



**HAL**  
open science

# Etude du comportement de revêtements multicouches multifonctionnels à haute température

Johann Colas

► **To cite this version:**

Johann Colas. Etude du comportement de revêtements multicouches multifonctionnels à haute température. Matériaux. Université de Perpignan, 2019. Français. NNT: 2019PERP0030 . tel-02490576

**HAL Id: tel-02490576**

**<https://theses.hal.science/tel-02490576v1>**

Submitted on 25 Feb 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

Délivré par  
**UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA**

Préparée au sein de l'école doctorale  
**Énergie et Environnement ED 305**  
Et de l'unité de recherche  
**PROMES-CNRS UPR 8521**

Spécialité : **Science de l'ingénieur**

Présentée par  
**Johann COLAS**

## Étude du comportement de revêtements multicouches multi- fonctionnels à haute température



Soutenue le 13 décembre 2019 devant le jury composé de :

|                                                    |                     |
|----------------------------------------------------|---------------------|
| M. Henri Buscail, LVEEM, Le Puy-en-Velay           | Rapporteur          |
| M. Domingos De Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans | Rapporteur          |
| Mme Sylvie Foucaud, IRCER, Limoges                 | Examinatrice        |
| M. Stéphane Mathieu, Institut Jean Lamour, Nancy   | Examineur           |
| M. Gilles Bonnet, LaSIE, La Rochelle               | Examineur           |
| Mme Marianne Balat-Pichelin, PROMES-CNRS, Odeillo  | Directrice de thèse |
| M. Ludovic Charpentier, PROMES-CNRS, Odeillo       | Co-encadrant        |







## Remerciements

---

Je veux remercier tout d'abord mes deux directeurs de thèse, Marianne Balat-Pichelin et Ludovic Charpentier, de m'avoir accompagné durant ces trois années.

Je souhaite également remercier les membres du jury de ma thèse, M. Henri Buscail, M. Domingos De Sousa Meneses, Mme Sylvie Foucaud, M. Stéphane Mathieu, et M. Gilles Bonnet, pour le temps qu'ils y ont consacré, ainsi que pour leurs analyses critiques.

Ce travail étant concentré sur les matériaux et leurs propriétés, bon nombre de mesures et d'analyse ont été effectuées, et cela a été possible grâce à Christophe Escape pour les mesures d'émissivité spectrale à température ambiante, Jean-Louis Sans et Domigos De Sousa Meneses pour les mesures d'émissivité spectrale à haute température, Yonko Gorand pour les images MEB et les analyses EDS, Eric Bêche pour les analyses DRX et XPS.

Privé des échantillons revêtus réalisés par Danying Chen, Michel Pons et Frédéric Mercier, et de leur étude sur la faisabilité et la caractérisation de ces revêtements, cette thèse n'aurait pas pu exister, et par conséquent, je vous dis merci.

PROMES n'étant pas uniquement constitué de chercheurs, j'ai une pensée pour le personnel administratif, pour les ingénieurs, et pour les techniciens qui permettent à ce laboratoire de fonctionner. Un merci particulier à Didier Rives, et à Jean-Pascal Pernel, qui rendent le four solaire hautement attractif par leurs plats qui rassasieraient un ogre.

À tous les amis que je me suis fait au fil des années passées au four solaire, Romain, Anastasiya, Benjamin, Thomas, Jack, Thibaut, Ségolène, Charlène, Clémence, et à mes amies d'avant ma thèse, Morgane, Laetitia, Marie, Davia, Myrtille, Fleur, Victor, Louise, c'est un peu grâce à vous que je suis arrivé ici, et pour cela merci infiniment, et à très bientôt !

Merci à ma famille !

À Anita.



# Table des matières

---

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction générale .....                                                               | 1  |
| Chapitre I : Contexte, état de l'art et objectifs .....                                   | 3  |
| I.1. L'énergie solaire et son exploitation .....                                          | 3  |
| a) La ressource solaire .....                                                             | 3  |
| b) L'exploitation de l'énergie solaire .....                                              | 4  |
| c) Les centrales solaires à concentration .....                                           | 6  |
| I.2. Les centrales solaires à tour.....                                                   | 8  |
| a) Fonctionnement actuel .....                                                            | 8  |
| b) Les cycles combinés (CC) : une voie d'amélioration .....                               | 9  |
| c) Le récepteur solaire .....                                                             | 11 |
| I.3. Matériaux pour récepteurs solaires.....                                              | 12 |
| a) Critères de sélection des matériaux .....                                              | 12 |
| b) Revue des matériaux .....                                                              | 18 |
| c) Assemblage substrat/revêtement .....                                                   | 25 |
| I.4. Contexte et objectifs de la thèse .....                                              | 27 |
| Chapitre II : Matériaux et méthodes .....                                                 | 29 |
| II.1. Matériaux .....                                                                     | 29 |
| a) Matériaux étudiés et composition des alliages.....                                     | 29 |
| b) Matériaux revêtus.....                                                                 | 30 |
| II.2. Méthodes.....                                                                       | 32 |
| a) Moyens pour les essais d'oxydation.....                                                | 33 |
| b) Moyens de caractérisation.....                                                         | 36 |
| c) Propriétés radiatives .....                                                            | 36 |
| Chapitre III : Résistance à l'oxydation, et comportement sous flux solaire concentré..... | 41 |
| III.1. Inconel 625 .....                                                                  | 41 |
| a) Oxydation en four résistif.....                                                        | 41 |
| b) Comportement sous flux solaire concentré.....                                          | 45 |
| III.2. TZM revêtu d'AlN.....                                                              | 48 |
| Comportement sous flux solaire concentré .....                                            | 48 |
| III.3. FeCrAlloy .....                                                                    | 49 |
| a) Oxydation en four résistif.....                                                        | 49 |
| b) Comportement sous flux solaire concentré.....                                          | 57 |

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.4. Kanthal APMT.....                                                                   | 62  |
| a) Oxydation en four résistif.....                                                         | 62  |
| b) Comportement sous flux solaire concentré.....                                           | 64  |
| III.5. Kanthal Super ER .....                                                              | 69  |
| a) Oxydation en four résistif.....                                                         | 69  |
| b) Comportement sous flux solaire concentré.....                                           | 77  |
| III.6. Conclusions.....                                                                    | 82  |
| Chapitre IV : Influence de l'oxydation et du revêtement sur les propriétés radiatives..... | 85  |
| IV.1. Influence de l'oxydation sur les propriétés radiatives des alliages bruts .....      | 85  |
| a) Inconel 625 .....                                                                       | 85  |
| b) FeCrAlloy.....                                                                          | 87  |
| c) Kanthal APMT .....                                                                      | 94  |
| d) Kanthal Super ER.....                                                                   | 99  |
| IV.2. Influence du revêtement et de son oxydation .....                                    | 104 |
| a) FeCrAlloy.....                                                                          | 104 |
| b) Kanthal APMT .....                                                                      | 110 |
| c) Kanthal Super ER.....                                                                   | 115 |
| IV.3. Conclusions .....                                                                    | 118 |
| a) Effet de l'oxydation sur les propriétés radiatives des matériaux de référence.....      | 118 |
| b) Effet du revêtement et de son oxydation sur les propriétés radiatives.....              | 119 |
| c) Conclusions sur les matériaux produisant une couche d'alumine.....                      | 120 |
| Conclusions et perspectives .....                                                          | 121 |
| Annexes.....                                                                               | 127 |
| Annexe A : Calcul de l'énergie solaire reçue annuellement à la surface de la Terre .....   | 127 |
| Annexe B : Estimation des épaisseurs d'oxyde par méthodes indirectes .....                 | 127 |
| Annexe C : Rendement des centrales solaires à concentration.....                           | 132 |
| Nomenclature .....                                                                         | 135 |
| Liste des figures .....                                                                    | 137 |
| Liste des tableaux.....                                                                    | 145 |
| Références bibliographiques .....                                                          | 147 |
| Résumé.....                                                                                | 160 |
| Abstract .....                                                                             | 160 |

# Introduction générale

---

Le changement climatique lié à l'activité humaine combiné à la raréfaction des ressources d'énergies fossiles qui sont surexploitées font des énergies renouvelables un enjeu majeur pour le futur. La variété des sources renouvelables d'énergie est leur atout premier. Les éoliennes utilisent le vent, la biomasse et la géothermie permettent de produire chaleur et électricité, l'énergie des fleuves et rivières ou de la mer et de l'océan peut être convertie en électricité, et l'énergie solaire permet de produire de l'électricité et/ou de la chaleur. Cependant, la majorité des énergies renouvelables est intermittente, diluée (faible puissance surfacique), et/ou irrégulièrement répartie.

Grâce à leur faible coût et la bonne disponibilité de la ressource, les éoliennes et les panneaux photovoltaïques sont les deux technologies de production d'électricité à partir d'énergie renouvelable les plus employées. Ces technologies faisant appel à des ressources intermittentes, la production d'électricité n'est donc pas produite en continu. Un moyen de contrer cette variation de production est de stocker l'énergie. Les batteries servant à stocker l'électricité se révèlent être une solution très coûteuse, malgré sa démocratisation. Le solaire à concentration (CSP, pour *concentrated solar power*) semble être une solution plus prometteuse à cet égard, car cette technologie permet le stockage direct de la chaleur, stockage dont la mise en œuvre et le coût sont plus faibles que pour le stockage de l'électricité par batterie.

Le CSP conventionnel permet de convertir le rayonnement solaire en chaleur. Cette chaleur est ensuite utilisée pour la production d'électricité, à l'instar des centrales thermiques conventionnelles (nucléaire, charbon, etc.). La chaleur peut également être stockée afin de contrer les intermittences de la ressource solaire (jour/nuit, passage nuageux, etc.), communément grâce à des cuves contenant le fluide caloporteur chaud. Toutefois, l'électricité produite grâce à cette technologie est plus chère que celle produite par des panneaux photovoltaïques (sans stockage). Il est alors nécessaire soit de réduire les coûts de l'installation et de maintenance, soit d'améliorer le rendement de ces centrales.

Pour ce travail de thèse, il a été choisi de se concentrer sur l'amélioration des systèmes, notamment des centrales solaires à tour. Pour améliorer le rendement de ces centrales, une des voies explorées est l'utilisation de cycles combinés, en particulier le cycle Brayton (à gaz) associé au cycle Rankine conventionnel (vapeur). Le cycle Brayton requiert des températures supérieures à 1100 K, ce que les récepteurs solaires (élément convertissant les rayons solaires en chaleur) actuels ne peuvent pas fournir, en partie à cause des limites des matériaux utilisés.

Ainsi, il est nécessaire de choisir et d'étudier les matériaux composant les récepteurs solaires, afin de déterminer leur durée de vie et leur performance aux températures exigées. Cette question est celle qui est posée dans cette thèse, et ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre permet dans une première partie de décrire le fonctionnement des centrales solaires à tour et des cycles thermodynamiques combinés, ainsi que les différentes technologies de récepteurs solaires pour ces centrales. Dans une seconde partie, les divers critères permettant de sélectionner des matériaux pour les récepteurs solaires sont exposés. À la suite de cela, les différents types de matériaux répondant en partie aux critères de sélection sont présentés, et ainsi des matériaux seront choisis pour cette étude. De même, l'importance du choix d'un revêtement notamment pour accroître les performances du matériau est soulignée.

Le deuxième chapitre présente les matériaux choisis et les méthodes employées pour analyser leur comportement. La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour *Chemical Vapor Deposition*) utilisée pour revêtir les matériaux sélectionnés est présentée. Seront étudiées par la suite la résistance à l'oxydation et les propriétés radiatives. La résistance à l'oxydation est un paramètre influençant grandement la durée de vie, et les propriétés radiatives impactent le rendement qu'aura le récepteur solaire. Ces dernières sont fortement influencées par le revêtement et l'état d'oxydation, et cet effet a été étudié, à basse température et à haute température.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation de l'oxydation des alliages choisis et revêtus ou non. Dans un premier temps, le comportement face à l'oxydation à 1373 K ou à 1573 K sur de longues durées (supérieures à 2 h) est étudié à l'aide d'un four résistif. Dans un second temps, l'oxydation cyclique (par cycle de 20 min) à haute température est étudiée, afin de déterminer le comportement des matériaux en condition cyclique, et dans le cas des alliages revêtus de céramique, d'étudier la tenue du revêtement dans ces conditions.

Le quatrième chapitre a pour but d'étudier les propriétés radiatives, notamment l'absorptivité solaire et l'émissivité totale, des matériaux à température ambiante comme à haute température (supérieure à 1000 K). De plus, l'impact de l'oxydation sur ces mêmes propriétés est analysé, afin de déterminer les performances des matériaux oxydés. L'effet du revêtement et de son oxydation est exposé, également dans le but de montrer les performances de cette solution.

Enfin, une conclusion générale synthétise les résultats essentiels obtenus. En filigrane de cette conclusion, quelques perspectives sont proposées.

# Chapitre I : Contexte, état de l'art et objectifs

---

Cette première partie va mettre en évidence le potentiel de l'énergie solaire, et de présenter succinctement les deux technologies permettant son exploitation, à savoir le photovoltaïque et le solaire thermique. C'est principalement de cette deuxième technologie dont il sera question, et plus exactement du solaire thermique à concentration. Les centrales solaires à tour en font partie, et feront l'objet d'une description plus détaillée, car les hauts rendements possibles et l'intégration d'un stockage de chaleur les rendent particulièrement intéressantes. Cependant, un des éléments sensibles de ces centrales est le récepteur solaire (composant permettant la conversion de l'énergie solaire concentrée en chaleur), du fait qu'il doit supporter de très hautes températures. Les matériaux le composant sont tenus de posséder les propriétés adaptées à cette application, et ainsi, les critères permettant le choix d'un ou plusieurs matériaux seront détaillés. Une partie sera dédiée à la présentation des types de matériaux sélectionnés par rapport à ce qui est attendu dans le cahier des charges. Il sera démontré la difficulté d'obtenir avec un même matériau toutes les propriétés requises, et pour résoudre ce problème, la solution adoptée sera celle d'un matériau avec revêtement. Enfin, la dernière partie permettra d'explicitier le cadre, les objectifs et les enjeux de cette thèse.

## I.1. L'énergie solaire et son exploitation

### a) La ressource solaire

L'énergie provenant du Soleil est prometteuse par de nombreux aspects. Cette énergie est abondante puisque l'énergie annuellement reçue par le sol terrestre ( $7,638 \times 10^8$  TWh, valeur calculée dans l'annexe A) correspond à plus de 4700 fois la consommation annuelle mondiale d'énergie primaire (environ  $1,588 \times 10^5$  TWh en 2015 [1], et environ  $1,597 \times 10^5$  TWh en 2017 [2]). Cela signifie que l'énergie solaire reçue par la Terre en une année permet de subvenir aux besoins énergétiques mondiaux pendant environ 4700 ans (en prenant en compte la consommation actuelle). De plus, l'énergie solaire est propre et inépuisable, et elle peut être convertie soit en électricité soit en chaleur.

Cependant elle possède des inconvénients certains. Son intermittence (alternance jour/nuit, passages nuageux, saisons) est très problématique, ce qu'un stockage de l'énergie peut pallier (batterie électrochimique, stockage de chaleur, stockage thermochimique, etc.). Aussi, l'énergie solaire est diluée (le flux solaire direct est faible, environ  $1000 \text{ W m}^{-2}$ ), ce qui nécessite de grandes surfaces de captation. Enfin, la répartition mondiale de cette énergie est inhomogène ce que montre la répartition de l'irradiance directe normale annuelle (DNI, pour *direct normal irradiance*) (Fig. 1.1), mais sa

mauvaise répartition peut être résolue par sa transformation en un vecteur énergétique facilement transportable (H<sub>2</sub>, syngas, hydrocarbure de synthèse, etc.).

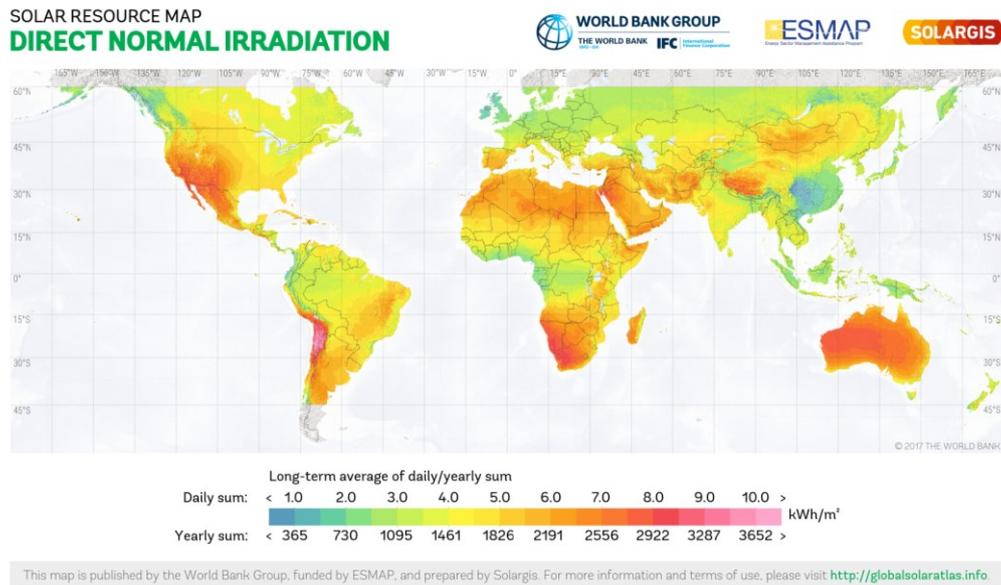


Fig. 1.1 : Répartition du DNI annuel sur le globe terrestre [3]

## b) L'exploitation de l'énergie solaire

L'énergie solaire a un fort potentiel, du fait de son abondance, mais il est surtout nécessaire de la convertir en une énergie dite "utile" (chaleur ou électricité). Ainsi, le rayonnement solaire peut être directement transformé en électricité via des cellules photovoltaïques, ou bien en chaleur. Dans ce dernier cas, la chaleur peut être produite à basse température (< 400 K) par des panneaux exposés directement au rayonnement solaire, ce qui est suffisant pour fournir de l'eau chaude domestique ou pour certains procédés industriels requérant de faibles températures. Obtenir de hautes températures (> 500 K) est également faisable, mais il est alors nécessaire de concentrer le rayonnement solaire. Ce concept s'appelle le solaire à concentration (CSP pour *concentrated solar power*). Cette chaleur peut être destinée à différents usages, mais est couramment employée dans un cycle thermodynamique à l'instar des centrales thermiques conventionnelles (charbon, nucléaire, etc.).

Les centrales solaires à concentration ont besoin d'un DNI moyenné sur une année très élevé. En effet, un fort DNI permet d'avoir un retour sur investissement plus court. Ainsi, les projets ou les centrales solaires à concentration déjà opérationnelles se trouvent dans des zones où la ressource solaire est la plus dense (sud-ouest des États-Unis, désert d'Atacama au Chili, sud de l'Europe, pays du Maghreb et du Moyen-Orient, sud de l'Afrique, en Australie, en Asie du sud-ouest, et dans le nord de la Chine), comme en témoigne la figure 1.2.

Aujourd'hui, même si les centrales solaires à concentration se situent dans des régions possédant un fort DNI, le coût de production de l'énergie par kWh par cette technologie reste supérieur au coût de

production de l'énergie produite par les énergies fossiles (Fig. 1.3). Cette figure montre également que le CSP produit une énergie plus chère que le reste des autres énergies renouvelables, notamment le photovoltaïque. Cependant, il faut noter qu'entre 2010 et 2017, le LCOE (pour *Levelized Cost Of Energy*, et défini comme le ratio de la somme des coûts de chaque composant et de la somme de l'énergie produite pendant toute la durée de vie [4]), a fortement diminué, d'environ un tiers, pour les centrales solaires à concentration (Fig. 1.3). Cela est majoritairement dû à une progression de la maturité et à des améliorations de ces technologies. Le stockage de chaleur, qui est l'atout majeur de cette technologie surtout face au photovoltaïque, et de nouvelles améliorations permettront de diminuer de nouveau le LCOE, rendant le CSP de plus en plus compétitif.



Fig. 1.2 : Localisation des différentes centrales solaires à concentration en fonction de son état de développement [5]

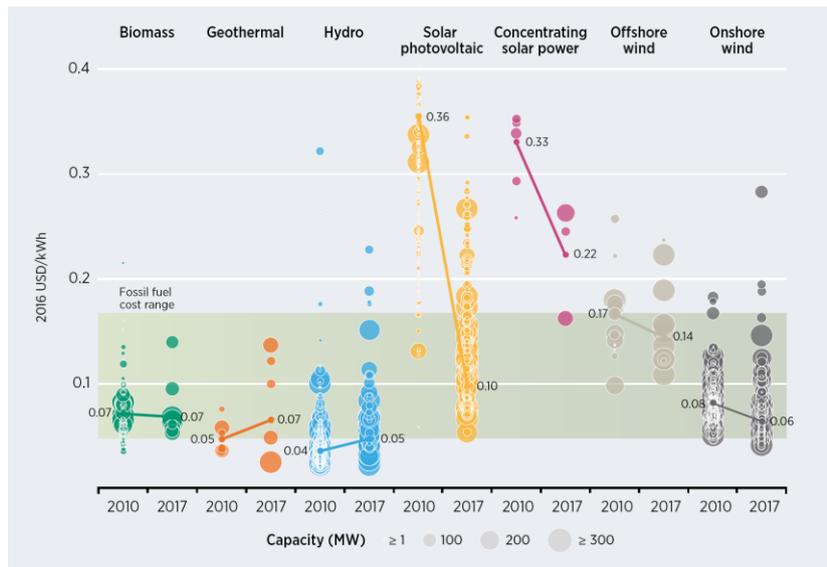


Fig. 1.3 : Évolution entre 2010 et 2017 du coût actualisé de l'énergie (LCOE, pour Levelized Cost Of Energy) des énergies renouvelables [6]

### c) Les centrales solaires à concentration

Schématiquement, une surface de captation (ou collecteur) redirige le flux solaire vers une surface réceptrice placée dans le volume focal. C'est le principe de la concentration, et cette dernière est caractérisée par le facteur de concentration géométrique,  $C$ , défini comme étant le ratio entre la surface du collecteur et la surface réceptrice (ou récepteur). Le récepteur solaire recevant le flux solaire concentré permet de convertir l'énergie solaire en chaleur, chaleur ensuite transférée à un fluide caloporteur (HTF pour *heat transfer fluid*). La chaleur est alors soit stockée soit utilisée dans un cycle thermodynamique, fournissant de l'énergie mécanique, elle-même convertie en électricité par le biais d'un générateur. Il existe d'autres utilisations de la chaleur produite par le récepteur (carburants solaires, chimie solaire, etc. [7–9]).

Il existe quatre technologies pour concentrer l'énergie solaire (Fig. 1.4) [10–12] :

#### Cylindro-parabolique (PT, *parabolic trough*)

Cette technologie est composée de miroirs cylindro-paraboliques qui suivent la course du Soleil sur un axe et qui permettent de concentrer le flux solaire linéairement. Ainsi, le récepteur est un tube en acier avec un revêtement absorbant. Un tube en verre dans lequel le vide a été fait permet à la fois d'améliorer le rendement du récepteur (par la réduction des pertes convectives et radiatives), mais également de protéger le récepteur de l'oxydation par l'air ambiant. Le facteur de concentration de cette technologie est d'environ 80, ce qui permet d'atteindre des températures maximales de l'ordre de 800 K. Le rendement annuel des centrales cylindro-paraboliques est d'environ 15-16 %.

Exemple : Les centrales SEGS en Californie, USA (Fig. 1.5.a)

### **Linéaire Fresnel (LFR, *linear Fresnel reflector*)**

Ces centrales sont assez similaires aux cylindro-paraboliques. La différence majeure dont découlent les divergences avec les PT est la partie concentratrice. Le linéaire Fresnel est composé d'une multitude de miroirs plans (ou faiblement concentrateurs) en rotation sur un axe, là où les cylindro-paraboliques utilisent des miroirs continus. Cette technologie possède un second concentrateur qui permet de renvoyer le flux solaire sur le tube absorbeur (similaire au tube des PT). Du fait du non emploi de collecteurs continus, le facteur de concentration est alors assez faible ( $\sim 50$ ), et par conséquent, les températures maximales atteignables sont d'environ 600 K. Le rendement annuel de ce système est entre 8 et 10 %.

Exemple : La centrale eLLO dans les Pyrénées Orientales, France (Fig. 1.5.b)

### **Paraboles (*Dish*)**

Comme leur nom l'indique, la partie concentratrice de cette technologie est une parabole, qui tourne sur deux axes pour suivre la course du Soleil. Le point focal est alors ponctuel, ce qui implique une plus forte concentration (supérieure à 1300) et de plus hautes températures ( $> 800$  K). Le rendement annuel des dish est excellent (aux environs de 26 %), mais cette technologie est peu employée du fait de leur grande occupation des sols et de la complexité d'une intégration d'un stockage de la chaleur.

### **Tour solaire (CRS, *central receiver system*)**

Ce type de centrale solaire à concentration utilise des héliostats (des miroirs montés sur une structure orientable sur deux axes) qui suivent le Soleil, et concentrent le flux solaire sur un récepteur placé au sommet d'une tour. Le foyer est ainsi ponctuel (facteur de concentration supérieur à 1000), et autorise de forte température ( $> 800$  K). Le rendement annuel est d'environ 15-17 %. Cette technologie sera le point de départ de cette étude. La prochaine section en parlera davantage.

Exemple : Les centrales PS10 et PS20 en Andalousie, Espagne (Fig. 1.5.c)

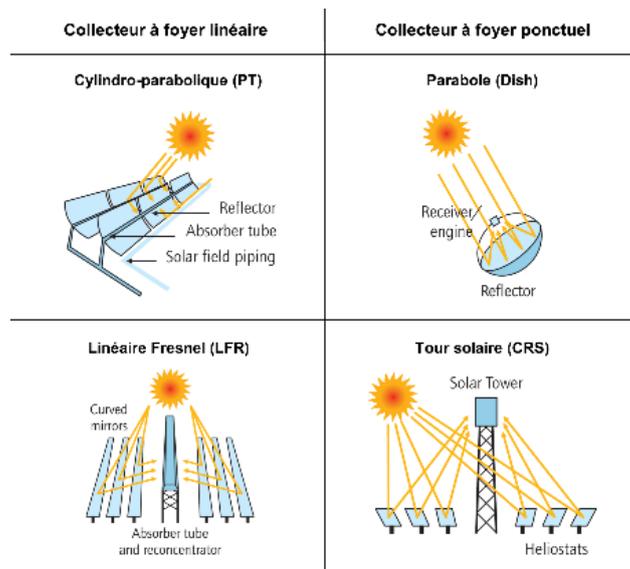


Fig. 1.4 : Les quatre technologies de concentration de l'énergie solaire (Images issues de [13])

a) SEGS II-VII (Californie, USA)



b) eLLO (Pyrénées-Orientales, France)



c) PS10 et PS20 (Andalousie, Espagne)



Fig. 1.5 : Exemple de centrales solaires à concentration actuellement opérationnelles (hors parabole) : a) Cylindro-parabolique, b) Linéaire Fresnel, et c) Tour solaire

Les centrales cylindro-paraboliques sont les seules à bénéficier d'un effet d'échelle (diminution du coût moyen par une production plus importante), du fait qu'elles soient les plus employées [11]. Comme conséquence ou cause de cela, les cylindro-paraboliques sont actuellement les plus matures. Des améliorations technologiques émergent pour les linéaires Fresnel et les tours solaires, afin de les rendre compétitives. Ce travail s'intéressera par la suite à l'accroissement du rendement des centrales solaires à tour, comme piste à explorer.

## I.2. Les centrales solaires à tour

### a) Fonctionnement actuel

La partie concentratrice des centrales solaires à tour est constituée de ce qui est appelé un champ d'héliostats. Les héliostats sont des miroirs (en général faiblement concentrateurs) qui suivent la course du Soleil sur deux axes, et qui réfléchissent les rayons vers le récepteur solaire, situé au sommet

d'une tour (Fig. 1.6). La chaleur produite par le récepteur à partir du rayonnement concentré est transmise à des sels fondus ou à de la vapeur d'eau [3]. La température atteinte par le fluide caloporteur est alors inférieure à 900 K, due aux limitations du fluide [11,14,15]. Cette relativement basse température convient parfaitement au cycle thermodynamique à vapeur (ou Rankine) avec un rendement de conversion chaleur-vers-travail d'environ 40 % à 900 K [11]. Le rendement global annuel de ce type de centrales est alors d'environ 16 %, similaire à celui des cylindro-paraboliques [10,11].

Dans le but de rendre les centrales solaires à tour plus compétitives, il est nécessaire d'augmenter ce rendement global. Beaucoup de solutions sont proposées. Une des voies explorées est de substituer le cycle Rankine vapeur par un cycle combiné (Brayton + Rankine), ayant un meilleur rendement de conversion chaleur-vers-travail (supérieur à 45 %) que le cycle Rankine [11,16,17].

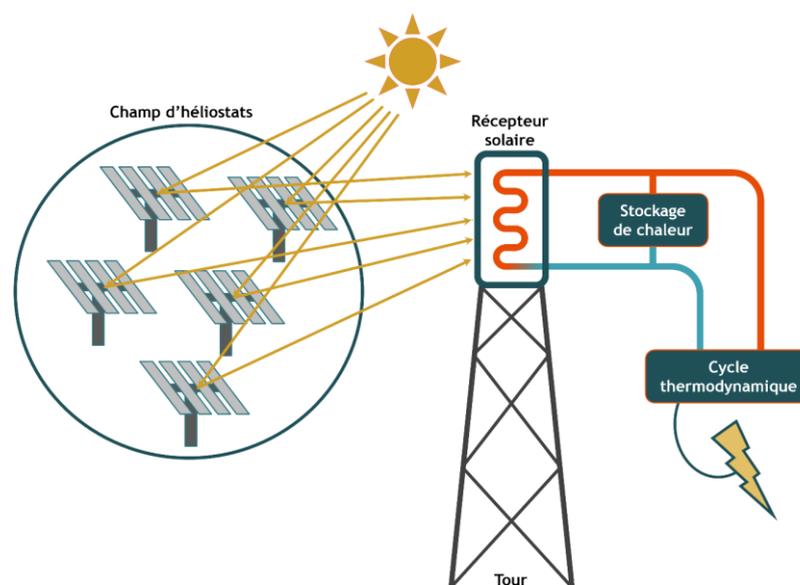


Fig. 1.6 : Schéma du fonctionnement d'une centrale solaire à tour

### b) Les cycles combinés (CC) : une voie d'amélioration

Les cycles combinés, CC, sont constitués de deux cycles thermodynamiques : un cycle de haute température suivi d'un cycle de plus basse température (Fig. 1.7). Le premier est un cycle Brayton (cycle à gaz) requérant des températures supérieures à 1100 K et de fortes pressions [11,18,19]. La chaleur résiduelle en sortie de la turbine de ce premier cycle est utilisée dans le second cycle. Communément il s'agit d'un cycle de Rankine vapeur. C'est cette spécificité qui rend les cycles combinés plus efficaces comparés à des cycles simples.

Les hautes températures requises induisent nécessairement l'emploi d'un autre fluide de transfert. Ainsi, plusieurs composés sont envisagés, parmi lesquels les métaux fondus (sodium, alliage plomb/bismuth, etc.), les fluides supercritiques (en particulier le CO<sub>2</sub> supercritique), et l'air sous

pression [11,20,21]. L'air pressurisé est très intéressant car il est gratuit, non toxique, non dangereux, et il n'est pas limité en température. Il peut également être employé comme fluide de travail dans le récepteur solaire et dans la turbine, limitant ainsi le nombre de conduite et d'échangeur de chaleur. La contrepartie est son très faible coefficient d'échange de la chaleur [11,22,23].

Un des inconvénients du cycle Brayton, et donc des cycles combinés Brayton+Rankine, est l'utilisation d'un brûleur à gaz complémentaire, permettant ainsi d'atteindre les températures requises par le cycle thermodynamique (la température du fluide en sortie de récepteur n'étant pas suffisante) et de combler également les intermittences du Soleil. La contribution de l'énergie solaire,  $\%_{sol}$ , est décrite par l'équation 1.1, et elle est le ratio entre l'énergie du caloporteur (HTF) en sortie du récepteur,  $E_{rec,out}$ , et l'énergie en entrée de turbine,  $E_{turb,in}$ . Ces énergies peuvent être corrélées à la différence de température entre l'entrée de turbine,  $T_{turb,in}$ , ou la sortie du récepteur,  $T_{rec,out}$ , et la sortie de compresseur,  $T_{comp,out}$  (le facteur  $\dot{m} \times c_p$  disparaissant). Ainsi, pour une température en entrée de turbine de 1300 K, une température en sortie de compresseur d'environ 650 K, et une température en sortie du récepteur solaire de 1100 K, la contribution de l'énergie solaire est de 70 %, et donc le brûleur à gaz fournit les 30 % restant. Pour augmenter cette contribution de l'énergie solaire sur l'énergie totale produite, il est nécessaire que le récepteur solaire puisse fournir de l'air pressurisé à une température supérieure à 1100 K (par exemple, à 1200 K, la contribution solaire passe à 85 %), en garantissant une bonne durée de vie et une bonne efficacité tout au long de sa vie [19]. C'est un des verrous technologiques qu'il est nécessaire de résoudre.

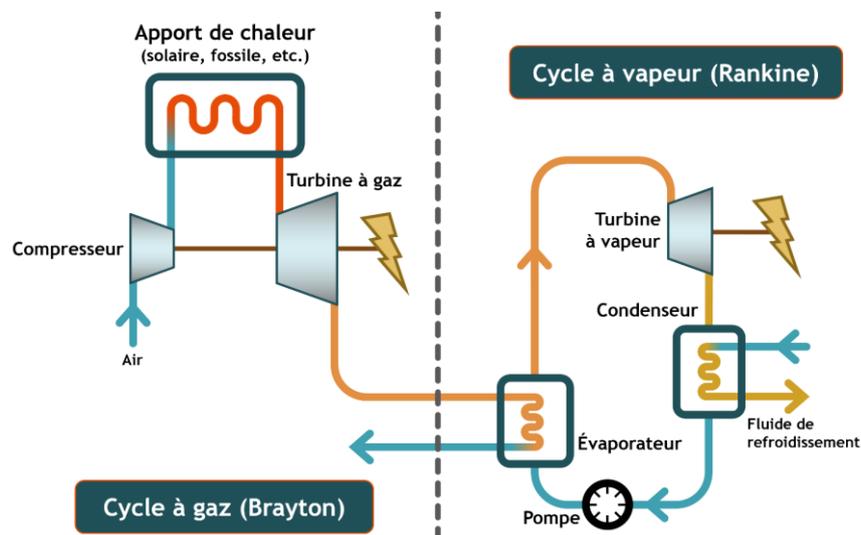


Fig. 1.7 : Schéma de fonctionnement du cycle combiné Brayton/Rankine

$$\%_{sol}(T_{rec,out}) = \frac{E_{rec,out}}{E_{turb,in}} = \frac{T_{rec,out} - T_{comp,out}}{T_{turb,in} - T_{comp,out}} \quad Eq. 1.1$$

### **c) Le récepteur solaire**

Comme il a été dit précédemment, le récepteur solaire est l'élément qui permet de convertir le flux solaire concentré en chaleur. Cette chaleur est par la suite transmise au fluide caloporteur. Trois types de récepteur avec différents niveaux de développement existent (Fig. 1.8) [24–26] :

#### **Tubulaire ou surfacique**

Les récepteurs tubulaires ou surfaciques sont constitués soit de tubes soit d'une plaque dans laquelle se trouvent des canaux où passe le fluide caloporteur. Ces récepteurs sont modulables, et sont placés dans une cavité ou alors sur le pourtour du sommet de la tour. De plus, cette technologie s'accommode aisément d'un fluide sous pression, par exemple de l'air pressurisé. Elle est aussi la plus mature, et le rendement de ces récepteurs est théoriquement supérieur à 80 % [24]. Cependant, deux améliorations sont à apporter : augmenter le transfert thermique dans le cas de l'utilisation d'un gaz, car le rendement des prototypes de récepteur à gaz n'est que de 40 %, et diminuer les pertes thermiques.

#### **Volumique**

Ce type de récepteur est composé d'une structure poreuse (mousse, nid d'abeilles, etc.) soit métallique soit céramique qui reçoit directement le flux solaire concentré. Cette structure particulière permet de ne pas chauffer uniquement la surface du récepteur, mais également le cœur du récepteur ; c'est l'effet dit volumique. Cette structure permet également d'améliorer les transferts de chaleur avec le fluide caloporteur qui passe à l'intérieur du récepteur. Ce type de récepteur peut fonctionner sous air à pression atmosphérique ou sous air pressurisé dans le cas où il y a une fenêtre permettant d'étanchéifier le récepteur [25]. Cette technologie est moins mature que les récepteurs tubulaires, et les rendements des récepteurs volumiques ne sont que de l'ordre de 50 à 60 % [24]. Cette technologie permet tout de même d'atteindre de hautes températures ( $> 1000$  K).

#### **À particules**

Cette technologie est moins développée que les deux précédentes, car elle est la plus récente. Le principe est de transférer la chaleur à des particules plutôt qu'à un gaz. Deux méthodes existent, la première consistant à absorber directement le flux solaire (cas des rideaux de particules), et la deuxième reposant sur la fluidisation des particules par de l'air sous pression (obligeant l'emploi de tubes recevant le lit fluidisé) [24,26]. Les avantages sont le stockage direct des particules chaudes, de bons coefficients de transfert de la chaleur, et d'excellents rendements théoriques de conversion (80 à 90 %). Cependant, les

récepteurs à particules sont complexes à mettre en œuvre, et les rendements des prototypes sont de l'ordre de 50 % [24].

Le parti-pris retenu pour cette thèse concerne les récepteurs tubulaires, du fait de leur maturité et de leur simplicité de mise en œuvre, avec comme fluide caloporteur de l'air sous pression. De plus, même si les rendements des prototypes de ce type de récepteur sont encore assez bas, ces mêmes prototypes fournissent tout de même de l'air sous pression à haute température ( $> 1000$  K) [24,27,28].

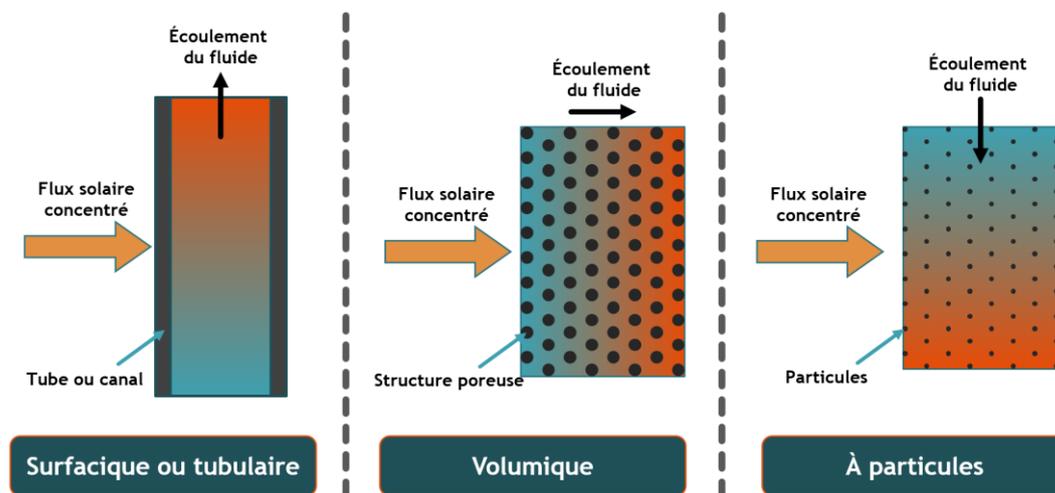


Fig. 1.8 : Schéma des trois types de récepteur solaire pour les centrales solaires à tour

### I.3. Matériaux pour récepteurs solaires

#### a) Critères de sélection des matériaux

Le choix du matériau composant le récepteur solaire est très important, car le matériau conditionne sa durée de vie (qui doit être d'au moins à 25 ans), ainsi que le rendement du récepteur [29].

Le récepteur solaire subit des contraintes thermomécaniques dues à des gradients thermiques en son sein, dues au fluide caloporteur (pression du fluide, par exemple), et/ou dues à son support. Ainsi, sa durée de vie dépendra de sa capacité à endurer ces contraintes, autrement dit la résistance au fluage du matériau. Pour être plus précis, le mécanisme d'endommagement est un mixte entre du fluage (charge constante, durant la journée) et de la fatigue (alternance jour/nuit) [30]. Seul le fluage sera traité dans cette partie. La durée de vie du récepteur dépend également des dégradations environnementales (oxydation, corrosion par le fluide caloporteur, etc.) [30]. En effet, celles-ci ont deux effets : l'altération des propriétés (mécaniques, thermiques, radiatives, etc.), et la consommation du matériau, par la formation d'oxyde dans le cas de l'oxydation.

Le rendement du récepteur est directement dépendant des propriétés thermiques et radiatives du matériau. Concernant les propriétés thermiques, une des plus importantes est la conductivité thermique. Les propriétés radiatives recherchées sont une absorptivité solaire élevée et une faible

émissivité totale. Ces propriétés conditionnent ainsi en partie le flux de chaleur transmis par le fluide caloporteur, et il est donc crucial de les étudier afin de prévoir quel sera le rendement du récepteur.

### *Fluage*

Le fluage est le phénomène temporel de déformation du matériau sous une contrainte constante conduisant à sa rupture (Fig. 1.9). Ce phénomène est plus important pour de fortes températures ou de fortes contraintes. Le temps jusqu'à la rupture permet de déterminer une durée de vie, et dépend donc de la contrainte appliquée et de la température. À cause de la grande hétérogénéité des données sur le fluage, seule la contrainte de fluage maximale pour un temps à la rupture de 100 h sera étudiée.

### *Oxydation*

L'oxydation est un autre facteur influençant la durée de vie. L'oxydation est une réaction physico-chimique entre un matériau et une espèce oxydante (dans le cas présent le dioxygène contenu dans l'air). Il s'agit donc d'une consommation continue du matériau, pouvant altérer les propriétés mécaniques, thermiques et radiatives. Une trop forte dégradation des propriétés mécaniques peut conduire à la rupture prématurée du matériau, d'où l'importance de l'étude de l'oxydation et de son impact. Un autre effet important est celui qui touche le rendement du récepteur solaire, par le biais de l'impact de l'oxydation sur les propriétés thermiques et radiatives. Plusieurs régimes d'oxydation existent (Fig. 1.10), mais le seul qui soit souhaitable est le régime dit protecteur. En effet, sa cinétique de réaction est par nature plus lente que les autres régimes, en raison de la diffusion (lente) du dioxygène à travers une couche dense d'oxyde qui se forme en surface. L'équation la plus couramment employée décrivant la cinétique d'oxydation protectrice est la suivante :

$$X = k_n \cdot t^n \quad \text{Eq. 1.2}$$

Équation dans laquelle X est le gain de masse surfacique ( $\Delta m/S$  en  $\text{mg cm}^{-2}$ ) ou l'épaisseur d'oxyde ( $e$  en  $\mu\text{m}$ ),  $k_n$  est la constante cinétique (en  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-n}$  ou en  $\mu\text{m h}^{-n}$ ),  $t$  est la durée d'oxydation (en h), et  $n$  est l'exposant.

Il y a trois oxydes qui sont souvent cités comme étant les plus à même d'entraîner une oxydation protectrice à haute température : l'oxyde de chrome (chromine,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde d'aluminium (alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), et l'oxyde de silicium (silice,  $\text{SiO}_2$ ) [31–33]. Cependant,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se décompose en  $\text{CrO}_3$  gazeux à des températures d'environ 1273-1473 K, ce qui rend cet oxyde non-protecteur à ces températures et au-delà [34–36].  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  semblent les seuls oxydes simples capables d'être protecteur au-delà de 1473 K [36]. Pour la silice, la limite en température est d'environ 1950 K sous air à pression atmosphérique, dû à la volatilisation du  $\text{SiO}_2$  en  $\text{SiO}$  gazeux au-delà de cette température

[37]. Cependant, en deçà de cette température, les matériaux formant de la silice ont des cinétiques d'oxydation inférieures à ceux formant de l'alumine, notamment l'AlN [37].

### Conductivité thermique

Le matériau doit posséder une conductivité thermique élevée afin de réduire les gradients thermiques, qui jouent un rôle décisif sur les contraintes thermomécaniques. De plus, cela permet de favoriser le transfert de chaleur vers le fluide caloporteur, en atténuant l'écart entre la température de la face externe et de la face interne du récepteur, et ainsi, la conductivité thermique contribue grandement au rendement du récepteur.

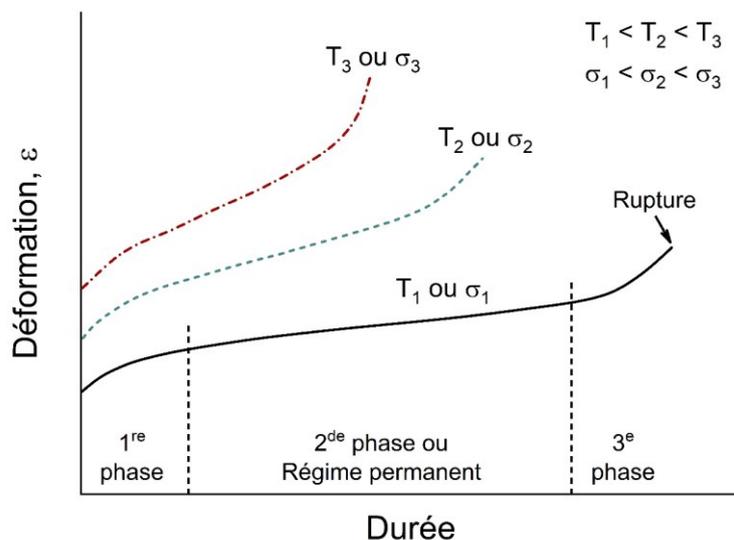


Fig. 1.9 : Courbe typique de fluage et effets de la température et de la contrainte appliquée

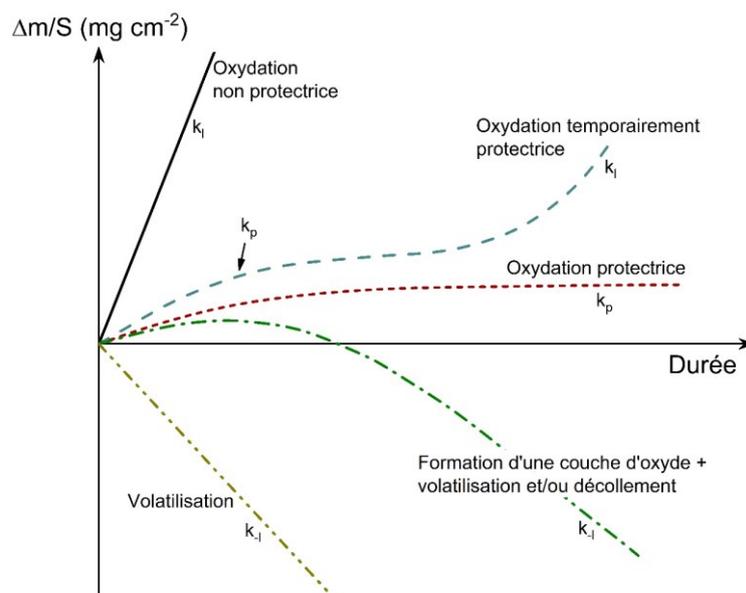


Fig. 1.10 : Courbes des différents régimes d'oxydation [38]

### Propriétés radiatives

Les propriétés radiatives étudiées dans le cas des récepteurs solaires sont l'absorptivité solaire,  $\alpha_{\text{sol}}$ , et l'émissivité totale,  $\varepsilon_{\text{tot}}$ . L'absorptivité solaire peut être définie comme étant le ratio entre l'énergie absorbée,  $E_{\text{abs}}$ , et l'énergie reçue par le récepteur,  $E_{\text{reçue}}$ . Elle est plus généralement calculée grâce à l'équation 1.3, où  $\alpha_{\text{sol}}(T)$  est l'absorptivité solaire à une température  $T$ ,  $\alpha(\lambda, T)$  est l'absorptivité spectrale à une température  $T$  (égale à l'émissivité spectrale,  $\varepsilon(\lambda, T)$ , conformément à la loi de Kirchhoff, valable lors de l'équilibre thermique), et  $I_{\text{sol}}(\lambda)$  est l'irradiance solaire spectrale, dont les limites du spectre bornent l'intégrale (Fig. 1.11). L'équation simplifiée du rendement thermique d'un récepteur,  $\eta_{\text{rec}}$ , qui est le rapport entre l'énergie transmise au caloporteur,  $E_{\text{HTF}}$ , et l'énergie solaire concentrée reçue,  $E_{\text{reçue}}$  (Eq. 1.4) montre bien l'importance de l'absorptivité solaire, puisque celle-ci est la limite maximale atteignable du rendement. Ainsi, celle-ci doit être la plus élevée possible.

$$\alpha_{\text{sol}}(T) = \frac{E_{\text{abs}}}{E_{\text{reçue}}} = \frac{\int_{0,25\mu\text{m}}^{2,5\mu\text{m}} \alpha(\lambda, T) \cdot I_{\text{sol}}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{0,25\mu\text{m}}^{2,5\mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. 1.3}$$

$$\eta_{\text{rec}} = \frac{E_{\text{HTF}}}{E_{\text{reçue}}} = \frac{E_{\text{abs}} - E_{\text{pertes}}}{E_{\text{reçue}}} = \alpha_{\text{sol}} - \frac{E_{\text{pertes}}}{E_{\text{reçue}}} \quad \text{Eq. 1.4}$$

Les pertes thermiques,  $E_{\text{pertes}}$ , sont divisées en trois composantes : les pertes par rayonnement,  $E_{\text{émis}}$ , les pertes par convection avec l'air ambiant,  $E_{\text{conv}}$ , et les pertes par conduction,  $E_{\text{cond}}$  (Eq. 1.5). Ces deux dernières évoluent linéairement avec la température, tandis que les pertes thermiques par rayonnement évoluent avec la température à la puissance 4, ce qui les rend prépondérantes à haute température (Eq. 1.6). Les paramètres de cette même équation sont la surface du récepteur,  $S_{\text{rec}}$ , la constante de Stephen-Boltzmann,  $\sigma$ , la température du récepteur,  $T_{\text{rec}}$ , la température à l'infini,  $T_{\infty}$ , et l'émissivité hémisphérique totale,  $\varepsilon_{\text{tot}}^{\text{h}}(T)$ . Ainsi, cette propriété radiative du matériau conditionne en partie les pertes thermiques par rayonnement. Plus sa valeur sera faible, plus basses seront les pertes radiatives. L'émissivité totale est calculée via l'équation 1.7, dans laquelle,  $\varepsilon(\lambda, T)$  est l'émissivité spectrale à la température  $T$  (en K), et  $L_{\text{CN}}(\lambda, T)$  est la luminance spectrale du corps noir à  $T$  (luminance en  $\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}$ ), obtenue grâce à la loi de Planck (Eq. 1.8). Dans cette équation,  $h$  est la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ),  $c$  est la vitesse de la lumière dans le milieu de propagation du rayonnement (assimilée à celle dans le vide, d'environ  $2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ), et  $k_{\text{B}}$  est la constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

$$E_{\text{pertes}} = E_{\text{émis}} + E_{\text{conv}} + E_{\text{cond}} \quad \text{Eq. 1.5}$$

$$E_{\text{émis}} = \varepsilon_{\text{tot}}^n(T) \cdot S_{\text{rec}} \cdot \sigma \cdot (T_{\text{rec}}^4 - T_{\infty}^4) \quad \text{Eq. 1.6}$$

$$\varepsilon_{\text{tot}}(T) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda, T) \cdot L_{\text{CN}}(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} L_{\text{CN}}(\lambda, T) \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. 1.7}$$

$$L_{\text{CN}}(\lambda, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5 \cdot (\exp\left(\frac{h \cdot c}{k_B \cdot \lambda \cdot T}\right) - 1)} \quad \text{Eq. 1.8}$$

L'émissivité spectrale impacte l'absorptivité solaire, ainsi que l'émissivité totale. Pour obtenir une forte absorptivité solaire, l'émissivité spectrale devra être idéalement égale à 1 sur la plage de longueur d'onde du spectre de l'irradiance solaire (entre 0,2 et 2,5  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 1.11). De plus, dans le spectre de la luminance du corps noir à la température du récepteur solaire (soit entre environ 1000 et 1400 K), le matériau devra posséder une émissivité spectrale proche de 0, pour que les pertes par radiation soient les plus basses possibles. Cependant, la luminance du corps noir à haute température chevauche la courbe de l'irradiance solaire. Il est alors impossible de totalement supprimer les pertes par rayonnement. Pour les limiter au maximum, l'émissivité spectrale doit être la plus proche de 0 après la longueur d'onde à laquelle l'irradiance solaire est égale à la luminance de corps noir. Cette longueur d'onde est appelée longueur d'onde de coupure, ou *cut-off* en anglais [39]. Cependant, déterminer celle-ci nécessite de connaître la température de fonctionnement du récepteur, et le facteur de concentration, et donc par simplification, sa valeur est souvent choisie à 2,5  $\mu\text{m}$ .

Les propriétés radiatives sont très sensibles à la structure et à l'état de surface du matériau (rugosité), aux éventuels revêtements, ainsi qu'à l'état d'oxydation [40–44]. Dans certains cas, cela peut agir en faveur des propriétés souhaitées. Par exemple, la texturation de surface, qui est un contrôle de la rugosité, permet accroître fortement une émissivité normale dans le spectre solaire, tout en conservant une faible émissivité au-delà de 2,5  $\mu\text{m}$  [45,46]. De même, les revêtements cermets (contraction de céramique et métal) possèdent ce comportement dit « sélectif » [39,47].

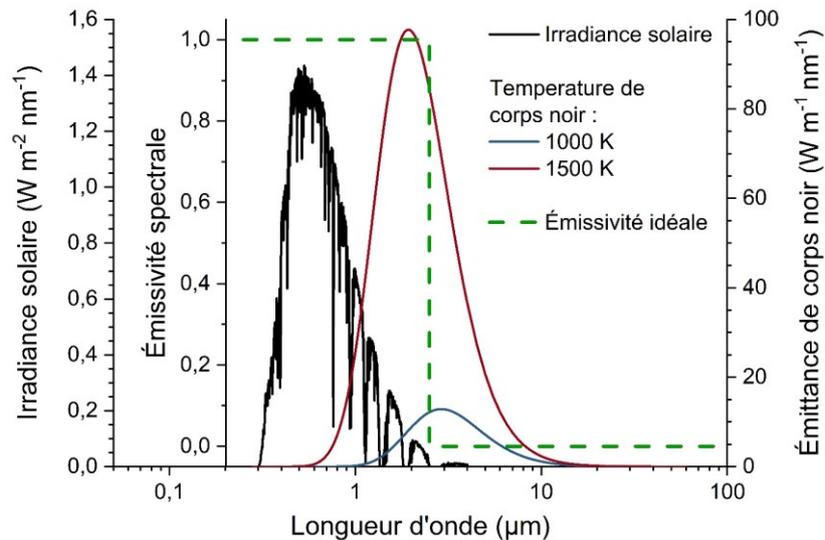


Fig. 1.11 : Irradiance solaire, émittance du corps noir à 1000 et 1500 K, et émissivité idéale en fonction de la longueur d'onde

### Autres critères

Enfin, il semble évident que le matériau doit résister aux chocs thermiques, sans quoi lors d'une intermittence du flux solaire (par exemple, un nuage), le récepteur pourrait se briser. Plusieurs paramètres permettent de définir la résistance aux chocs thermiques, mais le paramètre  $R$ , défini comme étant la résistance à l'initiation de fissure, est l'un des plus employés [48]. Il dépend de la résistance à la traction, du coefficient de Poisson, du coefficient de dilatation thermique, et du module d'élasticité. L'interprétation qu'il en est fait est une différence de température maximale acceptable par le matériau, et une valeur supérieure entrainerait un rupture du matériau [48]. Ce paramètre n'est cependant pas le seul à prendre en compte. La conductivité thermique et la ténacité à la rupture jouent également un rôle important. Par exemple, une forte conductivité réduit les gradients de température, ce qui réduit par conséquent les contraintes thermomécaniques [48].

D'autre part, il est essentiel de tenir compte du prix du matériau. En effet, un récepteur solaire prend part pour environ 10 % du LCOE (pour *levelized cost of electricity*) d'une centrale solaire à tour d'après le rapport de Kolb [49]. Il est ainsi peu recommandé d'employer des matériaux faiblement commercialisés, car le prix du récepteur sera trop élevé. De plus, deux paramètres qui impactent directement le coût du matériau sont à considérer : le procédé de fabrication, et l'assemblage avec les autres éléments (par exemple la tuyauterie).

### Récapitulatif

Les matériaux composant le récepteur solaire doivent posséder :

- Une haute température de fusion ( $> 1500$  K),

- Une mise en forme aisée, et l'assemblage simple avec les autres parties du récepteur, critères impactant le coût total du récepteur,
- Un coût intrinsèque du matériau raisonnable,
- À haute température :
  - Une bonne résistance au fluage et à la fatigue, car elles conditionnent la durée de vie du récepteur,
  - Une forte conductivité thermique, afin de réduire les gradients thermiques, et donc les contraintes liées à ces gradients de température,
  - Une résistance aux chocs thermiques élevée, pour éviter toute rupture lors d'une intermittence brutale du flux solaire,
  - D'excellentes propriétés radiatives (forte absorptivité solaire, et faible émissivité totale), dans le but de garantir un bon rendement,
  - Une excellente résistance à l'oxydation à l'air (et aussi à la corrosion du fluide caloporteur), car elle est liée à la durée de vie et elle affecte les autres propriétés des matériaux.

Dans la suite de ce travail, la résistance au fluage, la conductivité thermique, les résistances à l'oxydation et aux chocs thermiques, et les propriétés radiatives seront analysées dans la section suivante dédiée à la revue des matériaux. Dans les chapitres portant sur les résultats (Chapitres III et IV), le vieillissement du matériau par oxydation sera étudié. Il sera également accordé une grande importance aux propriétés radiatives, ainsi qu'à l'effet de l'oxydation sur ces dernières, car cela est encore peu étudié [40,43,50–55].

## **b) Revue des matériaux**

### *Aciers inoxydables*

Historiquement, les aciers inoxydables ont été les premiers matériaux employés pour les récepteurs solaires des centrales à tour, comme par exemple sur Solar Two [56]. Ce type de matériaux, en particulier la catégorie des austénitiques, a une bonne résistance au fluage (Fig. 1.12) et à l'oxydation en deçà de 1100-1200 K [57]. Cependant, au-delà de ces températures, leur résistance à l'oxydation chute drastiquement [33,36,58].

### *Superaliages à base nickel*

Les superalliages à base nickel, à l'instar des autres types de superalliage (Co, Fe-Ni), possèdent de meilleures propriétés mécaniques, notamment la résistance au fluage (Fig. 1.12), que les aciers inoxydables, raison pour laquelle ils les ont supplantés pour les récepteurs solaires [27,59–61]. Ces alliages ont également une bonne conductivité thermique (Fig. 1.13). Leur température maximale du

point de vue de leurs propriétés mécaniques est de l'ordre de 1400 K [33,58]. Si leur résistance au fluage est très bonne à hautes températures, il n'en est pas de même pour leur résistance à l'oxydation. Les superalliages sont ainsi limités à des températures de 1200-1300 K [35,58,62–64]. En effet, l'oxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se volatilise en  $\text{CrO}_3$  vers 1200 K. De plus, Kim *et al.* ont montré que l'Inconel 617 et le Haynes 230 subit un décollement de leur couche supérieure d'oxyde à 1373 K sous air, couche composée de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , en plus de la volatilisation du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [65]. Les superalliages formant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comme le Haynes 214 ou 224, sont susceptibles de mieux résister à l'oxydation, et permettent d'atteindre de plus hautes températures (Fig. 1.14) [35,62,66,67]. De plus, ils possèdent une résistance au fluage et une conductivité thermique similaires aux superalliages formant de l'oxyde de chrome (Fig. 1.12 et 1.13).

### *Alliages Fe-Cr-Al*

Comme il a été dit dans la section I.3.a, l'alumine possède un meilleur potentiel protecteur face à l'oxydation. Par conséquent, les alliages formant de l'alumine ont très souvent une bonne résistance à l'oxydation. Les alliages Fe-Cr-Al font ainsi l'objet d'un certain engouement, du fait de leur excellente résistance à l'oxydation (jusqu'à environ 1500 K), puisqu'ils produisent de l'alumine lors de l'oxydation [64,68–70]. Cependant, la résistance au fluage de ces alliages est nettement plus basse que celle des alliages à base Ni [64,71].

Pour pallier cela, il est possible de les allier (avec du zirconium ou de l'hafnium). L'ajout de molybdène (~ 3 %) semble être une bonne solution, comme pour le Kanthal APMT (alliage Fe-Cr-Al-Mo). La résistance au fluage de cet alliage est très bonne et est similaire aux alliages à base de nickel à haute température au-delà de 1250 K (Fig. 1.12) [64]. Le Kanthal APMT possède une bonne conductivité thermique (Fig. 1.13) et conserve également une excellente résistance à l'oxydation (Fig. 1.14). De plus, il semble aisé de le souder, ce qui est une critique commune faite à l'encontre des FeCrAlloys [64,72].

### *Métaux et alliages réfractaires*

Les métaux réfractaires et les alliages à base de métaux réfractaires possèdent une haute température de fusion (au-delà de 2700 K), une haute masse volumique (supérieure à  $8,5 \text{ g cm}^{-3}$ ), et d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, notamment une excellente résistance au fluage, et une importante conductivité thermique (Fig. 1.12 et 1.13) [57,73,74]. Toutefois, ces matériaux ne peuvent pas être utilisés à haute température sous un environnement oxydant, à cause de leur très mauvaise résistance à l'oxydation ( $< 1000 \text{ K}$ ) [33,57,73–78]. Il est alors nécessaire soit de les utiliser dans un environnement non oxydant (non envisageable pour les récepteurs solaires), soit de les revêtir avec un matériau ayant une bonne résistance à l'oxydation. Plusieurs études ont ainsi démontré que cela

était faisable, comme par exemple le TZM (alliage à base Mo) qui semble résistant à l'oxydation sous air grâce à un revêtement  $\text{MoSi}_2$  ou  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$  [79,80].

### Céramiques

Les céramiques sont beaucoup étudiées pour la fabrication de récepteurs solaires volumétriques, notamment le carbure de silicium,  $\text{SiC}$ , ou le  $\text{SiSiC}$  (du  $\text{SiC}$  imprégné de silicium) [25,81]. Cependant, il semble peu recommandé de les employer pour les récepteurs surfaciques. En effet, les céramiques massives, comme le  $\text{SiC}$  ou l'alumine, sont caractérisées par un comportement fragile et par une mauvaise résistance aux chocs mécaniques et thermiques, ce qui est dû en partie à leur très faible ténacité à basse et haute températures (Tab. 1.1) [33,57,82–84]. Pourtant, les céramiques techniques ne sont pas dénuées de qualités. Elles possèdent en général une faible masse volumique, une forte dureté associée à une bonne résistance à l'abrasion, une bonne, voire une excellente résistance à l'oxydation pour celles à base de silicium ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), et une haute température de fonctionnement grâce à leur point de fusion élevé [82,85].

Si les céramiques ne peuvent pas être utilisées sous forme massive, leurs résistances à l'oxydation les rendent aptes à être employées en tant que revêtement. Toutefois, l'alumine et la zircone ne sont pas préconisées comme revêtement, du fait de leur forte réflectivité dans le spectre solaire [42,86]. *A contrario*, le nitrure de silicium et le carbure de silicium possèdent à l'inverse une forte absorptivité solaire [42,86]. Le nitrure d'aluminium est intermédiaire à ces deux comportements [42].

| Matrice             | Renforcement                     | Ténacité à la rupture<br>( $\text{MPa m}^{0.5}$ ) |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| Aluminium           | --                               | 30 – 45                                           |
| Aciers              | --                               | 40 – > 65                                         |
| Alumine             | --                               | 3 – 5                                             |
| Carbure de silicium | --                               | 3 – 4                                             |
| Alumine             | Particules de zircone            | 6 – 15                                            |
| Carbure de silicium | Fibres continues de $\text{SiC}$ | 25 – 30                                           |

Tab. 1.1 : Ténacité à la rupture de divers matériaux [82]

Parmi les céramiques, une classe particulière est à citer : les UHTC (pour Ultra high temperature ceramics). Ce type de matériaux est composé d'un métal de transition du groupe IV ou V (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) et de bore, de carbone ou d'azote. Il semble toutefois que les diborures de zirconium,  $\text{ZrB}_2$ , et d'hafnium,  $\text{HfB}_2$ , soient plus prometteurs, grâce à leur excellente conductivité thermique à haute température, mais ils semblent tout de même sensibles aux chocs thermiques [85]. La résistance à

l'oxydation sous air des UHTC est bien en deçà de celle du SiC, car ces céramiques ne forment pas d'oxyde protecteur. Leur résistance à l'oxydation est alors améliorée par l'ajout de SiC [85,87]. Les UHTC (non oxydé) présentent intrinsèquement un comportement sélectif (plus forte émissivité dans le spectre solaire que dans les infrarouges), comme le montre la figure 1.15.a [88–90]. L'additif de SiC dans une matrice  $ZrB_2$  fait augmenter l'absorptivité dans la gamme de longueur d'onde 1 à 20  $\mu\text{m}$ , améliorant ainsi l'absorptivité solaire du matériau (Fig. 1.15.b) [90].

