



REVÊTEMENTS AUTO-CICATRISANTS POUR APPLICATIONS HAUTES TEMPÉRATURES SOUS FORME DE COUCHES MINCES

Carlier Thibault
GDR Baccarat 2014

Directeur de thèse : Pr. L. Montagne

Encadrant : Dr. S.Saitzek

Co-encadrant : Dr. F. O. Méar

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR CNRS 8181

Université Lille Nord de France

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

<http://uccs.univ-lille1.fr>



- Contexte de l'étude
- Notion d'auto-cicatrisation
- objectifs/concept
- Etude de faisabilité
- Conclusions/perspectives

Thématiques de recherche DGA

Domaine d'étude : Matériaux, Chimie, Energie

- Matériaux pour applications thermo-structurales
- Matériaux fonctionnels
- Chimie des systèmes anticorrosion
- Piles à combustibles...
- Capacité d'endurance
- Résistance face aux conditions sévères spécifiques (chocs mécaniques, hautes températures, sollicitations statiques ou dynamiques)



MATERIAUX AUTO-CICATRISANTS

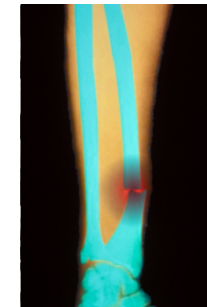
Augmentation de la durée de vie du matériau
Diminution des coûts de maintenance

Qu'est-ce que l'auto-cicatrisation d'un matériau ?

Capacité d'un matériau à se réparer après l'apparition de dommages d'origine naturelle ou lors d'accidents dus à un évènement extérieur...

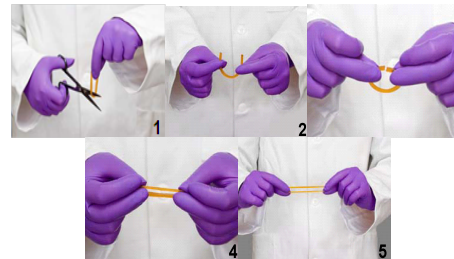
... par mécanismes physico-chimiques permettant de **restaurer leurs propriétés initiales** après cicatrisation.

➔ Matériaux bio-inspirés

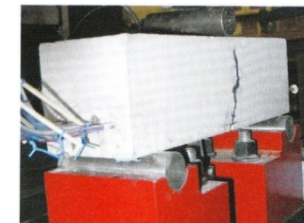


Exemples de Matériaux & applications :

- ❖ Polymères pour revêtements, emballages micro-électroniques, ou usages médicaux;
- ❖ Bétons ou ciments structurés;
- ❖ Matériaux composites céramiques pour l'aérospatial.

