minutes de palier de température  
P = 1000 Pa

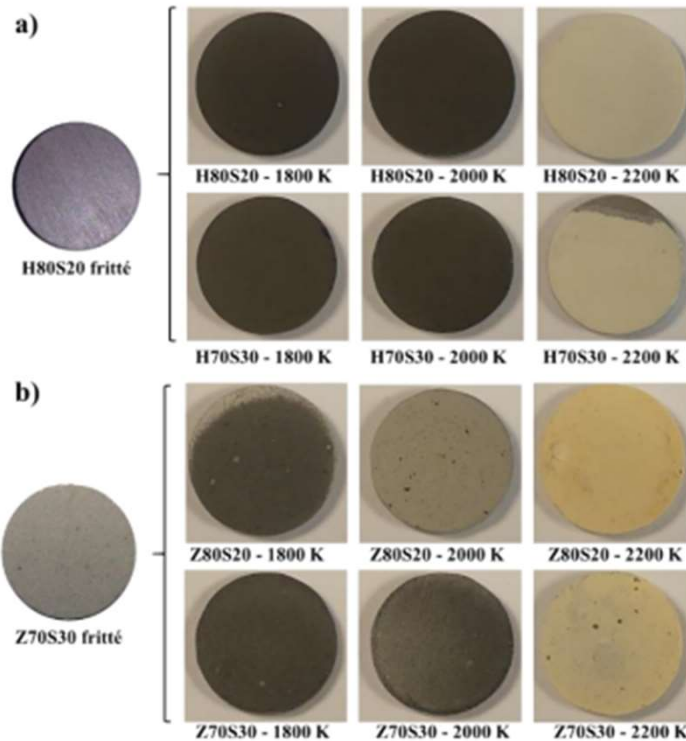


1800 et 2000 K: léger gain en masse  
2200 K: **perte en masse importante** observée

# Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée

## Observations des échantillons

Conditions expérimentales sur MESOX:  
5 minutes de palier de température  
P = 1000 Pa

