



**HAL**  
open science

# Etude des comportements thermomécaniques et à l'oxydation de réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée employés dans les Unités de Valorisation Energétique d'Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.)

Claire Michel

► **To cite this version:**

Claire Michel. Etude des comportements thermomécaniques et à l'oxydation de réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée employés dans les Unités de Valorisation Energétique d'Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.). Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0013 . tel-04231011

**HAL Id: tel-04231011**

**<https://theses.hal.science/tel-04231011>**

Submitted on 6 Oct 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**  
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**  
Génie Mécanique, Mécanique et Matériaux

---

**Présentée et soutenue par :**  
Claire MICHEL

**le :** mercredi 16 février 2011

**Titre :**  
Etude des comportements thermomécaniques et à l'oxydation de réfractaires  
à base de SiC et à liaison nitrurée employés dans les Unités de Valorisation  
Energétique d'Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.)

---

**JURY**

Christian GAULT - Professeur Emérite - GEMH - ENSCI  
Bernard VIGUIER - Professeur - ENSIACET - INPT  
Christian HIS - Responsable R&D Energie HPR - Docteur - Saint Gobain CREE  
Jean-Michel BROSSARD - Ingénieur Corrosion - Docteur - Veolia CREED  
Pascal LAMESLE - Maître-Assistant - ICA-Albi

---

**Ecole doctorale :**  
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**  
ICA-Albi - Ecole des Mines d'Albi

**Directeur(s) de Thèse :**  
Thierry Cutard - Maître-Assistant - HDR - ICA-Albi

**Rapporteurs :**  
Gilbert Fantozzi - Professeur Emérite - Laboratoire MATEIS - INSA de Lyon  
Jean Steinmetz - Professeur Emérite - Institut Jean Lamour UMR 7198 - Nancy Université

## Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du CROMeP devenu maintenant l'Institut Clément Ader de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux. Il est le fruit d'un travail d'équipe dont je tiens ici à remercier tous les participants. Mes premiers remerciements sont dédiés à mon directeur de thèse, Thierry Cutard qui a rassemblé, d'emblée, tous les éléments me permettant de débiter la caractérisation des matériaux dès les premiers jours du doctorat. A plusieurs reprises sa prise de recul m'a permis d'avancer dans la compréhension complexe de la microstructure et du réseau de porosité. Je tiens par ces présents mots à lui présenter toute ma reconnaissance d'avoir apporté à ce mémoire toute sa qualité, à force de nombreuses relectures pertinentes. Par ailleurs, j'ai plusieurs fois défié ses grandes qualités humaines mais il a toujours su faire preuve de patience mais aussi d'écoute et de compréhension. Je le remercie profondément de sa grande disponibilité malgré un emploi du temps chargé, ainsi que du soutien moral mais aussi administratif dont j'ai pu bénéficier ; de même que celui de Gérard Bernard.

Je tiens aussi à remercier « Le Druide » Christian Gault, coordinateur du programme ANR DRuIDe et qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. De même, je remercie Messieurs Christian His et Jean-Michel Brossard, représentants des partenaires industriels du projet, d'avoir relu ce présent mémoire en détail.

Je remercie par ailleurs tous les acteurs du programme DRuIDe dont les compétences scientifiques ainsi que les qualités humaines ont permis une collaboration efficace aussi bien fructueuse qu'agréable. Je tiens plus particulièrement à remercier Thibault Champion pour son implication et sa réactivité dans le projet, rendant possible toute une série d'expériences nécessaires à l'aboutissement de ces travaux de recherche. Je remercie également toute l'équipe de modélisation de l'institut PRISME ainsi que Nicolas Schmitt de m'avoir transmis une partie de leur connaissance au travers de nombreux échanges très enrichissants.

Mes plus sincères remerciements vont également à Bernard Viguiier qui a mobilisé un peu de son temps et de ses compétences pour examiner ce travail.

Je remercie Messieurs Fantozzi et Steinmetz d'avoir accepté de lire mes travaux de thèse, en qualité de rapporteurs. Je remercie en particulier M. Steinmetz, ancien directeur de l'EEIGM, de s'être investi dans la connaissance des céramiques réfractaires, matériaux éloignés de ceux de ses études. Notre longue discussion préalable à la soutenance m'a apporté une ouverture d'esprit supplémentaire sur l'oxydation de ces matériaux.

J'exprime également toute ma reconnaissance envers Pascal Lamesle sans qui je n'aurais intégré le laboratoire et qui a toujours répondu présent à chacune de mes questions tant scientifiques que pratiques. Merci de sa grande disponibilité pour répondre à mes nombreuses questions mais aussi de son apport d'idées astucieuses permettant la mise au point de nombreuses manips. Je me souviendrai longtemps de la semaine passée à nettoyer l'ATG, lors de sa tentative de réparation. Je voudrais aussi remercier Philippe Lours, encadrant de mon stage de master, de m'avoir fortement sollicitée à poursuivre en thèse. Ses conseils avisés et sa gentillesse ont été appréciables tout au long de mon séjour au

laboratoire. Je vous remercie tous les deux de la confiance que vous m'avez accordée.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup aux compétences techniques de nombreuses personnes associées à leur amabilité :

- Christine, Sabine et Serge pour la partie microscopie,
- Julitte et Cédric du CIRIMAT pour le prêt de leur ATG et la réalisation des essais,
- Céline et Sylvie du laboratoire Rapsodee pour leurs compétences sur les réseaux poreux et les diverses mesures réalisées,
- Dolorès, Huong, Nelly et Aude de la Doc pour leur aide, leur réactivité et toute leur sympathie. Je garderai en mémoire quelques discussions comme celles autour de l'Italie,
- Toutes les personnes ayant participé à la vie du « Pole Béton » durant mon séjour au laboratoire, en particulier Guillaume qui a fortement participé aux campagnes de triple pesée ainsi que Nicolas pour son soutien technique et nos nombreuses discussions.

Que soient également remerciés Fabrice, Jean-Michel, Jean-Paul et Thomas ainsi que Laurent pour leur aide ponctuelle mais surtout leur disponibilité et leur bonne humeur. Je remercie vivement François Rondé-Ousteau pour son soutien depuis mon premier jour au CROMeP jusqu'à mon pot de thèse. Ses connaissances industrielles m'ont été très utiles.

Je tiens à remercier chaleureusement les stagiaires, doctorants, docteurs, enseignants et personnels administratifs de l'EMAC avec qui j'ai partagé ces quelques années. Les diversités culturelles m'ont amené à passer des soirées mémorables ainsi que des moments de grande convivialité. Je remercie aussi chaleureusement Audrey, Claire, Suenia, Marie, Michelle, Nayane, Jacqueline et Leslie pour leur bonne humeur, leur tolérance, leur écoute et leur amitié. Grâce à vous les journées étaient ponctuées de fou-rires, s'étalant du jus de pamplemousse à la tisane du soir, que ce soit en semaine ou le weekend. Merci les filles, d'autant plus que tous ces bons moments ont été compilés dans un PowerPoint qui fait chaud au cœur ! Coté garçons, je tiens à remercier Daviiiiiiid pour ces deux soirées de gala mais je reste au regret de ne pas t'avoir vu tomber la chemise! Je remercie JB, Laurent et Cédric les maîtres du BBQ ainsi que toute la compagnie de « la colloc' » pour les bons moments passés.

Je profite de ces remerciements pour dire toute ma sympathie aux lézards ainsi qu'aux musiciens de l'EOT. Merci pour tous ces repas dans la bonne humeur ainsi que des nombreux concerts remplis de générosité malgré parfois des températures glaciales !

Je félicite Anna Manzoni, ma « jumelle » du grade de docteur. J'ai aussi une pensée affectueuse pour Andrea, Michi qui deviendront docteur dans les mois à venir ainsi que pour tous les ingénieurs de l'EEIGM que je rencontre parfois aux quatre coins de l'Europe.

Enfin, je remercie tous mes proches de leur soutien permanent et plus particulièrement mes parents qui me suivent et me soutiennent quels que soient mes projets ainsi que mon frère qui est toujours présent à chaque événement important. Mes derniers remerciements vont à Fabio dont la route l'a conduit sur Albi. Merci de ton soutien quotidien, de ta grande patience mais aussi de ton investissement dans la compréhension de la porosimétrie mercure. Tu es un grand supporter et pas seulement de la Juventus...

## Table des matières

Table des matières .....	1
Introduction générale.....	5
Chapitre I : Etude bibliographique.....	10
I. Introduction.....	10
II. Unités de Valorisation Energétique des déchets d’ordures ménagères (U.V.E.O.M.) .....	10
II.1 Description d’une U.V.E.O.M. ....	10
II.2 Paramètres clés influençant les conditions d’incinération .....	11
II.3 Conditions de fonctionnement dans le premier parcours d’U.V.E.O.M....	12
II.4 Sollicitations du revêtement réfractaire d’une U.V.E.O.M.....	17
III. Réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	22
III.1 Description des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	22
III.2 Mise en œuvre des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	25
III.3 Propriétés physiques des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	29
III.4 Propriétés mécaniques des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	31
III.5 Description et propriétés des réfractaires SiC-SiAlON .....	33
III.6 Comparaison des propriétés selon la nature de la liaison .....	36
IV. Oxydation des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	37
IV.1 Oxydation sous air ambiant des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	37
IV.2 Oxydation sous air humide des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	48
IV.3 Comportement à l’oxydation de réfractaires SiC-SiAlON .....	55
V. Conclusion.....	56
Références.....	58
Chapitre II : Méthodes expérimentales et Matériaux étudiés .....	68
I. Introduction.....	68
II. Méthodes expérimentales.....	68
II.1 Caractérisation thermomécanique.....	68
II.2 Caractérisation microstructurale .....	72
II.3 Caractérisation de la porosité .....	74
II.4 Caractérisation de l’oxydation .....	77
III. Réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée: SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC- SiAlON.....	80
III.1 Description synthétique.....	80
III.2 Etude détaillée des microstructures.....	81
III.3 Propriétés physiques des matériaux .....	90
III.4 Description du réseau de porosité .....	91

IV. Conclusion.....	98
Références.....	100
Chapitre III : Comportement thermomécanique des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration et selon différentes conditions d'oxydation.....	
I. Introduction.....	105
II. Comportement des matériaux à l'état brut d'élaboration .....	105
II.1 Comportement du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> à l'état brut d'élaboration.....	106
II.2 Comportement du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration .....	110
III. Comportement des matériaux après oxydation sous air ambiant.....	114
III.1 Matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	114
III.2 Matériau SiC-SiAlON.....	118
IV. Comportement des matériaux après oxydation sous air humide .....	122
IV.1 Matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	122
IV.2 Matériau SiC-SiAlON.....	125
V. Conclusion.....	128
Références.....	131
Chapitre IV : Comportement à l'oxydation des matériaux réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON et influence de l'oxydation sur leur comportement thermomécanique .....	
I. Introduction.....	136
II. Cinétiques d'oxydation des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	136
II.1 Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	136
II.2 Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON.....	142
II.3 Conclusion.....	145
III. Evolutions microstructurales des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON lors de leur oxydation sous air ambiant .....	147
III.1 Oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	147
III.2 Oxydation du matériau SiC-SiAlON .....	160
IV. Influence du taux d'humidité sur l'oxydation des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	167
IV.1 Oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous air saturé en eau .....	167
IV.2 Oxydation du matériau SiC-SiAlON sous air saturé en eau .....	173
V. Discussion de l'influence de l'oxydation sur les évolutions microstructurales et sur le comportement thermomécanique après oxydation sous différentes atmosphères : cas du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	176
V.1 Oxydation basses températures sous air ambiant.....	177
V.2 Oxydation hautes températures sous air ambiant.....	180
V.3 Influence de la présence d'eau .....	183
VI. Conclusion.....	189
Références.....	193

---

Conclusion générale .....	195
Annexes .....	201
I. Détermination des incertitudes de mesures de la triple pesée .....	201
II. Présentation synthétique de réfractaires à base de SiC et à liaison hydraulique ou à liaison oxyde étudiés dans le cadre du programme DRuIDe	202
II.1 Bétons réfractaires à liaison hydraulique .....	202
II.2 Réfractaires SiC à liaison oxyde .....	204
III. Courbes de comportement en fluage isotherme des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON après oxydation sous air ambiant .....	207
III.1 Comportement en fluage isotherme du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	207
III.2 Comportement en fluage isotherme du matériau SiC-SiAlON.....	207
IV. Influence de la corrosion sur le comportement thermomécanique des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	208
V. Exsudation de phases vitreuses lors de l'oxydation à 1200°C du matériau SiC-SiAlON .....	209
VI. Cinétiques d'oxydation du réfractaire SiC-SiAlON à 800°C sous air sec	210
VII. Influence de l'hétérogénéité des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON sur les cinétiques d'oxydation .....	211
VII.1 Hétérogénéité des tuiles réfractaires à l'état brut.....	211
VII.2 Evolution du réseau de porosité avec l'oxydation sous air ambiant .....	212
VIII. Modélisation des cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ..	213
IX. Courbes brutes de porosimétrie mercure du matériau SiC-SiAlON après oxydation.....	215
Références .....	216





## Introduction générale

Le travail présenté ici s'inscrit dans le cadre du programme national de recherche DRuIDE consacré à l'étude de la Durabilité des Réfractaires utilisés dans les Unités de Valorisation Énergétique des Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.). Ce projet est mené sur la période 2007-2011. Il a pour objectifs principaux d'améliorer la qualité et la durabilité des réfractaires utilisés dans les chaudières d'U.V.E.O.M., par la compréhension et la modélisation des mécanismes de dégradation des réfractaires en service. Pour ce faire, il réunit en partenariat des laboratoires de recherche publics aux compétences complémentaires en caractérisation des propriétés thermomécaniques et des microstructures (le GEMH, ENSCI Limoges et l'Institut Clément Ader, site de l'Ecole des Mines d'Albi), en corrosion (le CEMHTI, Polytech'Orléans) et en modélisation des réfractaires (l'Institut PRISME, Polytech'Orléans et le LMT, ENS Cachan), ainsi que des industriels élaborateurs de réfractaires (le CREE de Saint-Gobain, Cavaillon et le Centre de Recherche de CALDERYS, Saint-Quentin Fallavier) et des industriels impliqués dans la conception, la construction et l'exploitation d'usines d'incinération (la CNIM, la Seyne sur Mer et le CREED de Veolia, Limay).

Les réfractaires employés pour le revêtement des parois de la chambre de combustion et du premier parcours des fumées sont à base de carbure de silicium (SiC) car ce matériau possède de bonnes propriétés de conductivité thermique. Ainsi, ce programme porte sur la dégradation de ces revêtements réfractaires due aux sévères conditions auxquelles ils sont exposés lors du fonctionnement des U.V.E.O.M.. Ainsi, selon la zone considérée, les températures du premier parcours sont comprises entre 800°C et 1200°C. La face chaude des réfractaires est en contact avec l'atmosphère de combustion et la face froide, avec des tubes métalliques récupérateurs de chaleur permettant la collecte de l'énergie transférée par les réfractaires. La paroi réfractaire est donc soumise à des gradients thermiques importants mais aussi à de la corrosion par les fumées chaudes et corrosives, issues de la combustion des déchets. Ces fumées contenant également un fort taux de vapeur d'eau et d'oxygène, des phénomènes d'oxydation sont aussi présents au niveau de la face chaude des réfractaires. Ainsi, les conditions de fonctionnement des U.V.E.O.M. entraînent des sollicitations tant chimiques que mécaniques et thermiques dans les revêtements réfractaires, sollicitations qui ont une influence conséquente sur leur durabilité.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne deux nuances de réfractaires à base de SiC et à liaison nitrure : un matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et un matériau SiC-SiAlON. Ce travail s'est déroulé au sein de l'Institut Clément Ader et porte sur l'étude du comportement thermomécanique et du comportement à l'oxydation sous air ambiant et sous air saturé en eau. L'influence de l'oxydation sur le comportement thermomécanique est également traitée et un objectif réside également dans l'établissement de relations entre évolutions microstructurales et comportement thermomécanique. Ce mémoire est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre correspond à une synthèse bibliographique qui porte, d'une part, sur les unités de valorisation des ordures ménagères (U.V.E.O.M.), en particulier sur les paramètres clés de l'incinération ainsi que sur les sollicitations générées par les conditions de

fonctionnement des U.V.E.O.M.. D'autre part, ce chapitre se focalise sur la famille de matériaux réfractaires étudiée dans ce mémoire. Ces réfractaires seront décrits à l'état brut d'élaboration, mais aussi à différents états oxydés tant en termes de microstructure que de propriétés et de comportements mécaniques et physiques. Le comportement à l'oxydation de ces matériaux est aussi exposé dans cette partie.

Le deuxième chapitre traite, dans une première partie, de la description des différentes des différentes techniques et conditions expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces matériaux: microstructure, thermomécanique, porosité et comportement à l'oxydation. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la description d'abord synthétique puis détaillée des matériaux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration. La description détaillée concerne principalement la microstructure et certaines propriétés physiques de ces deux matériaux.

Le troisième chapitre porte sur l'étude du comportement thermomécanique des deux nuances de réfractaires étudiées, en premier lieu, sur les matériaux à l'état brut d'élaboration. Elle a été réalisée à partir d'essais de flexion 4-points et d'essais de suivi du module d'Young par échographie ultrasonore, réalisés au GEMH de Limoges. En second lieu, le comportement thermomécanique des réfractaires est étudié après oxydation selon différentes conditions d'environnement. Cette seconde partie du chapitre a pour objectif d'identifier les conditions environnementales qui ont les effets les plus marqués sur les comportements thermomécaniques. Ce chapitre regroupe l'essentiel des résultats d'essais de flexion 4-points réalisés à température ambiante et à haute température sur ces matériaux, durant le travail de thèse. Un premier niveau d'interprétation est proposé dans ce chapitre, reliant ces résultats avec ceux des essais de suivi du module d'Young par échographie ultrasonore.

Le quatrième chapitre aborde le comportement à l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON selon quatre parties. Tout d'abord, les cinétiques de prise de masse sont étudiées lors de l'oxydation de ces matériaux sous air ambiant, puis sous air sec. Ainsi, l'évolution des cinétiques avec la variation de la teneur en eau dans l'atmosphère peut être déterminée pour chaque nuance. Une seconde partie concerne les effets de l'oxydation sous air ambiant sur la microstructure des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, en particulier au niveau de la phase liante et du réseau de porosité. La troisième partie de ce chapitre traite de l'influence de la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère sur les évolutions microstructurales des réfractaires étudiés. Enfin, ce chapitre se termine par une discussion considérant l'ensemble des résultats obtenus sur les réfractaires oxydés. Elle est notamment orientée vers l'établissement de relations entre les évolutions microstructurales et les comportements thermomécaniques, pour différentes conditions d'oxydation. Une modélisation phénoménologique est proposée pour chaque régime d'oxydation mis en évidence dans ce chapitre.

Finalement, une conclusion générale clôt ce mémoire, résumant les principaux résultats obtenus et développant quelques perspectives à l'ensemble de ce travail.

# **CHAPITRE I :**

I	Introduction .....	10
II	Unités de Valorisation Energétique des déchets d'ordures ménagères (U.V.E.O.M.).....	10
II.1	Description d'une U.V.E.O.M. ....	10
II.2	Paramètres clés influençant les conditions d'incinération .....	11
II.3	Conditions de fonctionnement dans le premier parcours d'U.V.E.O.M.	12
II.3.A	Caractéristiques de la combustion.....	12
II.3.B	Généralités sur les revêtements réfractaires employés .....	14
II.3.B.1	Revêtements réfractaires : matériaux et technologies.....	14
II.3.B.2	Gradients présents dans les parois réfractaires des U.V.E.O.M. ....	15
II.3.B.3	Dégradations des réfractaires.....	16
II.4	Sollicitations du revêtement réfractaire d'une U.V.E.O.M.....	17
II.4.A	Sollicitations thermiques .....	17
II.4.B	Sollicitations mécaniques.....	18
II.4.C	Sollicitations chimiques .....	19
II.4.C.1	Oxydation.....	20
II.4.C.2	Corrosion .....	20
II.4.D	Couplage des différentes sollicitations.....	21
III	Réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON.....	22
III.1	Description des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	22
III.2	Mise en œuvre des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	25
III.2.A	Importance de la nitruration .....	26
III.2.B	Evolutions microstructurales.....	27
III.2.B.1	Cas des tuiles industrielles .....	27
III.2.B.2	Influence des conditions de nitruration.....	27
III.2.B.3	Autres types de mise en œuvre .....	28
III.3	Propriétés physiques des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	29
III.3.A	Description du réseau de porosité .....	29
III.3.B	Propriétés thermiques.....	29
III.4	Propriétés mécaniques des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	31
III.4.A	Résistance mécanique .....	31
III.4.B	Mode de rupture .....	32
III.4.C	Résistance aux chocs thermiques .....	33
III.5	Description et propriétés des réfractaires SiC-SiAlON .....	33
III.6	Comparaison des propriétés selon la nature de la liaison .....	36
IV	Oxydation des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	37
IV.1	Oxydation sous air ambiant des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	37
IV.1.A	Cinétiques d'oxydation .....	38
IV.1.A.1	Evolution des cinétiques .....	38

---

IV.1.A.2	Modélisation .....	39
IV.1.B	Evolutions cristallographiques et morphologiques de la phase liante .....	41
IV.1.B.1	Description de la couche d'oxyde.....	41
IV.1.C	Oxydation des éléments structurants.....	43
IV.1.C.1	Evolution de la porosité .....	44
IV.1.D	Comparaison des cinétiques d'oxydation sous air ambiant et sous CO <sub>2</sub> 46	
IV.1.E	Influence de l'hétérogénéité des matériaux.....	47
IV.2	Oxydation sous air humide des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	48
IV.2.A	Influence de l'humidité sur les cinétiques d'oxydation de tuiles en réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	49
IV.2.A.1	Cinétiques d'oxydation .....	49
IV.2.A.2	Modélisation .....	51
IV.2.B	Oxydation de la phase liante de tuiles réfractaires en SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	54
IV.3	Comportement à l'oxydation de réfractaires SiC-SiAlON .....	55
V	Conclusion.....	56
	Références .....	58

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I. Introduction

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique qui porte en premier lieu sur les unités de valorisation énergétique des ordures ménagères (U.V.E.O.M.) et en particulier sur les paramètres clés de l'incinération. Aujourd'hui, les U.V.E.O.M. sont soumises à de sévères conditions de fonctionnement. Dans ces unités, les revêtements réfractaires ont une double fonction : protéger de la corrosion les tubes récupérateurs de chaleur et transférer l'énergie dégagée par la combustion des déchets à l'eau circulant dans ces tubes (Lebel, F. et al., 2006). Ainsi, les conditions d'incinération et de fonctionnement des U.V.E.O.M. génèrent des sollicitations de plusieurs types pour les revêtements réfractaires, sollicitations qui ont une influence conséquente sur la durabilité de ces revêtements.

En second lieu, ce chapitre se focalise sur une famille de matériaux réfractaires employés dans les U.V.E.O.M. : les réfractaires à base de SiC et à liaison nitrure ou oxynitrure. Ces réfractaires seront décrits à l'état brut d'élaboration, mais aussi à différents états oxydés. Plusieurs caractéristiques sont considérées: microstructurales, mécaniques (comportement et propriétés) et physiques. Le comportement à l'oxydation de ces matériaux sera aussi traité.

## II. Unités de Valorisation Énergétique des déchets d'ordures ménagères (U.V.E.O.M.)

L'incinération des déchets ménagers permet de réduire sensiblement leur volume tout en assurant une production d'énergie (Lebel, F. et al., 2006). Une thèse inscrite dans le cadre du programme DRuIDe, soutenue en 2009, décrit de façon détaillée le principe de fonctionnement des U.V.E.O.M., ainsi que le processus et le procédé d'incinération (Bahloul, O., 2009). La présente description est plus orientée sur les conditions d'incinération existantes dans les U.V.E.O.M. et sur les différents types de sollicitations qui en résultent au niveau des revêtements réfractaires.

### II.1 Description d'une U.V.E.O.M.

La Figure I-1 décrit la technologie considérée dans le cadre du programme DRuIDe: il s'agit d'un four à grille. Les déchets sont introduits par la trémie puis incinérés. L'incinération a lieu au niveau de la grille, dont le rôle est de déplacer les déchets lors de la combustion afin que cette dernière soit totale. Les résidus de combustion, appelés mâchefers, sont collectés pour être traités ultérieurement. Les fumées dégagées lors de la combustion circulent à travers les parcours de la chaudière puis entrent dans un dispositif de traitement de fumées pour contrôler les émissions à la cheminée.

Les U.V.E.O.M. sont aussi équipées de dispositifs de récupération d'énergie basés sur l'utilisation de tubes métalliques échangeurs, placés sur les parois verticales de la chaudière. Ces tubes forment un écran, recouvrant les parois de la chaudière et à l'intérieur desquels

circule de l'eau chaude sous pression. Cette conception permet de transférer les calories, libérées lors de la combustion, à l'eau des tubes via les revêtements réfractaires recouvrant les parois internes du premier parcours.

Ainsi, ces revêtements ont tout d'abord un rôle de protection des tubes écrans, notamment en confinant à l'intérieur du parcours fumées, les fumées chaudes et corrosives issues de la combustion. D'autre part, la valorisation énergétique d'une U.V.E.O.M. est liée à la capacité de conductivité thermique des matériaux réfractaires recouvrant les tubes écrans. Ces réfractaires sont le plus souvent composés d'une forte teneur en carbure de silicium (SiC), matériau possédant de très bonnes propriétés de conduction thermique.

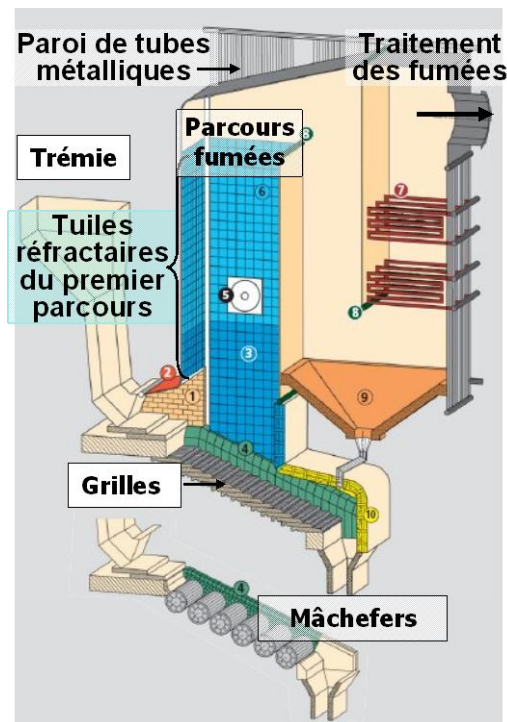


Figure I-1: Description schématique d'une U.V.E.O.M. équipée d'un four à grille, d'après (Saint-Gobain, 2005).

## II.2 Paramètres clés influençant les conditions d'incinération

Une problématique est apparue à la fin des années 1990, en relation avec l'évolution de la consommation ménagère. A titre d'exemple, il a été constaté, dans les ménages allemands, que la valeur énergétique des déchets a doublé entre 1970 et 1995 (Schulle, W., 1999). Une évolution similaire a été observée dans la région de Barcelone entre 1989 et 1990 (Tableau I-1). Dans ce cas particulier, la croissance de la valeur énergétique provient principalement de l'augmentation de la quantité de papiers et de plastiques dans la composition des déchets (Albert, L. V. et al., 2001).

Component	1989 (%)	1999 (%)
Organic matter	49	40
Paper and cardboard	22	27
Plastic	8	11
Metals	5	4
Glass	7	7
Wood, textiles and leather	2	3
Inert materials (debris, etc)	2	1
Other	5	7
Heating value	6667 kJ/kg	8334 kJ/kg

**Tableau I-1 : Evolution de la composition et de la valeur énergétique des déchets entre 1989 et 1999 pour la ville de Barcelone (Albert, L. V. et al., 2001).**

L'augmentation de la valeur énergétique des déchets a entraîné l'augmentation des températures de fumées dégagées lors de la combustion, ce qui a eu des impacts non négligeables sur la durabilité des réfractaires, dont le paragraphe suivant fait état. Toutefois, l'augmentation des températures des fumées dans le premier parcours des U.V.E.O.M. a été bénéfique vis-à-vis du respect des normes européennes. En effet, à la fin des années 1980, la combustion totale a été imposée, pour qu'en sortie d'U.V.E.O.M., les émissions, telles que les dioxines ou encore les furannes, soient mieux contrôlées et avec des taux encore plus faibles (Görner, K., 2003). Ainsi, à ce jour, les gaz résultants de la combustion doivent être portés à une température de 850°C pendant deux secondes, de façon contrôlée et homogène, au niveau du premier parcours combustion (Arrêté, 2002).

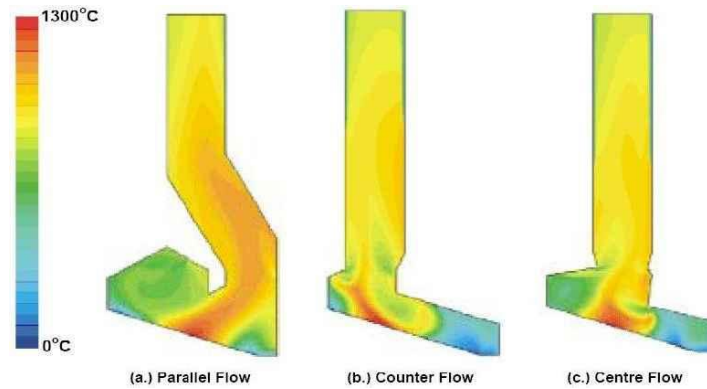
### **II.3 Conditions de fonctionnement dans le premier parcours d'U.V.E.O.M.**

Comme il a été précisé dans le paragraphe précédent, l'augmentation des températures de combustion a rendu plus sévères les conditions de fonctionnement des premiers parcours d'U.V.E.O.M., nécessitant une nouvelle étude des conceptions de ces dernières. De plus en plus, les étapes de conception s'appuient sur des démarches de simulation numérique destinées à prédire la nature de l'environnement dans ce premier parcours, en termes de composition chimique, de température de fumées et d'aérodynamique de fumées et de particules. Ces démarches ont aussi pour objectifs de limiter les dégradations des parois réfractaires engendrées par la sévérité des sollicitations.

#### **II.3.A Caractéristiques de la combustion**

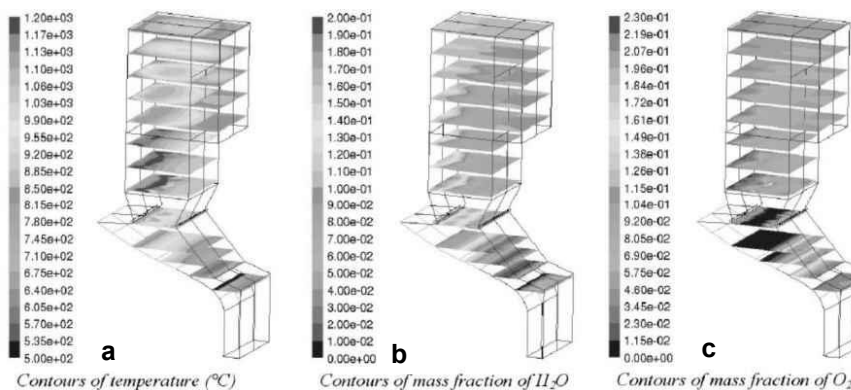
Les caractéristiques de combustion sont complexes. Ainsi, la bibliographie fait état des résultats de travaux relatant des mesures effectuées dans la chambre de combustion d'U.V.E.O.M., après une longue durée de fonctionnement, mais aussi de travaux de modélisation permettant de prédire les flux de fumée et les champs de température des U.V.E.O.M. selon la géométrie de la chambre de combustion (Schulle, W., 1999; Görner, K., 2003). La Figure I-2 illustre, par exemple, l'influence de modifications de la géométrie du four ou de la chambre de combustion sur la répartition des températures de fumées. Ainsi, si la température moyenne de ces dernières reste identique entre deux conceptions (b et c), de fortes évolutions peuvent être constatées en termes de niveaux de température, à proximité des parois.



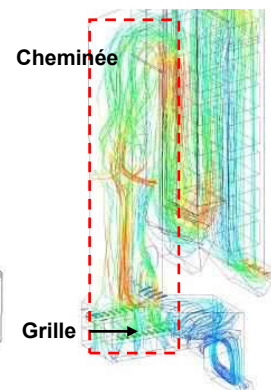


**Figure I-2: Distribution verticale des températures de fumées pour différentes géométries de fours et de premier parcours d'U.V.E.O.M. (Görner, K., 2003).**

La Figure I-3-a représente une autre forme de résultats de modélisation, basée sur des cartographies pour différentes altitudes dans une chambre de combustion d'U.V.E.O.M. (Chartier, J. et al., 2007). Ces résultats mettent avant l'hétérogénéité des sollicitations thermiques des parois mais aussi chimiques via les cartographies de la teneur en eau (Figure I-3-b) et de la teneur en oxygène (Figure I-3-c). Ainsi, l'atmosphère de combustion contient de l'oxygène et de l'eau avec des teneurs maximales qui sont proches. Ces résultats mettent en évidence, d'une part, la sensibilité de la teneur en eau aux variations de la température de fumées et d'autre part, le fait que la teneur maximale en oxygène se situe à proximité des buses d'injection d'air secondaire.



**Figure I-3: Résultats de modélisation de la température, de la teneur de H<sub>2</sub>O et en O<sub>2</sub> dans la zone de combustion d'une U.V.E.O.M. (Chartier, J. et al., 2007).**



**Figure I-4: Résultats de modélisation de l'aéroulque des particules dans une U.V.E.O.M. (Weghaus, M. et al., 2006).**

D'autres études portent davantage sur la modélisation de l'aéroulque dans le premier parcours d'U.V.E.O.M. (Weghaus, M. et al., 2006). La Figure I-4 illustre le déplacement des fumées, ainsi que celui d'aérosols et de particules de grande taille qui sont dégagées lors de la combustion, puis transportées par le flux des fumées.

L'ensemble de ces démarches de modélisation permet de reconstituer, de manière relativement complète, l'environnement d'incinération, de la combustion aux différents produits qu'elle génère (Pawlowski, J. et al., 2006).

### II.3.B Généralités sur les revêtements réfractaires employés

Les conditions de fonctionnement des U.V.E.O.M. étant devenues plus sévères au cours de ces vingt dernières années, les matériaux réfractaires employés ont dû être améliorés afin d'en augmenter la durabilité. Sous de telles conditions, ce sont en particulier les gradients thermiques et chimiques, générés dans la paroi réfractaire, qui sont à l'origine de la dégradation.

#### II.3.B.1 *Revêtements réfractaires : matériaux et technologies*

L'augmentation des niveaux de température dans les premiers parcours d'U.V.E.O.M. a fortement affecté la tenue des réfractaires jusqu'alors employés pour leur revêtement (Schulle, W., 1999). Toutefois, la diminution de la durabilité de ces matériaux provient aussi de la corrosion des tubes métalliques situés derrière les réfractaires (Lebel, F. et al., 2006).

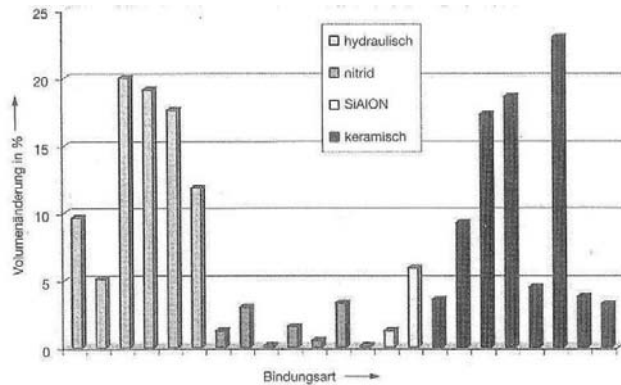
Ainsi, depuis 10 ans, le carbure de silicium (SiC) a été introduit dans les U.V.E.O.M. sous forme majoritaire dans les matériaux réfractaires. Ce choix a été fait afin d'améliorer leur durée de vie, mais aussi d'augmenter l'efficacité des échanges thermiques pour la production d'énergie. En effet, ce matériau possède, en plus de bonnes propriétés de résistance face aux sollicitations thermiques et mécaniques présentes dans les U.V.E.O.M., une forte conductivité thermique.

La famille des réfractaires à base de SiC est composée de liaisons de plusieurs types permettant de relier les agrégats de SiC entre eux. Chaque nature de liaison possède des caractéristiques propres : hydraulique (béton), silicate, nitrure ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et SiAlON (Tonnesen, T., 2007). Il est alors possible d'optimiser la durabilité des réfractaires en adaptant la nature de la liaison employée aux différentes zones de sollicitation de l'U.V.E.O.M. (Schulle, W., 1999). Un des critères de choix du type de liaison à utiliser réside dans la durabilité du réfractaire vis-à-vis de l'oxydation. La Figure I-5 illustre le comportement de réfractaires à base de SiC possédant des liaisons différentes après un test normalisé de résistance à l'oxydation sous air humide (Tonnesen, T. et al., 2005). Sous ces sévères conditions, les réfractaires se comportent différemment en termes de résistance à l'oxydation. En effet, les matériaux à liaisons hydrauliques et céramiques sont caractérisés par des prises de volume liées à l'oxydation qui peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 20%. Ainsi, ce sont les matériaux à liaisons  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et SiAlON qui présentent les meilleures résistances à l'oxydation sous ces conditions.

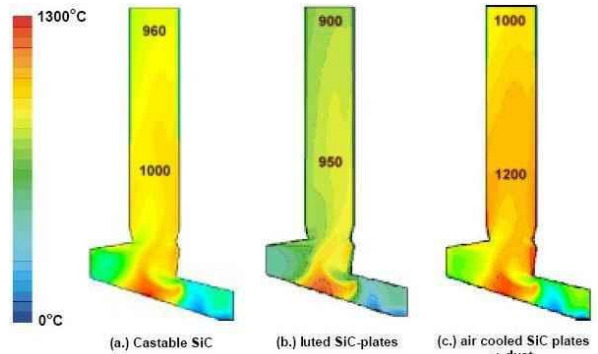
Les revêtements des tubes écrans d'U.V.E.O.M. peuvent également varier selon les conditions d'incinérations, les conceptions d'installations, mais aussi suivant les pays. Pour la conception des parois réfractaires d'une chambre de combustion d'U.V.E.O.M., il existe deux principales familles de matériaux : les réfractaires façonnés sous forme de tuile et les réfractaires non-façonnés sous forme de parois en béton. Les principales technologies possibles sont ainsi :

- la mise en oeuvre (coulée ou projetée) d'une paroi en béton réfractaire ancrée à la paroi constituée de panneaux et de tubes métalliques,
- l'accrochage mécanique de tuiles jointives avec des systèmes d'emboîtement,

- le collage au mortier de tuiles réfractaires jointives avec des systèmes d'emboîtement (Saint-Gobain, 2005),
- la fixation de tuiles refroidies grâce à des injections d'air au travers de la paroi métallique (J+G\_Refractories, 2007).



**Figure I-5: Prise de volume (en %) de réfractaires à base de SiC, de liaisons différentes, après oxydation sous air humide à 1000°C (Tonnesen, T. et al., 2005).**



**Figure I-6: Distributions des températures pour différentes technologies de parois réfractaires d'U.V.E.O.M., (Görner, K., 2003).**

L'incidence de ces différentes technologies sur les conditions d'environnement a également fait l'objet d'études basées sur la modélisation. La Figure I-6 permet de visualiser l'évolution des distributions de températures au sein d'une chambre de combustion d'U.V.E.O.M. soumises aux mêmes conditions mais pour des technologies de parois réfractaires différentes. La distribution des températures de fumées est peu modifiée dans le cas d'une paroi composée de béton ou de tuiles collées à la paroi. Dans les deux cas, l'écart de température entre le bas et le haut du premier parcours est de l'ordre de 50°C à 60°C. Au contraire, dans le cas de tuiles collées et refroidies par circulation d'air mais dont les parois sont recouvertes de poussières, la température des fumées est fortement augmentée. Dans ce cas, des écarts compris entre 100°C et 250°C sont constatés par rapport aux cas précédemment considérés.

### **II.3.B.2 Gradients présents dans les parois réfractaires des U.V.E.O.M.**

Les conditions de fonctionnement d'une U.V.E.O.M. génèrent ainsi des sollicitations des parois réfractaires qui dépendent de la position considérée dans le four ou dans le premier parcours, comme schématisé à la Figure I-7. Les principales variations peuvent être résumées en :

- un gradient de température vertical entre le bas et le haut du premier parcours :  $\frac{\Delta T}{\Delta y}$ ,
- un gradient de température horizontal localisé dans l'épaisseur de la paroi réfractaire, entre la face chaude exposée aux fumées et la face froide, au contact des tubes :  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ ,
- un gradient de composition chimique entre le bas et le haut du premier parcours :  $\frac{\Delta \chi}{\Delta y}$ .

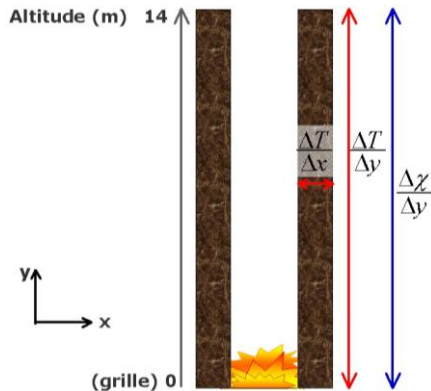


Figure I-7: Schématisation des gradients thermiques et chimiques présents dans les parois réfractaires du premier parcours de fumées d'une U.V.E.O.M..