### *Composites à matrice céramique (CMC)*

Contrairement aux céramiques monolithiques, les composites fibrés à matrice céramique ont une très bonne résistance aux chocs thermiques et ne sont pas fragiles [33,57,91], les fibres permettant d'augmenter la ténacité à la rupture (Tab. 1.1) [33,57]. Le SiC/SiC (des fibres de SiC dans une matrice SiC) est grandement étudié. En effet, en plus de son excellente résistance au fluage (Fig. 1.12), le SiC/SiC possède une excellente résistance à l'oxydation, proche du SiC massif (Fig. 1.14) [92]. Cependant, ces matériaux ont une conductivité thermique assez variable (Fig. 1.13), dépendant des fibres employées ou du procédé utilisé pour la matrice, entre autres. Ils sont aussi particulièrement chers et compliqués à fabriquer (raison pour laquelle ces matériaux sont quasi exclusivement utilisés dans l'aérospatial ou l'aéronautique) [57,85]. Il est à noter que le SiC/SiC a tout de même déjà été envisagé comme récepteur solaire tubulaire [93].

### *Intermétalliques*

Parmi les intermétalliques, le disiliciure de molybdène présente une excellente ténacité à haute température, une bonne résistance au fluage (Fig. 1.12), une bonne conductivité thermique (Fig. 1.13), une excellente résistance aux chocs thermiques et se démarque surtout par son excellente résistance à l'oxydation, équivalente à celle du carbure de silicium [84,85,94,95]. Cependant, un phénomène de peste est présent sur le  $MoSi_2$  entre 673 et 873 K [96,97]. L'ajout d'aluminium ou une densification élevée du matériau peut supprimer ce phénomène. En particulier, les alliages à base Mo-Si-Al, comme le Kanthal Super ER, semblent ne pas subir de peste, et conservent leur excellente résistance à l'oxydation (Fig. 1.14) [95,96]. De plus, l'aluminium paraît améliorer les propriétés mécaniques [98,99].

Les alliages Nb-Si semblent également être de bons candidats. Ils présentent une masse volumique modérée ( $\sim 6 \text{ g cm}^{-3}$ ), une haute température de fusion, et de bonnes propriétés mécaniques [100–102]. Les additifs les plus communs sont le titane, l'hafnium, le chrome, et l'aluminium, et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, ainsi que la résistance à l'oxydation. Cependant, c'est cette dernière qui limite l'utilisation de ces alliages vers 1300-1400 K [100,101]. En outre, ces alliages ne semblent pas encore commercialisés.

### Phases MAX

Ce sont des matériaux à la frontière entre les métaux et les céramiques. Leur formulation exacte est  $M_{n+1}AX_n$ , où  $n$  est un entier compris entre 1 et 3,  $M$  est un métal de transition,  $A$  est majoritairement un élément du groupe IIIA ou IVA, et  $X$  est soit du carbone soit de l'azote. La plupart des recherches se font sur le  $Ti_2AlC$ , le  $Ti_4AlN_3$  et le  $Ti_3SiC_2$ , du fait de leur faible masse volumique (entre 4 et  $4,7 \text{ g cm}^{-3}$ ) [83]. Ces matériaux possèdent également une bonne usinabilité, une bonne conductivité thermique, ainsi qu'une résistance aux chocs thermiques supérieure à celle des céramiques [83,103]. Le  $Ti_2AlC$  possède une bonne résistance à l'oxydation en dessous de 1600 K, et le  $Ti_3SiC_2$  au-delà de 1300 K (pour le massif) [83,104,105]. Cependant, l'étude de ces matériaux est assez récente, et ils ne sont que faiblement commercialisés.

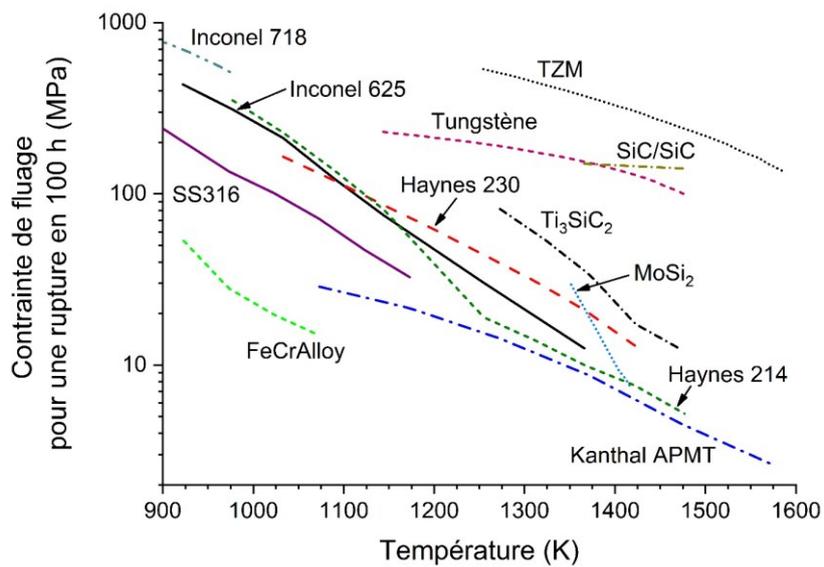


Fig. 1.12 : Contrainte de fluage pour une rupture en 100 h en fonction de la température pour divers matériaux [64,71,106-114]

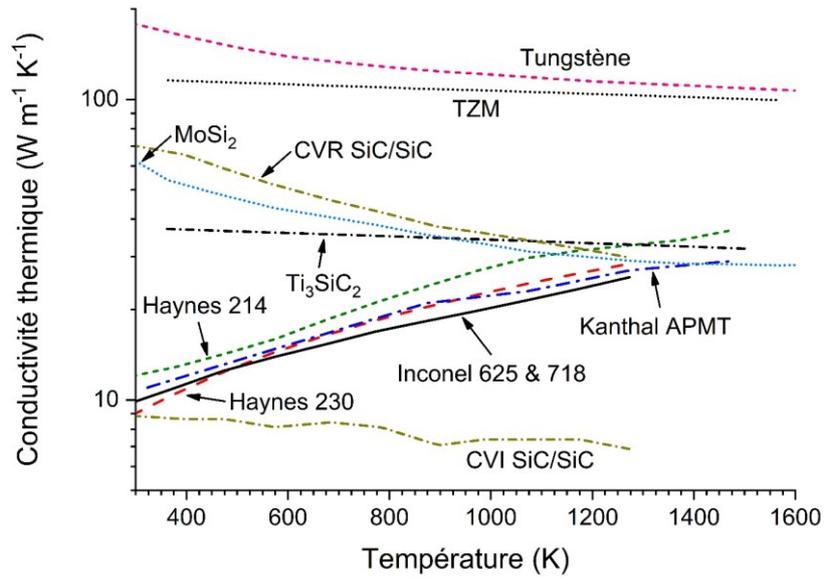


Fig. 1.13 : Conductivité thermique en fonction de la température pour divers matériaux [106–108,114–120]

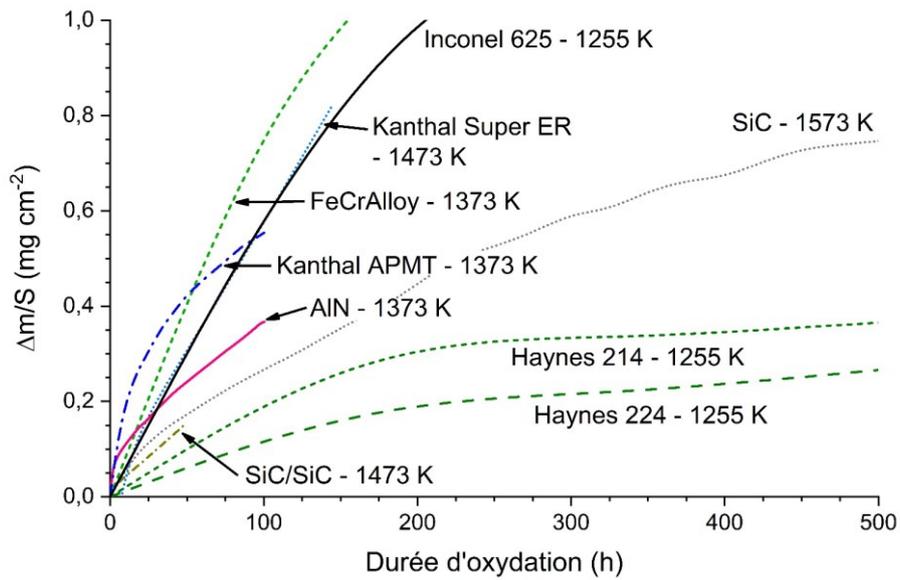


Fig. 1.14 : Gain de masse surfacique en fonction du temps pour divers matériaux [64,66,92,121–124]

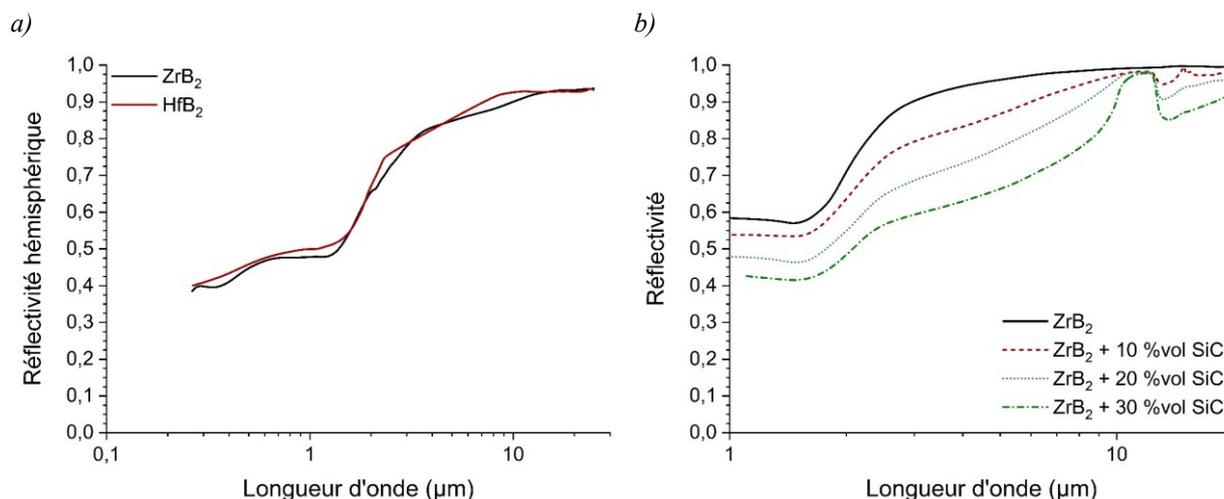
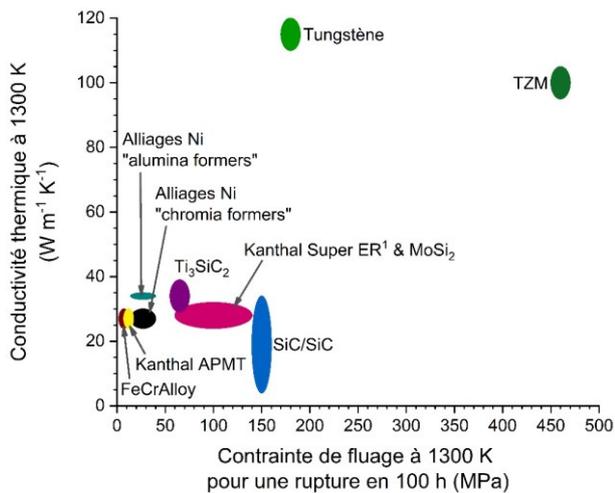


Fig. 1.15 : a) Réflectivité spectrale hémisphérique à 300 K du  $\text{HfB}_2$  et du  $\text{ZrB}_2$  (non oxydé) [88], et b) évolution de la réflectivité spectrale à 300 K du  $\text{ZrB}_2$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{SiC}$  (non oxydé) [90]

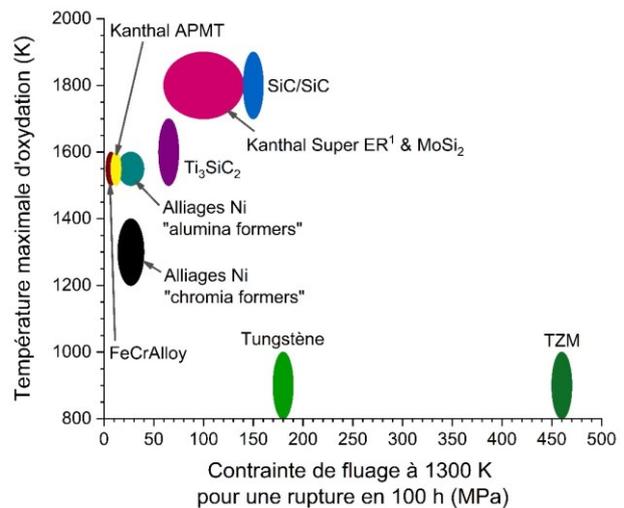
### Récapitulatif

La figure 1.16 montre les figures de mérite des matériaux. Elles ont été réalisées à partir des données récoltées précédemment. Les matériaux qui se démarquent par leur excellente résistance au fluage et leur excellente conductivité thermique sont le tungstène et le TZM (alliage Mo) (Fig. 1.16.a). Cependant, du fait de leur très mauvaise résistance à l'oxydation, ils ne peuvent être employés tel quel (Fig. 1.16.b). À l'inverse, le Kanthal Super ER et le SiC/SiC possèdent une excellente résistance à l'oxydation, avec une température maximale de l'ordre de 1800-1900 K. De plus, leur conductivité thermique et leur résistance au fluage sont bonnes. Toutefois, le Kanthal Super ER n'est pas très étudié, et n'est que peu industrialisé (servant uniquement de résistance chauffante), et le SiC/SiC est rend particulièrement cher, à de sa complexité de fabrication. Les phases MAX, représentées par le  $\text{Ti}_2\text{SiC}_3$ , possèdent un ensemble de propriétés intéressantes pour une application de récepteur solaire, bien que sa ténacité à la rupture soit relativement basse ( $\sim 10 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) (Fig. 1.16). Les céramiques sont prohibées pour les récepteurs tubulaires, car elles possèdent une très faible ténacité à la rupture (inférieure à  $8 \text{ MPa m}^{0.5}$ ), ce qui les rend très sensibles aux chocs thermiques. Cependant, vu leur excellente résistance à l'oxydation, elles peuvent servir de revêtement, ce dont il sera question dans la prochaine section. Enfin, les alliages à base de nickel et les alliages Fe-Cr-Al, ont certes des propriétés en retrait par rapport aux autres matériaux, mais celles-ci sont plus équilibrées. De plus, ces alliages résistent excellentement aux chocs thermiques et ont un bon niveau d'industrialisation. Ce sont les candidats les plus adaptés pour une utilisation dans les récepteurs solaires, ce qui est déjà le cas des alliages à base Ni.

a) Conductivité thermique en fonction de la résistance au fluage



b) Température maximale admissible en oxydation en fonction de la résistance au fluage



c) Ténacité à la rupture en fonction de la température maximale admissible en oxydation

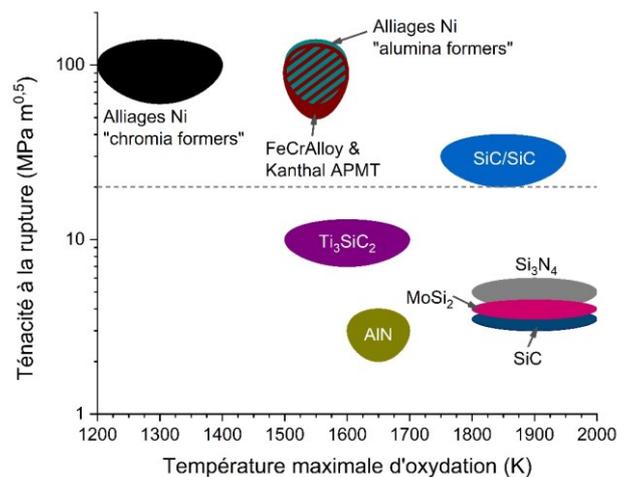


Fig. 1.16 : Figures de mérite des matériaux étudiés

<sup>1</sup> La résistance au fluage et la conductivité thermique du Kanthal Super ER sont considérées identiques à celles du MoSi<sub>2</sub>, car ces données sont manquantes pour le Kanthal Super ER.

### c) Assemblage substrat/revêtement

Certains couples de matériaux possèdent des propriétés qui se complètent (comme par exemple, le TZM et les céramiques). Il est alors envisageable d'employer un matériau ayant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, mais une faible résistance à l'oxydation, sur lequel serait déposé un revêtement ayant une excellente résistance à l'oxydation (Fig. 1.17). Ainsi, les revêtements auraient comme fonction la protection contre l'oxydation. Un revêtement peut également accomplir un rôle de couche sacrificielle, permettant par conséquent de différer l'oxydation du substrat et de prolonger la durée de vie du matériau.

Les revêtements peuvent potentiellement servir à améliorer les propriétés radiatives. À ce sujet, les récepteurs solaires ont été couramment revêtus avec du Pyromark 2500. Cependant, cette peinture

possède une forte émissivité au-dessus de 1000 K, et vieillit mal à haute température du fait d'une diminution de l'absorptivité solaire [125]. Les cermets (contraction de céramique et de métal) sont très utilisés de nos jours, mais uniquement à basse température ( $< 1000$  K) [39,47]. Il y a aussi le cas des spinelles à base de cobalt, mais leurs propriétés semblent se dégrader vers 1070 K [126].

En outre, le revêtement et le substrat doivent être compatibles (Fig. 1.17). Il est impératif que les matériaux ne réagissent pas chimiquement entre eux. Il est également essentiel que le revêtement ait une bonne adhésion sur le substrat et que les deux matériaux possèdent des coefficients de dilatation thermique (CTE, pour *coefficient of thermal expansion*) proches, sans quoi le revêtement se fissurerait voire se décollerait.

En ne prenant en compte qu'uniquement des coefficients de dilatation thermique, le couple de matériaux le plus susceptible d'être compatible est ; le tungstène ou le TZM revêtu d'AlN ou de SiC (Fig. 1.18).  $Al_2O_3$ ,  $MoSi_2$  et  $Si_3N_4$  peuvent tout de même servir de revêtement pour les métaux réfractaires car leurs CTE ne sont pas trop éloignés. De plus, l'alumine et le disiliciure de molybdène peuvent être utilisés sur les alliages à base nickel et sur le Kanthal APMT pour la même raison. Par contre, les alliages à base nickel et le Kanthal APMT ont des CTE trop différents des céramiques, ce qui risque d'entraîner fissures et/ou décollements. Ainsi, pour éviter tout risque, il est conseillé d'ajouter une couche d'accommodation, placée entre le substrat et le revêtement. Dans le cas précédemment évoqué, l'alumine peut permettre accommoder l'AlN ou le SiC sur les alliages métalliques, car l'alumine possède un coefficient de dilatation thermique ( $\sim 9 \mu m m^{-1} K^{-1}$  à 1000 K) compris entre celui des alliages métalliques (entre 13 et  $16 \mu m m^{-1} K^{-1}$  à 1000 K) et celui des céramiques (entre 3 et  $6 \mu m m^{-1} K^{-1}$  à 1000 K).

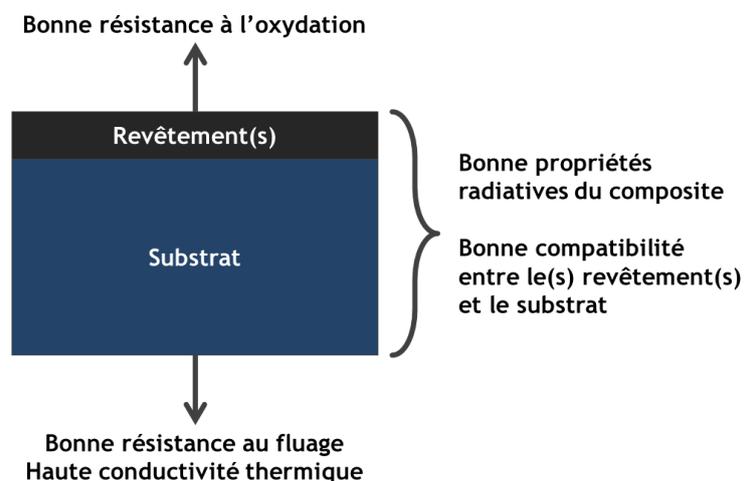


Fig. 1.17 : Principe de l'assemblage substrat/revêtement

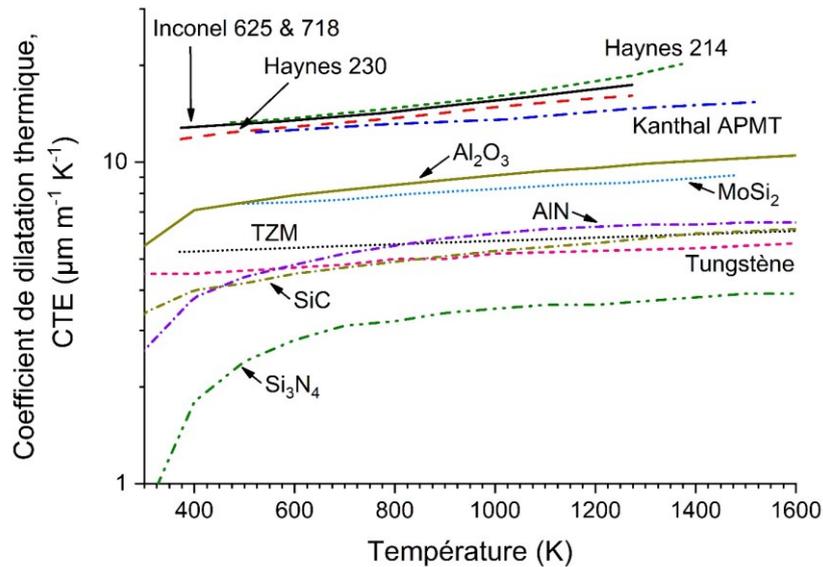


Fig. 1.18 : Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différents matériaux [106–108,114–117,127–129]

#### I.4. Contexte et objectifs de la thèse

Cette thèse prend place dans le projet ANR 2MAC-CSP, ayant pour intitulé « Revêtements Avancés Multicouches Multifonctionnels pour les Centrales Solaires à Concentration ». Ce projet est coordonné par le laboratoire PROMES-CNRS (Procédés, Matériaux et Énergie Solaire, UPR 8521), en partenariat avec le laboratoire SIMaP-CNRS (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, UMR 5266) et l'entreprise Sil'tronix ST. L'objectif de ce projet est de montrer la viabilité d'un revêtement céramique sur des alliages métalliques, assemblage qui serait utilisé comme constituant du récepteur solaire. Ainsi, plusieurs aspects sont à étudier : la faisabilité d'un tel assemblage (compatibilité mécanique et chimique entre les matériaux), l'étude de sa microstructure permettant d'optimiser ses propriétés, et l'étude de l'évolution des propriétés radiatives en fonction du vieillissement de ces assemblages. Les objectifs de cette thèse sont directement liés à ce dernier point.

Le premier des objectifs est alors d'étudier l'oxydation des matériaux sélectionnés avec ou sans revêtement, en four résistif classique et en four solaire. Les essais en four résistif permettent de mettre en exergue la durabilité des matériaux, car les temps de traitement sont longs, tandis que les essais en four solaire ont pour but d'établir leur résistance au flux solaire concentré, et par extension leur tenue aux chocs thermiques.

Le deuxième objectif est de déterminer l'impact de l'oxydation sur les propriétés radiatives, car comme il a été précédemment mentionné que ces propriétés déterminent en partie l'efficacité du récepteur solaire. De plus, l'effet du revêtement en céramique a été étudié pour les matériaux ayant bénéficié d'un dépôt d'AlN ou de SiC. Ainsi, des mesures de l'émissivité spectrale à basse et à haute

température ont été conduites. Cette partie est toute l'originalité de ce travail, car les études sur ce sujet pour des températures supérieures à 1000 K restent assez rares.

## Chapitre II : Matériaux et méthodes

---

Ce chapitre a pour objectif dans une première partie de décrire les matériaux utilisés et les différents types d'échantillons, dont les échantillons revêtus. Dans la seconde partie, les méthodes expérimentales seront détaillées, surtout les méthodes propres au laboratoire PROMES-CNRS. Les dispositifs permettant les essais d'oxydation seront décrits, ainsi que les outils de caractérisation des matériaux traités. Enfin, les moyens servant à mesurer des propriétés radiatives seront également exposés.

### II.1. Matériaux

#### a) Matériaux étudiés et composition des alliages

Cinq matériaux ont été étudiés : le TZM, l'Inconel 625, le FeCrAlloy, le Kanthal APMT et le Kanthal Super ER. Le TZM, alliage à base Mo, a été fourni par Plansee SE [117]. L'Inconel 625 (alliage Ni-Cr) et le FeCrAlloy (alliage Fe-Cr-Al) ont été délivrés par Goodfellow Inc. [130]. Le Kanthal APMT, également un alliage à base Fe-Cr-Al, en abrégé APMT, et le Kanthal Super ER, en abrégé KSER, ont été fournis par Sandvik AB [115]. Le tableau 2.1 donne les différentes tailles et formes des échantillons. Les compositions des matériaux, sauf pour le KSER, sont données par les fournisseurs et sont récapitulées dans le tableau 2.2. Le Kanthal Super ER, est composé de trois phases : 81 %vol  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$  hexagonal, 6 %vol  $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$  and 13 %vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [95]. Sa composition nominale est donnée par Samadzadeh *et al.*, et est la suivante : 45-48 %m Mo, 19-21 %m Si, 16-18 %m Al et 15-19 %m O [121]. Les échantillons de KSER ont tous été polis pour obtenir une rugosité moyenne quadratique comprise entre 0,45 et 0,9  $\mu\text{m}$ . La rugosité moyenne quadratique des échantillons d'Inconel 625 est comprise entre 0,15 et 0,2  $\mu\text{m}$ , celle des échantillons de FeCrAlloy comprise entre 0,2 et 0,3 ou entre 0,75 et 1,4  $\mu\text{m}$  selon la série, et celle des échantillons de Kanthal APMT varie entre 1,2 et 2,5  $\mu\text{m}$  (à l'exception de l'échantillon oxydé à 1373 K en four résistif). De plus, tous les échantillons ont été nettoyés avec de l'acétone puis de l'éthanol dans un bain à ultrasons avant les traitements.

|             | <b>Carré (L×l×e, en<br/>mm×mm×mm)</b> | <b>Disque (φ×e en<br/>mm×mm)</b> | <b>Rugosité<br/>quadratique<br/>moyenne (μm)</b> |
|-------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| TZM         | 25×25×1                               | --                               | --                                               |
| Inconel 625 | 20×20×1<br>15×15×1                    | 25×1                             | 0,15 – 0,20                                      |
| FeCrAlloy   | 20×20×1<br>15×15×1<br>15×15×0.1       | 25×1<br>25×2                     | 0,2 – 0,3                                        |
| APMT        | 25×25×2<br>15×15×3                    | 25×2<br>25×3                     | 1,2 – 2,5                                        |
| KSER        | --                                    | 18×2 à 3                         | 0,45 – 0,90                                      |

Tab. 2.1 : Forme, taille, et rugosité quadratique moyenne des échantillons

|    | <b>TZM</b>  | <b>Inconel 625</b> | <b>FeCrAlloy</b> | <b>APMT</b> |
|----|-------------|--------------------|------------------|-------------|
| Al | --          | 0,40 max.          | 5,0              | 5,0         |
| C  | 0,01 – 0,04 | 0,10 max.          | 0,02             | 0,08 max.   |
| Co | --          | 1,0 max.           | --               | --          |
| Cr | --          | 20,0 – 23,0        | 22,0             | 20,5 – 23,5 |
| Fe | --          | 5,0 max.           | bal.             | bal.        |
| Mn | --          | 0,50 max.          | 0,2              | 0,4 max.    |
| Mo | bal.        | 8,0 – 10,0         | --               | 3,0         |
| Nb | --          | 3,15 – 4,15 (+Ta)  | --               | --          |
| Ni | --          | bal.               | --               | --          |
| P  | --          | 0,030 max.         | --               | --          |
| Si | --          | 0,50 max.          | 0,3              | 0,7 max.    |
| Ti | 0,5         | 0,40 max.          | --               | --          |
| Y  | --          | --                 | 0,1              | --          |
| Zr | 0,08        | --                 | 0,1              | --          |

Tab. 2.2 : Composition des alliages étudiés (en %m)

## b) Matériaux revêtus

Les échantillons revêtus ont été livrés par le SIMaP-CNRS. L'étude des conditions du dépôt a fait l'objet de la thèse de D. Chen au sein du SIMaP et dans le cadre du projet ANR 2MAC-CSP [131]. Le procédé de dépôt employé est la HT-CVD, pour *High Temperature Chemical Vapor Deposition* (Fig. 2.1). Le dispositif est constitué d'un support en graphite qui recueille l'échantillon et qui est

chauffé par induction. La température du support est mesurée par thermocouple, et la température de l'échantillon est mesurée par un pyromètre infrarouge. Deux céramiques, sélectionnées pour leur bonne résistance à l'oxydation, ont été déposées : le nitrure d'aluminium, AlN, et le carbure de silicium, SiC. Les précurseurs de l'AlN sont l'ammoniac gazeux, NH<sub>3</sub>, et les chlorures d'aluminium gazeux, AlCl<sub>x</sub>, produit par chloration par dichlore de l'aluminium à l'intérieur du réacteur à 773 K. Le ratio du débit du NH<sub>3</sub> par rapport au débit d'AlCl<sub>3</sub> (espèce prédominante lors de la chloration) détermine le ratio N/Al dans la phase gazeuse. Ce ratio est fixé à 3 car il permet la croissance d'une couche dense et polycristalline à grands grains d'AlN hexagonal. La figure 2.2 montre cette variation de la taille des grains d'AlN avec le ratio N/Al. Les vitesses de dépôt sont comprises entre 10 et 100 μm h<sup>-1</sup>, et la température de l'échantillon lors du dépôt est de 1373 K. La pression dans le réacteur HT-CVD est de 10 mbar. La méthode a été précédemment et plus amplement décrite [132,133]. Le SiC est élaboré également à une température de 1373 K, et à partir de silane, SiH<sub>4</sub> (débit de 500 sccm), et de propane, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (débit de 15 sccm). La vitesse de dépôt est d'environ 30 μm h<sup>-1</sup>, et le SiC ainsi formé est cubique (β-SiC). Pour les alliages à base Fe-Cr-Al, il est nécessaire d'ajouter une sous couche d'AlN avec le dépôt SiC, car le SiC peut réagir avec ces alliages. Le tableau 2.3 répertorie les estimations de l'épaisseur de la couche d'AlN et/ou SiC sur les échantillons étudiés dans cette thèse.

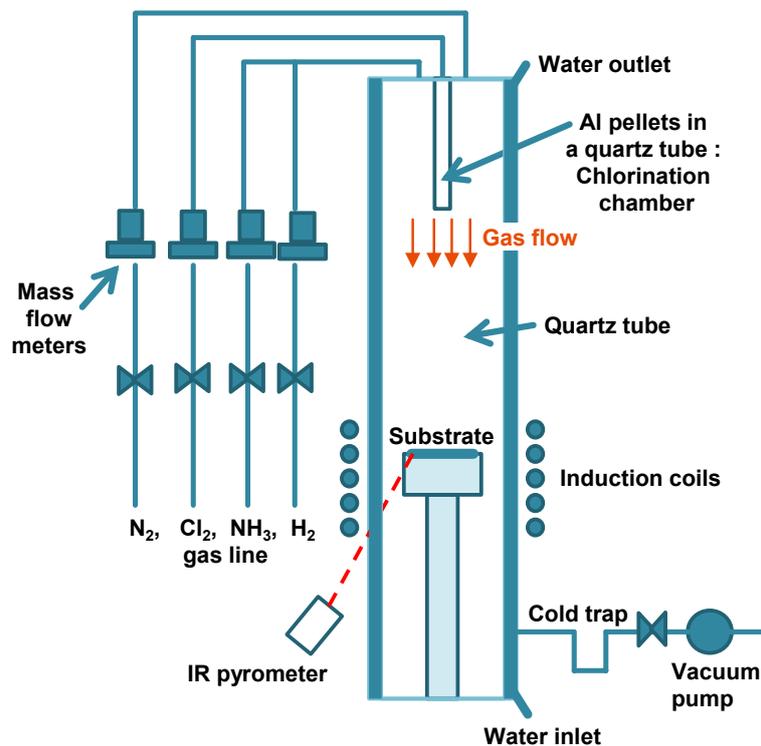


Fig. 2.1 : Schéma du fonctionnement du réacteur HT-CVD

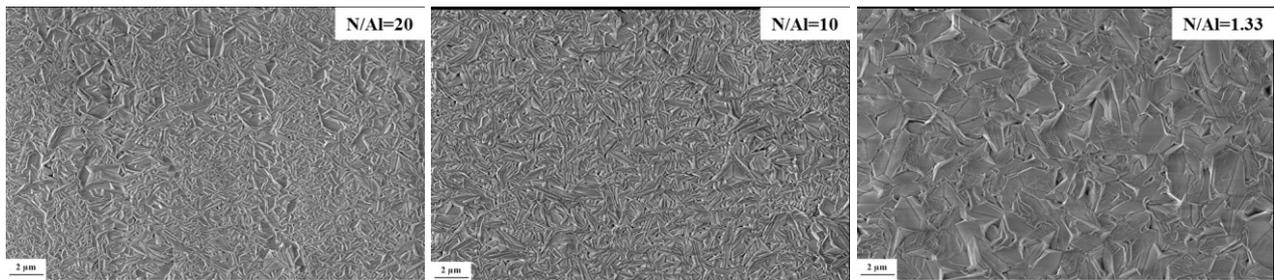


Fig. 2.2 : Images de la surface d'échantillons revêtus d'AlN pour différents ratio N/Al (Thèse de Chen [131])

| Nomenclature | Substrat    | Prétraitement                                           | Revêtement       | Épaisseur estimée du revêtement (μm) | Rugosité quadratique moyenne (μm) |
|--------------|-------------|---------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| TZM_02       | TZM         | --                                                      | AlN (2 faces)    | 11                                   | 0,28                              |
| TZM_01       | TZM         | --                                                      | AlN (2 faces)    | 16                                   | 0,25                              |
| IncoAlN      | Inconel 625 | --                                                      | AlN (2 faces)    | 56/49                                | 2,0                               |
| FCAE_16      | FeCrAlloy   | --                                                      | AlN (1 face)     | 42                                   | 0,54                              |
| FCAE_18      | FeCrAlloy   | --                                                      | AlN/SiC (1 face) | 15/80                                | 1,1                               |
| APMT_13      | APMT        | Oxydé sous air à 1373 K pendant 24 h (1,5 μm d'alumine) | AlN (1 face)     | 13                                   | 0,25                              |
| APMT_06      | APMT        | Oxydé sous air à 1373 K pendant 24 h (1,7 μm d'alumine) | AlN (1 face)     | 45                                   | 1,2                               |
| KSER_22      | KSER        | --                                                      | AlN              | 30                                   | --                                |
| KSER_24      | KSER        | --                                                      | AlN              | 30                                   | --                                |
| KSER_26      | KSER        | --                                                      | AlN/SiC          | 12/15                                | --                                |
| KSER_27      | KSER        | Oxydé sous air à 1373 K pendant 24 h                    | SiC              | 15                                   | 1,0                               |

Tab. 2.3 : Liste des échantillons ayant un revêtement et leur épaisseur respective

## II.2. Méthodes

Le laboratoire PROMES-CNRS est basé sur trois sites : l'un à Perpignan, un autre à Targasonne (Pyrénées-Orientales), et le dernier à Odeillo (Pyrénées-Orientales). Celui-ci est situé au four solaire d'Odeillo (Fig. 2.3). Cette installation datant de la fin des années 1960, est composée d'une parabole et d'un champ d'héliostats permettant un facteur de concentration de 10000, et un flux solaire concentré de  $10 \text{ MW m}^{-2}$ . Une tour est située face à la parabole, et elle reçoit divers dispositifs

expérimentaux, notamment le réacteur MEDIASE dont il sera question dans les pages qui suivent. La face sud du bâtiment accueille des fours solaires de moyennes puissances (1 de 6 kW, 4 de 2 kW, et 4 de 1,5 kW). Cette partie du bâtiment est constituée d'une terrasse sur laquelle repose les héliostats, et d'un étage déporté, contenant les paraboles des fours solaires et dans lequel des trappes permettent aux paraboles de recevoir le flux solaire préalablement redirigé par les héliostats. Dans le cadre de ce travail, seul le four solaire de 6 kW a été utilisé, auquel a été associé le dispositif REHPTS, qui fera l'objet de la prochaine section.

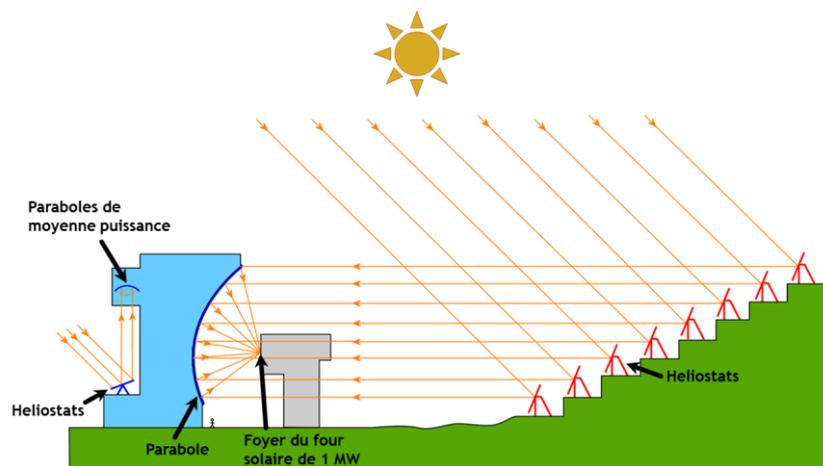


Fig. 2.3 : Schéma du four solaire d'Odeillo

### a) Moyens pour les essais d'oxydation

Deux dispositifs ont été employés pour les essais d'oxydation. Le premier est un four résistif à moufle classique de marque Nobatherm ayant une température maximale de 1373 K. Les échantillons ont été oxydés sous air ambiant à une pression atmosphérique d'environ 87 kPa. Cette pression est due à l'altitude (1500 m) à laquelle se situe le four solaire d'Odeillo (PROMES-CNRS). Des essais ont été effectués à plus haute température (jusqu'à 1573 K) et sur de plus longues durées d'oxydation (jusqu'à 1500 h) au SIMaP [131]. Le second dispositif utilisé au PROMES est présenté ci-dessous.

#### *REHPTS*

Pour atteindre de plus importantes températures, le four solaire de 6 kW a été employé. Ce four solaire est composé d'un héliostat qui permet de suivre la course apparente du Soleil et qui redirige le rayonnement solaire vers une parabolique à facettes. La parabolique sert à concentrer le flux solaire d'un facteur d'environ 5000. Un obturateur est utilisé afin de réguler la fraction du flux solaire concentré arrivant sur l'échantillon. Au foyer est placé un réacteur nommé REHPTS, pour Réacteur Hautes Pression et Température Solaire (Fig. 2.4) [134]. Ce réacteur est une enceinte en acier inoxydable, qu'un circuit d'eau permet de refroidir, dans laquelle l'échantillon est placé sur une mousse en zircone elle-même déposée sur un porte échantillon en acier également refroidi par de l'eau. Ce réacteur a été

dimensionné pour supporter des pressions supérieures à la pression atmosphérique grâce à un hublot hémisphérique en verre. Cependant, pendant les essais qui ont été menés, le réacteur est ouvert à l'air ambiant, et la pression totale est d'environ 87 kPa pour une pression partielle d'O<sub>2</sub> correspondante de 17 kPa. Une légère défocalisation de 25 mm permet d'homogénéiser le flux, et ainsi, la température de l'échantillon est homogène sur un disque de 10 mm de diamètre. Ce dispositif permet ainsi d'atteindre des températures de l'ordre de 2500 K, avec une rampe de montée en température pouvant atteindre 100 K s<sup>-1</sup>. Un pyromètre optique monochromatique à 5 μm (Ircon, Modline Plus) permet de mesurer la température au centre de l'échantillon sur une zone d'environ 6 mm de diamètre. Le pyromètre est régulièrement calibré en température sur un corps noir, en reproduisant le chemin optique comprenant les 2 miroirs et la fenêtre en fluorine utilisés lors des essais. Cette calibration permet d'obtenir un signal du pyromètre en fonction de la température du corps noir, T<sub>CN</sub>. La température, T<sub>CR</sub>, d'un corps réel possédant une émissivité à 5 μm (longueur d'onde de fonctionnement du pyromètre λ<sub>pyro</sub>), ε<sub>CR</sub>, différente de 1, peut être calculée à partir de la température du corps noir via l'équation 2.1, qui est obtenue grâce à la luminance du corps noir, et grâce à la luminance du corps réel à 5 μm, et dans laquelle c<sub>2</sub> est une constante issue de la loi de Planck (égale à environ 14388 μm K). Cette équation indique que la connaissance de l'émissivité normale à 5 μm, ε<sup>5μm,⊥</sup>, des matériaux est cruciale, car le calcul de la température de l'échantillon, T<sub>CR</sub>, en dépend. Pour suivre l'évolution de la concentration des gaz dans l'enceinte du REHPTS lors de l'oxydation, un spectromètre de masse OmniStar a été couplé au dispositif. La masse des échantillons avant et après les essais d'oxydation a été mesurée par une microbalance Ohaus possédant une précision de 0,1 mg.

$$T_{CR} = \frac{c_2}{\lambda_{pyro} \cdot \ln \left( 1 + \varepsilon_{CR} \cdot \left( \exp \left( \frac{c_2}{\lambda_{pyro} \cdot T_{CN}} \right) - 1 \right) \right)} \quad Eq. 2.1$$

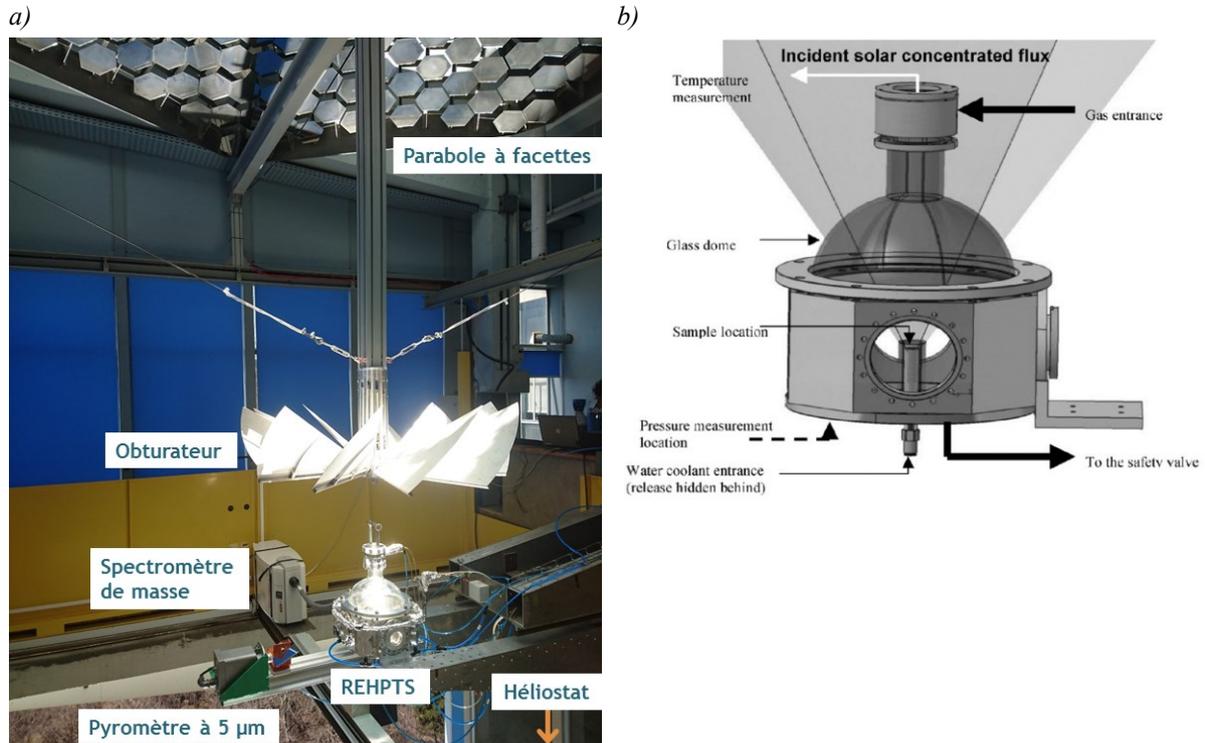


Fig. 2.4 : a) Four solaire de 6 kW en fonctionnement avec les divers équipements du REHPTS, et b) Schéma des différents éléments du REHPTS

La figure 2.5 montre l'évolution du flux solaire et de la température sur un cycle conduit sur l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydé 1500 K. La pression totale dans le REHPTS est contrôlée via un capteur de pression. La température de l'échantillon est obtenue à partir du signal du pyromètre et grâce à l'émissivité normale à 5  $\mu\text{m}$ , qui est estimée dans le cas présent à 0,70. Aussi, la vitesse de chauffe observée est d'environ  $40 \text{ K s}^{-1}$ .

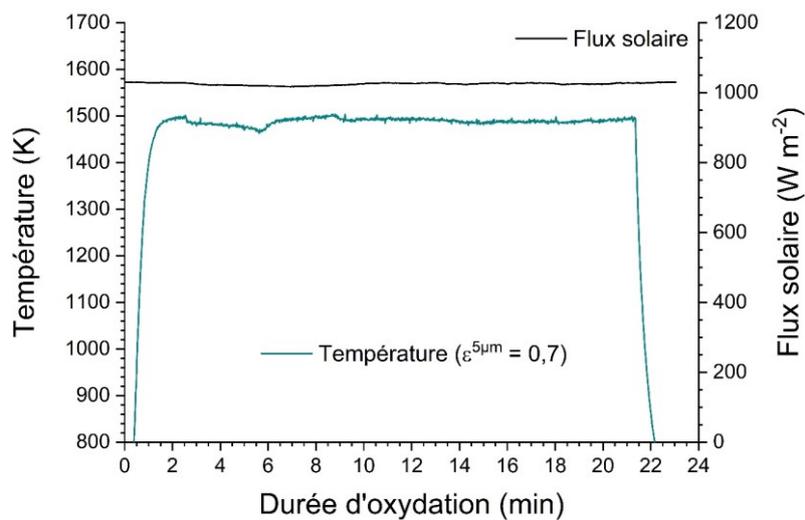


Fig. 2.5 : Évolution du flux solaire et de la température d'un cycle conduit sur l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydé 1500 K

## **b) Moyens de caractérisation**

La rugosité des échantillons avant et après traitement a été mesurée avec un profilomètre optique Leica DCM 3D avec un grossissement de 50. Cinq zones ( $0,25 \times 0,25 \text{ mm}^2$ ) ont été balayées pour obtenir des valeurs moyennes de rugosité arithmétique du profil,  $S_a$ , et de rugosité moyenne quadratique,  $S_q$ , et leurs écarts-type respectifs.

Les diffractogrammes DRX ont été obtenus avec un appareil PANalytical X'Pert Pro diffractometer (MPD) avec une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA (Raie  $K\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ). La DRX a été faite sur l'intervalle  $2\theta$  10-100 °. Certaines analyses DRX ont été réalisées par le SIMaP.

Les analyses micro-Raman ont été effectuées avec un spectromètre Horiba-Yvon Jobin (LabRAM HR Evolution) employant un laser vert à 532 nm et un grossissement de 100. L'accumulation de 4 mesures de 5 secondes permet d'éliminer les artéfacts.

Un microscope optique Olympus BX51M a été utilisé pour la prise d'images de la surface des échantillons avant et après essai, avec un grossissement jusqu'à 100. Pour des images à plus fort grossissement, un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-4500 a été employé. En complément des images MEB, il a été mené des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS pour *energy-dispersive x-ray spectroscopy*).

Les analyses XPS ont été conduites sur un spectromètre de photoélectrons X KAlpha ThermoElectron. L'échantillon reçoit un rayonnement monochromatique utilisant l'émission  $K\alpha$  de l'aluminium ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). L'instrument est muni d'un analyseur hémisphérique concentrique (CHA). La surface d'analyse est estimée à  $0,15 \text{ mm}^2$ .

## **c) Propriétés radiatives**

Trois méthodes ont été employées pour la mesure des propriétés radiatives. Plus précisément, un de ces moyens a permis la mesure de la réflectivité spectrale à température ambiante. Les deux autres méthodes consistent en la mesure de l'émissivité spectrale à haute température. Dans les sections suivantes, les dispositifs seront davantage décrits. De plus, pour déterminer des propriétés intégrées, c'est-à-dire l'absorptivité solaire et l'émissivité totale, il faut effectuer une intégration des propriétés spectrales, ce qui fera l'objet d'une section ci-après.

### *Propriétés radiatives à 300 K*

La réflectivité spectrale hémisphérique a été mesurée par un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950, et par un réflectomètre SOC-100 HDR couplé à un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet

6700 FT-IR. Le Perkin Elmer Lambda 950 mesure la réflectivité hémisphérique directionnelle sur la gamme de longueur d'onde comprise entre 0,25 et 2,5  $\mu\text{m}$ , tandis que le SOC-100 HDR détermine la réflectivité directionnelle hémisphérique (de 10 à 80 °) dans l'intervalle de 2 à 25  $\mu\text{m}$ .

### *Propriétés radiatives à hautes températures*

Le dispositif MEDIASE (Moyen d'Essai et Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême) a été employé afin de mesurer l'émissivité à haute température [135,136]. Cet équipement est placé au foyer du grand four solaire de 1 MW (Odeillo, France). Les échantillons peuvent être chauffés jusqu'à 2500 K grâce au flux solaire concentré, et sont insolés en face avant (Fig. 2.6). En face arrière, un pyro-réfectomètre bichromatique (1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ ) muni d'une fibre optique permet la mesure de la température (équipement développé au PROMES-CNRS [137]). La mesure de la luminance spectrale est effectuée par un spectroradiomètre (CI Systems SR-5000N), dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 1,4 et 14  $\mu\text{m}$ , et un jeu de miroirs autorise la mesure à différents angles (de 0 à 80 ° par pas de 10 °, et à 45 ° et 75 °). Deux diamètres de porte-échantillon sont disponibles : 25 et 40 mm. Les porte-échantillons sont munis d'aiguilles en céramique et en métal réfractaire permettant le maintien de l'échantillon, et sont refroidis. Seul celui de diamètre 40 mm permet la mesure angulaire. Cependant, dans ce travail, la taille des échantillons est de 25 mm, et par conséquent, seule la mesure normale à la surface a été faite. Le dispositif est constitué d'une enceinte, munie d'un hublot hémisphérique en quartz permettant au flux solaire d'impacter l'échantillon. Cette enceinte est étanche et permet par conséquent de travailler sous vide poussé ( $10^{-4}$  Pa). Les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse l'ont été à pression atmosphérique avec le hublot et sans la fenêtre en KRS5. Le spectroradiomètre est calibré au préalable avec le jeu de miroirs et à la distance de mesure sur un corps noir. Il en est de même pour le pyro-réfectomètre. Sur certaines mesures d'émissivité, des chutes de l'émissivité sont observées à 2,7, à 5,9 et à 6,5  $\mu\text{m}$ . Ces chutes sont provoquées par de l'absorption par  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  ou  $\text{CO}_{2(g)}$  d'une partie de la luminance de l'échantillon. Ces chutes sont en théorie prises en compte, mais peuvent tout de même survenir lorsque la concentration dans l'air de ces espèces est différente entre la salle dans laquelle s'effectue la calibration du spectroradiomètre et la salle dans laquelle a lieu les mesures.

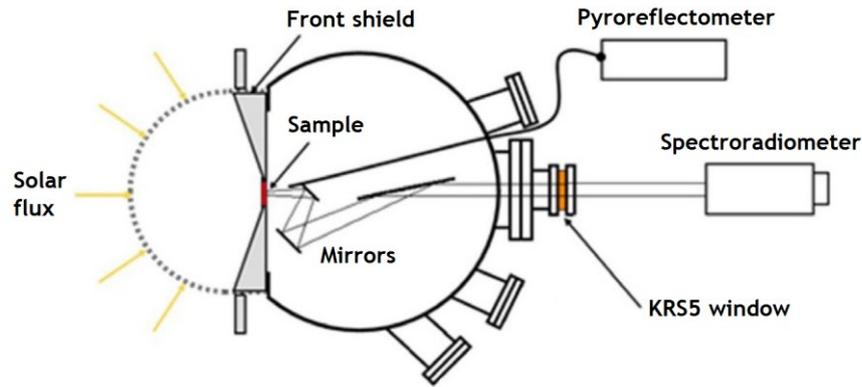


Fig. 2.6 : Schéma de MEDIASSE en configuration mesure d'émissivité

Le dispositif employé par le CEMHTI est schématisé sur la figure 2.7. Celui-ci est composé d'un plateau tournant sur lequel repose un corps noir, permettant la calibration des spectromètres en continu, ainsi que l'échantillon. L'échantillon est chauffé par un laser CO<sub>2</sub> de 500 W (Coherent K500) et d'une longueur d'onde de 10,6  $\mu\text{m}$ . La distribution du flux est axisymétrique et suit un profil Gaussien. Un jeu de miroirs et un séparateur permettent de chauffer équitablement la face avant et arrière de l'échantillon, et ce même lorsque le plateau tourne. De plus, le rayon laser est envoyé sur l'échantillon avec un certain angle pour protéger les spectromètres. Il y a deux spectromètres Bruker : un Vertex 70 et un Vertex 80v. Le Vertex 70 peut mesurer la luminance entre le spectre visible et l'infrarouge moyen (entre 0,56 et 26  $\mu\text{m}$ ), tandis que le Vertex 80v mesure la luminance entre l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain (entre 26 et 500  $\mu\text{m}$ ). La mesure de la température se fait par différentes méthodes : soit par thermocouple intégré pour les températures modérées, soit par le point X (longueur d'onde pour laquelle l'émissivité ne varie pas avec la température) pour les métaux, et soit par le point de Christiansen (longueur d'onde pour laquelle l'émissivité est égale à 1) pour les non-métalliques. Une description plus précise de ce dispositif est donnée dans l'article de De Sousa Meneses *et al.* [138].

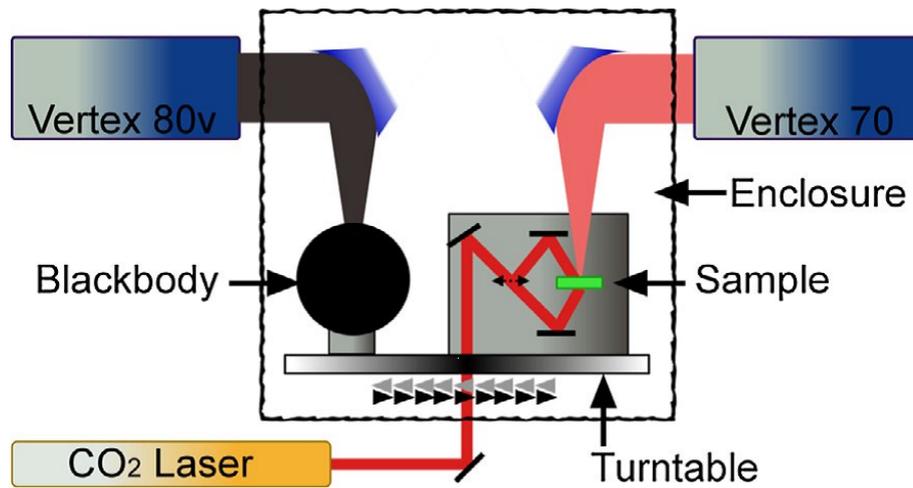


Fig. 2.7 : Schéma de fonctionnement du dispositif de mesure de l'émissivité à haute température du CEMHTI [138]

### Calcul des propriétés intégrées

Pour le calcul de l'absorptivité solaire et de l'émissivité totale, la propriété essentielle est l'émissivité spectrale. Cependant seule la réflectivité spectrale est disponible à température ambiante. Toutefois, l'hypothèse du matériau opaque peut être faite pour les échantillons étudiés. De fait, la loi de conservation de l'énergie peut s'écrire de la manière suivante :

$$\alpha(\lambda) = 1 - \rho(\lambda) \quad \text{Eq. 2.2}$$

Où  $\alpha(\lambda)$  est l'absorptivité spectrale, et  $\rho(\lambda)$  est la réflectivité spectrale. De plus, la loi de Kirchhoff relie l'absorptivité spectrale,  $\alpha(\lambda)$ , à l'émissivité spectrale,  $\varepsilon(\lambda)$ , dans le cas de l'équilibre thermique :

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) \quad \text{Eq. 2.3}$$

Pour calculer l'absorptivité solaire,  $\alpha_{\text{sol}}(T)$ , il faut ainsi intégrer, de façon discrète, l'émissivité spectrale mesurée à une température  $T$ ,  $\varepsilon(\lambda, T)$ , pondérée par l'irradiance solaire spectrale AM1.5,  $I_{\text{sol}}(\lambda)$ , donnée par le NREL (pour *National Renewable Energy Laboratory*) [139], et comprise dans la gamme de longueur d'onde 0,25 et 2,5  $\mu\text{m}$  (Eq. 2.4). L'émissivité totale à une température donnée  $T$ ,  $\varepsilon_{\text{tot}}(T)$ , est aussi obtenue par intégration discrète de l'émissivité spectrale,  $\varepsilon(\lambda, T)$ , et de la luminance spectrale d'un corps noir,  $L_{\text{CN}}$ , à la même température  $T$  (calculée via la loi de Planck), dans la plage de longueur d'onde correspondante à celle de la mesure de l'émissivité spectrale, qui varie avec la méthode de mesure employée (Eq. 2.5). Ces deux équations sont des variantes discrètes des équations 1.2 et 1.6.

$$\alpha_{\text{sol}}(T) = \frac{\sum_i \varepsilon(\lambda_i, T) \cdot I_{\text{sol}}(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda_i}{\sum_i I_{\text{sol}}(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda_i} \quad (\text{entre } 0.25 \text{ et } 2.5 \text{ } \mu\text{m}) \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\varepsilon_{\text{tot}}(T) = \frac{\sum_i \varepsilon(\lambda_i, T) \cdot L_{\text{CN}}(\lambda_i, T) \cdot \Delta\lambda_i}{\sum_i L_{\text{CN}}(\lambda_i, T) \cdot \Delta\lambda_i} \quad (\text{entre } \lambda_{\text{min}} \text{ et } \lambda_{\text{max}}) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Afin de mieux comparer les couples  $\alpha_{\text{sol}}/\varepsilon_{\text{tot}}$  obtenus pour les divers échantillons, il a été employé le rendement simplifié optimal d'une centrale solaire à tour fictive, dont le détail de son obtention est décrit en annexe C. C'est en ne faisant varier que l'absorptivité solaire et l'émissivité totale que ce rendement optimal permet de comparer les résultats entre eux. Ainsi, plus ce rendement optimal est élevé, plus les propriétés radiatives matériaux sont adéquates pour une application de récepteur solaire. Ce rendement optimal de sélection ne permet pas, en aucun cas, de prédire avec précision le rendement des centrales solaires à tour, et n'est utilisé que pour sa simplicité.

Dans le prochain chapitre, les moyens d'essai liés à l'oxydation seront mis en œuvre afin de caractériser l'oxydation des alliages sélectionnés et de déterminer la tenue du revêtement sur ces alliages. En comparant les différents comportements face à l'oxydation, certains matériaux seront mis en avant grâce à leur excellente résistance à l'oxydation. Un second chapitre permettra de déterminer les propriétés radiatives à température ambiante, comme à haute température, des matériaux nus, oxydés et/ou revêtus grâce aux méthodes précédemment présentées. Ces propriétés seront confrontées aux attentes pour l'application aux récepteurs solaires.

# Chapitre III : Résistance à l'oxydation, et comportement sous flux solaire concentré

---

Ce chapitre, le premier consacré à une partie des résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse, sera axé sur les essais d'oxydation menés en four résistif et dans le REHPTS au four solaire. Chaque matériau étudié (Inconel 625, TZM, FeCrAlloy, Kanthal APMT et Kanthal Super ER) sera examiné dans une section à part. Dans un premier temps, le comportement en oxydation en four résistif à 1373 et/ou 1573 K jusqu'à 1500 h sous air atmosphérique sera analysé. Une seconde partie mettra en avant la tenue des matériaux sous flux solaire concentré. De plus, l'influence du revêtement sur l'oxydation et sa tenue sur le substrat seront étudiées.

## III.1. Inconel 625

### a) Oxydation en four résistif

La figure 3.1 présente les variations de masse des échantillons d'Inconel 625 de référence et oxydés sous air à 1373 K. Cette figure montre la répétabilité de l'expérience jusqu'à 6 h d'oxydation. En effet, tous les échantillons présentent un gain de masse d'environ  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  à 6 h. Cependant, pour les échantillons oxydés durant de plus longues durées, des comportements différents sont observés. Les échantillons nommés IncoM\_09 et IncoM\_10 perdent de la masse dès 12 h d'oxydation, à cause du décollement de l'oxyde durant l'essai (probablement lors du refroidissement). Un support en dent de scie a été employé pour ces échantillons, qui a pu induire des contraintes mécaniques, et donc déclencher le décollement précoce de la couche d'oxyde. Ainsi, un support uniquement en contact avec les bords de l'échantillon a été utilisé pour l'IncoM\_08. Ce dernier ne manifeste alors un décollement de l'oxyde qu'à partir de 36 h et uniquement après le retrait du four résistif. La rupture de l'oxyde impliquant la chute de masse à 36 h sur l'IncoM\_08 est sans doute due à des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde, entraînant un mécanisme de fluage dans la couche d'oxyde, lesquelles contraintes sont probablement causées par une différence de CTE. Une perte de masse liée à la volatilisation du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et/ou au décollement de la couche d'oxyde superficielle, contenant du titane (comme  $\text{TiO}_2$ ) et/ou des spinelles à base de manganèse et de chrome (par exemple  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ), a aussi été observée par Kim *et al.* sur l'Inconel 617 et le Haynes 230 oxydés à 1373 K sous air, et elle a également eu lieu vers 36 h [65]. Cela est également observé sur l'Inconel 601 oxydé à des températures supérieures à 1323 K sous air jusqu'à 80 h par analyse thermogravimétrique [140]. Cependant, en deçà de 1323 K, l'oxyde formé sur les alliages à base nickel ne semble pas subir de décollement ou de volatilisation [65,140,141]. Des analyses DRX ont été faites sur l'IncoM\_08 oxydé pendant 36 h (Fig. 3.2) et sur l'oxyde décollé de l'IncoM\_09 oxydé pendant 12 h (Fig. 3.3). Sur ces deux diffractogrammes, l'oxyde de chrome (ICDD 00-038-1479) est très présent laissant présumer

de sa prééminence dans la couche d'oxyde formée. Le spinelle  $MnCr_2O_4$  (ICDD 01-075-1614) est également présent mais dans une moindre proportion sur le diffractogramme de l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 36 h, ce qui a été observé par Kim *et al.* [65] sur de l'Inconel 617 et du Haynes 230. La présence de manganèse dans la couche d'oxyde est confirmée par les analyses XPS (Tab. 3.1). La faible concentration du manganèse dans l'alliage non oxydé (0,5 %m max.) et sa présence dans la couche d'oxyde indique une rapide diffusion à travers le matériau du Mn. Cependant le spinelle  $MnCr_2O_4$  a des pics sur les diffractogrammes X situés à 30 et 35,2° proches de ceux du spinelle  $NiCr_2O_4$  (ICDD 01-075-1728), ce qui rend difficile de savoir lequel de ces deux oxydes est réellement présent. Des analyses complémentaires, qui n'ont pu être effectuées dans ce travail, sont nécessaires (par exemple des analyses EDS) afin de déterminer les oxydes formés. Il est tout de même possible d'affirmer qu'un spinelle de type  $MeCr_2O_4$  (Me étant un métal de transition) est présent en surface, et le spinelle  $MnCr_2O_4$  est le composé retenu dans ce travail, du fait de la forte concentration sur l'échantillon oxydé (analyses XPS). Le spinelle  $MnCr_2O_4$  est également retrouvé sur le diffractogramme de l'oxyde décollé de l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 12 h, ainsi que de l'oxyde de nickel,  $NiO$ , (ICDD 01-078-0429), et du spinelle  $NbCrO_4$  (ICDD 01-074-1941). Ce dernier a également été trouvé sur l'Inconel 625 oxydé par Rolland et par Kumar *et al.* [142,143]. Les analyses XPS montrent également la présence de nickel et de niobium en surface de l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 36 h. L'analyse XPS de l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 36 h montre que les éléments métalliques sont tous liés à l'oxygène (Fig. 3.4 et 3.5). En effet, cela se justifie par le décalage vers les hautes énergies de liaison des pics des différents métaux (par exemple 852,8 eV pour la liaison Ni-Métal, contre 855,1 eV pour la liaison Ni(II)-O). Cependant, l'oxyde de nickel et de niobium ne sont pas observés sur le diffractogramme X correspondant à cet échantillon (Fig. 3.2).

L'évolution de la variation de masse de l'IncoM\_08 a permis de déterminer la cinétique d'oxydation à 1373 K avant le décollement de l'oxyde. Cette dernière est régie par l'équation  $\Delta m/S = 0,51 \times t^{0,5} - 0,031 \times t$ . Cette forme de la cinétique d'oxydation indique qu'il y a à la fois une oxydation protectrice (formation d'une couche d'oxyde protectrice) et une oxydation non protectrice (volatilisation de  $Cr_2O_3$  en  $CrO_3$ ). Cette cinétique d'oxydation est confirmée par les travaux sur l'Inconel 617 et le Haynes 230 de Kim *et al.* [65].