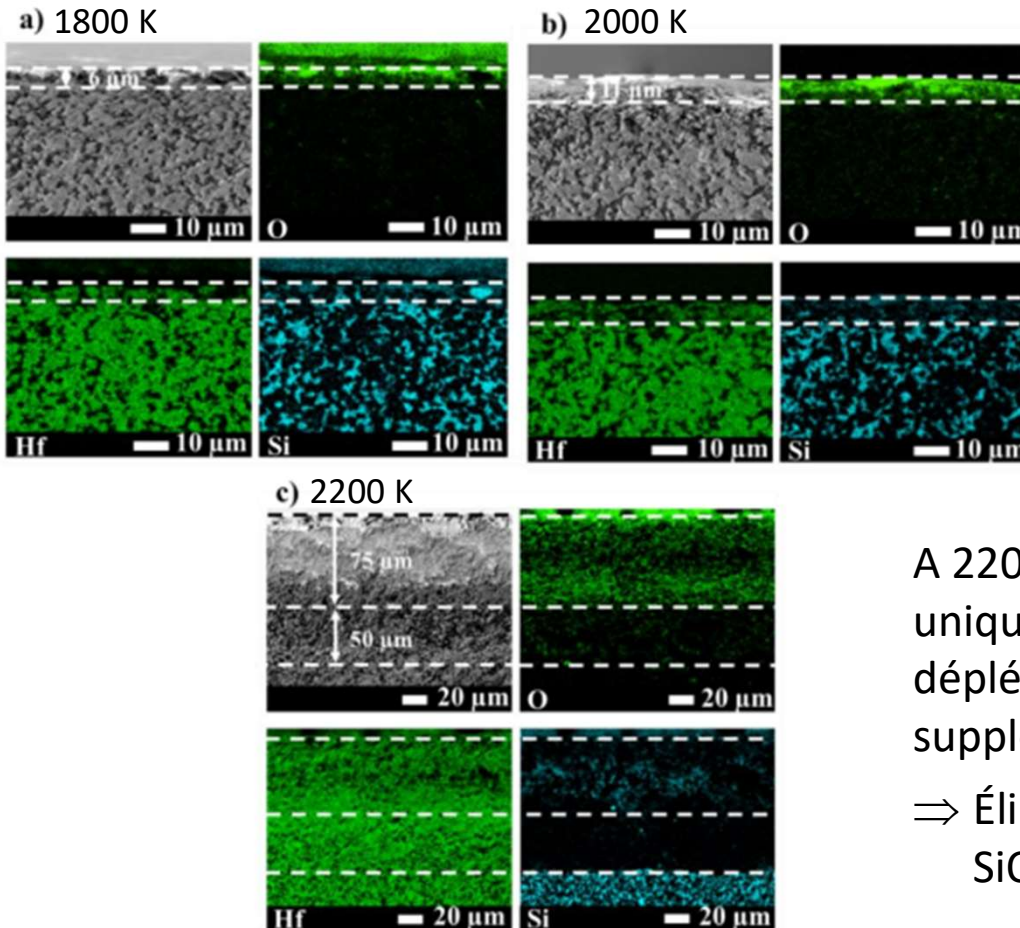


Surfaces différentes après traitement à 2200 K

Impact différent de la température selon que le borure utilisé

# Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée

## Cartographie MEB/EDS – H70S30



Croissance d'une couche d' $\text{HfO}_2 + \text{Si}$  à 1800 (6  $\mu\text{m}$ ) et 2000 K (11  $\mu\text{m}$ )

A 2200 K: Formation d' $\text{HfO}_2$  uniquement (75  $\mu\text{m}$ ) + déplétion en silicium sur 50  $\mu\text{m}$  supplémentaire ( $\text{HfB}_2$  seul)  
 $\Rightarrow$  Élimination sous forme de  $\text{SiO}_{(g)}$



# Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée

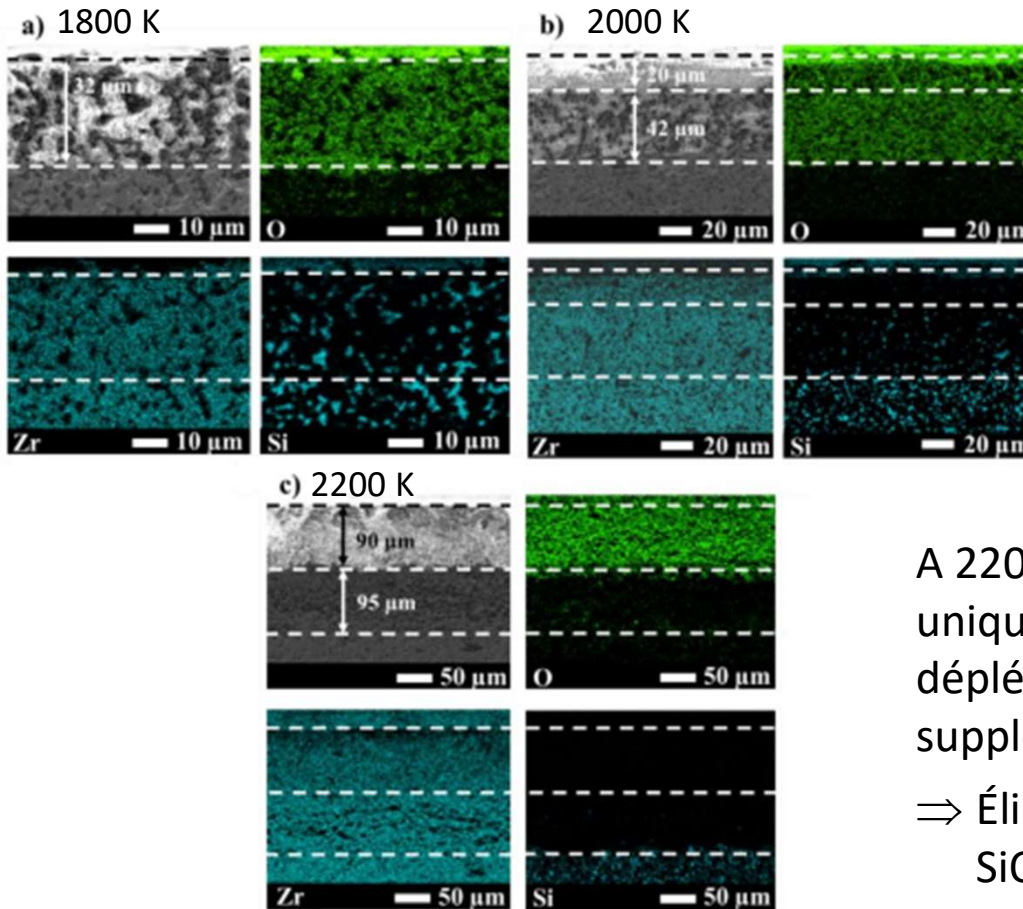
## Analyse des H80S20 et H70S30 oxydés

Composite	%vol. SiC	Température (K)	Etat de surface	Couches et épaisseurs
<b>H80S20</b>	20	1800	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 7 μm
		2000	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 10 μm
		2200	HfO <sub>2</sub>	2) 80 μm + 3) 110 μm
<b>H70S30</b>	30	1800	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 6 μm
		2000	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 11 μm
		2200	HfO <sub>2</sub>	1) 75 μm + 3) 50 μm

- 1) HfO<sub>2</sub> + Si
- 2) HfO<sub>2</sub>, sans Si
- 3) HfB<sub>2</sub>, sans Si

# Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée

## Cartographie MEB/EDS – Z80S20



Croissance d'une couche  $ZrO_2 + Si$  à 1800 K (32 μm), de deux couches  $ZrO_2$  (20 μm) et  $ZrO_2 + Si$  à 2000 K (42 μm)

A 2200 K: Formation de  $ZrO_2$  uniquement (90 μm) + déplétion en silicium sur 95 μm supplémentaire ( $ZrB_2$  seul)  
⇒ Élimination sous forme de  $SiO_{(g)}$

# Essais d'oxydation sous atmosphère dissociée

## Analyse des Z80S20 et Z70S30 oxydés

Composite	%vol. SiC	Température (K)	Etat de surface	Couches et épaisseurs
Z80S20	20	1800	ZrO <sub>2</sub> + Si-O	1) 32 μm
		2000	ZrO <sub>2</sub> + Si-O	2) 20 μm + 1) 42 μm
		2200	ZrO <sub>2</sub>	2) 90 μm + 3) 95 μm
Z70S30	30	1800	ZrO <sub>2</sub> + Si-O	1) 34 μm
		2000	ZrO <sub>2</sub> + ZrSiO <sub>4</sub> + Si-O	1) 35 μm
		2200	ZrO <sub>2</sub>	2) 65 μm + 3) 70 μm

- 1) ZrO<sub>2</sub> + Si
- 2) ZrO<sub>2</sub>, sans Si
- 3) ZrB<sub>2</sub>, sans Si

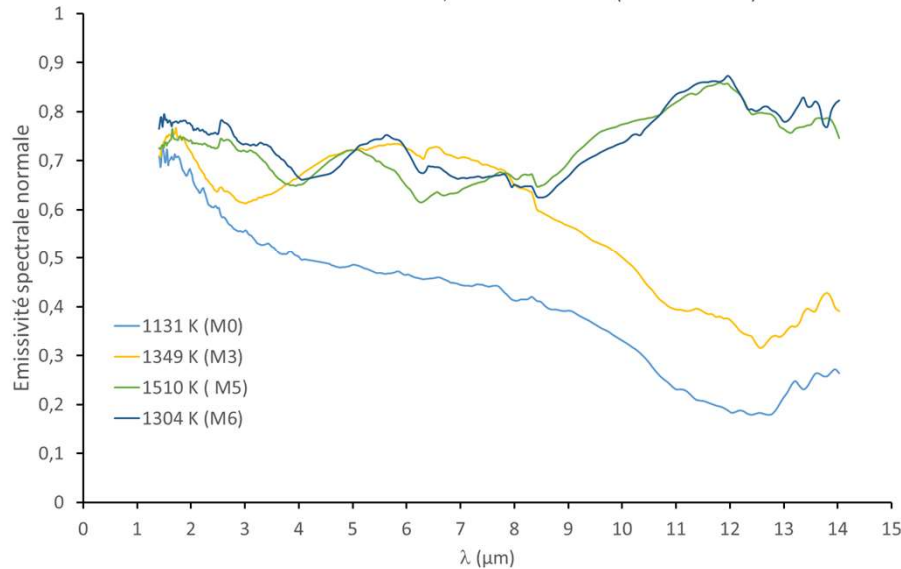
(Observé par cartographie Raman)