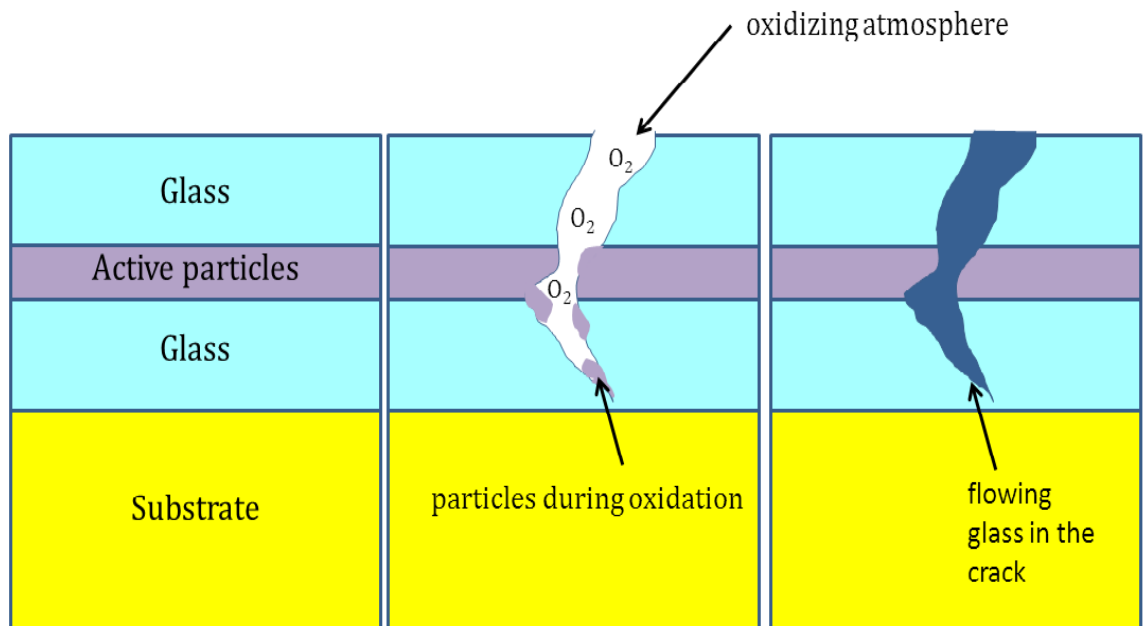


Polymère auto-cicatrisant *Cordier P. et al. Nature 2008*



Béton auto-cicatrisant *Self-healing Material, Ghosh 09*

👉 Développement d'un revêtement protecteur en verre auto-cicatrisant à haute température pour des dispositifs aéronautiques

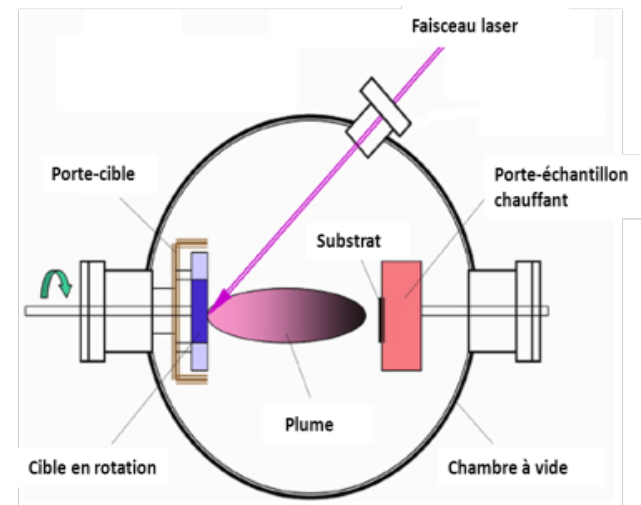


A ■ Revêtement tricouches avant fissuration

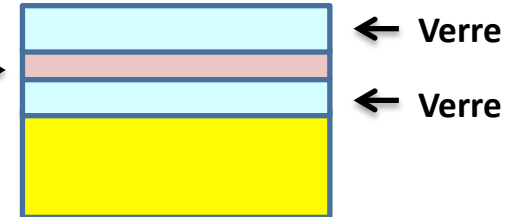
B ■ Oxydation des particules actives à hautes températures

C ■ Cicatrisation du matériau

Revêtement auto-cicatrisant élaboré par ablation laser (PLD)



Particules actives →



Auto-cicatrisation sur films minces

Faisabilité de dépôt

Etude paramétrique

Vers un système auto-cicatrisant

Couches	Compositions	Caractéristiques
Matrice vitreuse (Vsh1)	47,62 SiO ₂ - 9,52 Al ₂ O ₃ - 28,57 BaO - 14,29 CaO	Tg = 790°C
Particules actives	VB	Intermétallique

1^{ère} Partie: Elaboration & caractérisations des couches minces



Sommes nous capables de déposer ce type de structure Verre/VB/Verre par PLD ?



Morphologie? Epaisseur? Composition? Homogénéité?



2^{ème} Partie: Mise en évidence du procédé d'auto-cicatrisation

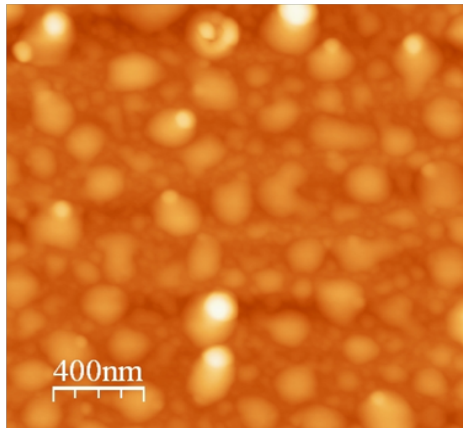
Sommes nous capables de réaliser et de visualiser le concept d'auto-cicatrisation sur des systèmes de cette dimension?

