OXYDATION DE SiC SOUS OXYGÈNE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE À HAUTE TEMPÉRATURE

M. Balat, G. Male, G. Flamant, B. Armas, M. Lebrun

► To cite this version:

M. Balat, G. Male, G. Flamant, B. Armas, M. Lebrun. OXYDATION DE SiC SOUS OXYGÈNE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE À HAUTE TEMPÉRATURE. Journal de Physique Colloques, 1990, 51 (C5), pp.C5-411-C5-417. 10.1051/jphyscol:1990549 . jpa-00230859

HAL Id: jpa-00230859

<https://hal.science/jpa-00230859>

Submitted on 1 Jan 1990

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.

OXYDATION DE SiC SOUS OXYGÈNE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE À HAUTE TEMPÉRATURE

M. BALAT, G. MALE, G. FLAMANT, B. ARMAS et M. LEBRUN

Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés IMP-CNRS, UPR 32, BP 5 Odeillo, 66120 Font-Romeu, France

Résumé - Un plasma d'air généré par microondes est utilisé pour étudier l'oxydation de matériaux massifs (SiC fritté) à basse pression ($P_{O_2}^\infty$ de 200 à 2100 Pa), à haute température (1673 à 1973 K) pour un débit d'air constant de $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le comportement physico-chimique des échantillons placés au centre du plasma est comparé, dans les mêmes conditions expérimentales, à celui observé en atmosphère moléculaire. Des différences notables de comportement sont obtenues entre les deux atmosphères. La formation d'une couche de silice passivante a lieu sous oxygène atomique jusqu'à des pressions plus basses (pour la même température) que dans le cas de l'oxygène moléculaire.

Abstract - An air plasma generated by microwaves is used in order to study the oxidation of hot-pressed materials (SiC) at low pressure ($P_{O_2}^\infty$ from 200 to 2100 Pa) and high temperature (1673 to 1973 K) for a constant air flow of $1.06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The physico-chemical behaviour of samples for the same experimental conditions is compared for two situations : plasma atmosphere and molecular atmosphere. Some significant differences are observed between the two atmospheres. The formation of a "passive" layer of silica takes place under atomic oxygen until lower pressures (for the same temperature) than in the case of molecular oxygen.

1 - INTRODUCTION

Lors de la rentrée dans l'atmosphère des véhicules spatiaux, l'onde de choc résultante produit des espèces excitées (ions, atomes, molécules, électrons) qui conduisent à de fortes dégradations des matériaux de surface constituant la protection thermique de l'engin. A cette attaque de nature chimique se superpose l'échauffement de la protection qui reçoit des flux thermiques de l'ordre de $0,5$ à $1 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$, ceux-ci conduisant à des températures de surface maximales de l'ordre de 1500°C pour les bords d'attaque et de 1700°C pour le nez. Pour simuler partiellement ces conditions, nous avons réalisé au laboratoire un montage expérimental associant un moyen de chauffage de l'échantillon à haute température par rayonnement concentré et une chambre d'essai dans laquelle un plasma est produit.

2 - MONTAGE EXPERIMENTAL

La figure 1 représente l'ensemble du dispositif expérimental qui comprend :

- une enceinte cylindrique (1) de hauteur 500 mm et de diamètre intérieur 50 mm en silice (transparente au rayonnement solaire) munie à son extrémité supérieure d'une fenêtre en fluorine (2) permettant d'effectuer des visées pyrométriques. Ce tube traverse perpendiculairement le guide d'onde (3). Lorsque le plasma est formé,

celui-ci occupe tout le volume autour de l'échantillon. Les expériences sont effectuées sous balayage d'air. Le débit est régulé par un débitmètre à bille (4) étalonné pour les différentes pressions de fonctionnement. A l'intérieur du réacteur, un tube en zircone muni d'un porte-échantillon en zircone (5) supporte les matériaux à traiter ;