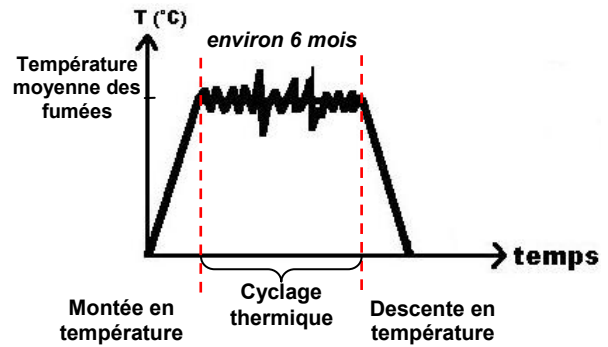


Figure I-8 : Evolution schématique de la température des fumées lors du fonctionnement d'une U.V.E.O.M., entre deux arrêts techniques.

La Figure I-8 illustre schématiquement les variations qui peuvent exister au niveau des températures des fumées, lors de l'exploitation d'une U.V.E.O.M.. Ainsi les différents gradients évoqués ci-dessus n'ont pas un caractère purement stationnaire puisque des arrêts techniques sont programmés afin de vérifier l'intégrité du revêtement réfractaire des U.V.E.O.M., voire de permettre sa remise en état. Une autre composante du caractère cyclique des sollicitations thermiques est liée aux fluctuations de températures générées par la variation de la quantité de déchets ou par celle de la valeur énergétique des déchets incinérés.

En termes de valeurs absolues, les niveaux de température et les durées caractérisant ces fluctuations dépendent étroitement de l'U.V.E.O.M. considérée. Ainsi, la durée moyenne de fonctionnement d'une U.V.E.O.M. entre deux arrêts techniques est de 6 mois, avec des durées de montée et de descente en température qui sont respectivement de l'ordre de 18 heures et de 24 heures. L'amplitude et la fréquence des variations de température restent des données peu connues et peu diffusées. Ces données conservent encore à ce jour un caractère confidentiel, du fait des difficultés et des coûts qui sont associés à leur obtention.

### II.3.B.3 *Dégradations des réfractaires*

Malgré l'amélioration de la durabilité des réfractaires dans les chambres de combustion d'U.V.E.O.M., ces parois souffrent encore de dégradations et d'usures qui nécessitent des arrêts techniques rapprochés et des coûts élevés d'entretien et de rénovation. Dans ses travaux, Schulle (Schulle, W., 1999) a caractérisé les types d'endommagement constatés au niveau des parois réfractaires après 5000 heures de fonctionnement. Des résultats similaires et complémentaires ont également été obtenus dans le cadre du programme DRuIDe, pour le cas des parois constituées de tuiles réfractaires à base de SiC et à liaison oxyde (Figure I-9). Les principales dégradations constatées résident :

- en une fissuration des tuiles (Figure I-9-a),
- en une déformation des tuiles (bombage) (Figure I-9-b),
- en une rupture des points d'ancrage,
- en une dégradation de l'ensemble de la paroi, du fait des modes de dégradation

précédemment décrits au niveau des tuiles (Figure I-9-c).



**Figure I-9: Dégradations de tuiles employées dans des U.V.E.O.M. : (a) Fissuration des tuiles (Prigent, P. et al., 2009), (b) Déformation des tuiles et (c) déformation des parois (Doncieux, A. et al., 2009).**

Ces dégradations résident donc à la fois dans des sollicitations d'origines thermiques, mécaniques et chimiques qui vont faire l'objet d'une description plus détaillée dans le paragraphe suivant.

## **II.4 Sollicitations du revêtement réfractaire d'une U.V.E.O.M.**

### **II.4.A Sollicitations thermiques**

Comme expliqué précédemment, la connaissance précise des niveaux de température des fumées, au niveau du premier parcours, reste difficile à déterminer. Des mesures et des simulations numériques ont néanmoins été réalisées mais toutes ne sont pas diffusées, du fait de leur caractère confidentiel. En termes de niveaux de température et de sollicitations d'origine thermique induites dans les réfractaires, il faut bien distinguer trois températures importantes: celle des fumées, celle du dépôt et enfin celle de la paroi réfractaire, côté face chaude.

L'établissement de relations entre ces trois températures reste difficile en raison de la complexité des échanges thermiques qui ont lieu entre ces trois milieux. Toutefois, certains travaux considèrent de telles relations en s'appuyant sur des hypothèses simplificatrices concernant la nature des échanges thermiques entre les fumées et les parois réfractaires. La Figure I-10 permet ainsi de visualiser l'évolution de ces trois températures en fonction de l'altitude dans le premier parcours d'une U.V.E.O.M. (Elstner, I. et al., 1995). Une approche couplant les températures de fumées et celles en face chaude de la paroi réfractaire a également été menée dans le cadre du programme DRuIDe (Blond, E., 2010). Cette approche est basée sur la modélisation des échanges thermiques, ainsi que sur des mesures de températures dans une U.V.E.O.M.. Il a alors été mis en évidence que les températures en face chaude de la paroi réfractaire pouvaient varier entre 550°C et 1000°C en fonction de la hauteur des tubes écrans de l'U.V.E.O.M. considérée.

De plus, comme expliqué précédemment, la tuile réfractaire est l'élément de liaison entre la chambre d'incinération (face chaude) et la paroi de tubes métalliques (face froide). Ceci entraîne alors un fort gradient thermique à l'intérieur de la tuile, d'autant plus que son épaisseur est faible (de l'ordre de 50 mm) (Figure I-11). Par exemple, le gradient thermique horizontal a été évalué en haut du premier parcours ( $\Delta T_x/\Delta x = 5^\circ\text{C}/\text{mm}$ ) et en bas de la chambre de combustion ( $\Delta T_x/\Delta x = 75^\circ\text{C}/\text{mm}$ ). Ces estimations ont été obtenues avec des

conditions aux limites considérant un contact thermique parfait à l'interface tuile/tube métallique et un échange de type convectif entre les fumées et la face chaude des tuiles (Blond, E., 2010).

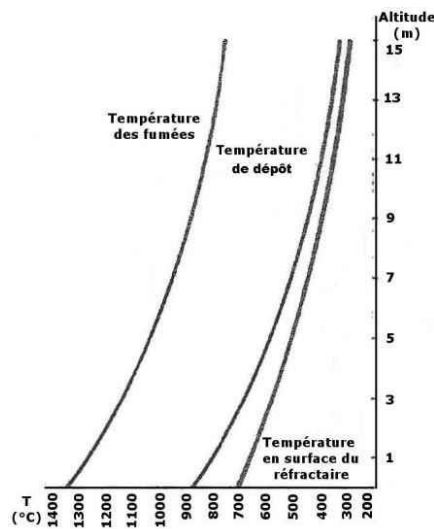


Figure I-10: Exemple de profils de température dans des U.V.E.O.M. en 1995 d'après (Elstner, I. et al., 1995).

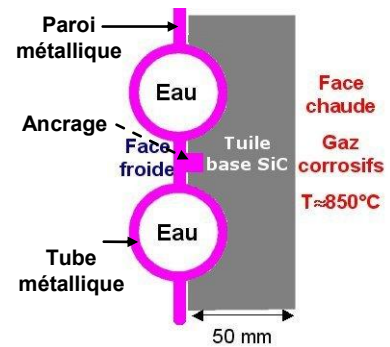


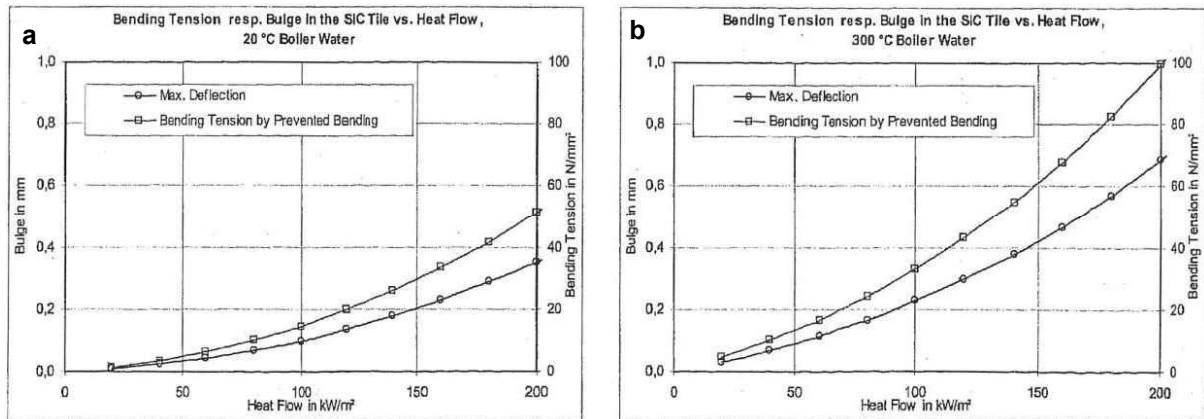
Figure I-11: Schématisation d'une paroi réfractaire dans une U.V.E.O.M..

#### II.4.B Sollicitations mécaniques

Les sollicitations mécaniques des revêtements réfractaires des U.V.E.O.M. proviennent majoritairement des gradients thermiques qui viennent d'être décrits et, dans une moindre mesure, des effets de structure ainsi que des cyclages thermiques.

Ainsi les sollicitations mécaniques les plus sévères sont celles qui résultent des gradients de température dans la paroi réfractaire. En effet, de tels gradients thermiques génèrent des gradients de contraintes dont les conséquences, en termes de fissuration et de déformation des tuiles, sont visibles sur les parois des U.V.E.O.M.. Dans le cadre du programme DRuIDe, une estimation des champs de contrainte, générés dans une tuile par les niveaux de gradient thermique évoqués précédemment, a été réalisée en considérant, dans un premier temps, un comportement purement thermo-élastique (Gault, C. et al., 2008). En régime thermique stationnaire, les résultats de cette modélisation ont mis en évidence que les contraintes les plus élevées se situent au niveau de l'ancrage.

Egalement sur la base d'un comportement thermo-élastique, les contraintes d'origine thermique ont été estimées par Krüger et al. (Krüger, J., 2003) pour différentes géométries de tuiles et dans plusieurs zones d'U.V.E.O.M.. Les profils de température ont été modélisés dans chaque cas, ainsi que les contraintes qui en résultent. Les niveaux de déformation par mise en flexion de la tuile ont aussi été modélisés. La flèche de la tuile ainsi que la contrainte maximale en flexion ont par exemple été calculées en fonction du flux de chaleur dans une U.V.E.O.M., d'une part lors d'une rampe de chauffage (Figure I-12-a) et d'autre part en régime permanent (Figure I-12-b).



**Figure I-12: Résultats de modélisation des niveaux de déformation et de contraintes de tuiles à base de SiC en fonction du flux thermique et pour différentes conditions de fonctionnement d'une U.V.E.O.M. : (a) lors du chauffage et (b) en régime stabilisé (Krüger, J., 2003).**

Il faut cependant bien garder à l'esprit les évolutions du comportement thermomécanique des matériaux réfractaires utilisés dans le premier parcours d'U.V.E.O.M. en fonction du niveau de température auxquels ils sont soumis. Ainsi, dans certaines zones, l'hypothèse d'un comportement purement thermo-élastique pourra être trop éloignée du comportement réel du matériau, ne tenant notamment pas compte de la composante viscoplastique qui se développe à haute température. Une autre composante, conduisant au développement de contraintes internes au sein des tuiles, réside dans l'expansion volumique du SiC lorsque ce dernier s'oxyde et forme de la silice sous forme solide. Ces différentes composantes de chargement mécanique sont prises en compte dans le cadre du programme DRuIde (Blond, E., 2010; Prigent, P., 2010).

Par ailleurs, il semble que les effets de structure peuvent être considérés comme moins critiques. Ces effets dépendent de la conception de la paroi réfractaire et du type de matériaux considérés (façonnés/non-façonnés). Par exemple, une paroi composée de tuiles indépendantes implique peu d'effet de structure. Toutefois, dans le cas de tuiles jointives, collées ou encore dans le cas de la rupture de points d'ancrage, un effet de structure peut être généré. Le chargement mécanique induit, par exemple, par la mise en appui des tuiles de rangées supérieures sur celles de rangées inférieures peut conduire à des dégradations similaires à celles observées sur la Figure I-9-c.

Dans le cas des matériaux non-façonnés, les zones considérées se trouvent sous forme de panneaux de plus grande taille. Ainsi, les sollicitations mécaniques peuvent être liées au poids propre des panneaux mais aussi à la présence d'effets de dilatation différentielle entre les panneaux de béton et la paroi métallique, à laquelle ils sont ancrés.

#### II.4.C Sollicitations chimiques

En contact avec les gaz chauds et corrosifs issus de la combustion (Figure I-11), les matériaux réfractaires réagissent avec ces gaz, entraînant des phénomènes de corrosion. Ces phénomènes sont d'autant plus complexes que les matériaux considérés sont poreux et que les mécanismes de réaction et de transport interviennent soit en phase solide, liquide ou gazeuse. Par ailleurs, du fait de la présence d'oxygène et d'humidité dans l'atmosphère de combustion, les réfractaires sont aussi soumis à des mécanismes d'oxydation à haute

température.

#### ***II.4.C.1 Oxydation***

Des résultats de travaux de modélisation (Figure I-3) et de campagnes de mesure (Bahloul, O., 2009) ont mis en évidence que l'environnement de combustion contient de l'oxygène à une teneur de l'ordre de 8 % en volume, ainsi que de la vapeur d'eau à une teneur de l'ordre de 15% à 20% en volume. Ces deux espèces favorisent les phénomènes d'oxydation hautes températures des réfractaires à base de SiC. Dans de tels matériaux poreux, l'expansion volumique, résultant de la formation d'une couche de silice par oxydation de SiC, a des conséquences qui se situent tant à la périphérie des pièces qu'en leur cœur. Les travaux d'O. Bahloul ont permis d'améliorer la compréhension des mécanismes et des cinétiques d'oxydation qui ont lieu dans des lits de poudres de SiC mais aussi dans des bétons réfractaires à base d'agréats de SiC (Bahloul, O., 2009).

La prédiction et la quantification des dégradations des réfractaires à base de SiC, causées par ces phénomènes d'expansion volumique, restent difficiles à réaliser et font, aujourd'hui, l'objet de développements scientifiques dans le cadre du programme DRuIDe. Les objectifs de ces travaux sont notamment de quantifier la part liée à ces mécanismes dans les dégradations constatées sur des tuiles endommagées, comme dans le cas de la Figure I-9.

#### ***II.4.C.2 Corrosion***

L'analyse des dépôts prélevés sur des parois de réfractaires a montré que l'environnement de combustion contient une forte teneur en alcalins (Gault, 2009). En présence de vapeur d'eau, les phénomènes de corrosion sont alors amplifiés, diminuant la durabilité des réfractaires (Pawlowski, J. et al., 2006). Les gradients verticaux de température et de composition chimique des fumées, couplés aux cyclages thermiques, favorisent les mécanismes de condensation et de volatilisation ainsi que ceux de liquéfaction des cendres corrosives (Görner, K., 2003). Les poussières s'agglomèrent alors sur les parois réfractaires, formant des dépôts de laitiers, riches en alcalins, notamment sous forme de chlorure (NaCl ou KCl) et de sulfates (Prigent, P., 2010). Il a aussi été constaté dans les U.V.E.O.M. que les laitiers se forment par accumulation de cendres volatiles, préférentiellement dans les zones où ces cendres circulent à faible vitesse ainsi que dans les zones de changements de direction. De plus, le revêtement réfractaire réagit avec ces alcalins, en particulier la matrice réfractaire (Pawlowski, J. et al., 2006). Dans ce cas, la réaction se fait préférentiellement avec la silice pour former de la wollastonite. Ce composé, à fort coefficient d'expansion thermique, favorise l'apparition de fissures dans la tuile (Prigent, P., 2010).

Dans le cadre du programme DRuIDe, des profils de composition en oxydes, présents dans l'épaisseur d'une tuile corrodée dans une U.V.E.O.M., ont été déterminés. Dans l'exemple de la Figure I-13, trois espèces majoritaires d'oxydes alcalins sont présentes jusqu'au cœur de la tuile: CaO, K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O. Le taux de CaO diffère fortement de celui du matériau brut, en particulier du côté de la face chaude de la tuile. Ceci témoigne de la diffusion préférentielle de certains oxydes dans le matériau considéré (Prigent, P. et al., 2009).

Par ailleurs, une étude a été menée antérieurement sur deux tuiles identiques mais installées



dans deux U.V.E.O.M. distinctes après plus de 8000h d'utilisation (Pawlowski, J. et al., 2006). Leur observation a mis en évidence l'influence de la composition du milieu combustible sur leur état de corrosion. En effet, la tuile la plus usée a été prélevée dans l'U.V.E.O.M. possédant la température de fonctionnement la plus élevée. La variation de la température de la flamme favorise alors les phénomènes de corrosion en surface de la paroi. En complément, une étude plus récente montre le comportement de deux matériaux SiC à liant nitrure, de densités différentes, après utilisation dans une même U.V.E.O.M. (Tonnesen, T. et al., 2009). Dans ce cas, l'observation de ces matériaux à l'état post-mortem montre que le matériau contenant une porosité ouverte de 13,5% ne présente aucun dommage après 56 000h d'utilisation. Au contraire, le matériau possédant une porosité ouverte de 15,5% présente de nombreuses fissures et un écaillage en surface au bout de 20 000h de fonctionnement.

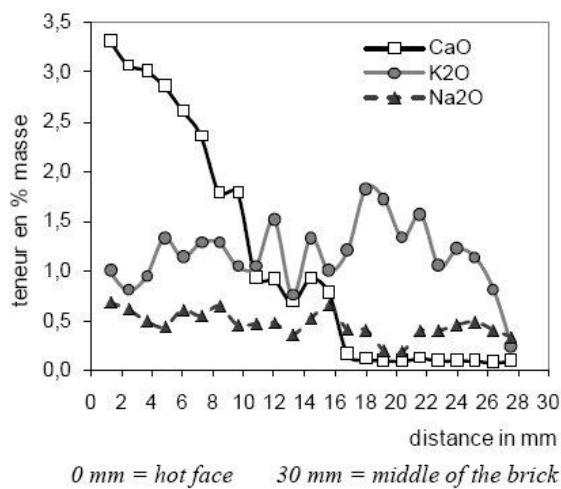


Figure I-13: Profils d'évolution des oxydes contenus dans une tuile corrodée dans une U.V.E.O.M. (Prigent, P. et al., 2009).

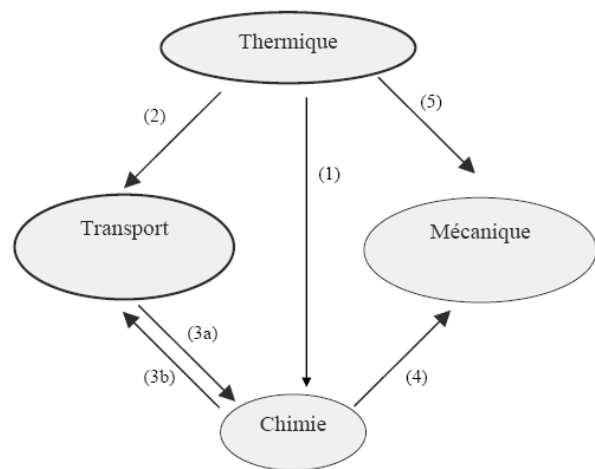


Figure I-14: Schéma de couplage pour l'étude des dégradations des réfractaires utilisés dans les U.V.E.O.M. (Blond, E., 2010).

#### II.4.D Couplage des différentes sollicitations

Dans une U.V.E.O.M., la durabilité du revêtement réfractaire dépend de la capacité du matériau mis en place à résister aux effets combinés des sollicitations précédemment décrites. S'il est dans un premier temps plus aisé de traiter ces différentes sollicitations de manière indépendante, la prise en compte des couplages permet de mieux approcher le comportement réel des réfractaires dans de tels environnements. Un des objectifs du programme DRuIDe réside dans la prise en compte de tels couplages. Les quatre domaines considérés sont les suivants: thermique, mécanique, changements de phases et transport de matière. La Figure I-14 illustre les couplages forts présents entre les sollicitations présentes dans les U.V.E.O.M. (Blond, E., 2010). Certains couplages sont en effet forts et prédominants. C'est par exemple le cas entre la thermique et le transport de matière. La température accélère, en effet, les phénomènes de diffusion, ces derniers modifiant par ailleurs les propriétés thermiques des matériaux. D'autres, au contraire, ont peu d'impact sur les effets induits par les sollicitations des réfractaires. Ainsi, il peut être considéré que la mécanique affecte peu les propriétés thermiques et les changements de phase. A contrario,

les évolutions de la thermique et celles des phases constituant les réfractaires ont une forte influence sur le comportement mécanique.

### III. Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON

Selon les applications et la taille des grains de SiC, les matériaux à base de SiC et à liaison nitrurée peuvent être classés en deux catégories :

- les matériaux réfractaires, dans lesquels les agrégats de SiC peuvent atteindre quelques millimètres,
- les matériaux composites dans lesquels les grains de SiC ont une taille de l'ordre de grandeur de quelques microns.

Concernant les réfractaires, les tuiles SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont utilisées depuis environ 40 ans dans l'industrie d'élaboration de l'aluminium (Schoennahl, J. et al., 2001) ainsi que dans l'industrie sidérurgique (Parker, M. O., 1980). De telles tuiles recouvrent les parois des hauts-fourneaux ainsi que celles des cuves d'électrolyse de l'aluminium. Les études les plus complètes et les plus nombreuses, concernant la caractérisation des réfractaires à l'état brut proviennent de l'industrie de mise en œuvre de l'aluminium. (Johnston, M. W. et al., 1990; Schoennahl, J. et al., 2001; Etzion, R. et al., 2008; Laucournet, R. et al., 2008; Skybakmoen, E. et al., 2008). Pour de telles applications, une batterie de tests de caractérisation de ces réfractaires a alors été mise au point. En dix ans, un grand nombre de tuiles en réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> provenant de différents élaborateurs ont été caractérisées au niveau des propriétés physiques, chimiques et mécaniques (Skybakmoen, E. et al., 2008). Par ailleurs, depuis une dizaine d'années, ces matériaux sont utilisés pour le revêtement des parois d'U.V.E.O.M. car ils ont une forte résistance à l'usure dans les conditions de fonctionnement de ces unités. Les propriétés thermiques de ces tuiles permettent aussi la valorisation de l'énergie thermique libérée par la combustion en énergie électrique.

Les réfractaires SiC-SiAlON sont aussi utilisés dans les U.V.E.O.M. mais initialement leurs domaines d'application concernent essentiellement des hauts-fourneaux (Sakaguchi, M. et al., 1991; Zhiping, Z. et al., 1993; Junguo, Z. et al., 1997) ou des supports de fours. (Zhiping, Z. et al., 1992). Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes de résistance aux alcalins, à l'abrasion et aux chocs thermiques (Zhang, H. et al., 2006).

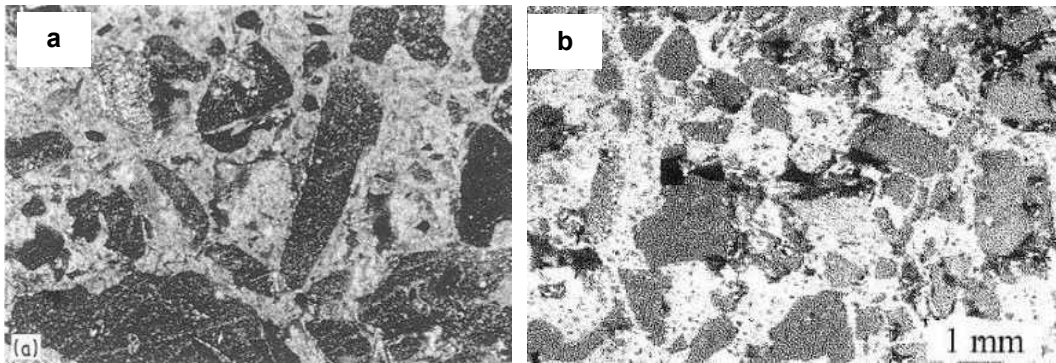
Les matériaux composites SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou SiC-SiAlON, sont utilisés dans d'autres applications que celle des U.V.E.O.M.. Toutefois, la littérature sur ces matériaux peut apporter des éléments de compréhension concernant les réfractaires étudiés, notamment en termes de morphologie microstructurale, en particulier dans la phase liante.

#### III.1 Description des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont composés de 70 à 80% massiques d'agrégats de carbure de silicium (SiC). Ces agrégats sont liés entre eux par une matrice nitrurée qui apporte la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau. Cette phase liante est issue d'une mise en œuvre proche de celle des nitrures obtenus par frittage réactionnel et ses propriétés

physiques en sont assez similaires (Laucournet, R. et al., 2008).

Ces matériaux peuvent être décrits en considérant les résultats d'observations au microscope optique, à de faibles grossissements (Johnston, M. W. et al., 1990; Thorley, M. et al., 1994; Zymla, A. et al., 2002; Laucournet, R. et al., 2008; Skybakmoen, E. et al., 2008). A cette échelle, les microstructures de ces matériaux présentent un aspect relativement dense où la phase liante est très adhérente aux agrégats et est constituée de grains de taille microscopique (Rettore, R. P. et al., 1994). La Figure I-15 illustre des résultats de telles observations. Les agrégats de SiC (gris foncé) ont une taille allant de 0,5 mm à 2 mm. Ils sont entourés par une matrice de nitrure (gris clair).

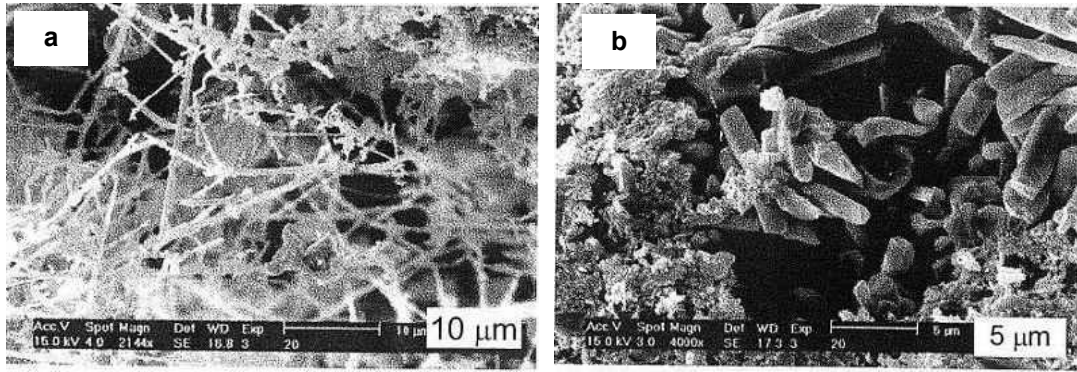


**Figure I-15: Microstructures de différents réfractaires observées en microscopie optique (grains de SiC : gris foncé ; phase liante nitrurée : gris clair ; porosité ouverte : noir) (a) (Johnston, M. W. et al., 1990) et (b) (Zymla, A. et al., 2002).**

La phase liante possède un fort taux de porosité ouverte (entre 15 et 20%), visible en noir sur la Figure I-15. Les détails de la phase liante sont visibles lors d'observations à plus forts grossissements, notamment en microscopie électronique à balayage (MEB) (Zymla, A. et al., 2004; Laucournet, R. et al., 2008; Wang, Z. et al., 2009). Il est alors possible de constater qu'elle est constituée de grains de taille micronique et submicronique, comme illustré Figure I-16. Deux types de morphologies, correspondant à deux formes allotropiques de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , y sont présentes (Zymla, A. et al., 2004):

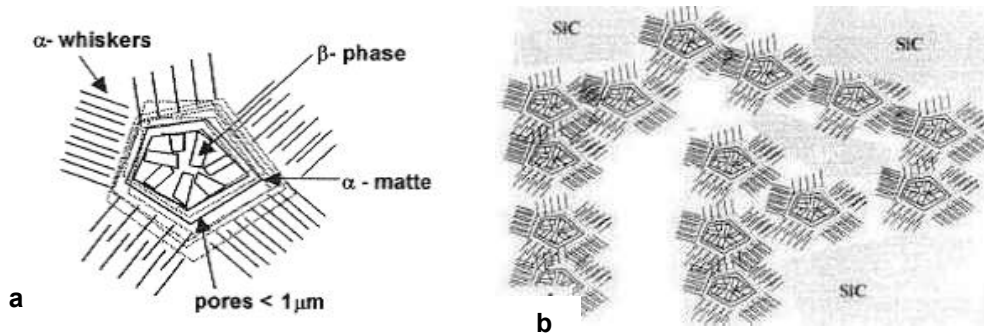
- la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  est présente sous forme d'aiguilles très fines, de taille inférieure à  $1\mu\text{m}$  (Figure I-16-a),
- la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  se présente sous forme de cristaux de section hexagonale, appelées baguettes, d'un diamètre un peu supérieur à  $1\mu\text{m}$  et d'une longueur de quelques micromètres (Figure I-16-b).

Zymla et al. ont décrit la phase liante comme étant constituée d'un assemblage d'éléments organisés, appelés « éléments structurants ». Un élément structurant est composé des trois morphologies de nitrure décrites dans le cas du frittage réactionnel (Ziegler, G. et al., 1987): une phase dense de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , des aiguilles de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  et des cristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ .



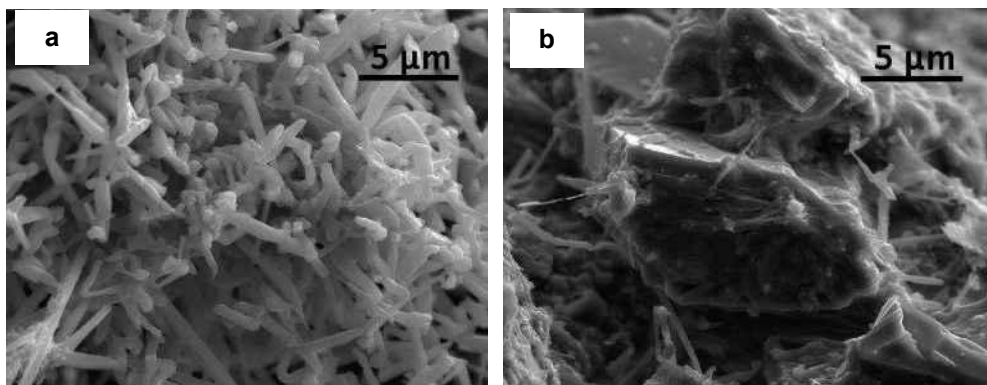
**Figure I-16: Morphologie de la phase liante d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:**  
 (a) aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et (b) bâtonnets Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β (Zymla, A. et al., 2004).

Zymla et al. ont schématisé les éléments structurants ainsi que leur association pour former la phase liante (Figure I-17). Le cœur de ces éléments structurants est poreux et constitué des cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β. Ils sont entourés par une couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α dense qui se prolonge par de longues aiguilles également en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. La phase liante est formée par l'enchevêtrement de ces éléments structurants, mais aussi par les agrégats de SiC les plus fins.



**Figure I-17: Description schématique de la phase liante d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> :**  
 (a) d'un élément structurant et (b) de l'enchevêtrement de plusieurs éléments structurants et de leur liaison avec les agrégats de SiC (Zymla, A. et al., 2004).

Wang a réalisé le même type d'observations morphologiques mais sans mettre en évidence d'arrangement particulier des différentes formes cristallographiques des phases nitrures dans la phase liante (Wang, Z. et al., 2009). La Figure I-18 représente les aiguilles de nitrure Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α qui sont fines et longues (0,5–0,6 μm de diamètre) alors que les grains de phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β ne possèdent pas de formes spécifiques (grains isotropes) mais proviennent d'un autre mécanisme de croissance que celui à l'origine des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α.



**Figure I-18: Morphologie de la phase liante d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> :** (a) aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et (b) grains de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β (Wang, Z. et al., 2009).

Les phases présentes à l'état brut sont souvent analysées par diffraction des rayons X (DRX). La Figure I-19 représente un diffractogramme du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> d'une tuile d'U.V.E.O.M. (Rakshit, J. et al., 2002; Laucournet, R. et al., 2008). SiC est caractérisé par des pics de forte intensité, c'est la phase majoritaire. La phase minoritaire est constituée par les deux formes allotropiques de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

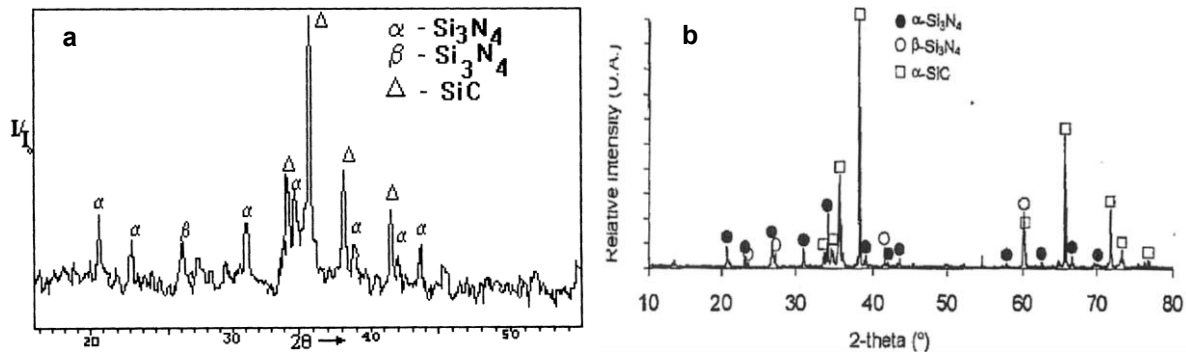


Figure I-19: Diffractogrammes de DRX de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) (Rakshit, J. et al., 2002) (b) (Laucournet, R. et al., 2008)

La phase liante présente des particularités qui sont fortement liées à son mode de mise en œuvre. En effet, elle présente un fort taux de porosité qui se distingue en plusieurs niveaux :

- des canaux de porosité qui sont interconnectés et dont la taille est de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Ils sont issus de l'étape de pressage et leur présence facilite la diffusion de l'atmosphère nitrurante dans la tuile lors du frittage. Certains de ces canaux sont similaires à ceux obtenus dans les matériaux élaborés par frittage réactionnel (Porz, F. et al., 1984; Ziegler, G. et al., 1987)
- une porosité d'une taille moyenne de quelques micromètres de diamètre. Elle est située entre les cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  (Zymla, A. et al., 2004).
- une porosité fine, au diamètre inférieur à 1 $\mu$ m. Elle est présente à l'intérieur de l'enchevêtrement des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  (Zymla, A. et al., 2004) et à l'intérieur de la couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  dite dense.

La porosité de la phase liante implique des propriétés spécifiques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui seront détaillées dans le paragraphe III.3 Deux constatations, importantes vis-à-vis du comportement mécanique et de celui à l'oxydation, peuvent être dressées :

- Selon la morphologie décrite ci-dessus, la surface spécifique de la phase liante est élevée, en comparaison à celle des agrégats de SiC.
- Par sa plus forte surface spécifique, la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  s'oxyde préférentiellement à la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  (Wang, Z. et al., 2009), bien que thermodynamiquement, ce soit la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  la plus stable vis-à-vis de l'oxydation.

### III.2 Mise en œuvre des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

L'optimisation des conditions de mise en œuvre des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été étudiée pour offrir les propriétés appropriées à chaque utilisation : supports de cuisson, de frittage ou de traitement thermique, revêtements réfractaires de hauts-fourneaux ou d'U.V.E.O.M.

Dans le cas de l'utilisation des U.V.E.O.M., les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont utilisés sous

forme de tuiles. Les fortes performances du matériau résultent de l'optimisation des paramètres clés des différentes étapes de mise en œuvre de la tuile: distribution et mélange des matières premières, pressage et nitruration (Kara, M. et al., 1995).

### III.2.A Importance de la nitruration

L'étape de nitruration a fait l'objet de nombreuses études, notamment dans le cas des composites SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les paramètres de nitruration doivent être optimisés en fonction des propriétés souhaitées du matériau.

Plusieurs travaux relatent la fabrication de pièces en réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ces pièces ont été réalisées à partir de poudres de SiC et de Si, puis nitrurées (Kara, M. et al., 1995; Zymła, A. et al., 2004). D'après Zymła, les grains de Si nitrurés sont caractérisés par une morphologie spécifique (éléments structurants) qui découle des différents mécanismes de formation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les grains nitrurés possèdent un cœur poreux de cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, formés par un mécanisme dit de «cœur rétrécissant» (Moulson, A. J., 1979). A la périphérie de ce cœur, se greffe une coquille peu compacte de cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Des cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, présentant une morphologie en aiguilles, constitue l'ultime couche à la périphérie de ces grains nitrurés. Le mécanisme de formation de ces aiguilles fait intervenir des réactions en phase gazeuse, conduisant à cette morphologie en aiguilles. Les réactions de nitruration sont fortement exothermiques, ce qui nécessite le contrôle de la température par ajustement de la pression d'azote, lors de l'étape de nitruration. La température de formation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α est plus faible que celle de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β.

Kara décrit le développement de la phase liante suivant les phases formées lors de la nitruration (Kara, M. et al., 1995). La présence d'oxygène dans le matériau provient de l'oxygène contenu dans le gaz nitrurant ou bien dans les additifs. La réaction de nitruration est considérée comme complète au bout de 4 heures mais l'équilibre des phases est obtenu au bout de 8 heures. La Figure I-20 représente l'évolution des phases en fonction du temps de nitruration, d'une part par détermination du rapport O/N à l'aide d'un analyseur LECO (pointillés) et d'autre part, par une exploitation quantitative de spectres de DRX (traits pleins). Au cours de la réaction, le taux de Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> diminue tandis que celui de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> croît. La phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α est majoritaire ; elle correspond à 60-80% du nitrure formé. A la fin de la réaction, SiO<sub>2</sub> est difficilement détectable et il n'y a pas de présence de SiAlON.

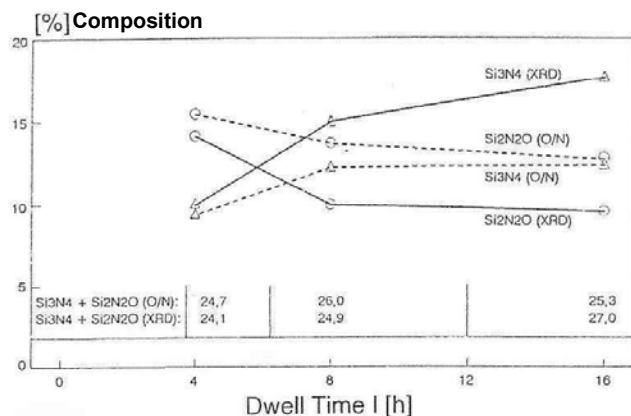


Figure I-20: Evolutions des phases nitrurées au cours de la nitruration (Kara, M. et al., 1995).

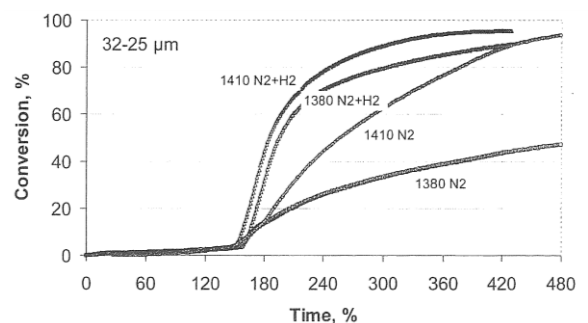


Figure I-21: Effet de l'atmosphère et de la température sur le taux de conversion lors de la nitruration (Zymła, A. et al., 2004).

La Figure I-21 montre l'influence de l'atmosphère sur le taux de conversion, lors du frittage de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Zymła, A. et al., 2004). Les conditions de nitruration (température, composition du gaz et des matières premières) influencent fortement la microstructure et la morphologie des phases constitutives de ces matériaux.

### III.2.B Evolutions microstructurales

#### III.2.B.1 Cas des tuiles industrielles

La répartition des phases lors de la nitruration de tuiles industrielles a été principalement étudiée pour des applications dans le domaine de l'élaboration de l'aluminium (Etzion, R. et al., 2008; Skybakmoen, E. et al., 2008; Wang, Z. et al., 2009). La phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α est majoritaire dans la phase liante, toutefois, le taux α/β varie à l'intérieur de la tuile. En effet, il est très fort à la périphérie puis diminue progressivement vers le centre de la tuile. Ceci résulte du fait que la nitruration se fait par des processus de diffusion en phase gazeuse qui sont ralentis avec la profondeur de pénétration dans la tuile.

Il a aussi été observé dans les zones à forte teneur en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, la présence de Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> (environ 5%), notamment au cœur de la tuile (Etzion, R. et al., 2008). En effet, comme la réaction de nitruration est exothermique, la chaleur ne peut pas s'échapper du centre, ce qui favorise la croissance de la phase Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>. Cette phase n'est pas présente dans SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lorsque Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α est majoritaire.

#### III.2.B.2 Influence des conditions de nitruration

Plusieurs études ont été consacrées à la nitruration de matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans lesquelles l'influence de tous les paramètres est considérée. Les paragraphes suivants constituent un résumé des effets sur la morphologie de la phase liante de différentes atmosphères de nitruration et d'additifs.