➤ Morphologie de la couche

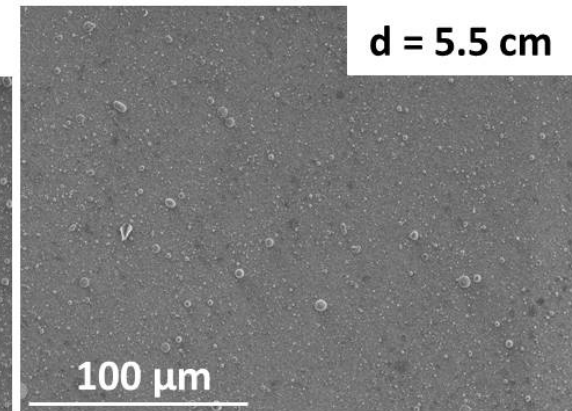
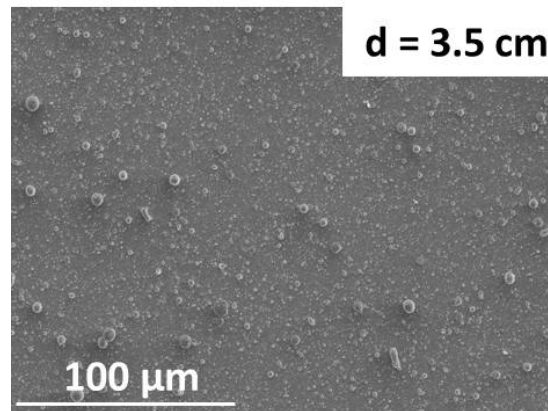


f/Hz	E/mJ	T/°C	P _{O₂} /mbar	d/cm
5	225	25	1.10 ⁻⁵	3.5-5.5

AFM



MEB



- ☞ La morphologie de surface sondée par AFM montre toujours un aspect granulaire peu importe les paramètres de dépôt retenus.
- ☞ La qualité de la surface est perturbée par le flux de matière lorsqu'on diminue la distance cible-substrat.