- le générateur de microondes et le guide d'onde : nous avons utilisé un générateur de microondes (12) qui délivre une puissance réglable de 10 à 800 W à la fréquence de 2450 MHz. Nous avons au cours de l'ensemble des essais travaillé avec une puissance constante de 300W. Un câble coaxial relie le générateur et le guide d'onde (3) muni de deux adaptateurs et du dispositif permettant de délimiter le plasma autour de l'échantillon. Le plasma d'air obtenu est de couleur rose avec une post-décharge jaune-vert caractéristique, la visualisation de l'accord est ainsi facile et réalisée avant toute insolation. La présence d'oxygène atomique a été vérifiée par spectrométrie d'émission. Le guide d'onde est réfrigéré par une circulation d'eau à $1,5 \cdot 10^5$ Pa ;

- le simulateur d'échauffement : tout le dispositif précédent (réacteur + guide d'onde) est placé au foyer d'un four solaire à concentration de rayonnement. Le flux incident est matérialisé sur la figure 1 par deux droites faisant un angle de 60° . Les flux disponibles sur ce moyen d'essai peuvent atteindre $4,5 \text{ MW.m}^{-2}$, nous permettant ainsi d'obtenir facilement des températures élevées sur des matériaux de type SiC ;

Figure 1 : Montage expérimental : (1) enceinte en silice, (2) fenêtre en fluorine, (3) guide d'onde, (4) débitmètre, (5) tube porte-échantillon, (6) pompe à vide, (7) régulateur de pression, (8) manomètre, (9) pyromètre optique, (10) miroir, (11) potence, (12) générateur microondes
 Experimental set-up : (1) silica vessel, (2) CaF_2 window, (3) wave guide, (4) flowmeter, (5) sample-holder tube, (6) vacuum pump, (7) pressure regulator, (8) pressure gauge, (9) optical pyrometer, (10) mirror, (11) support, (12) microwave generator.

- le système régulateur de pression : une pompe à palettes (6) d'un débit maximal de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et un régulateur de pression (7) permettent un contrôle précis des conditions de pression au cours de l'expérimentation. Le suivi de la pression se fait grâce à un manomètre (8) ;

- le pyromètre : il s'agit d'un pyromètre Barnes (9) dont la longueur d'onde de mesure est centrée à $5,5 \mu\text{m}$, celle-ci nous permet d'effectuer des visées en face avant (= face insolée). Ce pyromètre délivre une tension V proportionnelle à la température de couleur. La

visée s'effectue par l'intermédiaire d'un miroir (10) et d'une fenêtre en fluorine (2). L'étalonnage du pyromètre est effectué sur un corps noir Barnes dans les mêmes conditions (miroir + fenêtre et même distance entre source et pyromètre) que pour l'expérience. La droite obtenue, dans le cas du corps noir, est $T(^{\circ}\text{C}) = 317.3 + 316.6 V(V)$. La zone de mesure sur l'échantillon est un cerle de diamètre 7,6 mm. La correction de la température par l'émissivité est effectuée à posteriori en prenant une valeur moyenne pour $\epsilon(\lambda=5,5\mu\text{m}) = 0,90$ pour SiC et SiO_2 /1/. L'erreur sur la température due à la correction d'émissivité est à 1500°C de $\pm 45^{\circ}$ selon que l'on prend $\epsilon = 0,95$ ou $\epsilon = 0,85$, soit une précision de 3% à 1500°C . Le tableau 1 résume les caractéristiques principales du montage expérimental.

Tableau 1 : Principales caractéristiques du montage expérimental.- Main characteristics of the experimental set-up.

Générateur microondes	Atmosphère Pression	Simulateur d'échauffement	Echantillon
2450 MHz $P_{\text{max}} = 800 \text{ W}$ $P_{\text{trav}} = 300 \text{ W}$ (due au câble coaxial)	Air, O_2 , etc P variable de 50 à 15.10^3 Pa (limite à cause des 300 W)	Flux max = 4.5 MW.m^{-2} T max = 2273 K vitesse montée ou descente en T : mini $0.5^{\circ}/\text{s}$ maxi $10^{\circ}/\text{s}$	Diamètre = 10 à 40 mm

3 - ETUDE THERMODYNAMIQUE THEORIQUE

La disparité des données /2,3,4/ concernant la transition entre l'oxydation "passive" (formation d'une couche de SiO_2 passivante correspondant à un gain de masse de l'échantillon) et l'oxydation "active" (vaporisation de SiO et CO, dans le cas de SiC, avec une perte de masse de l'échantillon) nous a conduit à faire avant toute expérimentation un calcul thermodynamique pour déterminer la transition. Cette étude est évoquée brièvement ici et sera publiée prochainement.