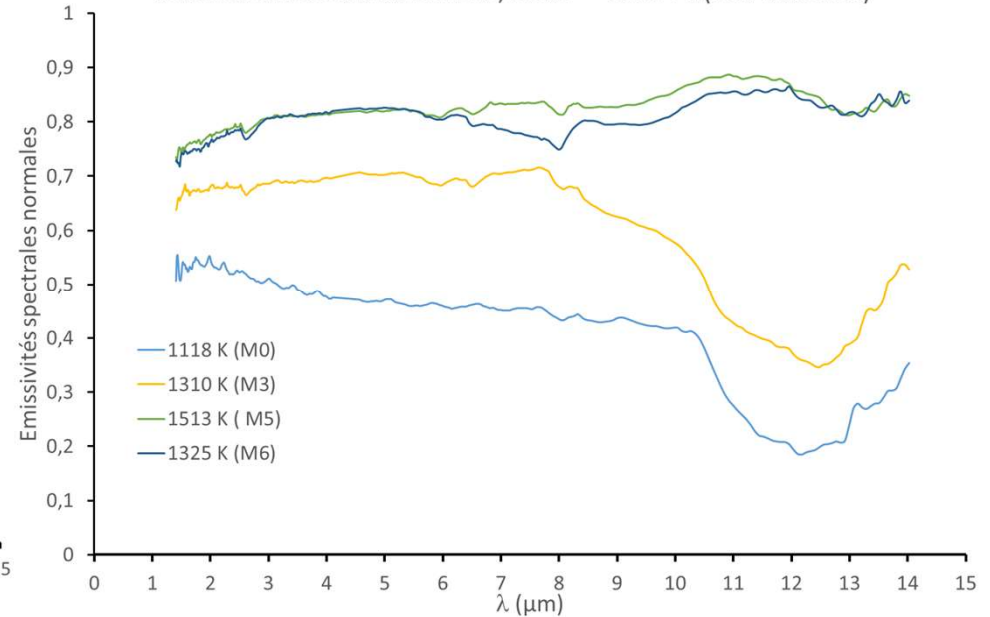
# Mesures d'émissivités en température

## Echantillons H80S20 et Z70S30

Mesure d'émissivité sur H80S20, sous P = 1000 Pa (non dissociée)



Mesures effectuées sur Z70S30, sous P = 1000 Pa (non dissociée)



- ⇒ L'émissivité augmente avec T à cause, entre autres, de l'oxydation *in situ*
- ⇒ Augmentation des pertes par rayonnement avec l'oxydation



Université  
Perpignan  
Via Domitia



## Conclusions

Céramiques ultra-haute température  $\text{HfB}_2$  ou  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  sous atmosphère dissociée à  $P = 1000 \text{ Pa}$  et  $T = 1800, 2000$  ou  $2200 \text{ K}$ :

- ✓ Formations d'oxydes mixtes  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2 + \text{Si}$  jusqu'à  $2000 \text{ K}$   
⇒ Augmentation de l'émissivité spectrale, donc de la dissipation de chaleur par rayonnement
- ✗ Volatilisation du silicium à  $2200 \text{ K}$   
⇒ Besoin de recherche de nouvelles compositions sans Si (thèse C. Pellegrini)



## Remerciements

Equipe PROMES:

Chercheurs: Marianne Balat-Pichelin

Service installation solaire: Emmanuel Guillot, Jean-Louis Sans

Service caractérisations: Eric Bêche

Equipe IRCER:

Chercheurs: Sylvie Foucaud, Olivier Rapaud

Service caractérisation: Maggy Colas, Etienne Laborde



Université  
Perpignan  
Via Domitia