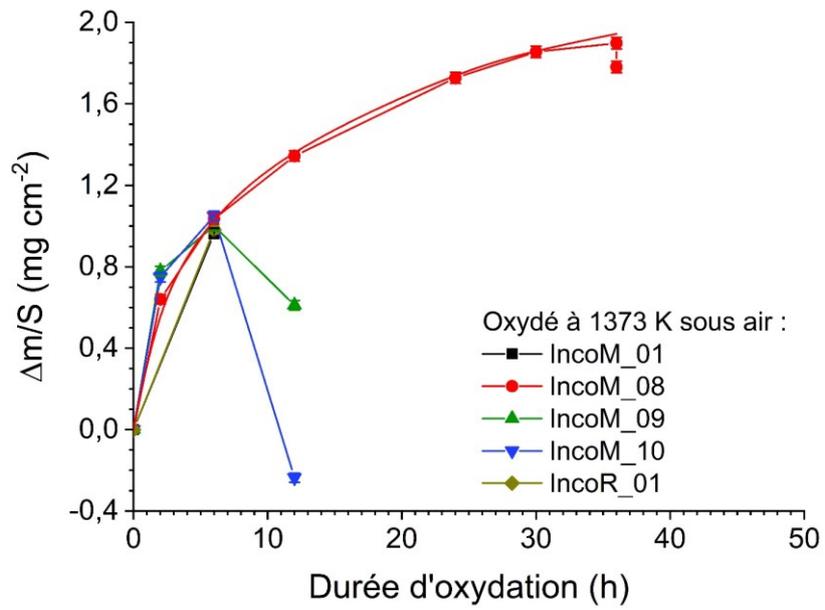


Fig. 3.1 : Gain de masse surfacique des échantillons d'Inconel 625 de référence oxydé sous air à 1373 K

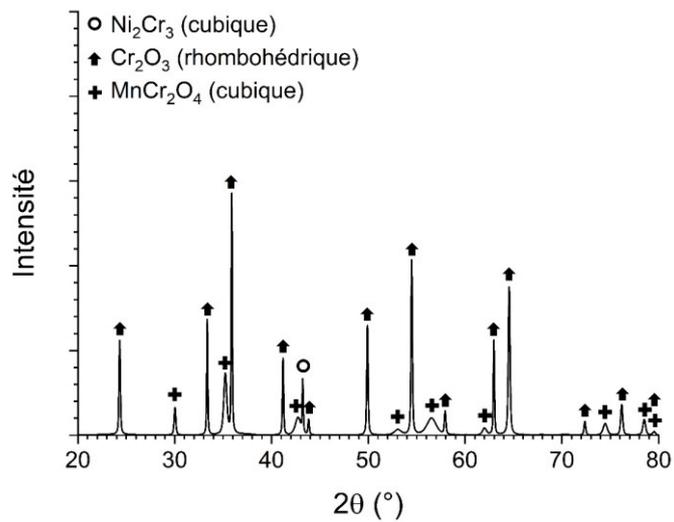


Fig. 3.2 : Diffractogramme X de l'IncoM\_08 oxydé sous air à 1373 K pendant 36 h

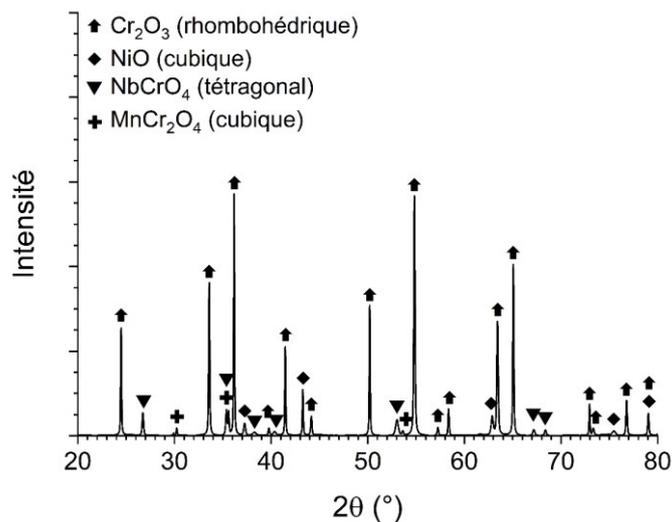


Fig. 3.3 : Diffractogramme X de l'oxyde décollé de l'IncoM\_09 oxydé sous air à 1373 K pendant 12 h

|                                         | O    | Ti  | Mn  | Fe  | Ni   | Cr   | Nb  | Mo   |
|-----------------------------------------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|------|
| Inconel 625 non oxydé                   | 3,4  | 0   | 0   | 3,5 | 62,2 | 16,7 | 2,9 | 11,3 |
| Inconel 625 oxydé à 1373 K pendant 36 h | 61,6 | 0,7 | 6,2 | 1,9 | 13,9 | 9,1  | 6,5 | 0,1  |

Tab. 3.1 : Composition atomique de la surface d'Inconel 625 non oxydé et oxydé à 1373 K pendant 36 h obtenu par XPS (en % at)

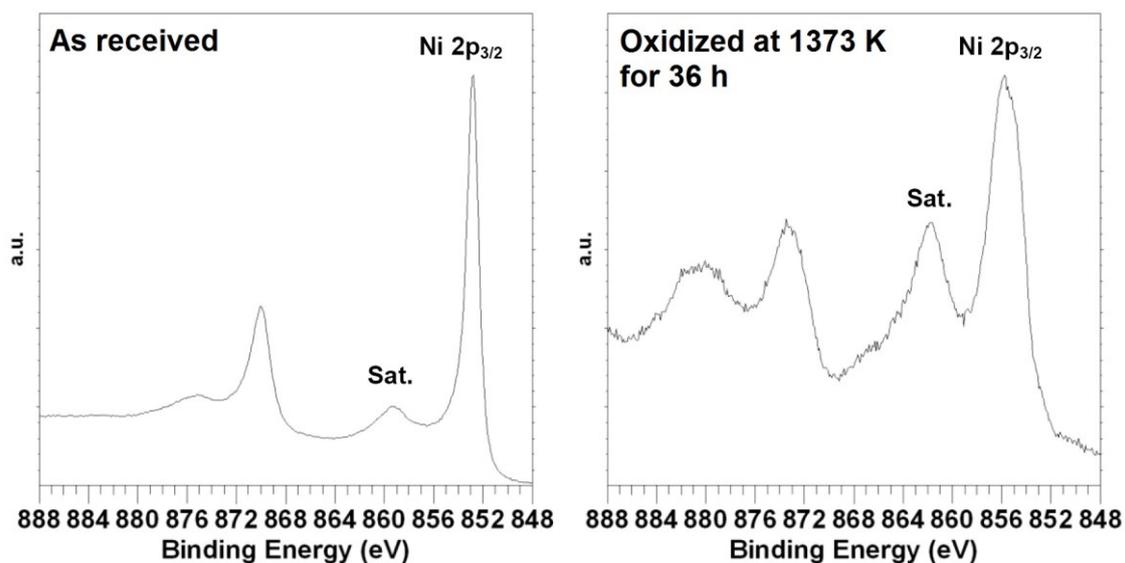


Fig. 3.4 : Spectres XPS du nickel des échantillons d'Inconel 625 de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h

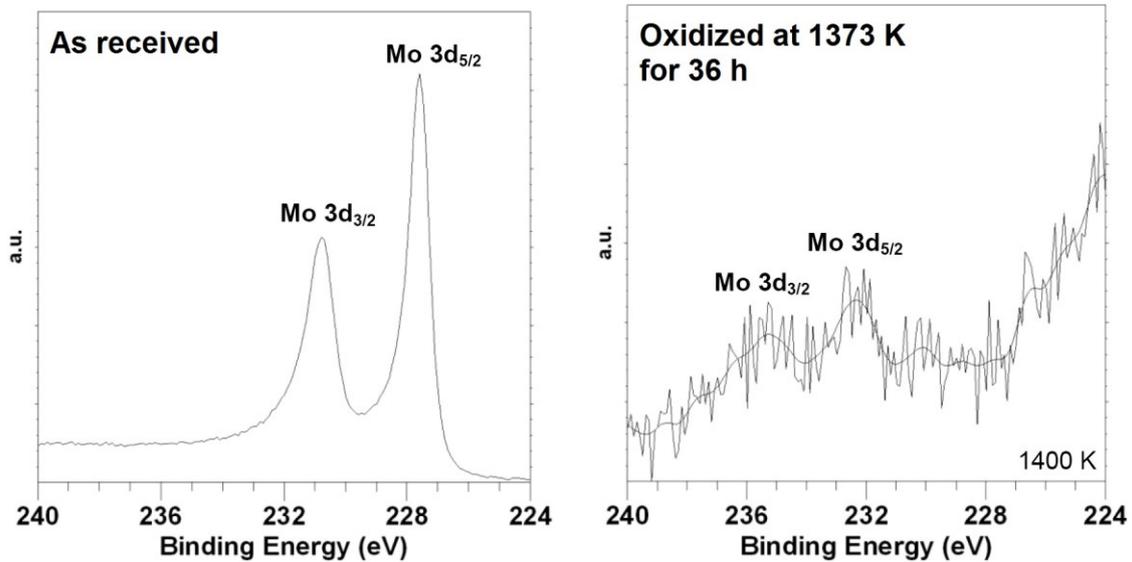


Fig. 3.5 : Spectres XPS du molybdène des échantillons d’Inconel 625 de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h

### b) Comportement sous flux solaire concentré

Comme il a été dit dans la partie concernant le REHPTS, il est essentiel de connaître l’émissivité normale à 5  $\mu\text{m}$  de l’échantillon. La valeur obtenue à partir de l’émissivité spectrale présentée dans le chapitre suivant pour l’Inconel 625 oxydé est alors de 0,70, valeur également prise pour les échantillons revêtus d’AlN. Ainsi, la figure 3.6 montre l’évolution de la variation de masse surfacique des échantillons revêtus ou non, oxydés à 1325 ou 1500 K sous air. La cinétique d’oxydation de l’Inconel 625 de référence au REHPTS est parabolique ( $\Delta m/S = k_p \times t^{0,5}$ ), même à 1500 K ( $k_p$  égal à 0,275  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-0,5}$  à 1325 K, et égal à 0,810  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-0,5}$  à 1500 K). La valeur trouvée dans ce travail de  $k_p$  à 1325 K est 30 % plus élevée que celle obtenue par Buscail *et al.* sur l’Inconel 601 (0,196  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-0,5}$  à 1323 K). Elle est davantage proche du  $k_p$  trouvé par Buscail *et al.* à 1373 K. (0,301  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-0,5}$ ) [140]. Ceci est vraisemblablement dû à des méthodes expérimentales différentes, Buscail *et al.* utilisant l’analyse thermogravimétrique pour leurs essais d’oxydation. L’oxyde formé sur les échantillons ne présente pas de décollement, puisque les durées d’oxydation sont inférieures à 2 h. La composition de l’oxyde formé à 1500 K est donnée par l’analyse DRX (Fig. 3.7). Les oxydes ainsi détectés sont similaires à ceux trouvés en surface et dans les oxydes décollés de l’Inconel 625 oxydé en four résistif à 1373 K. La structure de l’oxyde formé à 1500 K (Fig. 3.8) est vraisemblablement composée de gros grains d’oxyde de chrome, et de petits grains constitués de  $\text{NbCrO}_4$  et de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  [141,142]. L’analyse EDS de la surface de l’échantillon oxydé au REHPTS montre l’importante présence de l’oxygène et du chrome, ainsi que du nickel (Fig. 3.9). Dans une moindre proportion, le niobium, le manganèse, le fer, et le titane sont également retrouvés. Le revêtement d’AlN n’est pas adhérent sur l’Inconel 625 à 1500 K. Cela est indiqué par la perte de masse observée sur la figure 3.6 et par la photo de l’échantillon (Fig. 3.10). Ce décollement sévère

du revêtement est dû à la forte différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'alliage (entre 13 et 17  $\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$  entre 300 et 1300 K) et de l'AlN (entre 2,5 et 6,5  $\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$  entre 300 et 1300 K), induisant des contraintes thermomécaniques, menant à la rupture de la couche d'AlN.

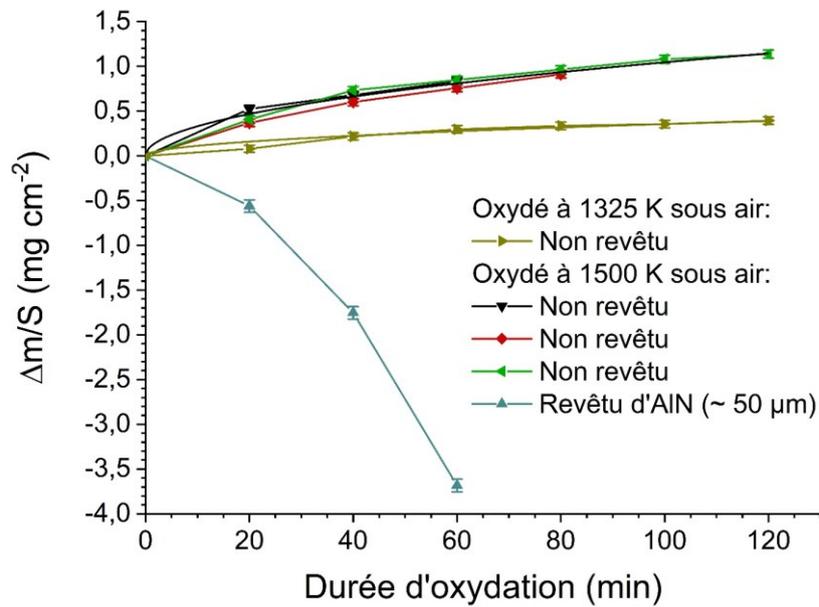


Fig. 3.6 : Gain de masse surfacique des échantillons d'Inconel 625 de référence (non revêtu) et revêtu d'AlN oxydé sous air au REHPTS à  $P_{\text{atm}}$

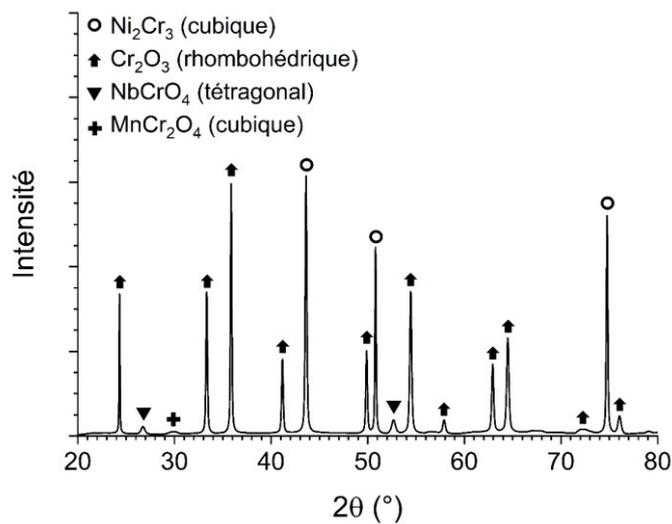


Fig. 3.7 : Diffractogramme X de l'Inconel 625 oxydé sous air à 1500 K pendant 80 min

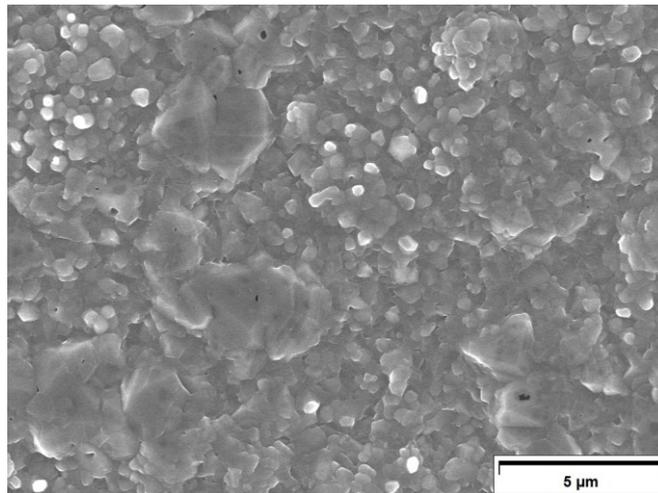


Fig. 3.8 : Image MEB de la surface d'un échantillon d'Inconel 625 oxydé à 1500 K sous air pendant 120 min

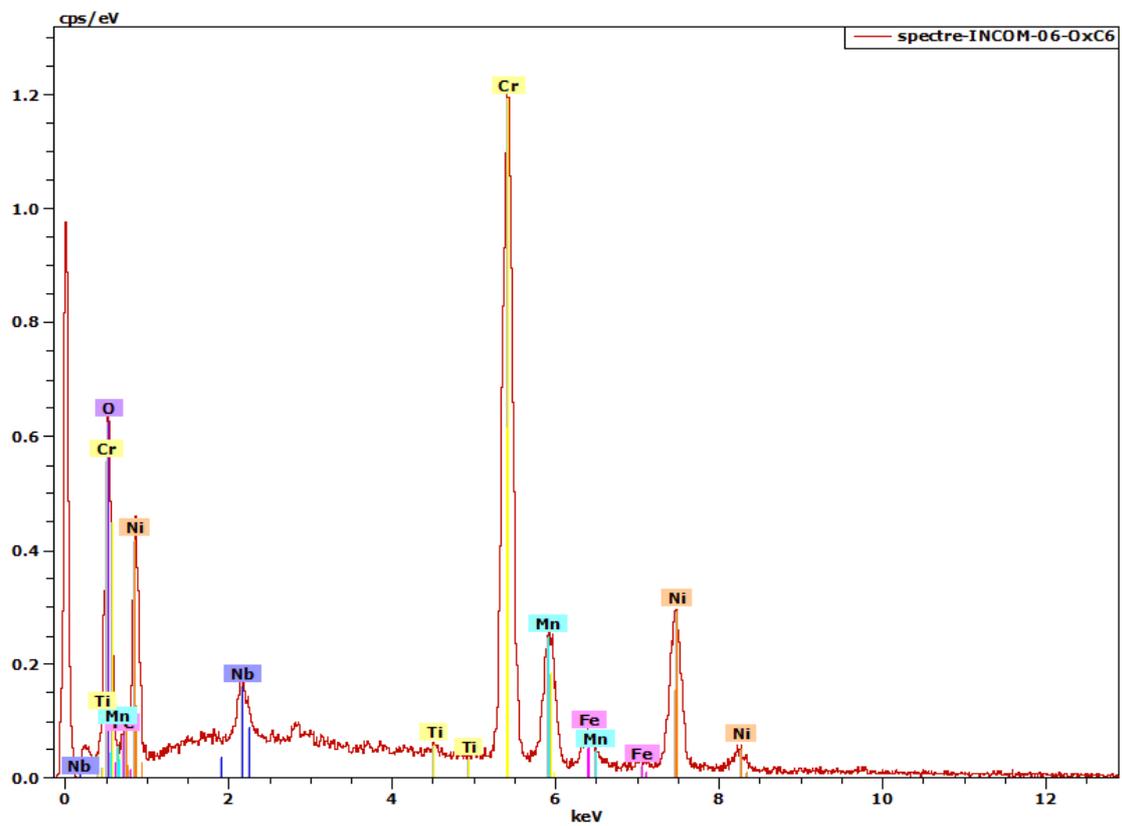
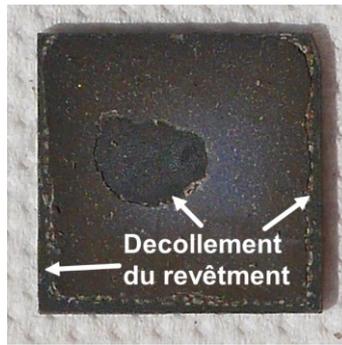


Fig. 3.9 : Spectre EDS de la surface de l'échantillon d'Inconel 625 oxydé à 1500 K sous air pendant 120 min



*Fig. 3.10 : Photo de l'échantillon d'Inconel 625 revêtu d'AlN à 1500 K sous air pendant 60 min*

## **III.2. TZM revêtu d'AlN**

### **Comportement sous flux solaire concentré**

Le TZM a été choisi pour son excellente résistance au fluage et sa très forte conductivité thermique, cependant cet alliage à base de molybdène présente une oxydation catastrophique à cause de la sublimation de  $\text{MoO}_3$ , au-delà de 900 K. Ainsi, un revêtement est nécessaire afin de le protéger de l'oxydation. Seul le revêtement d'AlN a été étudié, car l'AlN et le TZM ont des CTE très proches (cf. Fig. 1.18). Les essais ainsi réalisés ont montré l'importance capitale d'un revêtement étanche pour ce matériau. En effet, même si le revêtement était globalement continu sur le TZM, lors des essais menés au REHPTS, le revêtement a subi de légers décollements, permettant par conséquent au TZM de s'oxyder. Plusieurs hypothèses ont été posées afin de déterminer la cause de ces décollements : la porosité inhérente du TZM, la porosité de l'AlN, ou des contraintes dans la couche d'AlN. Comme il est indiqué dans la thèse de Chen [131], il est raisonnable de penser que tous ces phénomènes contribuent au décollement du revêtement d'AlN. La figure 3.11 montre que des vapeurs sont produites durant l'essai à 1650 K dès la cinquième minute. La production de vapeurs est également observée lors d'un essai à 930 K dès la première minute de l'essai (Fig. 3.12). Cela entraîne une perte de masse de l'échantillon (0,77 % pour le TZM\_01, et 0,05 % pour le TZM\_02). La figure 3.13 présente les diffractogrammes X de l'échantillon TZM\_01 oxydé à 1650 K. Le substrat est détecté comme étant du molybdène (ICDD 00-004-0809), l'alliage de TZM en étant majoritairement composé. Il est observé que l'AlN (ICDD 01-073-7288) s'est oxydé en formant de l'alumine (ICDD 01-075-1865). De plus, les vapeurs produites durant les essais se sont condensées sur les parois du réacteur, ce qui permet d'en faire une analyse. Ainsi, les vapeurs sont composées d'oxyde de molybdène,  $\text{MoO}_3$  (ICDD 00-005-0508), ce qui est cohérent avec sa température de sublimation (au-delà de 900 K). En conclusion, ces essais ont montré que le TZM n'est pas un bon substrat, du fait de son oxydation catastrophique, et de la difficulté d'obtenir un revêtement étanche.

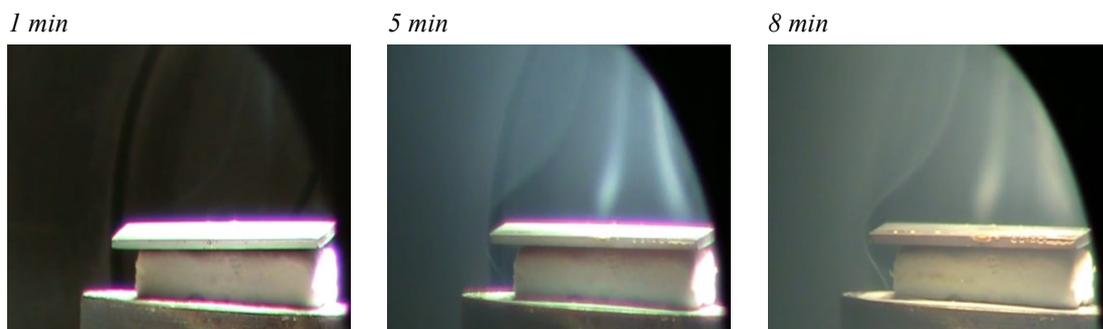


Fig. 3.11 : Captures d'écran du suivi vidéo lors de l'essai conduit sur l'échantillon TZM\_01 oxydé à 1650 K (au maximum) à différents moments du cycle



Fig. 3.12 : Capture d'écran du suivi vidéo lors de l'essai conduit sur le TZM\_02 oxydé à 930 K à 1 min du cycle

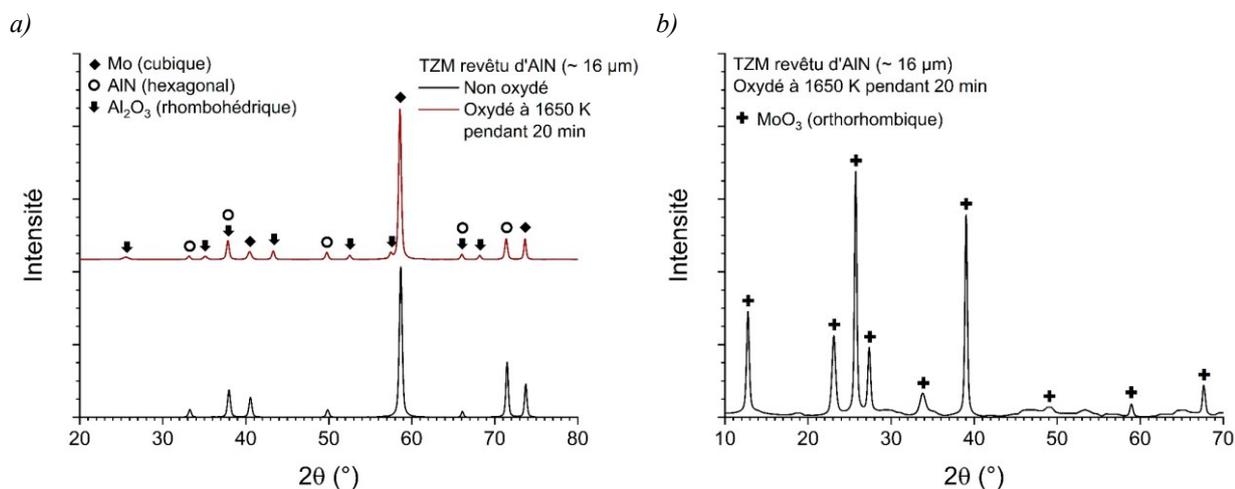


Fig. 3.13 : Diffractogrammes X du TZM revêtu d'AlN non oxydé (noir) et oxydé (rouge) au REHPTS sous air à 1650 K (a), et des condensats des vapeurs produites durant ce même essai (b)

### III.3. FeCrAlloy

#### a) Oxydation en four résistif

##### Échantillons de référence

Plusieurs échantillons de FeCrAlloy ont été oxydés à 1373 K sous air jusqu'à 48 h. Les résultats montrent une excellente répétabilité des essais (Fig. 3.14). Le gain de masse surfacique obtenu à 48 h d'oxydation est de  $0,329 \pm 0,024 \text{ mg cm}^{-2}$ , ce qui est environ 6 fois moins que l'Inconel 625 oxydé

pendant 36 h à la même température. Ceci montre la meilleure résistance à l'oxydation du FeCrAlloy par rapport à l'Inconel 625, d'autant plus que l'oxyde formé sur le FeCrAlloy ne présente pas de décollement et semble adhérent pour un temps d'oxydation inférieur à 48 h. La cinétique d'oxydation du FeCrAlloy est décrite par l'équation  $\Delta m/S = k_n \times t^n$ . Ainsi, le tableau 3.2 répertorie les différents coefficients d'oxydation,  $k_n$ , de même que l'exposant  $n$ , pour les échantillons oxydés à 1373 K pendant au moins 24 h. L'exposant obtenu dans cette thèse (environ 0,30) est proche de celui obtenu par Liu *et al.* (environ 0,33) sur du Kanthal AF oxydé entre 1473 et 1573 K pendant 50 h [144]. Cela est caractéristique d'un mécanisme d'oxydation limité par la diffusion de l'aluminium dans les joints de grain. Cependant, ce résultat est en contradiction avec les valeurs obtenues par de précédents travaux sur des alliages à base Fe-Cr-Al, pour lesquels la cinétique d'oxydation est parabolique (exposant de 0,5), généralement synonyme d'un mécanisme limité par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde (Tab. 3.3). La couche d'oxyde est composée de  $Al_2O_3$  (ICDD 01-089-7715), et dans une moindre mesure du spinelle  $MgAl_2O_4$  (ICDD 01-070-6023), ce qui est observé en DRX (Fig. 3.15). La présence de magnésium dans la couche d'oxyde est due à la rapide diffusion du Mg au sein du FeCrAlloy, conclusion renforcée par le fait que le magnésium n'existe dans l'alliage qu'à l'état de trace. La même observation a été faite par Jossesson *et al.*, sur le Kanthal AF (alliage Fe-Cr-Al) oxydé à 1073 et 1173 K sous  $O_2$  sec pendant 168 h [145]. De plus, ils observent que le magnésium diffuse à travers les joints de grain, et qu'il y a formation de particule de  $MgAl_2O_4$  dans les environs proches des joints de grain. L'analyse DRX de l'échantillon non oxydé fait uniquement apparaître le composé  $Fe_2CrAl$  (ICDD 00-054-0387), qui reste présent sur les échantillons oxydés laissant présumer de la faible épaisseur de la couche d'oxyde (Fig. 3.15). La figure 3.16 montre les images MEB de la coupe des échantillons de FeCrAlloy oxydés pendant 24, 36 et 48 h, et l'épaisseur ainsi mesurée est de respectivement  $1,24 \pm 0,15$ ,  $1,40 \pm 0,12$  et  $1,69 \pm 0,12$   $\mu m$ . Ces valeurs d'épaisseur sont cohérentes avec celles qui ont été obtenues par les méthodes indirectes présentées en Annexe B, bien qu'en deçà de ces dernières (Fig. 3.17). En outre, les images MEB de la coupe et de la surface des échantillons révèlent que l'oxyde est adhérent (pas de décollements), et ne présente pas de fissures (Fig. 3.16 et 3.18). Les images MEB de la surface semblent également mettre en évidence un accroissement de la taille des grains d'oxyde avec la durée d'oxydation (Fig. 3.18). La morphologie de cette couche d'oxyde présente une structure colonnaire, ce qui est observé uniquement sur l'image de la coupe de l'échantillon oxydé pendant 48 h (Fig. 3.16.c), et également observé sur le Kanthal APMT (alliage Fe-Cr-Al-Mo) oxydé à 1373 K pendant 72 h sous  $O_2$  sec (5 %vol  $O_2$  et 95 %vol  $N_2$ ) par Engkvist *et al.* [146]. Ainsi, l'analyse EDS sur la couche d'oxyde du FeCrAlloy oxydé pendant 48 h confirme la présence du magnésium dans la couche d'oxyde (Fig. 3.19). Les analyses XPS renforcent également ce résultat (Tab. 3.4). Les pics de l'aluminium (72,5 eV) et du chrome (574,4 et 583,7 eV) sur les spectres de l'échantillon de référence sont caractéristiques des liaisons

métalliques Al-M ou Cr-M, tandis que les pics observés pour ces mêmes éléments sur les spectres de l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 36 h sont liés à des liaisons Al-O ou Al-O-(Mg,Si) (74,2 eV) et Cr-O (577,2 et 587,0 eV) (Fig. 3.20 et 3.21). L'échantillon oxydé à 1373 K pendant 36 h présente du fer et du chrome en surface, ce qui est observé par Badini et Laurella [68], et par Quadackers [147]. Du silicium est également observé en surface, sa présence s'expliquant par sa diffusion du cœur du matériau vers la surface, et du niobium est aussi détecté.

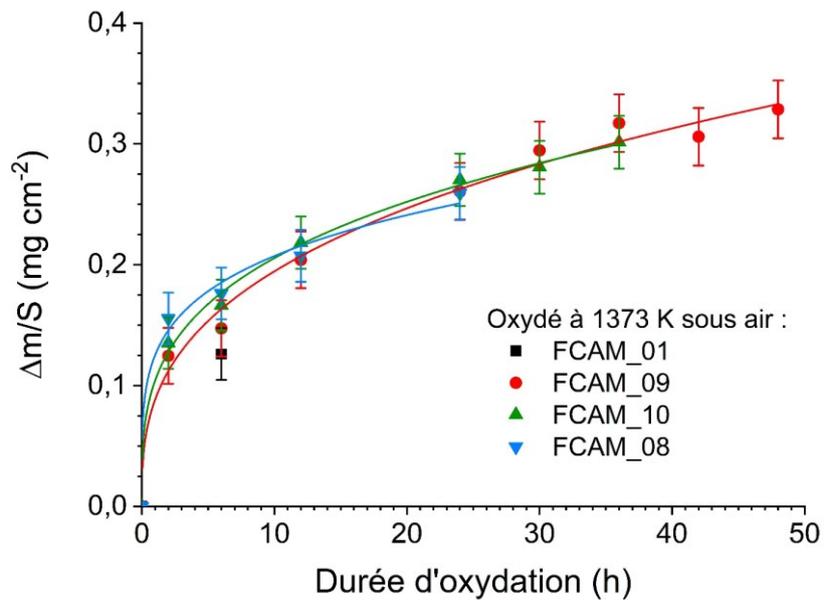


Fig. 3.14 : Gain de masse surfacique des échantillons de FeCrAlloy oxydés sous air à 1373 K

|         | $k_n$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-n</sup> ) | n    | Durée d'oxydation (h) |
|---------|----------------------------------------------|------|-----------------------|
| FCAM_08 | 0,104                                        | 0,28 | 24                    |
| FCAM_10 | 0,104                                        | 0,30 | 36                    |
| FCAM_09 | 0,088                                        | 0,34 | 48                    |

Tab. 3.2 : Paramètres cinétiques du FeCrAlloy oxydé à 1373 K sous air

| Matériau     | T (K) | $k_n$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-n</sup> ) | n    | Durée d'oxydation (h) | Référence |
|--------------|-------|----------------------------------------------|------|-----------------------|-----------|
| FeCrAlloy    | 1173  | 0,019                                        | 0,5  | 30                    | [68]      |
|              | 1473  | 0,120                                        | 0,5  | 12                    |           |
| Kanthal AF   | 1473  | 0,224                                        | 0,33 | 50                    | [144]     |
|              | 1523  | 0,305                                        | 0,35 | 50                    |           |
|              | 1573  | 0,372                                        | 0,35 | 50                    |           |
| PM2000       | 1173  | 0,030                                        | 0,38 | 140                   | [148]     |
|              | 1373  | 0,116                                        | 0,42 | 140                   |           |
| Kanthal APM  | 1473  | 0,079                                        | 0,55 | 4000                  | [64]      |
| Kanthal APMT | 1473  | 0,101                                        | 0,49 | 4000                  |           |

Tab. 3.3 : Paramètres cinétiques de divers alliages à base Fe-Cr-Al issus de la littérature [64,68,144,148]

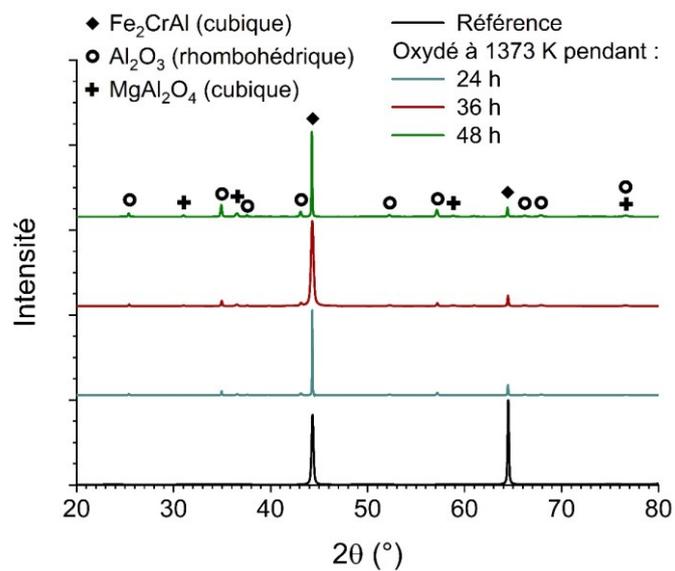


Fig. 3.15 : Diffractogrammes X des échantillons de FeCrAlloy sans traitement et oxydés sous air à 1373 K

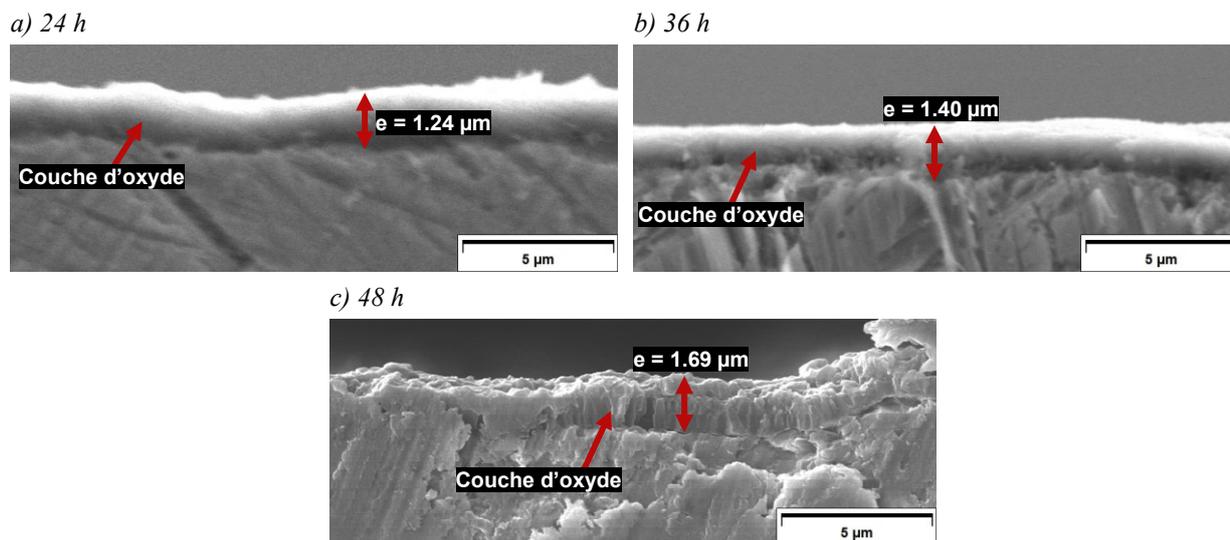


Fig. 3.16 : Images MEB de la coupe des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air pendant a) 24 h, b) 36 h, et c) 48 h

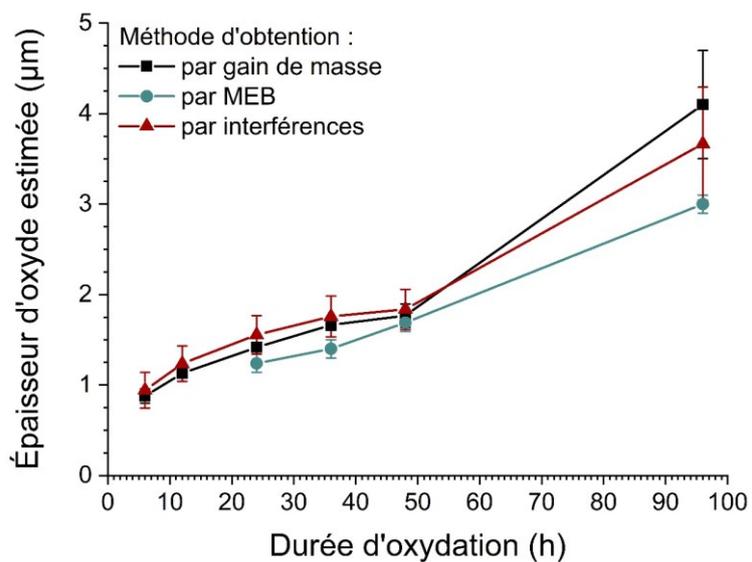
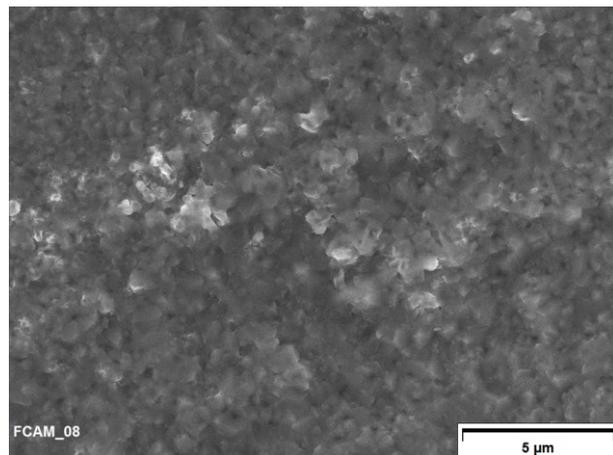
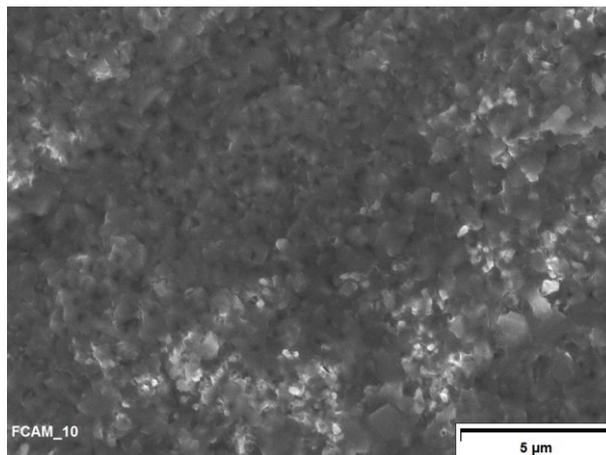


Fig. 3.17 : Épaisseur d'oxyde estimée par différentes méthodes sur des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air

a) 24 h



b) 36 h



c) 48 h

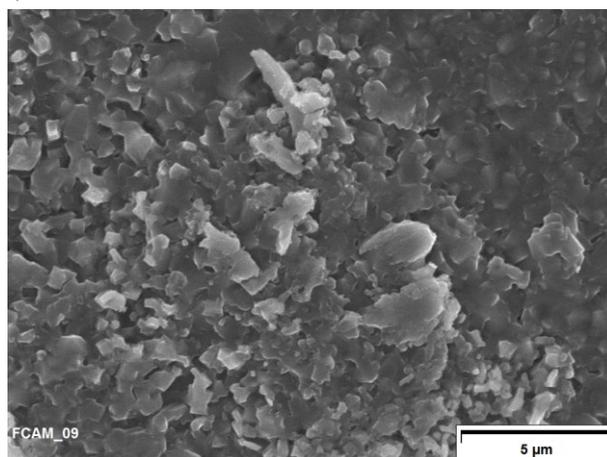


Fig. 3.18 : Images MEB de la surface des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air pendant a) 24 h, b) 36 h, et c) 48 h

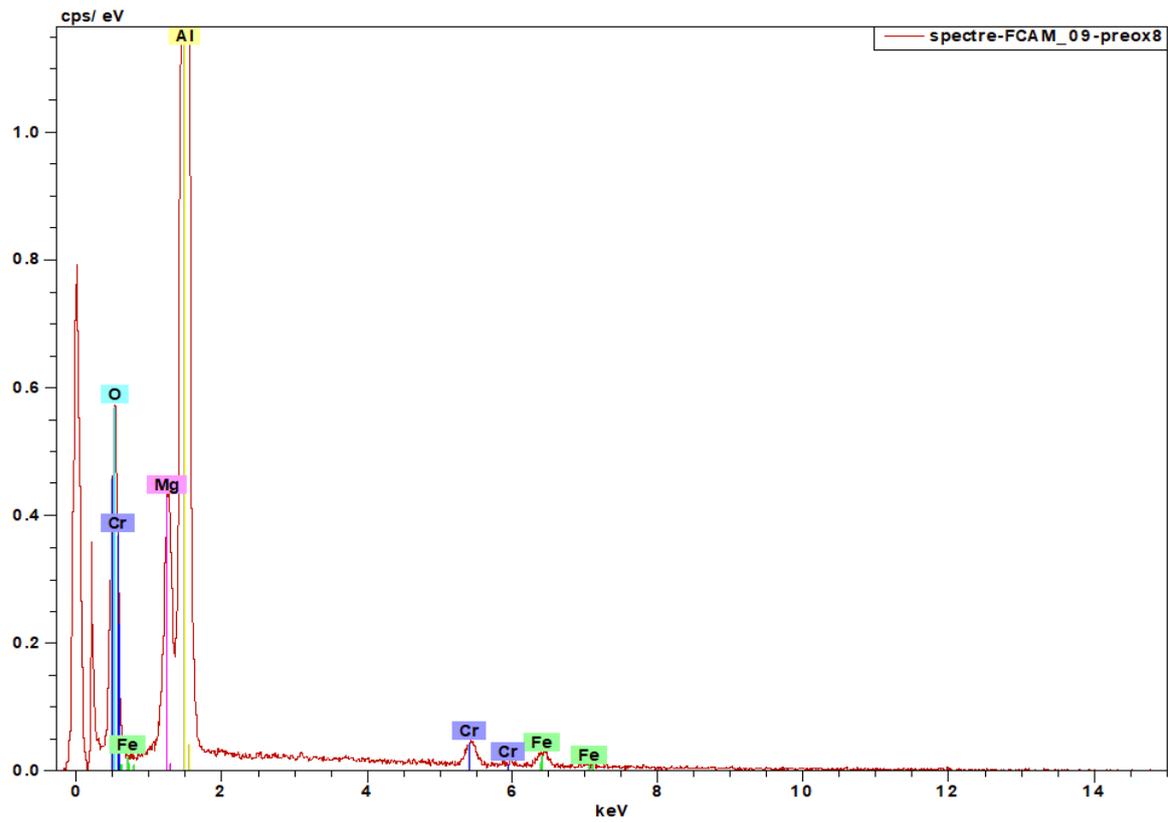


Fig. 3.19 : Spectre EDS de la surface de l'échantillon de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air pendant 48 h

|                                       | O    | Mg  | Al   | Si  | Fe   | Cr   | Nb      |
|---------------------------------------|------|-----|------|-----|------|------|---------|
| FeCrAlloy non oxydé                   | 2,7  | /   | 9,3  | /   | 68,4 | 19,6 | /       |
| FeCrAlloy oxydé à 1373 K pendant 36 h | 56,7 | 7,7 | 29,9 | 2,4 | 1,4  | 1,9  | DéTECTÉ |

Tab. 3.4 : Composition atomique de la surface de FeCrAlloy non oxydé et oxydé à 1373 K pendant 36 h obtenu par XPS (en % at)

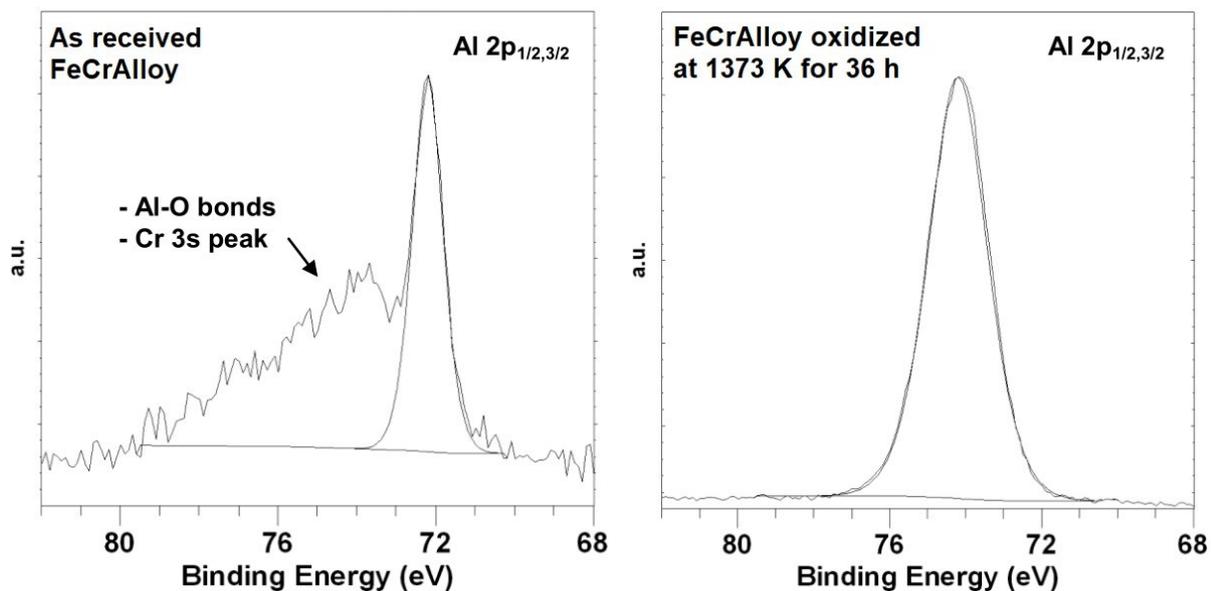


Fig. 3.20 : Spectres XPS de l'aluminium des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h

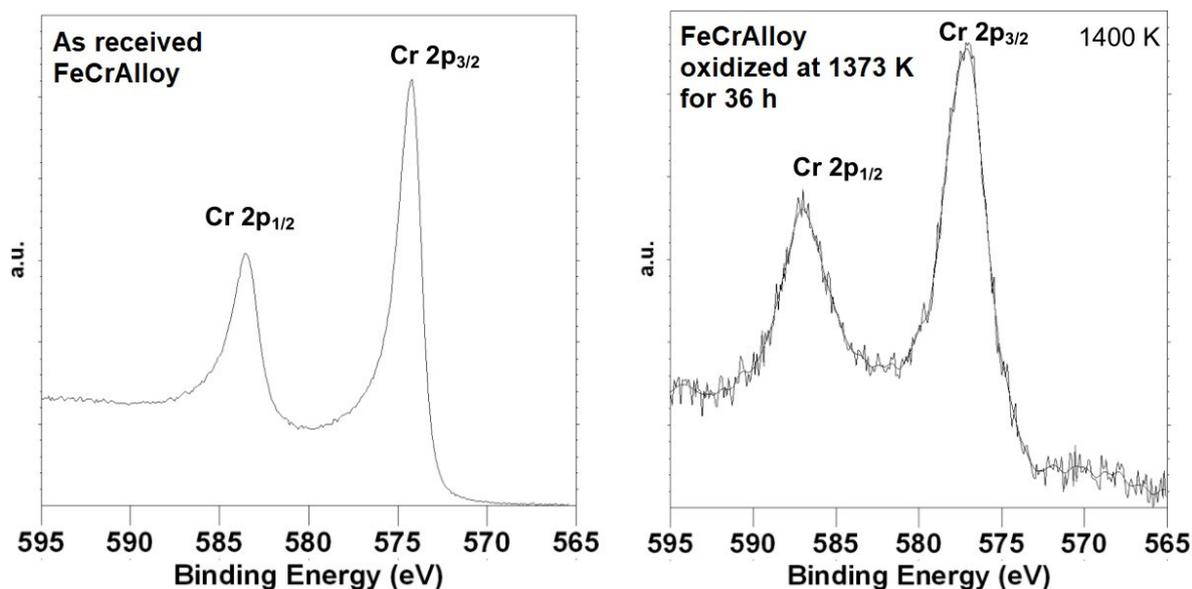


Fig. 3.21 : Spectres XPS du chrome des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h

### Échantillon revêtu d'AlN

Des essais d'oxydation longues durées (jusqu'à 1500 h) à 1373 K sous air ont été conduits au SIMaP-CNRS dans le cadre de la thèse de Chen [131]. La figure 3.22 montre le gain de masse surfacique des échantillons de FeCrAlloy de référence et revêtu d'AlN. Le FeCrAlloy non revêtu présente une cinétique d'oxydation gouvernée par la diffusion de l'aluminium dans les joints de grain, et le coefficient d'oxydation, ainsi que l'exposant sont cohérents avec ceux obtenus précédemment (Tab. 3.5). Le FeCrAlloy revêtu d'AlN montre un gain de masse supérieur à celui qui n'est pas revêtu. La couche d'AlN (d'une épaisseur initiale d'environ 45  $\mu\text{m}$ ) semble s'être entièrement consommée durant les 500 premières heures, avec une cinétique linéaire (Tab. 3.5). Au-delà de 500 h, le substrat

de FeCrAlloy commence à s'oxyder, avec une cinétique d'oxydation similaire à celle du FeCrAlloy non revêtu, impliquant que l'oxyde formé à partir de l'AlN n'est pas protecteur. Ainsi le revêtement ne permet pas d'améliorer la résistance à l'oxydation. Cependant, la couche d'AlN peut servir de couche sacrificielle. En effet, elle permet de retarder l'oxydation du substrat, d'environ 500 h (soit environ 2 mois pour une utilisation de 8 h/jour). Cependant, cela est très faible comparé à la durée de vie d'un récepteur solaire (des dizaines d'années).

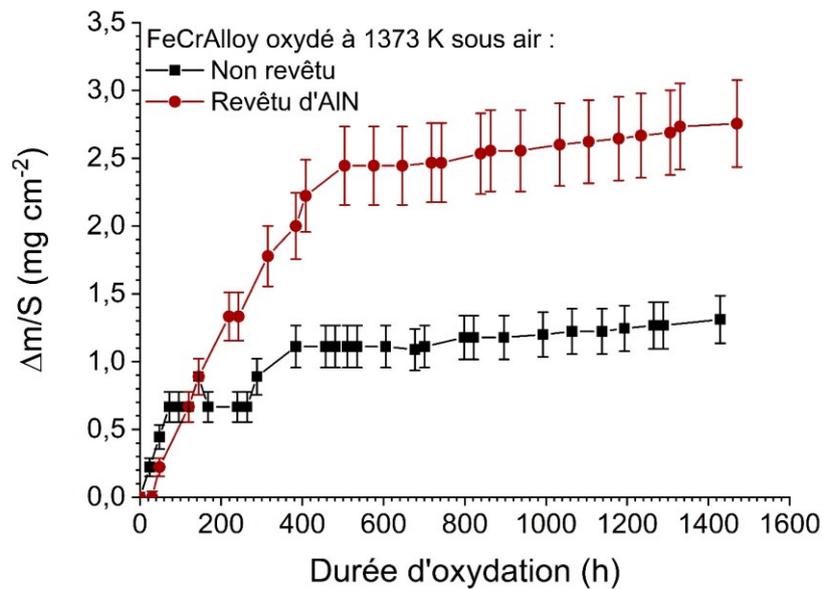


Fig. 3.22 : Évolution du gain de masse surfacique du FeCrAlloy de référence et revêtu d'AlN oxydé à 1373 K sous air jusqu'à 1500 h [131]

|                        | $k_n$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-n</sup> ) | n    | Durée d'oxydation (h) | Mécanisme d'oxydation limitant                                 |
|------------------------|----------------------------------------------|------|-----------------------|----------------------------------------------------------------|
| FeCrAlloy non revêtu   | 0,178                                        | 0,28 | 1500                  | Diffusion dans les joints de grain                             |
| FeCrAlloy revêtu d'AlN | 0,006                                        | 1    | < 500                 | Oxydation linéaire de l'AlN, due à la formation d'oxyde poreux |
| FeCrAlloy revêtu d'AlN | 0,178                                        | 0,28 | > 500                 | Diffusion dans les joints de grain                             |

Tab. 3.5 : Paramètres cinétiques du FeCrAlloy non revêtu et revêtu d'AlN oxydé à 1373 K sous air

### b) Comportement sous flux solaire concentré

La figure 3.23 montre l'évolution de la variation de masse surfacique des échantillons de FeCrAlloy sans revêtement ou avec un revêtement AlN ou SiC (avec une sous couche d'AlN). L'émissivité à 5 μm a été déterminée grâce aux résultats présentés dans le chapitre suivant sur l'émissivité spectrale à haute température. Ainsi, les valeurs d'émissivité à 5 μm retenues sont pour le FeCrAlloy non revêtu et oxydé de 0,60, pour le FeCrAlloy revêtu d'AlN de 0,70, et pour le FeCrAlloy revêtu de SiC de 0,75. Il est remarqué que l'oxydation du FeCrAlloy non revêtu et oxydé à 1600 K présente une

cinétique d'oxydation avec un exposant d'environ 0,4 (Tab. 3.6). Ainsi, l'oxydation du FeCrAlloy peut être qualifiée de protectrice, puisque ralentissant avec le temps d'oxydation, ce qui est souhaité. Les diffractogrammes X montrent que l'oxyde formé à 1450 K est uniquement composé d'alumine (Fig. 3.24). L'absence de magnésium dans la couche d'oxyde est vraisemblablement due à un faible temps d'oxydation, ne permettant pas au magnésium de diffuser jusqu'à la surface. L'échantillon oxydé à 1600 K présente lui aussi une forte présence d'alumine, mais également du  $MgAl_2O_4$ , dont la présence peut être expliquée par la forte température. Ce même échantillon présente de l'oxyde de titane ( $TiO_2$ , ICDD 01-071-4809), et de l'oxyde de fer(III) ( $Fe_2O_3$ , ICDD 00-004-0755) (Fig. 3.24). Cela est cohérent avec les oxydes trouvés sur le PM2000 (de composition proche du FeCrAlloy) [149]. Sur les images MEB des échantillons (Fig. 3.25 et 3.26), il n'a pas été observé de décollements ou de fissures de la couche d'oxyde laissant présumer de sa bonne adhérence sur le FeCrAlloy. L'oxyde formé à 1600 K est dense (Fig. 3.26.b), ce qui implique généralement une cinétique d'oxydation protectrice (Fig. 3.23). De plus, les images MEB des coupes des échantillons ont permis de mesurer l'épaisseur de cette couche (Fig. 3.25.b et 3.26.b). Ainsi, l'oxyde a une épaisseur d'environ  $2,00 \pm 0,14 \mu m$  respectivement pour l'échantillon oxydé à 1450 K pendant 2 h, et  $3,09 \pm 0,29 \mu m$  pour celui oxydé à 1600 K pendant 80 min.

L'échantillon revêtu d'AlN a été oxydé à 1500 K pendant 80 min, et présente une cinétique d'oxydation linéaire, et dont la constante linéaire de la cinétique est de  $0,490 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Tab. 3.6). Le revêtement semble adhérent puisque l'évolution du gain de masse n'indique pas de décollements (Fig. 3.23). Cependant, la figure 3.27 montre d'importantes fissures du revêtement après oxydation. Ces fissures sont présentes sur toute la surface de l'échantillon, et mettent en évidence les contraintes thermomécaniques entre le substrat et le revêtement, du fait de la forte différence de CTE (à 300 K, environ 11 pour le FeCrAlloy, et environ  $2,5 \mu m \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour l'AlN). L'oxyde formé en surface de l'AlN est de l'alumine (Fig. 3.28), ce qui est confirmé par des analyses EDS.

L'échantillon revêtu d'AlN puis de SiC a été oxydé à la même température que l'échantillon précédent, mais ne présente pas le même comportement. En effet, la perte de masse enregistrée (Fig. 3.23) et les photos de l'échantillon avant et après essai (Fig. 3.29) montrent clairement un important décollement des revêtements, notamment aux bords de l'échantillon. Cela est causé par la forte différence des coefficients de dilatation thermique entre le FeCrAlloy et les revêtements. La raison pour laquelle il y a décollement pour l'échantillon avec le double revêtement AlN/SiC et pas pour celui avec le revêtement d'AlN seul est vraisemblablement la différence d'épaisseur des revêtements (environ  $95 \mu m$  pour la bicouche AlN/SiC, et environ  $45 \mu m$  pour la simple couche AlN). En effet, plus la couche (ou les couches) est épaisse, plus la contrainte est élevée, d'après la formule de Huntz du calcul de la contrainte thermomécanique dans une couche (une couche d'oxyde dans le

cas de Huntz) [150]. Cependant, l'image réalisée au MEB ne montre pas de fissures ou d'autres dégradations du revêtement (Fig. 3.30).