Dans le cas de tuiles, Kara a comparé deux microstructures : l'une obtenue à partir de 80% de SiC, de 15% de Si et de 5% de bentonite (argile), l'autre à partir de 84,5% de SiC, de 10% de Si et de 0,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kara, M. et al., 1995). La Figure I-22 montre les deux microstructures obtenues après nitruration. Avec la bentonite, des cristaux de Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> ont été formés parmi les nitrures, tandis que la présence d'oxyde de fer a favorisé la croissance des aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α.

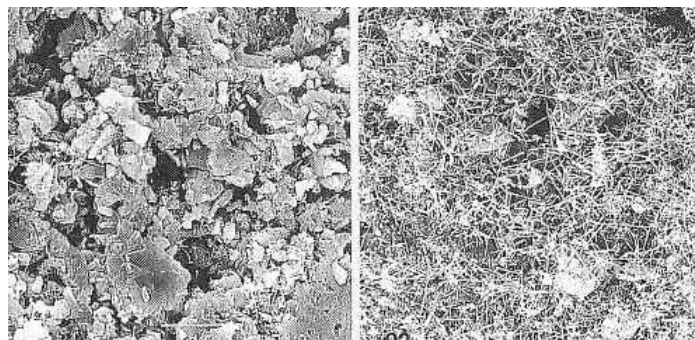
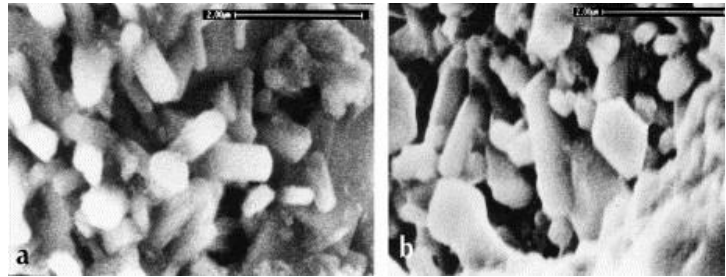


Figure I-22: Faciès de rupture de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec 5% de bentonite (gauche) et 0,5% d'oxyde de fer (droite) (Kara, M. et al., 1995).

La Figure I-23 montre que lorsque le taux d'oxygène du gaz nitrurant est élevé, des cristaux de  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  apparaissent à la place d'aiguilles de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  (Peng, D. Y. et al., 1989)



**Figure I-23 : Réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Formation de cristaux de  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  liée à la présence d'oxygène dans le gaz nitrurant (Peng, D. Y. et al., 1989).**



**Figure I-24 : Réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Formation de cristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  liée à l'ajout d'oxydes métalliques : (a) 0,5% MgO et (b) 2% MgO (Nourbakhsh, A. A. et al., 2006).**

La présence d'oxydes métalliques améliore le frittage de la phase nitrurée (Nourbakhsh, A. A. et al., 2006). Ces ajouts ont aussi pour effet d'améliorer la résistance mécanique de la phase liante. Par exemple, un ajout de magnésium va faciliter la formation de nitrure par la voie liquide à partir de la couche de silice recouvrant les agrégats de SiC. La morphologie des cristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  évolue avec le taux de MgO ajouté (Figure I-24).

### **III.2.B.3      *Autres types de mise en œuvre***

La prise en compte de résultats concernant le développement des matériaux composites SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apporte des données supplémentaires permettant une meilleure compréhension de la morphologie de ces matériaux au plan microstructural. En effet, la présence d'agrégats de petite taille permet d'autres mises en œuvre, ainsi que le recours à des techniques d'analyse précises. Des observations au microscope électronique en transmission (MET) ont montré que les grains de  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  ont une morphologie allongée et se forment en surface des agrégats de SiC (Edwards, D. P. et al., 1994). Dans le cas d'une élaboration par coulage en barbotine, la morphologie obtenue est proche de celle obtenue dans le cas des tuiles industrielles pressées mais est plus homogène, ce qui améliore les propriétés mécaniques (Rao, R. R. et al., 1999).

Le mode de croissance des grains de nitrure est étudié pour différents types de mises en œuvre : l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) (Ghanem, H. et al., 2006), les composites poreux (Luo, M. et al., 2009) et le « gelcasting » (Yi, Z.-Z. et al., 2002). Toutes ces études s'accordent à dire que les aiguilles  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  sont formées par un mécanisme vapeur-solide tandis que les cristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  sont issus d'un mécanisme par voie vapeur-liquide-solide. De plus, les conditions de frittage conditionnent aussi la morphologie des grains. Une température peu élevée favorise la formation d'aiguilles  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , ce qui diminue les propriétés mécaniques du composite par rapport à celles obtenues après frittage à une température plus élevée.



### III.3 Propriétés physiques des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont fortement poreux (environ 15% de porosité ouverte). Ils ont une densité comprise entre 2,5 et 2,6 g/cm<sup>3</sup> selon le procédé de mise en œuvre. Ce chapitre fait état des principales caractéristiques physiques de ces matériaux, considérant notamment la porosité de la phase liante mais aussi les propriétés thermiques et mécaniques.

#### III.3.A Description du réseau de porosité

La description du réseau de porosité lié à la morphologie de la phase liante a été faite au paragraphe III.1. Le réseau de porosité est influant lors de la nitruration. En effet, une tuile contenant une forte porosité en volume permet d'obtenir une réaction totale et rapide de nitruration pour des températures inférieures à celles d'un frittage classique. Toutefois, la résistance en flexion du matériau fritté s'affaiblit avec l'élévation du taux de porosité (Huang, J.-L. et al., 1996).

Après frittage de tuiles industrielles, la porosité apparente au centre des tuiles est plus élevée qu'à leur périphérie (Skybakmoen, E. et al., 2008). La densité varie, elle, de façon inverse. La Figure I-25 illustre les variations de la distribution de la porosité selon la position dans une tuile. Dans le cas d'un prélèvement situé en bord de tuile, le rayon moyen des pores est proche de 0,2 μm à 0,3 μm (courbes 1 et 4). Dans le cas d'un prélèvement en cœur de tuile, le rayon moyen est déplacé vers 1 μm, avec une distribution plus large (courbes 2 et 3).

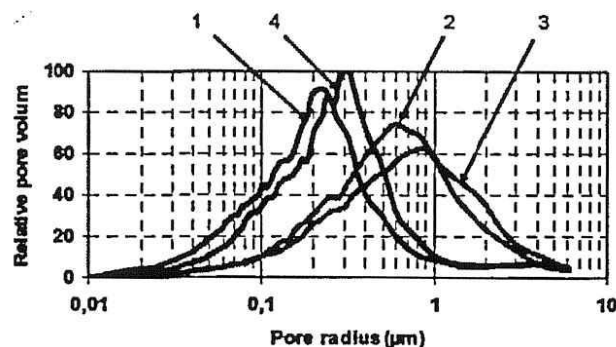


Figure I-25: Distributions de la porosité dans une tuile de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon le lieu de prélèvement (bord 1-4 et cœur 2-3) (Skybakmoen, E. et al., 2008).

#### III.3.B Propriétés thermiques

Le carbure de silicium a une excellente conductivité thermique. Ainsi, les propriétés thermiques des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont souvent étudiées, notamment la conductivité et la dilatation (Skybakmoen, E. et al., 2008).

Le comportement dilatométrique du matériau constitutif d'une tuile SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été déterminé lors d'un essai de dilatométrie jusqu'à 1200°C (Skybakmoen, E. et al., 2008). La courbe de la Figure I-26 permet de constater qu'il n'y a pas d'évolution notable du matériau jusqu'à cette température, puisque le comportement est quasi linéaire et réversible. Ceci est expliqué par le fait qu'il a été traité à des températures plus élevées. L'auteur a déterminé un coefficient d'expansion thermique de  $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

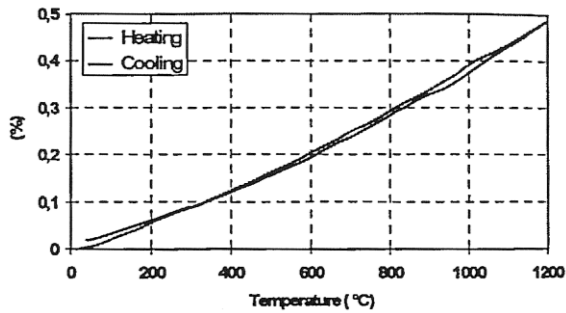


Figure I-26 : Comportement dilatométrique d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lors d'un cycle thermique jusqu'à 1200°C (Skybakmoen, E. et al., 2008).

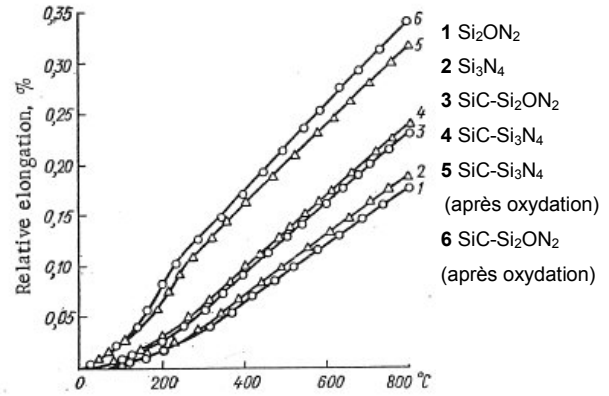


Figure I-27 : Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Comparaison de l'expansion thermique de différentes phases, de différents matériaux et influence de l'état d'oxydation d'après (Guzman, I. Y. et al., 1972).

Il existe aussi d'autres données sur l'évolution du comportement dilatométrique selon la nature de la liaison et pour différents états oxydés du matériau (Guzman, I. Y. et al., 1972). Les évolutions sont similaires pour SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> à l'état brut (Figure I-27, courbes 3 et 4). Il faut noter que dans le cas des réfractaires oxydés (Figure I-27, courbes 5 et 6), l'évolution est proche de celle obtenue à l'état brut, mis à part une légère expansion vers 200°C, due à la présence de cristobalite dans le matériau (Figure I-27, courbes 1 et 2).

La Figure I-28 permet de visualiser l'évolution de la conductivité thermique d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la température. La conductivité thermique chute de valeurs proches de 40 W/m.K à température ambiante à des valeurs proches de 17 W/m.K à 750°C (Skybakmoen, E. et al., 2008).

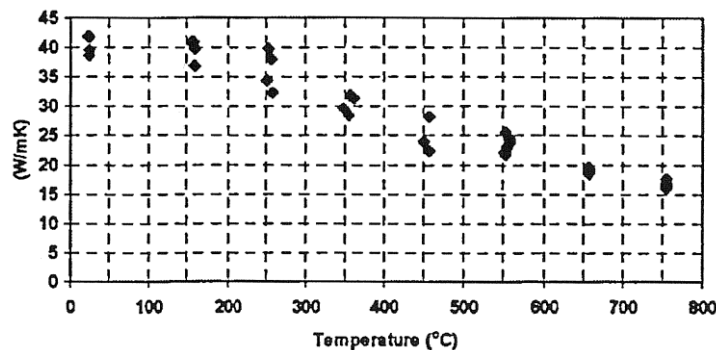


Figure I-28: Evolution de la conductivité thermique d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la température (Skybakmoen, E. et al., 2008).

Des exemples de valeurs de la conductivité thermique à température ambiante de différents matériaux à base de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont donnés dans le Tableau I. 2. La conductivité moyenne du matériau réfractaire est environ deux fois plus faible que celle de SiC. De plus, le nitrure de silicium dense obtenu par pressage à chaud possède une conductivité plus élevée qu'un nitrure de silicium poreux obtenu par frittage réactionnel.

Matériaux	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par pressage à chaud	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par frittage réactionnel	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Réfractaire
Conductivité Thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) à 20°C	63-155 (Reddy, N. K. et al., 1988)	15-43 (Reddy, N. K. et al., 1988)	9-30 (Reddy, N. K. et al., 1988)	24-50 (Skybakmoen, E. et al., 2008)

**Tableau I. 2 : Tableau comparatif des conductivités thermiques de différents matériaux (Reddy, N. K. et al., 1988; Skybakmoen, E. et al., 2008).**

La problématique de la conductivité thermique en présence de porosité a été évoquée dans le cas d'une U.V.E.O.M. (Krüger, J., 2003). Lors de la pose des tuiles, le contact avec les tubes collecteurs de chaleur est compromis par la présence d'une lame d'air liée à un mauvais contact tuile/tube. L'auteur note alors la perturbation de l'échange thermique entre la tuile et les tubes.

C'est pour éviter la présence de cette lame d'air limitant le transfert thermique, que la technologie des tuiles collées a été mise en place dans les U.V.E.O.M.. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour le collage, leurs propriétés thermiques conditionnent la qualité du transfert énergétique.

### **III.4 Propriétés mécaniques des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Dans les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la phase liante apporte un excellent comportement mécanique au matériau du fait de sa forte cohésion avec les agrégats (Rettore, R. P. et al., 1994). Cependant, certains paramètres ou conditions de sollicitations peuvent altérer ce comportement.

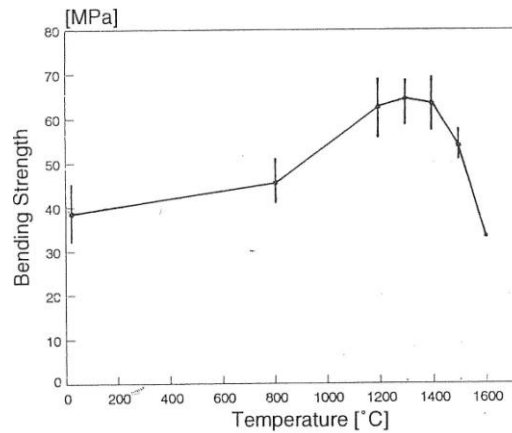
#### **III.4.A Résistance mécanique**

A ce jour, peu d'études ont concerné la résistance mécanique des matériaux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Toutefois, le comportement de la phase liante est proche de celui des nitrures obtenus par frittage réactionnel (Mukerji, J. et al., 1988). Mukerji a relié l'évolution de la contrainte à la rupture avec la microstructure du matériau (Mukerji, J. et al., 1988; Rakshit, J. et al., 2002).

La Figure I-29 représente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température d'essai (Kara, M. et al., 1995). La résistance maximale est atteinte dans la plage de température 1200-1400°C, soit pour une température proche de celle du frittage. Au-delà de 1500°C, la résistance est diminuée par l'apparition de phases vitreuses qui affaiblissent les performances de la liaison.

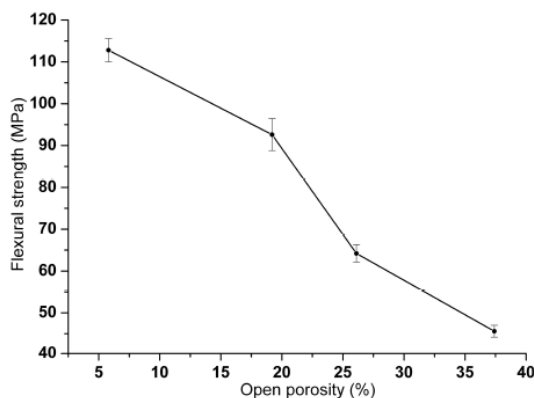
Selon Kara, la résistance mécanique est maximale à partir de 1200°C, du fait du différentiel d'expansion thermique entre les phases SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Kara, M. et al., 1995). En effet, à partir de 1100°C, le coefficient de dilatation de SiC est plus de deux fois supérieur à celui de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (respectivement 5,5 10<sup>-6</sup>.K<sup>-1</sup> et 2,4 10<sup>-6</sup>.K<sup>-1</sup>). Ceci a pour conséquence le développement de contraintes internes au sein du matériau. Ces contraintes ont un effet bénéfique sur le comportement du matériau à haute température. Elles se relaxent à partir de 1400°C, température de cuisson du matériau considéré dans cette étude. A ces niveaux de température, les coefficients de dilatation des deux phases sont très proches. Au cours du refroidissement, les agrégats de SiC se contractent davantage que les cristaux de la phase

liante, entraînant l'apparition de contraintes internes de traction qui peuvent conduire à l'amorçage de microfissures dans la phase liante. Toutefois, ce phénomène est réversible puisqu'une nouvelle montée en température conduira à la fermeture de ces microfissures.

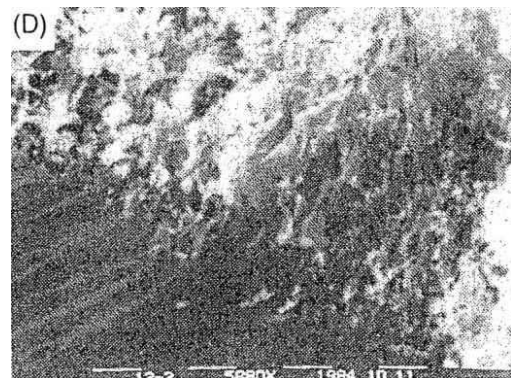


**Figure I-29 : Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion en fonction de la température d'essai (Kara, M. et al., 1995).**

La résistance mécanique évolue aussi avec les propriétés physiques du matériau, notamment avec les distributions de taille des agrégats et celles de la porosité (Ding, S. et al., 2007). Concernant la distribution de taille des agrégats de SiC, la résistance mécanique est optimale lorsque différentes classes granulométriques d'agrégats sont combinées (Rakshit, J. et al., 2002). En effet, avec une telle distribution d'agrégats, la porosité intergranulaire est plus faible. La résistance mécanique est alors élevée puisque les fissures s'amorcent le plus souvent au niveau des pores de grande taille. A titre d'illustration d'une telle évolution, la Figure I-30 représente l'évolution de la contrainte à rupture en flexion en fonction du taux de porosité ouverte d'un matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (Ding, S. et al., 2007).



**Figure I-30: Evolution de la contrainte à rupture en flexion d'un matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> poreux selon le taux de porosité ouverte (Ding, S. et al., 2007).**



**Figure I-31: Micrographie d'un faciès de rupture d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : clivage d'agrégats de SiC et aspect de la matrice nitrurée (Peng, D. Y. et al., 1989).**

### III.4.B Mode de rupture

Plusieurs études ont mis en évidence que le mode de rupture des matériaux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est transgranulaire, autant pour la matrice que pour les agrégats (Peng, D. Y. et al., 1989; Rettore, R. P. et al., 1994; Rakshit, J. et al., 2002). L'observation du faciès de rupture

de la Figure I-31 permet de constater que les agrégats de SiC sont clivés et que la phase liante est ancrée aux agrégats.

### III.4.C Résistance aux chocs thermiques

La résistance aux chocs thermiques de ces matériaux a également fait objet de quelques études (Rettore, R. P. et al., 1994; Wang, G. X. et al., 1998; Woo, S. K. et al., 2001). D'une part, la résistance mécanique d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est fortement affectée par les chocs thermiques, comme l'illustre la Figure I-32-a. La plus forte diminution a lieu lors des premiers chocs thermiques. Dans le cas considéré, lors des trois premiers chocs, des fissures s'amorcent en surface et à l'intérieur du matériau. Puis, lors des chocs suivants, les fissures ne font que poursuivre leur propagation (Wang, G. X. et al., 1998). Selon l'auteur, deux types de fissures se développent :

- Les fissures aux interfaces qui sont longues et qui séparent les agrégats de SiC et la phase liante, diminuant fortement la résistance mécanique de la tuile,
- Les fissures intragranulaires qui sont plus courtes mais nombreuses dans les agrégats, fragilisant fortement le matériau. La phase liante est intacte mais la résistance du matériau en est diminuée.

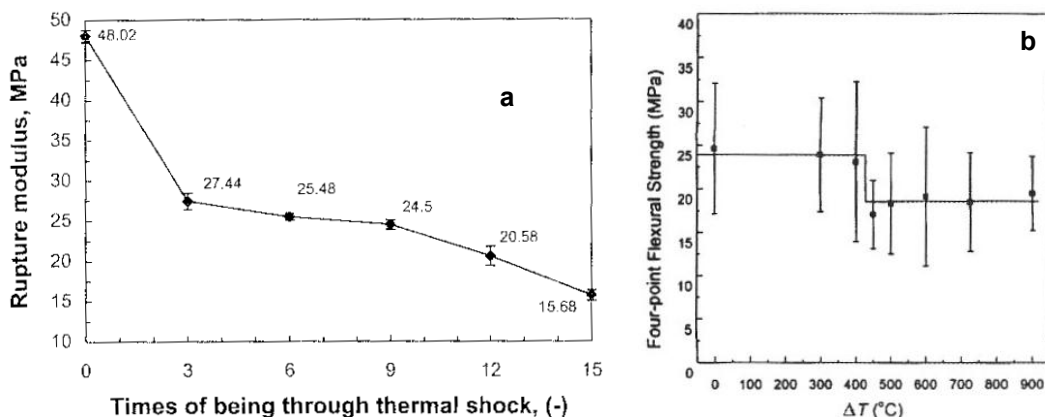


Figure I-32 : Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion (a) selon le nombre de chocs thermiques (Wang, G. X. et al., 1998) et (b) selon l'amplitude du choc thermique (Woo, S. K. et al., 2001).

D'autre part, l'effet de l'amplitude des chocs thermique a également été déterminé à partir des résultats d'essais de flexion (Figure I-32-b) (Woo, S. K. et al., 2001). Pour un écart de 425°C, la contrainte à la rupture est diminuée de 25% par rapport à sa valeur initiale. Woo et al. ont aussi déterminé la valeur théorique de l'écart critique de température ( $\Delta T_c = 336^\circ\text{C}$ ) mais aussi celui de la phase liante sans la présence d'agrégats de SiC ( $\Delta T_c = 253^\circ\text{C}$ ). Ainsi la présence d'agrégats de SiC augmente la résistance aux chocs thermiques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Concernant cet écart de température critique, la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales est attribuée à la taille des cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et à la présence de SiC.

### III.5 Description et propriétés des réfractaires SiC-SiAlON

Les briques en réfractaire SiC-SiAlON sont élaborées par un procédé similaire à celui des briques SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, avec un ajout d'alumine dans le mélange initial. Lors du frittage

réactionnel, le nitrure qui se forme s'enrichit en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , via une solution solide, pour former des phases SiAlON. La composition chimique des phases SiAlON s'étend sur une large gamme dans le système  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . La phase nommée SiAlON- $\beta$  correspond plus exactement à  $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$  ( $Z=0$  à 4,2) dont la structure dérive de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ . La phase SiAlON- $\text{O}'$  provient, elle, de la structure cristallographique de  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ .

La morphologie des phases SiAlON dépend fortement de la stœchiométrie et du mode de mise en œuvre du matériau. Ainsi, la description des microstructures devient plus complexe et l'identification des phases dans les matériaux SiC-SiAlON est plus difficile que dans le cas des matériaux SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , en particulier lorsque des observations morphologiques sont réalisées. Différentes morphologies sont décrites dans la littérature par Z. Zhiping. Dans le cas d'un premier matériau, Zhiping et al. ((Zhiping, Z. et al., 1993)) proposent une description de la morphologie des SiAlON en bande ou en prismes hexagonaux (Figure I-33). Le réseau ainsi formé est très adhérent aux agrégats de SiC. Pour un second matériau, le même auteur décrit la morphologie par la présence de phases  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous forme de fibres et d'une solution solide de  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  sous forme granulaire (Zhiping, Z. et al., 1992).

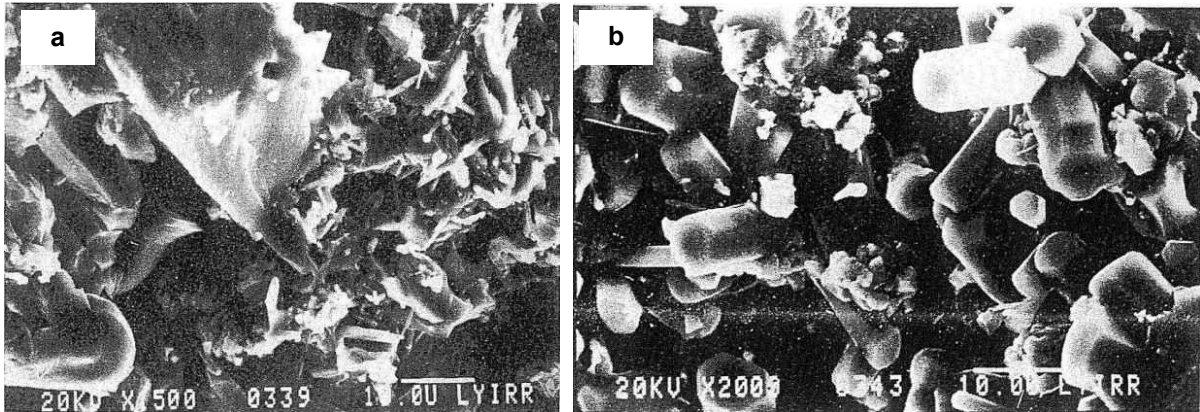


Figure I-33 : Morphologies de la phase liante de briques réfractaires SiC-SiAlON : (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous forme de prismes hexagonaux et (b)  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  sous forme granulaire (Zhiping, Z. et al., 1993).

La présence d'alumine dans les matériaux SiC-SiAlON a une forte influence sur les propriétés de ces réfractaires. D'une part, la densité augmente et la porosité décroît avec l'augmentation du facteur Z dans la stœchiométrie du composé  $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$  (Figure I-34-a). D'autre part, le comportement mécanique dépend fortement de la teneur en SiAlON puisque la contrainte à la rupture à 20°C augmente jusqu'à une teneur de 30% en SiAlON (Figure I-34-b) (Zhiping, Z. et al., 1993).

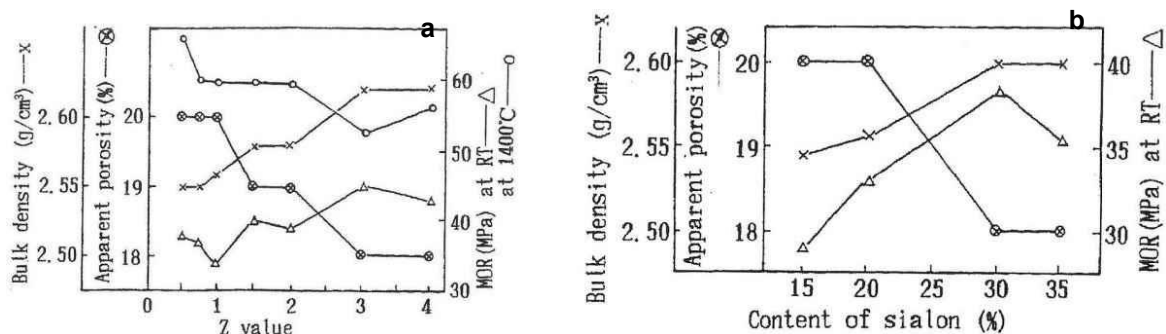


Figure I-34 : Evolutions des propriétés d'un matériau SiC-SiAlON selon (a) la valeur Z et (b) la teneur en SiAlON (Zhiping, Z. et al., 1992).

La contrainte à la rupture d'un matériau SiC-SiAlON, obtenue en flexion à température ambiante et à 1400°C, est représentée Figure I-35 (Sakaguchi, M. et al., 1991). La contrainte à rupture augmente avec des valeurs croissantes de Z car la liaison matrice-agrégats devient plus résistante. Toutefois la résistance mécanique diminue pour  $Z > 2$  car la teneur en alumine est trop importante dans la matrice, ce qui affaiblit les propriétés de la phase liante. Dans ce cas, les valeurs de la contrainte à la rupture, à température ambiante et à haute température, sont proches pour  $Z=1$  et  $Z=2$ . Cependant, les évolutions de la contrainte à la rupture en fonction des valeurs de Z diffèrent de celles présentées Figure I-34-a. Cette évolution de la résistance du matériau avec la température est la plus fréquente dans la bibliographie. Sakaguchi et al. ont proposé des éléments complémentaires pour l'interprétation de cette évolution :

- Lors de la montée en température, les contraintes résiduelles s'éliminent,
- A température ambiante, la matrice présente une faible résistance mécanique, la propagation de fissure n'est donc pas freinée,
- A haute température, la résistance mécanique est accrue par la présence de plasticité dans la matrice.

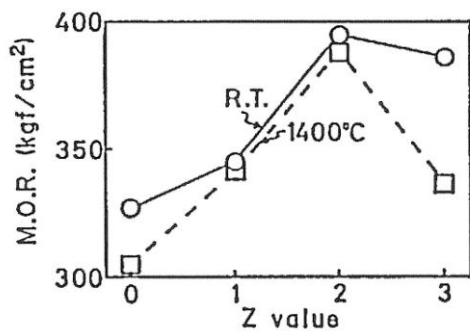


Figure I-35 : Relation entre la valeur Z de SiAlON et le module à rupture à température ambiante (RT) et à 1400°C (Sakaguchi, M. et al., 1991).

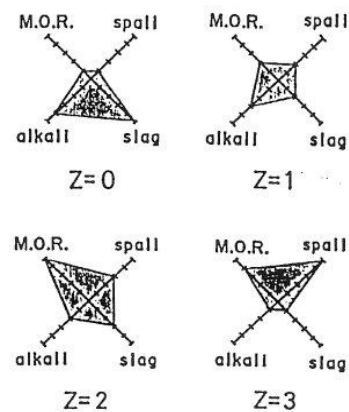


Figure I-36 : Evaluation des propriétés des briques SiC-SiAlON (Sakaguchi, M. et al., 1991).

Han a observé les modes de rupture dans un matériau SiC-SiAlON (Han, R. B. et al., 2003). La différence des coefficients de dilatation de la matrice et des agrégats fait apparaître des contraintes à l'interface SiC-SiAlON, créant des microfissures qui se transforment ensuite en macrofissures. D'autre part, l'auteur a observé le contournement des agrégats de SiC par les fissures, ce qui contribue, avec l'énergie surfacique des microfissures, à l'augmentation de la résistance à rupture.

La résistance aux chocs thermiques des réfractaires SiC-SiAlON est similaire à celle des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Zhiping, Z. et al., 1993).

En synthèse, la Figure I-36 résume les évolutions de propriétés chimiques et mécaniques pour différentes valeurs de Z. L'état Z=0 correspond aux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui sont des matériaux stables chimiquement mais aux performances mécaniques moindres d'après cette représentation. Les matériaux SiC-SiAlON, avec des valeurs de Z plus élevées, sont plus résistants mécaniquement mais moins chimiquement. Ce sont les briques Z=2 qui constituent un des meilleurs compromis entre les différentes propriétés.

### III.6 Comparaison des propriétés selon la nature de la liaison

Le Tableau I. 3 représente les propriétés physiques, mécaniques et thermiques de réfractaires comprenant entre 70 et 80% de SiC et de liaison SiAlON, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> (Zhiping, Z. et al., 1992). Les propriétés physiques des différents réfractaires considérés sont dépendantes de la mise en oeuvre du matériau. La densité de ces réfractaires est comprise entre 2,65 et 2,72 g/cm<sup>3</sup>, par contre le taux de porosité ouverte varie fortement selon le matériau. Ce tableau met notamment en évidence que les matériaux SiC-SiAlON sont légèrement plus denses (2,7 g/cm<sup>3</sup>) que les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2,65 g/cm<sup>3</sup>) pour une porosité ouverte similaire (14 - 15%).

Concernant les propriétés mécaniques, d'une part, la liaison SiAlON est plus résistante mécaniquement que la liaison Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. D'autre part, les performances mécaniques des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> augmentent avec la température, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux SiC-Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> et SiC-SiAlON, pour lesquels la contrainte à rupture diminue légèrement. Les propriétés thermiques n'ont pas d'évolution significative entre les différents réfractaires base SiC. Toutefois, la conductivité thermique de SiC-SiAlON diminue entre 800°C et 1200°C.

Product	I	II	A	B	C	Brick (China)
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiAlON	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiAlON	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiAlON	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Bonding phase						
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	2,71	2,72	2,60-2,70	2,65	2,7	2,68
apparent porosity (%)	15	12,1	10-15	14,3	14	15
CCS (MPa)	208	219		161	213	194
MOR (MPa) at RT	52	57,7	55	43	47	39,7
at 1400°C	50	51,5	55	54	48	42,8
Mean thermal expansion (20-1000°C, x10 <sup>-5</sup> /°C)	4,7	5	4,7	4,7	5,1	
Thermal conductivity at 800°C (W/m.K)	18,4		16,2	16,3	20	
at 1200°C	14,6				17	
Chemical composition (%)						
SiC	> 70	> 70	70-80	75,6		70,86
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> , SiAlON)	> 20	> 20	18-23	20,6		25,56

**Tableau I. 3 : Propriétés de matériaux à base de SiC avec différentes phases liantes nitrurées ou oxynitrurées (Zhiping, Z. et al., 1992).**

D'autres travaux ont établi des comparaisons entre les différentes propriétés de matériaux à base de SiC (Komac, M., 1981; Mukerji, J. et al., 1988; Rettore, R. P. et al., 1994). Par type de liaison, ces réfractaires peuvent être classés selon des propriétés mécaniques croissantes : argile, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC (Mukerji, J. et al., 1988).

En plus de la nature de la liaison, la teneur et la taille des agrégats de SiC peuvent impliquer des changements dans le comportement mécanique d'un matériau (Komac, M., 1981). La Figure I-37 représente l'évolution de la contrainte à la rupture de réfractaires SiC en fonction de la température. Des évolutions similaires sont observées pour tous les réfractaires considérés. La contrainte à la rupture augmente avec la température, jusqu'à l'atteinte de la contrainte maximale. Avec la montée en température, les défauts de la matrice se cicatrisent et les contraintes internes se relâchent. Au-delà de la contrainte maximale, les performances mécaniques diminuent. La température correspondant à la diminution de performance diffère selon le type de liaison. Par exemple, dans le cas d'une liaison argile, cette température est de l'ordre de 1000°C, correspondant à la température d'apparition de phases vitreuses dans la matrice. Dans le cas d'une liaison Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la chute de la contrainte à la



rupture, qui a lieu à 1200°C, est liée à l'apparition de silice vitreuse dans le matériau.

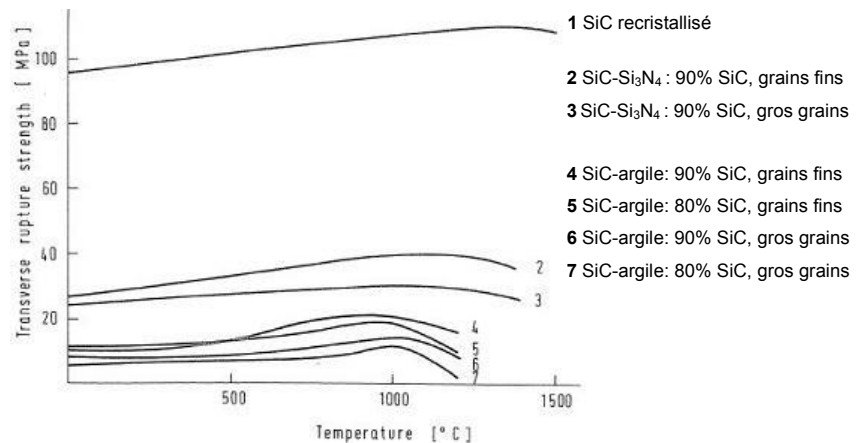


Figure I-37 : Contrainte à la rupture à haute température de différents réfractaires à base de SiC d'après (Komac, M., 1981).

## IV. Oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON

Dans les paragraphes suivants, une première partie est consacrée aux cinétiques d'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant, ainsi qu'à leur modélisation. Afin de mieux expliquer les phénomènes complexes qui se produisent dans ces matériaux, l'oxydation de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est traitée en considérant les évolutions de la phase liante au point de vue cristallographique et morphologique, en prenant aussi en considération d'autres systèmes tels que les composites SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et les nitrures élaborés par frittage réactionnel. Les cinétiques d'oxydation sous air ambiant et sous CO<sub>2</sub> sont comparées et l'influence de l'hétérogénéité du matériau sur la cinétique est démontrée.

Une majeure partie de la littérature des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> porte sur l'oxydation de ces matériaux sous air ambiant et dans une moindre mesure sous air humide. Concernant ce dernier environnement, il existe quelques études du comportement à l'oxydation, relevant principalement de l'industrie de l'élaboration de l'aluminium. En dernier lieu, le comportement à l'oxydation des réfractaires SiC-SiAlON est traité.

### IV.1 Oxydation sous air ambiant des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Cette partie relate les cinétiques d'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant ainsi que les évolutions microstructurales de la phase liante qui en découlent. En effet, du fait de son caractère poreux et de la finesse des cristaux qui la constitue, c'est la phase liante de ces matériaux qui s'oxyde principalement (Rakshit, J. et al., 2002; Zymla, A. et al., 2004; Wang, Z. et al., 2009). La surface spécifique caractéristique de la phase liante est en effet considérablement plus élevée que celle de la phase SiC. Ceci a d'ailleurs amené certains auteurs à considérer que l'oxygène intervenant dans les processus d'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est entièrement fixé par les phases Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Zymla, A. et al., 2004).

De plus, comme il a été écrit précédemment au paragraphe III.1, le réseau de porosité

influence fortement l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ainsi, l'oxydation de ces matériaux se rapproche de l'oxydation de nitrures de silicium poreux obtenus par frittage réactionnel (Porz, F. et al., 1984; Belair, P., 1988; Holling, G. E. et al., 1995). Des régimes d'oxydation similaires à ceux des réfractaires sont également retrouvés dans les composites SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Lopez, H. F. et al., 2000).

## IV.1.A Cinétiques d'oxydation

### IV.1.A.1 Evolution des cinétiques

Plusieurs études font état de cinétiques d'oxydation de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Johnston, M. W. et al., 1990; Woo, S. K. et al., 2001; Gao, W. et al., 2002; Zymła, A. et al., 2004). Les Figure I-38 et Figure I-39 représentent des évolutions de la prise de masse entre 850°C et 1200°C, pour deux nuances de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Woo, S. K. et al., 2001; Zymła, A. et al., 2004). Deux types d'évolutions cinétiques, ou de régime, se distinguent:

- A basse température, l'oxydation se fait de façon continue (Holling, G. E. et al., 1995). Dans ce cas, l'oxygène diffuse à l'intérieur du matériau conduisant à une oxydation appelée « oxydation interne ».
- A haute température, la prise de masse est très forte et rapide lors des premières heures de l'exposition puis elle ralentit fortement. L'oxydation se fait donc en deux étapes.

La transition entre les deux régimes d'oxydation dépend du matériau considéré, dépendant de la distribution du réseau de porosité mais aussi du nombre d'agrégats compris dans l'échantillon. A titre d'exemple, la transition entre ces deux régimes a lieu à 1100°C pour le matériau considéré à la Figure I-39 et à 1200°C pour celui considéré à la Figure I-38.

Le régime d'oxydation qui a lieu à haute température est le plus considéré dans la bibliographie. Ce régime en deux étapes est similaire à celui des nitrures poreux (Grathwohl, G. et al., 1978; Fox, D. S., 1994). Lors de la première étape, la prise de masse est très forte car la surface exposée à l'oxydation est à la fois externe et interne, du fait de la diffusion de l'atmosphère oxydante dans le matériau via le réseau de porosité. La formation de silice lors de l'oxydation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> conduit à une expansion volumique qui entraîne la diminution de la taille des pores (Ziegler, G. et al., 1987).

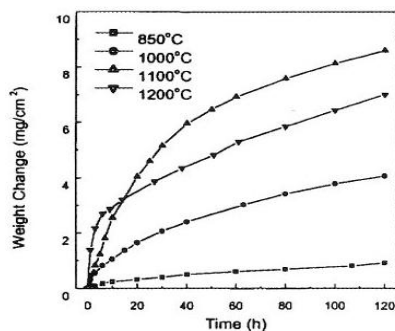


Figure I-38: Cinétiques d'oxydation d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sous air ambiant, pour des températures croissantes (Woo, S. K. et al., 2001).

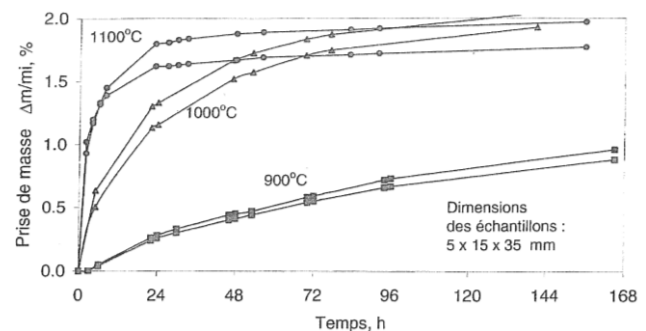


Figure I-39: Cinétiques d'oxydation d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant: Prises de masse pour des températures croissantes (Zymła, A. et al., 2004).

Le basculement vers la deuxième étape du régime a lieu quand l'épaisseur de la couche de silice formée est suffisante pour refermer certains pores du matériau. Cette seconde étape est alors régie par la perméabilité à l'oxygène de la couche de silice amorphe. Dans le cas d'une couche de silice cristallisée, ce sont les mécanismes de diffusion aux joints de grains qui gouvernent la diffusion, ralentissant fortement la cinétique d'oxydation (Grathwohl, G. et al., 1978).

#### IV.1.A.2 Modélisation

Les deux régimes d'oxydation caractéristiques des nitrures poreux ont fait l'objet de modélisations. Dans de tels cas, l'oxydation dépend de deux mécanismes principaux qui sont rappelés graphiquement sur la Figure I-40 établie par Holling (Holling, G. E., 1993). Dans cette représentation, il reprend les hypothèses et exposées par Porz et al. (Porz, F. et al., 1984) qui considère que ces deux mécanismes sont :

- la vitesse de réaction entre l'atmosphère oxydante et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , vitesse qui croît de manière exponentielle avec la température selon une loi d'Arrhenius de type Éq. I.1 :

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Éq. I.1}$$

où K : Vitesse de réaction entre l'oxygène et le substrat, T : Température, A : Facteur pré-exponentiel et E : Energie d'activation.