☞ **distance d retenue: 5,5 cm**

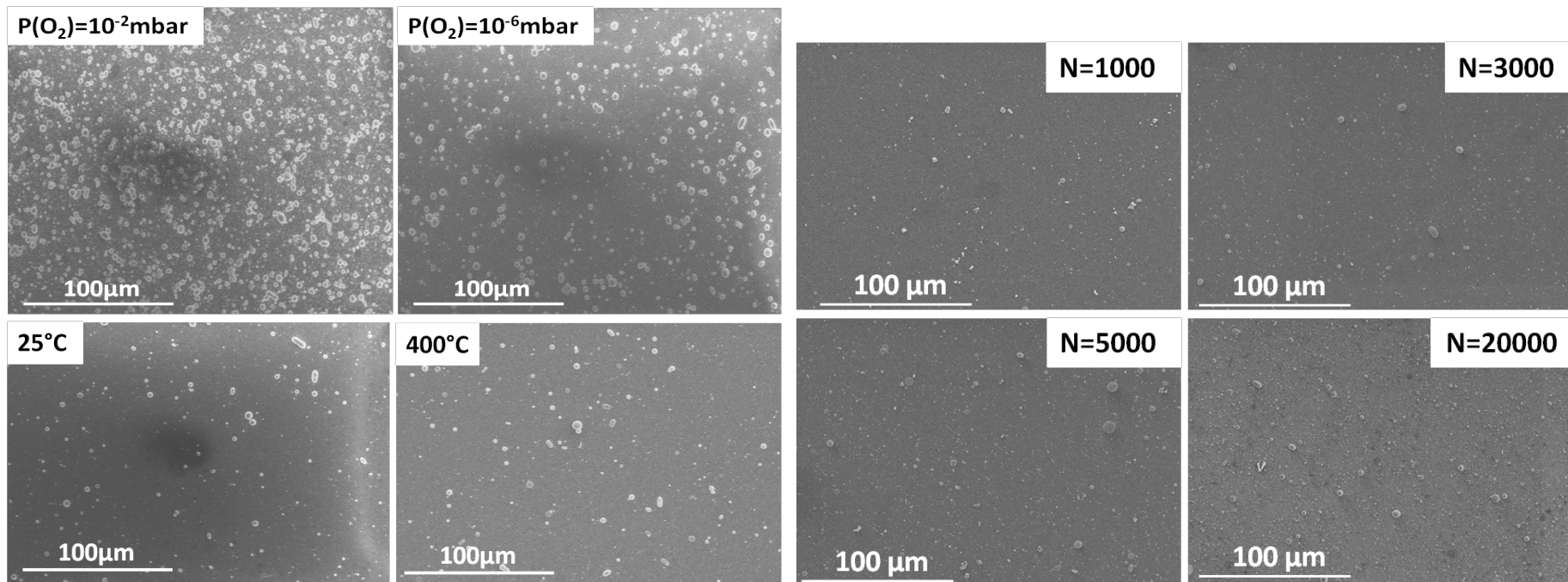
➤ Morphologie de la couche



← Verre

← Substrat

f/Hz	E/mJ	T/°C	P _{O₂} /mbar	d/cm