Avant passivation par la couche de silice, l'interface solide/gaz est constituée de la couche de carbure de silicium solide et des phases vapeurs majoritaires (SiO), (O_2), (CO) et (N_2). A pression et température fixées, le système est monovariant. Donc, pour une pression partielle d'oxygène fixée, le système est entièrement déterminé. Pour chaque phase, on effectue sur chaque espèce atomique, le bilan de matière puis on écrit la conservation à l'interface. En faisant les hypothèses suivantes (justifiées à posteriori) : pression partielle d'oxygène interfaciale $P_{\text{O}_2}^w$ très petite (consommation) et pression partielle de SiO dans le gaz vecteur P_{SiO}^{∞} voisine de zéro (hypothèse de la couche limite de concentration), on obtient finalement : $P_{\text{O}_2}^{\infty} = (D_{\text{SiO}}/D_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot P_{\text{SiO}}^w$ avec D_{SiO} et D_{O_2} les coefficients de diffusion des espèces SiO et O_2 en phase gazeuse. On exprime ensuite la pression partielle d'oxygène dans le gaz vecteur $P_{\text{O}_2}^{\infty}$ en fonction des paramètres thermodynamiques en faisant intervenir les deux équilibres suivants :

ceci étant valable à la transition puisque l'équilibre thermodynamique est réalisé. On a donc :

$$K_1 = \exp(-\Delta G_1^0/RT) = P_{SiO}^w \cdot P_{CO}^w / P_{O_2}^w \quad \text{et}$$

$$K_2 = \exp(-\Delta G_2^0/RT) = P_{CO}^w \cdot (P_{O_2}^w)^{-3/2}$$

En poursuivant le calcul, on obtient :

$$P_{SiO}^w = K_1^{3/4} \cdot K_2^{-1/2} (D_{SiO}/D_{CO})^{-1/8}$$

Avec l'hypothèse de l'égalité des coefficients de diffusion $D_{CO} = D_{O_2}$ (molécules de taille et de masse très voisines), il vient :

$$P_{O_2}^\infty = K_1^{3/4} \cdot K_2^{-1/2} (D_{SiO}/D_{O_2})^{3/8}$$

Pour obtenir des valeurs numériques, nous avons utilisé les tables de JANAF /5/ et pour le rapport des diffusivités massiques la valeur donnée par WAGNER /2/ de 0,64. Quelques unes des valeurs obtenues sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs théoriques de la pression partielle d'oxygène en fonction de la température pour la transition.- Theoretical values of the oxygen partial pressure versus temperature for the transition.

T(K)	1473	1573	1673	1773	1873	1973	2073
$P_{O_2}^\infty$ (Pa)	10,3	65,5	342,5	1436	5077	$15,7 \cdot 10^3$	$43,2 \cdot 10^3$

Par exemple, à $T = 1673$ K, la théorie prévoit une transition pour $P_{O_2}^\infty = 342,5$ Pa or d'après SINGHAL /4/ elle se produit à 103 Pa (données JANAF 1971) et d'après GULBRANSEN /3/ elle est comprise entre 32 et 582,6 Pa, ceci impliquant donc la formation d'une couche protectrice pour des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à celles-ci. Il faut signaler que, du point de vue thermodynamique, la prise en compte dans le calcul de (O_2) ou de (O) conduit au même résultat quant à la transition oxydation active $\leftrightarrow$ oxydation passive.

4 - ETUDE EXPERIMENTALE

Une fois les conditions de pression et de température déterminées pour la transition entre oxydation "passive" et "active", nous avons réalisé les expérimentations regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Expériences réalisées sous O_2 (points A à E) et sous oxygène atomique (points A' à H'). - Experiments done under O_2 (points A to E) and atomic oxygen (points A' to H').