- La capacité des espèces diffusantes à accéder au réseau de porosité interne par diffusion en phase gazeuse (diffusion de type Knudsen). Cette diffusion dépend de la température et du diamètre des pores selon une loi de type Éq. I.2 :

$$D_{\text{Knudsen}} \propto \sqrt{TR} \quad \text{Éq. I.2}$$

où  $D_{\text{Knudsen}}$  : Coefficient de diffusion, R : rayon du pore et T : Température

Le rôle de chacun des mécanismes est représenté schématiquement en Figure I-40. Cette figure illustre le fait que les deux lois se croisent à 1150°C. A cette température, la vitesse de réaction entre les espèces oxydantes de l'atmosphère et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a augmenté de telle sorte que l'oxygène réagit avec le solide avant qu'il n'ait la possibilité de diffuser sur une distance significative par rapport à la surface du matériau. Le résultat de l'oxydation est que les pores se retrouvent obturés ou avec des diamètres près de la surface extérieure du solide fortement réduits en diamètre (Figure I-41-B). En dessous de 1150°C, la vitesse de réaction est faible et l'oxygène peut diffuser sur de longues distances dans la porosité du matériau avant de réagir. Il en résulte la formation d'une couche de silice relativement homogène dans le matériau. Au-dessus de 1150°C, la réaction d'oxydation est rapide et les pores se retrouvent rapidement obturés par la croissance de la couche de silice (Figure I-41-A).

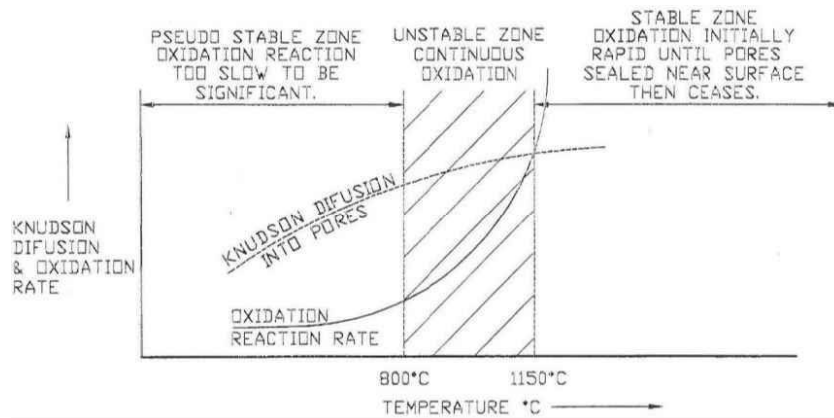


Figure I-40 : Evolution des deux lois intervenant dans l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon la température (Holling, G. E., 1993).

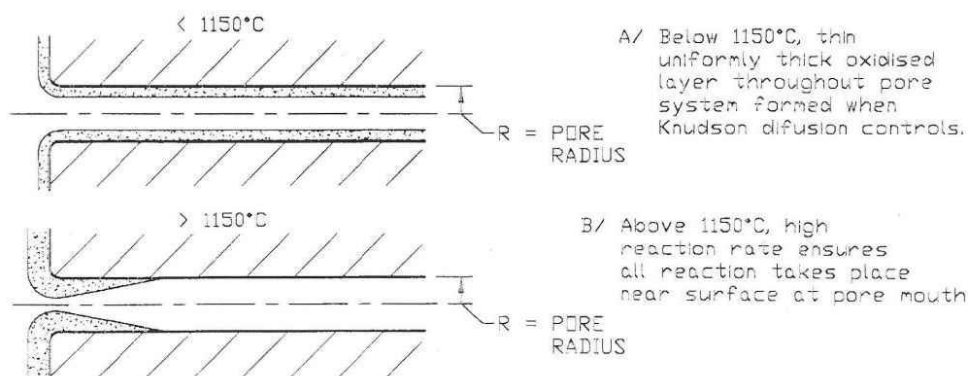
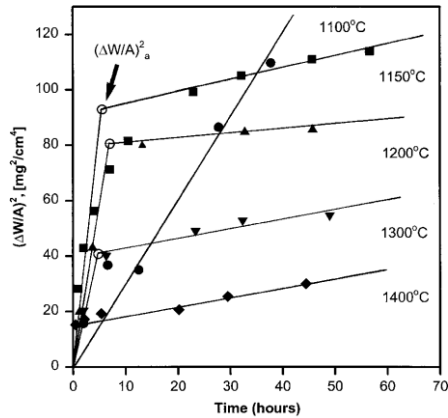


Figure I-41 : Schématisation de la formation de la couche d'oxyde dans les pores d'un matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon la température (Holling, G. E., 1993).

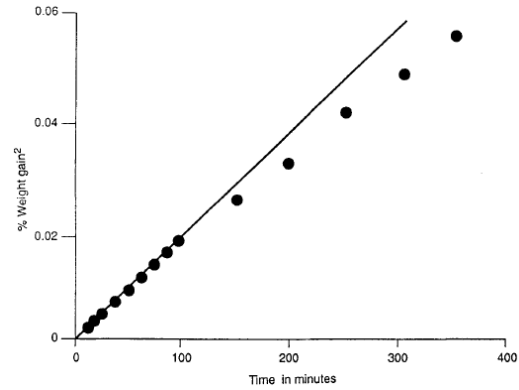
Comme constaté avec les cinétiques d'oxydation (IV.1.A.1), le changement de régime d'oxydation a lieu sur une plage de températures comprises entre 800°C et 1150°C. Toutefois, pour des températures inférieures à 800°C, la réaction d'oxydation est trop lente pour être significative (Holling, G. E., 1993). Au-delà de 1150°C, le développement de la couche d'oxyde au niveau des embouchures de pores est très rapide, entraînant la fermeture de ces dernières. Le rayon critique des pores concernés par les deux régimes n'est pas précisé dans ces travaux.

A partir de ces deux phénomènes physiques, différentes lois d'oxydation ont été proposées pour modéliser l'oxydation. Lorsque la réaction d'oxydation est contrôlée par la diffusion dans la couche d'oxyde, plusieurs auteurs proposent une loi parabolique, surtout dans le cas à basse température (Lopez, H. F. et al., 1998; Gao, W. et al., 2002).

La modélisation devient plus complexe pour le régime d'oxydation à haute température. En effet, l'oxydation peut être approchée soit par une loi parabolique en deux étapes dont, la seconde a une cinétique plus lente (Figure I-42) (Lopez, H. F. et al., 1998), soit par une loi asymptotique (Gao, W. et al., 2002).



**Figure I-42 : Modélisation parabolique de la cinétique d'oxydation de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Lopez, H. F. et al., 2000).**



**Figure I-43: Déviation de la loi parabolique pour une oxydation à 800°C d'un matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Thorley, M. et al., 1994).**

D'après Thorley et al. (Thorley, M. et al., 1994), c'est une loi puissance généralisée (Éq. I.3) qui approche le mieux le comportement à l'oxydation. En effet, la modélisation parabolique de l'oxydation à 800°C dévie du comportement observé au bout de 100h, le comportement étant davantage approché par une loi quadratique (Figure I-43). Ainsi, l'oxydation peut être considérée comme composée de plusieurs étapes correspondant à une succession d'étapes avec des valeurs de  $n$  croissantes ( $\Delta W$  : Prise de masse,  $n$  : Exposant,  $k_n$  : Constante de vitesse,  $t$  : Temps,  $C$  : Constante).

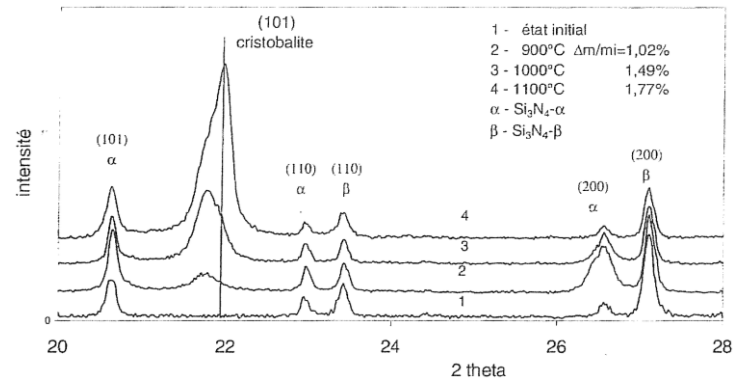
$$\Delta W^n = k_n t + C^n \quad \text{Éq. I.3}$$

#### IV.1.B Evolutions cristallographiques et morphologiques de la phase liante

Les régimes d'oxydation, mis en évidence avec l'étude des cinétiques, traduisent différentes évolutions morphologiques, en particulier dans la phase liante mais aussi dans le réseau de porosité. L'analyse de la composition cristalline et des propriétés physiques de matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air ambiant donne des indications complémentaires sur les régimes d'oxydation.

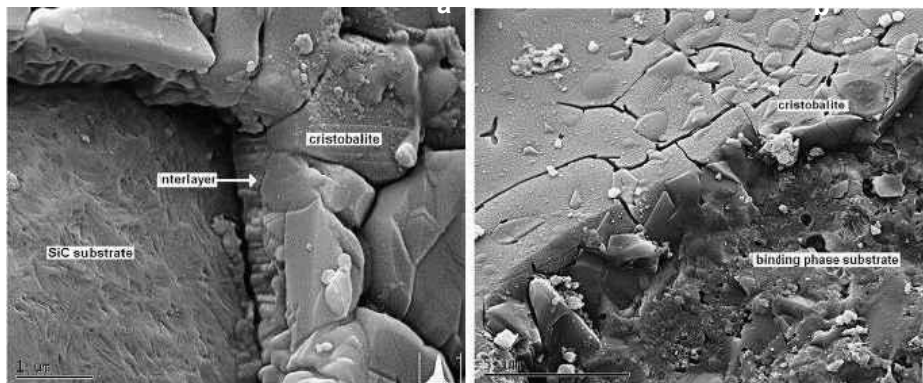
##### IV.1.B.1 Description de la couche d'oxyde

L'analyse d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par diffraction des rayons X après oxydation sous air ambiant montre l'apparition d'un pic supplémentaire à partir de 900°C (Figure I-44), par rapport au diffractogramme du matériau brut d'élaboration. Son intensité augmente avec la température. Jusqu'à 1000°C, il est indiqué que le produit de la réaction est principalement de la silice amorphe qui a amorcé une cristallisation en surface sous forme de cristobalite (Zymla, A. et al., 2004) ou de tridymite (Gao, W. et al., 2002). A 1100°C, ce pic est très intense et il correspond à la cristobalite. Les pics des phases de nitrure n'évoluent pas de façon significative avec l'oxydation.



**Figure I-44 : Spectres de diffraction de rayons X d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air ambiant entre 900°C et 1100°C, pendant 200h (Zymła, A. et al., 2004).**

La nature des couches formées après oxydation diffère selon le substrat (Horváth, E. et al., 2008). En effet, pour un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé durant 8 heures à 1510°C, Horváth a identifié qu'une couche d'oxyde se formait, intermédiaire à SiC et à la couche de cristobalite, et composée de particules de formes allongées (Figure I-45-a). Au contraire, lors de la formation de la couche d'oxyde sur la phase liante, aucune couche intermédiaire n'est présente (Figure I-45-b).



**Figure I-45 : Réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Micrographies de couches d'oxyde formées sur un agrégat de SiC(a) et sur la phase liante (b) après oxydation à 1510°C pendant 8 heures (Horváth, E. et al., 2008).**

Le suivi des évolutions de phase liante lors de l'oxydation concerne principalement la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α (Zymła, A. et al., 2004). En effet, par sa forte surface spécifique dans la phase liante, elle s'oxyde préférentiellement, bien que thermodynamiquement l'oxydation de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β soit la plus favorable (III.1). Afin de mieux comprendre l'oxydation de la phase liante, il est possible de considérer l'oxydation de chaque grain séparément et d'assimiler son comportement à l'oxydation comme celui d'un grain de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur. Les formes allotropiques de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diffèrent sur le plan cristallographique, impliquant deux comportements à l'oxydation distincts (Backhaus-Ricoult, M. et al., 2002).

Ainsi, dans le cas de l'oxydation de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, la cristallisation de la silice amorphe se fait rapidement. Une couche d'oxyde composée de grains fins se forme alors (Figure I-46-b). Au contraire, dans le cas de l'oxydation de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, la germination de SiO<sub>2</sub> est plus difficile, conduisant à des cristaux allongés et peu nombreux (Figure I-46-a). Ainsi, dans les nitrures denses, la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α a une résistance à l'oxydation plus forte que la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β.

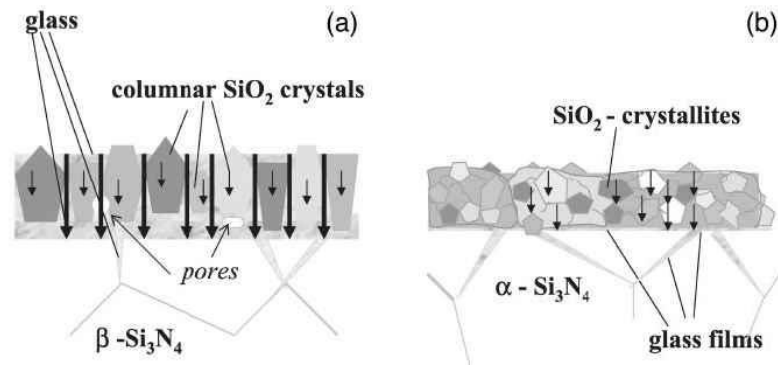


Figure I-46 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un matériau riche en phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β (a) et sur un matériau riche en phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α (b). La diffusion de l'oxygène dans chaque film est représentée par des flèches longues dans la silice amorphe (diffusion rapide) et par de flèches courtes dans les cristaux de silice (diffusion lente) (Backhaus-Ricoult, M. et al., 2002).

#### IV.1.C Oxydation des éléments structurants

Comme il a été relaté précédemment, l'évolution morphologique de la phase liante des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est un point important puisqu'elle s'oxyde davantage que les agrégats de SiC. Les études considérées jusqu'alors traitent principalement de l'évolution de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α sur une large gamme de température allant de 800°C à 1500°C (Johnston, M. W. et al., 1990; Lopez, H. F. et al., 1998; Zymła, A. et al., 2004; Horváth, E. et al., 2008). Le paragraphe suivant décrit l'évolution morphologique des éléments structurants de la phase liante lors de l'oxydation.

La Figure I-47-a représente une modélisation phénoménologique d'un élément structurant après oxydation à haute température, modélisation proposée par Zymła et al. (Zymła, A. et al., 2004). Le cœur de l'élément, en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, garde son aspect initial et semble peu affecté par l'oxydation. Au contraire, comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α entourant le cœur de l'élément est dans un état oxydé. Ainsi au cours de l'oxydation, les cristaux équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α sont d'abord recouverts d'une couche de silice puis, après un certain temps d'exposition à l'atmosphère oxydant, ils sont entièrement transformés en silice.

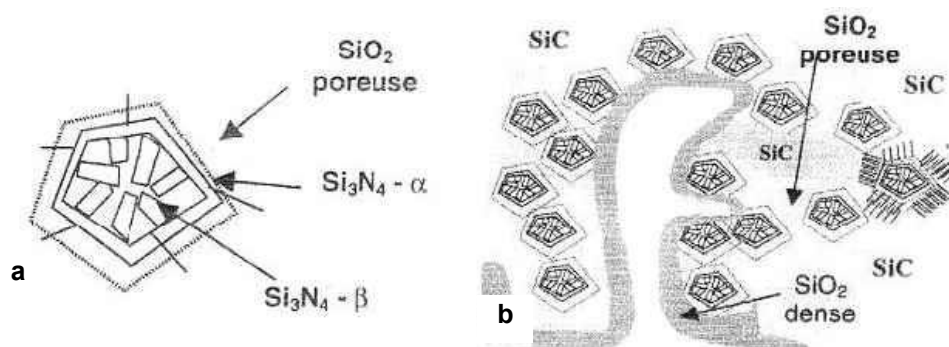


Figure I-47 : Modélisation phénoménologique de l'oxydation d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) à l'échelle d'un élément structurant et (b) à l'échelle d'un enchevêtrement d'élément structurant (Zymła, A. et al., 2004).

La Figure I-47-b schématise la phase liante après oxydation. Comme à l'état initial, les éléments structurants sont juxtaposés, toutefois la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α étant oxydée, c'est une couche de silice qui lie les éléments structurants et les agrégats de SiC. L'ensemble de ces

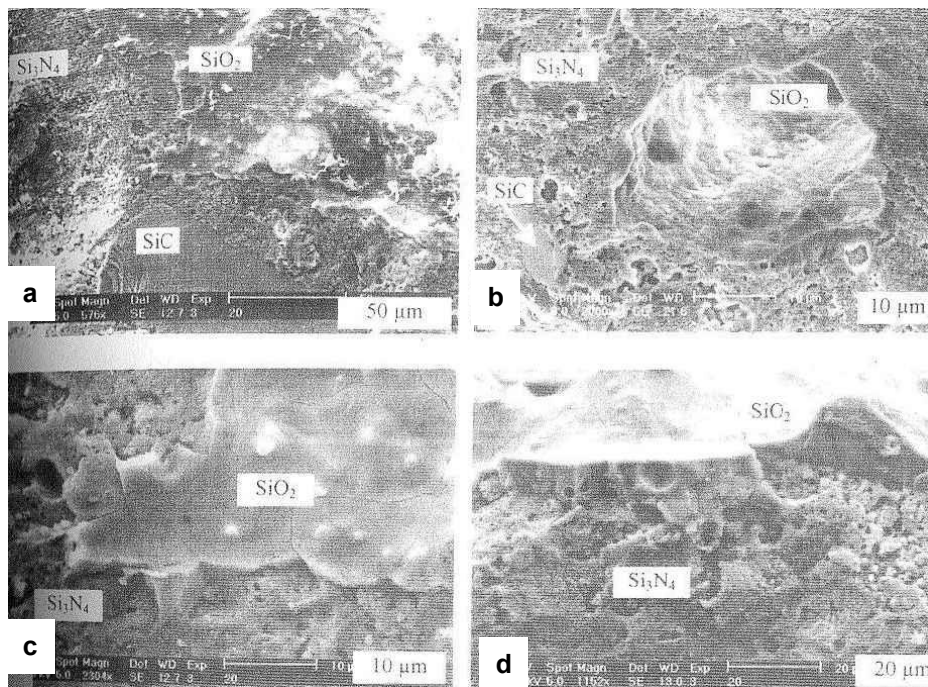
grains contenant une certaine porosité, la couche de silice qui se forme est décrite comme poreuse.

Sur les parois des canaux de porosité, une autre couche de silice, avec des caractéristiques différentes, se forme. En effet, les aiguilles recouvrant initialement les parois de ces canaux s'oxydent fortement et forment une couche de silice dense dont l'épaisseur croît avec le temps d'exposition à l'atmosphère oxydante. Cette couche est nommée « SiO<sub>2</sub> dense », elle est décrite plus en détail dans le paragraphe suivant.

#### IV.1.C.1 Evolution de la porosité

La distribution de la porosité est un paramètre influant lors de l'oxydation car la croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue l'interconnectivité entre les macropores et les micropores (Ziegler, G. et al., 1987). L'évolution de la porosité augmente alors le nombre de pores en forme de « bouteille d'encre » (« ink-bottle ») et peut même aller jusqu'à créer des pores fermés (Zymla, A. et al., 2002).

Les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α recouvrant les parois des pores disparaissent sous l'action de l'oxydation. La Figure I-48 représente une couche de silice dense recouvrant les parois de plusieurs porosités (Zymla, A. et al., 2004). Ainsi, la porosité initialement présente dans la phase liante se comble partiellement par la formation de silice, ce qui augmente la résistance mécanique du réfractaire.

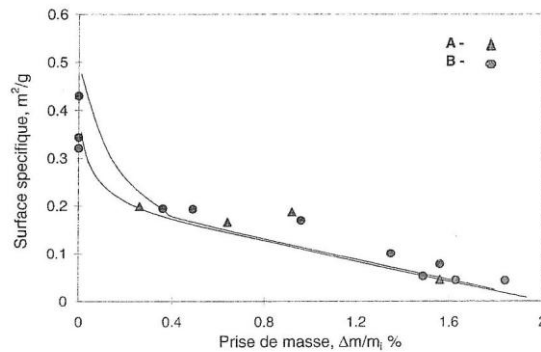


**Figure I-48 : Micrographies d'un faciès de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé à 1100°C : Mise en évidence de couches de silice dense formées sur les parois de pores. (Zymla, A. et al., 2004).**

L'oxydation des aiguilles se remarque lors de l'analyse de la surface spécifique du matériau en fonction de l'oxydation (Zymla, A. et al., 2004). En effet, la morphologie initiale des cristaux couvrant les parois de pores est associée à une surface spécifique importante. Au cours de l'oxydation, les aiguilles recouvrant les pores se transforment en une couche de silice rendant la surface de ces pores dense et lisse (Zymla, A. et al., 2002).

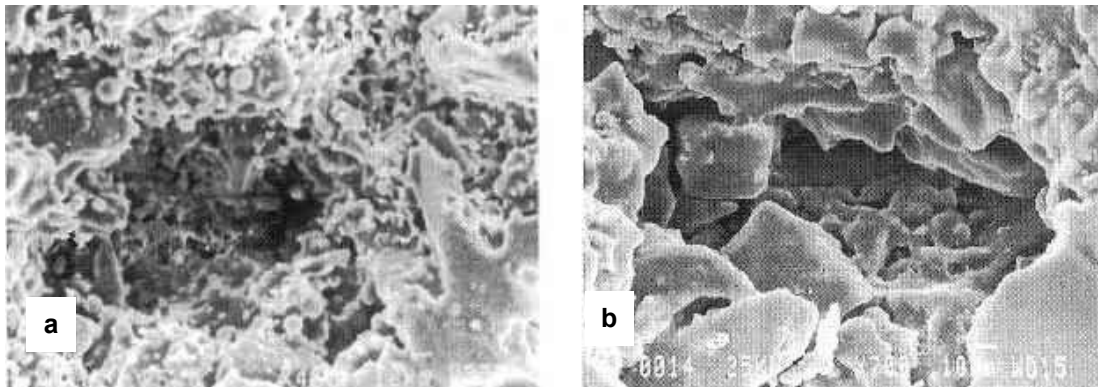


La Figure I-49 montre l'évolution de la surface spécifique pour deux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, dans le cas d'une oxydation sous air ambiant. La surface spécifique décroît de moitié pour des prises de masse faibles (environ 0,4%) puis elle continue à décroître, de manière ralentie, pour des prises de masse croissantes. Dans cet exemple, le matériau B contient moins d'aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α que le matériau A. Cette différence conduit à un écart de surface spécifique notable au début de l'oxydation. Toutefois, les valeurs de surface spécifique mesurées après oxydation se confondent rapidement entre les matériaux A et B.



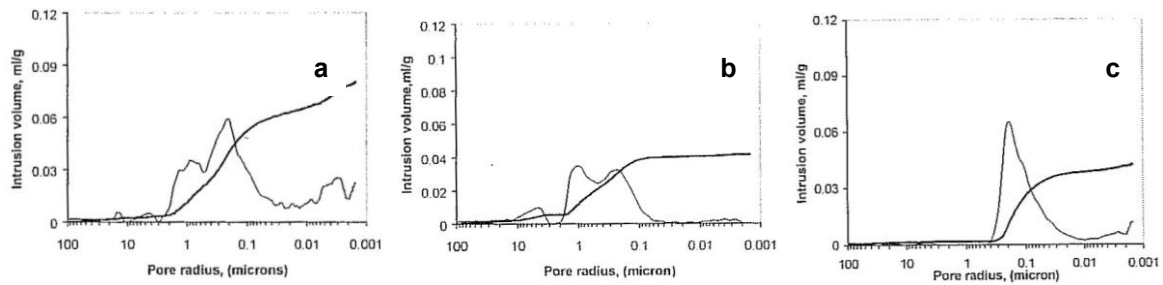
**Figure I-49 : Comportement à l'oxydation de deux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (A et B) : Variation de la surface spécifique en fonction de la prise de masse liée à l'oxydation sous air ambiant (Zymla, A. et al., 2004).**

Les caractéristiques géométriques des embouchures pores sont aussi modifiées lors de l'oxydation. Au niveau de telles embouchures, les micrographies de la Figure I-50 mettent en évidence qu'après 200h d'exposition à 1200°C, la microstructure est plus dense qu'après 140h. Cependant l'auteur n'observe pas l'oxydation des aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α recouvrant les parois mais la formation de silicates, produits de l'oxydation (Gao, W. et al., 2002).



**Figure I-50: Micrographies de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydés à 1200°C sous air ambiant après des durées d'exposition de 140h (a) et de 200h (b) (Gao, W. et al., 2002).**

L'évolution de la distribution de porosité avec l'oxydation peut-être également suivie par porosimétrie mercure (Gao, W. et al., 2002). Toutefois, la caractérisation par cette technique d'un réseau de pores interconnectés ne donne pas un aperçu du réseau réel. Ces résultats sont donc à considérer avec prudence. A l'état brut, la distribution est bimodale avec des diamètres de pores compris entre 0,05 et 2  $\mu m$  (Figure I-51-a). Après une oxydation à 1000°C durant 90 heures (Figure I-51-b), la fermeture des pores se note par la forte diminution du volume de mercure introduit dans le matériau, et pour chaque classe de pores.



**Figure I-51 : Oxydation d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Distribution de la porosité à l'état brut (a) ; après oxydation 90h à 1000°C (b) et après oxydation 90h à 1200°C (c) (Gao, W. et al., 2002).**

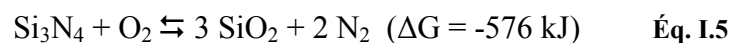
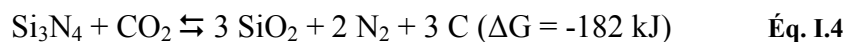
Dans le cas d'une oxydation à 1200°C (Figure I-51-c), la distribution devient monomodale avec des diamètres de pores très petits (entre 0,4 et 0,02µm). De plus, peu de mercure a été introduit dans le matériau pour ces conditions d'oxydation.

Cette partie montre qu'il existe plusieurs méthodes complémentaires pour caractériser les évolutions du réseau de porosité au cours de l'oxydation. Une première observation morphologique permet d'observer les couches de silice formées au cours de l'oxydation. Une analyse physique de la phase liante relie les observations aux phénomènes physiques. La porosimétrie mercure permet une forme de quantification des caractéristiques du réseau de porosité et souligne la présence de deux régimes lors de l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, notamment par le passage d'une distribution bimodale à une distribution monomodale après oxydation à 1200°C.

#### **IV.1.D Comparaison des cinétiques d'oxydation sous air ambiant et sous CO<sub>2</sub>**

Dans des applications industrielles à haute température, les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peuvent être en contact avec d'autres espèces gazeuses oxydantes (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO). Ainsi certaines études ont comparé les cinétiques d'oxydation obtenues sous air ambiant avec celles obtenues dans un milieu contenant du CO<sub>2</sub> (Thorley, M. et al., 1994; Zymla, A. et al., 2002; Skybakmoen, E. et al., 2005).

D'après les réactions thermodynamiques dans les deux milieux, c'est sous air ambiant que l'oxydation se produit le plus rapidement (Skybakmoen, E. et al., 2005) :



La Figure I-52 représente des cinétiques d'oxydation dans un milieu de CO<sub>2</sub> (Zymla, A. et al., 2002). Comme sous air ambiant, l'oxydation a lieu selon deux régimes, dépendants de la température. La transition entre ces deux domaines a lieu de façon plus progressive que sous air ambiant. D'après Zymla et al, à 900°C et 1000°C, la couche d'oxyde se forme plus rapidement sous air ambiant. Pour ces températures, l'oxydation est interne et les réactions se font aux interfaces. A 1100°C et 1200°C, les vitesses d'oxydation sont similaires dans les deux milieux.

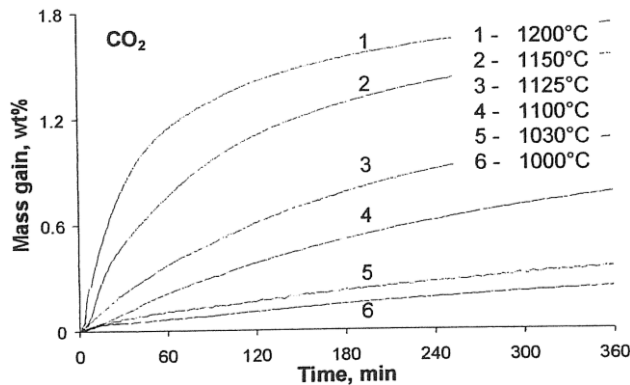


Figure I-52 : Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Evolution des cinétiques dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> (Zymla, A. et al., 2002).

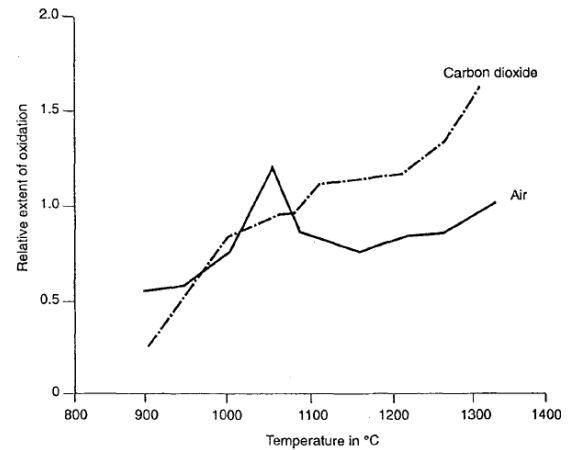


Figure I-53 : Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Développement de la couche d'oxyde sous air ambiant et sous CO<sub>2</sub> (Thorley, M. et al., 1994).

Thorley a comparé la formation de la couche d'oxyde sous air ambiant et sous CO<sub>2</sub>, en fonction de la température (Thorley, M. et al., 1994). Ainsi, la couche d'oxyde se développe plus favorablement sous air ambiant que sous CO<sub>2</sub> entre 1000°C et 1100°C (Figure I-53). Au-delà de 1100°C, la couche d'oxyde se développe de manière continue avec l'augmentation de la température sous CO<sub>2</sub> alors que sous air ambiant, elle atteint un minimum puis se développe à nouveau mais plus lentement.

Ainsi, lors de l'oxydation sous air ambiant d'un matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, une couche protectrice d'oxyde se développe entre 1000°C et 1100°C, augmentant la résistance à l'oxydation à des températures supérieures.

#### IV.1.E Influence de l'hétérogénéité des matériaux

Il a déjà été constaté que la prise de masse des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peut être peu reproductible (Johnston, M. W. et al., 1990; Zymla, A. et al., 2004). La qualité, la taille et la géométrie de l'échantillon mais aussi sa méthode de préparation et le type de four d'oxydation participent à un manque de reproductibilité. Une part importante de cette non-reproductibilité provient aussi des caractéristiques du réseau de porosité, comme l'ont montré Skybakmoen et al. dans leurs travaux.

Skybakmoen a effectué des mesures de cinétiques à 950°C pendant 100h sur différentes nuances de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure I-54) (Skybakmoen, E. et al., 1999). Ainsi après oxydation à 950°C, les prises de masses obtenues sont comprises entre 0,3 et 0,9%. Deux familles de réfractaires se distinguent alors : les nuances résistantes à l'oxydation et les nuances sensibles à l'oxydation.

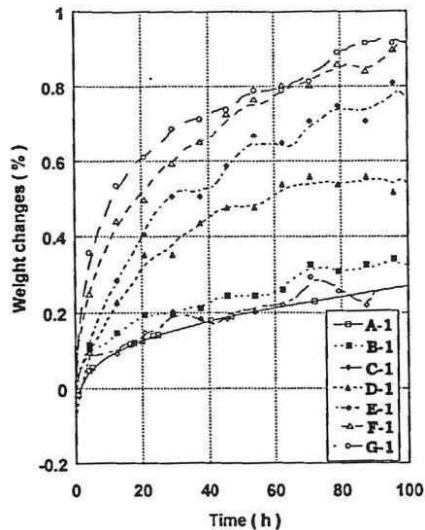


Figure I-54 : Evolutions de la prise de masse lors de l'oxydation à 950°C pendant 100h de plusieurs réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> industriels (Skybakmoen, E. et al., 1999).

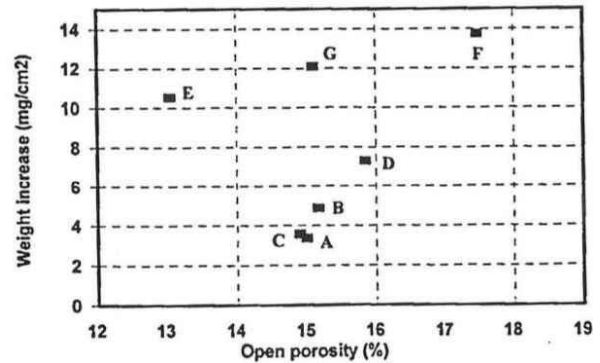


Figure I-55 : Représentation de la prise de masse avec la porosité ouverte lors de l'oxydation à 950°C pendant 100h de plusieurs réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> industriels (Skybakmoen, E. et al., 1999).

Les allures des cinétiques de la Figure I-54 se distinguent aussi selon ces deux familles. En effet, les nuances résistantes à l'oxydation ont des faibles prises de masse durant les premières heures d'oxydation, puis la cinétique se poursuit avec une faible vitesse. Dans le cas des nuances sensibles à l'oxydation, la prise de masse initiale est très forte puis elle se poursuit avec une forte vitesse. Ainsi après 10 heures d'oxydation, la prise de masse est de 0,1% pour le matériau le plus résistant à l'oxydation des nuances (matériau A) et de 0,5% pour le plus moins résistant (matériau G). Ces deux matériaux, cependant, ont des taux de porosité similaires avant oxydation comme cela peut être visualisé sur la Figure I-55. Cette figure permet de constater qu'il est difficile d'établir une relation directe entre prise de masse et taux de porosité ouverte pour de tels matériaux.

Ainsi, l'hétérogénéité du réseau de porosité, et notamment la distribution des diamètres de pores, génère d'importants écarts entre les courbes de prise de masse sous des conditions d'oxydation données.

#### IV.2 Oxydation sous air humide des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Lors du fonctionnement des U.V.E.O.M., l'atmosphère de combustion contient une forte teneur en H<sub>2</sub>O (15-20%). Le comportement à l'oxydation des matériaux réfractaires en est affecté. L'oxydation de chaque nuance de réfractaires à base de SiC peut être quantifiée lors d'un test normalisé de résistance à l'oxydation de ces matériaux (ASTMC863-00). Toutefois l'oxydation sous air humide des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est peu traitée dans la littérature. Quelques travaux traitent de l'évolution morphologique des microstructures et de quelques propriétés physiques (Elstner, I. et al., 1995; Tonnesen, T., 2007; Tonnesen, T. et al., 2009). L'évolution cinétique a été étudiée (Laucournet, R. et al., 2008) mais, seul Gao (Gao, W. et al., 2002) propose une modélisation analytique. Pour étayer ses hypothèses, il se base sur l'évolution de la porosité et sur les changements morphologiques de la phase liante. Quelques éléments de compréhension se trouvent aussi dans la considération des régimes

d'oxydation sous air humide des matériaux SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> purs (Smialek, J. L. et al., 1999; Fox, D. S. et al., 2003; Opila, E. J., 2003).

## IV.2.A Influence de l'humidité sur les cinétiques d'oxydation de tuiles en réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### IV.2.A.1 Cinétiques d'oxydation

La présence d'humidité dans l'atmosphère a une influence sur les cinétiques d'oxydation. La Figure I-56 permet de comparer les cinétiques d'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C et 1200°C, dans le cas d'une oxydation sous air ambiant (a) et sous air humide avec une humidité absolue de 20 % (b) (Gao, W. et al., 2002).

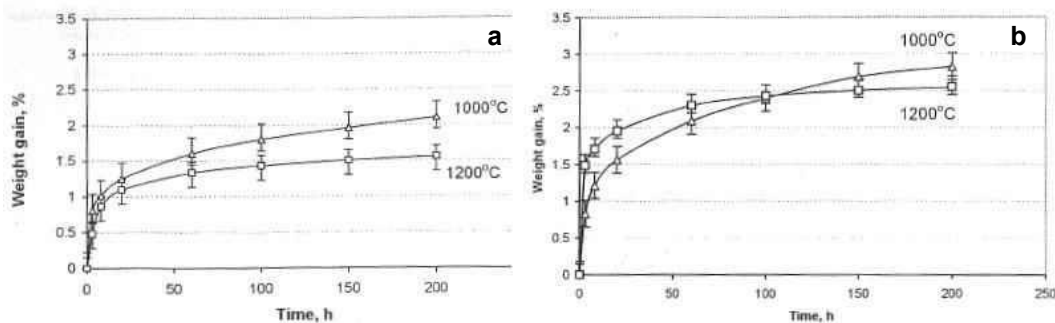


Figure I-56 : Suivi de la prise de masse à 1000°C et 1200°C lors de l'oxydation de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant (a) et sous air humide (20% absolu de H<sub>2</sub>O) (b) (Gao, W. et al., 2002).

Ces résultats mettent en évidence l'accélération de la cinétique due à la présence d'eau dans l'atmosphère oxydante. A 1000°C, la prise de masse sous air humide a une allure similaire à celle sous air ambiant mais les valeurs absolues de prise de masse sous air humide sont les plus élevées. A 1200°C, la prise de masse après quelques heures d'oxydation est beaucoup plus forte sous air humide (1,7%) que sous air ambiant (0,8%). Toutefois, au-delà de 20 heures d'oxydation, l'évolution est la même pour les deux atmosphères, avec un fort ralentissement de la cinétique.

Ainsi à 1200°C, après quelques heures d'exposition, une couche d'oxyde se forme avec une épaisseur plus importante sous air humide, que sous air ambiant. Gao décrit l'oxydation comme étant plus agressive sous air humide mais la couche d'oxyde formée est assez épaisse pour qu'une fois les pores fermés, la prise de masse n'évolue plus.

L'analyse thermodynamique des réactions d'oxydation dans les deux atmosphères considérées montre que la formation de silice est plus favorable sous air ambiant que sous air humide (Gao, W. et al., 2002). Toutefois, ce n'est pas l'effet constaté Figure I-56, puisque la prise de masse sous air humide est plus importante que sous air sec. Gao en déduit alors la présence de phénomènes d'ordre cinétique et dus à l'effet de la vapeur sur l'oxydation de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dès le début de la prise de masse. Il mentionne que la vitesse de diffusion de H<sub>2</sub>O dans la silice est plus importante que celle de O<sub>2</sub>.

La sensibilité des cinétiques d'oxydation de ces matériaux à la présence d'humidité dans l'atmosphère oxydante a été confirmée par les résultats de Lancournet et al. (Lancournet, R. et al., 2008) (Figure I-57). L'évolution de la prise de masse obtenue au bout de 100h est aussi

comparée entre des traitements sous air sec et sous air humide, pour différentes températures (Figure I-58) (Laucournet, R. et al., 2008). Sous air sec, la couche de silice croît avec l'augmentation de la température. Au contraire, sous air humide, la prise de masse atteint un maximum à 1000°C puis elle décroît pour des températures supérieures. D'après Lancournet, cette perte de masse observée peut s'expliquer de deux manières :

- par la dévitrification de la silice à partir de 1100°C, conduisant à une diminution de la perméabilité à l'oxygène de la couche d'oxyde cristalline,
- par la volatilisation de la silice en présence de vapeur d'eau.

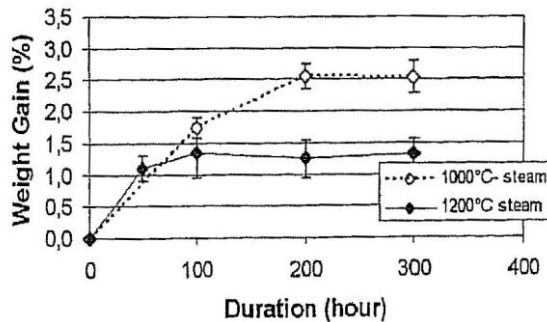


Figure I-57 : Réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Evolutions de la prise de masse sous air humide en fonction du temps d'exposition (Laucournet, R. et al., 2008).

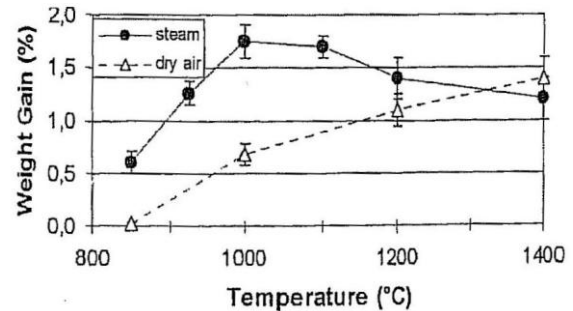


Figure I-58: Comparaison de la prise de masse après 100h d'oxydation sous air sec et sous air humide, pour différents niveaux de température (Laucournet, R. et al., 2008).

Dans le cas de l'oxydation de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air humide, un mécanisme opérant dans la couche d'oxyde est la dévitrification de la silice. Ce résultat va être davantage décrit dans le paragraphe IV.2.A.2.