5	225	25-400	1.10 ⁻² 1.10 ⁻⁶	5.5



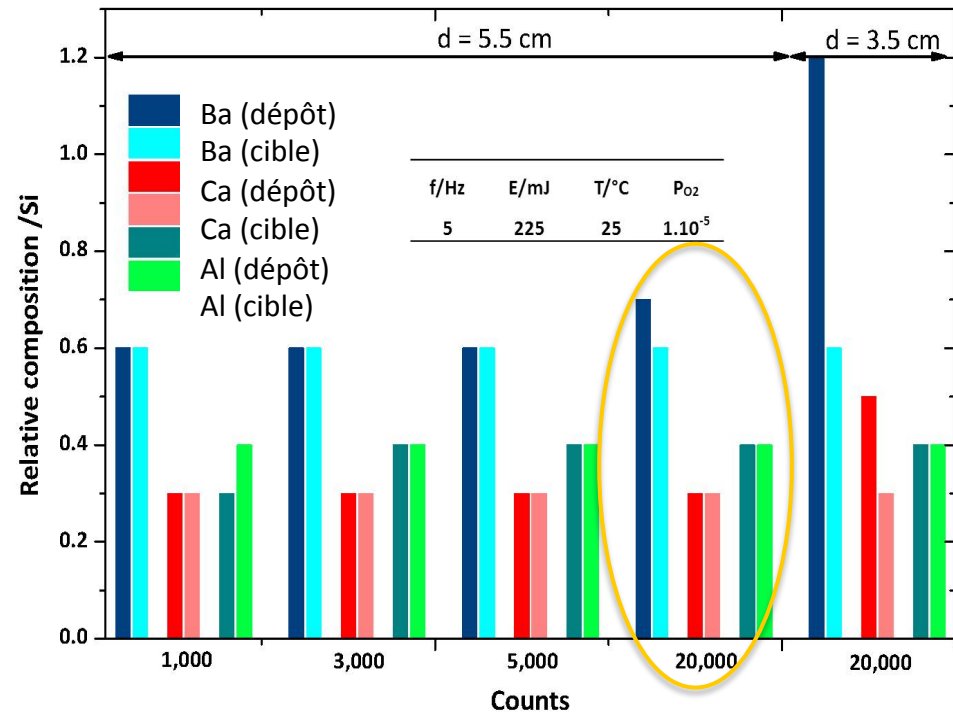
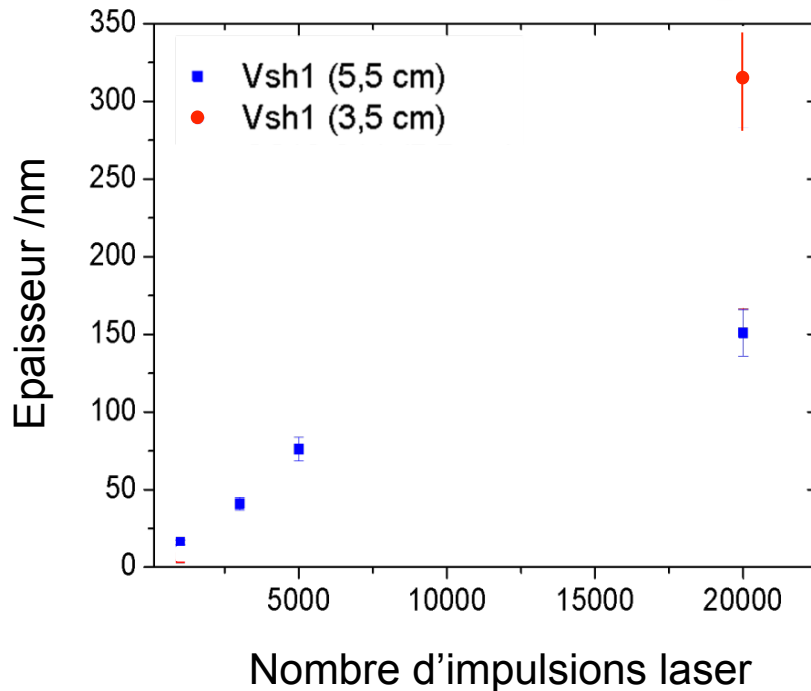
☞ Paramètres retenus : T = 25°C, P_{O₂} = 10⁻⁶ mbar, d = 5.5 cm