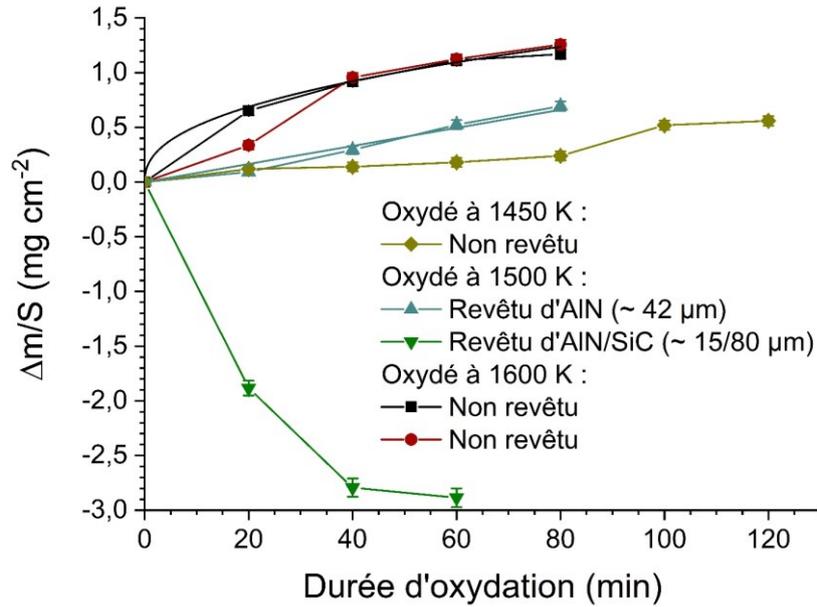


Fig. 3.23 : Gain de masse surfacique des échantillons de FeCrAlloy de référence et revêtu d'AlN ou d'AlN/SiC oxydés sous air au REHPTS

|                        | $k_n$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-n}$ ) | n    | Durée d'oxydation (min) |
|------------------------|---------------------------------------------|------|-------------------------|
| FeCrAlloy de référence |                                             |      |                         |
| 1600 K                 | 1,095                                       | 0,42 | 80                      |
| FeCrAlloy revêtu d'AlN |                                             |      |                         |
| 1500 K                 | 0,490                                       | 1    | 80                      |

Tab. 3.6 : Paramètres cinétiques du FeCrAlloy non revêtu et revêtu d'AlN oxydés au REHPTS sous air

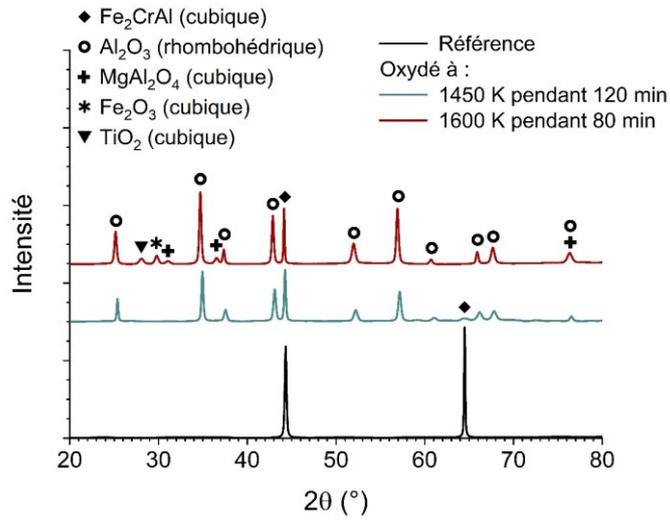


Fig. 3.24 : Diffractogrammes X des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydés sous air au REHPTS

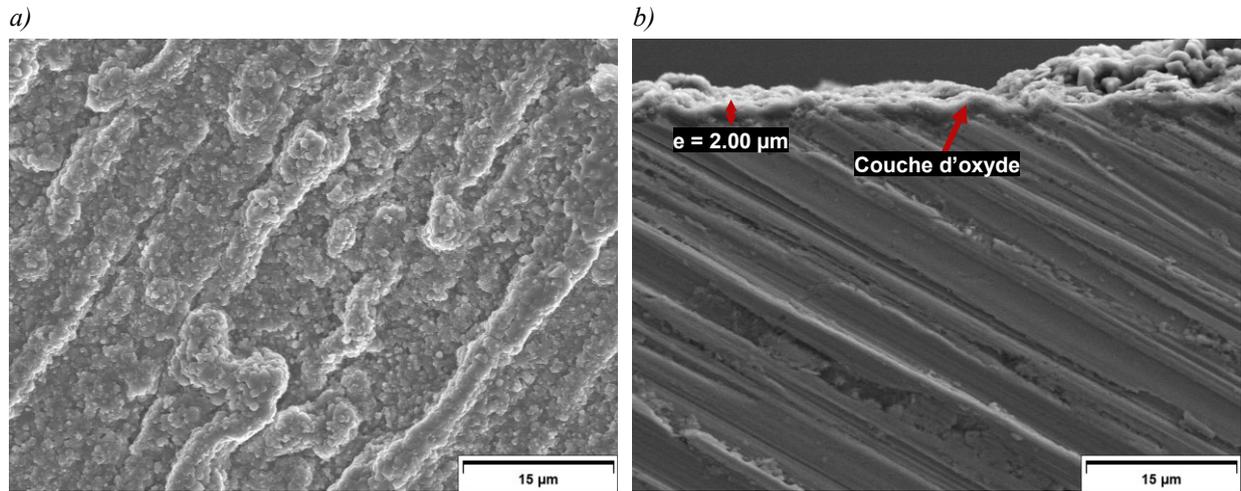


Fig. 3.25 : Images MEB de la surface (a) et de la coupe (b) du FeCrAlloy oxydé à 1450 K sous air pendant 80 min

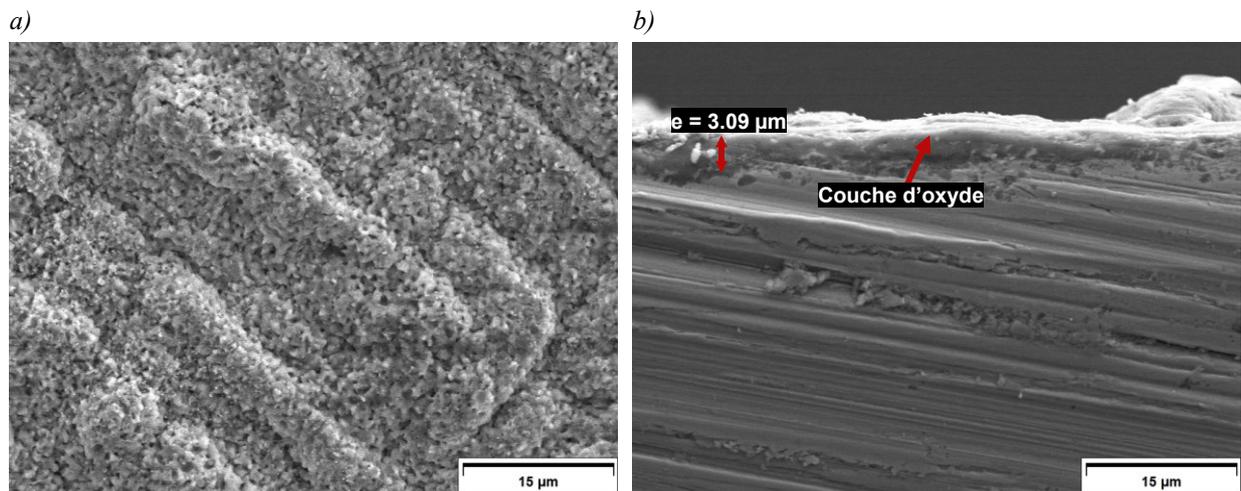


Fig. 3.26 : Images MEB de la surface (a) et de la coupe (b) du FeCrAlloy oxydé à 1600 K sous air pendant 80 min

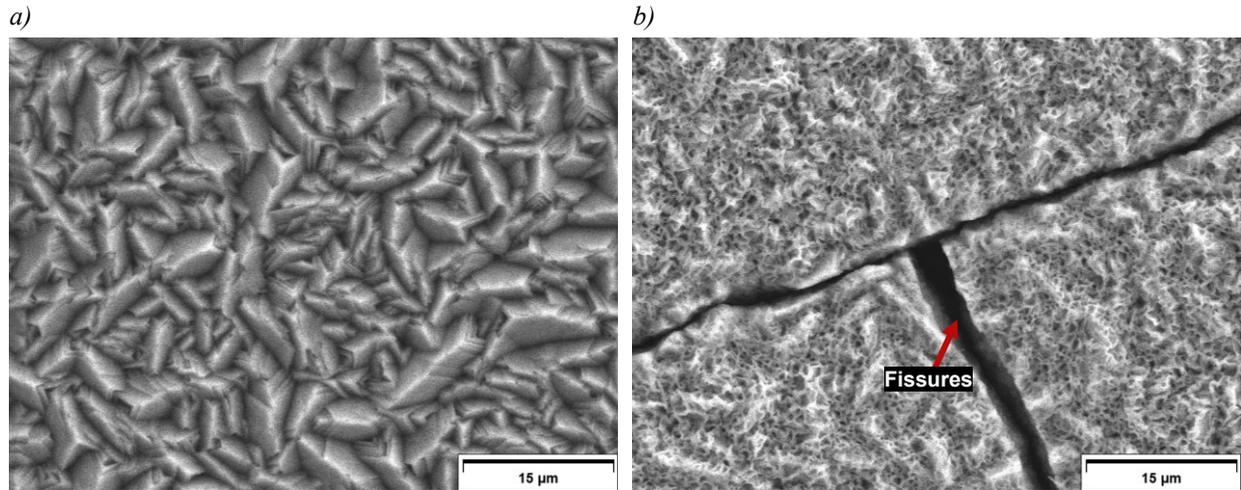


Fig. 3.27 : Images MEB de la surface du FeCrAlloy revêtu d'AlN a) non traité, et b) oxydé à 1500 K sous air pendant 80 min

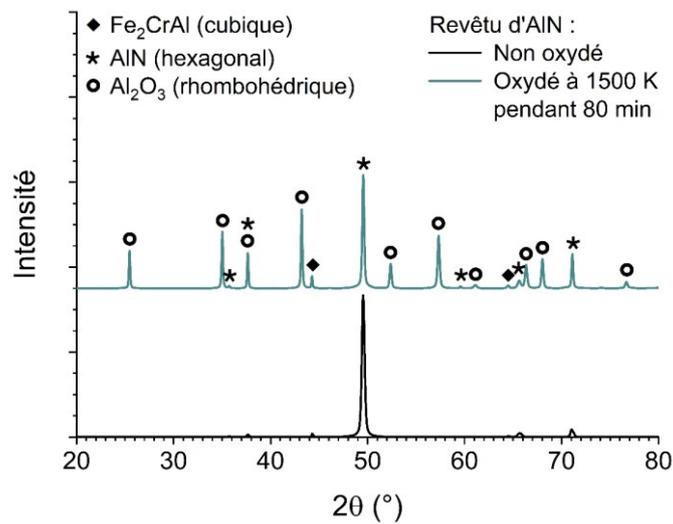


Fig. 3.28 : Diffractogrammes X des échantillons de FeCrAlloy revêtus d'AlN non traité et oxydé sous air à 1500 K

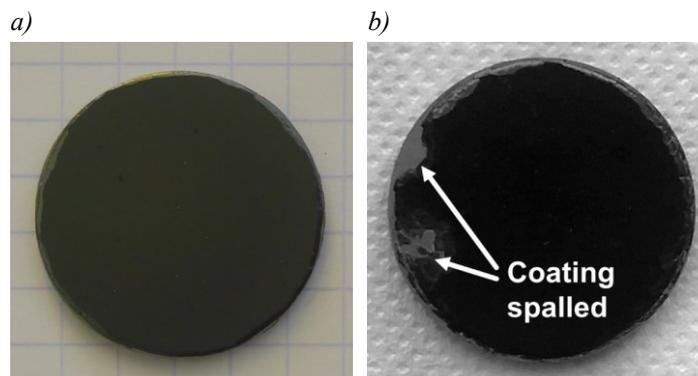


Fig. 3.29 : Photos de l'échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC (a), et après essai d'oxydation à 1500 K sous air pendant 60 min

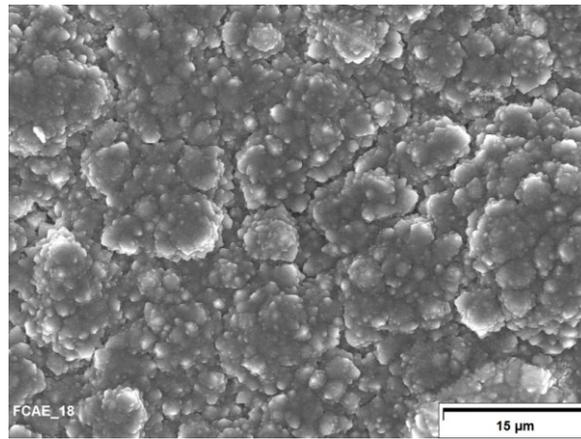


Fig. 3.30 : Image MEB de la surface de l'échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC à 1500 K sous air pendant 60 min

### III.4. Kanthal APMT

#### a) Oxydation en four résistif

Un échantillon de Kanthal APMT (avec une rugosité quadratique moyenne de  $0,55 \mu\text{m}$ ) a été oxydé sous air à 1373 K pendant 48 h. La figure 3.31 montre l'évolution du gain de masse surfacique en fonction du temps d'oxydation. La cinétique d'oxydation est décrite par l'équation  $\Delta m/S = 0,067 \times t^{0,37}$ , ce qui est proche des paramètres cinétiques obtenus dans la littérature (Tab. 3.3). Le Kanthal APMT présente un gain de masse proche, mais légèrement inférieur, de celui du FeCrAlloy ( $0,278 \pm 0,015 \text{ mg cm}^{-2}$  à 48 h pour le Kanthal APMT, contre  $0,329 \pm 0,024 \text{ mg cm}^{-2}$  à 48 h pour le FeCrAlloy). Cela est dû à la proximité de leur composition chimique, qui se traduit par le même composé dans l'alliage non oxydé, le  $\text{Fe}_2\text{CrAl}$ , détecté par analyse DRX (Fig. 3.32). Cependant, même si les gains de masse sont proches pour le FeCrAlloy et pour le Kanthal APMT, la composition de la couche d'oxyde formée en surface diffère. En effet, le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  n'est pas présent dans l'oxyde formé sur le Kanthal APMT, oxyde qui semble n'être constitué qu'uniquement d'alumine (Fig. 3.32). L'absence de magnésium a également été confirmée par EDS. L'image MEB de la coupe du Kanthal APMT oxydé pendant 48 h à 1373 K sous air montre que l'épaisseur d'alumine est de  $1,54 \pm 0,11 \mu\text{m}$  (Fig. 3.33). Cette valeur d'épaisseur est cohérente avec celle obtenue à partir de la variation de masse (Fig. 3.34). Les épaisseurs estimées par les interférences dans le spectre d'émissivité représentent la même évolution avec la durée d'oxydation, mais sont supérieures à celles obtenues par imagerie MEB et celles obtenues par la variation de masse. De plus, les images MEB de la coupe et de la surface mettent en évidence l'adhérence et la continuité de la couche d'oxyde, mais ne permettent pas de déterminer une morphologie particulière de l'oxyde (Fig. 3.33 et 3.35).

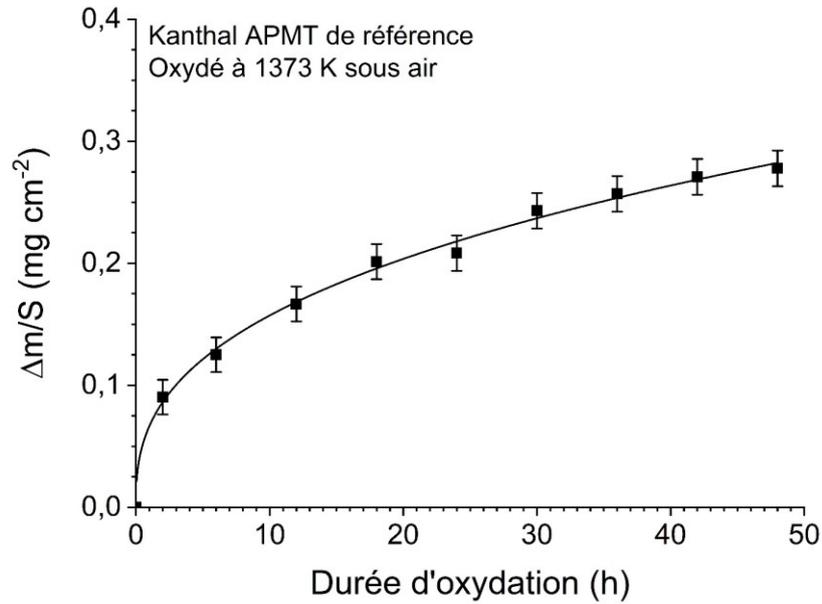


Fig. 3.31 : Gain de masse surfacique du Kanthal APMT oxydé sous air à 1373 K

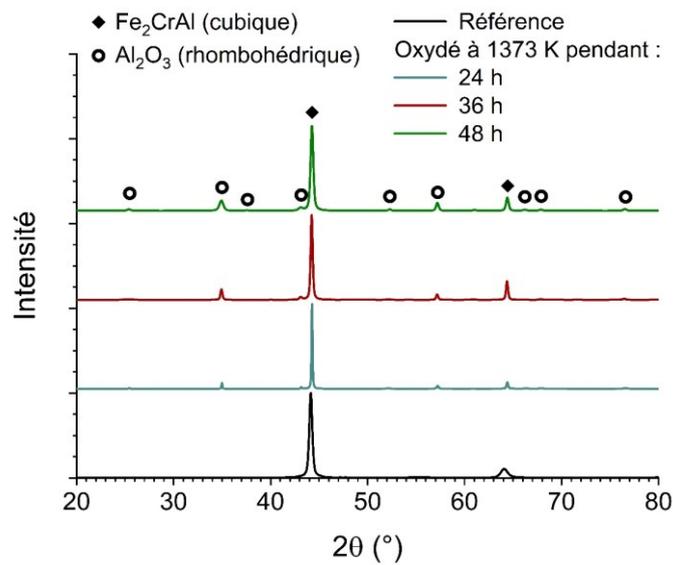


Fig. 3.32 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal APMT de référence et oxydés sous air à 1373 K

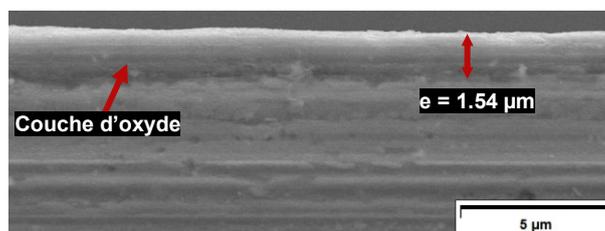


Fig. 3.33 : Image MEB de la coupe du Kanthal APMT oxydé à 1373 K sous air pendant 48 h

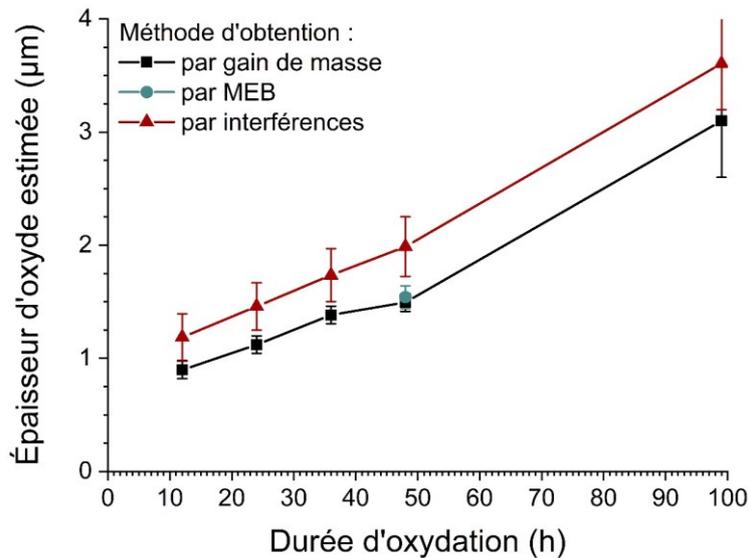


Fig. 3.34 : Épaisseur d'oxyde estimée par différentes méthodes sur les échantillons de Kanthal APMT oxydés à 1373 K sous air

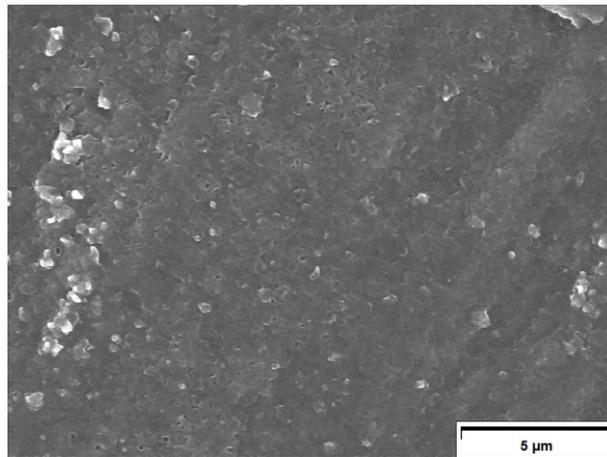


Fig. 3.35 : Image MEB de la surface du Kanthal APMT oxydé à 1373 K sous air pendant 48 h

### b) Comportement sous flux solaire concentré

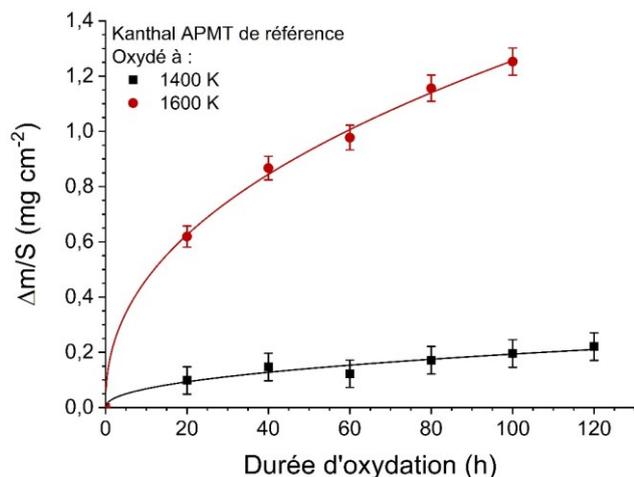
Des échantillons non revêtus ou revêtus avec de l'AlN ou avec un double revêtement AlN/SiC ont fait l'objet d'essais avec le REHPTS. Ainsi, la figure 3.36 montre l'évolution du gain de masse de ces échantillons. Les émissivités à 5 µm des échantillons ont été obtenues à partir de l'émissivité spectrale mesurée à haute température, résultats qui sont exposés dans le chapitre IV. Le Kanthal APMT de référence et non oxydé a une émissivité normale à 5 µm de 0,60, celle des échantillons revêtus d'AlN est de 0,70, et celles des échantillons revêtus de SiC est de 0,75. À l'instar du FeCrAlloy, la cinétique d'oxydation du Kanthal APMT est semi-parabolique, et peut donc être qualifiée de protectrice, car ralentissant avec le temps d'oxydation, même à 1600 K jusqu'à 120 min. Les paramètres de la cinétique d'oxydation sont donnés dans le tableau 3.7. L'exposant pour ces échantillons (environ 0,45) est supérieur à celui obtenu sur l'échantillon oxydé dans le four résistif

(0,37). Cela peut être dû à la différence des durées d'oxydation (jusqu'à 48 h pour les essais en four résistif, contre 2 h pour les essais au REHPTS), ou aux différences entre les deux dispositifs d'essai (comme par exemple les méthodes de chauffe des échantillons qui sont différentes). Le comportement protecteur de l'oxydation est dû à la formation d'une couche dense de  $Al_2O_3$  à partir de l'aluminium contenu dans l'alliage. Les diffractogrammes X confirment la présence de l'alumine uniquement sur l'échantillon oxydé à 1600 K (Fig. 3.37). L'absence des pics relatifs à  $Al_2O_3$  sur le diffractogramme X de l'échantillon oxydé à 1400 K est justifiée par une très faible épaisseur de l'oxyde en surface. De plus, les images MEB ne permettent pas de déterminer la morphologie de l'oxyde formé (Fig. 3.38).

Deux échantillons de Kanthal APMT revêtu d'AlN ont été oxydés. Avant le dépôt d'AlN, les échantillons ont été pré-oxydés à 1373 K sous air pendant 24 h. L'échantillon oxydé à 1250 K dans le REHPTS présente une couche d'AlN d'une épaisseur de  $8,50 \pm 0,27 \mu m$ , tandis que celui oxydé à 1500 K a un revêtement d'une épaisseur de  $34,13 \pm 1,28 \mu m$ . Ces échantillons présentent de faibles gains de masse (Fig. 3.36). La cinétique d'oxydation semble linéaire pour les échantillons revêtus d'AlN (Tab. 3.7). Il a été remarqué que la constante linéaire de la cinétique du Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydé à 1500 K ( $0,05 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) est bien inférieure à celle obtenue pour le FeCrAlloy revêtu et oxydé à 1500 K ( $0,45 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Cela peut être dû à une meilleure tenue du revêtement sur le Kanthal APMT, notamment parce qu'il y a une couche intermédiaire d'alumine formée durant la pré-oxydation. L'oxyde formé en surface du revêtement d'AlN (ICDD 00-008-0262) est de l'alumine (ICDD 01-075-0782), ce qui est observé sur les diffractogrammes X (Fig. 3.39). La présence d'alumine sur l'échantillon ayant une couche de  $8,5 \mu m$  d'AlN avant l'essai est due à la couche d'alumine formée durant la pré-oxydation, mais l'alumine est peu visible sur l'échantillon revêtu de  $34 \mu m$  d'AlN, suggérant une faible épaisseur (Fig. 3.39). L'image MEB de la surface de l'échantillon oxydé à 1250 K ne permet pas de mettre en évidence la morphologie de l'oxyde, étant donné sa faible épaisseur estimée (Fig. 3.40). Il est à remarquer que l'AlN s'est fissuré, conséquence des contraintes thermomécaniques durant le traitement subi. Cependant, ces fissures sont moins importantes que celles rencontrées sur le FeCrAlloy revêtu d'AlN. Il y a trois raisons potentielles à cela : une moindre épaisseur du revêtement d'AlN, la présence d'une couche d'accommodation provenant de la pré-oxydation, et la différence de température entre les deux échantillons. Cette dernière raison est la moins probable, car le Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydé à 1500 K, la même température que pour le FeCrAlloy/AlN, montre aussi de plus fines fissures que ce dernier (Fig. 3.41). De plus, les épaisseurs des revêtements pour l'APMT revêtu d'AlN et oxydé à 1500 K et le FeCrAlloy/AlN sont très proches ( $45 \mu m$  d'AlN estimé sur l'APMT,  $42 \mu m$  d'AlN sur le FeCrAlloy). Ainsi, la couche intermédiaire d'alumine constituée durant la pré-oxydation est vraisemblablement le facteur prépondérant qui a permis d'améliorer la tenue du revêtement. La figure 3.42 montre la tranche des échantillons revêtus d'AlN et oxydés au REHPTS. La couche d'oxyde formée en surface

du revêtement et la couche formée durant la pré-oxydation ne sont pas observées, n'étant pas distinguables de l'AlN.

a) Kanthal APMT de référence



b) Kanthal APMT revêtu d'AlN

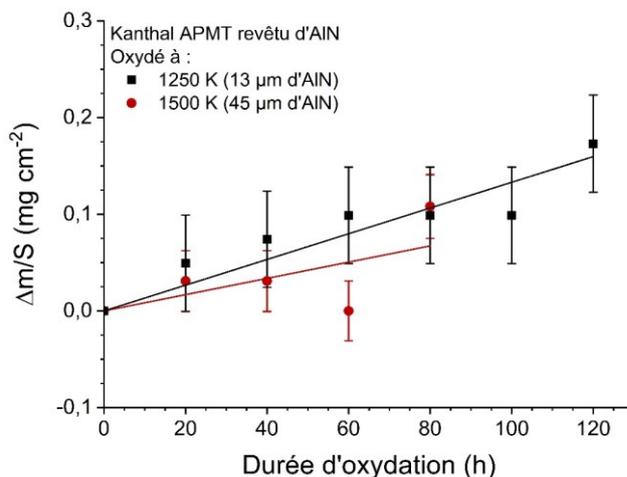


Fig. 3.36 : Gain de masse surfacique des échantillons de Kanthal APMT de référence (a) et revêtus d'AlN (b) oxydés sous air au REHPTS

|                           | $k_n$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-n</sup> ) | n    | Durée d'oxydation (min) |
|---------------------------|----------------------------------------------|------|-------------------------|
| Kanthal APMT de référence |                                              |      |                         |
| 1400 K                    | 0,024                                        | 0,45 | 120                     |
| 1600 K                    | 0,171                                        | 0,43 | 100                     |
| Kanthal APMT revêtu d'AlN |                                              |      |                         |
| 1250 K                    | 0,08                                         | 1    | 120                     |
| 1500 K                    | 0,05                                         | 1    | 80                      |

Tab. 3.7 : Paramètres cinétiques du Kanthal APMT de référence et revêtu d'AlN oxydés au REHPTS sous air

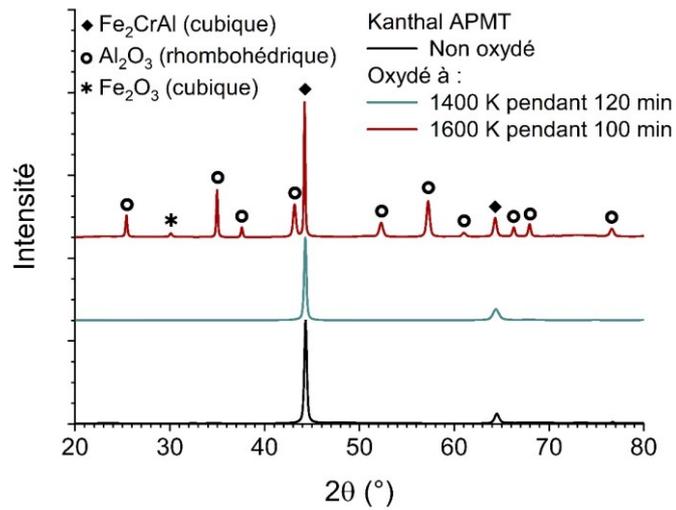


Fig. 3.37 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal APMT de référence et oxydés sous air au REHPTS

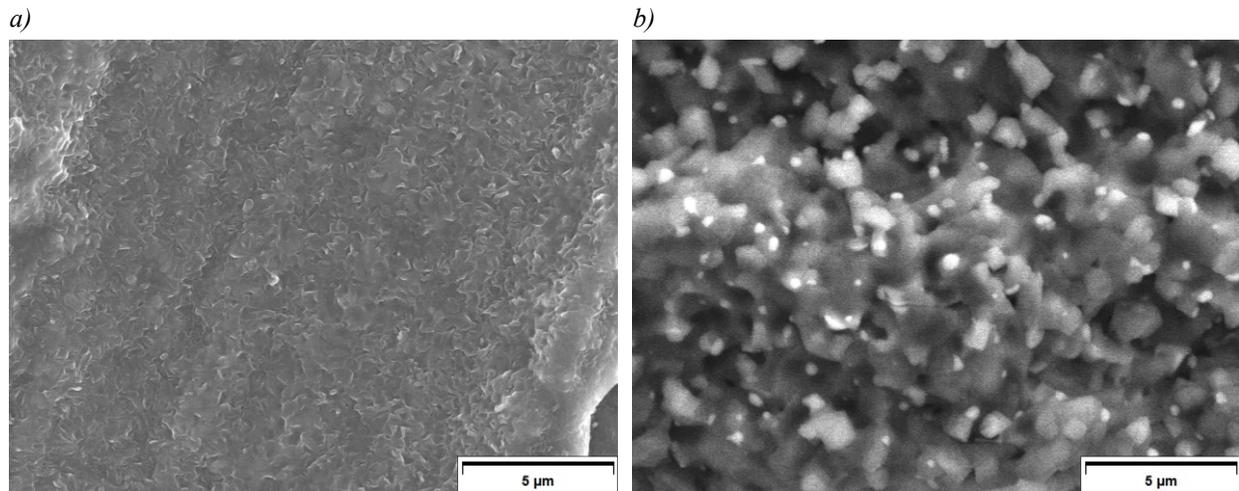


Fig. 3.38 : Images MEB de la surface du Kanthal APMT sans revêtement oxydé a) à 1400 K pendant 120 min, et b) à 1600 K pendant 100 min

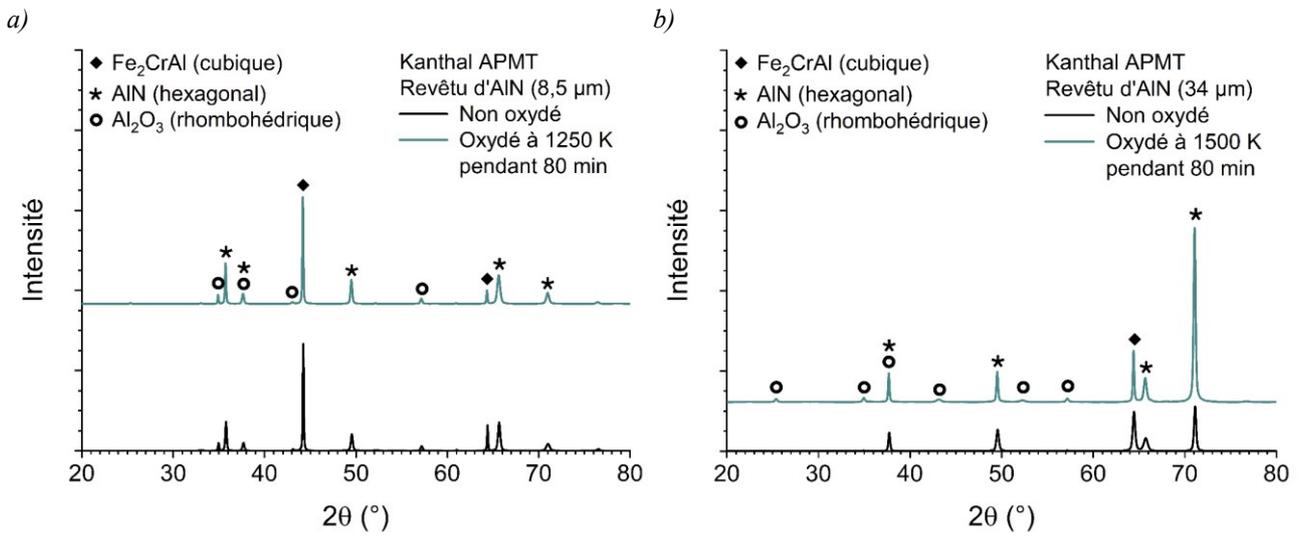


Fig. 3.39 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal APMT revêtus d'AlN et oxydés sous air au REHPTS

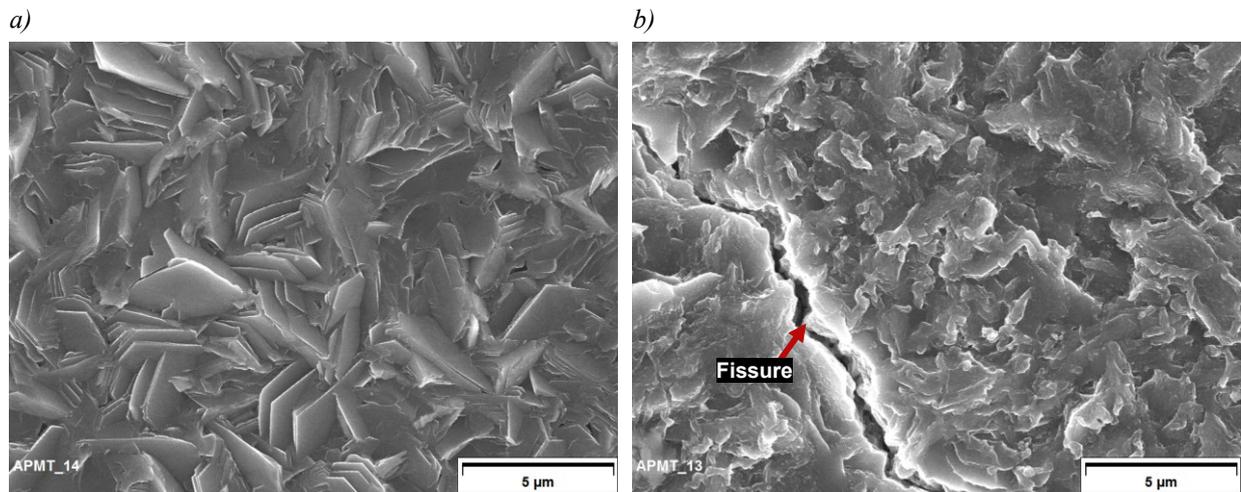


Fig. 3.40 : Images MEB de la surface de l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN a) non oxydé, et b) oxydé à 1250 K pendant 120 min

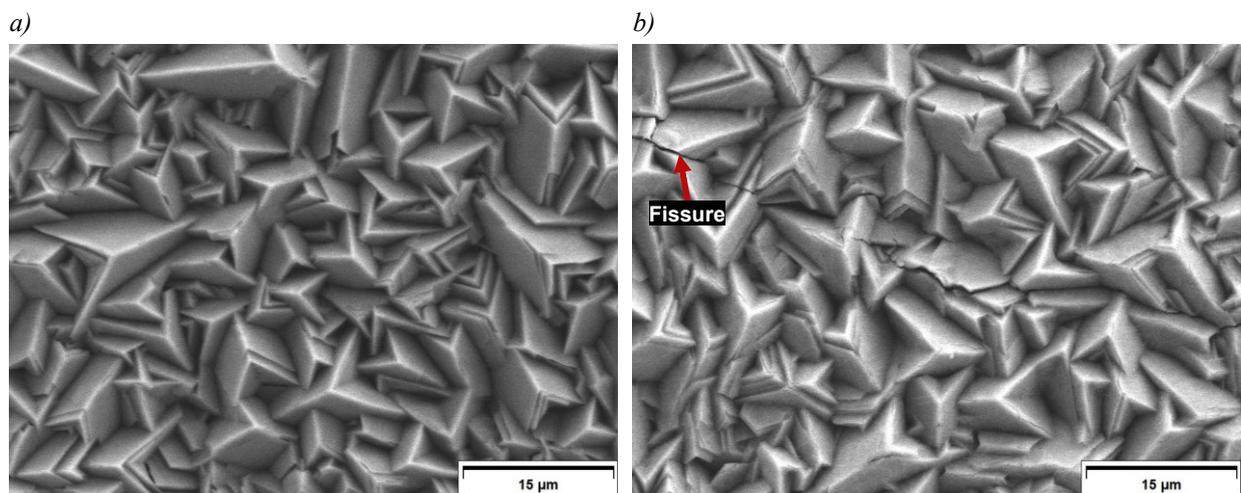


Fig. 3.41 : Images MEB de la surface de l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN a) non oxydé, et b) oxydé à 1500 K pendant 80 min

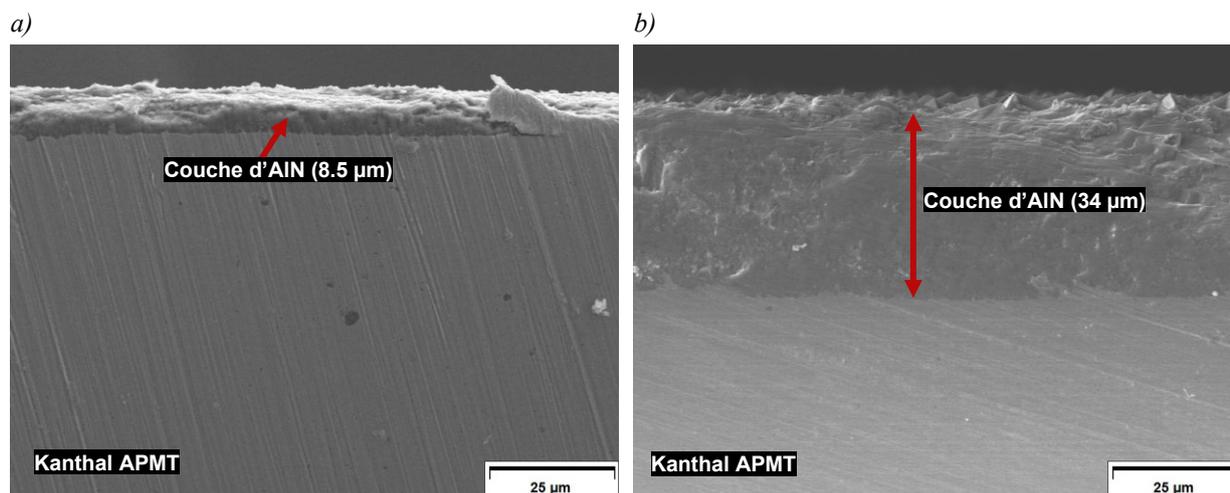


Fig. 3.42 : Images MEB de la coupe du Kanthal APMT revêtu d'AlN et a) oxydé à 1250 K sous air pendant 120 min, ou b) oxydé à 1500 K pendant 80 min

### III.5. Kanthal Super ER

#### a) Oxydation en four résistif

##### *Échantillons nus*

Le Kanthal Super ER possède les plus faibles gains de masse surfaciques comparé aux autres matériaux ( $< 0,3 \text{ mg cm}^{-2}$  pour un temps d'oxydation de 48 h), et la reproductibilité des essais d'oxydation est bonne (Fig. 3.43). Le Kanthal Super ER de référence est composé de 3 phases : MoSiAl (ICDD 01-074-6555),  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (ICDD 01-089-5119) et l'alumine (ICDD 01-073-6870), comme décrit dans la littérature (Fig. 3.44) [95]. Les analyses DRX des échantillons oxydés montrent une intensité plus importante des pics du  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , et de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans une moindre mesure, ce qui laisse supposer que la couche d'oxyde soit composée d'alumine. Les spectres Raman permettent de relever la présence de silice et d'alumine en surface de l'échantillon, sans permettre de déterminer la proportion de chacun de ces oxydes (Fig. 3.45), tandis que les analyses XPS mettent en évidence la prépondérance de l'aluminium par rapport au silicium, indiquant que l'alumine est vraisemblablement majoritaire dans la couche d'oxyde (Tab. 3.8). Ce résultat a également été obtenu par Ingemarsson *et al.* sur un échantillon oxydé à 1173 K pendant 72 h sous air synthétique (80 %  $\text{N}_2$  et 20 %  $\text{O}_2$ ) [95]. Les images MEB de la coupe des échantillons ne permettent pas de mesurer avec précision l'épaisseur d'oxyde formé, à cause vraisemblablement d'un mauvais polissage des échantillons (Fig. 3.46). Les épaisseurs d'oxyde semblent tout de même être inférieures à  $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ , ce qui semble cohérent avec les épaisseurs estimées par la variation de masse et par les interférences du spectre d'émissivité (Fig. 3.47). Ces estimations présentent des divergences qui apparaissent après une durée d'oxydation de 36 h, et qui peuvent être causées par le fait que seule l'alumine a été considérée comme oxyde formé en surface pour le calcul des épaisseurs, ce qui n'est probablement pas valable puisque l'oxyde formé est également constitué de silice. Les images MEB des coupes des

échantillons semblent également montrer que l'oxyde est adhérent, et qu'il ne présente pas de fissures ou de décollements. Ceci est confirmé par les images MEB de la surface des échantillons (Fig. 3.48). De plus, elles montrent des structures dendritiques formées d'alumine, qui sont vraisemblablement situées aux joints de grain et qui s'accroissent avec le temps d'oxydation, et ceci est probablement dû à une diffusion plus rapide de l'aluminium dans les joints de grain.

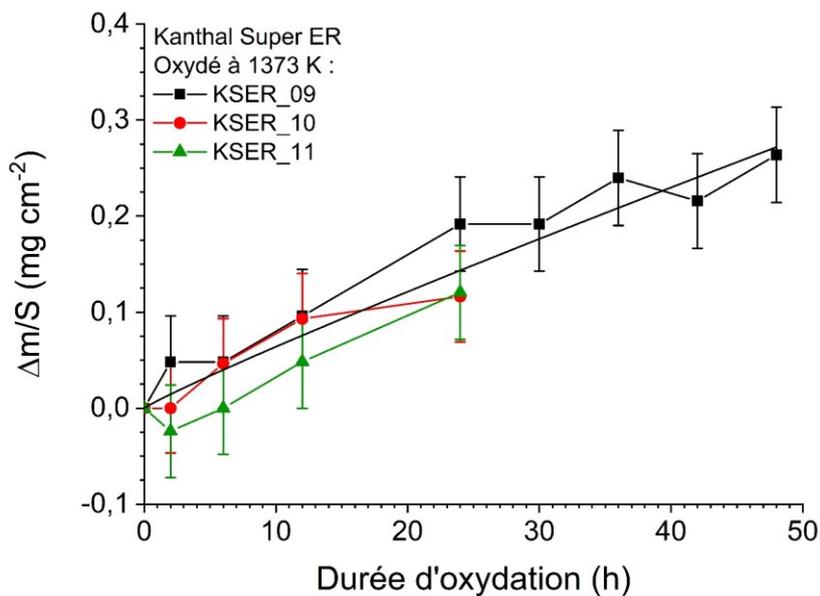


Fig. 3.43 : Gain de masse surfacique des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air à 1373 K

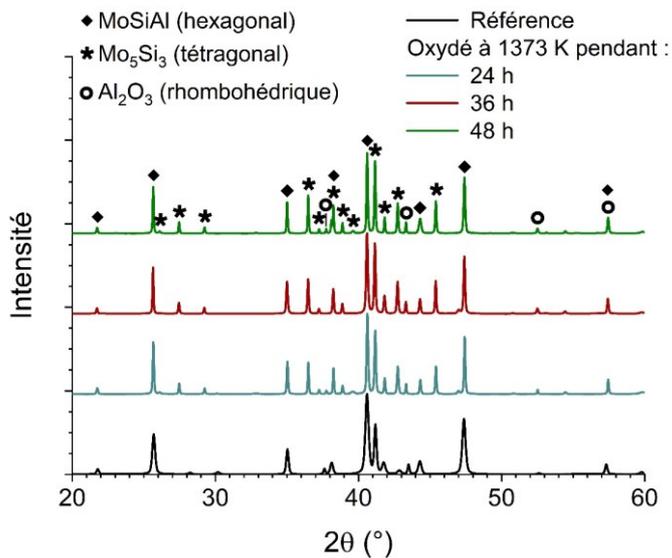


Fig. 3.44 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal Super ER de référence et oxydés sous air à 1373 K

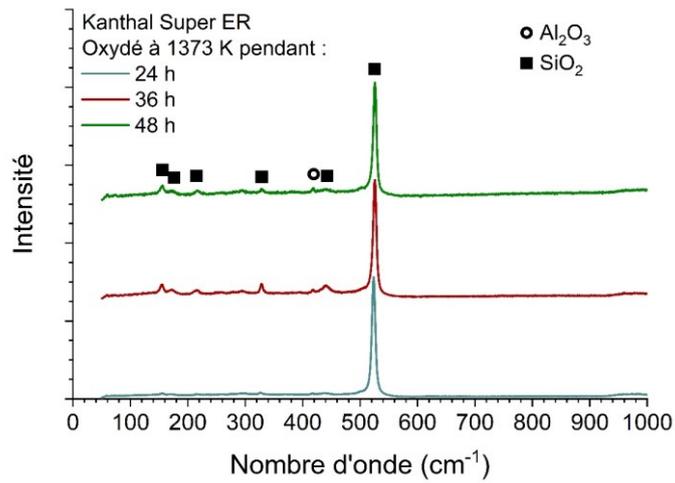


Fig. 3.45 : Spectres Raman des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air à 1373 K

|                                              | O    | Mo  | Al   | Si   |
|----------------------------------------------|------|-----|------|------|
| Kanthal Super ER non oxydé                   | 60,0 | 9,6 | 15,3 | 15,1 |
| Kanthal Super ER oxydé à 1373 K pendant 36 h | 59,3 | 0   | 33,7 | 7,0  |

Tab. 3.8 : Composition atomique de la surface de Kanthal Super ER non oxydé ou oxydé à 1373 K pendant 36 h obtenu par XPS (en % at)

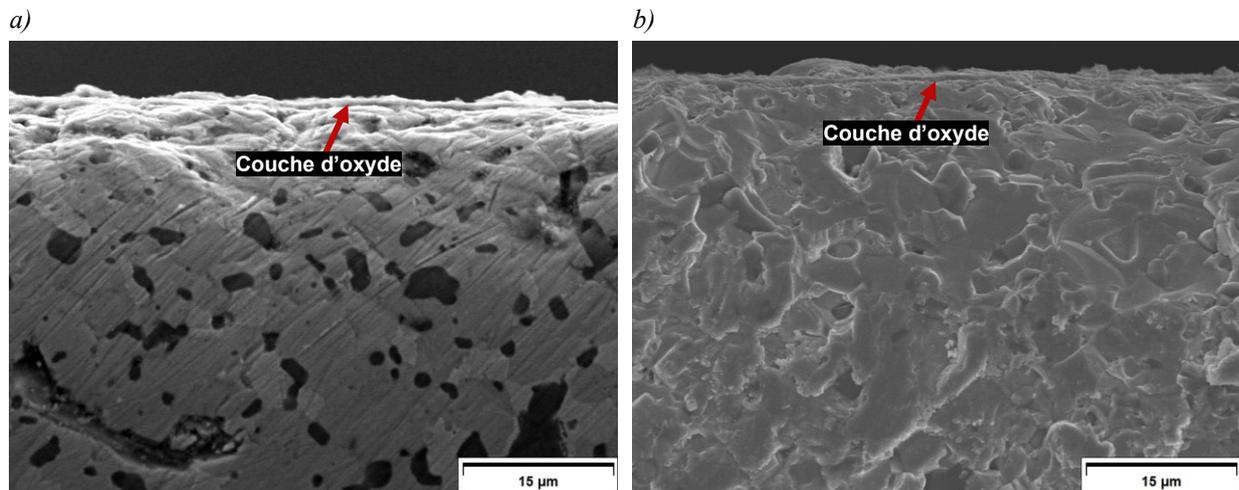


Fig. 3.46 : Image MEB de la coupe de l'échantillon de Kanthal Super ER oxydé à 1373 K sous air pendant a) 36 h, et b) 48 h

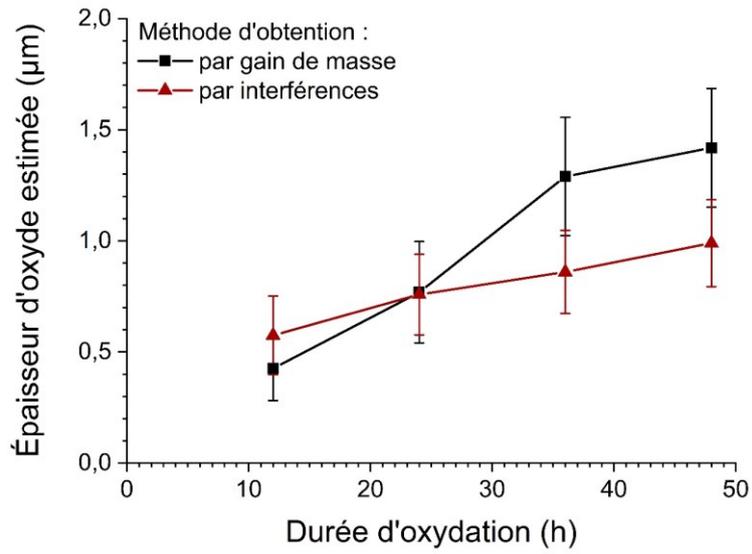
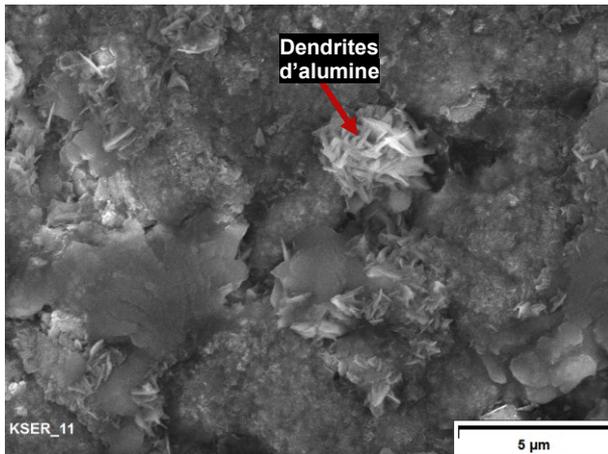
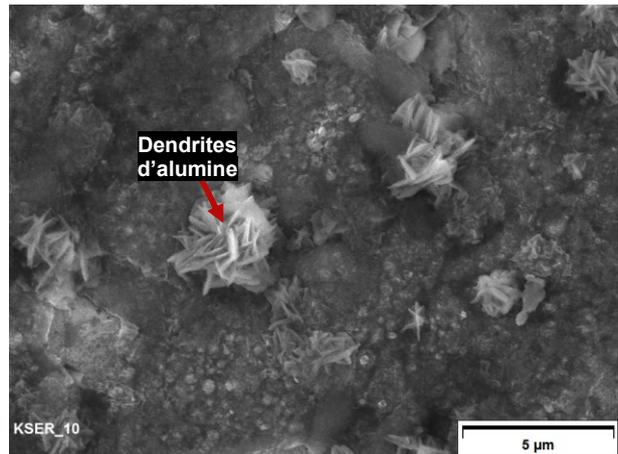


Fig. 3.47 : Épaisseur d'oxyde estimée par différentes méthodes sur des échantillons de Kanthal Super ER oxydés à 1373 K sous air

a) 24 h



b) 36 h



c) 48 h

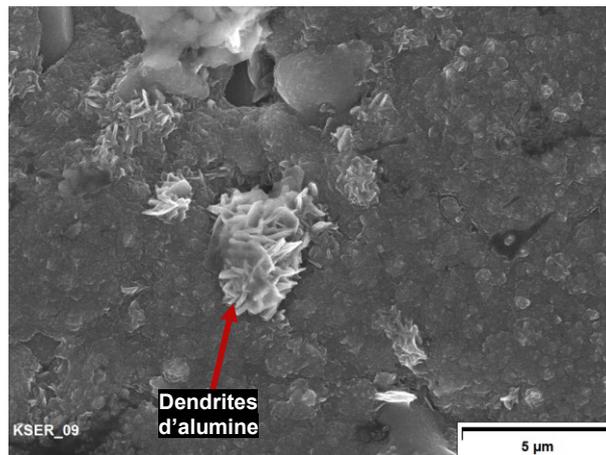


Fig. 3.48 : Images MEB de la surface des échantillons oxydés à 1373 K sous air pendant a) 24, b) 36, et c) 48 h

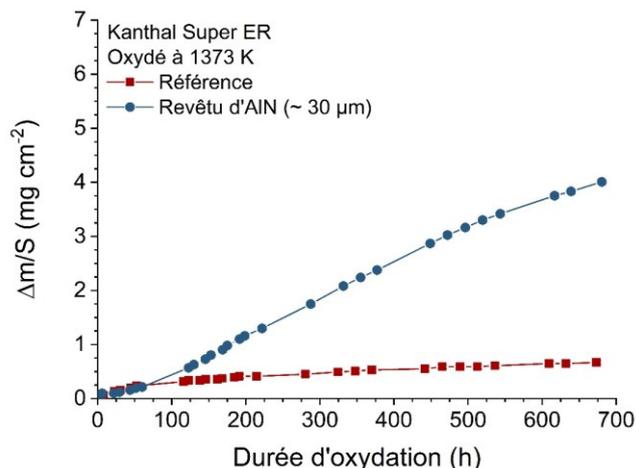
### *Échantillons revêtus*

Des essais d'oxydation à 1373 et 1573 K sous air jusqu'à 1500 h du Kanthal Super ER de référence et revêtu d'AlN ont été effectués au SIMaP-CNRS [131]. Aux deux températures étudiées, la solution d'un revêtement d'AlN augmente fortement le gain de masse surfacique (Fig. 3.49). Comme pour le FeCrAlloy revêtu d'AlN et oxydé dans les mêmes conditions, la couche d'AlN est entièrement consommée au bout de 500 h à 1373 K et au bout de 20 h à 1573 K. L'oxyde formé sur ces échantillons est composé d'alumine (Fig. 3.50). Sur l'échantillon de référence oxydé à 1373 K pendant 700 h, cette observation est moins claire. Ainsi, les analyses Raman montrent que ce même échantillon (de référence et oxydé à 1373 h pendant 700 h) possède un oxyde constitué d'alumine, mais également de silice (Fig. 3.51). Les analyses DRX des échantillons revêtus et oxydés ne présentent pas d'AlN, impliquant soit une forte épaisseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit la consommation complète de l'AlN. De même, les analyses EDS montrent qu'il n'y a plus d'AlN, ce qui confirme que le revêtement a été entièrement consommé. Les images MEB des coupes des échantillons oxydés permettent de mesurer les épaisseurs d'oxyde. Les épaisseurs ainsi obtenues pour les échantillons de référence oxydés à 1373 et 1573 K sont respectivement de 3,31±0,44 et 15,8±0,9 µm, et celles pour les échantillons revêtus et oxydés à 1373 et 1573 K sont respectivement de 41,5±0,8 et 51,9±0,9 µm (Fig. 3.52). Pour les échantillons oxydés à 1573 K, il a été observé, par imagerie MEB en électrons rétrodiffusés, une couche appauvrie en silicium et en aluminium (Fig. 3.53). Il semble que cette couche soit composée de Mo<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>, observé par EDS, et également remarqué par Ingemarsson et al. [95]. Cette zone appauvrie a pour épaisseur environ 8 µm pour les deux échantillons, de référence et revêtu, et oxydés 1573 K, mais cela n'a pas été observé sur les échantillons oxydés à 1373 K, ceci étant probablement dû à une plus faible épaisseur de cette couche appauvrie (Fig. 3.53). Pour l'échantillon revêtu, cela montre que l'alumine formé par la consommation de l'AlN ne joue pas un rôle protecteur, vraisemblablement à cause de la forte porosité de cet oxyde, observable au MEB (Fig. 3.52).

Un échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC (e = 13 µm) a été oxydé à 1373 K jusqu'à 48 h (Fig. 3.54). La cinétique d'oxydation semble linéaire, avec une constante linéaire de la cinétique k d'environ -0,03 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Le fait que cette constante soit négative indique qu'il y a eu volatilisation lors de l'oxydation. Étant donné que le Kanthal Super ER oxydé dans les mêmes conditions ne perd pas de masse, il est supposé que la perte de masse de l'échantillon revêtu de SiC provient de l'oxydation de carbone libre contenu dans le SiC, carbone qui forme du CO ou du CO<sub>2</sub> gazeux. Cela peut également être causé par de légers décollements, mais cela n'a pas été observé. Il ne pourrait s'agir que d'un phénomène transitoire, mais pour affirmer cela, il faudra effectuer des essais d'oxydation sur de plus longues durées. Les images MEB de la surface et de la coupe de l'échantillon revêtu de SiC et oxydé à 1373 K pendant 48 h ne permettent pas d'observer la couche d'oxyde

(Fig. 3.55). Cependant, ces mêmes images montrent que le revêtement de SiC est continu et adhérent, et ne présente pas de fissures ou de décollements. Les épaisseurs d'oxyde estimées sont inférieures à 500 nm (pour des durées d'oxydation en deçà de 48 h), ce qui peut expliquer le fait que l'oxyde ne soit pas observable (Fig. 3.56).

a) Oxydé à 1373 K



b) Oxydé à 1573 K

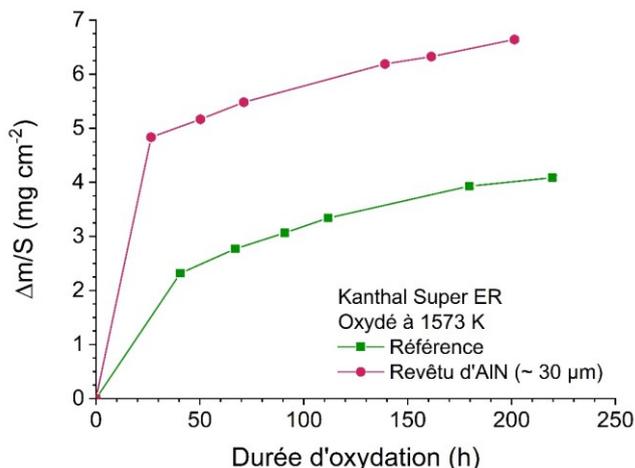
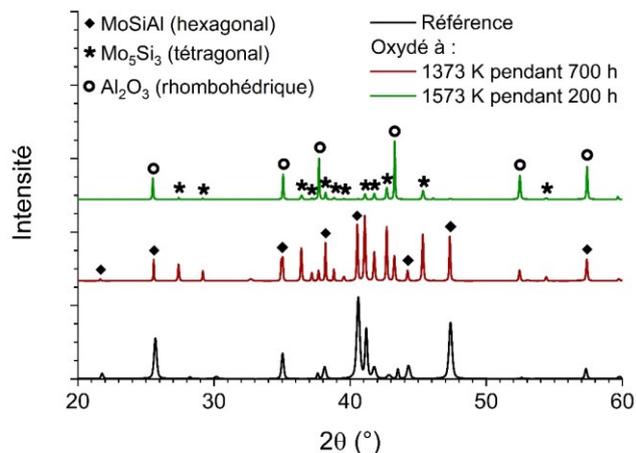


Fig. 3.49 : Évolution du gain de masse surfacique du Kanthal Super ER de référence et revêtu d'AlN oxydés sous air a) à 1373 K, et b) à 1573 K

a) Kanthal Super ER nu



b) Kanthal Super ER revêtu d'AlN

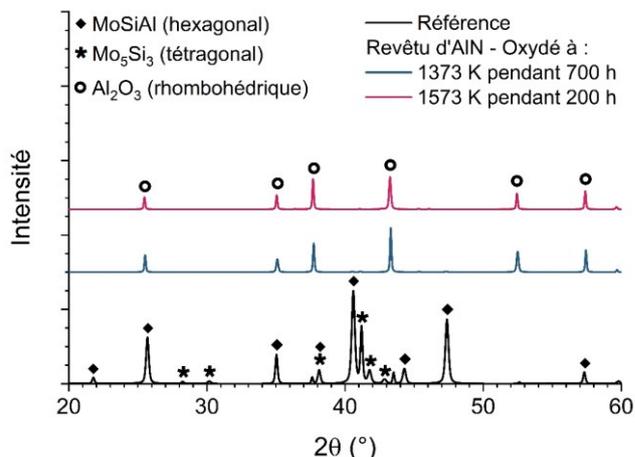


Fig. 3.50 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal Super ER de référence (a) ou revêtus (b) et oxydés sous air à 1373 et 1573 K

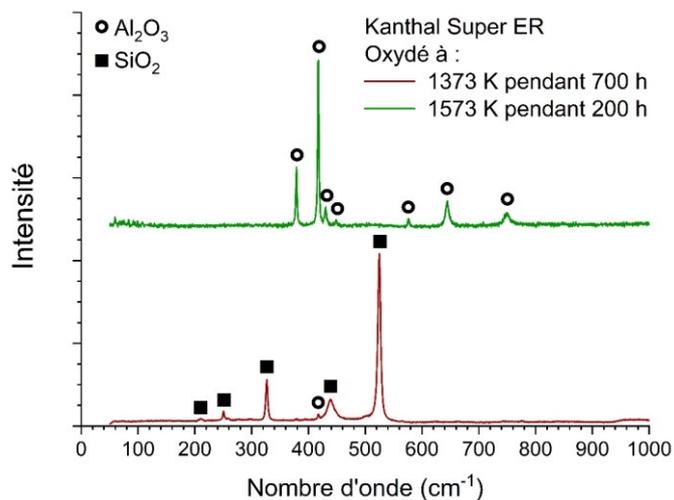
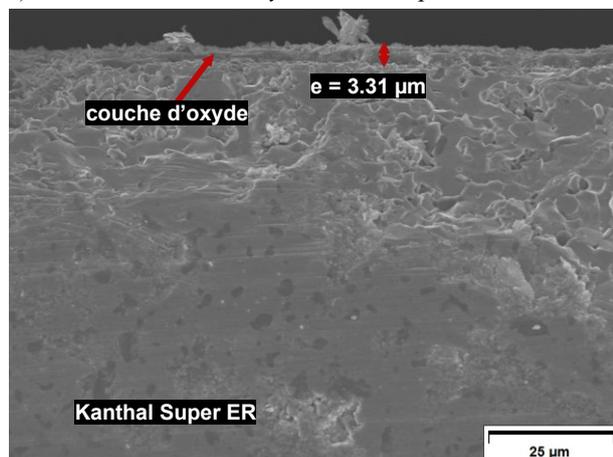
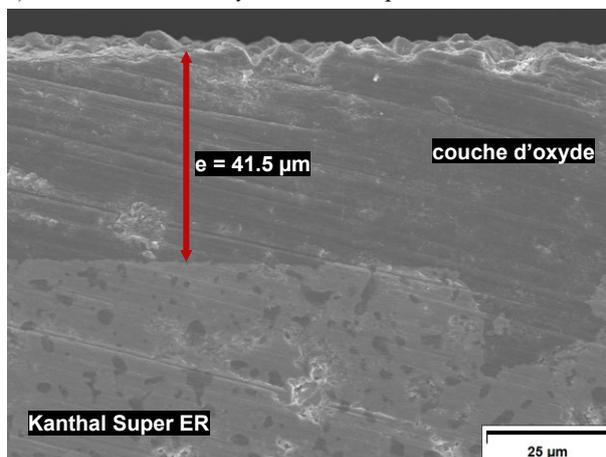


Fig. 3.51 : Spectres Raman des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air à 1373 et 1573 K

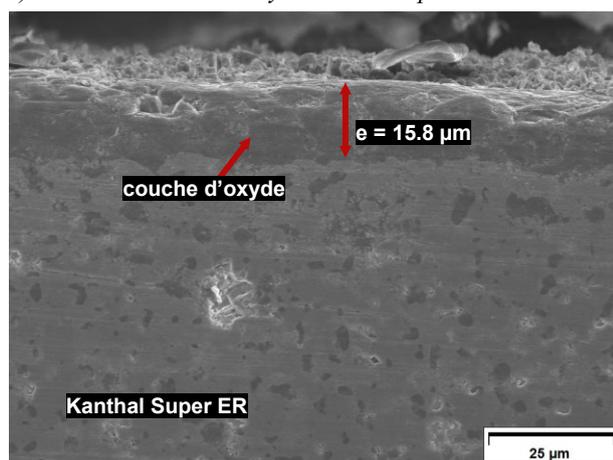
a) Sans revêtement – Oxydé à 1373 K pendant 700 h



b) Revêtu d'AlN – Oxydé à 1373 K pendant 700 h



c) Sans revêtement – Oxydé à 1573 K pendant 200 h



d) Revêtu d'AlN – Oxydé à 1573 K pendant 200 h

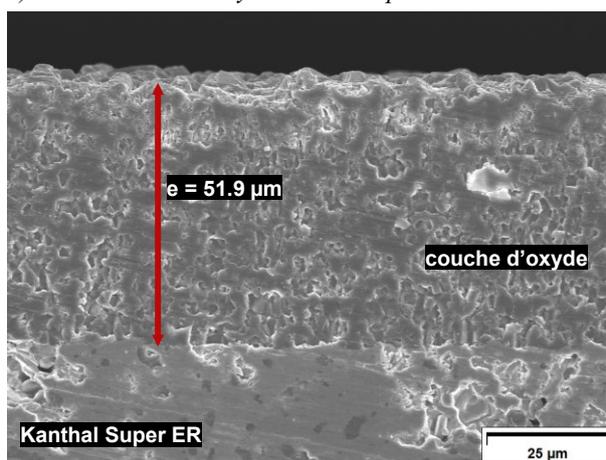
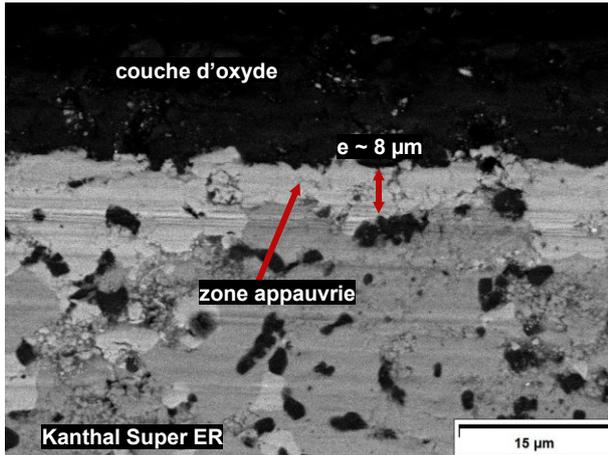


Fig. 3.52 : Images MEB de la coupe des échantillons de Kanthal Super ER de référence ou revêtus d'AlN oxydés à 1373 et à 1573 K sous air

a) Sans revêtement



b) Revêtu d'AlN

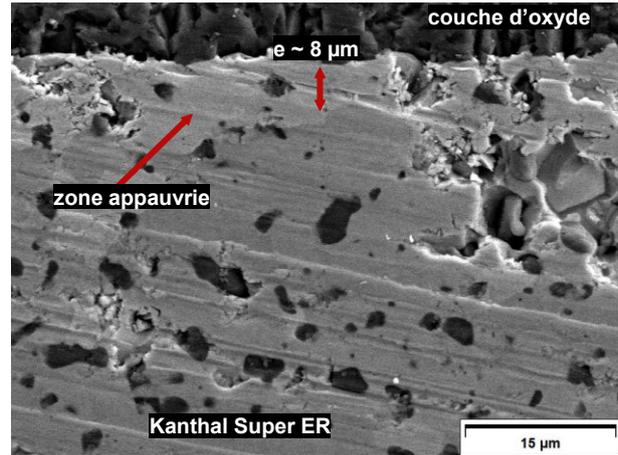


Fig. 3.53 : Images MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe des échantillons de Kanthal Super ER de référence et revêtu d'AlN oxydés à 1573 K pendant 200 h sous air

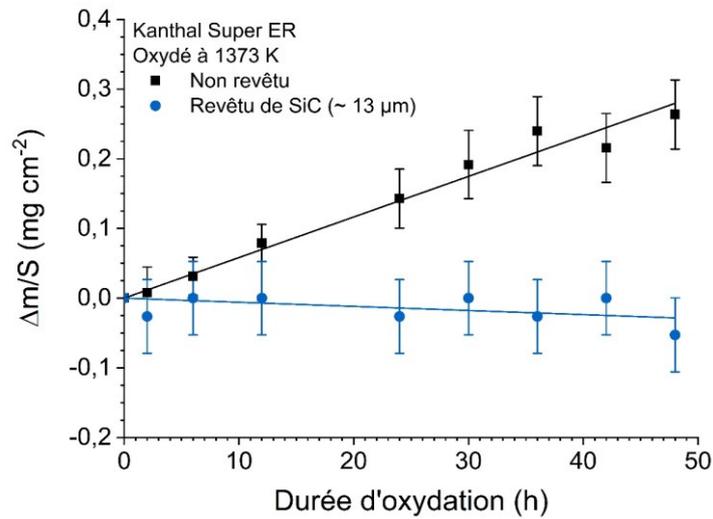
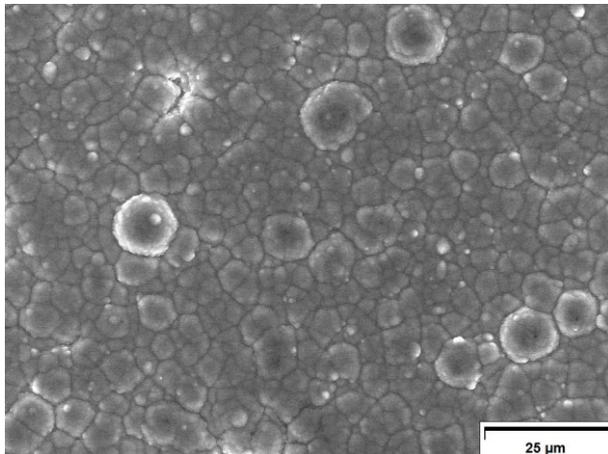


Fig. 3.54 : Évolution du gain de masse surfacique de l'échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC et oxydé sous air à 1373 K

a) Surface de l'échantillon



b) Coupe de l'échantillon

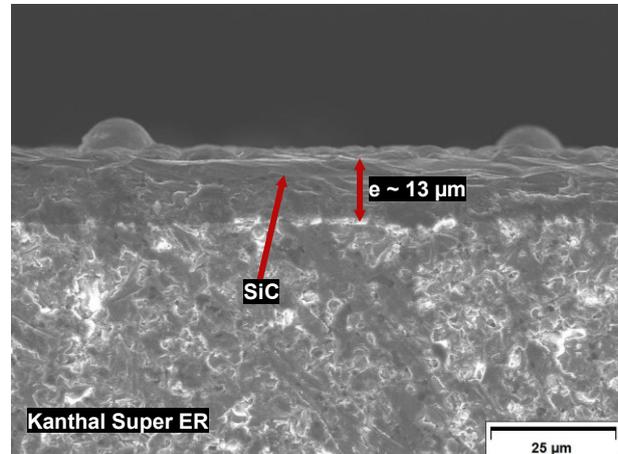


Fig. 3.55 : Images MEB de l'échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC oxydé sous air à 1373 K pendant 48 h

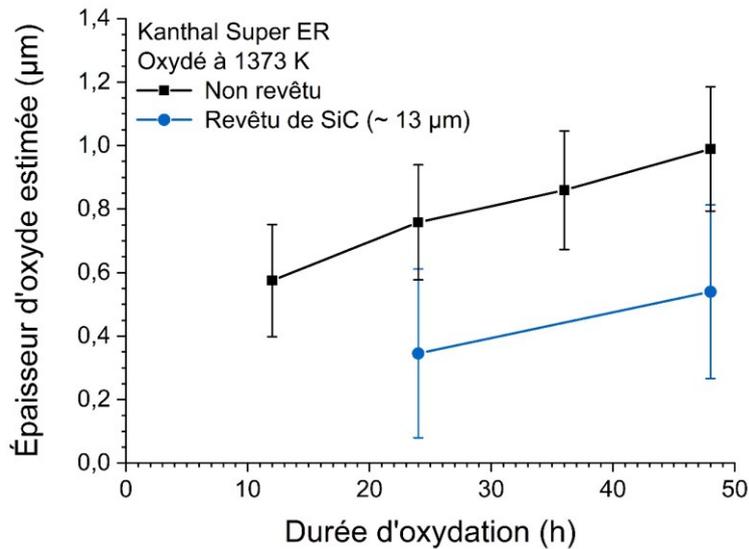


Fig. 3.56 : Épaisseur d'oxyde estimée sur l'échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC oxydé sous air à 1373 K

### b) Comportement sous flux solaire concentré

Seuls des échantillons de Kanthal Super ER de référence ont été oxydés sous air dans le REHPTS. La figure 3.57 montre l'évolution du gain de masse surfacique des échantillons oxydés à 1600, 1850 et 2100 K. Ces températures ont été obtenues en estimant l'émissivité normale à 5 µm de ces échantillons à 0,60, valeur obtenue à partir de l'émissivité spectrale à haute température d'un échantillon oxydé présentée dans le chapitre 4. La cinétique d'oxydation est parabolique sur les gammes de température et de durée d'oxydation étudiées, car les exposants,  $n$ , sont inférieures à 1 (Tab. 3.9). Il s'agit donc d'une oxydation protectrice. Les analyses DRX montrent une extinction des pics de MoSiAl et une augmentation des pics d'alumine avec l'oxydation, et ces derniers sont d'autant plus grands que la température est élevée (Fig. 3.58). Cela peut se traduire par une couche d'alumine formée en surface. Il est à noter également que les pics du Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> sont plus importants sur les échantillons oxydés, à cause de la consommation d'aluminium et de silicium. La présence de silice dans la couche d'oxyde est confirmée par les analyses Raman (Fig. 3.59). Cependant, le SiO<sub>2</sub> n'est pas détecté sur l'échantillon oxydé à 2100 K, et l'est faiblement sur le KSER oxydé à 1850 K. Cela est dû à la volatilisation de la silice, puisque sa température de volatilisation est d'environ 1950 K sous air à pression atmosphérique (cf. section I.3.a). Les images MEB (Fig. 3.60) montrent que l'alumine se forme en priorité aux joints de grain, d'où les structures en forme de cellules, laissant présumer que l'aluminium diffuse plus facilement aux joints de grain. Les structures s'agrandissent avec la température car il est supposé que les grains d'oxyde grossissent également, ce qui est confirmé par Ingemarsson *et al.*, entre 1173 et 1773 K [95]. Il est à remarquer que la surface de l'échantillon oxydé à 2100 K est fortement dégradée (un creux s'est formé au centre) (Fig. 3.61). Cet affaissement est vraisemblablement provoqué par un vide laissé par la volatilisation importante d'une

partie du matériau. Les images MEB de la coupe des échantillons oxydés dans le REHPTS ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde, excepté pour celui oxydé à 2100 K car la couche n'est pas continue (Fig. 3.62). Ainsi, les épaisseurs d'oxyde sont de  $4,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon oxydé à 1600 K pendant 100 min, et de  $8,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$  pour celui oxydé à 1850 K pendant 120 min respectivement. L'image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon oxydé à 1600 K permet de mettre en évidence une couche intermédiaire entre l'oxyde et le matériau initial (Fig. 3.63). Cette couche est composée de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , ce qui était détecté en DRX et confirmé par EDS, et a une épaisseur de  $12,6 \pm 1,9 \mu\text{m}$ . Cela correspond à une zone appauvrie en aluminium et en silicium, et a été également observé par Ingemarsson *et al.* [95].