La prise de masse en présence de vapeur d'eau a aussi été étudiée pour des matériaux poreux à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de densités différentes (Figure I-59) (Warburton, J. B. et al., 1978). Le taux d'oxydation du nitrure a aussi été déterminé. Pour ce type de matériau, la fermeture des pores a lieu à 1100°C. La couche protectrice bouchant les embouchures de pores s'est formée dans le matériau le plus dense après avoir transformé environ 17% de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et dans le cas du matériau le moins dense, après avoir oxydé environ 42% de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

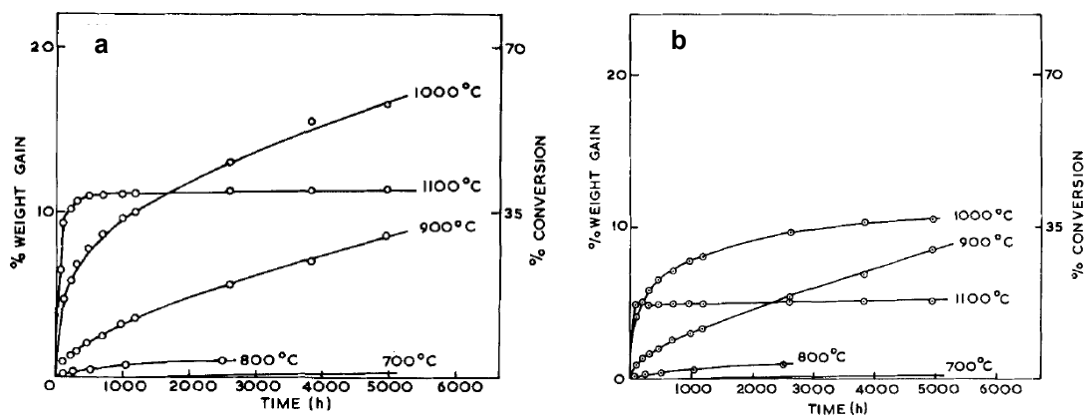


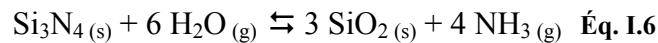
Figure I-59 : Prises de masse pour des matériaux poreux à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans l'air humide (2,5% H<sub>2</sub>O) avec des densités différentes (a) 2,10 g/cm<sup>3</sup> (b) 2,39 g/cm<sup>3</sup> (Warburton, J. B. et al., 1978).

#### IV.2.A.2 Modélisation

Dans la littérature, les régimes d'oxydation présents lors de l'oxydation sous air humide de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont abordés majoritairement de façon phénoménologique. L'oxydation sous ces conditions étant très complexe, très peu d'articles traitent actuellement de la modélisation cinétique sous air humide. Certains travaux se basent sur la littérature abondante de l'oxydation des matériaux denses SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mais le comportement des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ne s'en approche pas toujours.

##### IV.2.A.2.a Modélisation cinétique

Une modélisation cinétique de l'oxydation sous air humide des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été proposée en considérant à nouveau deux étapes (Gao, W. et al., 2002). Selon Gao et al., la première étape de l'oxydation est contrôlée par la réaction Éq. I.6, dont la modélisation est une loi linéaire indépendante de la température.



La modélisation de la deuxième étape se différencie pour chaque régime d'oxydation:

- A basse température, Gao a modélisé la cinétique avec une loi parabolique. Il est donc considéré que la diffusion dans la couche d'oxyde régit la réaction.
- A haute température, la modélisation de la cinétique est asymptotique. Dans ce cas, la quantité de pores ouverts dans le matériau contrôle la réaction.

Pour modéliser l'oxydation à basse température, Gao s'est également appuyé sur des travaux de modélisation de l'oxydation de SiC. Dans ce cas, la loi d'oxydation est paralinéaire, comme illustré à la Figure I-60. Cette cinétique est définie comme une oxydation parabolique dont la couche passivante devient non-protectrice au cours du temps, par sublimation, fissuration ou apparition de porosité dans la couche d'oxyde. Cette dernière étape a lieu selon une loi linéaire (Danielewski, M., 2003).

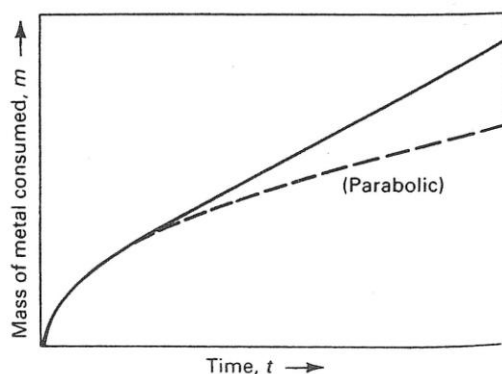


Figure I-60 : Représentation schématique de la cinétique d'oxydation paralinéaire : la prise de masse est d'abord parabolique puis elle devient linéaire avec le temps (Danielewski, M., 2003).

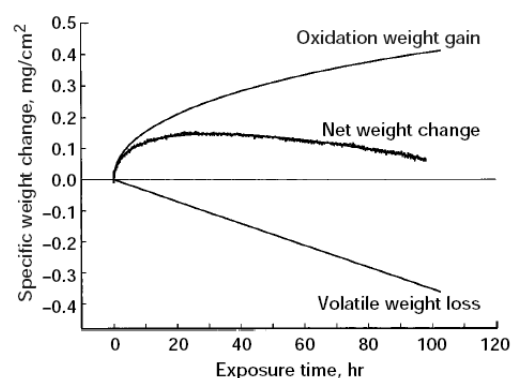
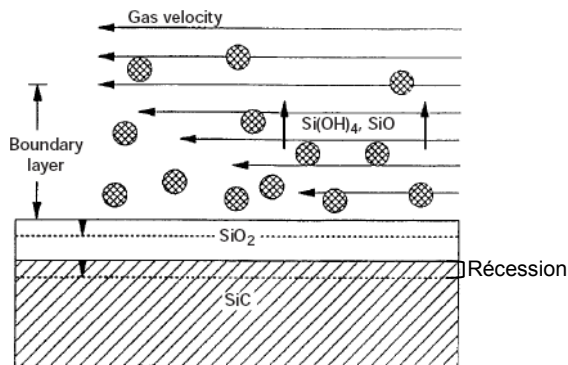


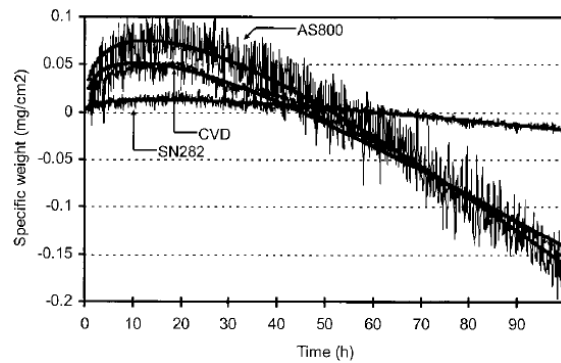
Figure I-61 : Exemple de cinétique paralinéaire après oxydation de SiC à 1200°C, sous air humide (50% H<sub>2</sub>O) et en présence d'un écoulement gazeux (Smialek, J. L. et al., 1999).

La cinétique paralinéaire est retrouvée lors de l'oxydation sous air humide des matériaux denses SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, à haute température et en présence d'un écoulement important (Smialek, J. L. et al., 1999; Opila, E. J., 2003). La Figure I-61 représente l'évolution de la prise de

masse totale résultant de la compétition entre l'oxydation du matériau et la volatilisation de la couche formée. Au-delà d'une certaine durée d'oxydation, la volatilisation est plus importante que la prise de masse par oxydation, entraînant une perte de matière. L'oxydation se fait alors de façon active. La présence d'un écoulement gazeux en surface de la couche de silice entraîne sa volatilisation en  $\text{Si(OH)}_4$  ou  $\text{SiO}$ , comme l'illustre schématiquement la Figure I-62, pour le cas de l'oxydation sur un substrat de SiC. Un phénomène de récession est alors présent, correspondant à la consommation du substrat.



**Figure I-62 : Schématisation de la volatilisation de la couche de  $\text{SiO}_2$  et de la récession associée du substrat de SiC (Smialek, J. L. et al., 1999).**



**Figure I-63 : Evolution paralinéaire de la cinétique d'oxydation à 1200°C sous 50  $\text{H}_2\text{O}$  et 50%  $\text{O}_2$  avec un flux de 4,4 cm/s : trois nuances de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fox, D. S. et al., 2003).**

La Figure I-63 illustre l'oxydation paralinéaire de trois nuances de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dense sous des conditions très agressives : fort taux d'humidité et fort écoulement gazeux (Fox, D. S. et al., 2003). La cinétique d'oxydation dépend fortement des additifs présents dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dense puisque deux échantillons ont une forte récession après oxydation, tandis que le troisième matériau est peu affecté par l'oxydation sous ces conditions. Ce régime d'oxydation a aussi été observé sur des nitrures poreux (RBSN) pour de très faibles pressions partielles d'oxygène (Warburton, J. B. et al., 1978).

Ainsi, pour des études faites sous des écoulements gazeux de faible vitesse, voire en l'absence d'écoulement, la prise de masse des réfractaires SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  est plus importante sous air humide que sous air ambiant. Les hypothèses de volatilisation et de récession faites dans le cas de l'oxydation de SiC et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et sous écoulement gazeux, ne semblent donc pas pouvoir être représentative de l'oxydation des réfractaires SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans les U.V.E.O.M..

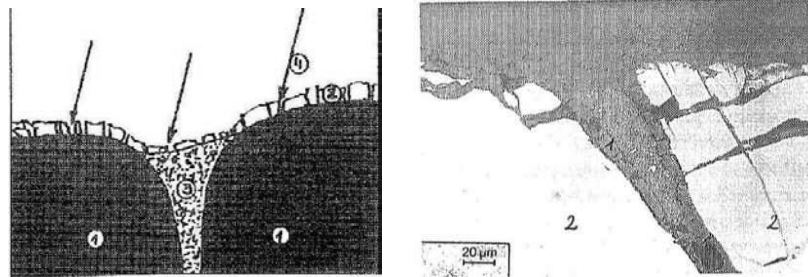
#### IV.2.A.2.b

#### Modélisation phénoménologique

La modélisation phénoménologique de l'oxydation de réfractaires SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous air humide met en avant les différents mécanismes de diffusion actifs dans la couche d'oxyde. En effet, lors de l'oxydation sous air sec, une couche de quartz ou de cristobalite se forme, de façon plus importante sur les agrégats de SiC que sur la phase liante (Figure I-64-a). La microfissuration de la couche d'oxyde permet de renouveler la surface exposée à l'atmosphère oxydante, l'oxydation du matériau se poursuit donc. Dans le cas de l'oxydation sous air humide (Figure I-64-b), les agrégats de SiC (2) sont recouverts par une couche d'oxyde (1) qui peut être du quartz ou de la cristobalite. La présence de vapeur d'eau modifie la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde. L'oxydation de la phase liante comprise



entre les agrégats de SiC n'est pas décrite par Elstner (Elstner, I. et al., 1995).

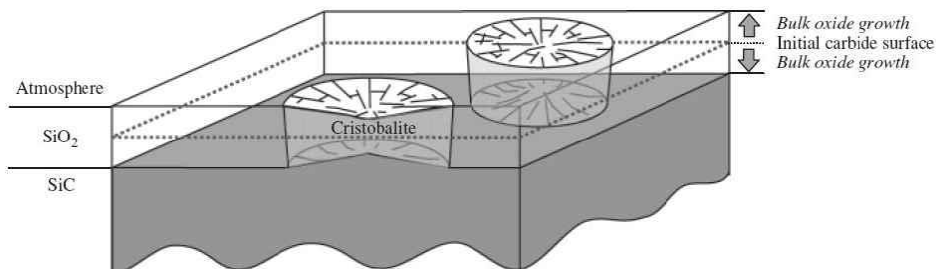


**Figure I-64 : (a) Schématisation de l'oxydation de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et (b) micrographie du matériau après oxydation à 1200°C sous air humide (1 : SiO<sub>2</sub> ; 2 :SiC) (Elstner, I. et al., 1995).**

De plus, la littérature concernant le comportement de la silice en présence de vapeur d'eau met en avant plusieurs hypothèses sur l'origine de l'accélération de la cinétique dans un milieu humide:

- La vapeur d'eau modifie la structure de la silice amorphe, diminuant sa viscosité et sa densité, créant aussi de nombreux défauts (Narushima, T. et al., 1990). Ainsi, la diffusion des espèces oxydantes est facilitée dans la silice amorphe ainsi que la cristallisation de cette dernière.
- La vapeur d'eau diffuse dans la couche de silice sous forme moléculaire. L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de SiC en présence de vapeur d'eau diminue vers des valeurs caractéristiques de la diffusion moléculaire de l'eau dans la silice (Deal, B. E. et al., 1965; Naslain, R. et al., 2004).

Toutefois, dans le cas de l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air humide, Tonnesen et al. (Tonnesen, T. et al., 2005) indiquent que la forte vitesse d'oxydation est liée à la vitesse de diffusion des espèces gazeuses (CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) dans la couche de silice amorphe. Selon ces auteurs, les ions OH<sup>-</sup> se dissolvent dans le verre, modifiant la viscosité de la couche de SiO<sub>2</sub>. Ainsi, la perméabilité de la couche d'oxyde est le paramètre limitant de la réaction d'oxydation en milieu humide.



**Figure I-65: Schématisation de la croissance des radialites dans une matrice de silice vitreuse provenant de l'oxydation du SiC (Presser, V. et al., 2009).**

La présence d'eau dans l'atmosphère oxydant facilite aussi la cristallisation de la silice amorphe en cristobalite à partir de 1200°C. Cette transformation est appelée dévitrification de la silice (Figure I-65). Ce changement microstructural modifie la cinétique d'oxydation du matériau (Ogbuji, L., 1997). En effet, la dévitrification crée de la porosité dans la couche d'oxyde, ce qui favorise l'oxydation, accélérant la cinétique d'oxydation. D'après Presser et al., la cinétique de dévitrification est régie par une loi parabolique dans un milieu humide qui

est accélérée avec une teneur croissante en vapeur d'eau (Presser, V. et al., 2009). Plusieurs sites de germination des cristaux sont décrits dans la littérature : à l'interface oxyde/atmosphère (Presser, V. et al., 2009) ou à l'interface céramique/oxyde (Horváth, E. et al., 2008).

#### IV.2.B Oxydation de la phase liante de tuiles réfractaires en SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Le comportement à l'oxydation sous air humide de tuiles réfractaires en SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été caractérisé lors d'un test normalisé de résistance à l'oxydation (ASTMC863-00). Les microstructures de deux matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (A et B) ont été observées après mise en oeuvre de ce test (Tonnesen, T. et al., 2009). Le matériau A est constitué de petits agrégats répartis de façon homogène alors que ceux du matériau B sont de taille plus importante (Figure I-66). La phase liante du matériau B est plus poreuse et moins riche en nitrure de silicium que celle du matériau A. Après oxydation sous air humide, il a été observé que l'oxydation de la phase liante dépend fortement de la taille des agrégats de SiC ainsi que de leur répartition dans la matrice. D'une part, de la silice se forme sur les parois des porosités, diminuant leur diamètre lors de l'oxydation. La silice cristalline, mise en évidence par DRX, correspond à la cristobalite et à la tridymite.

D'autre part, les grains de SiC sont recouverts par une fine couche de silice, qui lors de l'élaboration du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, forme des oxynitrures à l'interface agrégat/phase liante. La phase liante s'oxyde alors en une matrice continue de Si-O-N. Ainsi, au cours de l'oxydation sous air humide, des phases résistantes à l'oxydation sont formées autour de grains non-oxydés de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de SiC, dont la quantité varie selon la composition du matériau. D'après Tonnesen, la présence d'oxynitrures dans la phase liante augmente la résistance à l'oxydation du matériau. En effet, le matériau B contenant moins de nitrure de silicium, la formation d'oxynitride est donc limitée lors de l'oxydation. Le produit de l'oxydation du matériau B est de la silice en grande quantité qui, en cristallisant, fait apparaître des microfissures dans la phase liante.

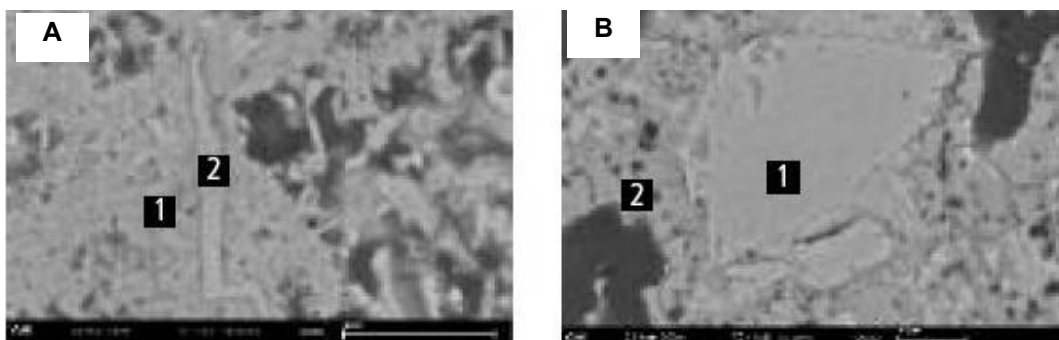


Figure I-66: Micrographie de la phase liante de deux matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 500h d'oxydation sous air humide à 900°C (Tonnesen, T. et al., 2009).

Ainsi, la présence d'air humide accroît la résistance à l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lorsque les agrégats de SiC sont de petite taille. Toutefois, il est nécessaire de contrôler cette oxydation, puisqu'une cinétique trop rapide, sous l'action de la vapeur d'eau, empêche la formation de la couche de silice passivant le matériau. Ainsi, l'effet bénéfique de la résistance à l'oxydation peut-être compromis en particulier lors de chocs thermiques ou de

sollicitations conduisant à des phénomènes d'écaillage (cas B de la Figure I-66).

### IV.3 Comportement à l'oxydation de réfractaires SiC-SiAlON

L'oxydation des matériaux SiC-SiAlON est moins traitée dans la littérature que celle des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le comportement à l'oxydation est surtout décrit au niveau microstructural et dans une moindre mesure au niveau cinétique. L'oxydation sous air humide est peu abordée.

Après une oxydation sous air ambiant, la surface des réfractaires SiC-SiAlON est recouverte d'une phase vitreuse dont la quantité dépend de la teneur en SiAlON. La Figure I-67 représente le faciès d'un réfractaire SiC-SiAlON après une oxydation à 1300°C pendant 5h (Zhang, H. et al., 2006). Une phase vitreuse est effectivement présente avec, en plus, des traces de bulles dues à la libération de N<sub>2</sub> et de CO résultant des équations de la Figure I-68. L'analyse de la composition de la surface oxydée montre la présence d'impuretés (Ca, Fe, Ti, Na et K) en plus des éléments principaux du matériau (Si, Al, O et N).

La présence d'impuretés joue un grand rôle lors de l'oxydation des matériaux SiC-SiAlON. D'une part, un film liquide se forme facilement, puisqu'elles font baisser le point eutectique entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>. D'autre part, lors de l'oxydation, elles diffusent vers la surface via les joints de grains, comme illustré sur la Figure I-68. Ce phénomène propre aux matériaux SiC-SiAlON est bénéfique, car en bloquant les chemins de diffusion de l'oxygène, il ralentit l'oxydation.

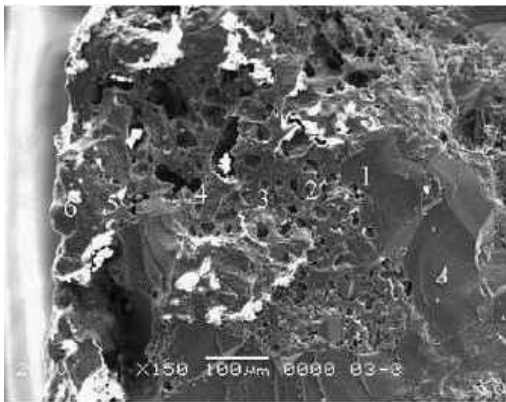


Figure I-67 : Micrographie MEB du faciès de SiC-SiAlON (30%) après oxydation à 1300°C pendant 5h (Zhang, H. et al., 2006).

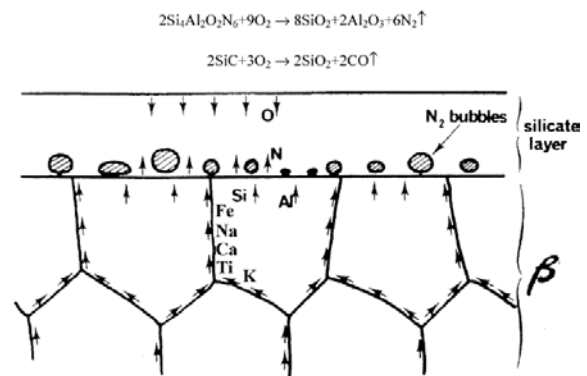


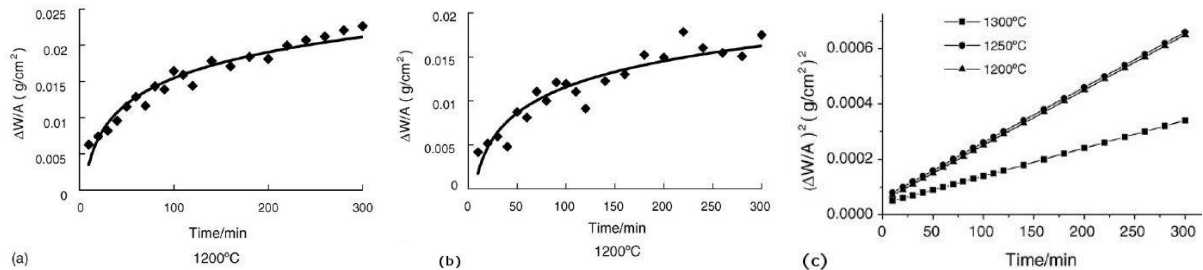
Figure I-68: Schéma phénoménologique de l'oxydation de SiC-SiAlON : diffusion des impuretés ségréguées aux joints de grains (Zhang, H. et al., 2006).

La prise de masse sous air sec commence à 1000°C (Zhang, H. et al., 2006). La Figure I-69 montre que la prise de masse diminue avec une teneur croissante en SiAlON-β (a et b). Ainsi, plus la teneur en impuretés est plus importante, plus la quantité de phase liquide dans le matériau est élevée. La présence de SiAlON-β augmente donc la résistance à l'oxydation du réfractaire.

Dans le cas d'un réfractaire contenant 20,6% de SiAlON-β, la cinétique de prise de masse a été approchée par un modèle parabolique classique (Éq. I.7) sur la plage de température 1200°C-1300°C (Figure I-69-c) :  $W$  : prise de masse ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $t$  : temps,  $K=K_0.\exp(-E_a/RT)$  ( $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{min}^{-1}$ ),  $b$  : constante englobant une étape initiale non linéaire.

$$W^2 = Kt + b \quad \text{Éq. I.7}$$

La modélisation met en valeur la diminution de l'oxydation en présence d'un film vitreux. En effet, les cinétiques se superposent à 1200°C et à 1250°C tandis qu'à 1300°C, la cinétique d'oxydation est ralentie.



**Figure I-69: Prise de masse de réfractaires SiC-SiAlON à 1200°C sous air sec pour (a) 20,6% SiAlON-β et (b) 32% SiAlON-β; (c) modélisation parabolique (Zhang, H. et al., 2006).**

Pour conclure, les prises de masse de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de SiC-SiAlON ont été comparées après une oxydation à 1150°C pendant 100h sous air ambiant et sous air humide (Zhiping, Z. et al., 1992). Il a alors été constaté que la prise de masse du matériau SiC-SiAlON est plus faible que celle du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ainsi, la nuance SiC-SiAlON est plus résistante à l'oxydation que la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Selon Zhiping et al, le comportement à l'oxydation de SiC-SiAlON est étroitement lié à la propriété de la maille cristalline de SiAlON (Zhiping, Z. et al., 1993). En effet, lors de l'insertion des ions O<sup>2-</sup> dans la maille, celle-ci ne perd pas sa structure, impliquant le maintien des propriétés mécaniques du matériau. D'après l'auteur, cette particularité explique l'augmentation de la résistance mécanique de ces matériaux après oxydation.

## V. Conclusion

Depuis environ 10 ans, les tubes écrans métalliques, présents dans les premiers parcours de fumée des unités de valorisation énergétique d'ordures ménagères (U.V.E.O.M.), sont revêtus de matériaux réfractaires à base de SiC, afin de protéger les tubes qui sont situés derrière la paroi réfractaire. L'utilisation de ces réfractaires a été privilégiée car ils présentent une bonne résistance aux fortes sollicitations générées lors du fonctionnement des U.V.E.O.M.. Il s'agit de sollicitations couplées d'ordre chimique, thermique et mécanique.

Les matériaux à base de SiC et à liant nitruré, tels que SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, sont notamment utilisés car ils apportent, en plus de bonnes propriétés mécaniques et d'une bonne résistance à l'oxydation, une haute conductivité thermique permettant une meilleure valorisation énergétique de la combustion des déchets. Une particularité forte de ces matériaux provient de leur mode de mise en œuvre permettant la formation in situ de la phase liante. Ainsi les agrégats de SiC sont reliés entre eux par une phase liante composée d'éléments organisés, appelés éléments structurants.

Cette mise en œuvre engendre aussi la création d'un réseau de porosité dans tout le matériau, porosité qui joue un rôle important lors de l'oxydation de ces réfractaires. En effet,

l'atmosphère oxydante peut diffuser dans le matériau via les différentes classes du réseau de porosité. Toutefois, la diffusion de l'atmosphère dépend de la température d'oxydation, faisant ainsi apparaître deux régimes d'oxydation :

- le régime basses températures : la diffusion de l'atmosphère oxydante se fait dans tout le matériau via le réseau de porosité. L'oxydation est donc uniforme sur l'ensemble des parois des pores.
- le régime hautes températures : la réaction d'oxydation se fait très rapidement. L'atmosphère n'a pas le temps de diffuser durablement dans le matériau car l'oxydation se fait préférentiellement en certains sites du réseau de porosité (embouchures de pores, parois des macroporosités...) protégeant progressivement le cœur du matériau contre l'oxydation.

Le changement de régime se fait généralement sur une plage de températures comprises entre 1100°C et 1200°C. De plus, l'oxydation de ces réfractaires est sensible à la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère puisque la présence de vapeur d'eau accélère les cinétiques d'oxydation.

L'objectif du présent travail est de mettre en relation les évolutions microstructurales et le comportement thermomécanique d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et d'un réfractaire SiC-SiAlON, sous des conditions d'environnement proches de celles rencontrées dans les U.V.E.O.M.. Il s'agit essentiellement d'étudier leur comportement thermomécanique jusqu'à 1200°C et leurs évolutions avec l'oxydation sous air ambiant et sous air saturé en eau. Une attention particulière sera accordée à l'étude des évolutions microstructurales et cinétiques en fonction des conditions d'oxydation. Pour une meilleure compréhension de ces évolutions, un travail approfondi de caractérisation de la microstructure de ces matériaux à l'état brut d'élaboration a été réalisé.

## Références

- (Albert, L. V. et al., 2001) Albert, L. V. and F. G. Guillen "MSW incineration furnace refractory walls cooling by air impingement jets and effusion " *Applied Thermal Engineering* 21(15): pp. 1535-1550, 2001.
- (Arrêté, 2002) Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux: Journal officiel de la République Française 280: 19789-801, 2002.
- (ASTMC863-00) ASTM C863-00 "Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures",
- (Backhaus-Ricoult, M. et al., 2002) Backhaus-Ricoult, M., V. Guerin, A. M. Huntz and V. S. Urbanovich "High-temperature oxidation behavior of high-purity  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and mixed silicon nitride ceramics" *Journal of the American Ceramic Society* 85(2): pp. 385-392, 2002.
- (Bahloul, O., 2009) Bahloul, O. "Evolution en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium" Thèse de l'Université de Limoges, 2009.
- (Belair, P., 1988) Belair, P. "Comportement en atmosphère oxydante de nitrures de silicium (RBSN) élaborés par frittage" Thèse de l'Université de Limoges, 1988.
- (Blond, E., 2010) Blond, E. "Modélisation du comportement de structures et de matériaux aux hautes températures", HDR, Polytech'Orléans, 2010.
- (Chartier, J. et al., 2007) Chartier, J., P. Y. Guernion and I. Milo "CFD modeling of municipal solid waste incineration" *Progress in Computational Fluid Dynamics* 7(1): pp. 19-24, 2007.
- (Danielewski, M., 2003) Danielewski, M. "Gaseous Corrosion Mechanisms" *Corrosion: fundamentals, testing and protection* 13A: pp. 106-114, 2003.
- (Deal, B. E. et al., 1965) Deal, B. E. and A. S. Grove "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon" *Journal of Applied Physics* 36(12): pp. 3770-3778, 1965.
- (Ding, S. et al., 2007) Ding, S., Y. P. Zeng and D. Jiang "Microstructure and strength of oxidation-bonded porous silicon nitride" *Progresses in Fracture and Strength of Materials and Structures, 1-4* 353-358: pp. 503-506, 2007.
- (Doncieux, A. et al., 2009) Doncieux, A., O. Bahloul, P. Meunier, M. Huger, C. Gault and T. Chotard "Oxidation of silicon carbide: Influence on thermal expansion of SiC castables used in waste-to-energy plants " UNITECR '09: pp. 114, 2009.
- (Edwards, D. P. et al., 1994) Edwards, D. P., B. C. Muddle and R. H. J. Hannink "Microstructural Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Bonded SiC" *Silicon Nitride* 93 89-9: pp. 417-421, 1994.
- (Elstner, I. et al., 1995) Elstner, I., D. Grimm, H. Kinne and S. Mulch "Corrosion of refractories in municipal refuse incineration plants" *Cfi-Ceramic Forum International* 72(11-12): pp. 717-723, 1995.
- (Etzion, R. et al., 2008) Etzion, R., J. B. Metson and N. Depree "Wear mechanism study of silicon nitride bonded silicon carbide refractory materials" *Light Metals* 2008: pp. 955-959, 2008.

- (Fox, D. S., 1994) Fox, D. S. "Oxidation protection of porous reaction-bonded silicon nitride" *Journal of Materials Science* 29(21): pp. 5693-5698, 1994.
- (Fox, D. S. et al., 2003) Fox, D. S., E. J. Opila, Q. N. Nguyen, D. L. Humphrey and S. M. Lewton "Paralinear Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment" *Journal of the American Ceramic Society* 86(8): pp. 1256-1261, 2003.
- (Gao, W. et al., 2002) Gao, W., A. Hendry and G. Holling "Oxidation of nitride bonded SiC in wet air atmosphere" *British Ceramic Transactions* 101(6): pp. 231-236, 2002.
- (Gault, C. et al., 2008) Gault, C., T. Cutard, J. Poirier, A. Gasser, N. Schmitt, J. Soudier, Y. Laborel, C. His and J. M. Brossard "Le programme DRuIDe: présentation et premiers résultats" Journées Spécialisées Réfractaires: pp. 13-16, 2008.
- (Ghanem, H. et al., 2006) Ghanem, H., N. Popovska and H. Gerhard "Processing of biomorphic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by CVI-R technique with SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> system" *Journal of the European Ceramic Society* 27(4): pp. 2119-2125, 2006.
- (Görner, K., 2003) Görner, K. "Waste Incineration - European State of the Art and New Developments" *Industrial Combustion* 2003(7): pp. 2-32, 2003.
- (Grathwohl, G. et al., 1978) Grathwohl, G. and F. Thümmeler "Creep of reaction-bonded silicon nitride" *Journal of Materials Science* 13(6): pp. 1177-1186, 1978.
- (Guzman, I. Y. et al., 1972) Guzman, I. Y., E. I. Tumakova and A. V. Fedotov "Comparative study of some properties of materials based on the compositions SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC-Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>" *Refractories and Industrial Ceramics* 13(9): pp. 667-670, 1972.
- (Han, R. B. et al., 2003) Han, R. B., W. Pan, Z. H. Huang and L. H. Qi "Process and mechanical properties of β'-Sialon reaction bonded SiC" *Rare Metal Materials and Engineering* 32: pp. 102-105, 2003.
- (Holling, G. E., 1993) Holling, G. E. "Methods of improving the oxidation resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bonded SiC" *J. Inst. 5 Refractory Eng.* (Summer 1993): pp. 2-7, 1993.
- (Holling, G. E. et al., 1995) Holling, G. E. and W. G. Watson "Oxidation of Porous Bonded Silicon-Carbide" *Advances in Engineering Materials* 99: pp. 271-278, 1995.
- (Horváth, E. et al., 2008) Horváth, E., G. Zsíros, A. L. Tóth, I. Sajó, P. Arató and J. Pfeifer "Microstructural characterization of the oxide scale on nitride bonded SiC-ceramics" *Ceramics International* 34(1): pp. 151-155, 2008.
- (Huang, J.-L. et al., 1996) Huang, J.-L., S.-W. Chen, H.-H. Lu and W.-H. Chan "Role of pore structure in the nitridation of silicon/silicon nitride compacts" *Ceramics International* 22(1): pp. 27-31, 1996.
- (J+G\_Refractories, 2007) J+G\_Refractories "Revêtements réfractaires des centrales thermiques et des usines d'incinération de biomasses avec le système de protection d'écrans tubés JuSyS<sup>®</sup>Air", 2007, (Page consultée le 06/12/10) adresse URL : [http://jg-feuerfestbau.de/files/f\\_air\\_prospekt.pdf](http://jg-feuerfestbau.de/files/f_air_prospekt.pdf).
- (Johnston, M. W. et al., 1990) Johnston, M. W. and J. A. Little "Degradation of oxidized SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in molten aluminium" *Journal of Materials Science* 25(12): pp. 5284-5290, 1990.
- (Junguo, Z. et al., 1997) Junguo, Z., Z. Z., H. Huihang and H. Zhaohui "The properties of SiC-based refractories and their applications in blast furnace" *Unitecr'97*: pp. 705-710, 1997.
- (Kara, M. et al., 1995) Kara, M. and A. Kerber "Manufacture and Properties of Nitride Bonded SiC Materials" *Cfi-Ceramic Forum International* 72(6): pp. 325-328, 1995.

- (Komac, M., 1981) Komac, M. "The investigation of high-temperature strength of SiC based refractories" *Ceramics International* 7(3): pp. 103-105, 1981.
- (Krüger, J., 2003) Krüger, J. "Thermal stresses of refractory materials in waste incineration plants " 46th International Colloquium on Refractories - Refractories for Industrials 11: pp. 91-97, 2003.
- (Laucournet, R. et al., 2008) Laucournet, R., V. Laurent and D. Lombard "Chemical resistance of sideling refractory based on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC" *Light Metals 2008*: pp. 961-967, 2008.
- (Lebel, F. et al., 2006) Lebel, F., C. Rapin, J.-F. Marêché, R. Podor, J.-M. Brossard and P.-Y. Guernion "Développement et mise au point d'un pilote simulant les conditions rencontrées dans les unités de valorisation énergétique des déchets ménagers (UVED)" *Matériaux 2006*: pp. 10, 2006.
- (Lopez, H. F. et al., 1998) Lopez, H. F. and W. Phoomiphakdeephon "High temperature oxidation of nitride bonded SiC-ceramics" *Materials Letters* 36(1-4): pp. 65-69, 1998.
- (Lopez, H. F. et al., 2000) Lopez, H. F. and W. Phoomiphakdeephon "Influence of porosity on the high temperature oxidation of a SiC-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic composite" *Journal of Materials Science* 35(23): pp. 5995-6004, 2000.
- (Luo, M. et al., 2009) Luo, M., G.-Y. Hou, J.-F. Yang, J.-Z. Fang, J.-Q. Gao, L. Zhao and X. Li "Manufacture of fibrous  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-reinforced biomorphic SiC matrix composites for bioceramic scaffold applications" *Materials Science and Engineering: C* 29(4): pp. 1422-1427, 2009.
- (Moulson, A. J., 1979) Moulson, A. J. "Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties" *Journal of Materials Science* 14(5): pp. 1017-1051, 1979.
- (Mukerji, J. et al., 1988) Mukerji, J. and J. Rakshit "Dependence of strength and toughness of reaction bonded silicon nitride and composites on fabrication routes" *Ceramics International* 14(3): pp. 181-189, 1988.
- (Narushima, T. et al., 1990) Narushima, T., T. Goto, I. Yasutaka and H. Toshio "High-Temperature Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen at 1823 to 1923 K" *Journal of the American Ceramic Society* 73(12): pp. 3580-3584, 1990.
- (Naslain, R. et al., 2004) Naslain, R., A. Guette, F. Rebillat, S. L. Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi and C. Louchet "Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents" *Journal of Materials Science* 39(24): pp. 7303-7316, 2004.
- (Nourbakhsh, A. A. et al., 2006) Nourbakhsh, A. A., F. Golestani and H. R. Rezaie "Influence of additives on microstructural changes in nitride bonded SiC refractories" *Journal of the European Ceramic Society* 26(9): pp. 1737-1741, 2006.
- (Ogbuji, L., 1997) Ogbuji, L. "Effect of oxide devitrification on oxidation kinetics of SiC" *Journal of the American Ceramic Society* 80(6): pp. 1544-1550, 1997.
- (Opila, E. J., 2003) Opila, E. J. "Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor" *Journal of the American Ceramic Society* 86(8): pp. 1238-1248, 2003.
- (Parker, M. O., 1980) Parker, M. O. "Comment on the ironmaking section of the preceding article and a submission entitled "Silicon Carbide Refractories in Blast Furnaces"" *Steel Times* 208(8): pp. 550,594, 1980.
- (Pawlowski, J. et al., 2006) Pawlowski, J., K. T. Fehr and M. Faulstich "Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von nitridgebundenen SiC-Platten in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen " *Müll und Abfall*(08): pp. 434-440, 2006.



- (Peng, D. Y. et al., 1989) Peng, D. Y., J. H. Li, S. Z. Liu, Y. Xu, Y. L. Wang and Z. T. Wang "Properties and application of silicon nitride bonded Silicon carbide" UNITECR'89: pp. 101-108B, 1989.
- (Porz, F. et al., 1984) Porz, F. and F. Thümmeler "Oxidation mechanism of porous silicon nitride" *Journal of Materials Science* 19(4): pp. 1283-1295, 1984.
- (Presser, V. et al., 2009) Presser, V., A. Loges, Y. Hemberger and K. G. Nickel "Microstructural Evolution of Silica on Single-Crystal Silicon Carbide. Part I: Devitrification and Oxidation Rates" *Journal of the American Ceramic Society* 92(3): pp. 724-731, 2009.
- (Prigent, P. et al., 2009) Prigent, P., M. L. Bouchetou, J. Poirier and J. M. Brossard "Study of the corrosion mechanisms of SiC refractory lining in Municipal Solid Waste-to-Energy facilities" UNITECR'09: pp. 5, 2009.
- (Prigent, P., 2010) Prigent, P. "Approche multi-échelle des mécanismes de corrosion à haute température des céramiques réfractaires : application à la dégradation des carbures de silicium par les sels" Thèse de Polytech'Orléans, 2010.
- (Rakshit, J. et al., 2002) Rakshit, J. and P. K. Das "Effect of microstructure on the high temperature strength of nitride bonded silicon carbide composite" *Bulletin of Materials Science* 25(5): pp. 387-390, 2002.
- (Rao, R. R. et al., 1999) Rao, R. R., H. N. Roopa and T. S. Kannan "Dispersion, slip casting and reaction nitridation of silicon-silicon carbide mixtures" *Journal of the European Ceramic Society* 19(12): pp. 2145-2153, 1999.
- (Reddy, N. K. et al., 1988) Reddy, N. K. and J. Mukerji "Comparative study of silicon nitride bonded silicon carbide with conventional silicon carbide refractories" *Indian refractory makers association journal* 21(4): pp. 3-6, 1988.
- (Rettore, R. P. et al., 1994) Rettore, R. P. and M. A. M. Brito "Mechanical Properties of Silicon-Nitride Bonded Silicon-Carbide Refractory and Its Relation Microstructure" *Silicon Nitride* 93 89-9: pp. 553-557, 1994.
- (Saint-Gobain, 2005) Saint-Gobain "Fiche technique" 2005.
- (Saint-Gobain, 2005) Saint-Gobain "Refractory Body" (WO 2005/064255 A1 ), 2005.(page consultée le 13/12/2010) adresse URL : [http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2005064255A1&KC=A1&FT=D&date=20050714&DB=EPODOC&locale=fr\\_EP](http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2005064255A1&KC=A1&FT=D&date=20050714&DB=EPODOC&locale=fr_EP)
- (Sakaguchi, M. et al., 1991) Sakaguchi, M., K. Aratani and T. Kawakami "SiAlON-bonded SiC refractories for blast furnace " *Taikabutsu Overseas* 11(4): pp. 37-40, 1991.
- (Schoennahl, J. et al., 2001) Schoennahl, J., E. Jorge, O. Marguin, S. M. Kubiak and P. Temme " Optimization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC refractories for aluminium reduction cells" *Light Metals*: pp. 251-255, 2001.
- (Schulle, W., 1999) Schulle, W. "Problems, possibilities and trends of refractory lining for waste incineration plants" *Industrial Ceramics* 19(2): pp. 97-99, 1999.
- (Skybakmoen, E. et al., 1999) Skybakmoen, E., H. Gudbrandsen and L. I. Stoen "Chemical resistance of sideling material based on SiC and carbon in cryolitic melts - A laboratory study " *Light Metals* 1999: pp. 215-222, 1999.
- (Skybakmoen, E. et al., 2005) Skybakmoen, E., L. I. Stoen, J. H. Kvello and O. Darell "Quality evaluation of nitride bonded silicon carbide sideling materials" *Light Metals* 2005: pp. 773-778, 2005.