Analyses de composition et d'épaisseur par XPS et éllipsométrie



← Verre
← Substrat

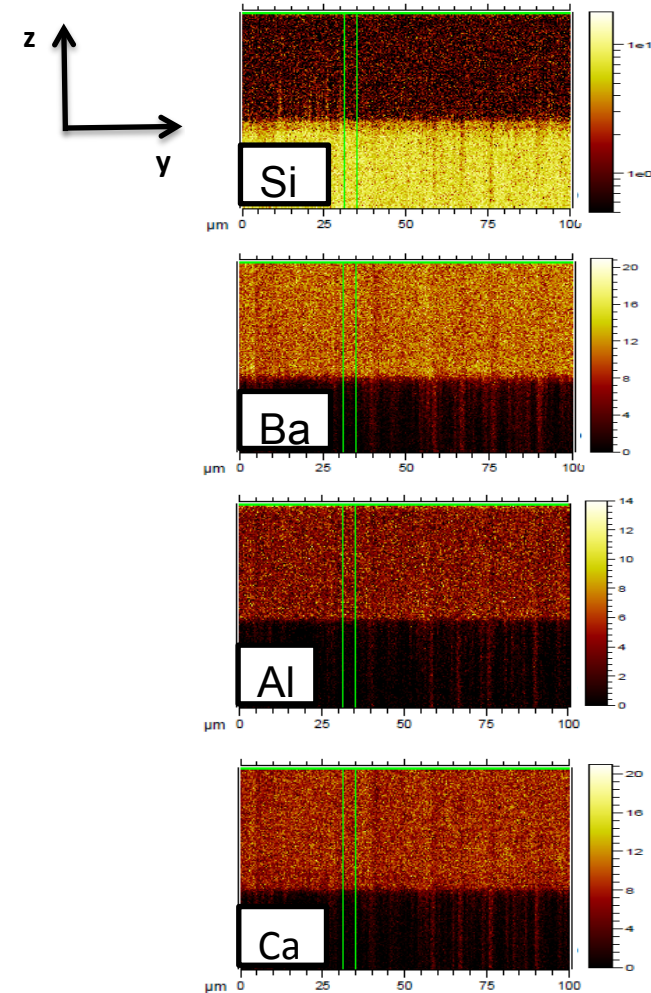
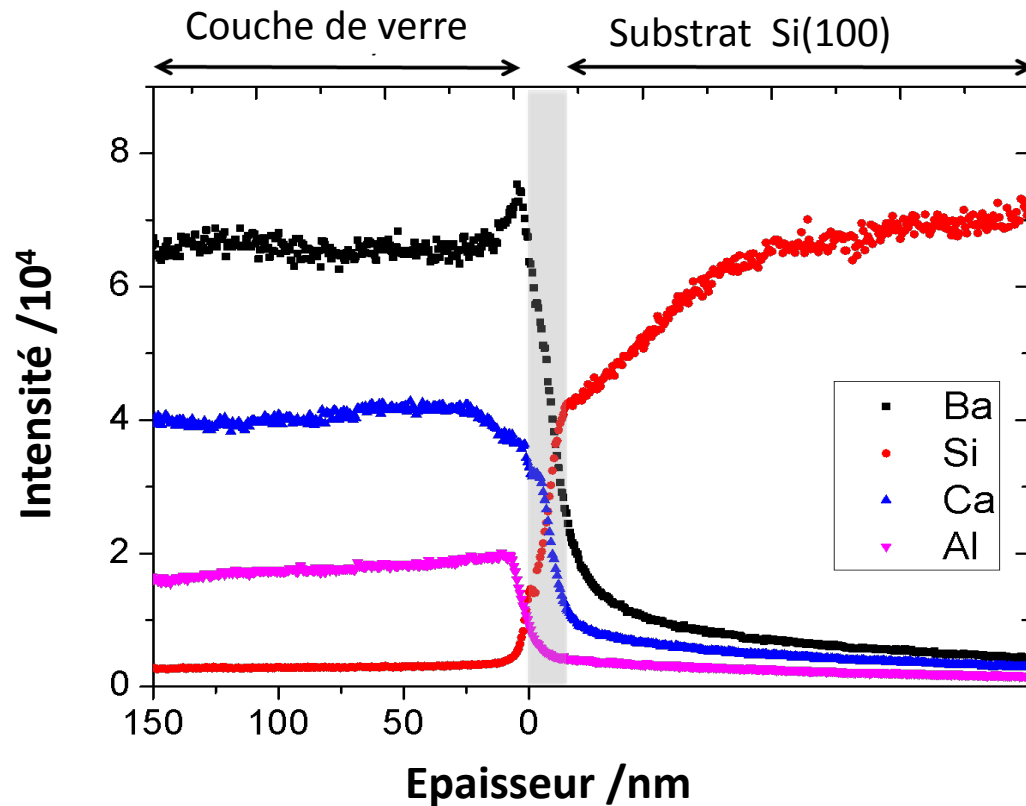
N/coups	E/mJ	T/°C	P _{O₂} /mbar	d/cm
1000-20000	225	25	1.10 ⁻⁵	3.5-5.5