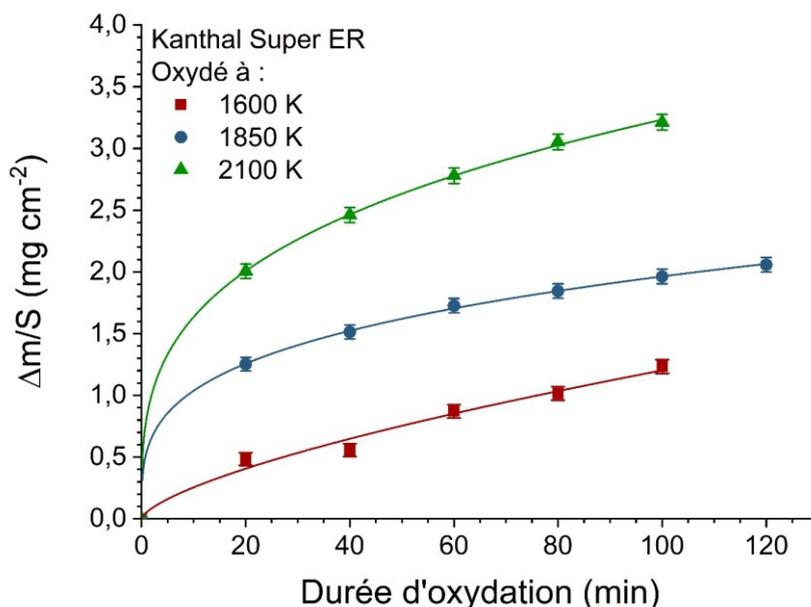


Fig. 3.57 : Gain de masse surfacique des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air dans le REHPTS

| T (K) | $k_n \text{ (mg cm}^{-2} \text{ h}^{-n}\text{)}$ | n    | Durée d'oxydation (min) |
|-------|--------------------------------------------------|------|-------------------------|
| 1600  | 0,852                                            | 0,67 | 100                     |
| 1850  | 1,70                                             | 0,28 | 120                     |
| 2100  | 2,78                                             | 0,30 | 100                     |

Tab. 3.9 : Paramètres cinétiques du Kanthal Super ER de référence oxydés au REHPTS sous air

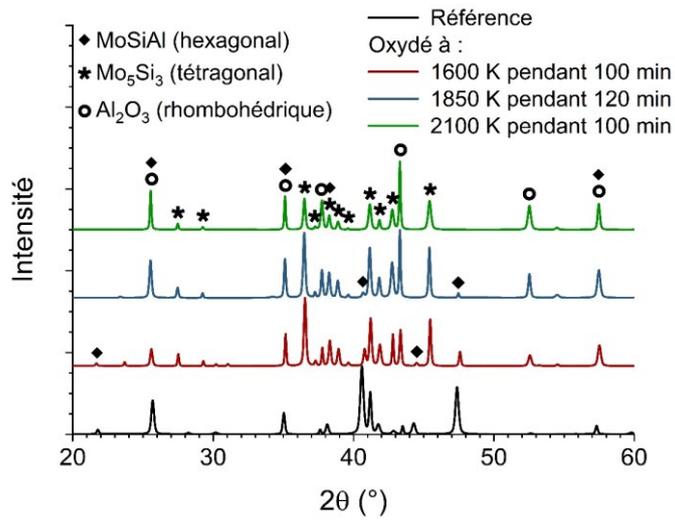


Fig. 3.58 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air dans le REHPTS

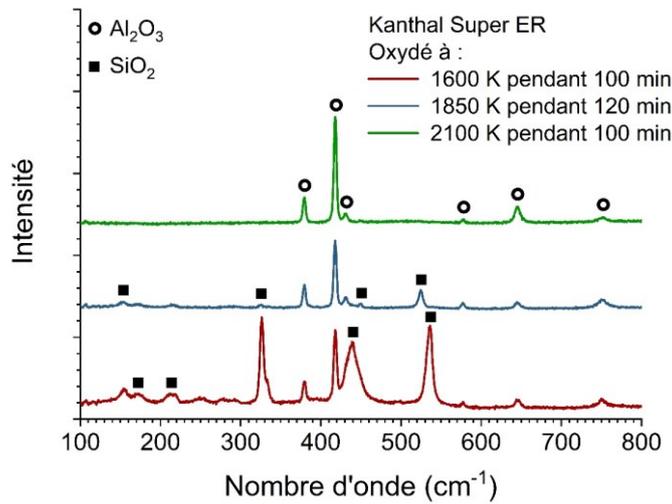
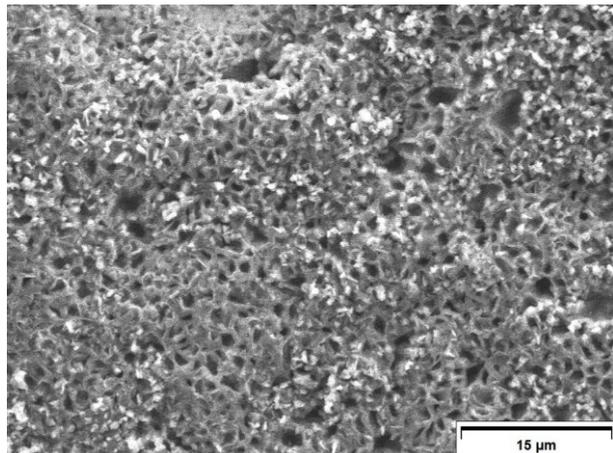
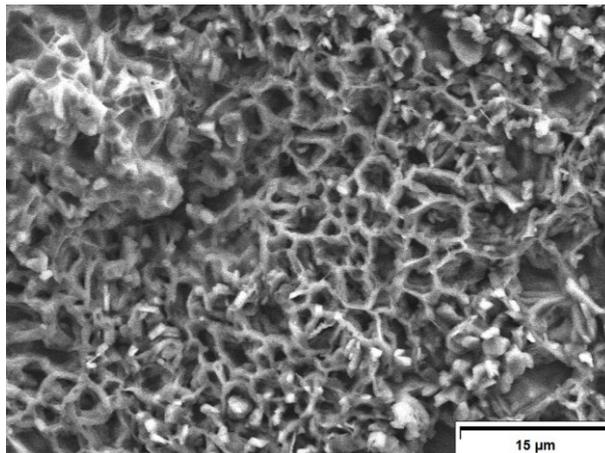


Fig. 3.59 : Spectres Raman des échantillons de KSER oxydés sous air dans le REHPTS

a) Oxydé à 1600 K pendant 100 min



b) Oxydé à 1850 K pendant 120 min



c) Oxydé à 2100 K pendant 100 min

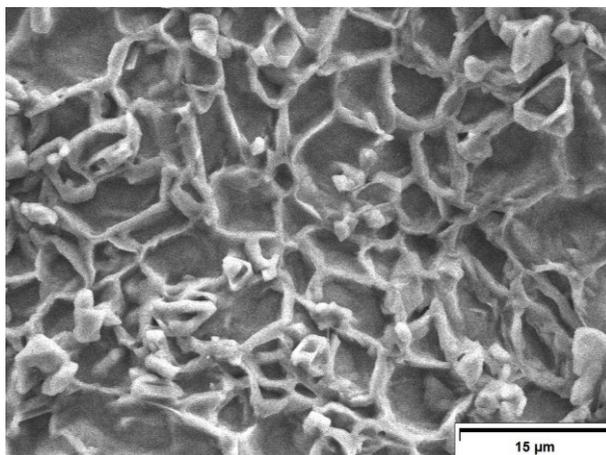


Fig. 3.60 : Images MEB de la surface des échantillons de Kanthal Super ER de référence oxydés dans le REHPTS

a)



b) Surface

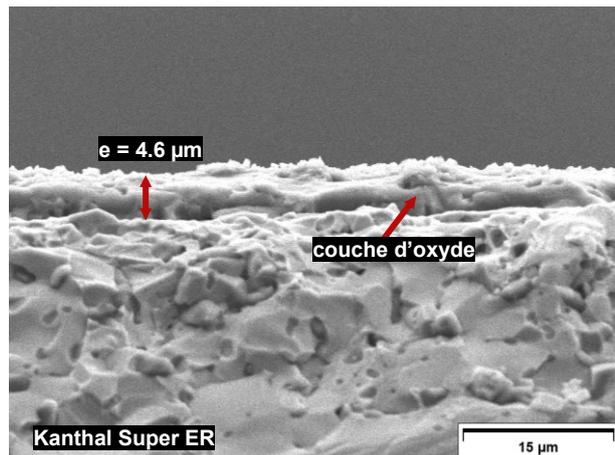


c) Coupe

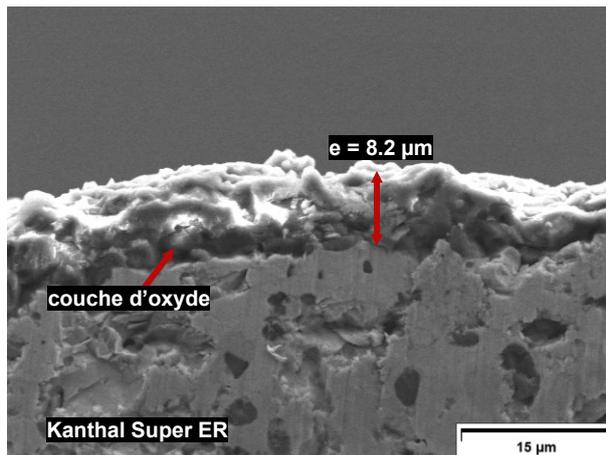


Fig. 3.61 : Photos du KSER de référence (a), et oxydé à 2100 K (b et c)

a) Oxydé à 1600 K pendant 100 min



b) Oxydé à 1850 K pendant 120 min



c) Oxydé à 2100 K pendant 100 min

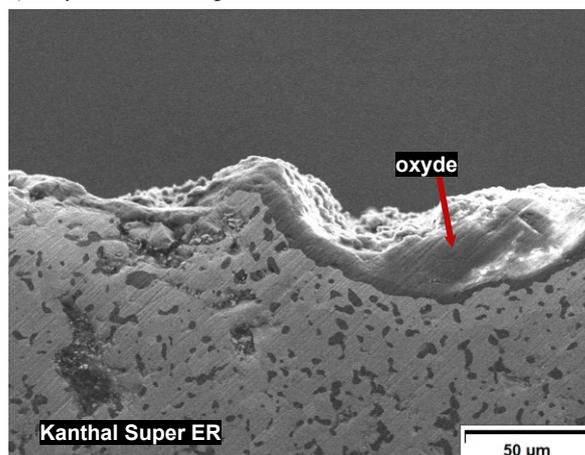


Fig. 3.62 : Images MEB de la coupe des échantillons de Kanthal Super ER oxydés dans le REHPTS

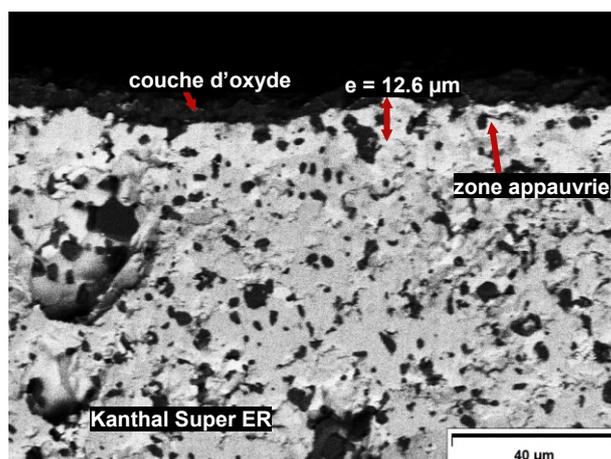


Fig. 3.63 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe du Kanthal Super ER de référence oxydé à 1850 K sous air dans le REHPTS

## III.6. Conclusions

### *Matériaux nus*

L'Inconel 625 montre une cinétique d'oxydation rapide, et surtout un décollement d'une partie de la couche d'oxyde à 1373 K d'où la chute du gain de masse à 36 h (Fig. 3.64). Les alliages à base Fe-Cr-Al et le Kanthal Super ER (Mo-Si-Al) possèdent une excellente résistance à l'oxydation à 1373 K, ce qui se traduit par de faible gain de masse (Fig. 3.64). Les essais d'oxydation longue durée montrent tout de même une meilleure résistance à l'oxydation jusqu'à 675 h du Kanthal Super ER par rapport au FeCrAlloy (0,67 mg cm<sup>-2</sup> pour le Super ER, et 1,09 mg cm<sup>-2</sup> pour le FeCrAlloy, pour une durée d'oxydation de 675 h). Cette excellente résistance à l'oxydation est due à la formation d'un oxyde protecteur, l'alumine, en surface des échantillons, et dans le cas du Super ER, la silice présente dans l'oxyde pourrait contribuer à la meilleure résistance à l'oxydation du Super ER. Cependant, à 1600 K, ces trois matériaux possèdent une cinétique d'oxydation proche, avec un gain de masse surfacique d'environ 1,2 mg cm<sup>-2</sup> en 100 min (Fig. 3.65).

### *Matériaux revêtus d'AlN*

Les échantillons revêtus d'AlN - peu importe le substrat - ne présentent pas une meilleure résistance à l'oxydation par rapport aux échantillons nus, et dans le cas du TZM, l'AlN ne permet même pas de protéger le substrat d'une oxydation catastrophique à cause de la mauvaise étanchéité du revêtement. Toutefois, la couche d'oxyde formée à partir de l'AlN semble stable à 1373 K. Ainsi, un tel revêtement pourrait jouer le rôle d'un retardateur de l'oxydation du substrat, en somme l'AlN serait une couche sacrificielle. Cependant, la cinétique d'oxydation de la couche d'AlN est linéaire, ou en tout cas très rapide. Ainsi, le revêtement est consommé entièrement à 500 h à 1373 K, ce qui est très peu au regard de la durée de vie d'un récepteur solaire. Il serait tentant de rejeter cette solution, mais un revêtement d'AlN pourrait servir à plus basse température, avec pour objectif d'augmenter considérablement sa durée de vie. Notons qu'une couche d'accommodation possédant un CTE intermédiaire à celui du substrat et à celui du revêtement (exemple de l'alumine qui est intermédiaire au Kanthal APMT et à l'AlN) permettrait d'améliorer la tenue, en réduisant la taille des fissures et en évitant des décollements.

### *Matériaux revêtus d'AlN/SiC et de SiC*

L'essai d'oxydation effectué dans le REHPTS à haute température (environ 1500 K) sur du FeCrAlloy revêtu d'une bicouche AlN/SiC montre des décollements et/ou d'importantes fissures du revêtement. Ce comportement est vraisemblablement dû à la forte épaisseur des revêtements, induisant d'importantes contraintes thermomécaniques. Cependant, l'essai d'oxydation sur le KSER revêtu de SiC uniquement a montré que le revêtement est adhérent et ne se fissure pas à 1373 K jusqu'à 48 h. De plus, le SiC a permis de diminuer le gain de masse, ce qui peut être le signe d'une

amélioration de la résistance à l'oxydation. Toutefois, des essais supplémentaires, notamment de tenue du revêtement et d'oxydation pour des durées supérieures à 48 h, doivent être faits afin de confirmer ou d'infirmer le comportement observé.

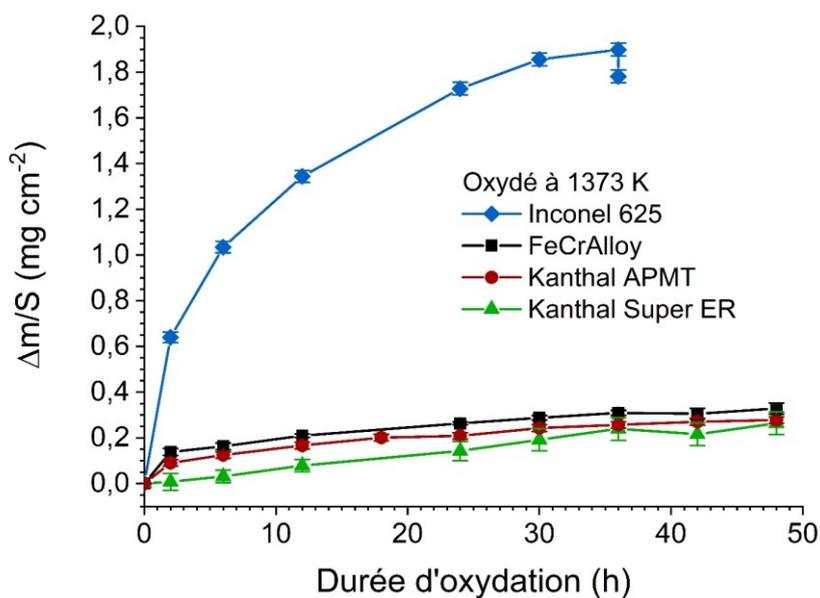


Fig. 3.64 : Évolution du gain de masse surfacique des matériaux de référence étudiés à 1373 K

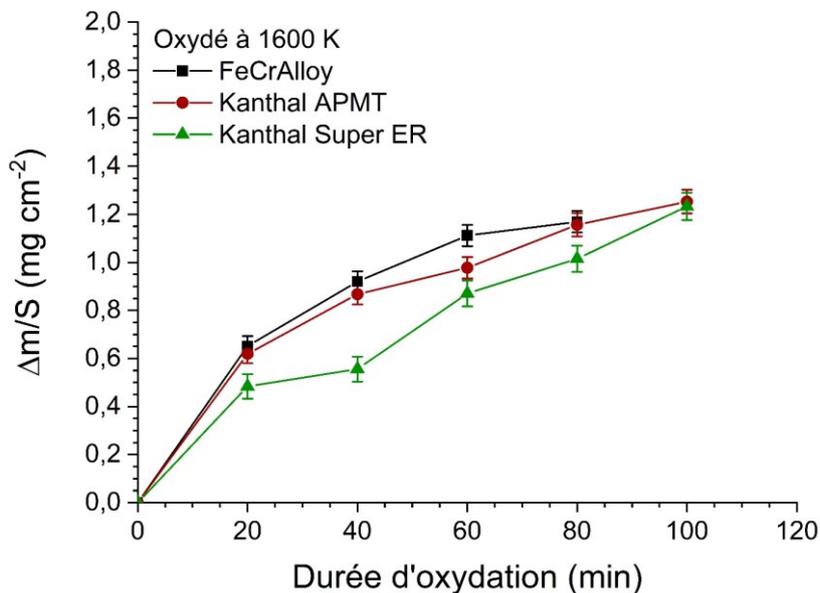


Fig. 3.65 : Évolution du gain de masse surfacique des matériaux de référence étudiés à 1600 K

Ainsi, les matériaux qui semblent les plus appropriés de par leur excellente résistance à l'oxydation sont le Kanthal Super ER et les alliages à base Fe-Cr-Al. Parmi ces derniers, le Kanthal APMT est un meilleur candidat car il possède une bonne résistance au fluage à haute température. Cette même

propriété doit dans l'avenir être étudiée pour le Kanthal Super ER (aujourd'hui aucune donnée n'est disponible pour ce matériau).

Un revêtement d'AlN n'est pas adapté à une température de fonctionnement supérieure ou égale à 1373 K, à cause d'une cinétique d'oxydation rapide de celui-ci. À plus basse température, il est supposé une durée de vie de l'AlN bien supérieure, mais cela demande d'être confirmé, et il faudra également déterminer sa durée de vie à ces plus basses températures.

Le carbure de silicium est davantage recommandé comme revêtement, puisqu'il possède une meilleure résistance à l'oxydation que le nitrure d'aluminium. Cette solution a été peu étudiée durant cette thèse, car plus récemment mise en œuvre et de plus, le dépôt de SiC a présenté des problèmes de reproductibilité. Ainsi, les matériaux revêtus de SiC nécessitent des analyses complémentaires. Malgré des décollements et/ou des fissures à haute température, qui peuvent être induites par une importante épaisseur du revêtement, l'essai d'oxydation mené sur le KSER revêtu de SiC à 1373 K montre une excellente tenue du revêtement sur ce matériau, ainsi qu'une potentielle amélioration de la résistance à l'oxydation. Cette solution est prometteuse, mais de nouveau, il est essentiel d'effectuer de nouvelles expériences afin de la valider.

## Chapitre IV : Influence de l'oxydation et du revêtement sur les propriétés radiatives

---

Dans ce second chapitre consacré aux résultats, les propriétés radiatives à température ambiante et à haute température des alliages bruts seront étudiées, ainsi que l'effet de l'oxydation de ces alliages sur ces mêmes propriétés. Quatre des alliages sélectionnés ont été examinés : l'Inconel 625, le FeCrAlloy, le Kanthal APMT et le Kanthal Super ER. Il sera montré que sur tous les alliages, l'oxyde formé permet d'accroître l'absorptivité solaire, ainsi que l'émissivité totale.

Une seconde partie traite de l'effet des revêtements sur les propriétés radiatives. Dans certains cas, le revêtement permet d'augmenter considérablement l'absorptivité solaire, ce qui est souhaité. Parallèlement, l'émissivité totale des échantillons revêtus augmente aussi. Cela était inévitable étant donné la nature des revêtements (céramique). L'impact de l'oxydation des revêtements a également été étudié. Pour les matériaux revêtus d'AlN, l'oxydation a globalement un effet néfaste sur l'absorptivité solaire, ce qui en fait une mauvaise solution pour les récepteurs solaires. Le revêtement en carbure de silicium ne montre pas ce comportement. Cependant, des études complémentaires doivent être menées sur ce type de revêtement afin de déterminer l'effet de l'oxydation sur les propriétés radiatives à long terme.

### IV.1. Influence de l'oxydation sur les propriétés radiatives des alliages bruts

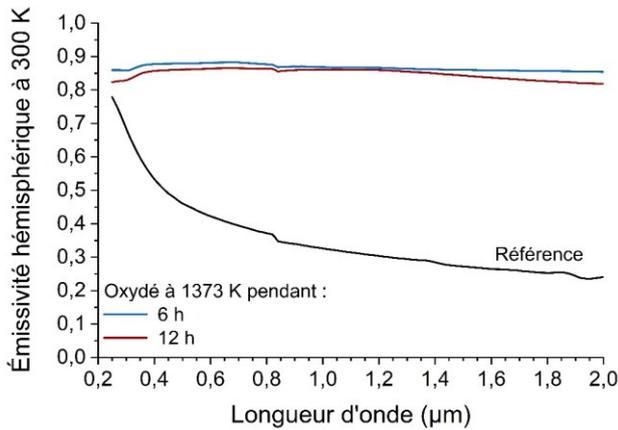
#### a) Inconel 625

##### *Propriétés radiatives à 300 K*

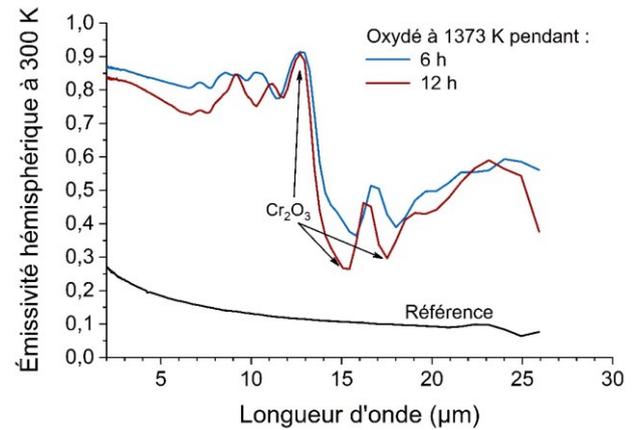
L'Inconel 625 de référence (*As received*) possède une émissivité spectrale caractéristique des métaux (Fig. 4.1). En effet, l'émissivité hémisphérique à  $0.25\ \mu\text{m}$  est d'environ 0,78, et décroît progressivement pour atteindre de très faibles valeurs dans l'infrarouge (comprises entre de 0,10 et 0,30). Il en découle un comportement sélectif, avec une absorptivité solaire à 300 K de 0,39, et une émissivité totale à 300 K de 0,12, ce qui conduit à un rapport  $\alpha/\varepsilon$  d'environ 3.2. Cette sélectivité est perdue avec l'oxydation. Les échantillons oxydés présentent tous une forte émissivité entre  $0,25$  et  $10\ \mu\text{m}$ , et une chute de l'émissivité est constatée entre  $15$  et  $19\ \mu\text{m}$  pour tous les échantillons (Fig. 4.1.b et 4.1.d). Cette chute est composée de deux creux, l'un entre  $15$  et  $16\ \mu\text{m}$ , et l'autre entre  $18$  et  $19\ \mu\text{m}$ , caractéristiques de la présence d'oxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ce qui est cohérent aux résultats présentés dans le chapitre III (Fig. 3.2 et 3.3) [151]. De plus, des oscillations du spectre sont observées entre  $3$  et  $14\ \mu\text{m}$  sur l'échantillon oxydé à 1325 K pendant 120 min et sur celui oxydé à 1500 K pendant 120 min (Fig. 4.1.d). Celles-ci sont causées par des interférences électromagnétiques

dans la couche d'oxyde. Un comportement analogue est observé par González de Arrieta *et al.* [53] lors de l'oxydation du nickel, par Del Campo *et al.* [51] lors de l'oxydation du fer, ou par Li *et al.* [43] lors de l'oxydation du Ti-6Al-4V. Ces interférences ne sont pas présentes sur les autres échantillons, du fait de la forte épaisseur de la couche d'oxyde (supérieure à 6  $\mu\text{m}$ ). Comme il est montré sur la figure 4.2, l'absorptivité solaire et l'émissivité totale à 300 K augmentent avec la durée d'oxydation (pour une température d'oxydation de 1373 K), et semblent se stabiliser dès 6 h d'oxydation. Ainsi, au-delà de cette durée, l'absorptivité solaire à 300 K est d'environ 0,86, ce qui est une valeur correcte pour l'application de récepteur solaire. Cependant, l'émissivité totale à 300 K est elle aussi importante (environ 0,64), ce qui est moins souhaitable. Le rendement optimal, dont le calcul est décrit en Annexe C, s'accroît avec l'état d'oxydation pour atteindre environ 0,34. Ainsi, l'oxydation, dans le cas de l'Inconel 625, affecte positivement les propriétés radiatives.

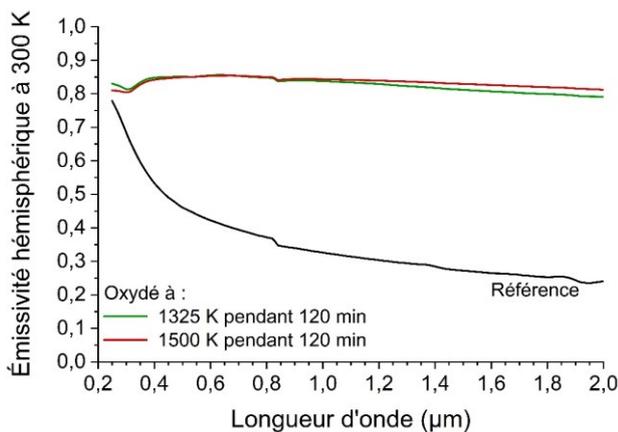
a) Référence et oxydé en four résistif – Visible et proche IR



b) Référence et oxydé en four résistif – IR



c) Référence et oxydé dans le REHPTS – Visible et proche IR



d) Référence et oxydé dans le REHPTS – IR

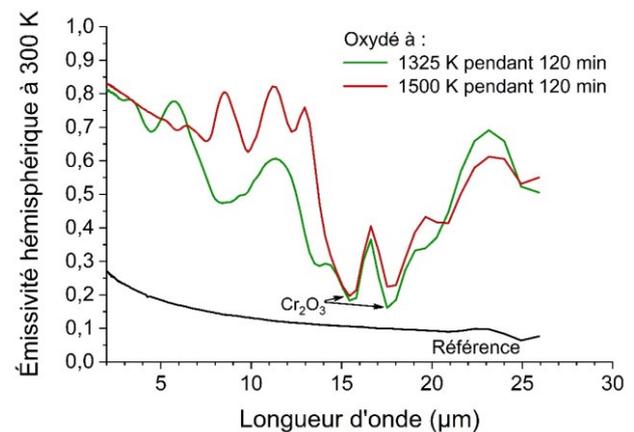


Fig. 4.1 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons d'Inconel 625 de référence (As received) et oxydés

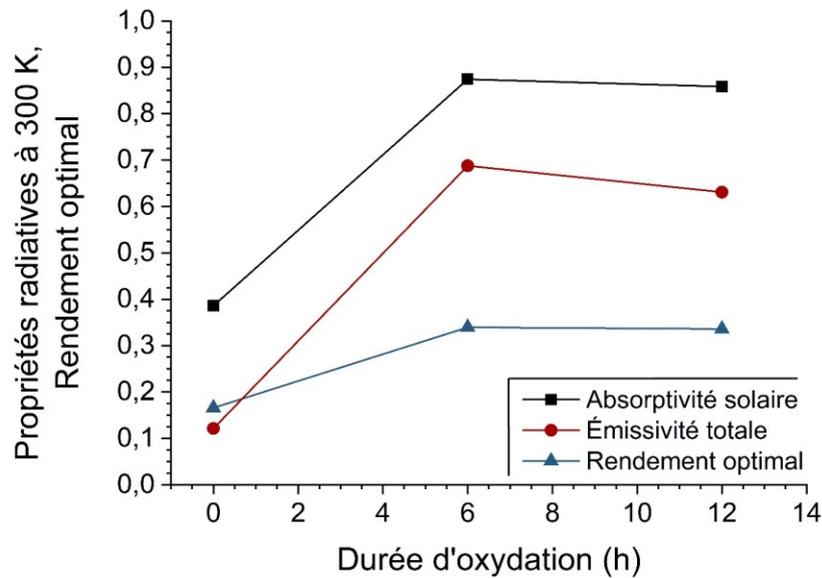


Fig. 4.2 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des échantillons d'Inconel 625 oxydés à 1373 K sous air

## b) FeCrAlloy

### Propriétés radiatives à 300 K

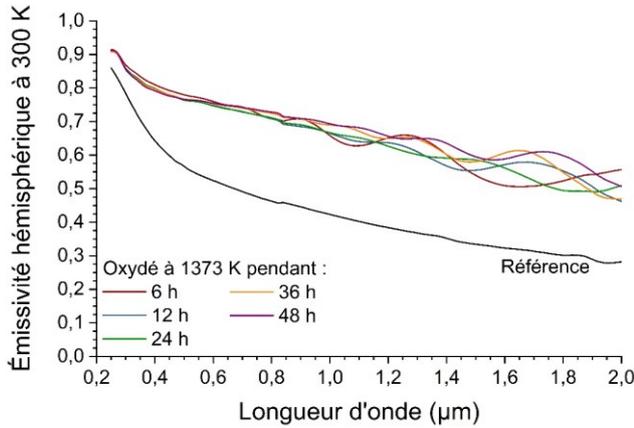
La figure 4.3 montre l'émissivité spectrale hémisphérique des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydés. À l'instar de l'Inconel 625, le FeCrAlloy présente intrinsèquement un comportement sélectif, du fait qu'il soit un alliage métallique. Son émissivité spectrale croît également avec l'état d'oxydation quelle que soit la température ou la durée d'oxydation. Il est à remarquer que le spectre des échantillons oxydés oscille, ce qui est dû aux interférences du rayonnement électromagnétique dans la couche d'oxyde. Ce phénomène s'estompe pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 6  $\mu\text{m}$ . Les oscillations du spectre sont moins présentes dans le cas du FeCrAlloy oxydé à 1600 K pendant 80 min (~6,50  $\mu\text{m}$  d'alumine). L'accroissement de l'émissivité après 10  $\mu\text{m}$  est dû à l'alumine, les creux correspondants aux pics de la réflectivité de l'alumine, et inversement (Fig. 4.4). De plus, le pic à 15,6  $\mu\text{m}$  est dû à la rugosité de l'alumine (la rugosité quadratique moyenne des échantillons oxydés est d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ ), ce qui a été observé sur la réflectivité de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rugosité quadratique moyenne de 0,32  $\mu\text{m}$ ) par Cheng *et al.* [42].

L'absorptivité solaire à 300 K augmente avec la durée d'oxydation, causé par l'épaisseur d'oxyde croissante, et stagne à 0,73 pour des durées supérieures à 12 h, correspondant à des gains de masse supérieurs à 0,15  $\text{mg cm}^{-2}$  (Fig. 4.5). C'est une valeur faible pour le récepteur solaire, mais cela est compensé par une émissivité totale inférieure (entre 0,40 et 0,50) à celle obtenue sur l'Inconel 625 oxydé. Le rendement optimal augmente fortement avec l'oxydation. Il se stabilise vers 0,29 pour une

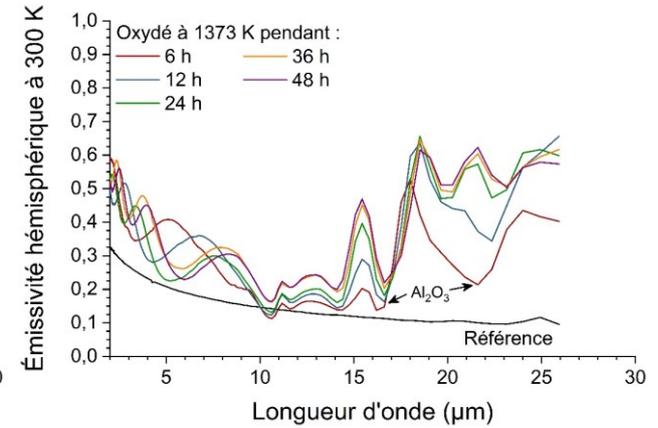
durée d'oxydation de 12 h et une température d'oxydation de 1373 K. Ainsi, l'oxydation a un effet positif sur les propriétés radiatives du FeCrAlloy.

a) Référence et oxydé à 1373 K jusqu'à 48 h –

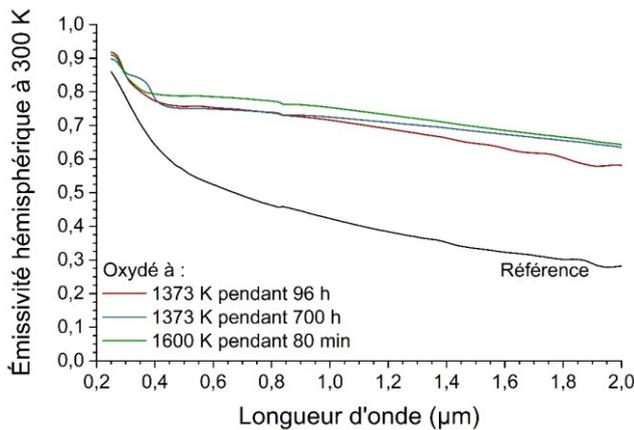
Visible et proche IR



b) Référence et oxydé à 1373 K jusqu'à 48 h – IR



c) Référence et oxydé à 1373 K au-delà de 48 h, et à 1600 K – Visible et proche IR



d) Référence et oxydé à 1373 K au-delà de 48 h, et 1600 K – IR

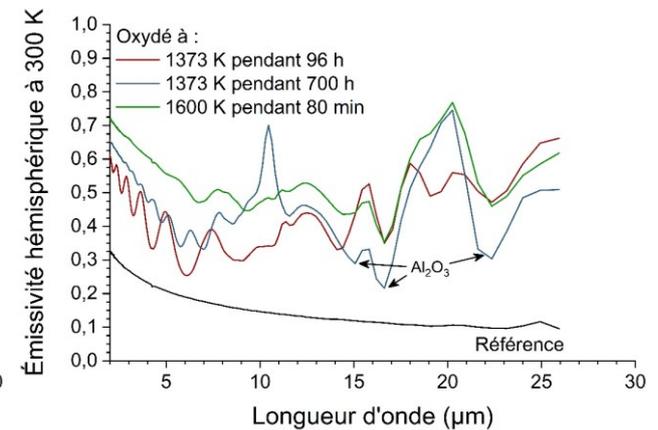


Fig. 4.3 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de FeCrAlloy nu et oxydés

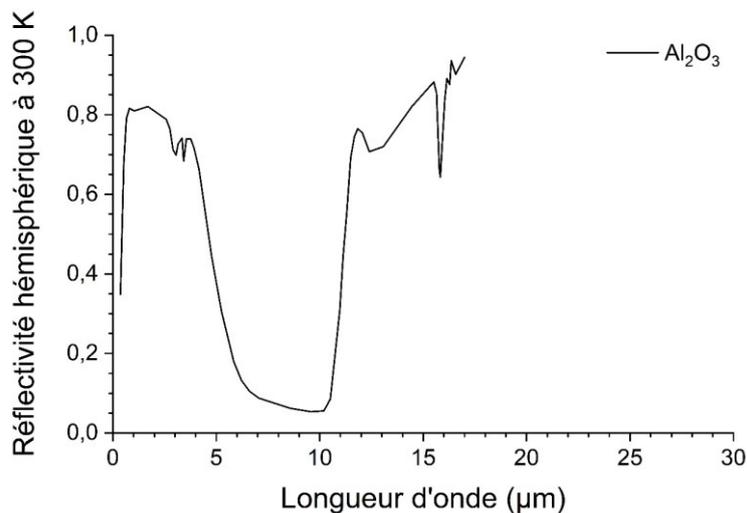


Fig. 4.4 : Réflectivité normale spectrale à 300 K de l'alumine [86]

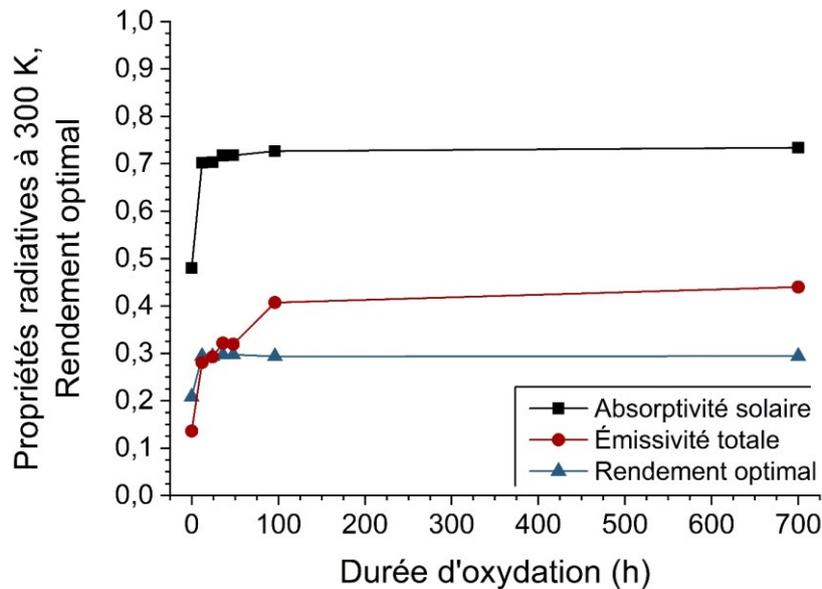


Fig. 4.5 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air

#### Propriétés radiatives à haute température

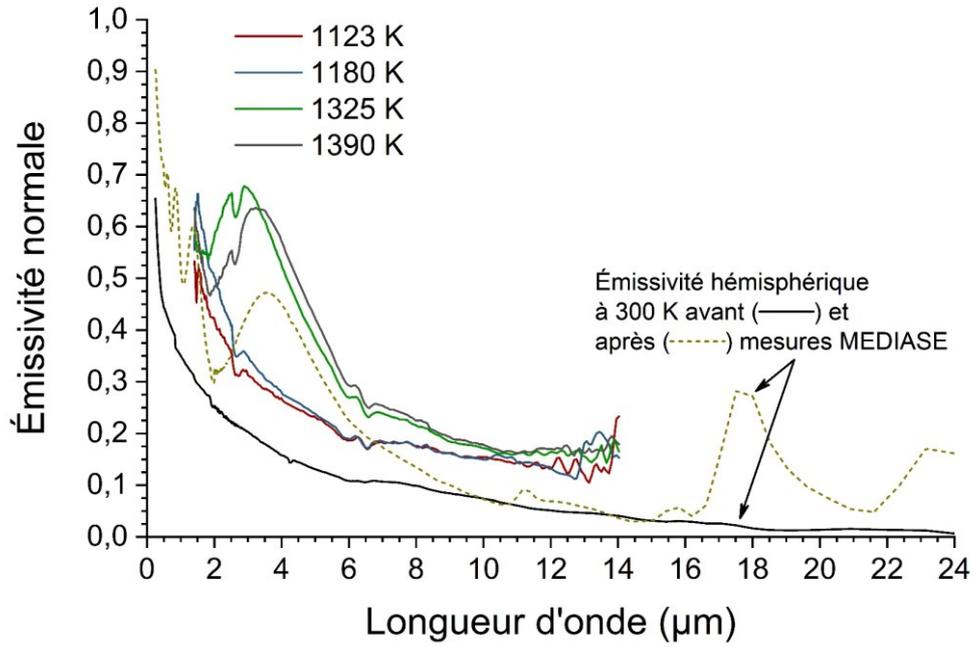
L'émissivité de l'échantillon de FeCrAlloy de référence a été mesurée sous air à  $P = 87$  kPa dans le réacteur MEDIASE de PROMES jusqu'à 1400 K, et ensuite dans le dispositif du CEMHTI (Fig. 4.6). Les mesures sont affectées par l'oxydation *in situ* de l'échantillon. Ainsi, la seule mesure valide pour le FeCrAlloy de référence est celle obtenue à PROMES à 1123 K. Les mesures effectuées à plus haute température mettent en évidence l'influence de l'oxydation sur l'émissivité. L'oxydation se manifeste par des oscillations de l'émissivité spectrale. Aussi, plus la température augmente, plus les oscillations se décalent vers les grandes longueurs d'onde, impliquant l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde formé en surface. De plus, les mesures effectuées au CEMHTI (effectuées après les mesures PROMES) montrent que ces oscillations n'évoluent pas tant qu'une certaine température ou un certain temps d'oxydation n'est pas atteint (Fig. 4.6.b). Un autre échantillon de FeCrAlloy de référence (non oxydé) a été passé au CEMHTI, et il a également subi une oxydation durant les mesures visible dès 1235 K (Fig. 4.7.a). Ici, les mesures ne montrant pas d'oxydation *in situ* sont celles obtenues à 842 et 1064 K pour le FeCrAlloy de référence.

Des mesures ont été faites sur des échantillons préalablement oxydés (Fig. 4.7.b et 4.8). La couche d'oxyde formée a par conséquent permis de protéger le matériau durant les essais. L'oxydation *in situ*, observée par le décalage des oscillations vers les grandes longueurs d'onde, n'est vraiment constatée qu'à 1525 K pour l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 48 h. L'oxydation *in situ* n'est observée qu'à partir de 1502 K pour celui oxydé à 1373 K pendant 96 h pour les mesures PROMES (Fig. 4.8.a), et qu'à partir de 1526 K pour les mesures CEMHTI du même échantillon après les

mesures PROMES, ce qui est attendu puisque ces dernières ont été effectuées jusqu'à 1502 K (Fig. 4.8.b). L'oxydation *in situ* des échantillons préalablement oxydés reste très légère, car il a été déterminé que la couche d'oxyde n'augmente que d'au maximum 400 nm (mesures obtenues par la méthode des interférences présentée en Annexe B). Concernant l'évolution des spectres en fonction de la température, il est remarqué qu'en deçà de 7  $\mu\text{m}$ , l'émissivité ne varie pas ou très peu. Pour les plus grandes longueurs d'onde, l'émissivité spectrale augmente globalement avec la température, et il y a un décalage des pics vers les grandes longueurs d'onde. Ce comportement est dû à la dépendance en température des fréquences des phonons, fréquences qui déterminent la position des pics sur le spectre des indices de réfraction complexes, et donc des pics du spectre de l'émissivité [152,153].

L'émissivité normale totale a été calculée pour les échantillons ayant pas ou peu été oxydés *in situ* (Fig. 4.9). Ainsi, l'accroissement de l'émissivité totale avec la température est dû au décalage de la luminance du corps noir à haute température vers les courtes longueurs d'onde, et à la plus forte émissivité spectrale des échantillons aux courtes longueurs d'onde. Les fortes augmentations d'émissivité totale normale observées vers 1200 K sur les échantillons de référence (*As received*) sont principalement dues à l'oxydation *in situ*. Pour les échantillons préalablement oxydés, les valeurs d'émissivité normale totale se situent entre 0,50 et 0,60 entre 1300 et 1600 K. Les mesures PROMES sur l'échantillon de référence rejoignent ces valeurs, puisqu'il y a eu une oxydation *in situ*, mais ce n'est pas le cas pour les mesures CEMHTI réalisées sur un échantillon de référence. Des mesures d'émissivité sur des échantillons oxydés sur de plus longues durées seraient à effectuer afin de déterminer s'il y a bien une stabilisation ou pas de l'émissivité à 0,50-0,60 avec l'état d'oxydation.

a) Mesures PROMES



b) Mesures CEMHTI (Après mesures PROMES)

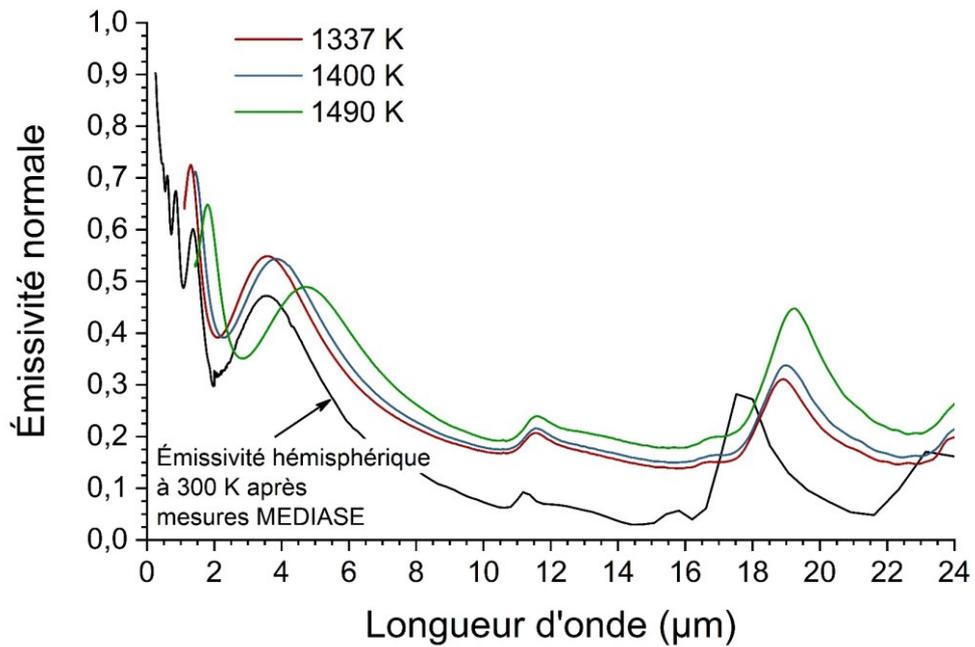
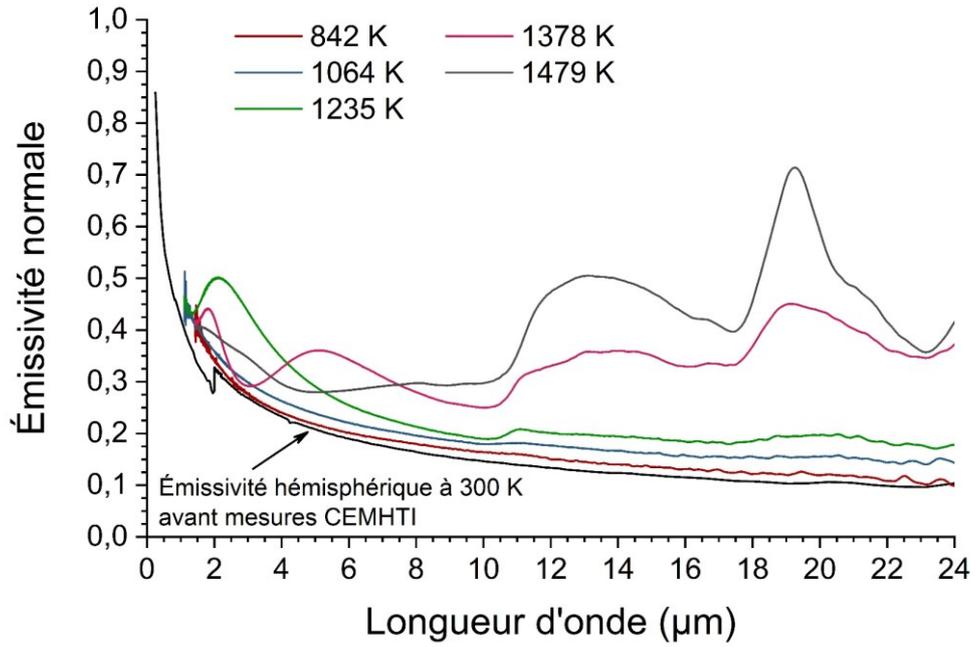


Fig. 4.6 : Émissivité normale spectrale à hautes températures d'un échantillon de FeCrAlloy initialement non oxydé

a) FeCrAlloy de référence



b) FeCrAlloy préalablement oxydé à 1373 K pendant 48 h sous air

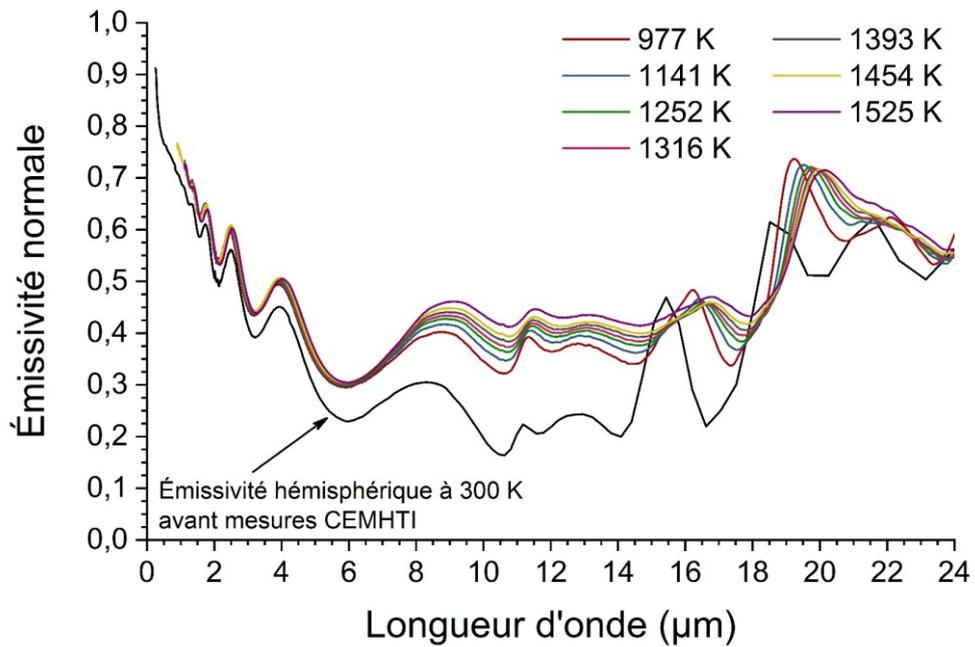
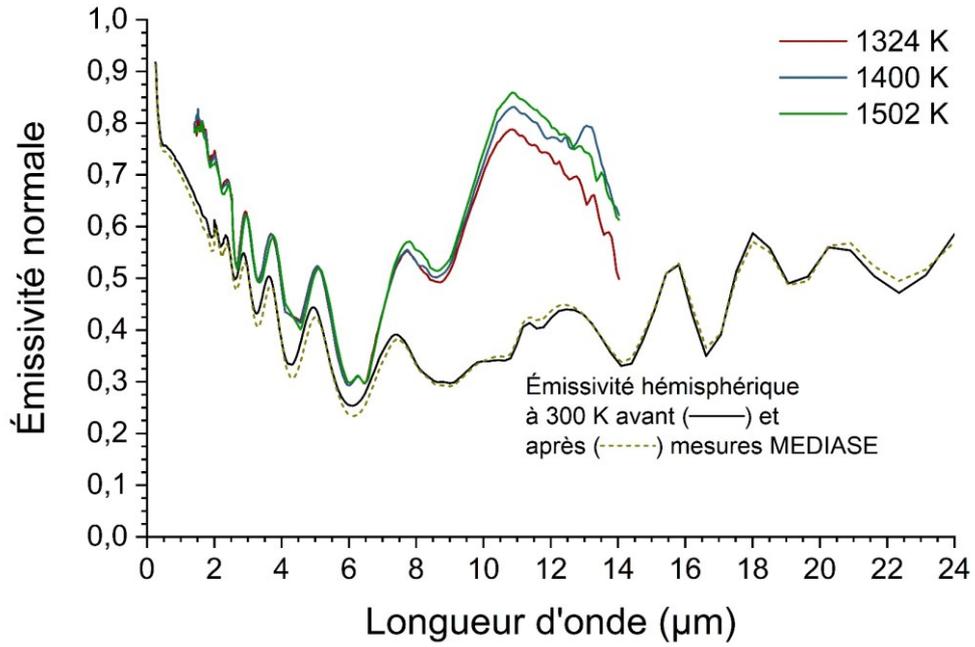


Fig. 4.7 : Émissivité normale spectrale à haute température obtenue au CEMHTI sur des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydé

a) Mesures PROMES



b) Mesures CEMHTI (Après mesures PROMES)

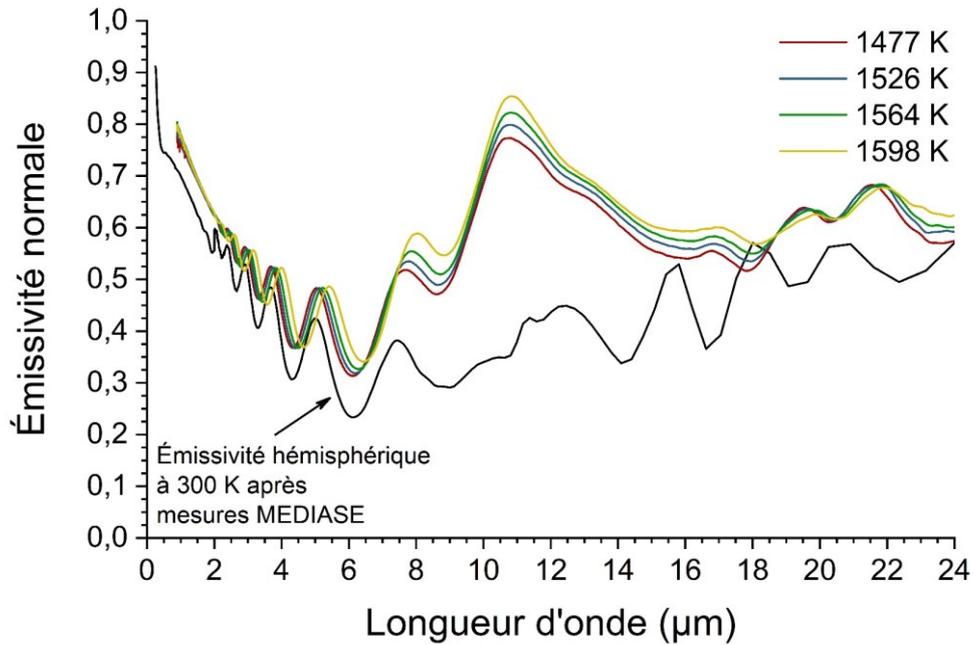


Fig. 4.8 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de FeCrAlloy préalablement oxydé à 1373 K pendant 96 h sous air

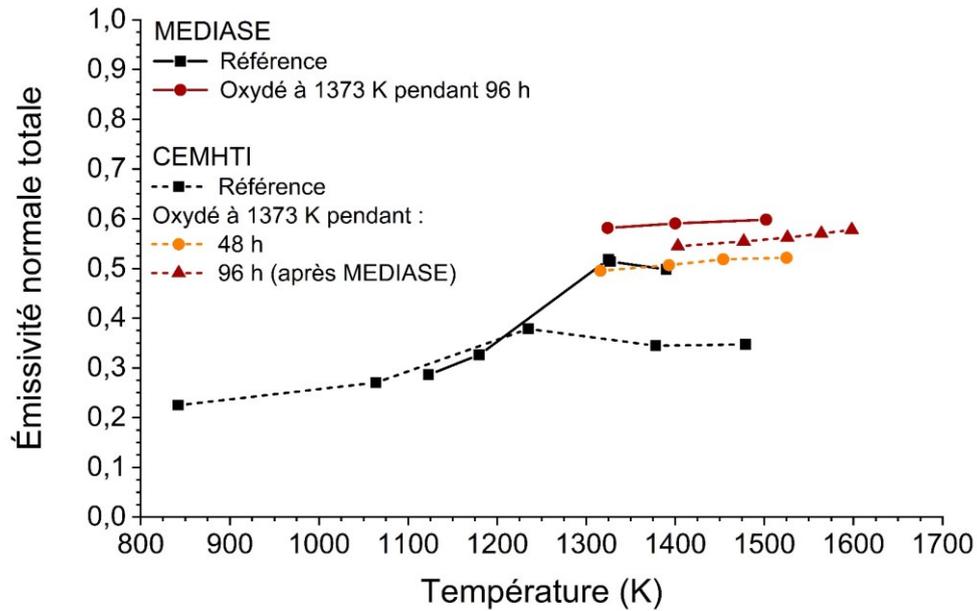


Fig. 4.9 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de FeCrAlloy de référence ou oxydé

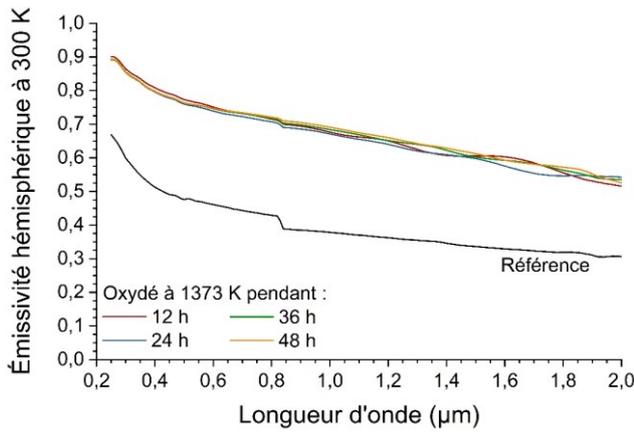
### c) Kanthal APMT

#### Propriétés radiatives à 300 K

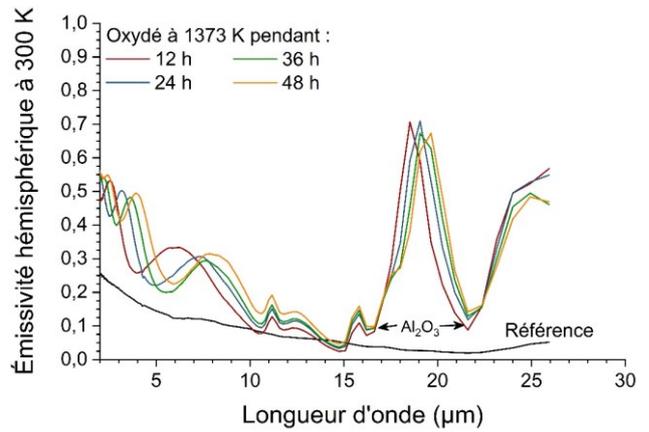
Comme précédemment, l'émissivité spectrale hémisphérique du Kanthal APMT non oxydé est caractéristique d'un matériau métallique, avec une diminution continue de l'émissivité vers les grandes longueurs d'onde (Fig. 4.10). De même, le comportement de ce matériau avec l'oxydation est analogue à celui du FeCrAlloy. Les oscillations du spectre du Kanthal APMT oxydé sont dues à des interférences électromagnétiques avec la couche d'alumine, et ont lieu entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ . Aussi, plus l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, plus les oscillations se resserrent et se décalent vers l'infrarouge. Ainsi, pour tous les échantillons oxydés à 1373 K, aucune interférence n'est visible avant 1  $\mu\text{m}$ . Au-delà de 10  $\mu\text{m}$ , les pics et creux présents sur les courbes d'émissivité sont typiques de la présence d'alumine, ce qui a également été observé sur le FeCrAlloy.

Les propriétés radiatives à 300 K du Kanthal APMT oxydé présentent un intérêt pour les récepteurs solaires (Fig. 4.11). L'absorptivité solaire augmente jusqu'à un palier de 0,72 pour des durées d'oxydation supérieures à 12 h, correspondant à un gain de masse supérieur à 1,5  $\text{mg cm}^{-2}$ . Cette valeur n'est pas aussi élevée que celle de l'Inconel 625 oxydé (~0,86), cependant, l'émissivité totale est très faible. Cette dernière se stabilise à 0,23 pour des durées d'oxydation supérieures à 48 h correspondant à un gain de masse supérieur à 0,28  $\text{mg cm}^{-2}$ . Le rendement optimal est de 0,19 pour le Kanthal APMT non oxydé, et d'environ 0,31 pour les échantillons oxydés à 1373 K. Ainsi, l'oxydation a un effet positif sur les propriétés radiatives du Kanthal APMT.