- (Skybakmoen, E. et al., 2008) Skybakmoen, E., J. Kvello, O. Darell and H. Gudbrandsen "Test and analysis of nitride bonded SiC sidelining materials: typical properties analysed 1997-2007" *Light Metals 2008*: pp. 943-948, 2008.
- (Smialek, J. L. et al., 1999) Smialek, J. L., R. C. Robinson, E. J. Opila, D. S. Fox and N. S. Jacobson "SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Recession Due to SiO<sub>2</sub> Scale Volatility Under Combustor Conditions" *Nasa TP \_ 1999-208696*: pp. 1999.
- (Thorley, M. et al., 1994) Thorley, M. and R. Banks "Kinetics and mechanism of oxidation of silicon nitride bonded silicon carbide ceramic" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 42(4): pp. 811-822, 1994.
- (Tonnesen, T. et al., 2005) Tonnesen, T., M. Breuers and R. Telle "Influence of bonding and micro structure on the oxidation resistance of SiC-based refractory linings in water-steam atmosphere" *VGB powertech* 85(3): pp. 80-84, 2005.
- (Tonnesen, T., 2007) Tonnesen, T. "Examinations of Different Bonding Characteristics of Refractory SiC and the Influence on Oxidation Resistance " *Refractories Manual 1*: pp. 14-18, 2007.
- (Tonnesen, T. et al., 2009) Tonnesen, T. and R. Telle "Refractory Corrosion in Industrial Waste Incineration Processes" *Refractories Worldforum* 1(1): pp. 71-76, 2009.
- (Wang, G. X. et al., 1998) Wang, G. X., B. Y. Pei and J. D. Litster "High temperature behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bonded SiC bricks in blast furnace environment" *Isij International* 38(12): pp. 1326-1331, 1998.
- (Wang, Z. et al., 2009) Wang, Z., E. Skybakmoen and T. Grande "Chemical Degradation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bonded SiC Sidelining Materials in Aluminum Electrolysis Cells" *Journal of the American Ceramic Society* 92(6): pp. 1296-1302, 2009.
- (Warburton, J. B. et al., 1978) Warburton, J. B., J. E. Antill and R. W. M. Hawes "Oxidation of Thin Sheet Reaction-Sintered Silicon Nitride" *Journal of the American Ceramic Society* 61(1-2): pp. 67-72, 1978.
- (Weghaus, M. et al., 2006) Weghaus, M., H. Nordsieck, R. Warnecke and K. Hack "CFD simulation of chloride-containing flue dust in waste incinerators by coupling ChemApp and CFX", 2006, (page consultée le 18/06/10) <http://gtserv.lth.rwth-aachen.de/~cg/Consulting/Workshops/WS2006/MWeghaus.CFX-ChemApp.2006.pdf>.
- (Woo, S. K. et al., 2001) Woo, S. K., I. S. Han, G. G. Ri, S. C. Park, K. Cho and B. K. Jang "Hot-corrosion behavior of silicon nitride-bonded silicon carbide" *Journal of the Ceramic Society of Japan* 109(1): pp. 23-28, 2001.
- (Yi, Z.-Z. et al., 2002) Yi, Z.-Z., Z.-P. Xie, J.-T. Ma, Y. Huang and Y.-B. Cheng "Study on gelcasting of silicon nitride-bonded silicon carbide refractories" *Materials Letters* 56(6): pp. 895-900, 2002.
- (Zhang, H. et al., 2006) Zhang, H., B. Han and Z. Liu "Preparation and oxidation of bauxite-based β-SiAlON-bonded SiC composite" *Materials Research Bulletin* 41(9): pp. 1681-1689, 2006.
- (Zhiping, Z. et al., 1992) Zhiping, Z., H. Huihang, H. Zhaohui and Z. Junguo "Silicon nitride/SiAlON bonded silicon carbide refractories for kiln furniture" *Refractory raw materials and high performance refractory products*: pp. 407-415, 1992.
- (Zhiping, Z. et al., 1993) Zhiping, Z., H. Huihuang and H. Zhaohui "SiAlON-bonded SiC refractories for blast furnace" *Interceram* 42(5): pp. 292-297, 1993.

- (Ziegler, G. et al., 1987) Ziegler, G., J. Heinrich and G. Wötting "Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride" *Journal of Materials Science* 22(9): pp. 3041-3086, 1987.
- (Zymla, A. et al., 2002) Zymla, A., V. Zymla and H. Biaisser "Oxidation of silicon nitride bonded silicon carbide refractory material in air and carbon dioxide" *Euro Ceramics* Vii 206: pp. 1655-1658, 2002.
- (Zymla, A. et al., 2004) Zymla, A., V. Zymla, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer and J.-B. Guillot "Oxidation in air of nitride bonded silicon carbide ceramic" *Revue De Métallurgie* 5: pp. 427 - 439, 2004.



## **CHAPITRE II**

I	Introduction .....	68
II	Méthodes expérimentales .....	68
II.1	Caractérisation thermomécanique .....	68
II.1.A	Essai de flexion 4-points .....	68
II.1.A.1	Description du banc de flexion et des paramètres mesurés .....	68
II.1.A.2	Essais monotones .....	71
II.1.A.3	Essais de fluage anisotherme .....	71
II.1.A.4	Essais de fluage isotherme .....	71
II.1.B	Echographie ultrasonore .....	72
II.1.C	Dilatométrie .....	72
II.2	Caractérisation microstructurale .....	72
II.2.A	Diffraction des rayons X (DRX) .....	72
II.2.B	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	74
II.3	Caractérisation de la porosité .....	74
II.3.A	Triple pesée .....	74
II.3.B	Pycnométrie Hélium .....	75
II.3.C	BET .....	75
II.3.D	Porosimétrie mercure .....	76
II.4	Caractérisation de l'oxydation .....	77
II.4.A	Suivi de la prise de masse d'échantillons macroscopiques .....	77
II.4.B	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	78
II.4.B.1	Sous air ambiant .....	78
II.4.B.2	Sous air sec .....	79
II.4.B.3	Sous air humide .....	79
III	Réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée: SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON 80	
III.1	Description synthétique .....	80
III.1.A	Formulation .....	80
III.1.B	Mise en œuvre .....	80
III.2	Etude détaillée des microstructures .....	81
III.2.A	Nature des phases cristallisées des matériaux réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	82
III.2.B	Morphologie des phases .....	83
III.2.B.1	Observations macroscopiques, à faible grossissement .....	83
III.2.B.2	Observations microscopiques, à fort grossissement .....	87
III.3	Propriétés physiques des matériaux .....	90
III.3.A	Comportement dilatométrique .....	90
III.3.B	Densité et porosité ouverte .....	91
III.4	Description du réseau de porosité .....	91
III.4.A	Description synthétique de la morphologie des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	91

III.4.B Structure du réseau de porosité .....	94
IV Conclusion.....	98
Références .....	100

# Chapitre II : Méthodes expérimentales et Matériaux étudiés

## I. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à la description des différentes méthodes expérimentales utilisées dans la présente étude pour caractériser les matériaux du programme DRuIDe. Elles sont classées par types de caractérisation : thermomécanique, microstructurale, porosité et comportement à l'oxydation.

La deuxième partie traite de la description détaillée d'un des trois types de réfractaire à base de SiC du programme DRuIDe: les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Après une description synthétique des principales caractéristiques connues de ces réfractaires, cette partie se poursuit par une description détaillée de la microstructure et des propriétés physiques de ces deux matériaux à l'état brut. Des résultats obtenus dans le cadre du présent travail sont alors considérés.

## II. Méthodes expérimentales

### II.1 Caractérisation thermomécanique

La caractérisation thermomécanique a été réalisée à partir de deux méthodes expérimentales : d'une part par des essais de flexion 4-points et d'autre part par des essais de suivi du module d'Young par échographie ultrasonore. Chaque type d'essai est décrit dans cette partie.

#### II.1.A Essai de flexion 4-points

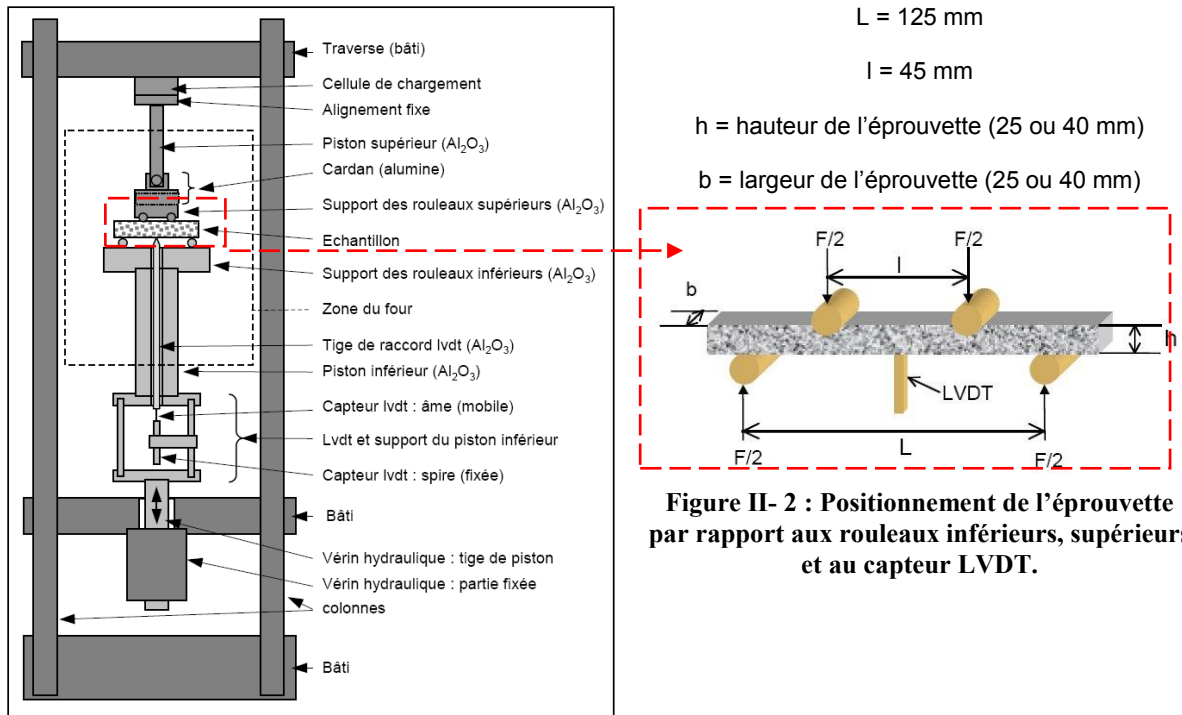
##### II.1.A.1 Description du banc de flexion et des paramètres mesurés

Les essais de flexion 4-points ont été réalisés sur une machine hydraulique MTS810-50<sup>®</sup> d'une capacité de 50 kN. Le pilotage, l'asservissement et l'acquisition des données se font à l'aide de l'environnement informatique Teststar<sup>®</sup> IIs (Mazzoni, A., 2009).

La Figure II- 1 représente de façon schématique la partie hydraulique ainsi que les éléments mécaniques fixes (en clair) et mobiles (en foncé) de la machine. L'échantillon, parallélépipédique, est en contact avec les rouleaux inférieurs qui sont posés sur un support mobile et reliés au vérin hydraulique via un piston inférieur. Le chargement de l'éprouvette a également lieu au contact des rouleaux supérieurs. La pièce support de ces rouleaux est reliée à un cardan qui assure un chargement réparti sur les deux rouleaux supérieurs, même si l'éprouvette possède des défauts de parallélisme dus à l'usinage. Pour minimiser ces défauts, une tolérance de parallélisme de 0,05 mm est garantie entre les faces supérieures et inférieures de chaque éprouvette en réalisant un usinage par rectification.



Lors de l'essai, la force appliquée est mesurée grâce à une cellule de charge placée en série entre le piston supérieur et la traverse supérieure. La flèche de l'éprouvette est également mesurée en son centre. Ce déplacement est mesuré par l'intermédiaire d'une tige en alumine posée sur l'âme d'un mobile d'un capteur LVDT, capteur dont le corps (contenant la spire) est solidaire du support du piston inférieur.



**Figure II- 1: Description du banc de flexion 4-points de l'ICA-Albi.**

La Figure II- 2 montre la disposition des rouleaux par rapport à l'éprouvette ainsi que la position de la tige en alumine permettant la mesure de la flèche. Selon la théorie de l'élasticité des poutres et d'après les paramètres géométriques de l'essai, la contrainte appliquée s'exprime par la relation (2 .1) :

$$\sigma = \frac{3F(L-l)}{2bh^2} \quad (2.1)$$

F : force appliquée ; L : distance entre les rouleaux inférieurs ;  
l : distance entre les rouleaux supérieurs ; h : hauteur de l'éprouvette ; b : largeur de l'éprouvette

Il s'agit de l'expression de la contrainte en traction au niveau de la face inférieure de l'éprouvette, dans la zone située entre les rouleaux supérieurs.

Les dimensions de l'éprouvette sont les suivantes 25x25x140 mm<sup>3</sup>.

Les essais de flexion à haute température sont réalisés dans un four radiatif d'une capacité de 1600°C. Lors de l'essai, l'échantillon se situe dans la zone la plus chaude, au centre du four. Un thermocouple placé au plus près de l'échantillon permet la mesure de la température (Mazzoni, A., 2009). Lors de la réalisation des essais de flexion, le déplacement du vérin, la force et la flèche sont enregistrés. Dans ce mémoire, les courbes de comportement seront présentées sous la forme de courbes représentant l'évolution de la contrainte en fonction de la flèche.

Il faut rappeler qu'une des difficultés principales des essais de flexion sur les réfractaires réside dans la mesure des déformations de l'éprouvette. Comme indiqué dans les travaux de F. Nazaret et al. ((Nazaret, F., 2005; Nazaret, F. et al., 2006)), la mesure de la flèche, telle qu'elle est réalisée ici, reste simple de réalisation. Elle est par contre complexe dans son interprétation. Ceci est principalement dû au fait que cette mesure de flèche intègre non seulement la déflexion de la poutre que constitue l'éprouvette mais aussi le résultat de comportements locaux au niveau des contacts rouleau/éprouvette. Ces comportements sont le cumul d'effets d'indentation liés à la nature du champ de contrainte au niveau de ces contacts et de phénomènes de compaction du réfractaire sous l'effet des contraintes de compression également au niveau de ces contacts. Il a été montré dans ces travaux antérieurs, que l'amplitude des phénomènes locaux était d'autant plus forte que le matériau était endommagé avant l'essai, par exemple par un cyclage thermique. Une piste d'amélioration de ces mesures de déformation en flexion a été identifiée. Elle consiste à mettre en œuvre la stéréovision d'images numériques. A température ambiante, il a été montré que de telles méthodes permettent d'estimer avec précision le module d'élasticité du matériau. Cependant, à ce jour, cette méthode reste inadaptée avec une mise en œuvre à haute température.

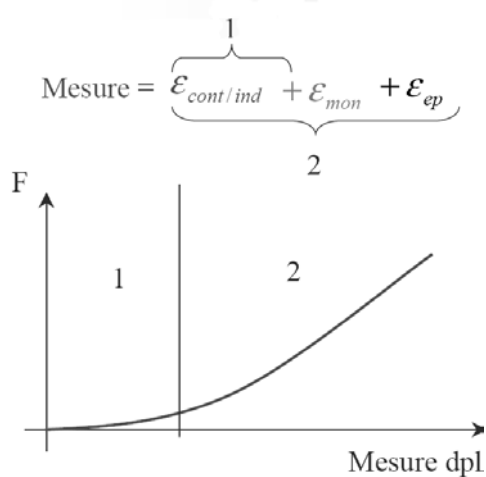


Figure II- 3 : Evolution schématique de la force appliquée en fonction du déplacement mesuré par le capteur LVDT : le domaine 1 correspond à l'écrasement de l'éprouvette sous les rouleaux (Figure II- 4 b) ; le domaine 2 inclut la déformation du banc (Figure II- 4 c) (Blond, E., 2009).

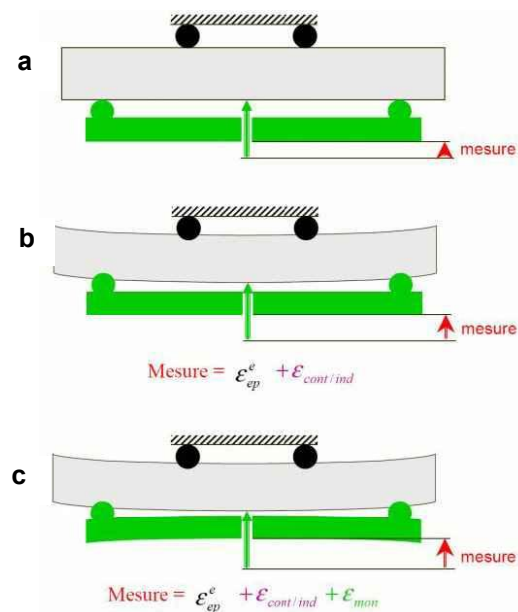


Figure II- 4 : Comportement du montage de flexion lors de l'essai : (a) avant l'essai ; (b) déformation de l'éprouvette, compaction et indentation au niveau des contacts éprouvette/rouleau ; (c) ensemble des déformations considérées dans la mesure de flèche par le capteur (Blond, E., 2009).

Dans le cadre du programme DRuIDE, une modélisation du comportement mécanique du système constitué par le montage et l'éprouvette a été réalisée. La Figure II- 3 permet de visualiser les composantes considérées dans la décomposition de la mesure de la flèche et leur influence sur le début de la courbe de comportement. La Figure II- 4 décrit, quant à elle, le comportement des différentes parties du système et leur incidence sur la mesure de la flèche. Cette modélisation a eu comme objectif principal de proposer une méthode de détermination du module d'élasticité du matériau basée sur la quantification de la pente des

courbes de déchargement force/flèche dans le cas d'essais cycliques (Blond, E., 2009). Si de telles méthodes sont envisageables à température ambiante, elles restent difficilement transposables à haute température.

Dans la présente étude, les courbes de comportement en flexion sont essentiellement considérées dans des démarches comparatives pour caractériser l'influence sur le comportement du niveau de température, d'un traitement thermique préalable d'oxydation, du type de matériau. La détermination du module d'Young des matériaux de l'étude a été réalisée par échographie ultrasonore au Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) de Limoges, comme décrit succinctement au paragraphe II.1.B.

### **II.1.A.2            Essais monotones**

Les essais monotones permettent de déterminer le comportement du matériau ainsi que la contrainte à la rupture du matériau. Dans cet essai, le chargement de l'éprouvette est contrôlé par le déplacement à vitesse constante du vérin (0,2 mm/min). Ces essais ont été réalisés à température ambiante et à haute température. Trois essais monotones ont été réalisés pour chaque condition d'essai, afin de quantifier la reproductibilité des comportements.

Dans le cas des essais à chaud, la vitesse de montée du four est de 300°C/h jusqu'à la température d'essai (1200°C maximum). Afin d'homogénéiser la température dans l'échantillon, une fois le palier isotherme atteint, un délai d'une heure est appliqué avant la réalisation de l'essai mécanique à haute température.

### **II.1.A.3            Essais de fluage anisotherme**

Des essais de fluage anisotherme ont été réalisés sur la gamme 100°C-1200°C. Ces essais permettent de suivre l'évolution du comportement d'un matériau en fonction de la température, et sous une charge constante, en utilisant une seule éprouvette. Ils ont été réalisés sur le banc de flexion décrit précédemment, le thermocouple donnant la température de l'échantillon. Pour cet essai, la vitesse de montée en température est de 300°C/h jusqu'à 600°C puis 100°C/h jusqu'à 1200°C. Ces conditions ont été définies pour les limiter la durée des essais en tenant compte du fait qu'avant 600°C, les matériaux étudiés ne présentent pas de composantes de viscoplasticité dans leur comportement.

En considérant le niveau de contrainte souhaitée, la charge appliquée est déterminée par la théorie de l'élasticité. L'exploitation de cet essai nécessite un essai à blanc afin de soustraire à la courbe expérimentale brute la dilatation du montage lors de la montée en température. Cet essai à blanc est réalisé en plaçant une éprouvette sur le banc, sans appliquer de chargement mécanique.

### **II.1.A.4            Essais de fluage isotherme**

Une seule température a été retenue pour ce type d'essai, celle de 1200°C. La montée en température se fait à une vitesse de 300°C/h et le chargement est également appliqué après un délai d'attente d'une heure au palier isotherme.

Les valeurs de contraintes, appliquées lors de l'essai de fluage sont choisies en fonction des performances mécaniques déterminées lors des essais monotones pour chaque matériau.

### **II.1.B Echographie ultrasonore**

Ces essais ont été réalisés au GEMH de Limoges (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes), partenaire du programme DRUiDe. La description détaillée de cette technique et des conditions opératoires du programme DRUiDe a été faite dans le mémoire de thèse d'O. Bahloul (Bahloul, O., 2009). Les mesures ont été réalisées par propagation d'ondes ultrasonores en mode barre longue, afin de suivre les évolutions du module d'Young en fonction de la température. Cette technique est basée sur la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons à travers le matériau, jusqu'à haute température. Pour les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, des échantillons de dimension 11 x 15x 140 mm<sup>3</sup> ont été usinés afin d'avoir un signal ultrasonore optimal en terme de propagation et de traitement (Bahloul, O., 2009).

### **II.1.C Dilatométrie**

Le comportement dilatométrique de l'état initial des matériaux étudiés a été caractérisé avec un dilatomètre Netsch<sup>®</sup> DIL 402 C. Les cycles de température sont caractérisés par des rampes de montée et de descente en température de 5°C/min et un palier de 50h.

Les échantillons de dilatométrie sont extraits de tuiles industrielles par carottage avec des outils diamantés. Ils sont donc cylindriques, avec un diamètre de 8mm et une longueur de 25 mm. Avant la mesure, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons, dans un bain d'acétone, puis étuvés à 110°C pendant 24h. Ces essais ont été réalisés sous air ambiant.

## **II.2 Caractérisation microstructurale**

Lors de la présente étude, les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON ont été caractérisés au niveau microstructural d'abord à l'état initial, puis après oxydation hautes températures sous différentes atmosphères. Plusieurs méthodes de caractérisation ont alors été mises en œuvre afin d'obtenir des informations complémentaires sur la microstructure de ces matériaux :

- la diffraction des rayons X pour l'obtention d'informations concernant la cristallographie des phases présentes,
- la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage pour la caractérisation de la morphologie de la microstructure de ces matériaux,
- la porosimétrie mercure, le BET et la triple pesée pour la caractérisation du réseau de porosité, l'analyse thermogravimétrique pour le suivi des cinétiques d'oxydation à haute température,
- quelques observations ponctuelles ont également été réalisées en tomographie des rayons X.

### **II.2.A Diffraction des rayons X (DRX)**

La caractérisation des phases constituant les réfractaires à base de SiC a été faite sur un appareil Philips X-PERT équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{Cu}=1,54\text{\AA}$ ). Une première campagne de mesure a été faite sur des échantillons massifs. Toutefois, l'hétérogénéité du matériau ainsi que l'orientation aléatoire des agrégats de SiC entraîne une forte dispersion au

niveau des intensités des pics des diffractogrammes. Les campagnes suivantes ont alors été menées sur des poudres finement broyées (10  $\mu\text{m}$ ) et posées sur un porte-échantillon rotatif. Dans ce mémoire, seul les résultats de la deuxième campagne sont considérés.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé Figure II- 5. Les structures cristallines des phases présentes sont identifiées en considérant la loi de Bragg (Relation 2.2) avec  $d_{hkl}$ , la distance interréticulaire ;  $\theta$ , l'angle de Bragg ;  $n$ , l'ordre de la diffraction ;  $\lambda_{\text{Cu}}$  la longueur d'onde des rayons X émis par une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54\text{\AA}$ )

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda_{\text{Cu}} \quad (2.2)$$

L'exploitation des diffractogrammes a été faite sur le logiciel « X'Pert High Score » Version 2.0.1 de la société PANalytical.

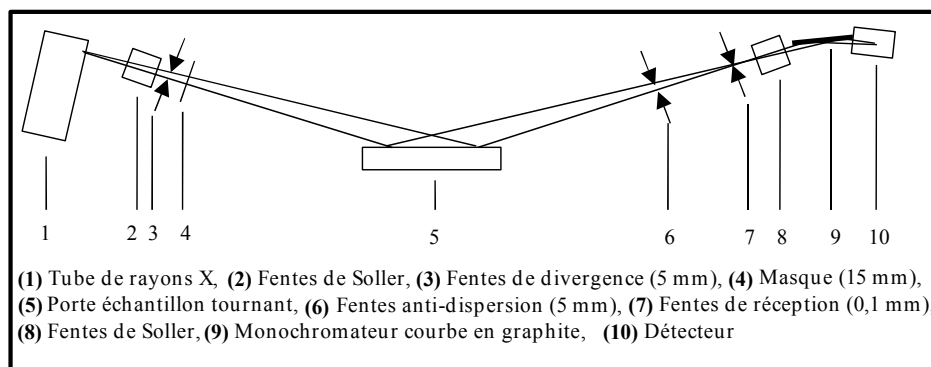


Figure II- 5 : Configuration expérimentale de DRX.

La Figure II- 6 représente un exemple de diffractogramme obtenu par analyse d'une poudre de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la plage  $2\theta = 10-40^\circ$ . Le diffractogramme est composé d'une partie avec une majorité de pics de forte intensité correspondant aux agrégats de SiC. La phase liante, minoritaire, couvre une large plage aux petits angles mais les pics sont de faible intensité par rapport à ceux du SiC. Ainsi une analyse plus détaillée de la phase liante sur la plage  $2\theta = 10-30^\circ$  a été réalisée afin d'étudier le détail des évolutions microstructurales dues aux traitements thermiques d'oxydation.

Les phases présentes dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seront commentées plus loin dans ce chapitre, au paragraphe III.2.A.

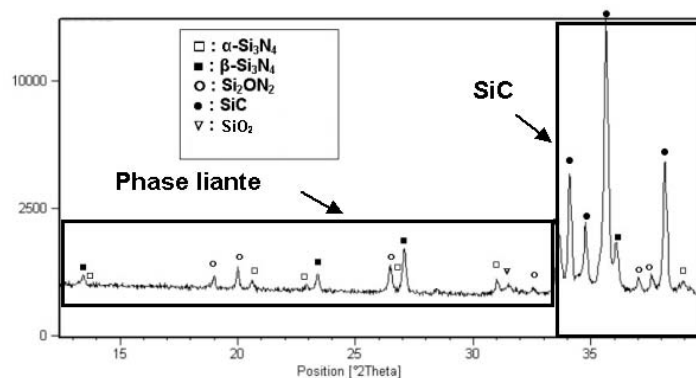


Figure II- 6: Exemple de diffractogramme DRX sur une poudre du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> broyé.

## II.2.B Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure a été caractérisée en partie avec un microscope conventionnel (MEB Philips XL30), équipé d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétro-diffusés. Les observations à très fort grossissements ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE-FEG XL30), également équipé d'un détecteur EDS (EDAX DX4).

L'observation de la microstructure a été réalisée sur des coupes polies de matériau mais aussi sur des faciès de rupture, obtenus après des essais de flexion 4-point. Toutes les observations MEB ont été réalisées en mode rétrodiffusé dans la zone en traction des éprouvettes de flexion.

## II.3 Caractérisation de la porosité

Le réseau de porosité est un élément essentiel dans les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Sa caractérisation est donc importante pour améliorer la compréhension du comportement à l'oxydation de ces réfractaires. Celle-ci a été réalisée par 4 méthodes complémentaires : triple pesée, BET, pycnométrie hélium et porosimétrie mercure.

Comme pour les mesures dilatométriques, les échantillons sont usinés par carottage avec un outil diamanté dans des tuiles industrielles. La forme des échantillons est cylindrique (8mm de diamètre) et leur longueur varie entre 20 et 25 mm, selon les besoins de chaque technique. Avant caractérisation, les échantillons sont nettoyés une heure par ultrasons dans un bain d'acétone, puis étuvés à 110°C pendant 24h.

Les méthodes non-destructives (triple pesée, pycnométrie He et BET) ont permis la caractérisation de la porosité des échantillons avant puis après oxydation. Ainsi, l'évolution du réseau de pores, avec les conditions d'oxydation, est suivie en prenant en compte la distribution initiale de la porosité de chaque échantillon. Après cette caractérisation, les échantillons sont analysés par porosimétrie mercure.

La Figure II- 7 résume les caractérisations effectuées sur chaque lot de 3 échantillons ainsi que les traitements thermiques appliqués.

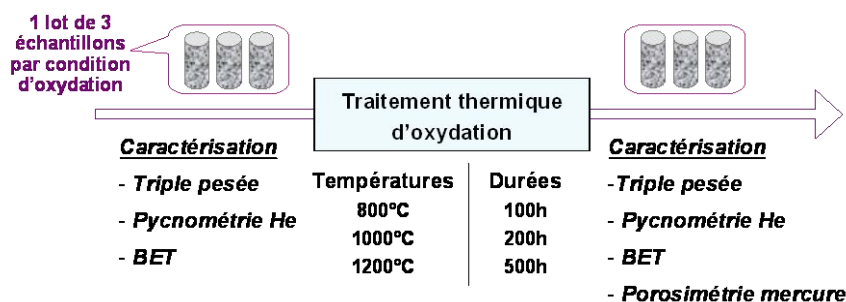


Figure II- 7 : Protocole expérimental de caractérisation de l'évolution de la porosité en fonction des conditions d'oxydation.

### II.3.A Triple pesée

Cette technique permet de quantifier la porosité et la masse volumique de l'échantillon de façon non-destructive. La balance utilisée pour la pesée est une balance Sartorius® LA

3200D de précision 0,002 g et équipée d'un kit de triple pesée. Le liquide d'imprégnation et d'immersion est de l'eau distillée dont la densité est considérée comme constante avec la température et  $\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$ .

L'échantillon est pesé à sec (M1) puis il est imprégné d'eau distillée sous l'action du vide. Sa masse imprégnée est alors déterminée en immersion dans ce même liquide (M2) puis à l'air libre (M3).

Plusieurs paramètres peuvent être calculés à partir de ces trois masses :

- la masse volumique apparente ( $\rho$ ) de l'échantillon est déterminée par la relation 2.3 :

$$\rho = \frac{M1}{M3 - M2} \rho_L \quad (2.3) \quad \rho_L \text{ est la densité du liquide d'immersion}$$

- la porosité ouverte (P) est calculée à partir de la quantité d'eau introduite dans l'échantillon (relation 2.4) :

$$P = \frac{M3 - M1}{100 * (M3 - M2)} \quad (\%) \quad (2.4)$$

- la densité vraie ( $\rho_{\text{vraie}}$ ) correspondant à la densité de la matière non poreuse est obtenue en considérant la relation 2.5 :

$$\rho_{\text{vraie}} = \frac{M1 * \rho_L}{(1 - P)(M3 - M2)} \quad (2.5) \quad (\text{Laux, D. et al., 2006}) \quad \rho_L \text{ est la densité du liquide d'immersion}$$

Pour chaque paramètre, la précision du calcul a été déterminée par la méthode des incertitudes. Le détail des calculs est présenté à l'Annexe I. Dans ce cas, l'incertitude de la balance  $\Delta M$  est  $\Delta M = 0,002 \text{ g}$  et les valeurs des masses M1, M2 et M3 ont été obtenues lors de la caractérisation d'un lot de 25 échantillons, dont les caractéristiques sont présentées à l'Annexe VII.1. Ainsi après calcul,  $\Delta \rho = 0,01 \text{ g/cm}^3$ ,  $\Delta P = 0,02\%$  et  $\Delta \rho_{\text{vraie}} = 0,01 \text{ g/cm}^3$

Trois échantillons de chaque état ont été caractérisés par cette technique, avant et après oxydation, afin de déterminer l'influence de l'hétérogénéité sur le comportement à l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON (Figure II- 7).

### II.3.B Pycnométrie Hélium

La densité vraie calculée par triple pesée a été complétée par une analyse au pycnomètre à hélium Accupyc 1330 de Micromeritics®. Cette technique détermine le volume exact occupé par l'échantillon dans une cellule de volume connu, dans laquelle de l'hélium est introduit. Connaissant la masse de l'échantillon, la densité vraie peut être déduite. Afin de s'assurer que le gaz occupe le plus de pores possibles, les mesures sont faites sous vide. Chaque résultat est la moyenne de 25 mesures. La cellule utilisée a un volume de 10cm<sup>3</sup>.

### II.3.C BET

La surface spécifique contenue à l'intérieur du réseau de pore a été mesurée par la méthode BET sur un équipement ASAP-2010 K2 de Micromeritics®. Comme la surface spécifique des matériaux étudiés est faible, le gaz absorbant utilisé est le krypton. Cette méthode a été

appliquée avant et après oxydation afin de détecter les évolutions morphologiques qui ont lieu durant l'oxydation.

### II.3.D Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure consiste à introduire du mercure par incrément de pression dans un matériau poreux préalablement mis sous vide pour extraire le gaz contenu dans les pores. La courbe représentant le volume de mercure introduit dans les pores du matériau en fonction de la pression permet de caractériser le réseau de porosité présent dans le matériau étudié (Pirard, R., 2000). Le volume injecté dans le matériau correspond à celui qui pénètre progressivement dans le réseau de pores. Ainsi, le rayon des pores atteint par le mercure à chaque incrément de pression est déterminé par l'équation de Washburn (relation 2.6).

$$r_p = -\frac{f\gamma\cos\theta}{P} \quad (2.6)$$

(Saleh, K. et al., 2009)

$r_p$  : rayon du pore supposé cylindrique dans lequel le mercure pénètre sous le niveau de pression P

f : facteur de correction géométrique dépendant de la forme des pores (f=2 pour des pores cylindriques)

$\gamma$  : tension superficielle du mercure (ici  $485.10^{-5}$  N/cm)

$\theta$  : angle de contact entre le ménisque de mercure et le matériau étudié (ici :  $130^\circ$ )

Les mesures de porosimétrie mercure ont été effectuées sur un équipement Autopore III 9410 de la société Micromeritics®. Deux étapes se distinguent. D'une part, l'échantillon est placé dans une cellule de volume connu. Après avoir vidé le gaz contenu dans les pores, la cellule est remplie de mercure. Cette étape est nommée le poste « basses pressions » puisque les pressions appliquées sont faibles (de 0,01 à 0,2 MPa). Le mercure enveloppe donc superficiellement l'échantillon sans réellement rentrer dans les pores. Ainsi, ce sont essentiellement les caractéristiques de la surface externe de l'échantillon qui sont déterminées (rugosité, pores de surface).

La suite de l'analyse se réalise sur le poste « hautes pressions », où l'incrément de la pression se fait par paliers successifs, jusqu'à 200 MPa. Le volume de mercure injecté pour chaque palier est déterminé une fois l'équilibre atteint. Le volume incrémental de mercure donne des indications sur la structure du réseau tandis que le volume cumulé permet de définir la distribution des diamètres de pores.

Par la relation de Washburn, le diamètre des pores peut aussi être défini sur une échelle. La Figure II- 8 illustre la correspondance entre les évolutions des échelles de diamètre de pores et de pression, ainsi que les deux étapes de la mesure de la porosimétrie mercure. Dans la suite du mémoire, c'est l'échelle de diamètre de pores qui sera considérée pour l'analyse des résultats de porosimétrie.



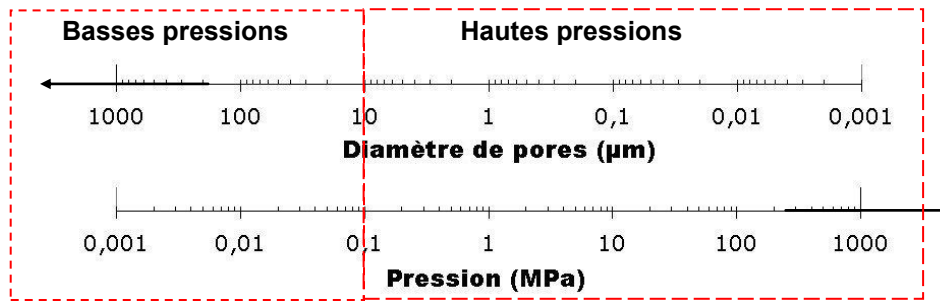


Figure II- 8 : Porosimétrie mercure : correspondance entre l'échelle de diamètre de pores et l'échelle des pressions.

Afin d'avoir une caractérisation plus complète de la porosité de chaque échantillon, deux cycles d'intrusion-extrusion ont été réalisés sur la plage de pression 0,2 - 200 MPa. Cette méthode étant destructive, les mesures de l'état non oxydé et de l'état oxydé n'ont pu être réalisées sur les mêmes échantillons, contrairement aux méthodes non-destructives. Une seule mesure a été effectuée pour chaque condition. Dans le cas de résultats ambigus, la caractérisation a été doublée.

#### II.4 Caractérisation de l'oxydation

La caractérisation du comportement à l'oxydation a été réalisée par le suivi de la prise de masse d'échantillons sous air à haute température, ainsi que par les techniques précédemment décrites (DRX, MEB, porosimétrie mercure, ...). L'essentiel des mesures de prise de masse a été réalisé par analyse thermogravimétrique. Néanmoins, en relation avec le caractère hétérogène des matériaux étudiés, et pour estimer l'influence de la taille des échantillons sur les cinétiques d'oxydation, des mesures ont également été réalisées sur des échantillons macroscopiques pour les essais sous air ambiant.

##### II.4.A Suivi de la prise de masse d'échantillons macroscopiques

Dans cette méthode les échantillons sont des parallélépipèdes de dimension 25x25x5 mm<sup>3</sup>. Ils ont été découpés à la scie diamantée puis nettoyés par ultrasons dans un bain d'acétone pendant une heure. Cette étape permet d'enlever les résidus de découpe et de libérer les pores. Avant oxydation, ces échantillons sont étuvés à 110°C pendant 24 heures. Les échantillons sont ensuite disposés sur des barreaux d'alumine dans un four Thermolyne<sup>®</sup> 46200 déjà à la température d'oxydation (800°C, 1000°C ou 1200°C).

Les échantillons sont pesés avant oxydation ( $m_0$ ) sur une balance Sartorius<sup>®</sup> de précision 0,1 mg. La prise de masse est mesurée à température ambiante pour des durées précises : 0, 1, 2, 4, 6, 8, 24h puis toutes les 24h jusqu'à 500h. La prise de masse relative est alors calculée par la relation 2.7 :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (2.7)$$

$m_0$  : masse initiale  
 $m_t$  : masse pesée au temps t

Il a été considéré que les chocs thermiques subis par l'échantillon lors de la sortie du four pour la pesée n'ont pas d'influence sur la prise de masse des échantillons. De plus, deux échantillons ont été oxydés simultanément pour chaque condition, afin de quantifier la

dispersion de la mesure et du comportement. Ces essais ont été réalisés seulement sous air ambiant.

#### II.4.B Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le deuxième équipement utilisé pour le suivi des cinétiques d'oxydation est le thermoanalyseur SETSYS 16/18 de Setaram<sup>®</sup>. Comme les matériaux étudiés peuvent libérer du silicium lors de l'oxydation, l'utilisation de crochets en platine n'est pas possible car le silicium réagit avec le platine à partir de 830°C (Lupton, D. F. et al., 1995). La suspension en alumine, représentée à la Figure II- 9-a, a donc été utilisée. Les échantillons sont des carottes usinées dans des tuiles industrielles de diamètre 8 mm et de 12 mm de longueur. Etant donné la géométrie de la canne, 2 côtés du cylindre diamétralement opposés sont polis sur 1 mm (Figure II- 9-b). Avant leur caractérisation, les échantillons sont nettoyés par ultrasons dans un bain d'acétone pendant une heure, puis étuvés à 110°C pendant 24 heures.

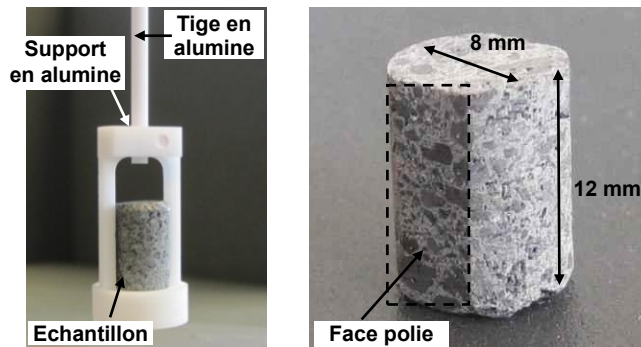


Figure II- 9 : Support en alumine (a) et échantillon utilisé lors de l'oxydation sous ATG (b).

L'oxydation sous ATG a été réalisée sous trois atmosphères : sous air ambiant, sous air humide et sous air sec. La masse des échantillons et la température sont enregistrées de façon continue pendant toute la durée des essais avec une précision de 0,003 mg pour la masse. La reproductibilité des essais a été vérifiée en effectuant plusieurs mesures pour une même condition.

##### II.4.B.1 Sous air ambiant

L'oxydation a lieu dès la montée en température. L'atmosphère d'oxydation est de l'air prélevé à l'extérieur du laboratoire. La Figure II- 10 définit le cycle thermique appliqué sous air ambiant. Les températures d'oxydation considérées sont 800°C, 1000°C et 1200°C.