T(K)	1673	1773	1805	1870	1950
$P_{O_2}^\infty$ (Pa)					
200	A A'				
400	B B'				
700	C C'				
1000		D D'	F'	G'	H'
2100		E			

Les échantillons étudiés proviennent de "Céramiques et Composites" (Rhône-Poulenc). Il s'agit de disques de SiC fritté (α SiC-6H) dont la composition est la suivante : 98,5% volume de SiC, 1% de B, <2000 ppm de

Si et SiO_2 , <1000 ppm de Fe, C et (Na + K + Ca + Mg). Leur diamètre est de 25 mm et l'épaisseur 3 mm avec une des faces polies à $6 \mu\text{m}$ (face sur laquelle on réalise les mesures optiques de température).

4-1 - Protocole expérimental

Après positionnement de l'échantillon dans le réacteur en silice, le vide est réalisé dans l'ensemble de l'installation. Puis, les conditions de pression et débit sont établies et la pression stabilisée. Pour les expériences sous plasma, le plasma est mis en route après stabilisation de la pression et avant insolation de l'échantillon. Ensuite, l'exposition de l'échantillon au rayonnement est réalisée. Nous pouvons apprécier la concentration en atomes d'oxygène. D'après DIAMY /6/, pour les mêmes conditions de puissance microondes, de débit et de pression, le taux de dissociation est de 15% environ dans le plasma ce qui dans notre cas donne un flux atomique de $2.10^{15} \text{ at.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Grâce à l'ouverture progressive de l'obturateur du concentrateur, la montée en température s'effectue à une vitesse de 4°s^{-1} puis on maintient un palier de température pendant 360 ou 420 s selon les expériences et la descente s'effectue avec une vitesse de 2°s^{-1} comme en témoigne l'histoire thermique de la figure 2. La variation de masse de l'échantillon s'effectue par pesée avant et après essai. La présence d'une couche de SiO_2 est déterminée par pesée et par diffraction X. Une étude de cette couche et de l'interface SiC-SiO_2 est envisagée par spectroscopie Auger. Les points expérimentaux sont reportés sur la figure 3 comportant la droite théorique $\log P_{\text{O}_2}^\infty = f(1/T)$ correspondant à la transition oxydation active $\leftrightarrow$ oxydation passive.

Figure 2 : Histoire thermique d'un échantillon.- Thermal history of a sample.

Figure 3 : Pression partielle d'oxygène en fonction de la température : droite théorique (calcul thermodynamique) et points expérimentaux (A+

sous O_2 , A' sous O). Les lettres cerclées représentent les échantillons sur lesquels il y a eu formation d'une couche de silice passivante.- Oxygen partial pressure versus temperature : theoretical straight line (thermodynamic calculation) and experimental points (A+ under O_2 , A' under O). The letters surrounded with a circle represent the samples with a passive silica layer.

4-2 - Expérimentation sous oxygène moléculaire

Pour valider la prévision thermodynamique, nous avons réalisé les expériences matérialisées par les points A, B, C, D et E. Pour les échantillons, A, B et D, à la suite de l'oxydation, la surface des échantillons est composée de SiC ; il y a donc eu pour ces 3 essais, vaporisation de SiO et de CO et donc oxydation active avec des pertes de masse respectives de 2, 2,2 et 3,6%. Notons cependant que, compte tenu de la précision sur la mesure de température, le point B qui est à 17° de la droite théorique devrait se situer dans le domaine d'existence de SiC (les points A, D et E sont respectivement à 21, 22 et 23° de la droite). Pour les échantillons C et E, la surface est recouverte par une couche de SiO_2 passivante, très fine, la variation de poids entre le début et la fin de l'essai est positive mais négligeable. Ces différents essais sous oxygène moléculaire ont permis de valider le calcul thermodynamique avec une bonne précision (3%).