- ↳ Epaisseur de la couche plus importante lorsqu'on diminue la distance cible-substrat
- ↳ Transfert stœchiométrique de la cible de verre pour d = 5.5 cm

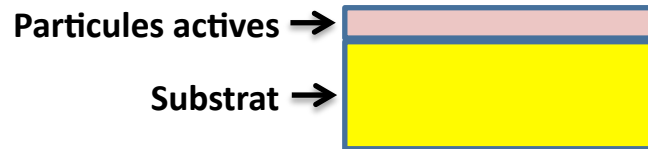
➤ Homogénéité de composition par ToF-SIMS

f/Hz	E/mJ	T/°C	P _{O₂} /mbar	d/cm
5	225	25	1.10 ⁻⁵	5.5

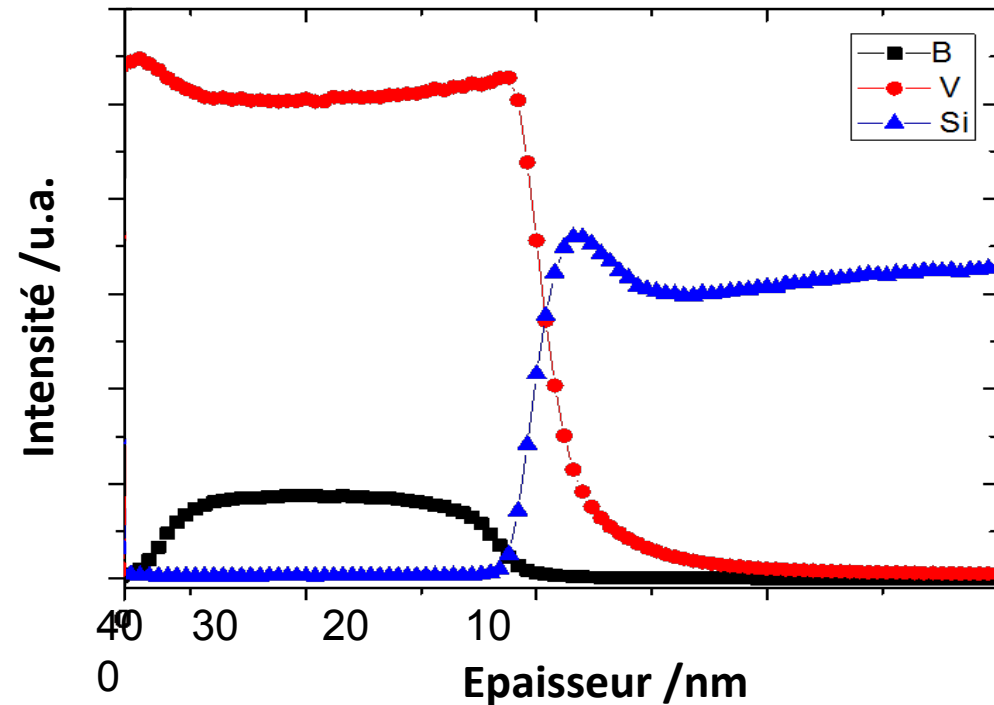
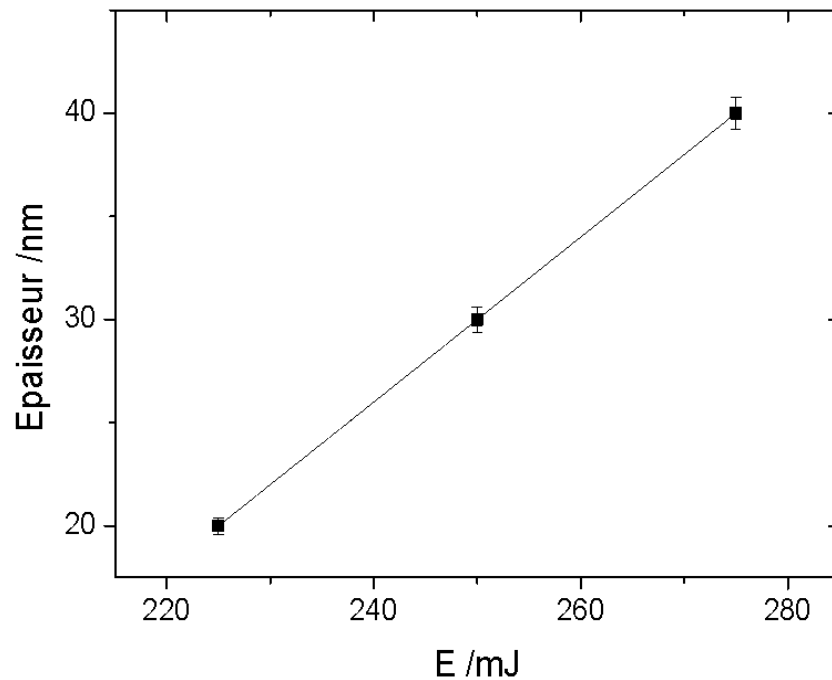


➤ Obtention de couches homogènes de verre par PLD après optimisation des paramètres de dépôt

➤ Epaisseur/Homogénéité par ellipsométrie/ToF-SIMS



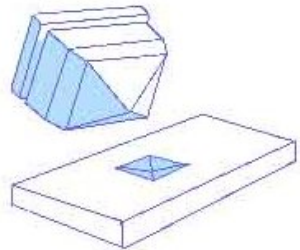
f/Hz	N	T/°C	P _{O₂} /mbar	d/cm	E /mJ
5	20 000	25	1.10 ⁻⁵	3.5	300



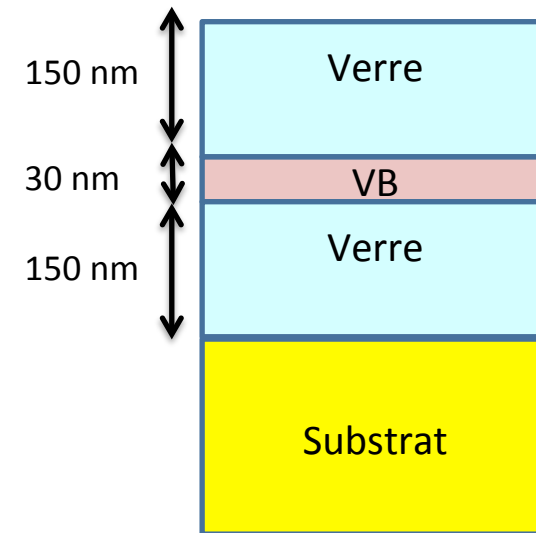
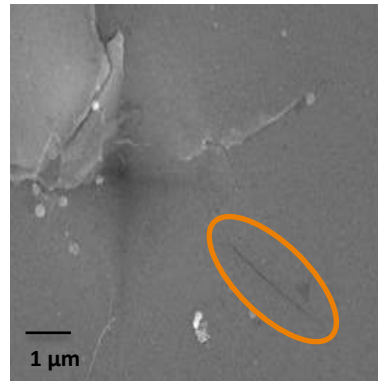
- ☞ Le dépôt de VB (particules actives) nécessite une fluence plus importante
- ☞ Elaboration de couches de particules actives homogènes