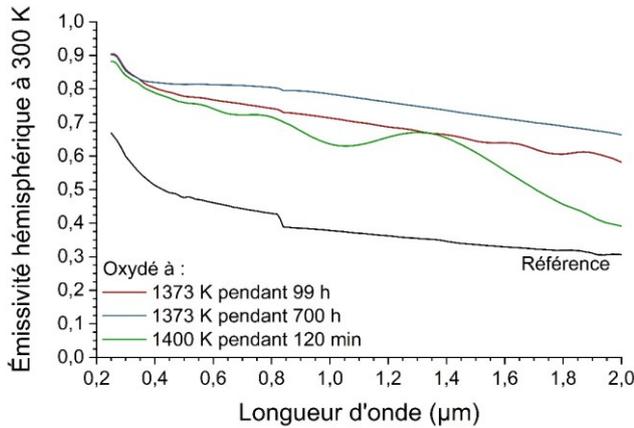
a) Référence et oxydé à 1373 K jusqu'à 48 h – Visible et proche IR



b) Référence et oxydé à 1373 K jusqu'à 48 h – IR



c) Référence et oxydé à 1373 K au-delà de 48 h, et à 1400 K – Visible et proche IR



d) Référence et oxydé à 1373 K au-delà de 48 h, et à 1400 K – IR

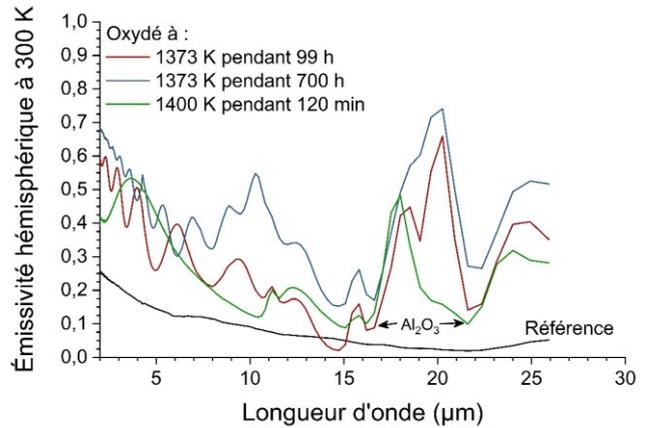


Fig. 4.10 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de Kanthal APMT nu et oxydés

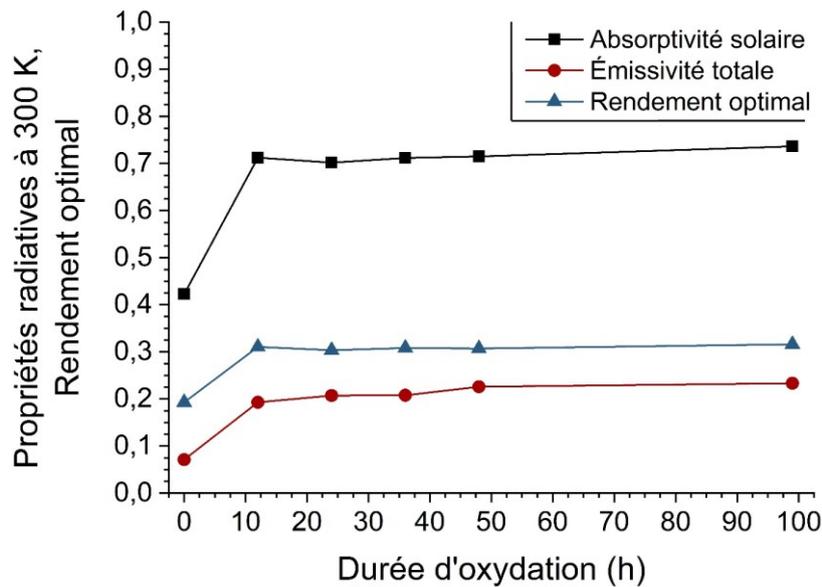


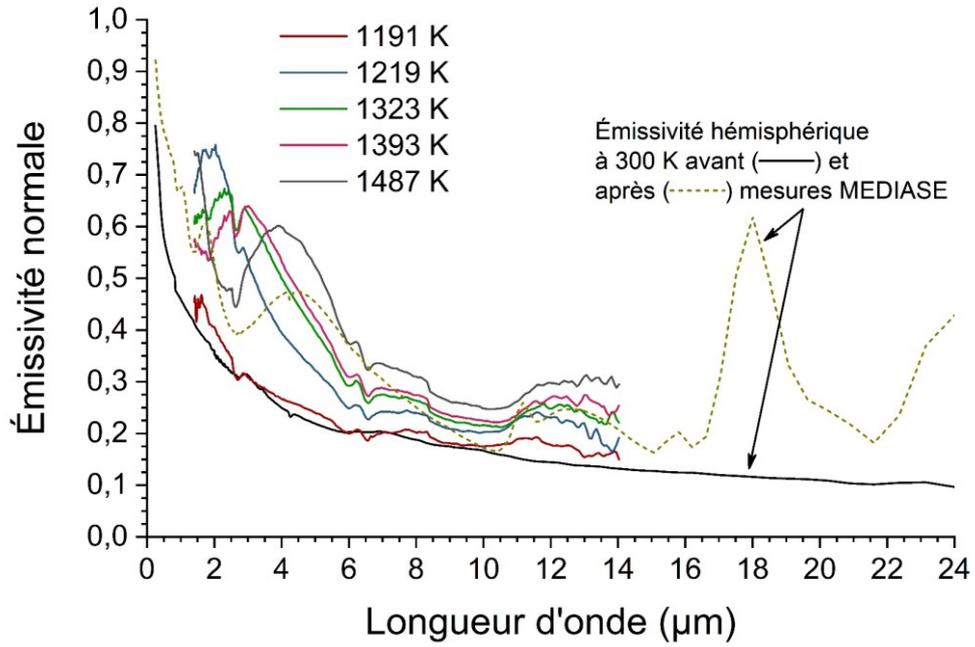
Fig. 4.11 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des échantillons de Kanthal APMT oxydés à 1373 K sous air

### *Propriétés radiatives à haute température*

Les mesures d'émissivité spectrale normale à haute température sur le Kanthal APMT sont similaires à celles obtenues sur le FeCrAlloy. Comme pour ce dernier, l'échantillon de référence de Kanthal APMT subit une forte oxydation *in situ*, justifiée par l'apparition d'oscillations du spectre (Fig. 4.12). Ces oscillations sont dues à des interférences électromagnétiques dans la couche d'oxyde (alumine) qui se forme pendant les mesures. L'échantillon de Kanthal APMT oxydé à 1373 K pendant 99 h subit une légère oxydation *in situ* durant les mesures PROMES (accroissement de la couche d'oxyde d'environ 50 nm), tandis que ce même échantillon s'oxyde à partir de 1575 K durant les mesures CEMHTI (Fig. 4.13). Le décalage vers les grandes longueurs d'onde des pics d'émissivité entre 18 et 20  $\mu\text{m}$  est causé par la température, puisque les fréquences des phonons évoluent avec la température. Sur l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 99 h, le spectre de l'émissivité varie peu avec la température en dessous de 7-9  $\mu\text{m}$ , tandis que pour de plus grandes longueurs d'onde, il est observé que globalement, l'émissivité augmente avec la température.

La figure 4.14 montre l'évolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température. En premier lieu, il est constaté une augmentation de l'émissivité avec la température, due au décalage vers les courtes longueurs d'onde de la luminance spectrale. L'oxydation préalable ou *in situ* fait également croître l'émissivité totale. Il apparaît alors une stabilisation de l'émissivité normale totale entre 0,50 et 0,65 avec l'oxydation. Il serait alors intéressant d'étudier l'émissivité à haute température sur des échantillons oxydés sur de plus longues durées, pour confirmer ou infirmer cela.

a) Mesures PROMES



b) Mesures CEMHTI (Après mesures PROMES)

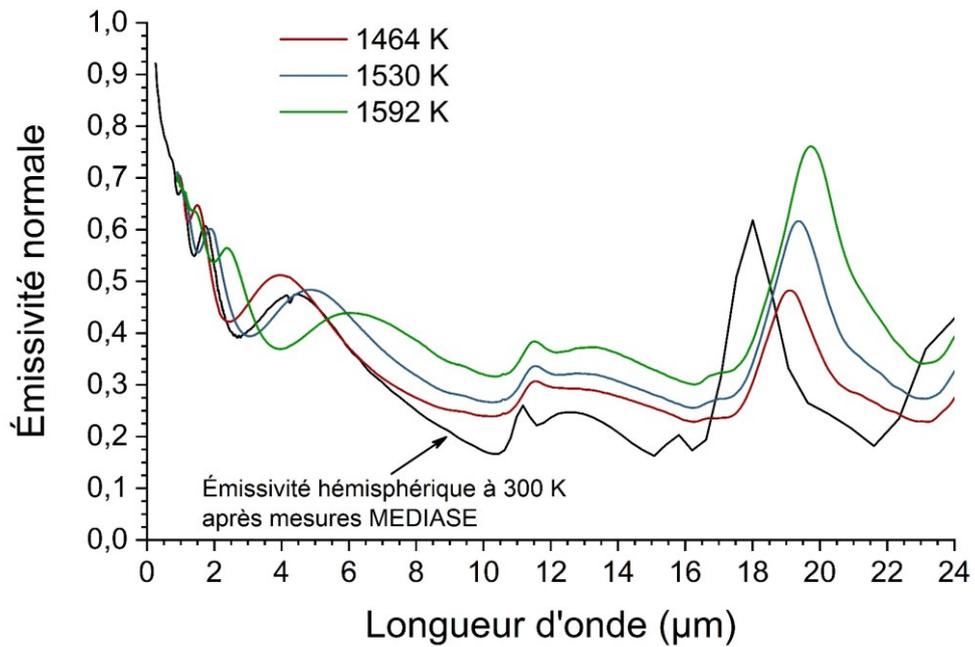
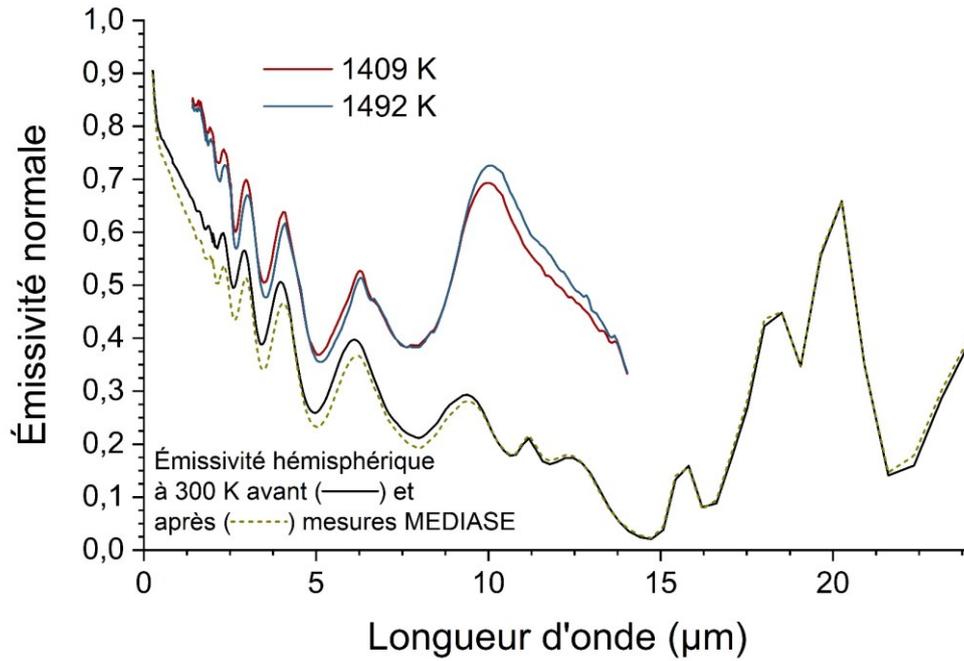


Fig. 4.12 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de Kanthal APMT initialement non oxydé

a) Mesures PROMES



b) Mesures CEMHTI (Après mesures PROMES)

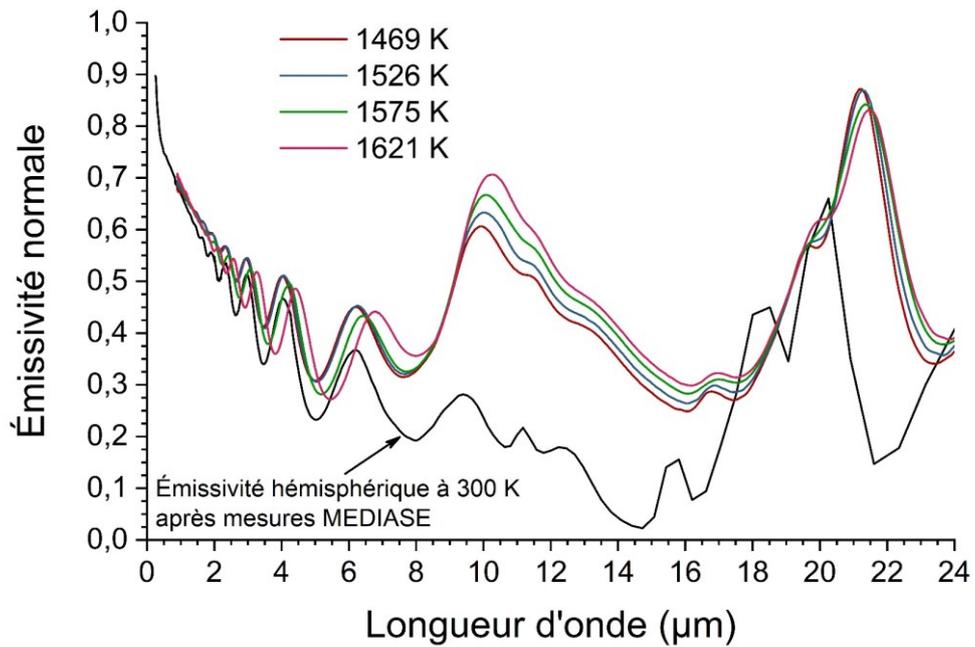


Fig. 4.13 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de Kanthal APMT préalablement oxydé à 1373 K pendant 99 h sous air

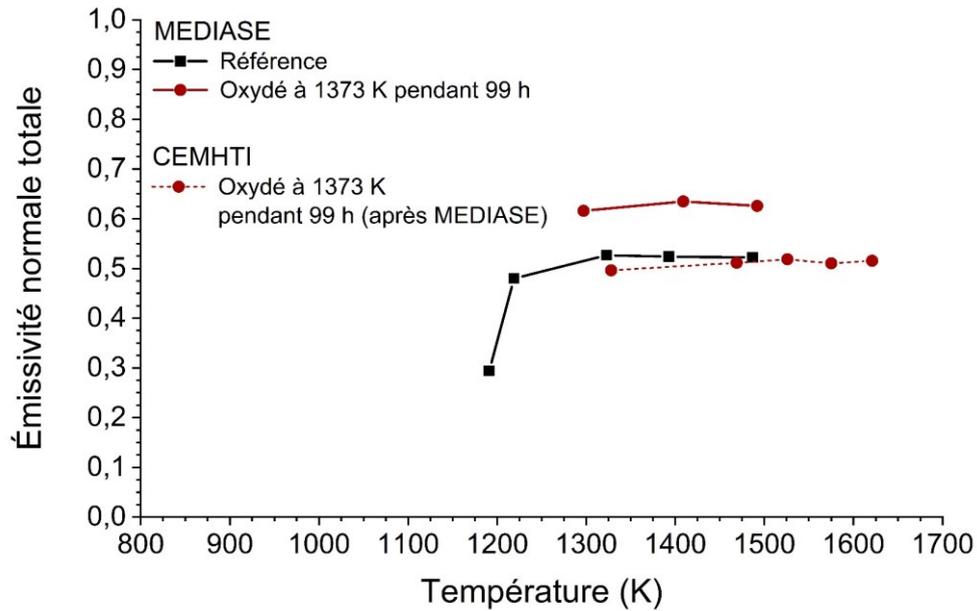


Fig. 4.14 : Émissivité normale totale à haute température des échantillons de Kanthal APMT nu ou oxydé

#### d) Kanthal Super ER

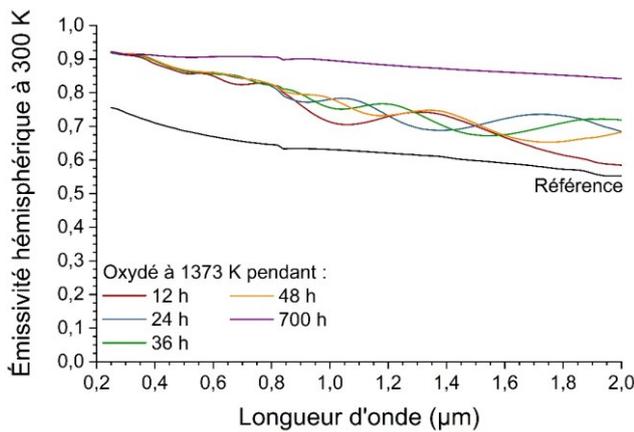
##### *Propriétés radiatives à 300 K*

Le Kanthal Super ER de référence montre un comportement sélectif, comme le FeCrAlloy et le Kanthal APMT (Fig. 4.15). L'émissivité spectrale de ce matériau une fois oxydé présente également des oscillations, ce qui est dû aux interférences électromagnétiques dans la couche d'oxyde formée (Fig. 4.15.a). De nouveau, lorsque que l'état d'oxydation augmente (caractérisé par l'épaisseur de la couche d'oxyde), les oscillations se décalent vers les grandes longueurs d'onde. Cependant, l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 700 h ne présente pas d'oscillation visible (Fig. 4.15.a). Cela indique que la couche d'oxyde est trop épaisse pour induire des interférences. Ces interférences sont aussi présentes sur le spectre de l'émissivité de l'échantillon oxydé à 1600 K pendant 100 min, mais pas sur les échantillons oxydés à plus haute température, car ces derniers possèdent une épaisse couche d'oxyde (Fig. 4.15.d).

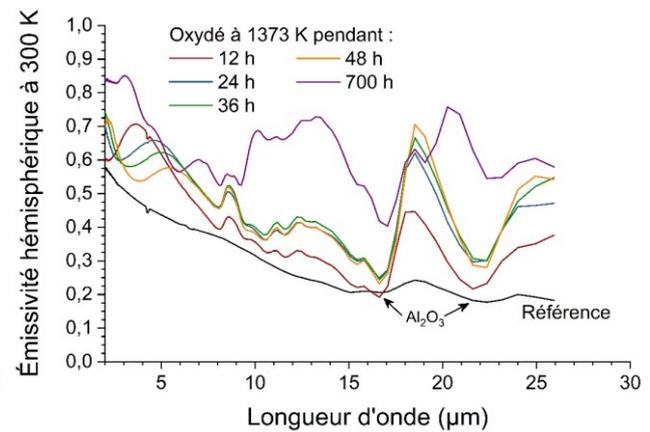
Les spectres des échantillons oxydés montrent un important accroissement de l'émissivité dans la gamme de longueur d'onde du spectre solaire, impliquant une bonne absorptivité solaire. L'échantillon oxydé à 1573 K pendant 200 h montre, en comparaison avec celui oxydé à 1373 K pendant 700 h, une importante diminution de l'émissivité spectrale dans le spectre solaire, ce qui induit une diminution de l'absorptivité solaire (Fig. 4.16.a). Ceci est vraisemblablement dû à la très forte épaisseur de la couche d'oxyde (environ 16  $\mu\text{m}$ ). L'émissivité spectrale augmente dans le proche infrarouge jusqu'à 25  $\mu\text{m}$  avec la température et la durée d'oxydation (Fig. 4.16.b). Ainsi, l'émissivité totale hémisphérique augmente avec le temps pour les échantillons oxydés à 1373 K (Fig. 4.17). Elle

atteint 0,61 pour un temps d'oxydation de 700 h. Parallèlement, l'absorptivité solaire est d'environ 0,90. Le rendement optimal du Kanthal Super ER oxydé à 1373 K atteint des valeurs comprises entre 0,31 et 0,35, ce qui est très bon pour une application de récepteur solaire. En revanche, le rendement optimal de l'échantillon oxydé à 1573 K pendant 200 h est d'environ 0,25, ce qui est moins bien que les échantillons oxydés à 1373 K. Cette perte de performance est due à une faible absorptivité solaire du Kanthal Super ER oxydé à 1573 K (~ 0,68), elle-même causée par le phénomène de diffusion dans la couche d'oxyde, et ceci peut être dû à la présence d'impuretés, de porosité, ou aux joints de grain [42]. Ainsi dans le cas des récepteurs solaires, il est conseillé d'employer ce matériau à des températures inférieures à 1573 K, car les très fortes épaisseurs d'alumine formée pendant l'oxydation affectent négativement les propriétés radiatives. Cependant, il est probable que de très longues durées d'oxydation à 1373 K entraînent également une forte épaisseur d'oxyde, impliquant alors une diminution de l'absorptivité solaire.

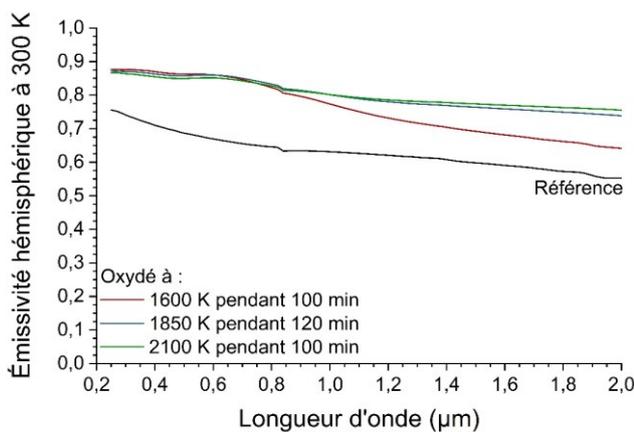
a) Référence et oxydé en dessous de 1400 K – Visible et proche IR



b) Référence et oxydé en dessous de 1400 K – IR



c) Référence et oxydé au-delà de 1600 K – Visible et proche IR



d) Référence et oxydé au-delà de 1600 K – IR

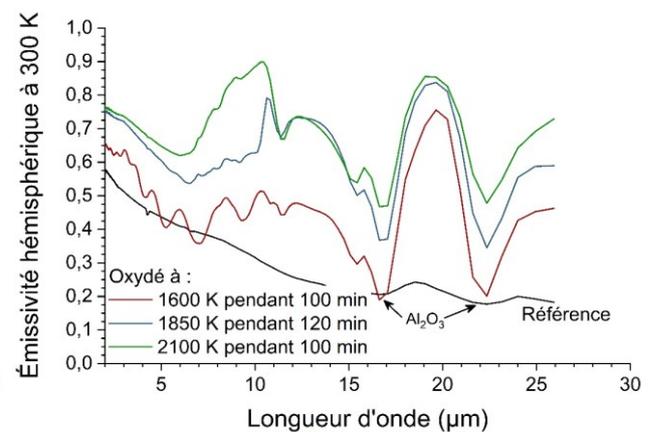
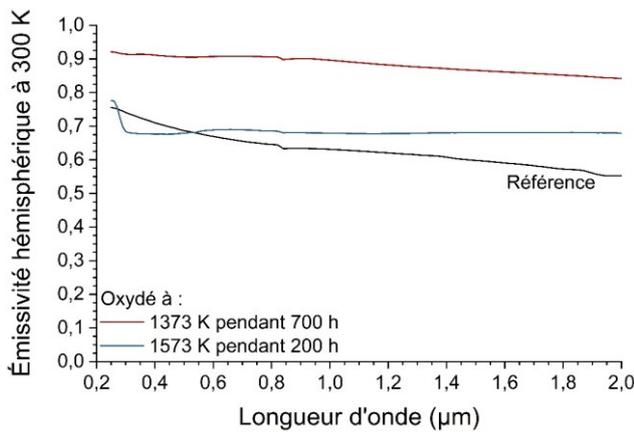


Fig. 4.15 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER nu et oxydés

a) Visible et proche IR



b) IR

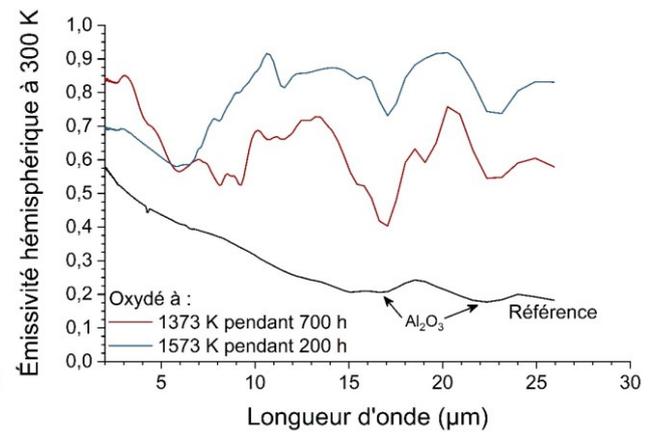


Fig. 4.16 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER de référence (As received) et oxydés à 1373 K pendant 700 h et à 1573 K pendant 200 h

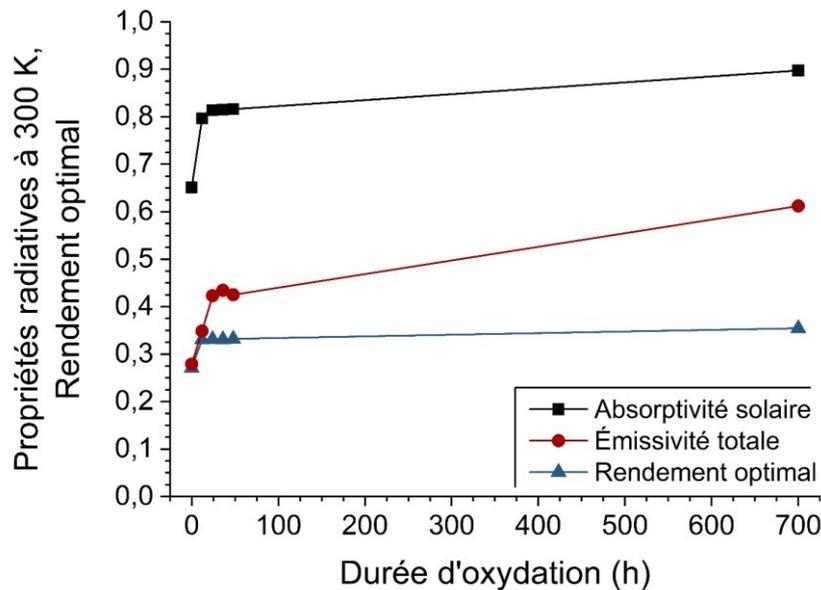


Fig. 4.17 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction du temps d'oxydation des échantillons de Kanthal Super ER oxydés à 1373 K sous air

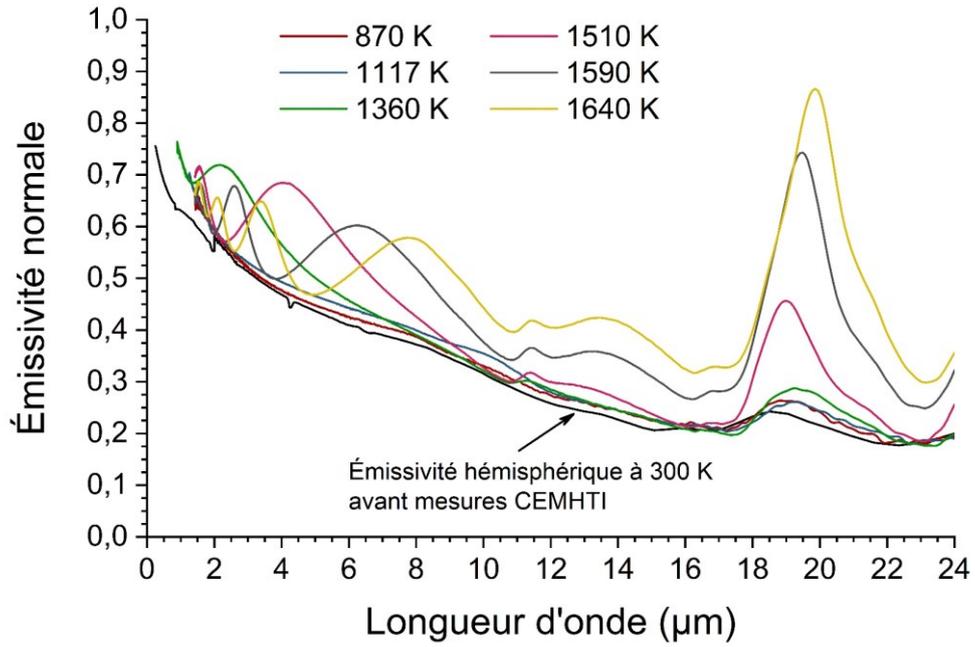
### Propriétés radiatives à haute température

Les mesures effectuées au CEMHTI ont été faites sur un échantillon nu et un oxydé à 1373 K pendant 48 h. L'échantillon de référence s'oxyde en cours de mesure, et donc les mesures exploitables pour le matériau de référence sont uniquement celles faites à 870 et à 1117 K (Fig. 4.18.a). Il est intéressant d'observer l'évolution des oscillations, caractéristiques d'une couche d'oxyde de faible épaisseur. En effet, plus l'état d'oxydation est important, plus les oscillations se décalent vers les grandes longueurs d'onde. Pour l'échantillon oxydé pendant 48 h, les oscillations sont présentes avant la mesure à haute température, puisque cet échantillon possède une couche d'alumine en surface. De plus, une

oxydation *in situ* de l'échantillon n'est visible que sur les mesures effectuées au-delà de 1539 K (en deçà l'oxydation *in situ* n'est pas visible), mise en évidence par le décalage de ces oscillations (Fig. 4.18.b). L'émissivité normale spectrale évolue peu avec la température entre 1369 et 1433 K.

La figure 4.19 montre l'évolution en température de l'émissivité normale totale, obtenue uniquement avec le dispositif du CEMHTI (les échantillons ayant un diamètre trop petit pour le porte-échantillon de MEDIASE). Cette émissivité augmente et évolue quasiment linéairement avec la température pour l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 48 h et entre environ 800 et 1450 K. De plus, l'émissivité totale de cet échantillon ( $\sim 0,60$  à 1100 K) est supérieure à celle de l'échantillon nu ( $\sim 0,50$  à 1100 K), ce qui était attendu, puisque l'émissivité spectrale de l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 48 h est supérieure à celle de l'échantillon nu. Les mesures d'émissivité totale sur l'échantillon de référence pour lesquelles il y a une oxydation *in situ* tendent vers celles de l'échantillon préalablement oxydé. Ainsi, une stabilisation de l'émissivité normale totale avec l'état d'oxydation semble possible. Pour vérifier ou contredire cela, des essais complémentaires avec des échantillons plus longuement oxydés seraient à effectuer.

a) Kanthal Super ER initialement non oxydé



b) Kanthal Super ER oxydé à 1373 K pendant 48 h sous air

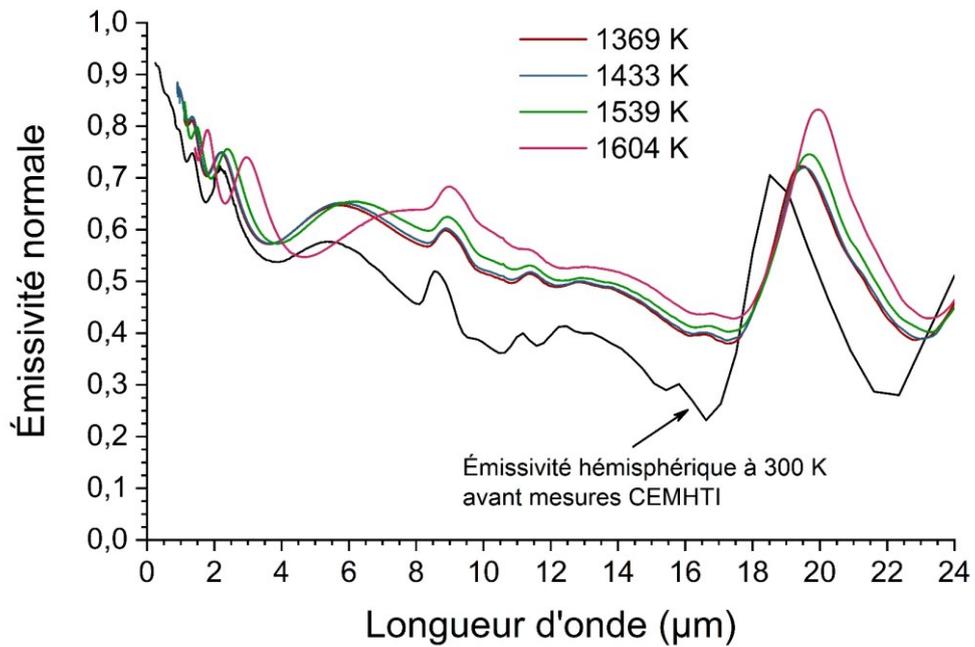


Fig. 4.18 : Émissivité normale spectrale à haute température mesurée au CEMHTI des échantillons de Kanthal Super ER

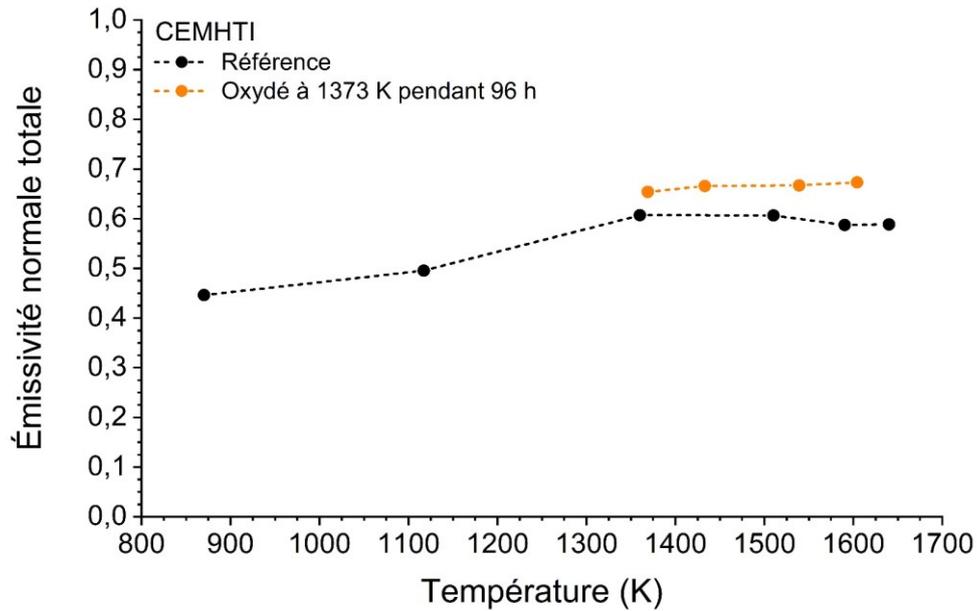


Fig. 4.19 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de Kanthal Super ER nu ou oxydé

## IV.2. Influence du revêtement et de son oxydation

### a) FeCrAlloy

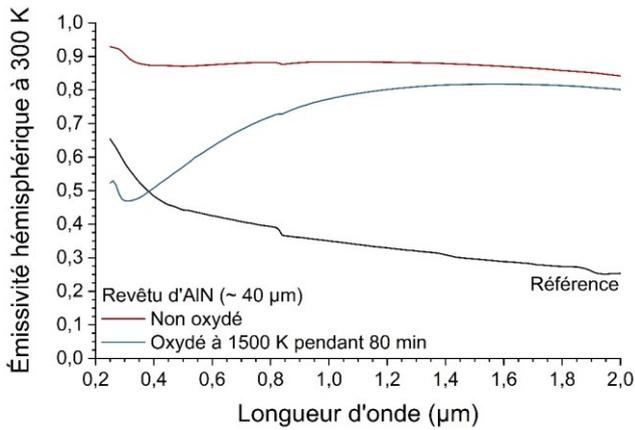
#### Propriétés radiatives à 300 K

Le revêtement d'AlN a comme effet d'accroître l'émissivité hémisphérique sur toute la gamme spectrale de mesure (Fig. 4.20.a). Entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}$ , l'émissivité spectrale est supérieure à 0,85, ce qui présage d'une bonne absorptivité solaire. Cependant, l'émissivité spectrale dans l'infrarouge augmente également, et donc, l'émissivité totale sera plus importante pour l'échantillon revêtu que pour l'échantillon sans revêtement. Les creux du spectre entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  sont caractéristiques de l'AlN. En effet, la figure 4.21 montre des pics de réflectivité ( $1 - \epsilon$ , pour un matériau opaque) de l'AlN dans la même gamme de longueur d'onde.

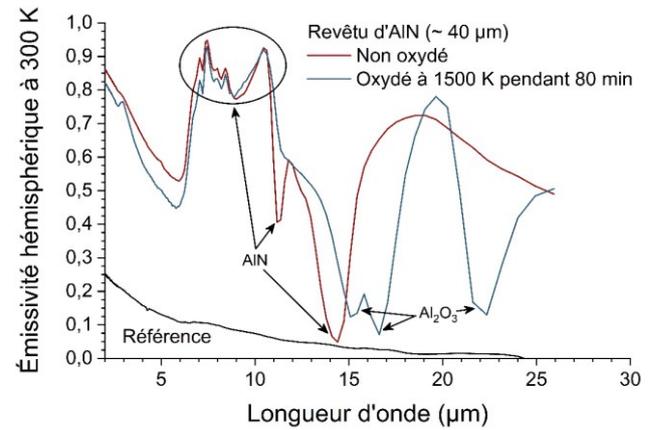
L'échantillon revêtu d'AlN et oxydé à 1500 K pendant 80 min montre une diminution de l'émissivité spectrale entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}$  par rapport à l'échantillon revêtu d'AlN non oxydé, ce qui est néfaste pour l'absorptivité solaire. Entre 2 et 15  $\mu\text{m}$ , il y a moins de différences entre l'émissivité spectrale de l'échantillon revêtu d'AlN et celle de l'échantillon revêtu d'AlN et oxydé à 1500 K pendant 80 min. Au-delà de 15  $\mu\text{m}$ , des chutes brutales de l'émissivité sont visibles, caractéristiques de l'alumine qui s'est formée durant l'oxydation. Les propriétés radiatives intégrées découlent de ces observations (Fig. 4.20.c). Ainsi, l'absorptivité solaire est excellente pour le FeCrAlloy revêtu d'AlN ( $\sim 0,87$ ), et l'émissivité totale est élevée ( $\sim 0,62$ ). Cependant, lorsque le revêtement d'AlN est oxydé, avec une couche d'alumine d'environ 9  $\mu\text{m}$ , l'absorptivité solaire subit une importante diminution ( $\sim 0,68$ ), tout en conservant une forte émissivité totale ( $\sim 0,56$ ), le rendement optimal étant de 0,26,

alors que celui pour l'échantillon revêtu d'AlN non oxydé est de 0,35. Ainsi, l'oxydation du revêtement d'AlN est délétère pour une application dans les récepteurs solaires.

a) Émissivité hémisphérique spectrale – Visible et proche IR



b) Émissivité hémisphérique spectrale – IR



c) Absorptivité solaire, émissivité totale, et rendement optimal

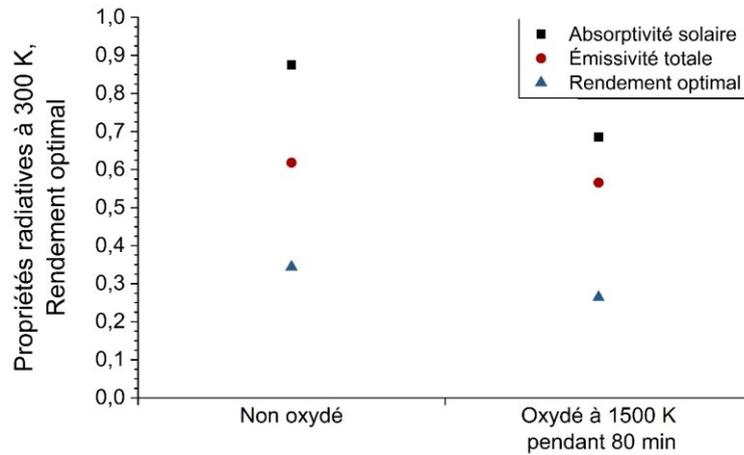


Fig. 4.20 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de FeCrAlloy revêtu d'AlN et oxydé

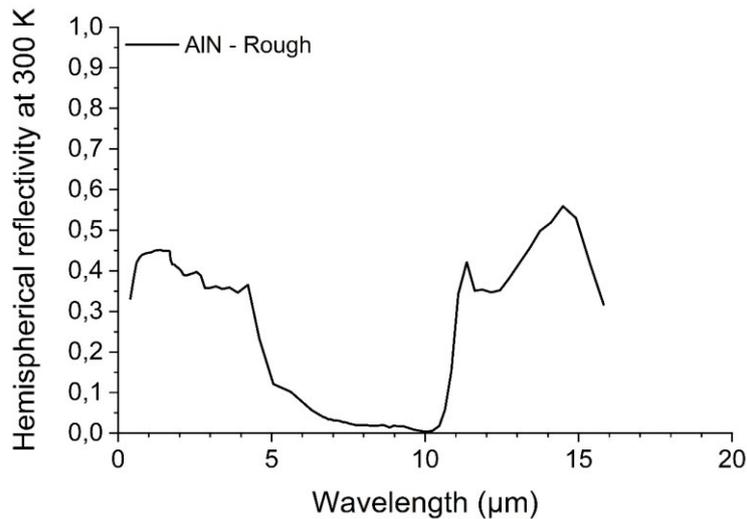
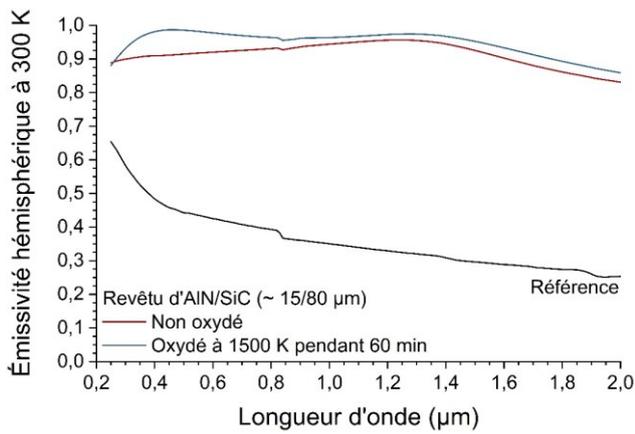


Fig. 4.21 : Réflectivité hémisphérique spectrale de l'AlN ( $\sigma_{RMS} = 0.32 \mu\text{m}$ ) [42]

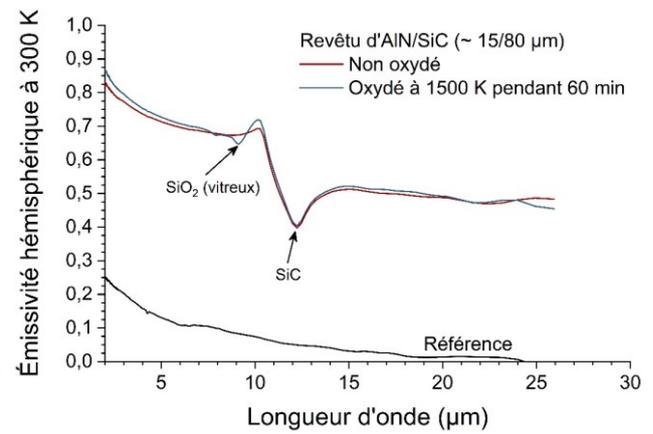
À l'instar du revêtement AlN, le revêtement de AlN/SiC (AlN en sous couche) présente une plus grande émissivité spectrale que l'échantillon nu (Fig. 4.22). Notamment, dans le spectre solaire, l'émissivité hémisphérique dépasse 0,85. La chute d'émissivité à environ  $12,2 \mu\text{m}$  est imputable au SiC, car à cette même longueur d'onde, la réflectivité du SiC connaît un pic (Fig. 4.23). L'émissivité de l'échantillon revêtu de AlN/SiC et oxydé à 1500 K pendant 60 min augmente dans le spectre solaire, tout en variant peu dans l'infrarouge. Toutefois, un creux à environ  $9 \mu\text{m}$  est présent, caractéristique de la présence de silice (Fig. 4.23).

L'absorptivité solaire du FeCrAlloy revêtu AlN/SiC est excellente ( $\sim 0,92$ ), tandis que l'émissivité totale est de 0,56, ce qui conduit à un excellent rendement optimal de 0,37 (Fig. 4.22.b). L'échantillon revêtu de AlN/SiC et oxydé à 1500 K présente une plus forte absorptivité solaire ( $\sim 0,96$ ), tout en conservant une émissivité totale semblable à celle de l'échantillon non oxydé ( $\sim 0,57$ ), impliquant également un excellent rendement optimal de 0,39. Ainsi, cette solution présente un véritable intérêt pour les récepteurs solaires, et ce, même lorsque le revêtement de SiC est oxydé. Toutefois, ce comportement face à l'oxydation doit être confirmé pour de plus grandes durées d'oxydation, et à plus haute température, et la tenue aux chocs thermiques doit aussi être vérifiée.

a) Émissivité hémisphérique spectrale -Visible et proche IR



b) Émissivité hémisphérique spectrale



c) Absorptivité solaire, émissivité totale, et rendement optimal

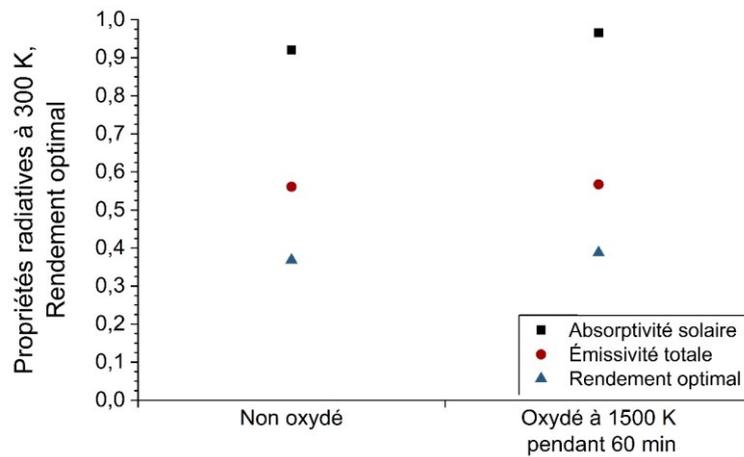


Fig. 4.22 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de FeCrAlloy revêtu de SiC (avec sous-couche AlN) et oxydé

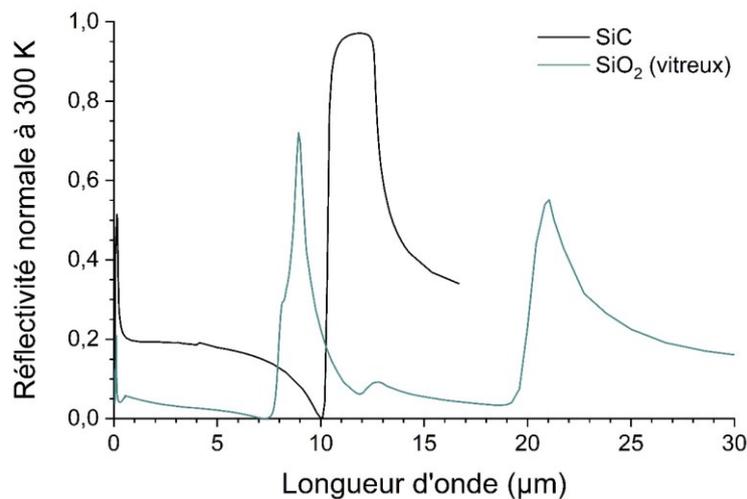


Fig. 4.23 : Réflectivité normale spectrale du SiC et du SiO<sub>2</sub> (vitreux) [154,155]

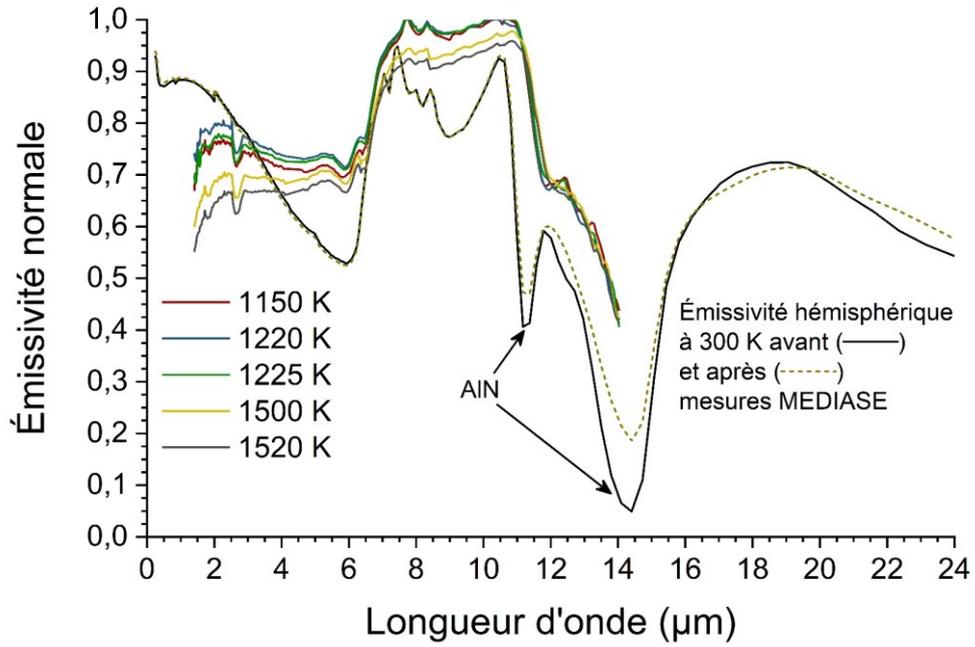
### *Propriétés radiatives à haute température*

L'émissivité normale spectrale d'un échantillon revêtu d'AlN a été mesurée au PROMES, puis ensuite mesurée au CEMHTI. Le spectre d'émissivité hémisphérique à 300 K après les mesures PROMES ne montre pas la présence d'alumine, laissant présumer que durant ces mesures, il n'a pas eu, ou alors très légèrement, d'oxydation *in situ* (Fig. 4.24.a). Par contre, l'oxydation *in situ* de l'échantillon est visible durant les mesures CEMHTI, ce qui se manifeste par des creux caractéristiques de l'alumine vers 18  $\mu\text{m}$  et vers 24  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.24.b). Du fait de la semi-transparence de la couche d'AlN et/ou d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les mesures de température dans MEDIASE par pyro-réflexométrie bichromatique (1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ ) sont moins fiables. Comme la mesure de l'émissivité dépend de la température mesurée, il en découle par conséquent des erreurs sur la mesure (par exemple une émissivité supérieure à 1). Les mesures de température du dispositif du CEMHTI semblent être plus fiables pour cet échantillon, et donc les mesures d'émissivité du CEMHTI sont par conséquent plus fiables. Il est tout de même observé un décalage vers les grandes longueurs d'onde des creux caractéristiques de l'AlN, ce qui correspond à un décalage de la fréquence des phonons.

L'émissivité d'un échantillon revêtu de AlN/SiC a été mesurée au CEMHTI (Fig. 4.25). Aucune mesure n'a pu être effectuée au PROMES du fait d'un décollement du revêtement observé au REHPTS, pouvant induire une pollution dans MEDIASE. Le creux caractéristique de la silice (à  $\sim 9,5 \mu\text{m}$ ) est observé dès la mesure d'émissivité à 1446 K, ce qui implique une oxydation *in situ* de cet échantillon. En dessous de cette température, l'émissivité normale évolue peu sur tout le spectre avec la température. Il est tout de même observé un décalage du pic caractéristique du SiC vers les grandes longueurs d'onde, causé par le décalage de la fréquence des phonons du SiC.

À partir de l'émissivité normale spectrale et de la luminance du corps noir, l'émissivité normale totale a été calculée (Fig. 4.26). Puisque l'émissivité spectrale des échantillons revêtus est plus élevée que celle des échantillons non revêtus, l'émissivité totale suit cette logique. Les émissivités totales des échantillons revêtus d'AlN ou de SiC sont semblables, et augmentent avec la température, car la luminance du corps noir se décale vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température augmente. L'émissivité totale est alors d'environ 0,80 à 1000 K, ce qui est très élevé pour une application de récepteur solaire. L'absorptivité solaire n'a pas pu être calculée, car une partie importante du spectre ( $< 1 \mu\text{m}$ ) n'a pas pu être mesurée.

a) Mesures PROMES



b) Mesures CEMHTI

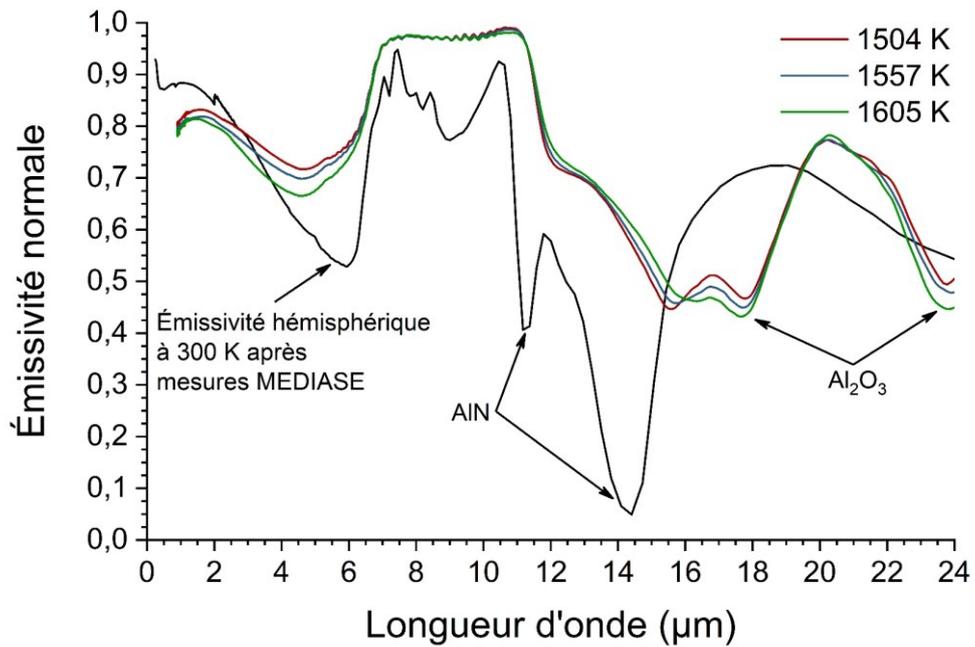


Fig. 4.24 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN non oxydé

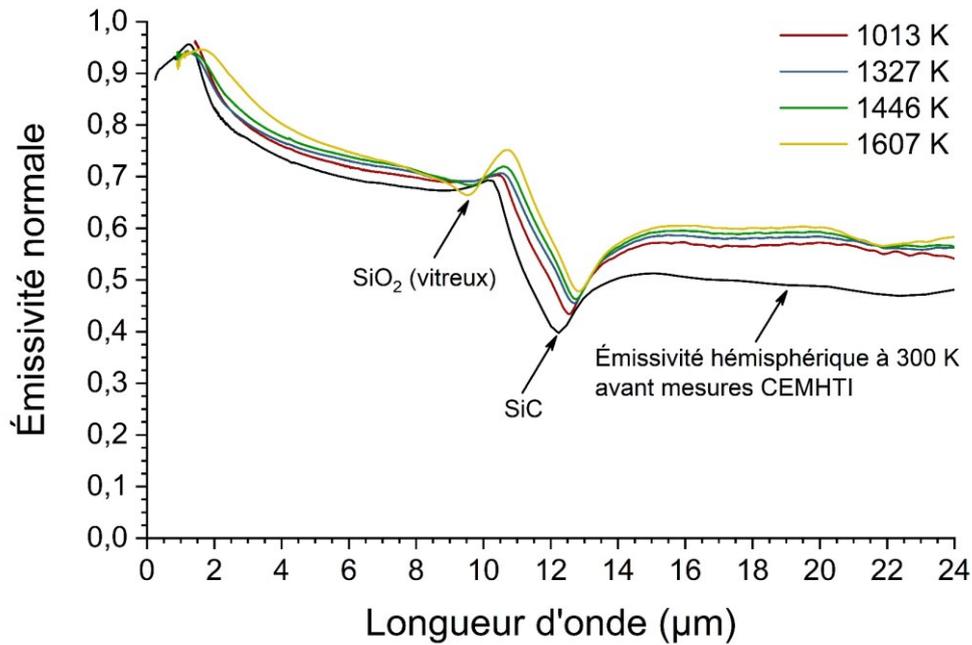


Fig. 4.25 : Émissivité normale spectrale à haute température mesuré au CEMHTI d'un échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC non oxydé préalablement

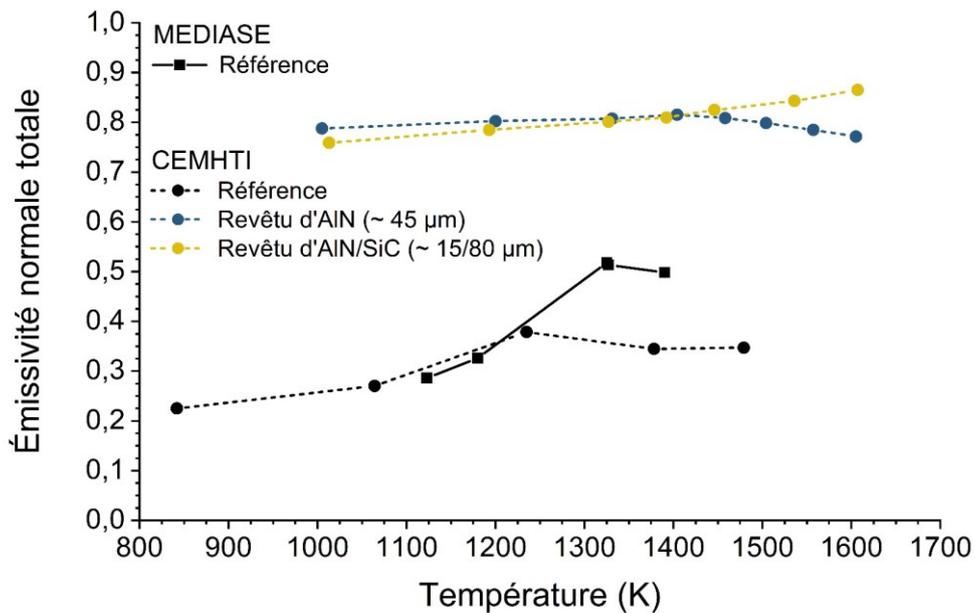


Fig. 4.26 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de FeCrAlloy de référence et revêtus

## b) Kanthal APMT

### Propriétés radiatives à 300 K

L'échantillon revêtu d'AlN présente une excellente émissivité spectrale, supérieure à 0,80, dans le domaine du spectre solaire (Fig. 4.27.a). Parallèlement, l'émissivité spectrale dans l'infrarouge augmente également par rapport à l'échantillon non revêtu (Fig. 4.27.b). Les importantes chutes d'émissivité à 11,2 et à 14,4 μm sont propres à l'AlN. L'émissivité de l'échantillon revêtu d'AlN

oxydé à 1500 K pendant 80 min évolue peu jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ , mais aux plus grandes longueurs d'onde, l'alumine affecte l'émissivité par des creux situés à 14,8, à 16,6, et à 22,3  $\mu\text{m}$ . L'échantillon revêtu d'AlN (15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et oxydé à 1373 K pendant 100 h présente également ce comportement. Cependant, l'émissivité spectrale entre 0,25 et 5  $\mu\text{m}$  diminue fortement. Cet effet, également observé sur le FeCrAlloy revêtu d'AlN et oxydé, est néfaste, car il implique une diminution de l'absorptivité solaire.

La figure 4.27.c montre que dans un premier temps, le revêtement permet d'accroître fortement l'absorptivité solaire (jusqu'à environ 0,89), ainsi que l'émissivité totale (jusqu'à environ 0,71), mais dans un second temps, l'important état d'oxydation du revêtement induit une forte réduction de l'absorptivité solaire (chutant à environ 0,49), tout en conservant une forte émissivité totale (~0,67). Le rendement optimal pour cet échantillon est alors d'environ 0,18, tandis qu'il est de 0,34 pour le Kanthal APMT revêtu d'AlN non oxydé, ce qui représente une forte chute. Ainsi, le revêtement d'AlN, lorsqu'il est fortement oxydé, n'est pas compatible avec une application de récepteur solaire.