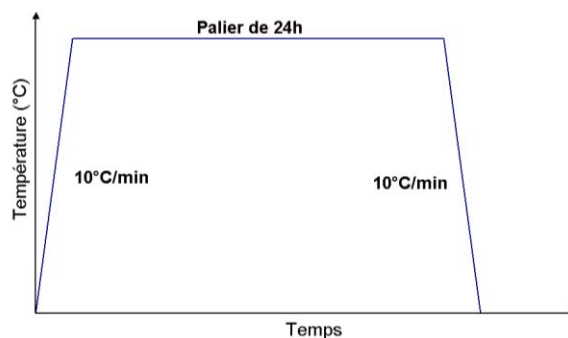


Figure II- 10 : Cycle thermique utilisé lors de l'étude de l'oxydation sous ATG.

### II.4.B.2 *Sous air sec*

Les analyses thermogravimétriques sous air sec ont été réalisées avec le cycle thermique décrit à la Figure II- 10. Dans ce cas, de l'air synthétique (Alphagaz 1 Super air) a été utilisé. Une cellule remplie de dessicant a été placée en amont de la balance et reliée à celle-ci par un circuit de tuyaux étanches évitant à l'air de reprendre de l'humidité. Le dispositif est représenté à la Figure II- 11.

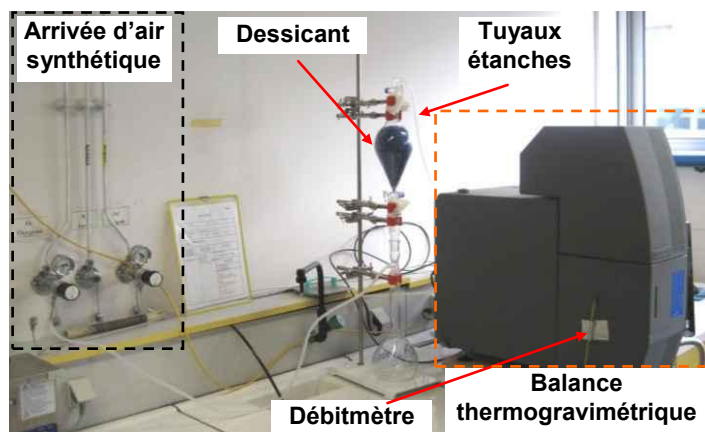


Figure II- 11 : Dispositif de séchage de l'air synthétique en amont de la balance thermogravimétrique.

### II.4.B.3 *Sous air humide*

Quelques manipulations sous air humide ont été réalisées à une teneur de 20% H<sub>2</sub>O absolu dans l'air. Pour ce faire, de l'air synthétique (Alphagaz 1 Super air) est dispersé par un bulleur dans de l'eau chauffée, par l'intermédiaire d'un bain d'eau thermostaté, à 60°C (Figure II- 12). Le gaz se charge alors en humidité avec une teneur de 20% H<sub>2</sub>O. Pour éviter les points froids dans l'appareillage, la régulation du système se fait à 70°C. Une fois l'échantillon introduit dans la thermobalance, la stabilisation de l'atmosphère se fait pendant une heure, puis le cycle thermique décrit Figure II- 10 est suivi.

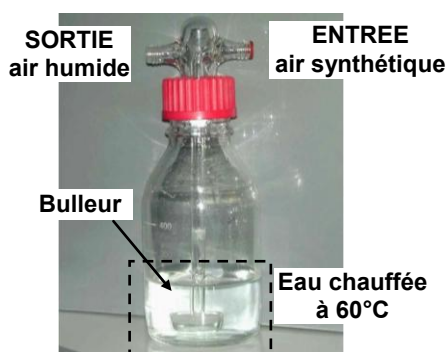


Figure II- 12 : Dispositif d'humidification de l'air à une teneur de 20% H<sub>2</sub>O.

### III. Réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée: SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON

La description des matériaux façonnés SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON est structurée en deux parties : une première description synthétique basée sur les données extraites de fiches techniques et sur quelques généralités et une seconde description, plus détaillée, portant sur la microstructure de ces matériaux mais aussi sur leurs propriétés physiques. Cette seconde partie s'appuie sur les résultats obtenus dans le cadre du présent travail concernant une étude détaillée de ces matériaux à l'état brut d'élaboration.

#### III.1 Description synthétique

##### III.1.A Formulation

Les matériaux façonnés SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON ont été fournis par la société Saint-Gobain. Le Tableau II-1 résume les compositions des deux nuances considérées ainsi que quelques propriétés physiques. Les deux nuances de matériau n'ont pas la même composition de phase liante. En effet, la nuance SiC-SiAlON contient plus de phase oxynitride (Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>) et d'autres espèces contenant des oxydes que la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC-SiAlON
<b>Composition chimique</b>		
SiC (%)	80	75
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> (%)	17	22
SiO <sub>2</sub> + Si (%)	2	0
Autres	1	3
<b>Caractéristiques</b>		
densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,65	2,65
porosité ouverte (%)	16	14

Tableau II-1 : Compositions et caractéristiques des deux nuances de matériaux façonnés SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON.

Concernant les propriétés physiques des deux nuances :

- les densités des deux matériaux sont équivalentes,
- la porosité ouverte est légèrement plus élevée pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (16%) que pour la nuance SiC-SiAlON (14%).

##### III.1.B Mise en œuvre

Les matériaux ont été fournis sous forme de tuiles. Ces tuiles sont fabriquées par pressage uniaxial puis subissent un frittage sous atmosphère nitrurante. C'est durant cette étape de frittage que vont se développer, in situ, les phases constitutives de la phase liante de chacune de ces deux nuances (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiAlON, ...). La géométrie de la tuile peut être visualisée sur la Figure II- 13. La face avant (face chaude) est plane et la face arrière (face froide) comprend deux canaux hémicylindriques destinés à épouser la forme des tubes métalliques de circulation d'eau sous pression. Les tuiles sont accrochées à des « studs »

métalliques soudés sur la paroi de tubes écrans. Cet accrochage est réalisé par l'emboîtement sur chaque « stud » d'une rainure aménagée en face arrière de la tuile.

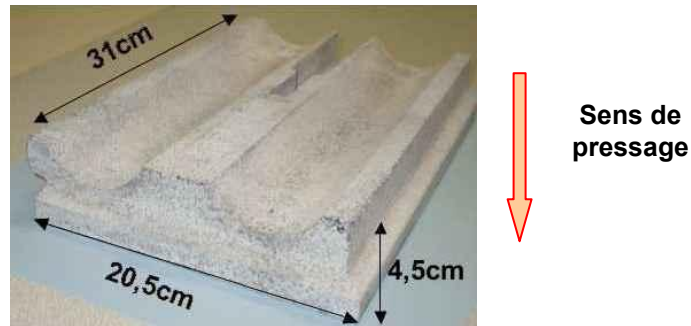


Figure II- 13 : Géométrie des tuiles en réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC- SiAlON étudiés dans le programme DRuIDe.

Afin de caractériser ces deux nuances de réfractaires, des éprouvettes sont extraites des tuiles, par découpe à la scie diamantée puis rectifiées avec une tolérance de parallélisme de 0,05 mm et étuvées 24h à 110°C :

- des éprouvettes de dimension 25x25x150 mm<sup>3</sup> pour la réalisation d'essais de flexion 4 points,
- des éprouvettes de dimension 11 x 15x 140 mm<sup>3</sup> pour la réalisation d'essais d'échographie ultrasonore.

Des hétérogénéités sont présentes dans les tuiles, notamment au niveau des canaux hémicylindriques. Une part importante de ces hétérogénéités semble provenir de l'étape de pressage (Skybakmoen, E. et al., 2008). Ainsi toutes les éprouvettes ont été testées en conservant la même orientation entre le sens de pressage et le sens de sollicitation en flexion (Figure A- 4). Les faces d'éprouvettes correspondant à la face plane des tuiles ont été systématiquement positionnées au contact des rouleaux inférieurs du banc de flexion, donc sollicité en traction.

D'autres échantillons sont extraits de ces tuiles par carottage avec des forets diamantés. Les échantillons sont ensuite nettoyés par ultrasons et étuvés 24h à 110°C.

### III.2 Etude détaillée des microstructures

Dans l'étude de la microstructure des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, une attention particulière a été accordée à leur phase liante. Celle-ci joue un rôle essentiel sur le comportement thermomécanique de ces matériaux, ainsi que sur les évolutions de ce comportement en fonction de l'environnement. Du fait du mode d'élaboration de ces réfractaires, cette phase liante revêt un caractère complexe. Cette complexité concerne tant la morphologie de sa microstructure en termes de porosité, de taille et de morphologie des grains que la multiplicité des phases cristallines et amorphes. Ainsi, ce sous-chapitre a pour objectif de donner une description détaillée de la microstructure des matériaux à l'état brut d'élaboration, en s'appuyant notamment sur la complémentarité des résultats obtenus par des observations microstructurales sur différents types de microscopes et par des essais destinés à caractériser le réseau de porosité.

### III.2.A Nature des phases cristallisées des matériaux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON

La nature des phases cristallisées constitutives des deux nuances de matériaux à liaison nitrurée a été déterminée par des essais de diffraction des rayons X réalisés sur des poudres obtenues par broyage des matériaux à l'état brut. La Figure II- 14 représente un diffractogramme obtenu pour le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et la Figure II- 15 un diffractogramme de SiC-SiAlON. Dans les deux cas, les pics de plus fortes intensités correspondent aux agrégats de SiC, la phase majoritaire de ces matériaux.

Dans le cas du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la phase liante est caractérisée par des pics de plus faible intensité sur la plage  $2\theta=10-33^\circ$ . Elle est principalement composée d'un mélange des deux formes allotropiques du nitrure de silicium : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  mais aussi d'oxynitrure (Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Skybakmoen (Skybakmoen, E. et al., 2005). Lors de son étude, l'auteur a pu préciser le positionnement de chaque phase dans différentes zones de la tuile :

- la teneur en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  est plus forte au centre de la tuile qu'en périphérie,
- la teneur en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  est plus forte en périphérie de tuile qu'au centre,
- la phase Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> a été identifiée au centre de la tuile.

Dans la présente étude, les diffractogrammes provenant d'échantillons macroscopiques broyés, il n'a pas été possible d'accéder à des informations liées au positionnement, notamment concernant l'origine de la présence de Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>. Toutefois, pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> considéré, la teneur en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  semble plus forte que celle en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  car les pics relatifs à Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  ont une intensité plus forte.

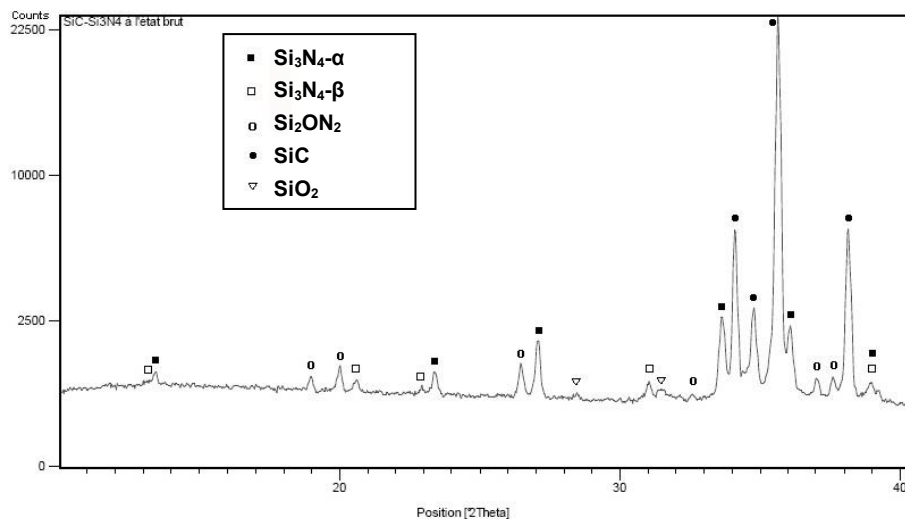


Figure II- 14: Diffractogramme DRX du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut.

De plus, des pics d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), de très faible intensité, sont identifiés sur le diffractogramme de ce matériau, sous forme de cristobalite, provenant probablement d'une couche de silice présente sur les agrégats de SiC avant la mise en forme de la tuile.

Dans le cas du matériau SiC-SiAlON, le diffractogramme (Figure II- 15) a une caractéristique commune avec celle du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c'est à dire une phase

majoritaire, correspondant à SiC. La composition de la phase liante est, elle, un peu différente car, en plus des nitrures  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ , elle contient d'autres phases nitrurées. En effet, les pics correspondant aux phases  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  et  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , présentes dans le matériau SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sont toutes très légèrement décalés par rapport à la Figure II- 14.

Le décalage a lieu vers des angles plus grands, traduisant une déformation des mailles des phases  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  et  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  lors de la mise en œuvre de ce matériau. En effet, d'après la littérature (Riley, F. L., 2000), la substitution d'atomes de Al et de O dans les mailles de nitrure ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et d'oxynitrure ( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ ), donne naissance, respectivement, à une phase SiAlON- $\beta'$ , de structure hexagonale ( $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ) et à une phase de type SiAlON-O', de structure orthorhombique ( $\text{Si}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_{1+z}\text{N}_{2-z}$ ).

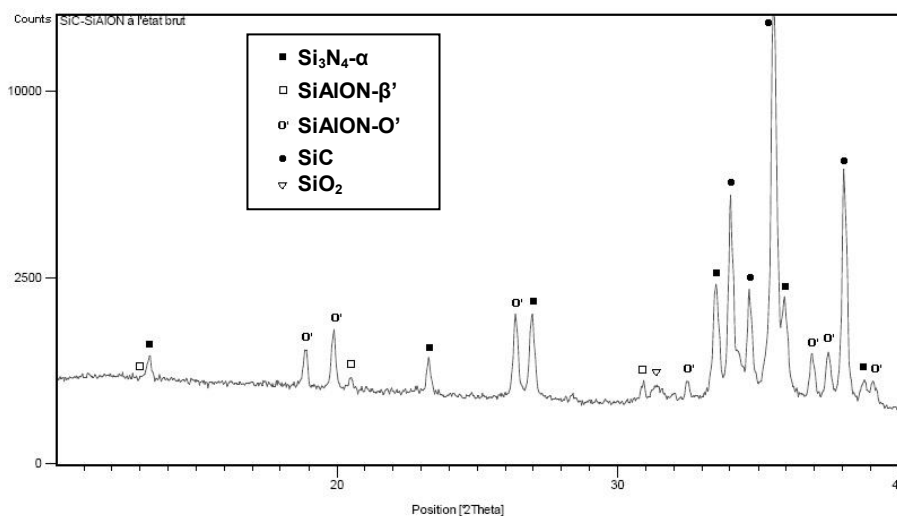


Figure II- 15: Diffractogramme DRX du matériau SiC-SiAlON à l'état brut.

Selon le diffractogramme de la Figure II- 15, la phase liante du matériau SiC-SiAlON contient majoritairement une phase SiAlON-O' avec  $z=0,05$  ( $\text{Si}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{0,05}\text{N}_{1,95}$ ) mais aussi une phase SiAlON- $\beta'$ . Comme pour le matériau SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les phases  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  et  $\text{SiO}_2$  sont présentes en plus faible quantité.

### III.2.B Morphologie des phases

L'étude microstructurale de ces matériaux a été réalisée à différentes échelles d'observation, afin de bien déterminer l'architecture microstructurale des deux nuances considérées. Tout d'abord, des observations à faible grossissement par microscopie optique et par tomographie de rayons X ont été réalisées, puis à plus fort grossissement par microscopie électronique à balayage (MEB et MEB-E).

#### III.2.B.1 Observations macroscopiques, à faible grossissement

L'observation macroscopique des réfractaires SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  et SiC-SiAlON a été faite au microscope optique sur des coupes polies. Les échantillons ont préalablement été imprégnés d'une résine organique colorée afin d'éviter les arrachements et les endommagements durant les phases de découpe et de polissage, du fait du caractère poreux des matériaux étudiés. Des micrographies sont présentées en Figure II- 16. D'une façon générale, ces réfractaires sont donc constitués d'agrégats de SiC, reliés entre eux par une phase liante nitrurée, contenant un

fort taux de porosité. Ces porosités sont réparties dans tout le matériau, constituant un réseau de porosité ouverte. Toutefois, leur répartition est hétérogène. Ainsi, la Figure II- 16 met en évidence des zones peu poreuses et d'autres zones plus poreuses, possédant des pores de diamètre plus important. La taille de ces derniers approche celle des plus gros agrégats de SiC.

A cette échelle, la comparaison des microstructures des deux matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON met en évidence une granulométrie plus fine dans le cas du matériau SiC-SiAlON. Il en résulte que la porosité ouverte présente dans le matériau est, elle aussi, plus fine. Ce résultat qualitatif est cohérent avec les niveaux de porosité ouverte de chaque nuance donnés par le fournisseur (cf. III.1.A).

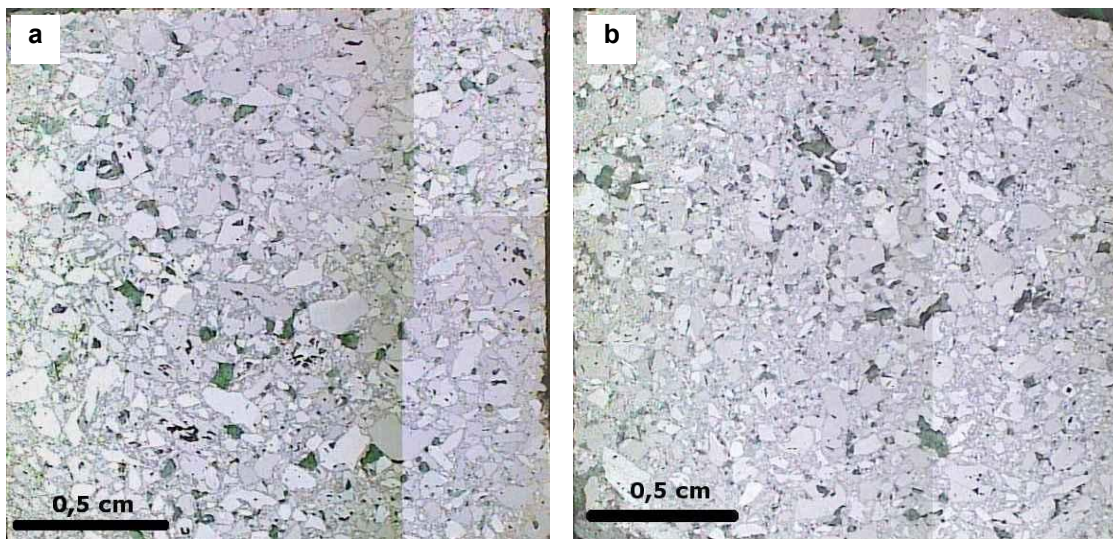


Figure II- 16 : Micrographies optiques : (a) SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ; (b) SiC- SiAlON.

Des observations macroscopiques complémentaires ont été réalisées, par tomographie des rayons X. Cette technique permet l'observation de la microstructure interne des échantillons sans réaliser de coupe, ainsi que la reconstruction du volume de l'échantillon. Ainsi la Figure II- 17 représente une vue de la microstructure dans un plan interne à l'échantillon, alors que la Figure II- 18 représente, une série de prises de vues internes dans différents plans successifs. L'ensemble de ces vues permet d'avoir une meilleure description tridimensionnelle de cette microstructure, en particulier pour ce qui concerne la forme et la taille des agrégats de SiC, mais également pour les caractéristiques macroscopiques du réseau de porosité.

Concernant les agrégats de SiC, ces images permettent de constater que dans des échantillons de cette taille, plusieurs agrégats de SiC sont présents dans un même plan horizontal. Ceci confirme la représentativité du volume considéré pour la caractérisation de certaines propriétés de ces matériaux. Ces images permettent également de mettre en évidence la forme anguleuse et facettée des agrégats, obtenus par broyage.



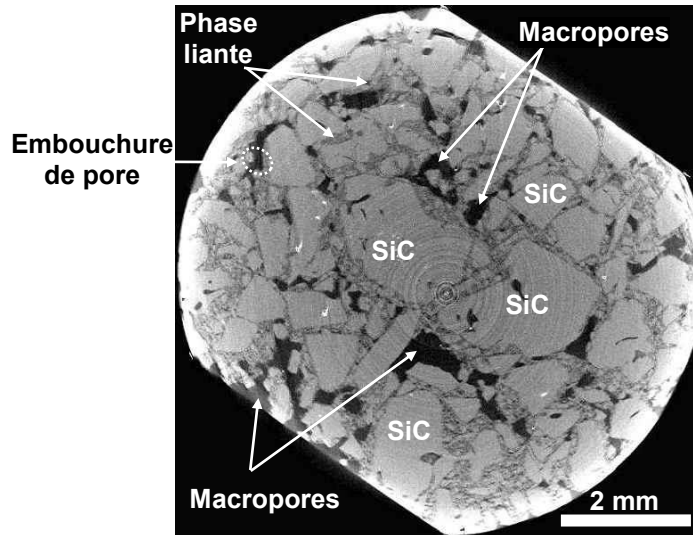


Figure II- 17 : Image de tomographie RX de la microstructure d'un échantillon de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 8 mm de diamètre.

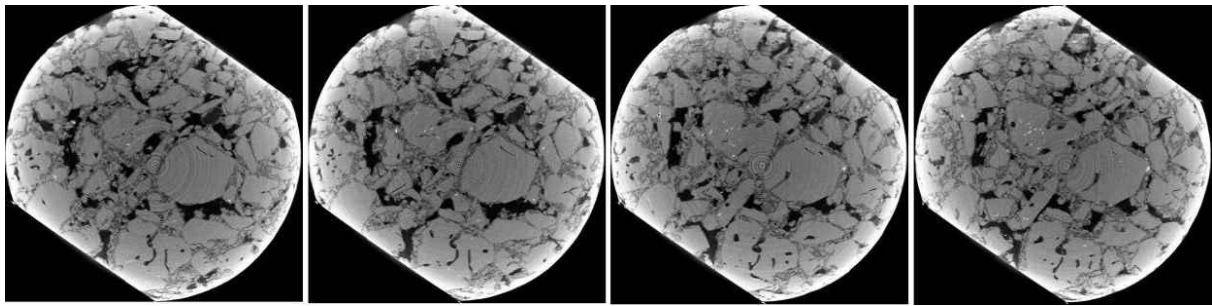


Figure II- 18 : Série de vues internes prises par tomographie RX dans différents plans successifs de la microstructure d'un échantillon de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 8 mm de diamètre.

La complexité et l'hétérogénéité du réseau de porosité sont confirmées par ces observations. Les pores visibles ici sont des pores macroscopiques (ou macropores) dont la taille est de plusieurs centaines de microns, certains étant de l'ordre de grandeur du millimètre. Ceux-ci constituent des canaux de porosité, dont le rôle est essentiel dans la phase de nitruration in-situ de la phase liante, lors du procédé d'élaboration des tuiles d'U.V.E.O.M.. Ces canaux vont également jouer un rôle important dans les processus d'oxydation interne de ces matériaux, comme cela sera discuté dans le Chapitre IV.

Des embouchures de pores sont également visibles dans ces images de tomographie RX. Elles correspondent à des zones d'interconnection entre différents canaux de porosité et seront décrites plus en détail dans un paragraphe consacré à une description synthétique du réseau de porosité de ces matériaux. Enfin, de nombreuses porosités, de diamètres inférieurs à 1mm, commencent à être distinguées à ces faibles grossissements.

Pour chacune des deux nuances, la Figure II- 19 et la Figure II- 20 présentent des images à plus fort grossissement obtenues en microscopie électronique à balayage soit en coupe polie (Figure II- 19), soit sur des faciès de rupture d'éprouvettes rompues en flexion 4 points à 20°C (Figure II- 20). La complexité des microstructures est confirmée et davantage de détails sont visibles au sein de la phase liante. Le nombre important d'agrégats, leur forme anguleuse et facettée, ainsi que le caractère poreux de la phase liante peuvent ainsi être observés plus localement; en particulier sur les coupes polies. Les faciès de rupture mettent en évidence la

rupture transgranulaire des agrégats de SiC lors de l'essai mécanique, ce qui témoigne de la force de la liaison agrégat/phase liante puisque les agrégats n'ont pas été déchaussés. Ces images de faciès de rupture permettent de commencer à distinguer le caractère granulaire de la phase liante poreuse. Il reste difficile de distinguer les cristaux constituant cette phase liante, du fait de leur finesse.

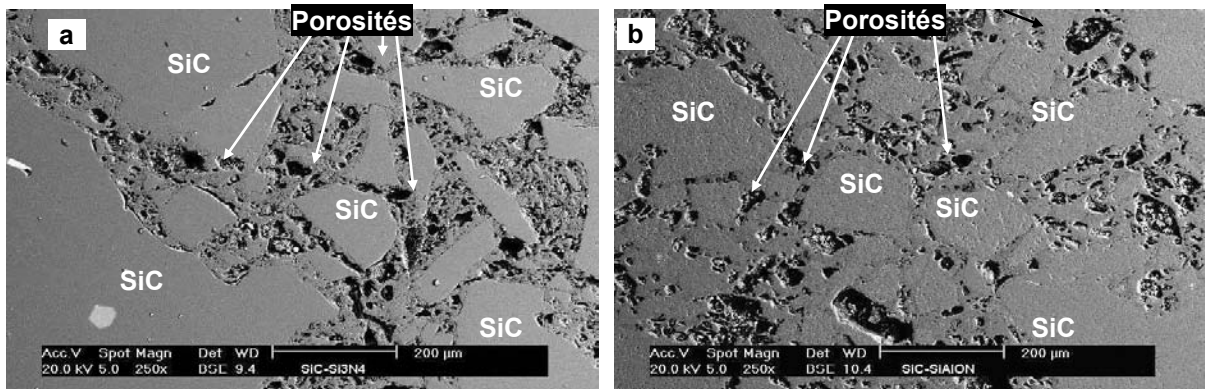


Figure II- 19 : Micrographies MEB sur des coupes polies de la microstructure de: (a) SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et (b) SiC- SiAlON.

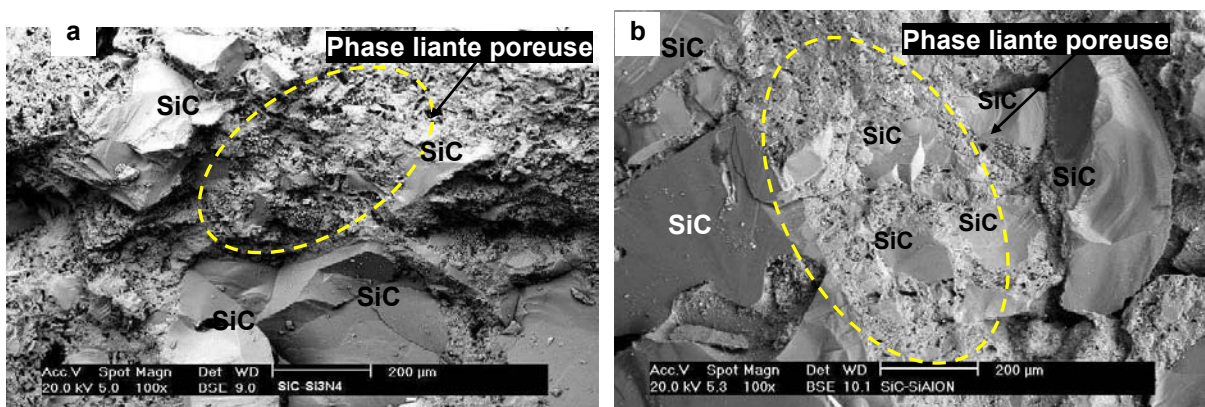


Figure II-20: Micrographies MEB sur des faciès de rupture de la microstructure de: (a) SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et (b) SiC- SiAlON.

Pour des grandissements plus élevés, la Figure II- 21 montre des exemples de canaux de porosités présents dans les deux nuances de matériaux. Les canaux ont été coupés, ici, transversalement. Celui de la Figure II- 21-a laisse apparaître une embouchure de pore qui mène à une porosité de diamètre plus faible. Dans ce cas, le canal considéré a un diamètre de quelques dizaines de microns. En plus des canaux, ces coupes mettent à jour des porosités interparticulaires, situées entre les éléments structurants, qui résultent des mécanismes de nitruration de la phase liante. Celles-ci seront décrites plus en détail dans les paragraphes suivants.

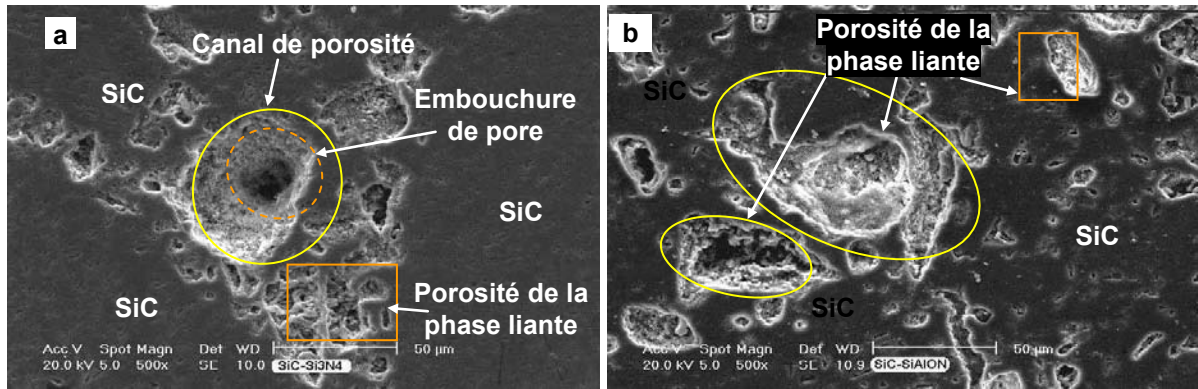


Figure II- 21 : Coupe transversale de canaux de porosité (a) réfractaire SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  ; (b) réfractaire SiC- SiAlON.

Il faut noter qu'à ces niveaux de grandissement, la microstructure de la nuance SiC-SiAlON ne présente pas de distinction par rapport à celle de la nuance SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### III.2.B.2 Observations microscopiques, à fort grandissement

Dans le cas de coupes polies, les Figure II- 22 et Figure II- 23 illustrent d'une part la morphologie des cristaux présents sur les parois des canaux de porosité, mais aussi celle des cristaux situés à l'intérieur des porosités interparticulaires de la phase liante.

Le canal de porosité de la Figure II- 22, ou macropore, est recouvert par des fines aiguilles. Ce type d'observations est caractéristique de tels macropores pour la nuance SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Permettant la circulation de l'atmosphère nitrurante au cœur du matériau lors de la phase de frittage, ces macropores ont favorisé la croissance d'aiguilles de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$  sur les parois des canaux de porosité. D'après Ziegler, la formation de telles aiguilles a notamment lieu sur les parois internes de tels canaux de porosité et par un mécanisme de type VLS (vapor-liquid-solid) (Ziegler, G. et al., 1987). Il faut souligner l'accord qui existe entre le diamètre des aiguilles observées ici et celui défini par Ziegler, soit compris entre 0,05 et 0,2microns.

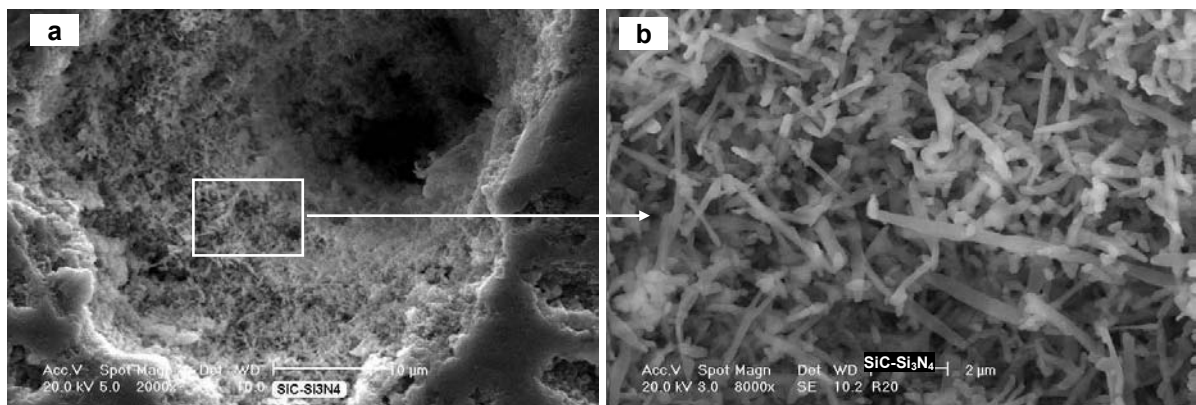
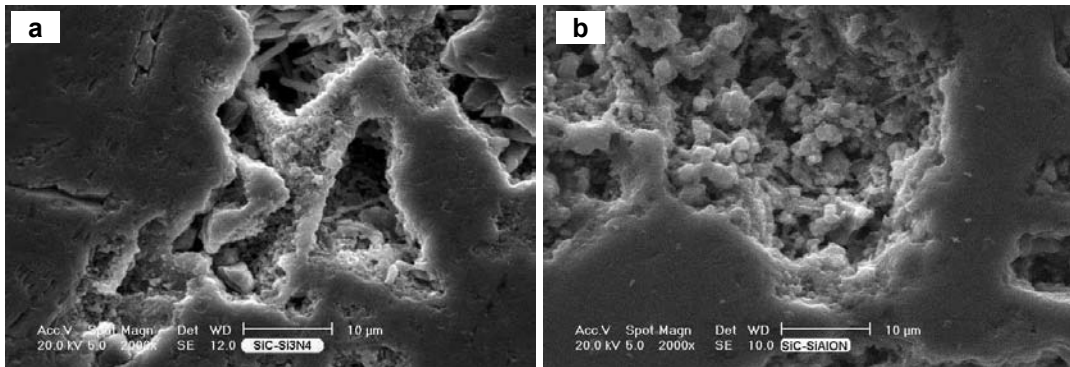


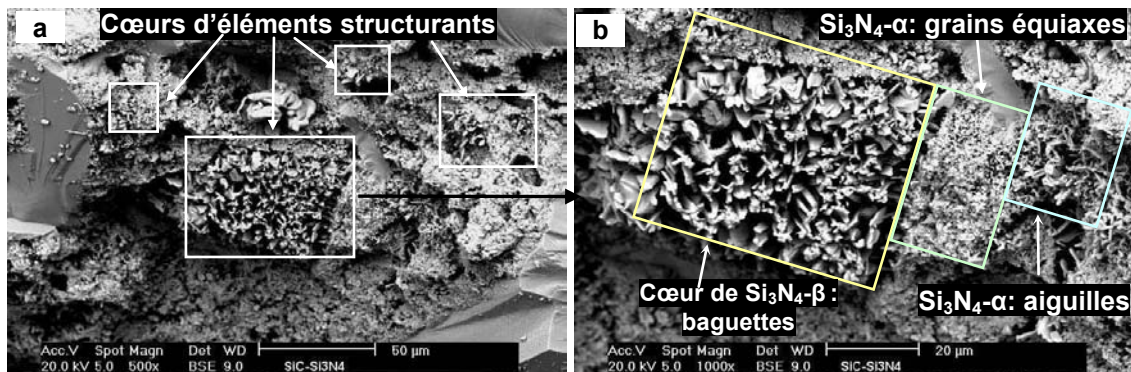
Figure II- 22 : Embouchure de pore présente dans la phase liante du matériau SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a) et détail des aiguilles de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$  présentes au niveau de cette embouchure (b).

En plus des macropores, d'autres pores, de taille inférieure et de forme plus complexe sont présents dans la phase liante de la nuance SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Figure II- 23-a) et dans celle de la nuance SiC-SiAlON (Figure II- 23-b). Ces pores sont situés entre les éléments structurants, résultant également de mécanismes de nitruration de la phase liante. Ils constituent la porosité interparticulaire, explicitée au paragraphe III.4.A.



**Figure II- 23 : Porosité interparticulaire présente entre les éléments structurants composant la phase liante : (a) réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et (b) réfractaires SiC-SiAlON.**

Sur ces images obtenues sur des coupes polies, il est difficile de distinguer les éléments structurants et les différentes zones qui les constituent. Des zones constituées de grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, de baguettes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β et d'aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α peuvent être distinguées localement, mais leur agencement est difficile à percevoir. A cette échelle, l'observation de faciès de rupture est plus appropriée pour mieux visualiser l'architecture microstructurale de ces phases liantes. C'est par exemple le cas sur les images de la Figure II-24, pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En effet, la rupture transgranulaire des éléments structurants permet de visualiser les différentes phases et zones qui les constituent en considérant les éléments proposés par Zymla (Zymla, A. et al., 2004).



**Figure II- 24 : Enchevêtrement d'éléments structurants dans la phase liante de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) et architecture microstructurale d'un élément structurant de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b).**

La Figure II- 24-a permet notamment de distinguer plusieurs cœurs d'éléments structurants, grâce à la morphologie spécifique des baguettes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β. Cette image illustre également la complexité de l'enchevêtrement des éléments structurants dans cette phase liante. A plus fort grossissement (Figure II- 24-b), il est possible de visualiser la microstructure organisée de cette phase liante. Trois morphologies se succèdent donc, correspondant à différentes formes allotropiques de nitrure de silicium: le cœur d'un élément structurant (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β), entouré d'une couche dense de grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, elle-même entourée de fines aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Ces aiguilles qui se sont également formées par un mécanisme VLS permettent la liaison entre les éléments structurants par leur enchevêtrement. Les images de la Figure II- 25 permettent de visualiser ces trois zones à des grossissements plus importants.

De plus, ce grossissement fait apparaître de fines porosités, situées entre les cristaux de chaque phase constituant l'élément structurant. Ces pores, nommés pores intraparticulaires,

présentent deux classes de porosité. Une première classe est constituée par les pores situés entre les grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ , de l'ordre de quelques microns. Une seconde classe est constituée par les pores situés entre les grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , pores de taille submicronique. Une troisième classe de porosité peut être associée aux espaces présents entre les aiguilles périphériques de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ .

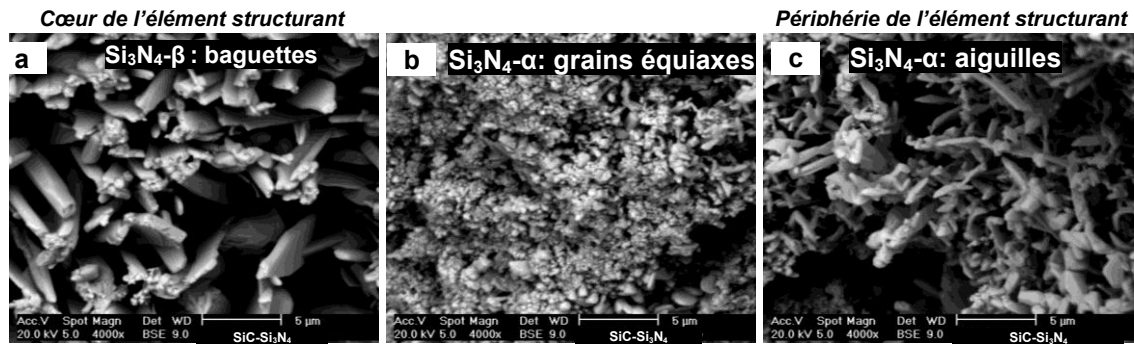


Figure II- 25 : Morphologies de chaque forme allotropique de nitrure composant un élément structurant du matériau  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  de son cœur à sa périphérie:  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  sous forme de baguettes (a),  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  sous forme de grains équiaxes (b),  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  sous forme d'aiguilles (c).

La phase liante du réfractaire  $\text{SiC-SiAlON}$  présente de multiples similitudes avec celle du réfractaire  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ . Elle contient également des canaux de porosité, ou macropores, et des pores dans la phase liante, tant interparticulaires que intraparticulaires. L'observation de faciès de rupture permet aussi de visualiser des éléments organisés, ou structurants, enchevêtrés (Figure II- 26-a). Ceux-ci sont néanmoins plus difficiles à visualiser que dans la nuance  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ . Ce sont, à nouveau, les cœurs des éléments structurants qui sont les plus faciles à identifier, permettant de localiser et de distinguer les éléments structurants, composant la phase liante.

A plus fort grandissement (Figure II- 26-b), il est possible de constater que la forme des cristaux du cœur est différente de celle des baguettes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ , caractérisant l'autre nuance. A nouveau, la couche périphérique à ces cœurs est constituée de grains fins et équiaxes. En comparaison avec un élément structurant du matériau  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ , celui du matériau  $\text{SiC-SiAlON}$  est composé de grains plus fins. La nature des phases constituant ces différents cristaux est difficile à identifier sur la seule base d'observations microstructurales, d'autant plus qu'il n'existe pas pour les matériaux  $\text{SiC-SiAlON}$  de travaux antérieurs détaillés et similaires à ceux réalisés sur les matériaux  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  pour permettre une telle identification.

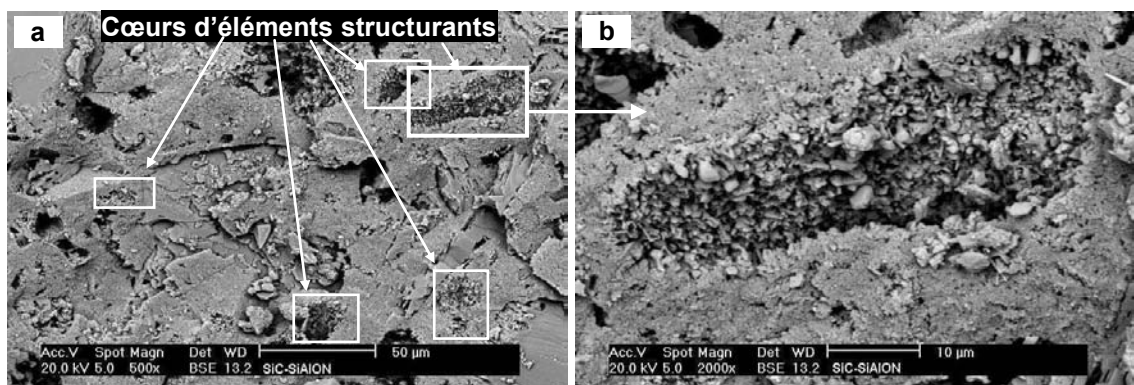


Figure II- 26 : Enchevêtrement d'éléments structurants dans la phase liante du matériau  $\text{SiC-SiAlON}$  (a) et architecture microstructurale d'un élément structurant de ce même matériau (b).