Mise en évidence du procédé

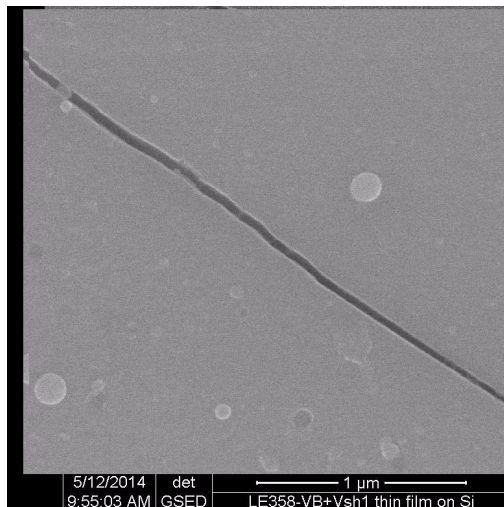
➤ Elaboration d'une tricouche verre/VB/verre



Micro-indentation



➤ Suivi in-situ de la cicatrisation par MEBE-HT



✓ Cicatrisation de la fissure ($\approx 3 \mu\text{m} \times 50 \text{ nm}$) après 6 min de traitement thermique sous 200 Pa d'oxygène

✓ Modification de l'état de surface sous l'effet des hautes températures

➔ Etude du comportement en température des couches

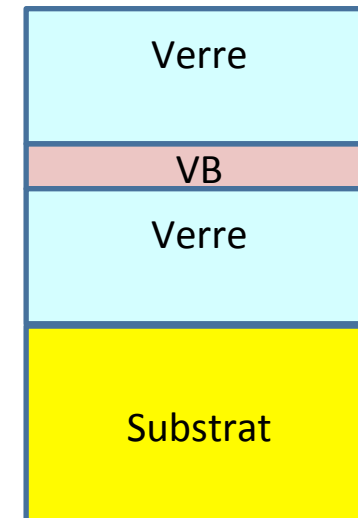
Elaboration et caractérisations des couches

>> *Dépôt de verre*

- ✓ Transfert stœchiométrique de composition complexe
- ✓ Dépôts homogènes en composition

>> *Dépôt d'intermétallique*

- ✓ Difficulté de déposer des intermétalliques
- ✓ Travail à haute énergie laser
- ✓ Dépôts homogènes en composition

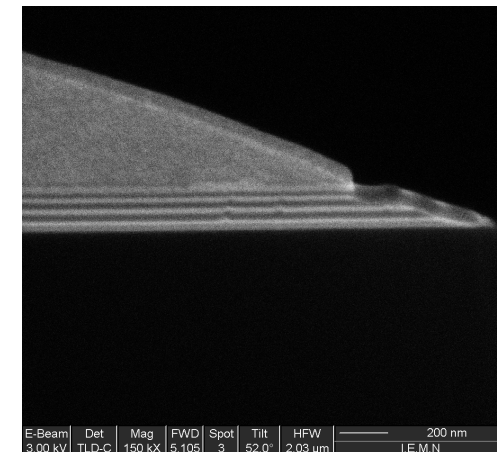


Auto-cicatrisation

- ✓ Mise en évidence du procédé d'auto-cicatrisation sur une tricouche Verre/VB/Verre

Perspectives

- >> Etudier la faisabilité du dépôts sur des substrats se rapprochant du coté applicatif de l'étude (aciers réfractaires)
- >> Etudier le comportement en température des couches pendant leur vieillissement
- >> Elaboration de multicouches afin de permettre une variation de composition pour adapter les coefficients thermiques





Remerciements



L. Montagne
S. Saitzek
F.O. Mear

R. Desfeux
J.-F. Blach
A. Ferry
S. Castanié
N. Nuns



R. Podor
(MEBE-HT)



S. Bellayer
(Microsonde)
M. Touzin
(indentation)



L. Buchailot
(Indentation)
K. Blary
(Litographie)



MERCI DE VOTRE ATTENTION