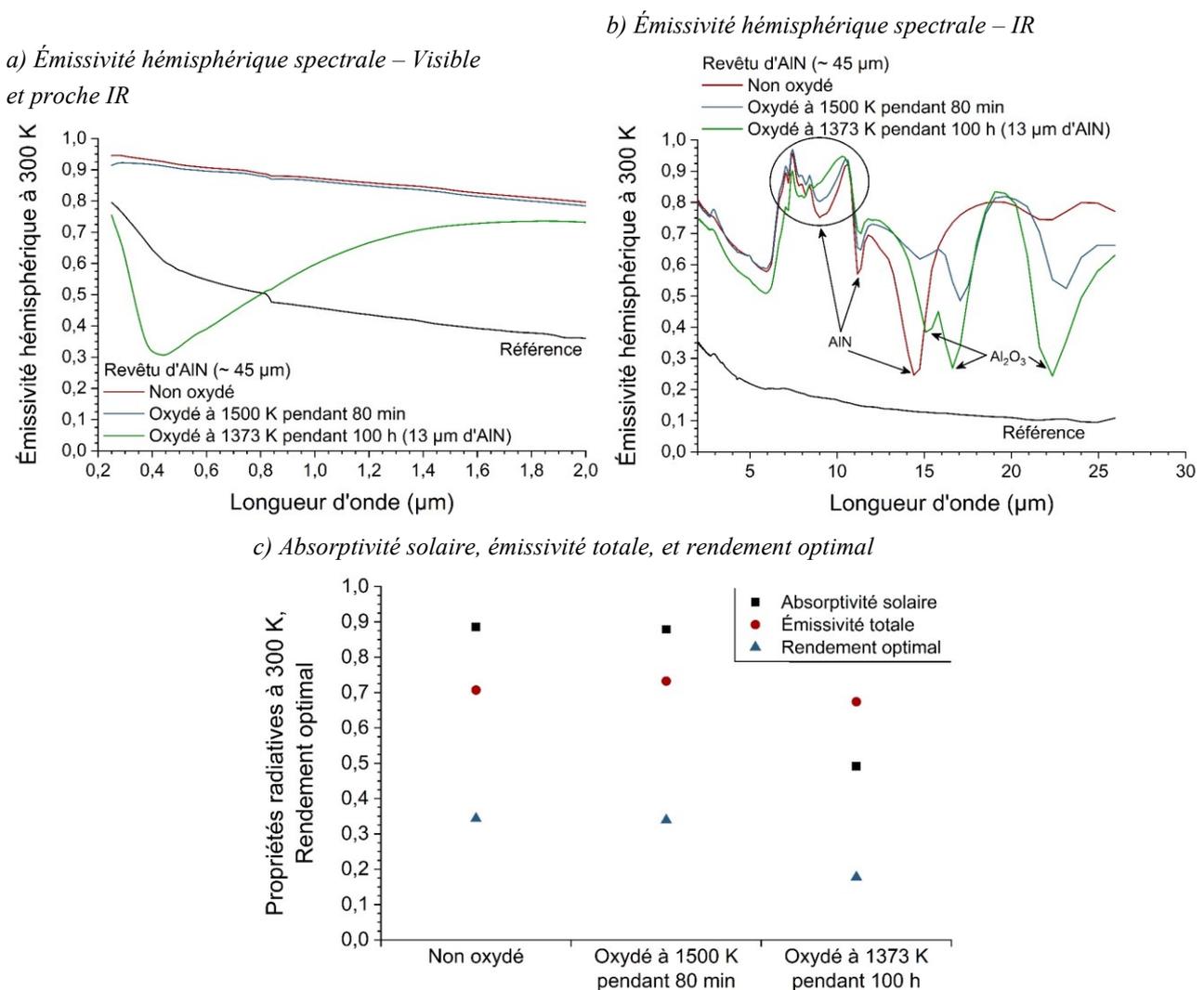
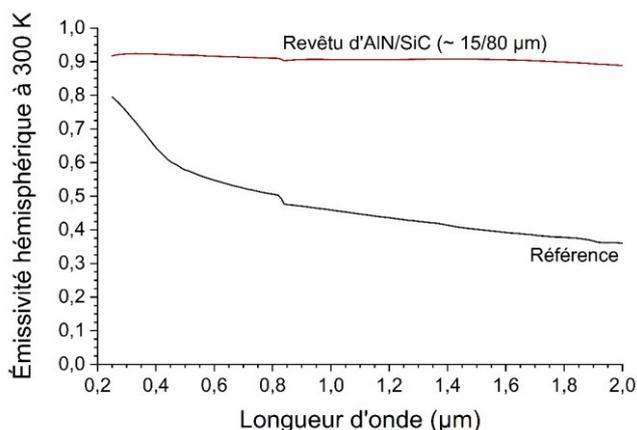


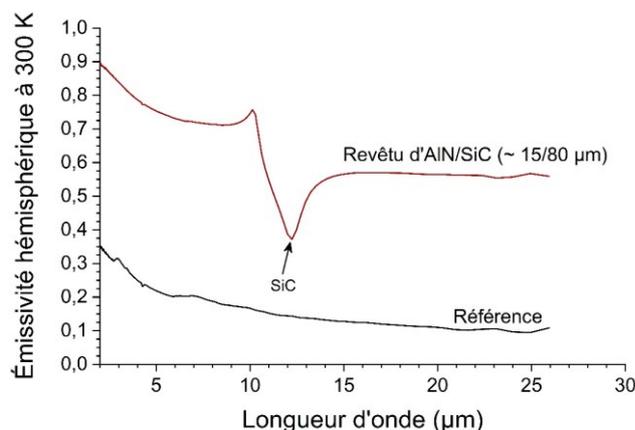
Fig. 4.27 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydés

L'échantillon revêtu de AlN/SiC présente un comportement similaire à celui revêtu d'AlN (Fig. 4.28). Son émissivité spectrale augmente sur tout le spectre de longueur d'onde en comparaison avec l'échantillon non revêtu. Les deux différences notables sont une plus forte émissivité entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}$  (environ 0,90), et la présence d'une chute de l'émissivité à 12,2  $\mu\text{m}$  caractéristique du SiC. Ainsi, l'absorptivité solaire du Kanthal APMT revêtu de AlN/SiC est excellente ( $\sim 0,91$ ), mais son émissivité totale est également importante ( $\sim 0,60$ ), conduisant à un rendement optimal de 0,34. C'est donc une bonne solution pour les récepteurs solaires, mais des études complémentaires doivent être faites pour démontrer les capacités de cette solution.

a) Émissivité hémisphérique spectrale – Visible et proche IR



b) Émissivité hémisphérique spectrale – IR



c) Absorptivité solaire, émissivité totale, et rendement optimal

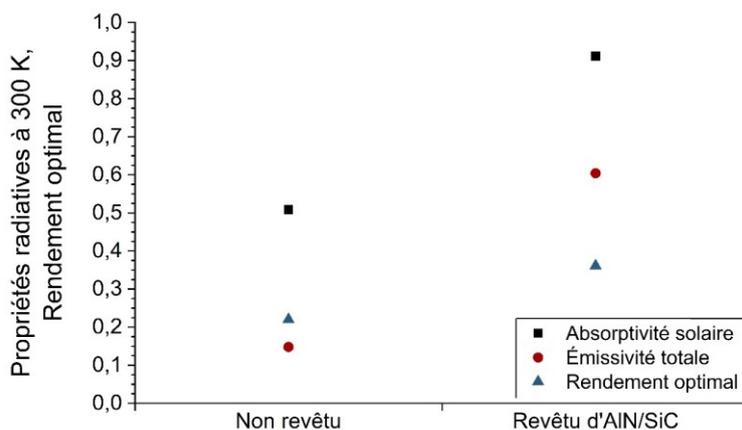


Fig. 4.28 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal APMT revêtu de SiC (avec sous-couche d'AlN) et oxydé

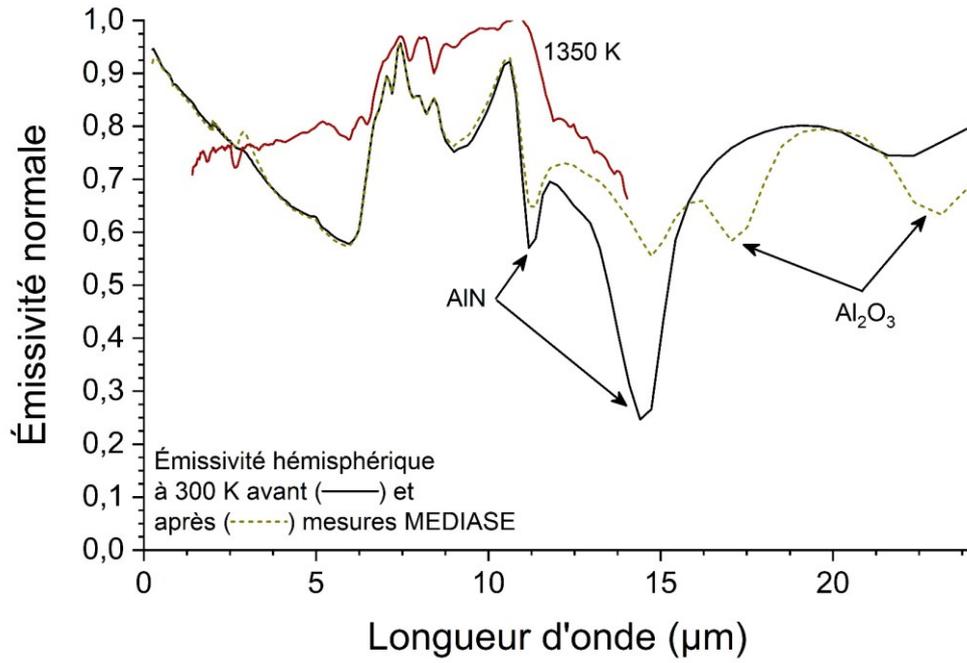
### Propriétés radiatives à haute température

L'émissivité normale spectrale d'un échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN a été mesurée au PROMES. Peu de mesures PROMES de l'émissivité ont été exploitables, à cause de la semi-transparence de la couche d'AlN et/ou d'alumine, qui ne permet pas une mesure précise de la température. Durant les mesures dans MEDIASE, il y a eu une oxydation *in situ* (les mesures ayant été faites jusqu'à environ 1500 K), ce qui est indiqué par la présence d'alumine sur le spectre de

l'émissivité à 300 K après les mesures (Fig. 4.29.a). L'émissivité normale de cet échantillon, considéré comme faiblement oxydé, a été mesurée au CEMHTI (Fig. 4.29.b). En dessous de 2,2  $\mu\text{m}$ , l'émissivité spectrale diminue avec la température, ainsi qu'après 16  $\mu\text{m}$ . Entre 2,2 et 16  $\mu\text{m}$ , l'émissivité spectrale augmente. De plus, les creux caractéristiques de l'AlN se décalent vers les grandes longueurs d'onde, ce qui est occasionné par la dépendance en température de la fréquence des phonons. La figure 4.30 montre qu'entre 1,4 et 14  $\mu\text{m}$ , l'émissivité normale spectrale de l'échantillon revêtu de AlN/SiC augmente avec la température. Il est observé que le creux causé par le SiC se décale également avec la température vers les grandes longueurs d'onde.

L'émissivité normale totale des échantillons revêtus est plus importante que celle des échantillons d'alliage de référence (Fig. 4.31). De plus, elle augmente avec la température, ce qui est causé par le décalage de la luminance de corps noir vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température augmente, et par le fait que l'émissivité spectrale des échantillons revêtus diminue globalement vers les courtes longueurs d'onde. Les valeurs d'émissivité totale sont assez importantes (supérieures à 0,76), mais comme il a été dit précédemment, l'absorptivité solaire est un critère plus important que l'émissivité totale. Comme les mesures d'émissivité sont faites après 0,9  $\mu\text{m}$ , cette donnée n'est pas disponible.

a) Mesures PROMES



b) Mesures CEMHTI

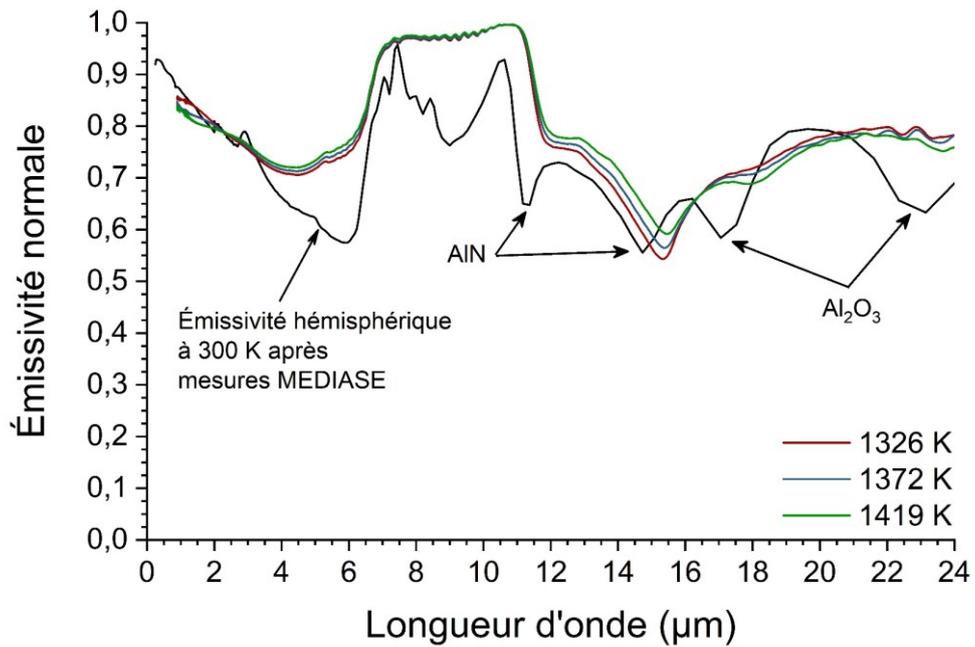


Fig. 4.29 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN non oxydé

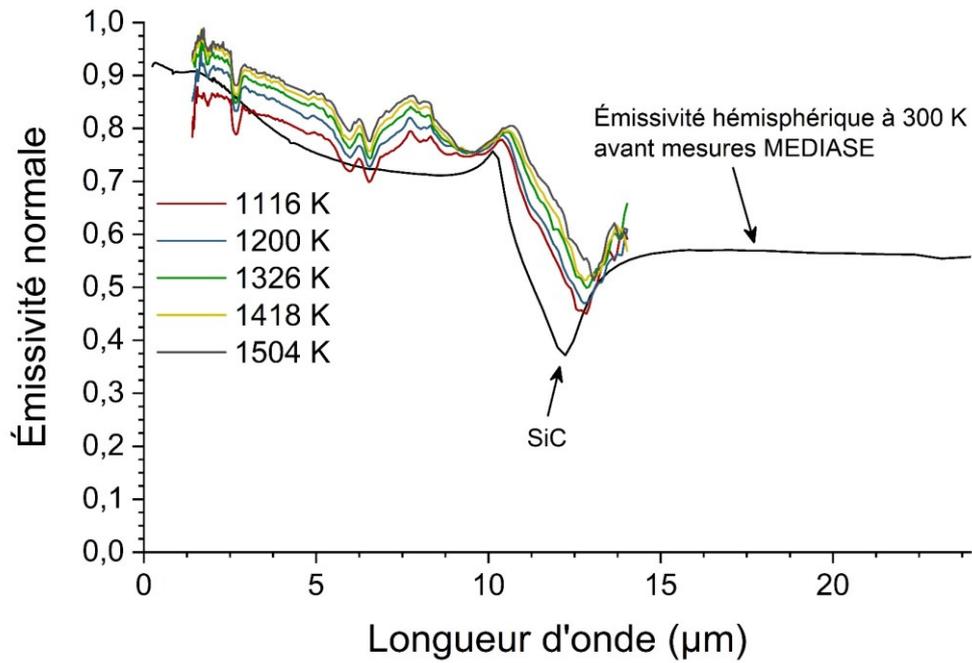


Fig. 4.30 : Émissivité normale spectrale à haute température mesurée au PROMES d'un échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN/SiC non oxydé préalablement

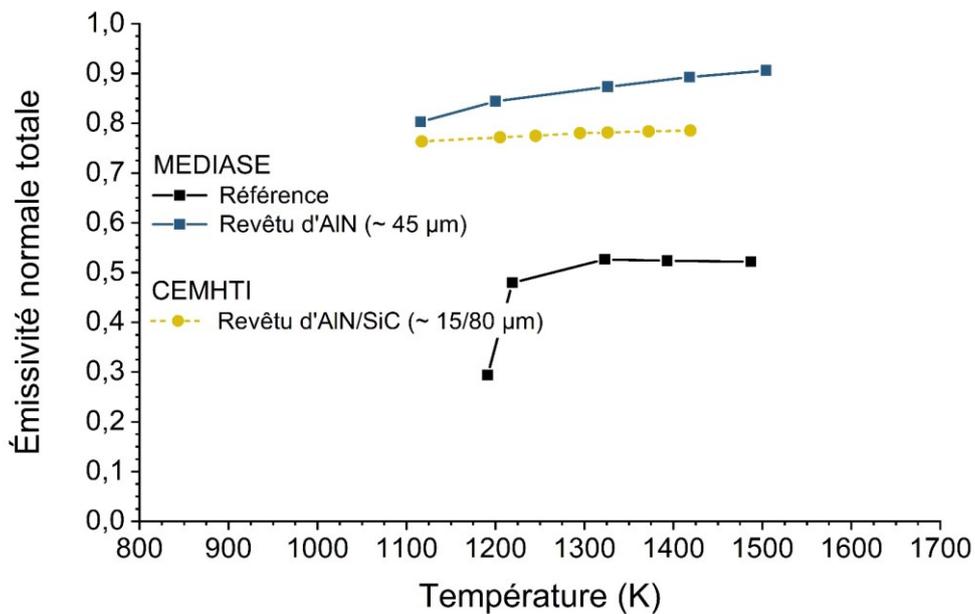


Fig. 4.31 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de Kanthal APMT revêtu

### c) Kanthal Super ER

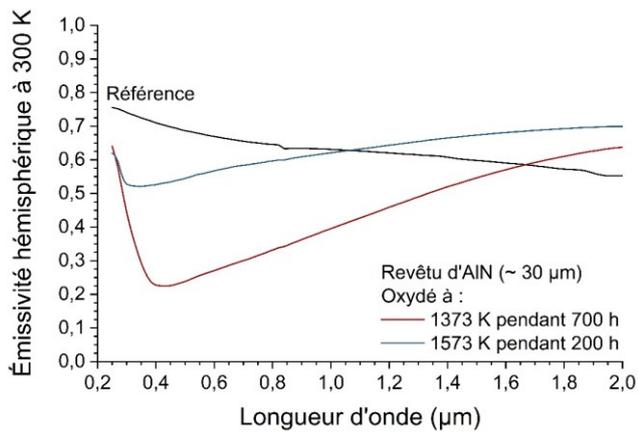
#### Propriétés radiatives à 300 K

Deux échantillons de Kanthal Super ER revêtus d'AlN ont été oxydés au SIMaP à 1373 K pendant 700 h et à 1573 K pendant 200 h. Ces échantillons montrent une faible émissivité dans la gamme spectrale de l'irradiance solaire, inférieure à 0,8, et avec un minimum de 0,22 à 0,4 µm pour

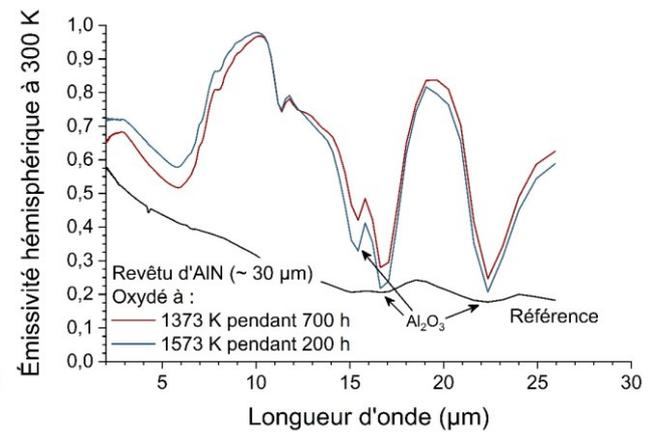
l'échantillon revêtu et oxydé à 1373 K pendant 700 h (Fig. 4.32). Cela est dû à la forte épaisseur d'oxyde formé (supérieure à 40  $\mu\text{m}$ ). L'émissivité de l'échantillon oxydé à 1573 K pendant 200 h est légèrement plus forte que pour l'autre échantillon, ce qui vraisemblablement imputable à la porosité de la couche d'oxyde [156]. Après 10  $\mu\text{m}$ , le spectre de l'émissivité présente les creux caractéristiques de l'alumine, et varie peu entre les deux échantillons. L'absorptivité solaire de ces échantillons est très faible (0,34 et 0,59 pour les échantillons oxydés à 1373 K et à 1573 K respectivement), alors que leur émissivité totale est très forte ( $\sim 0,68$ ), impliquant un rendement optimal de 0,12 pour l'échantillon oxydé à 1373 K, et de 0,22 pour celui oxydé à 1573 K. Ces dernières valeurs sont très basses, et confirment que le revêtement d'AlN n'est pas une bonne solution pour des récepteurs solaires devant atteindre plus de 1300 K.

Des mesures d'émissivité ont été faites sur un échantillon uniquement revêtu de SiC et oxydé à 1373 K sous air (Fig. 4.33). L'émissivité entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}$  est excellente ( $> 0,80$ ) (Fig. 4.33.a). Elle est importante aux plus grandes longueurs d'onde, ce qui impactera l'émissivité totale. La chute d'émissivité à 12,2 est due au SiC. Lorsque l'échantillon est oxydé, des oscillations sont présentes entre environ 0,25 et 7  $\mu\text{m}$ . Elles sont causées par des interférences électromagnétiques dans la couche de silice formée durant l'oxydation. La silice se manifeste également par des chutes d'émissivité à 9 et 21  $\mu\text{m}$ . L'absorptivité solaire du Kanthal Super ER revêtu de SiC est excellente (0,86), et augmente avec l'oxydation (0,91 pour les deux durées d'oxydation) (Fig. 4.33.b). L'émissivité totale passe de 0,63 pour la mesure sans oxydation, à 0,66 pour les mesures de l'échantillon oxydé. Le rendement optimal du Kanthal Super ER revêtu de SiC et non oxydé est d'environ 0,33, et celui des échantillons oxydés à 1373 K est de 0,36. Ainsi, ces premiers résultats indiquent que la solution impliquant un revêtement de SiC peut être une bonne solution. Le carbure de silicium a été envisagé tardivement (il fait suite aux résultats négatifs obtenus sur l'AlN seul). Ainsi, cette solution n'a pas été étudiée en profondeur, et des études complémentaires sont à faire afin de déterminer leurs propriétés radiatives à haute température et pour des états d'oxydation plus importants.

a) Émissivité hémisphérique spectrale – Visible et proche IR



b) Émissivité hémisphérique spectrale – IR



c) Absorptivité solaire, émissivité totale, et rendement optimal

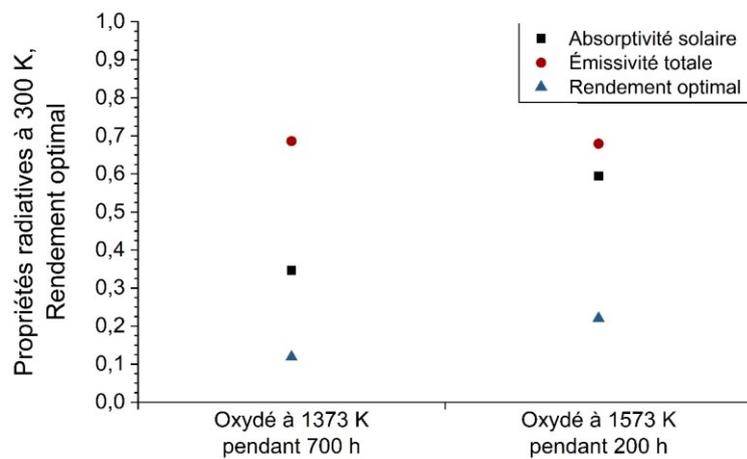
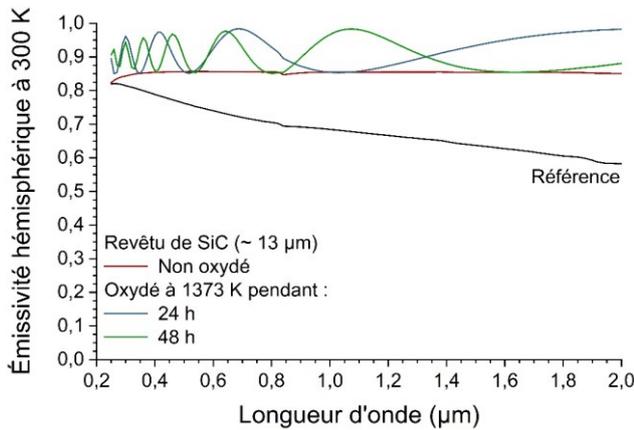
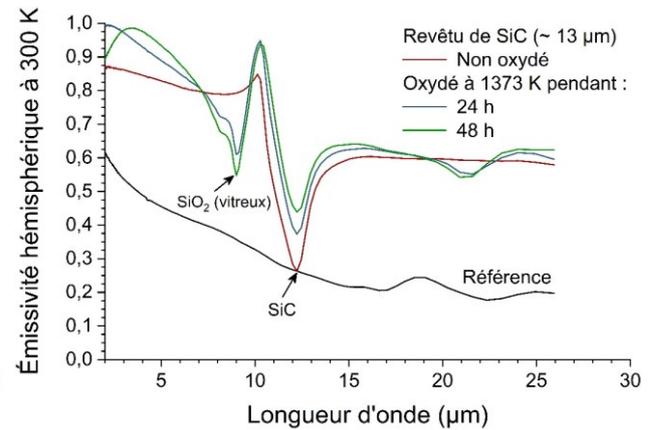


Fig. 4.32 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER revêtus d'AlN et oxydés

a) Émissivité hémisphérique spectrale – Visible et proche IR



b) Émissivité hémisphérique spectrale – IR



c) Absorptivité solaire, émissivité totale, et rendement optimal

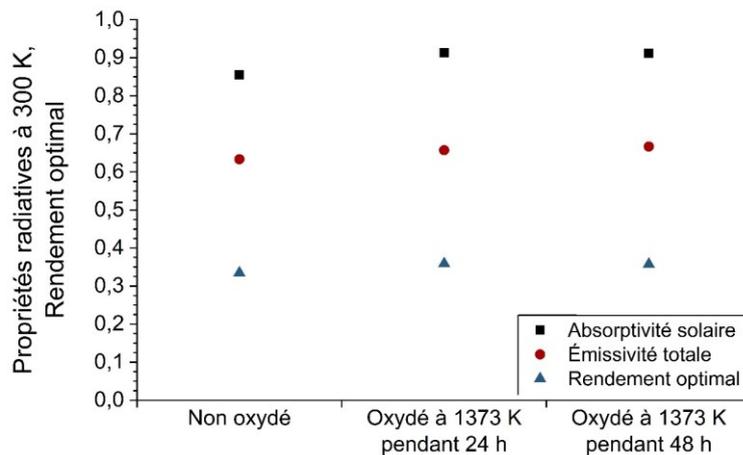


Fig. 4.33 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER revêtu de SiC et oxydés

### IV.3. Conclusions

#### a) Effet de l'oxydation sur les propriétés radiatives des matériaux de référence

La figure 4.34 présente les rendements optimaux des différents matériaux oxydés à 1373 K en fonction de la durée d'oxydation. L'Inconel 625 possède un fort rendement optimal lorsqu'il est oxydé, mais possédant une mauvaise résistance à l'oxydation, il n'est pas adéquat tel quel pour les récepteurs solaires. Le FeCrAlloy oxydé possède le plus faible rendement optimal des quatre matériaux étudiés. Ceci est dû à son absorptivité solaire ( $\sim 0,72$ ), qui est faible en comparaison de celle des autres matériaux. Le Kanthal APMT oxydé a une absorptivité solaire similaire au FeCrAlloy oxydé, mais une plus faible émissivité totale, entraînant un meilleur rendement optimal. Enfin, le Kanthal Super ER oxydé présente le meilleur rendement optimal ( $\sim 0,36$  pour l'échantillon oxydé à 1373 K pendant 700 h). Cela rend ce matériau particulièrement intéressant pour une application de récepteur solaire à 1373 K.

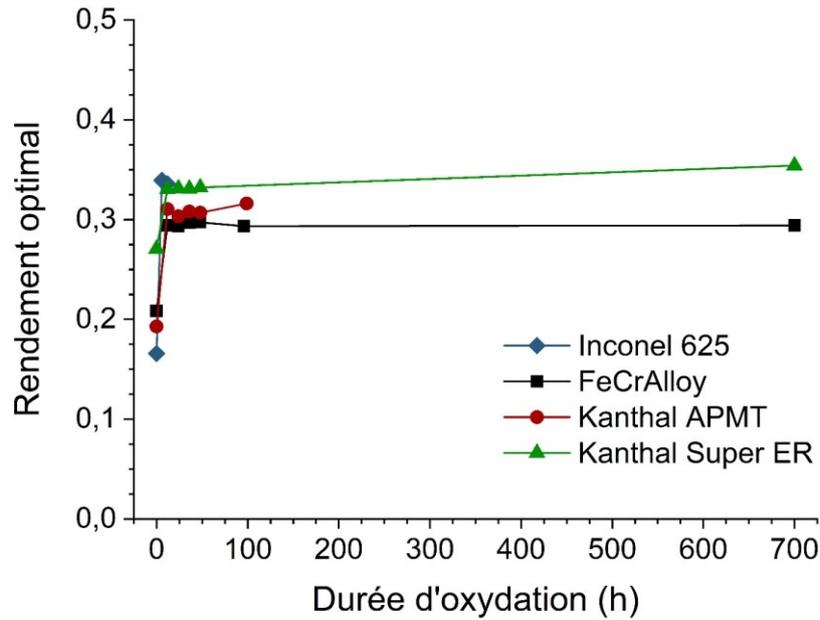


Fig. 4.34 : Évolution du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des différents matériaux étudiés et oxydés à 1373 K sous air

#### b) Effet du revêtement et de son oxydation sur les propriétés radiatives

Le revêtement d'AlN permet d'accroître de façon notable l'absorptivité solaire à 300 K sur tous les substrats. Celle-ci est d'environ 0,90 pour des revêtements d'AlN compris entre 40 et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, valeur excellente pour les récepteurs solaires, même si l'émissivité totale à 300 K est élevée ( $\sim 0,60$ ). Le rendement optimal des matériaux revêtus d'AlN non oxydé se situe aux environs de 0,34. Cependant, l'oxydation de l'AlN dégrade fortement le rendement optimal, qui atteint des valeurs inférieures à 0,30, voire 0,20. Ce comportement est dû à l'épaisse couche d'oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) formée lors de l'oxydation. En effet, la réflectivité de l'alumine dans le spectre solaire étant très forte, l'émissivité dans cette même gamme de longueur d'onde est faible [157]. Ainsi, à haute température ( $> 1300$  K), il n'est pas recommandé d'employer cette solution pour les récepteurs solaires. Cependant, pour de plus basses températures ( $< 1300$  K) où la cinétique d'oxydation de l'AlN est moins rapide, cette solution pourrait être viable. Cela nécessite des travaux complémentaires afin de valider cette solution. Cette dernière pourrait également être intéressante pour des applications ne requérant pas une excellente absorptivité solaire.

L'étude préliminaire faite sur les revêtements en AlN/SiC et SiC permet de montrer que cette solution est davantage viable pour les récepteurs solaires. Le rendement optimal des alliages revêtus d'AlN/SiC et de SiC se situe entre 0,33 et 0,36 dans ce travail. De plus, ces excellentes valeurs semblent être conservées malgré l'oxydation. Cependant, il est essentiel d'étudier les propriétés radiatives des matériaux revêtus d'AlN/SiC ou de SiC pour des états d'oxydation plus importants (plus longues durées d'oxydation, ou plus haute température), afin de déterminer l'impact des

épaisseurs de silice. De plus, des mesures des propriétés radiatives à haute température sur les matériaux revêtus d'AlN/SiC ou de SiC et oxydés sont nécessaires.

### **c) Conclusions sur les matériaux produisant une couche d'alumine**

Globalement, le choix d'un matériau produisant une couche d'alumine durant l'oxydation n'est pas une bonne solution. Dans un premier temps, lorsque l'alumine est de faible épaisseur (environ inférieure à 10  $\mu\text{m}$ ), l'absorptivité solaire va s'accroître fortement. L'émissivité totale augmente simultanément. Par la suite, pour des importantes épaisseurs de la couche d'alumine ( $> 10 \mu\text{m}$ ), l'effet de l'oxyde est délétère pour l'absorptivité solaire, ce qui est observé sur les matériaux revêtus d'AlN. Ainsi, les matériaux produisant de l'alumine comme couche d'oxyde doivent être employés à des températures pour lesquelles la cinétique d'oxydation est lente afin d'obtenir de faibles épaisseurs d'oxyde.

## Conclusions et perspectives

---

### *Conclusions sur l'état de l'art*

Le premier chapitre de cette thèse a mis en exergue la nécessité d'employer de nouveaux matériaux, afin d'augmenter la température de fonctionnement des récepteurs solaires, ce qui *in fine* permettra de rendre les centrales solaires à tour plus compétitives, par le biais de meilleurs rendements. Les matériaux qui sont les plus à même de fonctionner à très haute température (au-delà de 1200 K) ont été identifiés. Parmi ces matériaux, les superalliages à base nickel formant de l'alumine présentent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, et une bonne résistance à l'oxydation. Les alliages à base Fe-Cr-Al sont de bons candidats. Ces matériaux ont une excellente résistance à l'oxydation, et de bonnes propriétés mécaniques dans le cas où ils sont alliés, avec du molybdène (Kanthal APMT). Des matériaux plus originaux, car moins employés, ont été identifiés pour leurs excellentes propriétés. Les plus notables étant les intermétalliques à base  $\text{MoSi}_2$ , les phases MAX (comme le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ), ou les composites à matrice céramique (CMC, avec l'exemple du SiC/SiC). Cependant, leur manque de maturité, leur manque de commercialisation, et/ou leur coût important rendent ces matériaux hypothétiques pour une utilisation dans les récepteurs solaires.

La solution d'un revêtement en céramique sur des superalliages a été envisagée afin d'accroître la durée de vie des récepteurs solaires, grâce à l'amélioration de la résistance à l'oxydation. Cette solution permettrait également d'améliorer les propriétés radiatives des récepteurs, impliquant de meilleurs rendements de conversion de l'énergie solaire. Le nitrure d'aluminium, AlN, et le carbure de silicium, SiC, ont été sélectionnés comme revêtements car ils possèdent une bonne résistance à l'oxydation.

### *Comportement des matériaux en oxydation et tenue à haute température*

Des essais d'oxydation ont ensuite été effectués sur différents alliages métalliques (Inconel 625, FeCrAlloy, Kanthal APMT, et Kanthal Super ER). Ces essais ont permis de déterminer leur résistance à l'oxydation. De même, des échantillons d'alliages revêtus d'AlN, de AlN/SiC et de SiC ont été oxydés à haute température (supérieures à 1373 K), et la tenue des revêtements sur les différents alliages a été étudiée.

### **Alliages sans revêtement**

L'Inconel 625 ne semble pas viable à long terme à 1373 K, puisque la partie superficielle de l'oxyde formé se décolle après 36 h à 1373 K sous air. Cela est causé par une différence de CTE entre l'Inconel 625 et les oxydes formés dans cette couche superficielle. De plus, le gain de masse surfacique enregistré pour ce matériau à 1373 K jusqu'à 36 h est bien supérieur

aux gains de masse des autres alliages, impliquant une cinétique d'oxydation rapide, et donc une plus faible durée de vie.

Le FeCrAlloy et le Kanthal APMT ont un comportement similaire. Ils possèdent une très bonne résistance à l'oxydation à 1373 K, grâce à un oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$  pour le FeCrAlloy, et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour l'APMT) dense et adhérent impliquant un mécanisme d'oxydation gouverné par la diffusion de l'oxygène et/ou de l'aluminium dans la couche d'oxyde, et plus précisément située aux joints de grain. Il en va de même pour le Kanthal Super ER, dont la résistance à l'oxydation à 1373 K est excellente. Elle est due de nouveau à un oxyde dense et adhérent, entraînant un mécanisme de diffusion à travers la couche d'oxyde. Toutefois, à plus haute température ( $> 1600$  K), la cinétique d'oxydation du FeCrAlloy, du Kanthal APMT, et du Kanthal Super ER est très rapide.

### **Alliages revêtus d'AlN**

Les revêtements d'AlN déposés sur l'Inconel 625, le FeCrAlloy, et le Kanthal APMT ont rencontré des problèmes de tenue (décollements et fissures) lors des essais à haute température. Cela est dû à la forte différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'AlN (entre  $4\text{-}6 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), et des alliages métalliques (supérieurs à  $10 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), entraînant de fortes contraintes thermomécaniques. Cependant, il semble que ces endommagements du revêtement soient moins prononcés sur le Kanthal APMT revêtu, car ces échantillons ont été pré-oxydés avant dépôt, la couche d'oxyde ainsi formée agissant comme une couche d'accommodation. Des décollements d'AlN sont également observés sur le TZM revêtu lors des essais à haute température. Cela a comme conséquence l'oxydation (catastrophique) du TZM. Ainsi, ce substrat est inenvisageable tant que les problèmes liés à la tenue du revêtement ne sont pas résolus. Le Kanthal Super ER revêtu d'AlN semble une meilleure solution, puisque les revêtements ne semblent pas présenter d'endommagement lors des essais à haute température. Cependant, pour tous les substrats, le revêtement d'AlN a une cinétique d'oxydation linéaire, causé par la formation d'alumine poreuse, et entraînant la consommation complète de l'AlN au bout de 500 h à 1373 K. Cette faible durée n'est pas compatible avec la durée de vie d'un récepteur solaire. Toutefois, la couche d'AlN peut servir de couche sacrificielle, permettant de protéger le substrat pendant une durée donnée.

### **Alliages revêtus d'AlN/SiC et de SiC**

Le revêtement de AlN/SiC sur le FeCrAlloy présente des décollements très importants lors d'essais à haute température, du fait de la forte différence de CTE entre l'alliage et les revêtements. Toutefois, les résultats préliminaires obtenus sur le Kanthal Super ER revêtu

uniquement de SiC sont plus encourageants. En effet, le revêtement de SiC présente une excellente tenue sur le Kanthal Super ER, vraisemblablement due à des CTE plus proches, le CTE du Kanthal Super ER n'étant cependant pas connu à haute température. De plus, la couche de SiC semble réduire la cinétique d'oxydation. De ce point de vue, le SiC paraît être un meilleur choix que l'AlN. Toutefois, des études complémentaires sont nécessaires afin d'étudier la tenue et la résistance à l'oxydation de cette solution pour des durées d'oxydation plus longues (au-delà de 48 h).

### *Propriétés radiatives à température ambiante et à haute température*

Les propriétés radiatives requises dans le cas d'un récepteur solaire sont une forte absorptivité solaire, et une émissivité totale la plus faible possible. L'oxydation a un fort impact sur ces propriétés, et il est donc nécessaire de connaître l'évolution des propriétés avec l'oxydation. Ainsi, des mesures d'émissivité à température ambiante et à haute température ont été effectuées sur des alliages avec et sans revêtement et oxydés ou non.

### **Alliages sans revêtement**

Les alliages non oxydés étudiés possèdent un comportement sélectif, c'est-à-dire une plus forte émissivité dans le spectre solaire que dans le domaine infrarouge. L'inconel 625 oxydé à 1373 K pendant 12 h perd de sa sélectivité (le ratio absorptivité solaire/émissivité totale chute avec l'oxydation), à cause d'une forte émissivité totale, mais possède tout de même une forte absorptivité solaire ( $\sim 0,86$ ), ce qui est essentiel.

Du fait que l'oxyde formé sur le FeCrAlloy et le Kanthal APMT est essentiellement constitué d'alumine, l'évolution des propriétés radiatives avec l'oxydation est similaire pour ces deux matériaux. Pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 6  $\mu\text{m}$ , des interférences électromagnétiques apparaissent sous la forme d'oscillations de l'émissivité spectrale pour des longueurs d'onde inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , et sont dues à la semi transparence de l'oxyde. Ainsi, pour des épaisseurs d'oxyde plus importantes, ces oscillations s'estompent, car l'oxyde s'opacifie. Plus globalement, il est observé un accroissement avec l'oxydation de l'émissivité spectrale dans la gamme de longueur d'onde du rayonnement solaire, induisant une amélioration de l'absorptivité solaire (atteignant environ 0,70). L'émissivité totale augmente également avec l'avancement de l'oxydation, mais reste faible (inférieure à 0,50), induisant un rapport  $\alpha/\varepsilon$  de 1,4.

Le Kanthal Super ER oxydé à 1373 K jusqu'à 700 h présente une forte absorptivité solaire ( $> 0,80$ ), ce qui est souhaité. L'émissivité croît également avec l'oxydation (atteignant 0,60 pour une durée d'oxydation de 700 h). Malgré cela, le Kanthal Super ER semble être un bon

choix de ce point de vue pour les récepteurs solaires. Cependant, il a été montré que ce même matériau oxydé à 1573 K pendant 200 h possède une faible absorptivité solaire, à cause de la forte épaisseur de la couche d'oxyde (environ 16  $\mu\text{m}$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pas ou peu transparente et surtout très réfléchissante.

### **Alliages revêtus d'AlN**

Initialement, les alliages revêtu d'AlN ont une l'absorptivité solaire d'environ 0,90, ce qui est un gain notable par rapport aux alliages nus ( $\alpha_{\text{sol}}$  entre 0,40 et 0,60). Parallèlement, le revêtement d'AlN fait augmenter sensiblement l'émissivité totale, pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,60. Malgré cette forte émissivité totale, cette solution a de prime abord un intérêt pour les récepteurs solaires, le rapport  $\alpha/\varepsilon$  étant voisin de 1,5. Toutefois, l'oxydation de l'AlN a un impact délétère sur l'absorptivité solaire. Les épaisses couches d'alumine formées durant l'oxydation possèdent une faible émissivité dans le spectre solaire, ce qui réduit l'absorptivité solaire (à 0,70 dans le meilleur cas, et à 0,40 pour le pire cas). Ainsi, ces résultats montrent que pour les récepteurs solaires cette solution n'est pas envisageable, car le critère de la forte absorptivité solaire n'est pas respecté (lorsque que le revêtement est oxydé).

### **Alliages revêtus d'AlN/SiC et de SiC**

Les revêtements de AlN/SiC et de SiC affectent les propriétés radiatives semblablement au revêtement d'AlN. Ainsi, bien que l'émissivité totale soit accrue par rapport aux alliages nus, à cause du revêtement (avec des valeurs de l'ordre de 0,60), les revêtements de AlN/SiC et de SiC permet également d'augmenter l'absorptivité solaire (aux alentours de 0,90). L'emploi du SiC comme revêtement est appropriée pour les récepteurs solaires, d'autant plus que l'étude préliminaire réalisée dans ce travail montre que ces propriétés radiatives, notamment l'absorptivité solaire, sont maintenues pendant l'oxydation, voire même légèrement améliorées.

### *Conclusions et perspectives*

L'état de l'art a montré l'importance de développer des centrales solaires à tour plus performantes, notamment afin de réduire leur coût. Cela peut être réalisé par l'emploi de cycles thermodynamiques combinés (Brayton + Rankine), impliquant l'accroissement de la température de fonctionnement des récepteurs solaires. La question des matériaux composant les récepteurs solaires est alors cruciale, car ceux utilisés actuellement ne permettent pas d'atteindre directement les températures requises. Ainsi, une sélection a été réalisée pour mettre en évidence les matériaux ayant les propriétés adéquates aux températures exigées. Plusieurs matériaux ont été mis en avant. Ceux qui ont été étudiés durant

cette thèse sont l'Inconel 625 (superalliage à base nickel), le FeCrAlloy et le Kanthal APMT (alliages à base Fe-Cr-Al), et le Kanthal Super ER (alliage à base Mo-Si-Al). Les alliages à base Fe-Cr-Al et à Mo-Si-Al se sont démarqués par leur excellente résistance à l'oxydation à 1373 K sous air, et par l'effet de cette oxydation sur des propriétés radiatives qui est globalement positif, notamment pour le Kanthal Super ER qui a atteint une absorptivité solaire de 0,90 (ce qui est un critère essentiel).

Afin d'améliorer les propriétés de ces alliages, il a été envisagé de les revêtir avec des céramiques (AlN et SiC dans cette étude). Toutefois, dans le cas d'un revêtement d'AlN seul, plusieurs problèmes sont survenus. En premier lieu, une mauvaise tenue du revêtement notamment sur l'Inconel 625 et les alliages à base Fe-Cr-Al, qui s'est manifestée par des fissures et des décollements, et qui est causée par la différence de CTE entre les alliages et l'AlN. Il a été observé qu'une couche d'accommodation pouvait réduire les dégradations que subit le revêtement, et c'est une piste qu'il faudrait approfondir. Deuxièmement, la cinétique d'oxydation du revêtement d'AlN est trop rapide, et le revêtement ne joue pas de rôle protecteur. Néanmoins, le revêtement d'AlN pourrait servir de couche sacrificielle. Cependant, les propriétés radiatives des alliages revêtus d'AlN, bien que bonnes lorsque le matériau n'est pas oxydé, se détériorent avec l'oxydation, ce qui est dû à la forte épaisseur de la couche d'alumine.

Le problème étant l'alumine, un revêtement d'AlN/SiC ou de SiC a été envisagé. En effet, l'étude préliminaire faite sur des alliages revêtus d'AlN/SiC et de SiC montre que l'oxydation du matériau affecte peu l'absorptivité solaire. Cependant, les durées d'oxydation étant assez courtes (< 48 h), des mesures d'émissivité sur des échantillons ayant été oxydés plus longtemps sont nécessaires. Concernant la tenue du revêtement d'AlN/SiC, les essais menés sur le FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC montrent une mauvaise tenue du revêtement, due à la différence des CTE. La présence d'une couche d'accommodation pourrait éviter les détériorations du revêtement. Les essais d'oxydation du Kanthal Super ER revêtu de SiC montre que le revêtement ne subit pas de détérioration, à cause vraisemblablement d'une moindre différence de CTE. Ainsi, l'emploi d'un substrat ayant un CTE proche de celui du SiC est une autre approche. Aussi, il reste essentiel d'étudier sur de longues durées comment se comporte face à l'oxydation le revêtement en AlN/SiC ou en SiC.

Enfin, il peut être envisageable d'employer d'autres matériaux comme revêtement, notamment le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le  $\text{MoSi}_2$ , les phases MAX. Il peut aussi être envisager « d'aluminiser » ou de « siliciurer » les alliages afin de constituer une réserve d'aluminium ou de silicium (permettant la formation d'un oxyde protecteur) dans le but d'améliorer et/ou de différer l'oxydation du substrat [78,79,158]. Il serait également intéressant d'étudier les autres techniques de dépôt.



## Annexes

---

### Annexe A : Calcul de l'énergie solaire reçue annuellement à la surface de la Terre

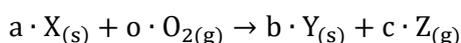
Le rayonnement émis par le Soleil peut être assimilé à un rayonnement de corps noir à une température  $T_{\text{Soleil}} = 5778 \text{ K}$ . Le flux émis par le Soleil est alors calculée par l'équation :  $F_{\text{Soleil}} = \sigma \cdot T^4$  [en  $\text{W m}^{-2}$ ], où  $\sigma$  est la constante de Stephen-Boltzmann ( $= 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ). Ainsi, le Soleil émet  $63,196 \times 10^6 \text{ W}$  par mètre carré. Le Soleil dans son entièreté émet une puissance  $P_{\text{Soleil}} = 385,07 \times 10^{24} \text{ W}$  (la surface du Soleil étant de  $6,0933 \times 10^{18} \text{ m}^2$ ). Cependant, plus la distance avec le Soleil s'agrandit, plus le flux se réduit, car sa puissance est répartie sur une plus grande sphère. La distance Soleil→Terre est de  $149,60 \times 10^9 \text{ m}$ , et donc la sphère de centre le Soleil et dont le rayon est cette distance a une surface,  $S_{\text{Soleil} \rightarrow \text{Terre}}$ , de  $281,24 \times 10^{21} \text{ m}^2$ . La constante solaire,  $C_{\text{solaire}}$ , ou le flux solaire sur la sphère de rayon la distance Soleil→Terre, est alors égale à  $P_{\text{Soleil}}/S_{\text{Soleil} \rightarrow \text{Terre}}$ , et vaut  $1369 \text{ W m}^{-2}$ . La puissance reçue par la Terre est égale la constance solaire multipliée par la surface apparente de la Terre (égale à  $\pi \cdot R_{\text{Terre}}^2 = 127,52 \times 10^{12} \text{ m}^2$ ), et vaut  $174,57 \times 10^{15} \text{ W}$ . Cette valeur n'est valable qu'en dehors de l'atmosphère. Pour obtenir la puissance reçue au sol, il faut tenir compte des effets de diffusion/réflexion vers l'espace, et d'absorption de l'atmosphère (représentant respectivement 30 et 20 % de pertes [159]). Ainsi, la puissance moyenne reçue au sol n'est plus que de  $87,287 \times 10^{15} \text{ W}$ . L'énergie solaire reçue sur le sol terrestre en une année est alors égale  $7,638 \times 10^8 \text{ TWh}$ , ou  $2,750 \times 10^6 \text{ EJ}$ .

### Annexe B : Estimation des épaisseurs d'oxyde par méthodes indirectes

Cette annexe permet de décrire des méthodes indirectes qui permettent d'estimer les épaisseurs d'oxyde formé. La première méthode permet de calculer l'épaisseur d'oxyde à partir du gain de masse surfacique. Les deux autres méthodes décrites reposent sur les interférences sur les spectres d'émissivité (ou de réflectivité) apparaissant avec l'oxydation. Ces trois méthodes reposant sur des mesures non destructives, cela permet une estimation de l'épaisseur d'oxyde rapide et non invasive.

#### a) À partir du gain de masse

Supposons la réaction d'oxydation suivante :



X est l'espèce chimique qui s'oxyde, Y est l'oxyde solide se formant en surface de X, et Z est un oxyde gazeux (comme le  $\text{CO}_2$  dans la réaction d'oxydation du SiC). a, b, c, et d sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

La différence entre la masse finale et la masse initiale ( $\Delta m$ ) s'écrit également comme la différence entre la masse d'oxyde produit,  $m(Y)_p$ , et la masse consommée de X,  $m(X)_c$ .

$$\Delta m = m_f - m_i = m(X)_f + m(Y)_p - m(X)_i = m(Y)_p - m(X)_c$$

De plus, grâce à l'équation de la réaction, la relation entre la quantité de matière d'oxyde produit,  $n(Y)_p$ , et la quantité de matière de l'espèce initiale, X, consommée,  $n(X)_c$ , est déterminée grâce aux coefficients stœchiométriques :

$$n(X)_c = \frac{b}{a} \cdot n(Y)_p$$

En sachant que la quantité de matière d'une espèce est égale à la masse de cette espèce divisée par la masse molaire de cette espèce, la relation entre les masses de X consommé et de Y produite est la suivante :

$$m(X)_c = \frac{b}{a} \cdot \frac{M(X)}{M(Y)} \cdot m(Y)_p$$

Ainsi, la masse de l'oxyde produit n'est alors fonction que des masses molaires de X et de Y, des coefficients stœchiométriques, et de la différence de masse avant et après oxydation. De plus, la masse de l'oxyde peut s'écrire comme le produit de la masse volumique de l'oxyde,  $\rho(Y)$ , de la surface (en la supposant égale à la surface de l'échantillon), et de l'épaisseur d'oxyde,  $e(Y)$ .

$$m(Y)_p = \left( \frac{a \cdot M(Y)}{a \cdot M(Y) - b \cdot M(X)} \right) \cdot \Delta m = \rho(Y) \cdot S \cdot e(Y)$$

Par conséquent, l'épaisseur d'oxyde est calculable à partir du gain de masse surfacique,  $\Delta m/S$ , et a pour expression :

$$e(Y) = \frac{m(Y)_p}{\rho(Y) \cdot S} = \left( \frac{a \cdot M(Y)}{a \cdot M(Y) - b \cdot M(X)} \right) \cdot \frac{\Delta m}{\rho(Y) \cdot S}$$

Il est impératif que la couche d'oxyde ne soit formée que d'un unique oxyde solide (ou au moins qu'un oxyde soit prépondérant). À noter, la plus grande erreur possible avec cette méthode est la mésestimation de la masse volumique de l'oxyde, à cause par exemple de porosités. Dans cette thèse, il a été choisi de prendre la masse volumique de la couche d'oxyde égale à celle de l'oxyde massif. Malgré ces diverses hypothèses faites, les estimations d'épaisseur faites sont bonnes (Fig. A.1).

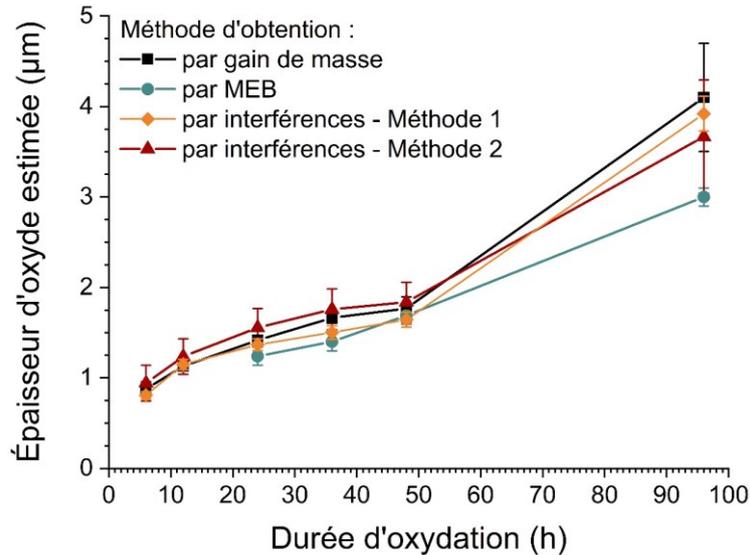


Fig. A.1 : Épaisseurs d'oxyde du FeCrAlloy oxydé à 1373 K sous air jusqu'à 48 h mesurées grâce aux images MEB et calculées à partir des méthodes indirectes

### b) À partir des oscillations présentes sur l'émissivité spectrale

Dans le cas d'une couche d'oxyde transparente, les rayons réfléchis par un matériau oxydé proviennent de la réflexion propre de l'oxyde, et de réflexions secondaires internes au niveau de l'interface entre l'oxyde et le substrat (Fig. A.2). Ainsi, les rayons provenant de ces deux réflexions vont interférer. Lorsque les rayons de la réflexion propres sont en phase avec les rayons issus des réflexions secondaires, la réflectivité du matériau oxydé atteint un maximum local. À l'inverse, lorsque ces rayons sont décalés d'une demie phase, la réflectivité est à un minimum local. Par conséquent, la réflectivité spectrale du matériau oxydé oscille. Puisque l'émissivité est égale à un moins la réflectivité (dans le cas d'un matériau opaque), ces oscillations sont également observées sur l'émissivité spectrale, les minimums de réflectivité correspondant aux maximums d'émissivité, et inversement (Fig. A.3). À partir de ces oscillations, il est possible de déterminer l'épaisseur d'oxyde.

Deux méthodes existent. La première, ici nommée méthode par interférence n°1, est décrite par Del Campo *et al.*, et suppose des coefficients d'extinction ( $k_F$  et  $k_S$  égal à 0), et un rayonnement incident normal à la surface [51]. Ainsi, sur les spectres d'émissivité, une interférence constructive (notée C dans la figure A.3) a lieu lorsque l'épaisseur d'oxyde,  $d$ , est égale à :

$$d = \frac{2 \cdot m - 1}{4} \cdot \frac{\lambda}{n_F}$$

et les interférences destructives (notée D dans la figure A.3) ont lieu lorsque :

$$d = \frac{m \cdot \lambda}{2 \cdot n_F}$$

Dans ces équations,  $m$  est un entier correspondant au numéro de l'oscillation,  $\lambda$  est la longueur d'onde à laquelle se produit l'interférence, et  $n_F$  est l'indice de réfraction de l'oxyde. Ces équations sont valables uniquement lorsque l'indice de réfraction du substrat est supérieur à celui de l'oxyde. Dans le cas contraire, ces relations sont inversées. L'estimation de l'épaisseur d'oxyde est plutôt bonne, malgré que la condition du coefficient d'extinction du substrat égal à 0 ne soit pas respectée, notamment quand le substrat est métallique (Fig. A.1).

La deuxième méthode utilisant les interférences de l'émissivité, ici nommée méthode par interférence n°2, est décrite par Mi *et al.* [160]. Cette méthode permet de déterminer l'épaisseur d'oxyde grâce à deux maximums (crêtes) ou deux minimums (creux), via l'équation suivante :

$$d = \frac{m \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{4 \cdot (n_{F,1} \cdot \lambda_2 - n_{F,2} \cdot \lambda_1)}$$

$m$  est le nombre d'oscillations entre les deux crêtes ou creux, et l'indice 1 correspond à la première crête ou creux, et l'indice 2 correspond à la deuxième crête ou creux. Ainsi,  $\lambda_1$  est la longueur d'onde où se situe la première crête (ou creux), et  $n_{F,1}$  est l'indice de réfraction de l'oxyde à cette longueur d'onde. Cette deuxième méthode permet elle-aussi d'avoir une bonne estimation de l'épaisseur d'oxyde (Fig. A.1), et c'est celle qui a été choisie pour le calcul des épaisseurs d'oxyde dans le reste de ces travaux.

Cependant, ces méthodes nécessitent de faire des hypothèses (matériaux lisses, homogénéité et continuité de la couche d'oxyde, coefficients d'extinction égaux à 0, etc.), qui ne sont pas toujours vérifiées, ce qui peut entraîner des erreurs. De plus, les mesures des longueurs d'onde et des indices de réfraction peuvent induire des erreurs complémentaires. Cependant, les épaisseurs calculées sont tout de même une bonne approximation.

Ces méthodes ont également des limites. La transparence de l'oxyde est une condition indispensable. De plus, les oscillations apparaissent pour des longueurs d'onde inférieures à 10-15  $\mu\text{m}$ , car au-delà dans la plupart des cas, les propriétés radiatives sont essentiellement dirigées par les fréquences des phonons de l'oxyde [53]. Ces deux méthodes nécessitent également de connaître la valeur des indices de réfraction complexes des oxydes. Ainsi, pour les oxydes étudiés dans cette thèse, les valeurs ont été prises dans la littérature. La figure A.4 représente l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des oxydes de l'AlN, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , du SiC et de la silice (vitreuse et cristalline).

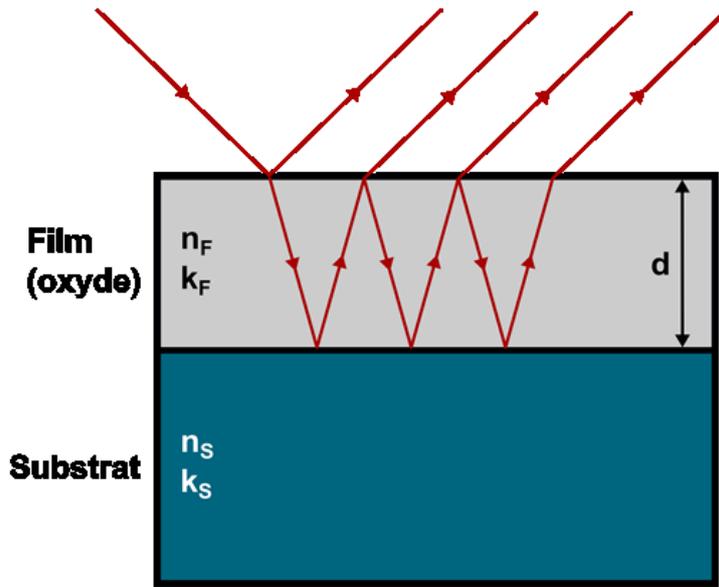


Fig. A.2 : Représentation de la réflexion propre de l'oxyde et des réflexions secondaires internes

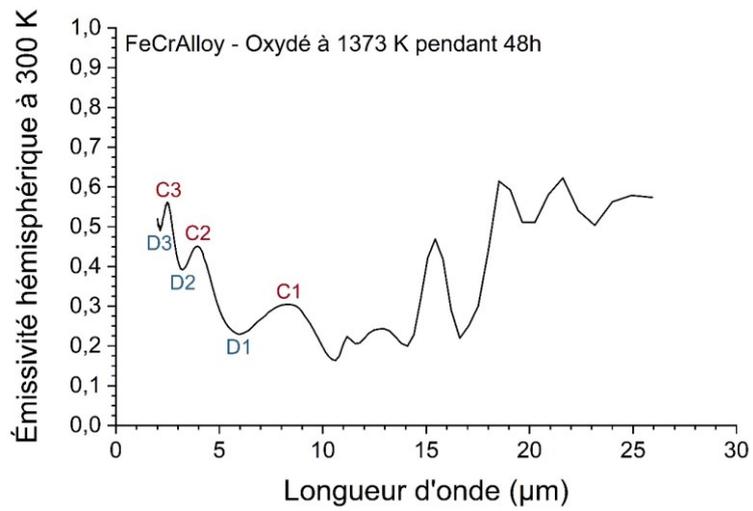


Fig. A.3 : Émissivité hémisphérique spectrale du FeCrAlloy oxydé à 1373 K sous air pendant 48 h

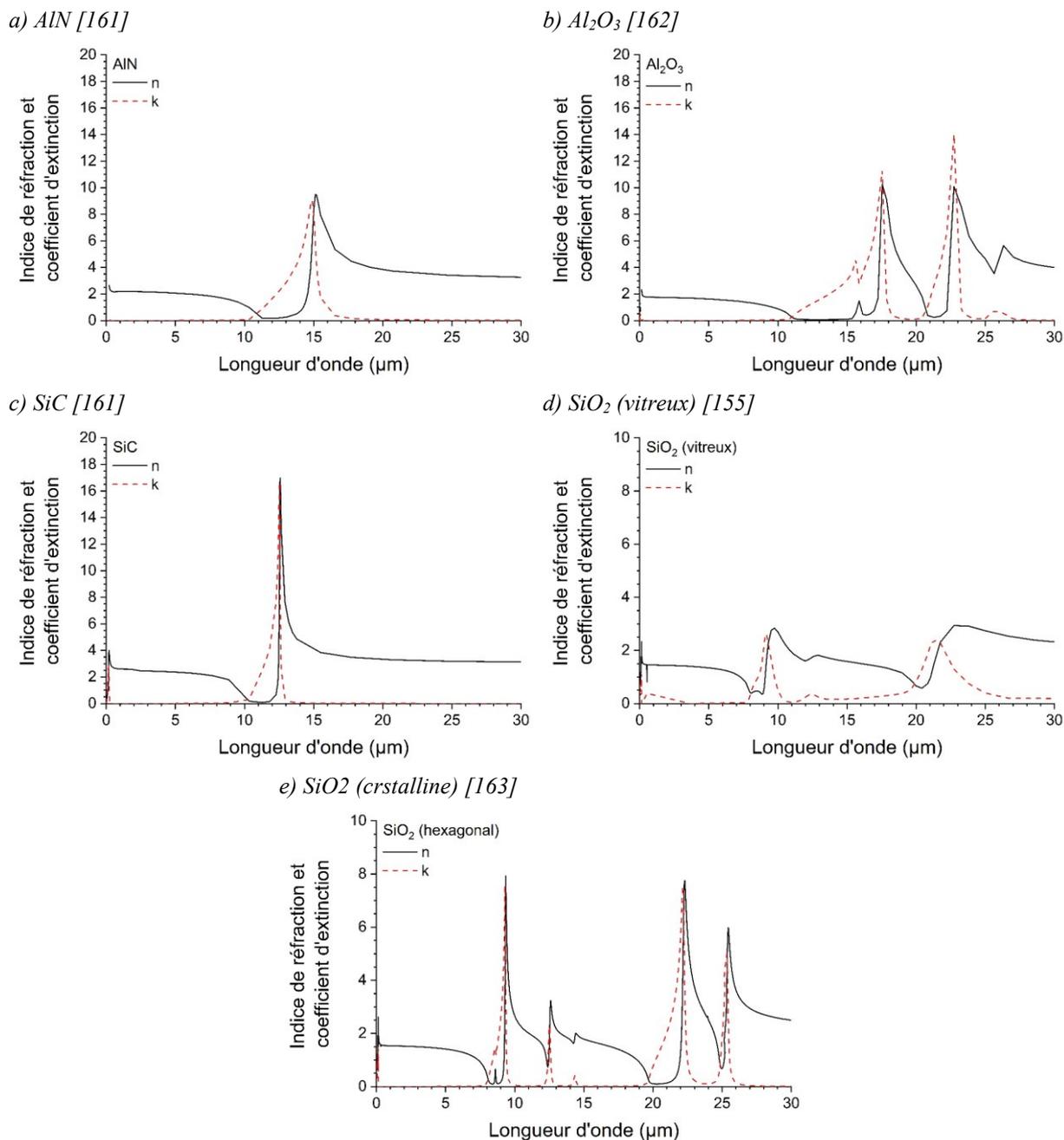


Fig. A.4 : Indices de réfraction complexes employés en fonction de la longueur d'onde pour différentes espèces

## Annexe C : Rendement des centrales solaires à concentration

Cette annexe présente une version simplifiée du rendement des centrales solaires à concentration. Il est alors supposé que le rendement des centrales solaires,  $\eta_{\text{CSP}}$ , est décrit par l'équation :

$$\eta_{\text{CSP}} = \eta_{\text{sol}} \cdot \eta_{\text{rec}} \cdot \eta_{\text{Thd}} \cdot \eta_{\text{Elec}}$$

Où  $\eta_{\text{sol}}$  est le rendement du champ solaire (le champ d'héliostat dans le cas des centrales à tour),  $\eta_{\text{rec}}$  est le rendement du récepteur (ou rendement de conversion de l'énergie solaire en chaleur),  $\eta_{\text{Thd}}$  est

le rendement de conversion de la chaleur en énergie mécanique (ou du cycle thermodynamique), et  $\eta_{\text{Elec}}$  est le rendement de conversion de l'énergie mécanique en électricité.

La figure A.5 représente le rendement de différents cycles thermodynamiques réels et idéaux en fonction de la température de fonctionnement. Il est à remarquer que le rendement des cycles réels suivent assez fidèlement celui du cycle idéal de Chambadal-Novikov,  $\eta_{\text{C-N}}$ . Ce dernier est décrit par l'équation suivante :

$$\eta_{\text{C-N}} = 1 - \sqrt{\frac{T_{\text{froide}}}{T_{\text{chaude}}}}$$

La température froide,  $T_{\text{froide}}$ , est considérée égale à la température ambiante, soit 300 K. La température chaude,  $T_{\text{chaude}}$ , est quant à elle assimilée à la température de fonctionnement. Pour simplifier les équations, cette température sera équivalente à la température du récepteur.

Le rendement du récepteur,  $\eta_{\text{rec}}$ , est décrit par l'équation suivante :

$$\eta_{\text{rec}} = \alpha_{\text{sol}} - \frac{\varepsilon_{\text{tot}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{rec}}^4}{C \cdot I_{\text{sol}}}$$

$\alpha_{\text{sol}}$  est l'absorptivité solaire,  $\varepsilon_{\text{tot}}$  est l'émissivité totale,  $\sigma$  est la constante de Stephen-Boltzmann,  $T_{\text{rec}}$  est la température du récepteur (en K),  $C$  est la concentration du champ solaire, et  $I_{\text{sol}}$  est l'irradiance solaire (en  $\text{W m}^{-2}$ ). Les pertes par conduction et par convection sont considérées comme étant négligeable, ce qui est une forte hypothèse.

Le rendement simplifié de la centrale solaire peut alors s'écrire :

$$\eta_{\text{CSP}} = \eta_{\text{sol}} \cdot \left( \alpha_{\text{sol}} - \frac{\varepsilon_{\text{tot}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{rec}}^4}{C \cdot I_{\text{sol}}} \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{rec}}}} \right) \cdot \eta_{\text{Elec}}$$

La figure A.6 représente le rendement du récepteur, de Chambadal-Novikov, et le rendement de centrale,  $\eta_{\text{CSP}}$ , en fonction de la température du récepteur. Les paramètres choisis dans le présent cas sont :  $\alpha_{\text{sol}} = 0,90$ ,  $\varepsilon_{\text{tot}} = 0,80$ ,  $I_{\text{sol}} = 1000 \text{ W m}^{-2}$ ,  $C = 1000$ ,  $T_{\text{amb}} = 300 \text{ K}$ ,  $\eta_{\text{sol}} = 0,90$ , et  $\eta_{\text{Elec}} = 0,95$ . Cette figure montre qu'il existe alors un rendement de centrale optimal associé à une température optimale de fonctionnement. Pour trouver la température du récepteur optimale, il faut résoudre l'équation :

$$\frac{d\eta_{\text{CSP}}}{dT_{\text{rec}}} = 0$$

Ce calcul de la température du récepteur optimale, et surtout celui du rendement de centrale optimal permet de faciliter la comparaison des propriétés radiatives des matériaux entre eux et l'étude de

l'oxydation et du revêtement sur les propriétés radiatives. Il faut rappeler que cette méthode est basée sur un rendement des centrales solaires très simplifié. Les paramètres sélectionnés dans le reste de ces travaux sont les suivants :  $I_{sol} = 1000 \text{ W m}^{-2}$ ,  $C = 1000$ ,  $T_{amb} = 300 \text{ K}$ ,  $\eta_{sol} = 0,90$ , et  $\eta_{elec} = 0,95$ .