4-3 - Expérimentation sous oxygène atomique

Pour les échantillons A', B', C', D' et F', l'oxydation a été passivante car il y a eu formation d'une couche très fine de SiO_2 . Pour les échantillons G' et H' dont les températures de surface au palier sont respectivement de 1870 et 1950 K, il y a eu vaporisation de SiO et de CO avec des pertes de masse respectives de 2,5 et 4%. Dans le cas de l'oxygène atomique, la zone de transition entre oxydation active et oxydation passive est décalée dans le diagramme $\log P=f(1/T)$ vers les hautes températures pour une même pression partielle d'oxygène, ou pour une même température vers les basses pressions. Ceci a déjà été observé dans le cas de très basses pressions (de 10^{-2} à 10 Pa) et à haute température (1750 à 2400 K) par ROSNER /7/ sur du SiC pyrolytique. Dans notre cas, pour la température de 1850 K, la pression partielle d'oxygène critique diminue de 3546 Pa dans le cas de O_2 à 1013 Pa dans le cas de O soit une variation d'un facteur 3,5. La différence observée entre l'oxygène atomique et moléculaire penche fortement en faveur d'un contrôle cinétique de la réaction, contrairement à ce que prévoit la thermodynamique. Sur les photos de la figure 4, on observe une différence entre les états de surface. La photo (a) correspondant au point C' (O, 1676 K, 700 Pa) présente une couche de silice fine sans bulles alors que la photo (c) correspondant au point F' (O, 1806 K, 1000 Pa) comporte une couche de silice proche de celle de C' avec en plus la présence de bulles. La photo (b) correspondant au point E (O_2 , 1779 K, 2100 Pa) présente une couche plus épaisse de silice où coexistent les phases cristallisée (α cristobalite) et amorphe et où l'on observe aussi la présence de bulles.

5 - CONCLUSION

Nous avons mis au point un dispositif expérimental qui permet de tester des matériaux céramiques à haute température, basse pression et dans des conditions d'atmosphère moléculaire ou atomique grâce à un générateur de microondes. Après une étude thermodynamique prévisionnelle permettant de définir la zone de transition entre oxydation active et passive, des essais ont été effectués sur des échantillons de SiC fritté, au foyer d'un four solaire à concentration de rayonnement dans deux atmosphères moléculaire et dissociée. En atmosphère moléculaire, les résultats

expérimentaux ont permis de confirmer la prévision thermodynamique. Par contre, en atmosphère atomique, un déplacement de la droite $\log P_{O_2}^{\infty} = f(1/T)$ représentant la transition a été observé pour de plus basses pressions, correspondant donc à une extension du domaine d'existence de la couche protectrice de silice. Ceci est intéressant, en particulier en ce qui concerne les matériaux de bouclier thermique d'engins spatiaux, pour lesquels l'atmosphère dissociée environnante ne détruit pas la couche de protection formée même à basse pression. Dans la suite de ce travail, nous nous attacherons à mieux caractériser le plasma d'air généré (concentration d'oxygène atomique...), à étudier l'effet du débit de gaz vecteur, à poursuivre la détermination plus fine de la zone de transition en particulier dans le cas de l'oxygène atomique ainsi qu'à la caractérisation fine des états de surface par spectroscopie Auger.

Figure 4 : Photographies en microscopie optique des couches de silice : (a) échantillon C' (G x500) ; (b) échantillon E (G x200) ; (c) échantillon F' (G x500). - Photographs of silica layers by optical microscopy : (a) sample C' (G x500) ; (b) sample E (G x200) ; (c) sample F' (G x500).

REFERENCES

- /1/ TOULOUKIAN Y.S., De WITT D.P., Thermal radiative properties. Non metallic solids, 8 (1972) Plenum (N.Y.).
- /2/ WAGNER C., J. Appl. Phys., 29 (1958) 1295-97.
- /3/ GULBRANSEN E.A., ANDREW K.F., BRASSART F.A., J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 834-37.
- /4/ SINGHAL S.C., Ceramurgia Int., 2 (1976) 123-30.
- /5/ JANAF, Thermochemical tables, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 (1985).
- /6/ DIAMY A.M., LEGRAND J.C., AL ANDARI J., BEN-AIM R.I., 9th Int. Symp. Plasma Chem., Pugnuchiuso (Italy) 1 (1989) 591-96.
- /7/ ROSNER D.E., ALLENDORF H.D., J. Phys. Chem., 74 (1970) 1829-39.