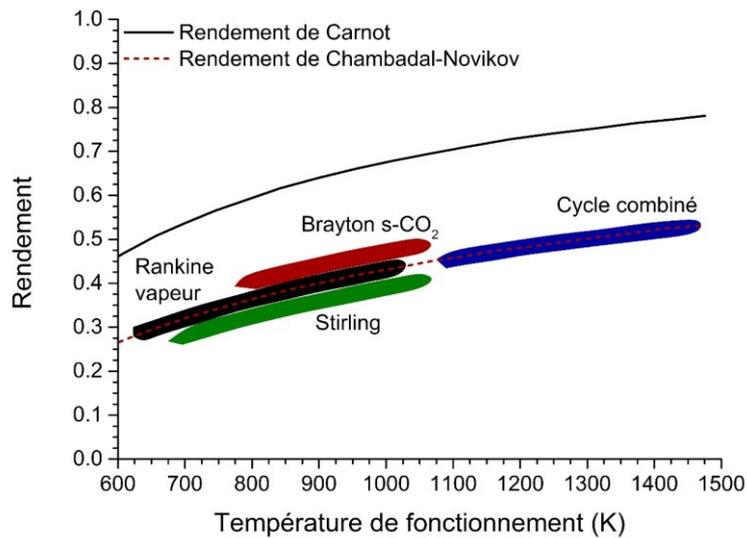


Fig. A.5 : Rendement de différents cycles thermodynamiques réels, ainsi que des cycles idéaux de Carnot et de Chambadal-Novikov

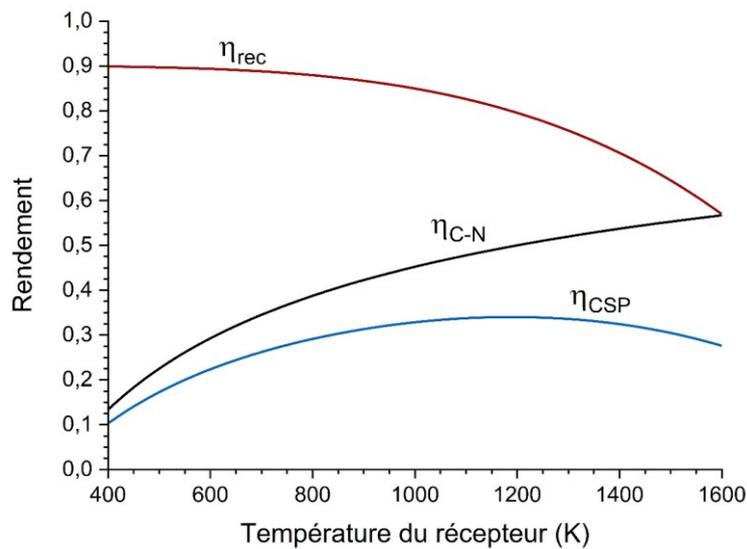


Fig. A.6 : Rendement du récepteur, de Chabadal-Novikov, et de centrale en fonction de la température du récepteur

# Nomenclature

---

## Symboles latins

|   | Signification | Unité                              |
|---|---------------|------------------------------------|
| E | Énergie       | J                                  |
| I | Irradiance    | W m <sup>-2</sup>                  |
| L | Luminance     | W m <sup>-3</sup> sr <sup>-1</sup> |
| T | Température   | K                                  |

## Symboles grecs

|               | Signification   | Unité         |
|---------------|-----------------|---------------|
| $\alpha$      | Absorptivité    | --            |
| $\varepsilon$ | Émissivité      | --            |
| $\lambda$     | Longueur d'onde | $\mu\text{m}$ |
| $\rho$        | Réfectivité     | --            |

## Indices

| Indice | Signification      |
|--------|--------------------|
| abs    | Absorbé(e)         |
| CN     | Corps noir         |
| HTF    | Fluide caloporteur |
| pertes | Pertes             |
| rec    | Récepteur          |
| reçue  | Reçue              |
| sol    | Solaire            |
| tot    | Total(e)           |

## Constantes

| Constante | Signification                  | Valeur                                                |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------------------------------|
| c         | Vitesse de la lumière          | $2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$                  |
| h         | Constante de Planck            | $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$                   |
| $k_B$     | Constante de Boltzmann         | $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$              |
| $\sigma$  | Constante de Stephen-Boltzmann | $5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ |

## Acronymes et abréviations

| Sigle  | Signification                                                                                          | Unité                              |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| CC     | <i>Combined cycle</i> , cycle combiné                                                                  | --                                 |
| CRS    | <i>Central receiver system</i> , centrale solaire à tour                                               | --                                 |
| CSP    | <i>Concentrated solar power</i> , Énergie solaire concentrée                                           | --                                 |
| CTE    | <i>Coefficient of thermal expansion</i> , coefficient de dilatation thermique                          | $\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| DNI    | <i>Direct normal irradiance</i> , Irradiance directe normale                                           | $\text{W m}^{-2}$                  |
| DRX    | Diffraction de rayons X                                                                                | --                                 |
| EDS    | <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> , analyse dispersive en énergie                            | --                                 |
| HT-CVD | <i>High temperature chemical vapor deposition</i> , dépôt chimique en phase vapeur à haute température | --                                 |
| HTF    | <i>Heat transfer fluid</i> , fluide caloporteur                                                        | --                                 |
| LCOE   | <i>Levelized cost of energy</i> , coût de l'énergie actualisé                                          | $\$ \text{kWh}^{-1}$               |
| LFR    | <i>Linear Fresnel reflector</i> , capteur linéaire Fresnel                                             | --                                 |
| MEB    | Microscopie électronique à balayage                                                                    | --                                 |
| PT     | <i>Parabolic trough</i> , cylindro-parabolique                                                         | --                                 |
| UHTC   | <i>Ultra high temperature ceramic</i> , Céramique ultra haute température                              | --                                 |

## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1.1 : Répartition du DNI annuel sur le globe terrestre [3] .....                                                                                                                                                                                                  | 4  |
| Fig. 1.2 : Localisation des différentes centrales solaires à concentration en fonction de son état de développement [5].....                                                                                                                                           | 5  |
| Fig. 1.3 : Évolution entre 2010 et 2017 du coût actualisé de l'énergie (LCOE, pour Levelized Cost Of Energy) des énergies renouvelables [6] .....                                                                                                                      | 6  |
| Fig. 1.4 : Les quatre technologies de concentration de l'énergie solaire (Images issues de [13]).....                                                                                                                                                                  | 8  |
| Fig. 1.5 : Exemple de centrales solaires à concentration actuellement opérationnelles (hors parabole) : a) Cylindro-parabolique, b) Linéaire Fresnel, et c) Tour solaire .....                                                                                         | 8  |
| Fig. 1.6 : Schéma du fonctionnement d'une centrale solaire à tour.....                                                                                                                                                                                                 | 9  |
| Fig. 1.7 : Schéma de fonctionnement du cycle combiné Brayton/Rankine .....                                                                                                                                                                                             | 10 |
| Fig. 1.8 : Schéma des trois types de récepteur solaire pour les centrales solaires à tour .....                                                                                                                                                                        | 12 |
| Fig. 1.9 : Courbe typique de fluage et effets de la température et de la contrainte appliquée .....                                                                                                                                                                    | 14 |
| Fig. 1.10 : Courbes des différents régimes d'oxydation [38].....                                                                                                                                                                                                       | 14 |
| Fig. 1.11 : Irradiance solaire, émittance du corps noir à 1000 et 1500 K, et émissivité idéale en fonction de la longueur d'onde .....                                                                                                                                 | 17 |
| Fig. 1.12 : Contrainte de fluage pour une rupture en 100 h en fonction de la température pour divers matériaux [64,71,106–114].....                                                                                                                                    | 22 |
| Fig. 1.13 : Conductivité thermique en fonction de la température pour divers matériaux [106–108,114–120] .....                                                                                                                                                         | 23 |
| Fig. 1.14 : Gain de masse surfacique en fonction du temps pour divers matériaux [64,66,92,121–124] .....                                                                                                                                                               | 23 |
| Fig. 1.15 : a) Réflectivité spectrale hémisphérique à 300 K du $\text{HfB}_2$ et du $\text{ZrB}_2$ (non oxydé) [88], et b) évolution de la réflectivité spectrale à 300 K du $\text{ZrB}_2$ en fonction de la fraction volumique de $\text{SiC}$ (non oxydé) [90]..... | 24 |
| Fig. 1.16 : Figures de mérite des matériaux étudiés.....                                                                                                                                                                                                               | 25 |
| Fig. 1.17 : Principe de l'assemblage substrat/revêtement.....                                                                                                                                                                                                          | 26 |
| Fig. 1.18 : Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différents matériaux [106–108,114–117,127–129].....                                                                                                                                 | 27 |
| Fig. 2.1 : Schéma du fonctionnement du réacteur HT-CVD .....                                                                                                                                                                                                           | 31 |
| Fig. 2.2 : Images de la surface d'échantillons revêtus d' $\text{AlN}$ pour différents ratio $\text{N/Al}$ (Thèse de Chen [131]).....                                                                                                                                  | 32 |
| Fig. 2.3 : Schéma du four solaire d'Odeillo .....                                                                                                                                                                                                                      | 33 |

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 2.4 : a) Four solaire de 6 kW en fonctionnement avec les divers équipements du REHPTS, et b) Schéma des différents éléments du REHPTS .....                                            | 35 |
| Fig. 2.5 : Évolution du flux solaire et de la température d'un cycle conduit sur l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydé 1500 K.....                                            | 35 |
| Fig. 2.6 : Schéma de fonctionnement de MEDIASE .....                                                                                                                                        | 38 |
| Fig. 2.7 : Schéma de fonctionnement du dispositif de mesure de l'émissivité à haute température du CEMHTI [138].....                                                                        | 39 |
| Fig. 3.1 : Gain de masse surfacique des échantillons d'Inconel 625 de référence oxydé sous air à 1373 K.....                                                                                | 43 |
| Fig. 3.2 : Diffractogramme X de l'IncoM_08 oxydé sous air à 1373 K pendant 36 h .....                                                                                                       | 43 |
| Fig. 3.3 : Diffractogramme X de l'oxyde décollé de l'IncoM_09 oxydé sous air à 1373 K pendant 12 h.....                                                                                     | 44 |
| Fig. 3.4 : Spectres XPS du nickel des échantillons d'Inconel 625 de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h.....                                                                           | 44 |
| Fig. 3.5 : Spectres XPS du molybdène des échantillons d'Inconel 625 de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h.....                                                                        | 45 |
| Fig. 3.6 : Gain de masse surfacique des échantillons d'Inconel 625 de référence (non revêtu) et revêtu d'AlN oxydé sous air au REHPTS à $P_{atm}$ .....                                     | 46 |
| Fig. 3.7 : Diffractogramme X de l'Inconel 625 oxydé sous air à 1500 K pendant 80 min.....                                                                                                   | 46 |
| Fig. 3.8 : Image MEB de la surface d'un échantillon d'Inconel 625 oxydé à 1500 K sous air pendant 120 min .....                                                                             | 47 |
| Fig. 3.9 : Spectre EDS de la surface de l'échantillon d'Inconel 625 oxydé à 1500 K sous air pendant 120 min .....                                                                           | 47 |
| Fig. 3.10 : Photo de l'échantillon d'Inconel 625 revêtu d'AlN à 1500 K sous air pendant 60 min ..                                                                                           | 48 |
| Fig. 3.11 : Captures d'écran du suivi vidéo lors de l'essai conduit sur l'échantillon TZM_01 oxydé à 1650 K (au maximum) à différents moments du cycle .....                                | 49 |
| Fig. 3.12 : Capture d'écran du suivi vidéo lors de l'essai conduit sur le TZM_02 oxydé à 930 K à 1 min du cycle .....                                                                       | 49 |
| Fig. 3.13 : Diffractogrammes X du TZM revêtu d'AlN non oxydé (noir) et oxydé (rouge) au REHPTS sous air à 1650 K (a), et des condensats des vapeurs produites durant ce même essai (b)..... | 49 |
| Fig. 3.14 : Gain de masse surfacique des échantillons de FeCrAlloy oxydés sous air à 1373 K .....                                                                                           | 51 |
| Fig. 3.15 : Diffractogrammes X des échantillons de FeCrAlloy sans traitement et oxydés sous air à 1373 K.....                                                                               | 52 |
| Fig. 3.16 : Images MEB de la coupe des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air pendant a) 24 h, b) 36 h, et c) 48 h .....                                                        | 53 |

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 3.17 : Épaisseur d'oxyde estimée par différentes méthodes sur des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air .....                | 53 |
| Fig. 3.18 : Images MEB de la surface des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air pendant a) 24 h, b) 36 h, et c) 48 h.....          | 54 |
| Fig. 3.19 : Spectre EDS de la surface de l'échantillon de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air pendant 48 h.....                                 | 55 |
| Fig. 3.20 : Spectres XPS de l'aluminium des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h.....                         | 56 |
| Fig. 3.21 : Spectres XPS du chrome des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydé à 1373 K pendant 36 h.....                              | 56 |
| Fig. 3.22 : Évolution du gain de masse surfacique du FeCrAlloy de référence et revêtu d'AlN oxydé à 1373 K sous air jusqu'à 1500 h [131] ..... | 57 |
| Fig. 3.23 : Gain de masse surfacique des échantillons de FeCrAlloy de référence et revêtu d'AlN ou d'AlN/SiC oxydés sous air au REHPTS .....   | 59 |
| Fig. 3.24 : Diffractogrammes X des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydés sous air au REHPTS.....                                    | 60 |
| Fig. 3.25 : Images MEB de la surface (a) et de la coupe (b) du FeCrAlloy oxydé à 1450 K sous air pendant 80 min.....                           | 60 |
| Fig. 3.26 : Images MEB de la surface (a) et de la coupe (b) du FeCrAlloy oxydé à 1600 K sous air pendant 80 min.....                           | 60 |
| Fig. 3.27 : Images MEB de la surface du FeCrAlloy revêtu d'AlN a) non traité, et b) oxydé à 1500 K sous air pendant 80 min .....               | 61 |
| Fig. 3.28 : Diffractogrammes X des échantillons de FeCrAlloy revêtus d'AlN non traité et oxydé sous air à 1500 K.....                          | 61 |
| Fig. 3.29 : Photos de l'échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC (a), et après essai d'oxydation à 1500 K sous air pendant 60 min.....        | 61 |
| Fig. 3.30 : Image MEB de la surface de l'échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC à 1500 K sous air pendant 60 min.....                       | 62 |
| Fig. 3.31 : Gain de masse surfacique du Kanthal APMT oxydé sous air à 1373 K.....                                                              | 63 |
| Fig. 3.32 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal APMT de référence et oxydés sous air à 1373 K.....                                  | 63 |
| Fig. 3.33 : Image MEB de la coupe du Kanthal APMT oxydé à 1373 K sous air pendant 48 h .....                                                   | 63 |
| Fig. 3.34 : Épaisseur d'oxyde estimée par différentes méthodes sur les échantillons de Kanthal APMT oxydés à 1373 K sous air .....             | 64 |
| Fig. 3.35 : Image MEB de la surface du Kanthal APMT oxydé à 1373 K sous air pendant 48 h .....                                                 | 64 |

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 3.36 : Gain de masse surfacique des échantillons de Kanthal APMT de référence (a) et revêtus d'AlN (b) oxydé sous air au REHPTS .....                                   | 66 |
| Fig. 3.37 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal APMT de référence et oxydés sous air au REHPTS .....                                                              | 67 |
| Fig. 3.38 : Images MEB de la surface du Kanthal APMT sans revêtement oxydé a) à 1400 K pendant 120 min, et b) à 1600 K pendant 100 min.....                                  | 67 |
| Fig. 3.39 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal APMT revêtus d'AlN et oxydés sous air au REHPTS .....                                                             | 68 |
| Fig. 3.40 : Images MEB de la surface de l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN a) non oxydé, et b) oxydé à 1250 K pendant 120 min .....                                  | 68 |
| Fig. 3.41 : Images MEB de la surface de l'échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN a) non oxydé, et b) oxydé à 1500 K pendant 80 min .....                                   | 68 |
| Fig. 3.42 : Images MEB de la coupe du Kanthal APMT revêtu d'AlN et a) oxydé à 1250 K sous air pendant 120 min, ou b) oxydé à 1500 K pendant 80 min .....                     | 69 |
| Fig. 3.43 : Gain de masse surfacique des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air à 1373 K .....                                                                     | 70 |
| Fig. 3.44 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal Super ER de référence et oxydés sous air à 1373 K.....                                                            | 70 |
| Fig. 3.45 : Spectres Raman des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air à 1373 K .....                                                                               | 71 |
| Fig. 3.46 : Image MEB de la coupe de l'échantillon de Kanthal Super ER oxydé à 1373 K sous air pendant a) 36 h, et b) 48 h.....                                              | 71 |
| Fig. 3.47 : Épaisseur d'oxyde estimée par différentes méthodes sur des échantillons de Kanthal Super ER oxydés à 1373 K sous air .....                                       | 72 |
| Fig. 3.48 : Images MEB de la surface des échantillons oxydés à 1373 K sous air pendant a) 24, b) 36, et c) 48 h.....                                                         | 72 |
| Fig. 3.49 : Évolution du gain de masse surfacique du Kanthal Super ER de référence et revêtu d'AlN oxydés sous air a) à 1373 K, et b) à 1573 K .....                         | 74 |
| Fig. 3.50 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal Super ER de référence (a) ou revêtus (b) et oxydés sous air à 1373 et 1573 K.....                                 | 74 |
| Fig. 3.51 : Spectres Raman des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air à 1373 et 1573 K .....                                                                       | 75 |
| Fig. 3.52 : Images MEB de la coupe des échantillons de Kanthal Super ER de référence ou revêtus d'AlN oxydés à 1373 et à 1573 K sous air .....                               | 75 |
| Fig. 3.53 : Images MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe des échantillons de Kanthal Super ER de référence et revêtu d'AlN oxydés à 1573 K pendant 200 h sous air ..... | 76 |

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 3.54 : Évolution du gain de masse surfacique de l'échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC et oxydé sous air à 1373 K.....                                                       | 76 |
| Fig. 3.55 : Images MEB de l'échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC oxydé sous air à 1373 K pendant 48 h.....                                                                        | 76 |
| Fig. 3.56 : Épaisseur d'oxyde estimée sur l'échantillon de Kanthal Super ER revêtu de SiC oxydé sous air à 1373 K.....                                                                     | 77 |
| Fig. 3.57 : Gain de masse surfacique des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air dans le REHPTS.....                                                                              | 78 |
| Fig. 3.58 : Diffractogrammes X des échantillons de Kanthal Super ER oxydés sous air dans le REHPTS.....                                                                                    | 79 |
| Fig. 3.59 : Spectres Raman des échantillons de KSER oxydés sous air dans le REHPTS.....                                                                                                    | 79 |
| Fig. 3.60 : Images MEB de la surface des échantillons de Kanthal Super ER de référence oxydés dans le REHPTS.....                                                                          | 80 |
| Fig. 3.61 : Photos du KSER de référence (a), et oxydé à 2100 K (b et c) .....                                                                                                              | 80 |
| Fig. 3.62 : Images MEB de la coupe des échantillons de Kanthal Super ER oxydés dans le REHPTS .....                                                                                        | 81 |
| Fig. 3.63 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe du Kanthal Super ER de référence oxydé à 1850 K sous air dans le REHPTS.....                                                  | 81 |
| Fig. 3.64 : Évolution du gain de masse surfacique des matériaux de référence étudiés à 1373 K ....                                                                                         | 83 |
| Fig. 3.65 : Évolution du gain de masse surfacique des matériaux de référence étudiés à 1600 K ....                                                                                         | 83 |
| Fig. 4.1 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons d'Inconel 625 de référence (As received) et oxydés.....                                                             | 86 |
| Fig. 4.2 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des échantillons d'Inconel 625 oxydés à 1373 K sous air ..... | 87 |
| Fig. 4.3 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de FeCrAlloy nu et oxydés.....                                                                                      | 88 |
| Fig. 4.4 : Réflectivité normale spectrale à 300 K de l'alumine [86].....                                                                                                                   | 88 |
| Fig. 4.5 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des échantillons de FeCrAlloy oxydés à 1373 K sous air.....   | 89 |
| Fig. 4.6 : Émissivité normale spectrale à hautes températures d'un échantillon de FeCrAlloy initialement non oxydé.....                                                                    | 91 |
| Fig. 4.7 : Émissivité normale spectrale à haute température obtenue au CEMHTI sur des échantillons de FeCrAlloy de référence et oxydé .....                                                | 92 |
| Fig. 4.8 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de FeCrAlloy préalablement oxydé à 1373 K pendant 96 h sous air.....                                          | 93 |

|                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 4.9 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de FeCrAlloy de référence ou oxydé .....                                                                  | 94  |
| Fig. 4.10 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de Kanthal APMT nu et oxydés .....                                                                                    | 95  |
| Fig. 4.11 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des échantillons de Kanthal APMT oxydés à 1373 K sous air ..... | 95  |
| Fig. 4.12 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de Kanthal APMT initialement non oxydé.....                                                                     | 97  |
| Fig. 4.13 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de Kanthal APMT préalablement oxydé à 1373 K pendant 99 h sous air.....                                         | 98  |
| Fig. 4.14 : Émissivité normale totale à haute température des échantillons de Kanthal APMT nu ou oxydé.....                                                                                   | 99  |
| Fig. 4.15 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER nu et oxydés .....                                                                                | 100 |
| Fig. 4.16 : Émissivité hémisphérique spectrale à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER de référence (As received) et oxydés à 1373 K pendant 700 h et à 1573 K pendant 200 h .....       | 101 |
| Fig. 4.17 : Évolution des propriétés radiatives intégrées à 300 K et du rendement optimal en fonction du temps d'oxydation des échantillons de Kanthal Super ER oxydés à 1373 K sous air..... | 101 |
| Fig. 4.18 : Émissivité normale spectrale à haute température mesurée au CEMHTI des échantillons de Kanthal Super ER.....                                                                      | 103 |
| Fig. 4.19 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de Kanthal Super ER nu ou oxydé.....                                                                     | 104 |
| Fig. 4.20 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de FeCrAlloy revêtu d'AlN et oxydé ...                                                                                             | 105 |
| Fig. 4.21 : Réflectivité hémisphérique spectrale de l'AlN ( $\sigma_{RMS} = 0.32 \mu m$ ) [42].....                                                                                           | 106 |
| Fig. 4.22 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de FeCrAlloy revêtu de SiC (avec sous-couche AlN) et oxydé .....                                                                   | 107 |
| Fig. 4.23 : Réflectivité normale spectrale du SiC et du SiO <sub>2</sub> (vitreux) [154,155] .....                                                                                            | 107 |
| Fig. 4.24 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN non oxydé.....                                                                        | 109 |
| Fig. 4.25 : Émissivité normale spectrale à haute température mesuré au CEMHTI d'un échantillon de FeCrAlloy revêtu d'AlN/SiC non oxydé préalablement.....                                     | 110 |
| Fig. 4.26 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de FeCrAlloy de référence et revêtus .....                                                               | 110 |
| Fig. 4.27 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal APMT revêtu d'AlN et oxydés .....                                                                                       | 111 |

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 4.28 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal APMT revêtu de SiC (avec sous-couche d'AlN) et oxydé .....                                 | 112 |
| Fig. 4.29 : Émissivité normale spectrale à haute température d'un échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN non oxydé.....                                        | 114 |
| Fig. 4.30 : Émissivité normale spectrale à haute température mesurée au PROMES d'un échantillon de Kanthal APMT revêtu d'AlN/SiC non oxydé préalablement .....   | 115 |
| Fig. 4.31 : Émissivité normale totale en fonction de la température des échantillons de Kanthal APMT revêtu.....                                                 | 115 |
| Fig. 4.32 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER revêtus d'AlN et oxydés .....                                                     | 117 |
| Fig. 4.33 : Propriétés radiatives à 300 K des échantillons de Kanthal Super ER revêtu de SiC et oxydés .....                                                     | 118 |
| Fig. 4.34 : Évolution du rendement optimal en fonction de la durée d'oxydation des différents matériaux étudiés et oxydés à 1373 K sous air .....                | 119 |
| Fig. A.1 : Épaisseurs d'oxyde du FeCrAlloy oxydé à 1373 K sous air jusqu'à 48 h mesurées grâce aux images MEB et calculées à partir les méthodes indirectes..... | 129 |
| Fig. A.2 : Représentation de la réflexion propre de l'oxyde et des réflexions secondaires internes                                                               | 131 |
| Fig. A.3 : Émissivité hémisphérique spectrale du FeCrAlloy oxydé à 1373 K sous air pendant 48 h .....                                                            | 131 |
| Fig. A.4 : Indices de réfraction complexes employés en fonction de la longueur d'onde pour différentes espèces .....                                             | 132 |
| Fig. A.5 : Rendement de différents cycles thermodynamiques réels, ainsi que des cycles idéaux de Carnot et de Chambadal-Novikov.....                             | 134 |
| Fig. A.6 : Rendement du récepteur, de Chabadal-Novikov, et de centrale en fonction de la température du récepteur.....                                           | 134 |



## Liste des tableaux

---

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab. 1.1 : Ténacité à la rupture de divers matériaux [82] .....                                                                          | 20 |
| Tab. 2.1 : Forme, taille, et rugosité quadratique moyenne des échantillons .....                                                         | 30 |
| Tab. 2.2 : Composition des alliages étudiés (en %m) .....                                                                                | 30 |
| Tab. 2.3 : Liste des échantillons ayant un revêtement et leur épaisseur respective .....                                                 | 32 |
| Tab. 3.1 : Composition atomique de la surface d'Inconel 625 non oxydé et oxydé à 1373 K pendant 36 h obtenu par XPS (en % at).....       | 44 |
| Tab. 3.2 : Paramètres cinétiques du FeCrAlloy oxydé à 1373 K sous air .....                                                              | 51 |
| Tab. 3.3 : Paramètres cinétiques de divers alliages à base Fe-Cr-Al issus de la littérature [64,68,144,148] .....                        | 52 |
| Tab. 3.4 : Composition atomique de la surface de FeCrAlloy non oxydé et oxydé à 1373 K pendant 36 h obtenu par XPS (en % at).....        | 55 |
| Tab. 3.5 : Paramètres cinétiques du FeCrAlloy non revêtu et revêtu d'AlN oxydé à 1373 K sous air .....                                   | 57 |
| Tab. 3.6 : Paramètres cinétiques du FeCrAlloy non revêtu et revêtu d'AlN oxydés au REHPTS sous air .....                                 | 59 |
| Tab. 3.7 : Paramètres cinétiques du Kanthal APMT de référence et revêtu d'AlN oxydés au REHPTS sous air .....                            | 66 |
| Tab. 3.8 : Composition atomique de la surface de Kanthal Super ER non oxydé ou oxydé à 1373 K pendant 36 h obtenu par XPS (en % at)..... | 71 |
| Tab. 3.9 : Paramètres cinétiques du Kanthal Super ER de référence oxydés au REHPTS sous air ..                                           | 78 |



## Références bibliographiques

---

- [1] Key world energy statistic. International Energy Agency (IEA); 2017. Disponible sur: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf> (consulté le 21 juin 2019).
- [2] Enerdata. Disponible sur: <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> (consulté le 21 juin 2019).
- [3] Solargis. Disponible sur: <http://solargis.com/products/maps-and-gis-data/free/overview/> (consulté le 21 juin 2019).
- [4] J. Hernández-Moro, J.M. Martínez-Duart. CSP electricity cost evolution and grid parities based on the IEA roadmaps. *Energy Policy*. févr 2012; 41:184-192. DOI: 10.1016/j.enpol.2011.10.032.
- [5] CSP Projects Around the World. Disponible sur: <https://www.solarpaces.org/csp-technologies/csp-projects-around-the-world/> (consulté le 21 juin 2019).
- [6] Renewable Power Generation Costs in 2017. International Renewable Energy Agency (IRENA); 2018. Disponible sur: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Jan/IRENA\\_2017\\_Power\\_Costs\\_2018.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Jan/IRENA_2017_Power_Costs_2018.pdf) (consulté le 21 juin 2019).
- [7] T. Kodama. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. *Prog Energy Combust Sci*. janv 2003; 29(6):567-597. DOI: 10.1016/S0360-1285(03)00059-5.
- [8] M. Romero, A. Steinfeld. Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels. *Energy Environ Sci*. 2012; 5(11):9234. DOI: 10.1039/c2ee21275g.
- [9] D. Yadav, R. Banerjee. A review of solar thermochemical processes. *Renew Sustain Energy Rev*. févr 2016; 54:497-532. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.026.
- [10] O. Behar, A. Khellaf, K. Mohammedi. A review of studies on central receiver solar thermal power plants. *Renew Sustain Energy Rev*. juill 2013; 23:12-39. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.017.
- [11] L.A. Weinstein, J. Loomis, B. Bhatia, D.M. Bierman, E.N. Wang, G. Chen. Concentrating Solar Power. *Chem Rev*. 9 déc 2015; 115(23):12797-12838. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00397.
- [12] D.A. Baharoon, H.A. Rahman, W.Z.W. Omar, S.O. Fadhl. Historical development of concentrating solar power technologies to generate clean electricity efficiently – A review. *Renew Sustain Energy Rev*. janv 2015; 41:996-1027. DOI: 10.1016/j.rser.2014.09.008.
- [13] Technology Roadmap: Concentrating Solar Power. International Energy Agency (IEA); 2010. Disponible sur: [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/csp\\_roadmap.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/csp_roadmap.pdf) (consulté le 21 juin 2019).
- [14] Concentrating Solar Power Projects. NREL. Disponible sur: <https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/index.cfm> (consulté le 21 juin 2019).

- [15] C.K. Ho. Advances in central receivers for concentrating solar applications. *Sol Energy*. août 2017; 152:38-56. DOI: 10.1016/j.solener.2017.03.048.
- [16] A. Segal, M. Epstein. Optimized working temperatures of a solar central receiver. *Sol Energy*. déc 2003; 75(6):503-510. DOI: 10.1016/j.solener.2003.08.036.
- [17] A. Kribus, R. Zaibel, D. Carey, A. Segal, J. Karni. A solar-driven combined cycle power plant. *Sol Energy*. févr 1998; 62(2):121-129. DOI: 10.1016/S0038-092X(97)00107-2.
- [18] P. Poživil, V. Aga, A. Zagorskiy, A. Steinfeld. A Pressurized Air Receiver for Solar-driven Gas Turbines. *Energy Procedia*. 2014; 49:498-503. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.03.053.
- [19] R. Buck, S. Giuliano, R. Uhlig. Central tower systems using the Brayton cycle. In: *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*. Elsevier; 2017. p. 353-382. Disponible sur: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081005163000162> (consulté le 13 mars 2018). DOI: 10.1016/B978-0-08-100516-3.00016-2.
- [20] S. Alexopoulos, B. Hoffschmidt. Advances in solar tower technology: Advances in solar tower technology. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ*. janv 2017; 6(1):e217. DOI: 10.1002/wene.217.
- [21] J. Pacio, Th. Wetzel. Assessment of liquid metal technology status and research paths for their use as efficient heat transfer fluids in solar central receiver systems. *Sol Energy*. juill 2013; 93:11-22. DOI: 10.1016/j.solener.2013.03.025.
- [22] H. Benoit, L. Spreafico, D. Gauthier, G. Flamant. Review of heat transfer fluids in tube-receivers used in concentrating solar thermal systems: Properties and heat transfer coefficients. *Renew Sustain Energy Rev*. mars 2016; 55:298-315. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.059.
- [23] Q. Li, G. Flamant, X. Yuan, P. Neveu, L. Luo. Compact heat exchangers: A review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers. *Renew Sustain Energy Rev*. déc 2011; 15(9):4855-4875. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.066.
- [24] C.K. Ho, B.D. Iverson. Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power. *Renew Sustain Energy Rev*. janv 2014; 29:835-846. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.099.
- [25] A.L. Ávila-Marín. Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review. *Sol Energy*. mai 2011; 85(5):891-910. DOI: 10.1016/j.solener.2011.02.002.
- [26] Z. Ma, G. Glatzmaier, M. Mehos. Fluidized Bed Technology for Concentrating Solar Power With Thermal Energy Storage. *J Sol Energy Eng*. 2 mai 2014; 136(3):031014. DOI: 10.1115/1.4027262.
- [27] R. Korzynietz, J.A. Brioso, A. del Río, M. Quero, M. Gallas, R. Uhlig, et al. Solugas – Comprehensive analysis of the solar hybrid Brayton plant. *Sol Energy*. oct 2016; 135:578-589. DOI: 10.1016/j.solener.2016.06.020.
- [28] L. Amsbeck, R. Buck, P. Heller, J. Jedamski, R. Uhlig. Development of a tube receiver for a solar-hybrid microturbine system. In: *Proceedings of 14th SolarPACES Conference*. Las Vegas, NV, March; 2008. p. 4-7.

- [29] O. Raccurt, A. Disdier, D. Bourdon, S. Donnola, A. Stollo, A. Gioconia. Study of the Stability of a Selective Solar Absorber Coating under Air and High Temperature Conditions. *Energy Procedia*. mai 2015; 69:1551-1557. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.03.107.
- [30] D.G. Morris, A. López-Delgado, I. Padilla, M.A. Muñoz-Morris. Selection of high temperature materials for concentrated solar power systems: Property maps and experiments. *Sol Energy*. févr 2015; 112:246-258. DOI: 10.1016/j.solener.2014.09.050.
- [31] P.H. Mayrhofer, R. Rachbauer, D. Holec, F. Rovere, J.M. Schneider. Protective Transition Metal Nitride Coatings. In: *Comprehensive Materials Processing*. Elsevier; 2014. p. 355-388. Disponible sur: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080965321004234> (consulté le 8 avr 2019). DOI: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00423-4.
- [32] S. Lampman, G.E. Dieter. *ASM Handbook: Materials Selection and Design*. Vol. 20. ASM International; 1997. Disponible sur: <https://dl.asminternational.org/books/book/59/materials-selection-and-design> (consulté le 10 avr 2019). DOI: 10.31399/asm.hb.v20.9781627081948.
- [33] Y. Bar-Cohen. *High Temperature Materials and Mechanisms*. Boca Raton: CRC Press; 2014. Disponible sur: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466566460> (consulté le 19 avr 2019). DOI: 10.1201/b16545.
- [34] P. Berthod. Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni-Cr Alloy. *Oxid Met.* oct 2005; 64(3-4):235-252. DOI: 10.1007/s11085-005-6562-8.
- [35] M. Kutz. *Handbook of environmental degradation of materials*. Elsevier Science; 2018. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=A-NgDwAAQBAJ>
- [36] G.Y. Lai. *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. ASM International; 2007. (EngineeringPro collection). Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=tfDwOe7xWeQC>
- [37] M.J. Gasch, D.T. Ellerby, S.M. Johnson. Ultra High Temperature Ceramic Composites. In: Bansal NP, éditeur. *Handbook of Ceramic Composites*. Springer US; 2005. p. 197-224. Disponible sur: [http://link.springer.com/10.1007/0-387-23986-3\\_9](http://link.springer.com/10.1007/0-387-23986-3_9) (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1007/0-387-23986-3\_9.
- [38] K. Bundschuh, M. Schütze. Materials for temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres. Part I: Basic considerations on materials selection. *Mater Corros.* mars 2001; 52(3):204-212. DOI: 10.1002/1521-4176(200103)52:3<204::AID-MACO204>3.0.CO;2-J.
- [39] F. Cao, K. McEnaney, G. Chen, Z. Ren. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. *Energy Environ Sci.* 2014; 7(5):1615. DOI: 10.1039/c3ee43825b.
- [40] L. del Campo, R.B. Pérez-Sáez, L. González-Fernández, X. Esquisabel, I. Fernández, P. González-Martín, et al. Emissivity measurements on aeronautical alloys. *J Alloys Compd.* janv 2010; 489(2):482-487. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.091.
- [41] X. He, Y. Li, L. Wang, Y. Sun, S. Zhang. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect. *Thin Solid Films*. juill 2009; 517(17):5120-5129. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.175.
- [42] Q. Cheng, P. Yang, Z. Zhang. Radiative Properties of Ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: I. Experiments. *Int J Thermophys.* juin 2016; 37(6). Disponible sur:

<http://link.springer.com/10.1007/s10765-016-2067-8> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1007/s10765-016-2067-8.

- [43] L. Li, K. Yu, K. Zhang, Y. Liu. Study of Ti–6Al–4V alloy spectral emissivity characteristics during thermal oxidation process. *Int J Heat Mass Transf.* oct 2016; 101:699-706. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.069.
- [44] G.A. Greene, C.C. Finfrock, T.F. Irvine. Total hemispherical emissivity of oxidized Inconel 718 in the temperature range 300–1000°C. *Exp Therm Fluid Sci.* sept 2000; 22(3-4):145-153. DOI: 10.1016/S0894-1777(00)00021-2.
- [45] H.G. Craighead, R.E. Howard, D.M. Tennant. Textured thin-film Si solar selective absorbers using reactive ion etching. *Appl Phys Lett.* oct 1980; 37(7):653-655. DOI: 10.1063/1.92015.
- [46] H. Sai, H. Yugami, Y. Kanamori, K. Hane. Solar selective absorbers based on two-dimensional W surface gratings with submicron periods for high-temperature photothermal conversion. *Sol Energy Mater Sol Cells.* août 2003; 79(1):35-49. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00364-1.
- [47] C.E. Kennedy. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials. 2002 juill. Report No.: NREL/TP-520-31267, 15000706. Disponible sur: <http://www.osti.gov/servlets/purl/15000706-1i6DGF/native/> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.2172/15000706.
- [48] D.W. Richerson. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design.* CRC press; 2005.
- [49] G.J. Kolb. Power Tower Technology Roadmap and Cost Reduction Plan. Sandia Natl Lab Albuquerque NM Rep No SAND2011-2419. 2011; . Disponible sur: <http://www.stage-ste.eu/documents/CR%203%202011%20SANDIA%20Power%20Tower.pdf>
- [50] M. Balat-Pichelin, J.L. Sans, E. Bêche, V. Flaud, J. Annaloro. Oxidation and emissivity of Inconel 718 alloy as potential space debris during its atmospheric entry. *Mater Charact.* mai 2017; 127:379-390. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.02.016.
- [51] L. del Campo, R.B. Pérez-Sáez, M.J. Tello. Iron oxidation kinetics study by using infrared spectral emissivity measurements below 570°C. *Corros Sci.* janv 2008; 50(1):194-199. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.05.029.
- [52] L. del Campo, R.B. Pérez-Sáez, L. González-Fernández, M.J. Tello. Kinetics inversion in isothermal oxidation of uncoated WC-based carbides between 450 and 800°C. *Corros Sci.* avr 2009; 51(4):707-712. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.12.022.
- [53] I. González de Arrieta, T. Echániz, J.M. Olmos, R. Fuente, I. Urcelay-Olabarria, J.M. Igartua, et al. Evolution of the infrared emissivity of Ni during thermal oxidation until oxide layer opacity. *Infrared Phys Technol.* mars 2019; 97:270-276. DOI: 10.1016/j.infrared.2019.01.002.
- [54] B.P. Keller, S.E. Nelson, K.L. Walton, T.K. Ghosh, R.V. Tompson, S.K. Loyalka. Total hemispherical emissivity of Inconel 718. *Nucl Eng Des.* juin 2015; 287:11-18. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2015.02.018.
- [55] H. Jo, J.L. King, K. Blomstrand, K. Sridharan. Spectral emissivity of oxidized and roughened metal surfaces. *Int J Heat Mass Transf.* déc 2017; 115:1065-1071. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.103.

- [56] J.E. Pacheco, R. Gilbert. Overview of Recent Results of The Solar Two Test And Evaluations Program. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs., Livermore, CA (US); 1999.
- [57] F. Cardarelli. Materials Handbook - A Concise Desktop Reference. London: Springer London; 2008. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-84628-669-8> (consulté le 19 avr 2019). DOI: 10.1007/978-1-84628-669-8.
- [58] J.R. Davis. ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials. ASM International, éditeur. ASM International; 1997. 591 p. (ASM specialty handbook).
- [59] B. Grange, A. Ferrière, D. Bellard, M. Vrinat, R. Couturier, F. Pra, et al. Thermal Performances of a High Temperature Air Solar Absorber Based on Compact Heat Exchange Technology. *J Sol Energy Eng.* 2011; 133(3):031004. DOI: 10.1115/1.4004356.
- [60] G.J. Kolb. An evaluation of possible next-generation high-temperature molten-salt power towers. Sandia Natl Lab Albuquerque NM Rep No SAND2011-9320. 2011; . Disponible sur: <http://large.stanford.edu/courses/2014/ph241/dunham1/docs/119320.pdf>
- [61] J. Jedamski, L. Amsbeck, R. Buck, R. Couturier, P. Heller, P. Tochon, et al. Development of a Profiled Multilayer Tube for High Temperature Solar Receivers and Heat Exchangers. In ASME; 2010. p. 483-489. Disponible sur: <http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1620710> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1115/IHTC14-22094.
- [62] M.J. Donachie, S.J. Donachie. Superalloys: A Technical Guide. 2. ed., 3. print. Materials Park, Ohio: ASM; 2008. 439 p.
- [63] R.C. Reed. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press; 2006. Disponible sur: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9780511541285/type/book> (consulté le 29 avr 2019). DOI: 10.1017/CBO9780511541285.
- [64] B. Jönsson, Q. Lu, D. Chandrasekaran, R. Berglund, F. Rave. Oxidation and Creep Limited Lifetime of Kanthal APMT<sup>®</sup>, a Dispersion Strengthened FeCrAlMo Alloy Designed for Strength and Oxidation Resistance at High Temperatures. *Oxid Met.* févr 2013; 79(1-2):29-39. DOI: 10.1007/s11085-012-9324-4.
- [65] D. Kim, C. Jang, W.S. Ryu. Oxidation Characteristics and Oxide Layer Evolution of Alloy 617 and Haynes 230 at 900 °C and 1100 °C. *Oxid Met.* juin 2009; 71(5-6):271-293. DOI: 10.1007/s11085-009-9142-5.
- [66] V.P. Deodshmukh, S.J. Matthews, D.L. Klarstrom. High-temperature oxidation performance of a new alumina-forming Ni-Fe-Cr-Al alloy in flowing air. *Int J Hydrog Energy.* avr 2011; 36(7):4580-4587. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.099.
- [67] J. Huang, H. Fang, X. Fu, F. Huang, H. Wan, Q. Zhang, et al. High-Temperature Oxidation Behavior and Mechanism of a New Type of Wrought Ni-Fe-Cr-Al Superalloy up to 1300°C. *Oxid Met.* 1 avr 2000; 53(3):273-287. DOI: 10.1023/A:1004537119922.
- [68] C. Badini, F. Laurella. Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism. *Surf Coat Technol.* janv 2001; 135(2-3):291-298. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00989-0.

- [69] F.H. Stott, G.C. Wood, F.A. Golightly. The isothermal oxidation behaviour of Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y alloys at 1200°C. *Corros Sci.* janv 1979; 19(11):869-887. DOI: 10.1016/S0010-938X(79)80110-9.
- [70] L. Maréchal, B. Lesage, A.M. Huntz, R. Molins. Oxidation Behavior of ODS Fe–Cr–Al Alloys: Aluminum Depletion and Lifetime. *Oxid Met.* 2003; 60(1/2):1-28. DOI: 10.1023/A:1024604428747.
- [71] R.C. Lobb, R.B. Jones. Creep-rupture properties of fccalloy stainless steel between 650 and 800°C. *J Nucl Mater.* juill 1980; 91(2-3):257-264. DOI: 10.1016/0022-3115(80)90225-1.
- [72] B.A. Pint, S. Dryepontd, K.A. Unocic, D.T. Hoelzer. Development of ODS FeCrAl for Compatibility in Fusion and Fission Energy Applications. *JOM.* déc 2014; 66(12):2458-2466. DOI: 10.1007/s11837-014-1200-z.
- [73] F.C. Campbell. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys.* ASM International; 2008. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=6VdROgeQ5M8C>
- [74] W. Martienssen, H. Warlimont, éd. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data.* Springer Berlin Heidelberg; 2005. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/3-540-30437-1> (consulté le 19 avr 2019). DOI: 10.1007/3-540-30437-1.
- [75] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew. Kinetics of the Oxidation of Pure Tungsten from 500° to 1300°C. *J Electrochem Soc.* 1960; 107(7):619. DOI: 10.1149/1.2427787.
- [76] S.C. Cifuentes, M.A. Monge, P. Pérez. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600–800°C. *Corros Sci.* avr 2012; 57:114-121. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.027.
- [77] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart. Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C. *J Electrochem Soc.* 1963; 110(9):952. DOI: 10.1149/1.2425918.
- [78] S.P. Chakraborty, S. Banerjee, K. Singh, I.G. Sharma, A.K. Grover, A.K. Suri. Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization. *J Mater Process Technol.* oct 2008; 207(1-3):240-247. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.075.
- [79] J.S. Park, J.M. Kim, S.H. Cho, Y.H. Son, D. Kim. Oxidation of MoSi<sub>2</sub>-Coated and Uncoated TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) Alloys under High Temperature Plasma Flame. *Mater Trans.* 2013; 54(8):1517-1523. DOI: 10.2320/matertrans.M2013065.
- [80] S. Majumdar, I.G. Sharma. Oxidation behavior of MoSi<sub>2</sub> and Mo(Si, Al)<sub>2</sub> coated Mo–0.5Ti–0.1Zr–0.02C alloy. *Intermetallics.* avr 2011; 19(4):541-545. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.12.002.
- [81] P. Poživil, N. Ettl, F. Stucker, A. Steinfeld. Modular Design and Experimental Testing of a 50 kW<sub>th</sub> Pressurized-Air Solar Receiver for Gas Turbines. *J Sol Energy Eng.* 1 juin 2015; 137(3):031002. DOI: 10.1115/1.4028918.
- [82] M. Kutz, éd. *Handbook of Materials Selection.* New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2002. Disponible sur: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470172551> (consulté le 19 avr 2019). DOI: 10.1002/9780470172551.
- [83] N.E. Prasad, R.J.H. Wanhill, éd. *Aerospace Materials and Material Technologies.* Singapore: Springer Singapore; 2017. (Indian Institute of Metals Series). Disponible sur:

<http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-2134-3> (consulté le 19 avr 2019). DOI: 10.1007/978-981-10-2134-3.

- [84] J.J. Petrovic, A.K. Vasudevan. Key developments in high temperature structural silicides. *Mater Sci Eng A*. mars 1999; 261(1-2):1-5. DOI: 10.1016/S0921-5093(98)01043-0.
- [85] N.P. Bansal, éd. *Handbook of Ceramic Composites*. Springer US; 2005. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/b104068> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1007/b104068.
- [86] E. Sani, L. Mercatelli, J.-L. Sans, D. Sciti. Optical properties of black and white ZrO<sub>2</sub> for solar receiver applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*. sept 2015; 140:477-482. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.02.007.
- [87] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium. *J Am Ceram Soc*. mai 2007; 90(5):1347-1364. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x.
- [88] E. Sani, L. Mercatelli, D. Jafrancesco, J.L. Sans, D. Sciti. Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature emittance characterization. *J Eur Opt Soc Rapid Publ*. 16 déc 2012; 7. Disponible sur: [https://www.jeos.org/index.php/jeos\\_rp/article/view/12052](https://www.jeos.org/index.php/jeos_rp/article/view/12052) (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.2971/jeos.2012.12052.
- [89] D. Sciti, L. Silvestroni, J.-L. Sans, L. Mercatelli, M. Meucci, E. Sani. Tantalum diboride-based ceramics for bulk solar absorbers. *Sol Energy Mater Sol Cells*. nov 2014; 130:208-216. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.07.012.
- [90] M. Ikegami, S. Guo, K. Matsumura, Y. Kagawa. Light Reflection Behavior of ZrB<sub>2</sub>-Based Composites with SiC Particles. Butt D, éditeur. *J Am Ceram Soc*. févr 2012; 95(2):469-472. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05019.x.
- [91] W. Krenkel, éd. *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. Disponible sur: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527622412> (consulté le 19 avr 2019). DOI: 10.1002/9783527622412.
- [92] N. Al Nasiri, N. Patra, N. Ni, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee. Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air. *J Eur Ceram Soc*. nov 2016; 36(14):3293-3302. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.051.
- [93] A. Ortona, T. Fend, H.W. Yu, K. Raju, P. Fitriani, D.H. Yoon. Tubular Si-infiltrated SiC<sub>f</sub>/SiC composites for solar receiver application—Part 1: Fabrication by replica and electrophoretic deposition. *Sol Energy Mater Sol Cells*. janv 2015; 132:123-130. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.08.029.
- [94] G.H. Meier, F.S. Pettit. High temperature oxidation and corrosion of intermetallic compounds. *Mater Sci Technol*. avr 1992; 8(4):331-338. DOI: 10.1179/mst.1992.8.4.331.
- [95] L. Ingemarsson, K. Hellström, S. Canovic, T. Jonsson, M. Halvarsson, L.-G. Johansson, et al. Oxidation behavior of a Mo(Si,Al)<sub>2</sub> composite at 900–1600 °C in dry air. *J Mater Sci*. févr 2013; 48(4):1511-1523. DOI: 10.1007/s10853-012-6906-0.
- [96] T. Maruyama, K. Yanagihara. High temperature oxidation and peeling of Mo(Si,Al)<sub>2</sub>. *Mater Sci Eng A*. déc 1997; 239-240:828-841. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00673-4.

- [97] C.G. McKamey, P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, C.A. Carmichael. A study of pest oxidation in polycrystalline MoSi<sub>2</sub>. *J Mater Res.* oct 1992; 7(10):2747-2755. DOI: 10.1557/JMR.1992.2747.
- [98] R. Mitra, V.V. Rama Rao, A. Venugopal Rao. Effect of small aluminum additions on microstructure and mechanical properties of molybdenum di-silicide. *Intermetallics.* févr 1999; 7(2):213-232. DOI: 10.1016/S0966-9795(98)00064-8.
- [99] A.A. Sharif, A. Misra, J.J. Petrovic, T.E. Mitchell. Alloying of MoSi<sub>2</sub> for improved mechanical properties. *Intermetallics.* oct 2001; 9(10-11):869-873. DOI: 10.1016/S0966-9795(01)00084-X.
- [100] D. Yao, R. Cai, C. Zhou, J. Sha, H. Jiang. Experimental study and modeling of high temperature oxidation of Nb-base in situ composites. *Corros Sci.* févr 2009; 51(2):364-370. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.11.004.
- [101] X.P. Guo, L.M. Gao, P. Guan, K. Kusabiraki, H.Z. Fu. Microstructure and Mechanical Properties of an Advanced Niobium Based Ultrahigh Temperature Alloy. *Mater Sci Forum.* mars 2007; 539-543:3690-3695. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.3690.
- [102] A. Vazquez, S.K. Varma. High-temperature oxidation behavior of Nb–Si–Cr alloys with Hf additions. *J Alloys Compd.* juin 2011; 509(25):7027-7033. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.174.
- [103] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali. Processing and characterization of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, and Ti<sub>2</sub>AlC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>. *Metall Mater Trans A.* juill 2000; 31(7):1857-1865. DOI: 10.1007/s11661-006-0243-3.
- [104] E.N. Hoffman, D.W. Vinson, R.L. Sindelar, D.J. Tallman, G. Kohse, M.W. Barsoum. MAX phase carbides and nitrides: Properties for future nuclear power plant in-core applications and neutron transmutation analysis. *Nucl Eng Des.* 2012; 244:17-24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>.
- [105] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li. Oxidation behaviour of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based ceramic at 900–1300°C in air. *Corros Sci.* juin 2001; 43(6):1095-1109. DOI: 10.1016/S0010-938X(00)00142-6.
- [106] HAYNES® 230® alloy. Haynes International;
- [107] INCONEL® alloy 625. Special Metals Corporation; 2013.
- [108] INCONEL® alloy 718. Special Metals Corporation; 2007.
- [109] T.E. Tietz, J.W. Wilson. Mechanical, Oxidation, and Thermal Property Data for Seven Refractory Metals and their Alloys. Lockheed Aircraft Corp.; 1961. Report No.: LMSC-6-75-65-22. Disponible sur: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/266824.pdf>
- [110] D.G. Morris, D.R. Harries. Creep and rupture in Type 316 stainless steel at temperatures between 525 and 900°C Part I: Creep rate. *Met Sci.* nov 1978; 12(11):525-531. DOI: 10.1179/msc.1978.12.11.525.
- [111] M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn. Tensile creep of coarse-grained Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in the 1000–1200°C temperature range. *J Alloys Compd.* oct 2003; 361(1-2):299-312. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00435-3.

- [112] J.D. French, S.M. Wiederhorn, J.J. Petrovic. Creep Rupture of MoSi<sub>2</sub>/SiC<sub>p</sub> Composites. MRS Proc. janv 1993; 322. Disponible sur: [http://journals.cambridge.org/abstract\\_S1946427400468235](http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400468235) (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1557/PROC-322-203.
- [113] G.S. Corman, K.L. Luthra. Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp<sup>TM</sup>). In: Bansal NP, éditeur. Handbook of Ceramic Composites. Springer US; 2005. p. 99-115. Disponible sur: [http://link.springer.com/10.1007/0-387-23986-3\\_5](http://link.springer.com/10.1007/0-387-23986-3_5) (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1007/0-387-23986-3\_5.
- [114] HAYNES<sup>®</sup> 214<sup>®</sup> alloy. Haynes International; 2017. Disponible sur: <http://haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/214-brochure.pdf?sfvrsn=10>
- [115] Kanthal<sup>®</sup>. Disponible sur: <http://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/> (consulté le 21 juin 2019).
- [116] S. Bose, R.J. Hecht. Thermal properties of MoSi<sub>2</sub> and SiC whisker-reinforced MoSi<sub>2</sub>. J Mater Sci. 1992; 27(10):2749-2752. DOI: 10.1007/BF00540701.
- [117] Plansee. Disponible sur: <https://www.plansee.com/fr/index.html> (consulté le 21 juin 2019).
- [118] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, P.G. Klemens. Thermal conductivity - metallic elements and alloys. Vol. 1. IFI/Plenum; 1970.
- [119] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, E.A. Payzant, et al. Thermal properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J Phys Chem Solids. avr 1999; 60(4):429-439. DOI: 10.1016/S0022-3697(98)00313-8.
- [120] W. Kowbel, C.A. Bruce, K.L. Tsou, K. Patel, J.C. Withers, G.E. Youngblood. High thermal conductivity SiC/SiC composites for fusion applications. J Nucl Mater. déc 2000; 283-287:570-573. DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00213-0.
- [121] M. Samadzadeh, C. Oprea, H. Karimi Sharif, T. Troczynski. Comparative studies of the oxidation of MoSi<sub>2</sub> based materials: High-temperature oxidation (1000–1600 °C). Int J Refract Met Hard Mater. déc 2017; 69:31-39. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.07.015.
- [122] S.G. Gopalakrishnan, P. Huczowski, J. Pernpeintner, T. Fend, H. Hattendorf, R. Iskandar, et al. Composition modifications and heat treatment procedures for increasing the emissivity of alumina surface scales on FeCrAl alloys. Mater High Temp. sept 2012; 29(3):249-256. DOI: 10.3184/096034012X13343266865035.
- [123] E. Opila, D. Humphrey, K. Oda, N. Jacobson, T. Yoshio. The oxidation of AlN in dry and wet oxygen. In: Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry. The Electrochemical Society; 1998. p. 430.
- [124] E.J. Opila, D.S. Fox, C.A. Barrett. Cyclic Oxidation of Monolithic SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Materials. In: Wachtman JB, éditeur. Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 1993. p. 367-374. Disponible sur: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470314180.ch61> (consulté le 23 avr 2019). DOI: 10.1002/9780470314180.ch61.

- [125] C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert. Characterization of Pyromark 2500 Paint for High-Temperature Solar Receivers. *J Sol Energy Eng.* 22 juill 2013; 136(1):014502. DOI: 10.1115/1.4024031.
- [126] A. Ambrosini, T.N. Lambert, M. Bencomo, A. Hall, K. vanEvery, N.P. Siegel, et al. Improved High Temperature Solar Absorbers for Use in Concentrating Solar Power Central Receiver Applications. In ASME; 2011. p. 587-594. Disponible sur: <http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1636532> (consulté le 13 mars 2018). DOI: 10.1115/ES2011-54241.
- [127] K.A. Heck, J.S. Smith, R. Smith. INCONEL® Alloy 783: An Oxidation-Resistant, Low Expansion Superalloy for Gas Turbine Applications. *J Eng Gas Turbines Power.* 1998; 120(2):363. DOI: 10.1115/1.2818131.
- [128] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai. *Thermal Expansion - Metallic Elements and Alloys.* Vol. 12. IFI/Plenum; 1975.
- [129] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee. *Thermal Expansion - Nonmetallic Solids.* Vol. 13. IFI/Plenum; 1977.
- [130] Goodfellow. Disponible sur: <http://www.goodfellow.com/fr/> (consulté le 21 juin 2019).
- [131] D. Chen. *Revêtements multicouches à base de nitrure d'aluminium pour les récepteurs solaires.* Université Grenoble Alpes; 2019.
- [132] R. Boichot, N. Coudurier, F. Mercier, S. Lay, A. Crisci, S. Coindeau, et al. Epitaxial growth of AlN on c-plane sapphire by High Temperature Hydride Vapor Phase Epitaxy: Influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer. *Surf Coat Technol.* déc 2013; 237:118-125. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.08.016.
- [133] M. Pons, R. Boichot, N. Coudurier, A. Claudel, E. Blanquet, S. Lay, et al. High temperature chemical vapor deposition of aluminum nitride, growth and evaluation. *Surf Coat Technol.* sept 2013; 230:111-118. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.011.
- [134] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, F. Audubert. High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen—Part 1: Sintered  $\alpha$ -SiC. *J Eur Ceram Soc.* sept 2010; 30(12):2653-2660. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.025.
- [135] E. Brodu, M. Balat-Pichelin, J.L. Sans, M.D. Freeman, J.C. Kasper. Efficiency and behavior of textured high emissivity metallic coatings at high temperature. *Mater Des.* oct 2015; 83:85-94. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.073.
- [136] M. Balat-Pichelin, J.F. Robert, J.L. Sans. Emissivity measurements on carbon-carbon composites at high temperature under high vacuum. *Appl Surf Sci.* nov 2006; 253(2):778-783. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.01.007.
- [137] D. Hernandez, J.L. Sans, A. Netchaieff, P. Ridoux, V. Le Sant. Experimental validation of a pyroreflectometric method to determine the true temperature on opaque surface without hampering reflections. *Measurement.* juill 2009; 42(6):836-843. DOI: 10.1016/j.measurement.2009.01.012.
- [138] D. De Sousa Meneses, P. Melin, L. del Campo, L. Cosson, P. Echegut. Apparatus for measuring the emittance of materials from far infrared to visible wavelengths in extreme

- conditions of temperature. *Infrared Phys Technol.* mars 2015; 69:96-101. DOI: 10.1016/j.infrared.2015.01.011.
- [139] Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, American Society for Testing and Materials (ASTM). Disponible sur: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (consulté le 21 juin 2019).
- [140] H. Buscail, S. Perrier, C. Josse. Oxidation mechanism of the Inconel 601 alloy at high temperatures. *Mater Corros.* mai 2011; 62(5):416-422. DOI: 10.1002/maco.200905519.
- [141] D. Seo, M. Sayar, K. Ogawa. SiO<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> formation on Inconel 625 surface via SiC coating deposited by cold spray. *Surf Coat Technol.* févr 2012; 206(11-12):2851-2858. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.12.010.
- [142] R. Rolland. Étude de l'Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; 2012. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00721006>
- [143] L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S.P. Garg. Studies on the oxidation behavior of Inconel 625 between 873 and 1523 K. *Oxid Met.* févr 1996; 45(1-2):221-244. DOI: 10.1007/BF01046827.
- [144] Z. Liu, W. Gao, Y. He. Modeling of Oxidation Kinetics of Y-Doped Fe–Cr–Al Alloys. *Oxid Met.* 1 avr 2000; 53(3):341-350. DOI: 10.1023/A:1004545421739.
- [145] H. Josefsson, F. Liu, J.-E. Svensson, M. Halvarsson, L.-G. Johansson. Oxidation of FeCrAl alloys at 500-900°C in dry O<sub>2</sub>. *Mater Corros.* nov 2005; 56(11):801-805. DOI: 10.1002/maco.200503882.
- [146] J. Engkvist, S. Canovic, K. Hellström, A. Järnäs, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, et al. Alumina Scale Formation on a Powder Metallurgical FeCrAl Alloy (Kanthal APMT) at 900–1,100 °C in Dry O<sub>2</sub> and in O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. *Oxid Met.* févr 2010; 73(1-2):233-253. DOI: 10.1007/s11085-009-9177-7.
- [147] W.J. Quadackers. Oxidation of ODS alloys. *J Phys IV.* déc 1993; 03(C9):C9-177-C9-186. DOI: 10.1051/jp4:1993916.
- [148] M.A. Montealegre, G. Strehl, J.L. González-Carrasco, G. Borchardt. Oxidation behaviour of novel ODS FeAlCr intermetallic alloys. *Intermetallics.* août 2005; 13(8):896-906. DOI: 10.1016/j.intermet.2005.02.003.
- [149] S. Weinbruch, A. Anastassiadis, H.M. Ortner, H.P. Martinz, P. Wilhartitz. On the Mechanism of High-Temperature Oxidation of ODS Superalloys: Significance of Yttrium Depletion Within the Oxide Scales. *Oxid Met.* févr 1999; 51(1):111–128. DOI: 10.1023/A:1018806319821.
- [150] A.M. Huntz. Stresses in NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales. *Mater Sci Eng A.* oct 1995; 201(1-2):211-228. DOI: 10.1016/0921-5093(94)09747-X.
- [151] G. Lucovsky, R.J. Sladek, J.W. Allen. Infrared-active phonons in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys Rev B.* 15 nov 1977; 16(10):4716-4718. DOI: 10.1103/PhysRevB.16.4716.
- [152] J.R. Jasperse, A. Kahan, J.N. Plendl, S.S. Mitra. Temperature Dependence of Infrared Dispersion in Ionic Crystals LiF and MgO. *Phys Rev.* 10 juin 1966; 146(2):526-542. DOI: 10.1103/PhysRev.146.526.

- [153] J.M. Hayes, M. Kuball, Y. Shi, J.H. Edgar. Temperature Dependence of the Phonons of Bulk AlN. *Jpn J Appl Phys.* 15 juill 2000; 39(Part 2, No. 7B):L710-L712. DOI: 10.1143/JJAP.39.L710.
- [154] W.J. Choyke, Edward.D. Palik. Silicon Carbide (SiC). In: *Handbook of Optical Constants of Solids.* Elsevier; 1997. p. 587-595. Disponible sur: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125444156500297> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1016/B978-012544415-6.50029-7.
- [155] H.R. Philipp. Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>) (Glass). In: *Handbook of Optical Constants of Solids.* Elsevier; 1997. p. 749-763. Disponible sur: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125444156500388> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1016/B978-012544415-6.50038-8.
- [156] S.S. Sih, J.W. Barlow. The Prediction of the Emissivity and Thermal Conductivity of Powder Beds. *Part Sci Technol.* oct 2004; 22(4):427-440. DOI: 10.1080/02726350490501682.
- [157] E. Sani, L. Mercatelli, J.-L. Sans, L. Silvestroni, D. Sciti. Porous and dense hafnium and zirconium ultra-high temperature ceramics for solar receivers. *Opt Mater.* déc 2013; 36(2):163-168. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.08.020.
- [158] N.R. Lindblad. A review of the behavior of aluminide-coated superalloys. *Oxid Met.* 1969; 1(1):143-170. DOI: 10.1007/BF00609929.
- [159] J.M. Wallace, P.V. Hobbs. *Atmospheric science: an introductory survey.* 2. ed. Amsterdam: Elsevier; 2006. 483 p. (International geophysics series).
- [160] H. Mi, S. Mikael, E. Swinnich, T. Allen, K. Sridharan, D.P. Butt, et al. Detecting the Oxidation of Zircaloy Claddings by Infrared Interference. *Nano.* févr 2018; 13(02):1850015. DOI: 10.1142/S1793292018500157.
- [161] S. Adachi. *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors.* 25<sup>e</sup> éd. Boston, MA: Springer US; 1999. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-5247-5> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1007/978-1-4615-5247-5.
- [162] W.J. Tropf, M.E. Thomas. Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Revisited. In: *Handbook of Optical Constants of Solids.* Elsevier; 1997. p. 653-682. Disponible sur: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125444156501242> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1016/B978-012544415-6.50124-2.
- [163] H.R. Philipp. Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>), Type  $\alpha$  (Crystalline). In: *Handbook of Optical Constants of Solids.* Elsevier; 1997. p. 719-747. Disponible sur: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125444156500376> (consulté le 25 janv 2018). DOI: 10.1016/B978-012544415-6.50037-6.



## Résumé

---

### Étude du comportement de revêtements multicouches multi-fonctionnels à haute température

Cette thèse a pour contexte l'étude des matériaux structuraux pour les récepteurs solaires des centrales solaires à tour. Les superalliages à base nickel, les alliages à base Fe-Cr-Al, et les alliages à base Mo-Si-Al semblent tout indiqués pour cette application, car ceux-ci possèdent de bonnes propriétés mécaniques, et une bonne tenue face à l'oxydation au-delà de 1000 K. Cependant, un revêtement est nécessaire afin d'optimiser les propriétés radiatives (critère essentiel). Ainsi, ce travail a plusieurs objectifs. En premier lieu, l'oxydation des alliages nus et revêtus de céramique (AlN et/ou SiC) y est étudiée, ainsi que la tenue des revêtements sur les divers substrats. Pour cela, un four résistif et un réacteur solaire (REHPTS) ont été utilisés dans ce but, et des techniques de caractérisation (DRX, MEB, EDS, Raman, XPS) ont permis de déterminer le comportement face à l'oxydation. Le deuxième objectif est de caractériser les propriétés radiatives de ces matériaux, et leur évolution avec l'oxydation et avec la température.

**Mots-clés :** Alliages, revêtement céramique, oxydation, propriétés radiatives, haute température

## Abstract

---

### Study of the behavior of multifunctional multilayered coatings at high temperature

The context of this thesis is the study of structural materials for solar receivers in central receiver system. The Ni-based superalloys, the alloys based on Fe-Cr-Al, and the alloys based on Mo-Si-Al seems to be the best candidate to be used at high temperature for this application, because their mechanical properties and their oxidation resistance above 1000 K are very good. However a coating is necessary in order to optimize the radiative properties, which is an essential criterion. This work has thus two objectives. First as received and coated with ceramic (AlN and/or SiC) alloy samples are oxidized to study their behavior, and to study the hold of the ceramic on various substrates. For that purpose, an electrical muffle furnace and a solar reactor (REHPTS) were used, and various characterization techniques (XRD, SEM, EDS, Raman, and XPS) have allowed to determine the oxidation resistance. The second aim is to measure the radiative properties of the materials, and to characterize the impact of the oxidation and the temperature on these properties.

**Keywords:** Alloys, ceramic coating, oxidation, radiative properties, high temperature