### III.3 Propriétés physiques des matériaux

#### III.3.A Comportement dilatométrique

Le comportement dilatométrique a été déterminé jusqu'à 1000°C et 1200°C pour les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure II- 27) et SiC-SiAlON (Figure II- 28). D'une part, les comportements dilatométriques sont réversibles à la montée et à la descente en température. Ainsi, ces matériaux sont stables dans les plages de température considérées. D'autre part, le comportement des deux matériaux est quasi-linéaire. Deux domaines linéaires peuvent être identifiés, avec une température de transition de l'ordre de 600°C. Pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le coefficient de dilatation est proche de  $5,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  jusqu'à 600°C, puis proche de  $5,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  au-delà. Pour le matériau SiC-SiAlON, ce coefficient varie entre  $5,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aux basses températures et  $5,92 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  au-delà de 600°C.

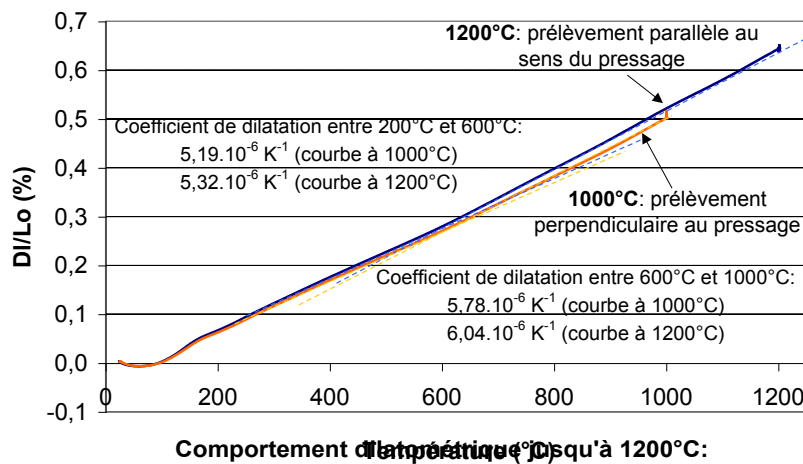


Figure II- 27 : Comportement dilatométrique jusqu'à 1200°C du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut.

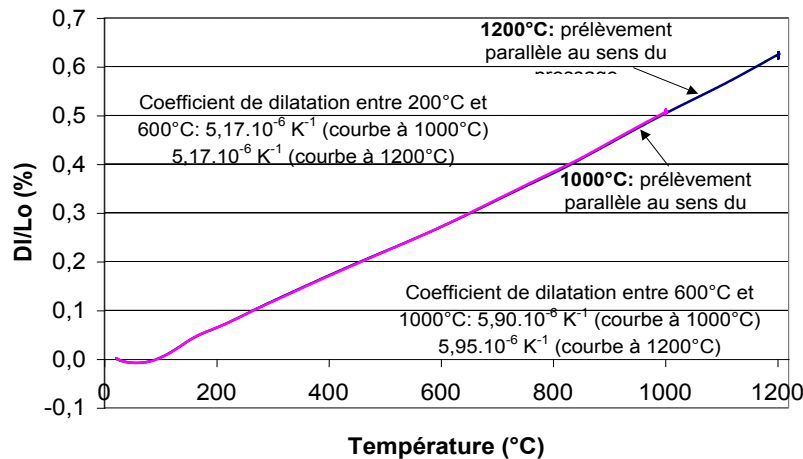


Figure II- 28 : Comportement dilatométrique jusqu'à 1200°C du matériau SiC-SiAlON à l'état brut.

Les résultats obtenus permettent de constater que l'orientation de l'échantillon par rapport au sens de pressage des réfractaires est peu influente. En effet, la Figure II- 27 montre qu'il y a peu d'écart entre le comportement dilatométrique d'un échantillon prélevé parallèlement au sens de pressage de la tuile (essai jusqu'à 1200°C) et celui d'un échantillon prélevé perpendiculairement (essai jusqu'à 1000°C).

### III.3.B Densité et porosité ouverte

Les propriétés de porosité ouverte et de densité apparente ont été déterminées par la méthode de triple pesée. Les échantillons ont été prélevés sous forme de carottes découpées perpendiculairement au sens de pressage des tuiles, comme précisé sur la Figure II- 29. L'influence de la distance au bord de la tuile a été étudiée.

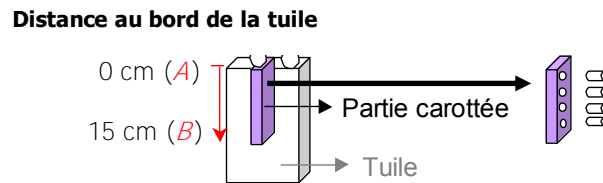


Figure II- 29 : Prélèvement des échantillons carottés pour la mesure de la densité et de la porosité en fonction de la position dans la tuile.

Pour chacune des deux nuances, la Figure II- 30 représente les évolutions de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction de la distance par rapport au bord de la tuile. La porosité ouverte décroît continûment et de manière significative de la périphérie vers le centre de la tuile. Elle décroît ainsi de 17% jusqu'à 12% pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et de 16% à 11% pour la nuance SiC-SiAlON. De telles évolutions confirment l'hétérogénéité de la microstructure de ces matériaux, en relation avec le procédé d'élaboration des tuiles d'U.V.E.O.M.. Cette hétérogénéité a moins d'influence sur les valeurs de la densité apparente, mais celle-ci tend aussi à diminuer également de la périphérie au cœur de la tuile. La comparaison des valeurs absolues obtenues sur les deux nuances de matériaux confirme que la nuance SiC-SiAlON est caractérisée par des niveaux de porosité plus faibles que ceux de la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

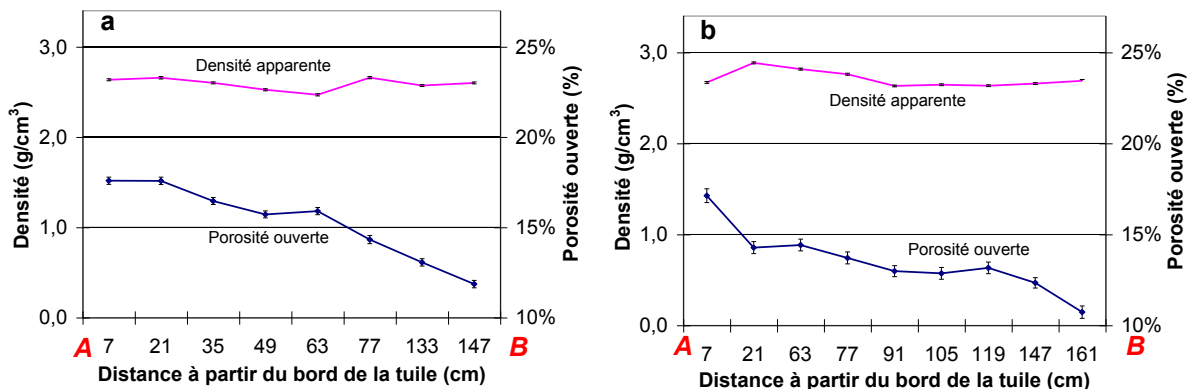


Figure II- 30 : Evolution de la densité et de la porosité ouverte en fonction de la position des échantillons : (a) dans une tuile SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et (b) dans une tuile SiC-SiAlON.

## III.4 Description du réseau de porosité

### III.4.A Description synthétique de la morphologie des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON

Cette synthèse reprend l'ensemble des éléments et des termes utilisés pour décrire la microstructure des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. En premier lieu, la dimension des pores de la phase liante couvre une large plage dimensionnelle, comme l'illustre la Figure II-

31. Les macropores sont visibles à faible grossissement puisque les plus grands sont de l'ordre du millimètre (Figure II- 31-a). Ils correspondent aux canaux principaux du réseau de porosité. Ces macropores peuvent être interconnectés entre eux mais aussi avec des pores de plus faible taille. L'embouchure d'un pore est définie comme l'extrémité de ce pore, à proximité d'un second pore, avec lequel il y a interconnection. Cette embouchure joue un rôle important lors de l'oxydation de ces réfractaires, notamment en terme d'accès de l'oxygène par la voie gazeuse dans le matériau. Ce terme est emprunté de la littérature (Gao, W. et al., 2002), « pore mouth » en anglais. Il s'applique aussi aux pores interconnectés avec la surface du matériau.

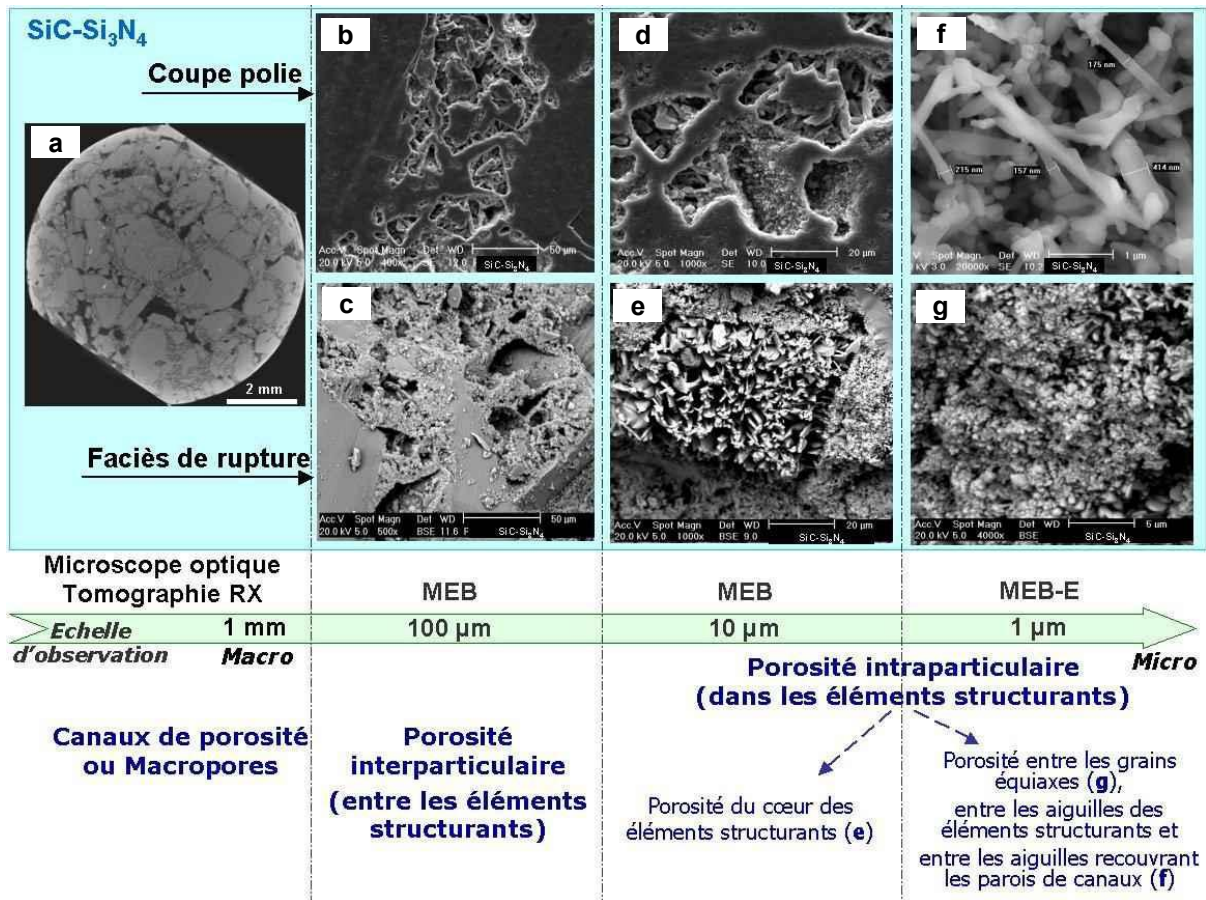


Figure II- 31 : Illustration des différentes classes de porosité présentes dans les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON.

D'autre part, la mise en œuvre du matériau implique la formation de pores microscopiques dans la phase liante. Ces pores apparaissent progressivement avec la considération d'une échelle de plus en plus microscopique. La porosité interparticulaire est située entre les éléments structurants (Figure II- 31-b et c). Ces pores sont distinguables tant sur une coupe que sur un faciès de rupture. Un plus fort grandissement fait apparaître la porosité contenue dans les éléments structurants, autrement nommée porosité intraparticulaire. Elle se distingue en deux catégories de pores. D'une part, certains pores, avec un ordre de grandeur de quelques microns, sont facilement distinguables sur un faciès de rupture et avec plus de difficulté sur une coupe. Il s'agit de la porosité située entre les baguettes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β du cœur des éléments structurants (Figure II- 31-d et-e).



La forme allotropique  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  est présente dans la phase liante, sous forme soit de grains équiaxes (Figure II- 31-g), soit d'aiguilles (Figure II- 31-h). Cette porosité, de l'ordre de grandeur de  $0,1 \mu\text{m}$ , peut être considérée comme la plus petite classe de porosité présente dans  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  et dans  $\text{SiC-SiAlON}$ . Dans le cas de l'observation d'une coupe, seules les aiguilles recouvrant les canaux de porosités sont visibles.

Dans la continuité de la description, quelques commentaires peuvent être faits concernant la surface spécifique de chacune des phases de ces matériaux. La surface spécifique des agrégats de SiC est considérablement plus faible que celle de la phase liante nitrurée. Ceci est lié au fait que les agrégats de SiC possèdent des faces clivées lisses et correspondent aux fortes classes granulométriques dans ces matériaux. A l'opposé, la phase liante est constituée d'assemblages poreux de cristaux de petites tailles, le plus souvent avec une morphologie en baguette ou en aiguille. Ainsi, dans les processus d'oxydation, la surface spécifique exposée à l'atmosphère oxydante correspondra essentiellement à des interfaces de types  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{gaz}$  et dans une bien moindre mesure à des interfaces  $\text{SiC}/\text{gaz}$ .

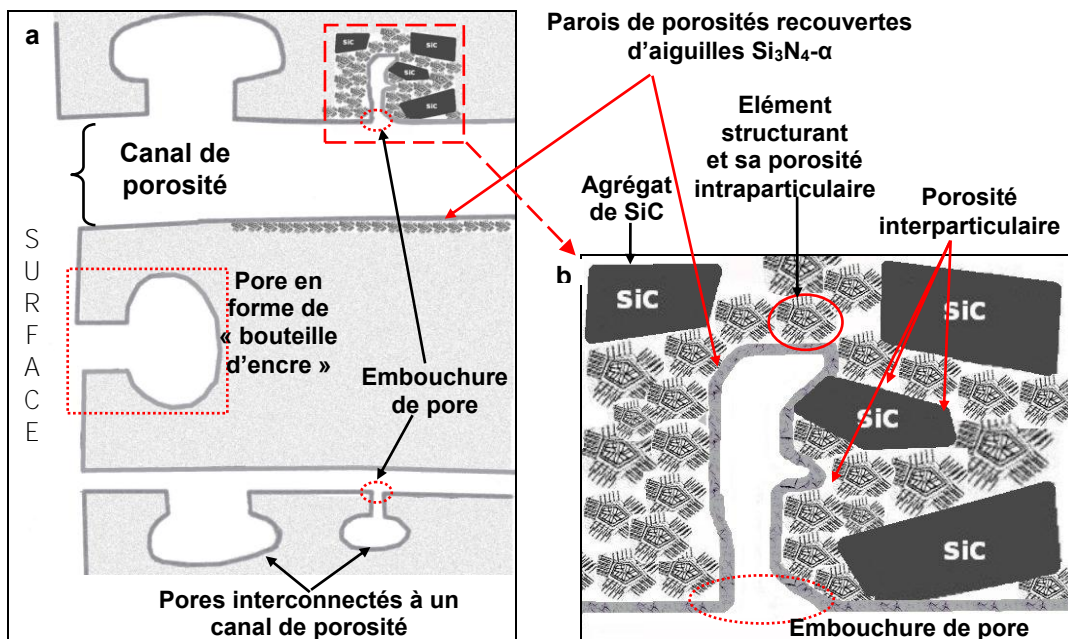


Figure II- 32 : Représentation schématique de la microstructure des réfractaires  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiC-SiAlON}$  (a) à l'échelle macroscopique et (b) à l'échelle microscopique.

Une représentation schématique de la microstructure des réfractaires  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiC-SiAlON}$  est proposée en Figure II- 32. Elle a pour objectif de faciliter la description et la compréhension des comportements de cette microstructure en particulier lors des phases de caractérisation du réseau de porosité par des cycles d'intrusion/extrusion de mercure sous pression et aussi lors des étapes d'oxydation hautes températures de ces matériaux. Cette représentation servira notamment de base à la construction de modèles d'oxydation phénoménologiques. Sur la Figure II- 32-a, la représentation proposée considère une échelle relativement macroscopique qui reproduit l'existence des canaux de porosité, de pores en forme de « bouteille d'encre » (« ink-bottle pores » en anglais) et les interconnexions qui peuvent exister entre ces différents types de pores. Ainsi, les canaux sont interconnectés avec la surface du matériau (pores débouchants) et les pores en forme de « bouteille d'encre » sont

interconnectés soit aux canaux, soit à la surface par l'intermédiaire d'embouchures. Ces derniers peuvent correspondre soit à des canaux obturés, soit à la porosité interparticulaire décrite précédemment.

Une échelle davantage microscopique est considérée dans le cas de la Figure II- 32-b. Il s'agit d'un agrandissement réalisé autour d'un pore en forme de « bouteille d'encre » qui permet de visualiser l'architecture microstructurale basée sur l'enchevêtrement des éléments structurants et sur leur liaison avec les agrégats de SiC. Elle permet notamment de définir et de localiser la porosité interparticulaire et la porosité intraparticulaire.

D'autre part, la phase liante présente autour de ces porosités a aussi été modélisée (Figure II- 32-b), en reprenant le modèle proposé par Zymla (Zymla, A. et al., 2004). Ainsi, la phase liante est constituée par un enchevêtrement d'éléments structurants, permettant aussi la liaison avec les agrégats de SiC. De plus, dans cette modélisation, les parois des pores sont recouvertes par des aiguilles  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ .

### III.4.B Structure du réseau de porosité

Après ces différentes descriptions qualitatives du réseau de porosité des réfractaires SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  et SiC-SiAlON, cette partie est consacrée à une analyse plus quantitative de ce même réseau, notamment en termes de classes de porosité. Celle-ci est basée sur la considération et l'interprétation des courbes de comportement enregistrées en porosimétrie mercure.

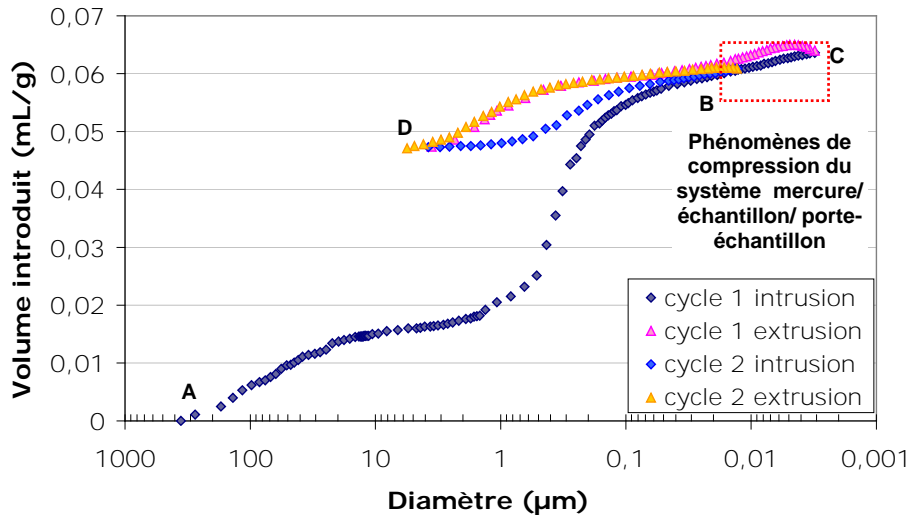
L'interprétation de ces courbes se base sur deux hypothèses :

- les hypothèses de l'équation de Washburn (2.9) doivent s'appliquer pour permettre la conversion entre la pression de mercure et le diamètre des pores,
- les pores ont été supposés cylindriques ( $f=2$  dans la relation 2.6).

La considération des courbes de comportement en porosimétrie mercure à partir des hypothèses énoncées ci-dessus permet d'améliorer la connaissance de ces matériaux, notamment celle du réseau de porosité. Cependant, il faut bien garder à l'esprit les différences fortes qui existent entre la géométrie des pores dans ces hypothèses et celles des pores des matériaux considérés dans cette étude.

La Figure II- 33 représente la courbe de comportement d'un échantillon de SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenue après deux cycles d'intrusion et d'extrusion de mercure dans le matériau. Lors de la première intrusion (portion AC), le mercure est introduit dans le réseau de porosité par augmentation progressive de la pression appliquée. Ainsi, la quantité de mercure introduite pour chaque incrément apparaît sur la Figure II- 33, avec le diamètre de pore correspondant (relation de Washburn). A partir d'une certaine pression (point B), la totalité de la porosité présente dans le matériau est remplie de mercure. Cette pression étant inférieure à la pression maximale appliquée, l'augmentation de pression se poursuit jusqu'à 200 MPa (point C). Des phénomènes de compression apparaissent alors entre le mercure, l'échantillon et le porte-échantillon sous l'action de la forte pression. Ainsi, seule la portion AB de la Figure II- 33 peut être considérée comme représentative du réseau de porosité : elle correspond à des pores des diamètres supérieurs à 0,01  $\mu\text{m}$ .

Une fois la pression maximale de 200 MPa atteinte, une dépression est appliquée afin d'extruder le mercure du réseau de porosité (portion *CD*). Cette étape a aussi lieu par paliers successifs, jusqu'à un retour à la pression atmosphérique (point *D*). Un deuxième cycle d'intrusion/extrusion, est réalisé jusqu'au point *B*, afin d'obtenir une caractérisation complémentaire du réseau de porosité.



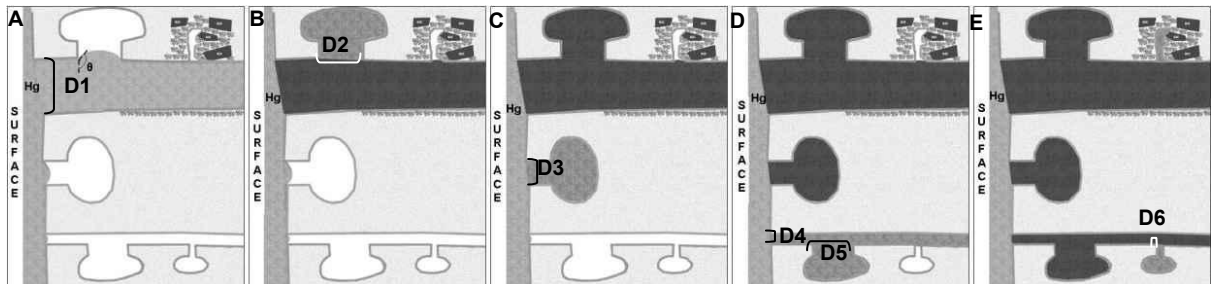
**Figure II- 33 : Courbe de comportement en porosimétrie mercure d'un échantillon de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> soumis à deux cycles d'intrusion/extrusion.**

Afin de faciliter la compréhension de ces courbes, le remplissage du réseau, présent dans les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, a été schématisé en premier lieu à une échelle macroscopique (Figure II- 34), puis à une échelle plus microscopique (Figure II- 35), en respectant la description de la porosité faite au paragraphe III.4.A.

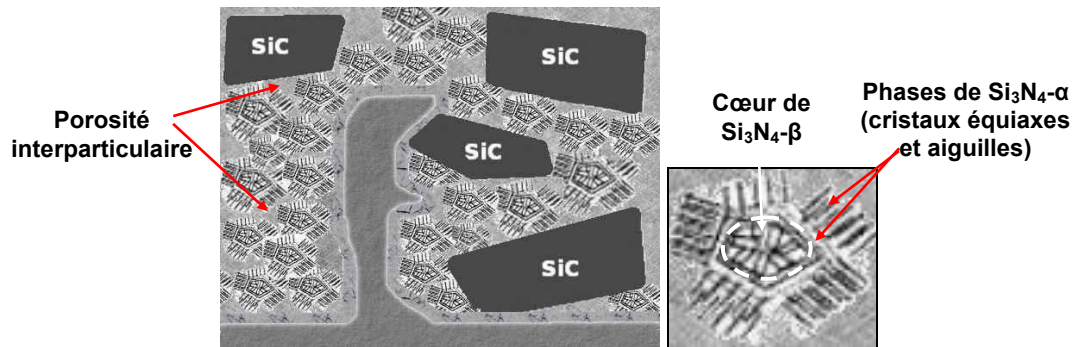
Le remplissage des pores par le mercure débute par les canaux de plus grande taille, puis se poursuit au niveau des pores de tailles décroissantes selon la pression atteinte. La Figure II-34 illustre l'intrusion progressive du mercure avec l'augmentation de la pression. Au début de l'essai, le mercure est introduit dans le porte-échantillon et recouvre la totalité de la surface apparente de l'échantillon. Les macropores, interconnectés à la surface et de diamètre proche de 500 µm (D1), se remplissent instantanément pour cette pression de mercure (A). Le macropore rempli, le mercure a alors accès aux pores interconnectés à ce dernier, et de diamètre D2 (D2<D1) (B). L'augmentation de la pression permet ensuite d'accéder au pore en forme de « bouteille d'encre » interconnecté à la surface, de diamètre d'entrée D3 (D3<D2). Enfin, la pression atteinte permet l'intrusion du mercure dans les canaux plus petits (D4), débouchants en surface (D). Cette pression permet aussi le remplissage des pores de diamètre supérieur à celui du canal et interconnectés à ce dernier (D5>D4). Les canaux de taille D6 (D6< D4), qui peuvent être assimilés à la porosité interparticulaire, se remplissent enfin (E).

A ce stade, le remplissage des canaux de porosité est effectué, basculant alors sur le remplissage de la porosité interparticulaire présente dans le matériau, comme illustré à la Figure II- 35-a. Dans ce cas, le mercure remplit alors la porosité présente entre chaque élément structurant de la phase liante (A). La dernière étape d'intrusion du mercure dans le réseau, concerne celle des éléments structurants (Figure II- 35-b). Comme explicité à la

Figure II- 31, deux tailles de pores  $y$  sont présentes: la porosité comprise entre les cristaux du cœur de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  et celle entre les grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , de taille moindre. Toutefois, le cœur des éléments structurants étant entouré de grains équiaxes et d'aiguilles de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , le mercure atteindra la porosité du cœur, lorsque la pression, permettant le remplissage des pores des zones de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  sera atteinte.



**Figure II- 34 : Modèle de remplissage des macropores et de la porosité interparticulaire contenue dans les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON (pores blancs : pores vides, pores gris clair : pores remplis par le mercure lors de l'étape considérée, pores gris foncé : pores remplis par le mercure lors des étapes précédentes).**

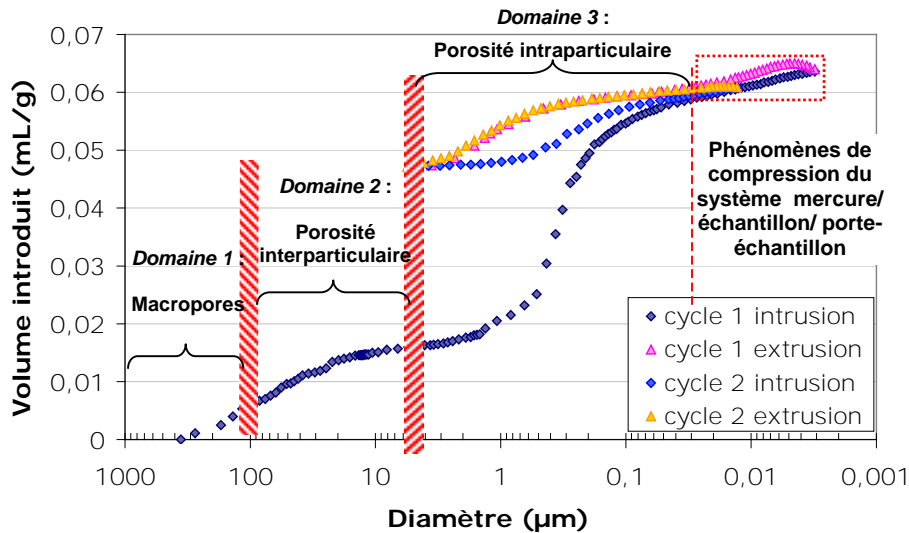


**Figure II- 35 : Modèle de remplissage de la porosité interparticulaire et intraparticulaire contenue dans les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON (pores blancs : pores vides, pores gris clair : pores remplis par le mercure lors de l'étape considérée, pores gris foncé : pores remplis par le mercure lors des étapes précédentes).**

D'après la description des modes de remplissage du réseau de porosité, trois domaines peuvent être définis sur la courbe de comportement en porosimétrie mercure (Figure II- 36). Ainsi, le réseau peut être considéré, comme composé, par ordre de granulométrie décroissante, de macropores, de porosités interparticulaires et de porosités intraparticulaires. Les transitions entre chaque domaine restent difficiles à définir avec précision. Cependant, en considérant les ordres de grandeur identifiés dans la partie III.4.A, la première transition peut être considérée comme se situant aux alentours de 100  $\mu\text{m}$ . La seconde transition, elle, peut être localisée au niveau d'un point d'inflexion se situant vers 5  $\mu\text{m}$  sur la courbe de comportement. Ainsi, entre 100  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , le mercure remplit progressivement la porosité interparticulaire. Dans la seconde partie de ce domaine, la quantité de mercure introduite pour chaque incrément de pression devient très faible. A partir de 5  $\mu\text{m}$ , au-delà du point d'inflexion, il faut noter une augmentation du volume de mercure introduit à chaque incrément de pression. C'est majoritairement la porosité intraparticulaire qui se remplit dans ce troisième domaine. La définition des frontières entre domaines reste difficile à réaliser et il faut davantage considérer la notion de plage de transition que des valeurs précises de transition. De telles plages de transition sont représentées sur la Figure II- 36 par des

rectangles hachurés entre les domaines 1 et 2, puis entre les domaines 2 et 3.

Ainsi, le mercure pénètre tout d'abord dans les macropores connectés à la surface. Dans cas, et pour des pressions appliquées très faibles, ces macropores correspondent à la rugosité de surface, comme illustré à la Figure II- 17. Puis, la porosité interparticulaire se remplit de mercure de la façon expliquée précédemment. Il faut rappeler que cette porosité contient des pores en forme de « bouteille d'encre » qui se remplissent de mercure lorsque la pression atteinte au niveau de leur embouchure est suffisante. Ainsi, l'allure de la courbe ne représente pas le réseau réel de l'échantillon analysé.



**Figure II- 36 :** Courbe de comportement en porosimétrie mercure d'un échantillon de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> soumis à deux cycles d'intrusion/extrusion.

Une fois les canaux et les pores en forme de « bouteille d'encre » remplis, seule la porosité intraparticulaire ne contient pas de mercure. Ce dernier domaine correspond à des tailles de pores inférieures à 5 µm. La forte quantité de mercure introduite dans ce dernier domaine est liée à la structure spécifique des éléments structurants, et notamment au fait que les zones constituées de grains équiaxes et d'aiguilles ont une porosité de taille plus faible que les cœurs de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β. Lorsque la pression atteinte permet de remplir les zones de grains équiaxes, l'accès du mercure au cœur des éléments structurants est rendu possible. Cette première intrusion de mercure montre ainsi que le réseau de porosité dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se situe majoritairement au sein des éléments structurants (porosité intraparticulaire).

La fin de l'extrusion est marquée par le retour de la pression à la pression atmosphérique. A ce stade, un taux important de mercure reste piégé dans le réseau. En effet, il ne peut pas être extrudé des canaux de porosité, ainsi que des pores en forme de « bouteille d'encre », de taille supérieure à 5 µm. Lors du second cycle, seuls les pores vidés de mercure se remplissent à nouveau. Une boucle d'hystérèse apparaît alors sur la courbe de comportement entre la seconde intrusion et la première extrusion. La seconde extrusion suit le même chemin que celle du cycle précédent, signifiant que le réseau n'a pas été endommagé par les cycles de porosimétrie mercure (Kaufmann, J. et al., 2009).

Comme cela a été souligné par Pirard dans le cas de matériaux hyperporeux (Pirard, R., 2000), une telle hystérèse peut être attribuée à un réseau de porosité tel, que le mercure ne peut avoir accès à certains pores de grande taille qu'après avoir rempli une classe de pores de

plus petite taille. Ainsi, lors de la seconde intrusion, il est très probable que les cœurs des éléments structurants se remplissent, lorsque la pression permet le passage du mercure dans la porosité au niveau des aiguilles et des grains équiaxes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  (P1). Lors de la dépression, le mercure est extrait des cœurs pour une pression P2 ( $P1 < P2$ ), formant aussi une hystérèse, entre l'intrusion et l'extrusion du second cycle (Matthews, G. P. et al., 1995).

La Figure II- 37 présente la courbe de comportement en porosimétrie mercure d'un échantillon de SiC-SiAlON, avec, pour comparaison, l'allure de celle du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'allure de la courbe, obtenue après deux cycles d'intrusion/extrusion, est du même type que celle décrite précédemment pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ainsi, la structure du réseau de porosité contenu dans la nuance SiC-SiAlON est similaire à celle du réseau de porosité du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Toutefois moins de mercure est introduit dans le réseau de SiC-SiAlON, confirmant le plus faible taux de porosité ouverte de ce matériau. Cette différence est surtout marquée pour les porosités interparticulaires et intraparticulaires. Ainsi, les éléments structurants composant la phase liante de SiC-SiAlON sont composés de grains plus fins que ceux présents dans la phase liante de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette constatation est en accord avec la morphologie constatée de ces éléments structurants à la fin du paragraphe III.2.B.2.

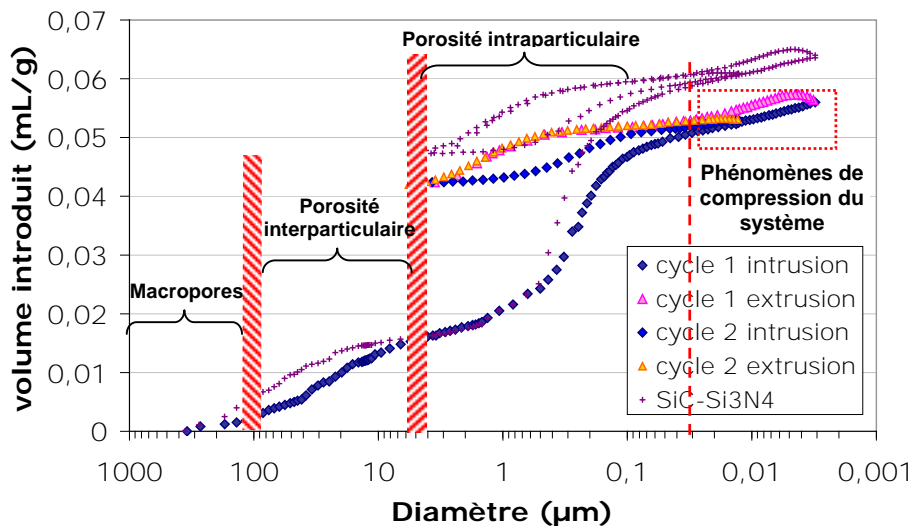


Figure II- 37 : Courbe de comportement en porosimétrie mercure d'un échantillon de SiC-SiAlON soumis à deux cycles d'intrusion/extrusion (superposée à la couche du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de la Figure II- 36).

## IV Conclusion

Ce chapitre II a été consacré, en premier lieu, à la description des méthodes expérimentales employées au cours du travail de thèse. Trois types de caractérisation sont considérés : thermomécanique, microstructurale et comportement à l'oxydation.

Par ailleurs, les matériaux utilisés dans les U.V.E.O.M. ont pour constituant principal le carbure de silicium (SiC), sous forme d'agrégats. Ce travail de thèse est axé sur l'étude

détaillée d'une famille de matériau à base de SiC. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux résultats obtenus lors de la caractérisation à l'état brut d'élaboration des réfractaires façonnés: SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Cette caractérisation porte, notamment, sur la microstructure ainsi que sur des propriétés physiques de ces matériaux.

Du fait du mode d'élaboration de ces réfractaires, leur phase liante revêt un caractère complexe. Elle est caractérisée par une morphologie spécifique et organisée, basée sur l'enchevêtrement d'éléments structurants. Ces éléments sont composés d'un cœur de baguettes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β qui est entouré de grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, avec en périphérie des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α.

Par ailleurs, un fort taux de porosité ouverte est présent dans ces matériaux façonnés. La porosité se situe très majoritairement dans la phase liante et elle s'étend sur une large gamme de diamètres de pores :

- les canaux de porosité ou macropores, au diamètre dont l'ordre de grandeur peut varier entre 1 mm et 100 μm,
- la porosité interparticulaire, située entre les éléments structurants et dont la taille est comprise entre 100 μm et 5 μm de diamètre,
- la porosité intraparticulaire, située entre les cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composant les éléments structurants. Elle se distingue en deux catégories, la porosité intraparticulaire du cœur de l'élément structurant en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, de l'ordre de 5 μm et la porosité située entre les grains de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, inférieure à 1 μm.

Le chapitre suivant va être consacré aux résultats de l'étude du comportement thermomécanique des matériaux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON.

## Références

- (Bahloul, O., 2009) Bahloul, O. "Evolution en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium" Thèse de l'Université de Limoges, 2009.
- (Blond, E., 2009) Blond, E. Communication interne, Réunion du programme DRuIDe. Saint-Quentin Fallavier, 2009.
- (Gao, W. et al., 2002) Gao, W., A. Hendry and G. Holling "Oxidation of nitride bonded SiC in wet air atmosphere" *British Ceramic Transactions* 101(6): pp. 231-236, 2002.
- (Kaufmann, J. et al., 2009) Kaufmann, J., R. Loser and A. Leemann "Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption" *Journal of Colloid and Interface Science* 336(2): pp. 730-737, 2009.
- (Laux, D. et al., 2006) Laux, D., J. Y. Ferrandis, J. Bentama and M. Rguiti "Ultrasonic investigation of ceramic clay membranes" *Applied Clay Science* 32(1-2): pp. 82-86, 2006.
- (Lupton, D. F. et al., 1995) Lupton, D. F., J. Merker and F. Schölz "The Correct Use of Platinum in the XRF Laboratory" 19th Durham Conference on X-ray Analysis, University of Durham, England, 1995.
- (Matthews, G. P. et al., 1995) Matthews, G. P., C. J. Ridgway and M. C. Spearing "Void Space Modeling of Mercury Intrusion Hysteresis in Sandstone, Paper Coating, and Other Porous Media" *Journal of Colloid and Interface Science* 171(1): pp. 8-27, 1995.
- (Mazzoni, A., 2009) Mazzoni, A. "Comportement thermomécanique d'un béton réfractaire : Effets du renforcement par des fibres minérales" Thèse de l'Université de Toulouse, 2009.
- (Nazaret, F., 2005) Nazaret, F. "Caractérisation et modélisation du comportement thermomécanique d'un béton réfractaire renforcé de fibres métalliques" Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2005.
- (Nazaret, F. et al., 2006) Nazaret, F., H. Marzagui and T. Cutard "Influence of the mechanical behaviour specificities of damaged refractory castables on the Young's modulus determination" *Journal of the European Ceramic Society* 26(8): pp. 1429-1438, 2006.
- (Pirard, R., 2000) Pirard, R. "Etude de la texture des matériaux hyperporeux par porosimétrie au mercure" Thèse de l'Université de Liège, 2000.
- (Riley, F. L., 2000) Riley, F. L. "Silicon nitride and related materials" *Journal of the American Ceramic Society* 83(2): pp. 245-265, 2000.
- (Saleh, K. et al., 2009) Saleh, K. and P. Guigon "Propriétés physiques des solides divisés" *Techniques de l'Ingénieur* Caractérisation et analyse des poudres: pp. 1-14, 2009.
- (Skybakmoen, E. et al., 2005) Skybakmoen, E., L. I. Stoen, J. H. Kvello and O. Darell "Quality evaluation of nitride bonded silicon carbide sidelining materials" *Light Metals* 2005: pp. 773-778, 2005.
- (Ziegler, G. et al., 1987) Ziegler, G., J. Heinrich and G. Wötting "Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride" *Journal of Materials Science* 22(9): pp. 3041-3086, 1987.



(Zymła, A. et al., 2004) Zymła, A., V. Zymła, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer and J.-B. Guillot  
"Oxidation in air of nitride bonded silicon carbide ceramic" *Revue De Metallurgie* 5:  
pp. 427 - 439, 2004.



## **CHAPITRE III**

I	Introduction	105
II	Comportement des matériaux à l'état brut d'élaboration	105
II.1	Comportement du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> à l'état brut d'élaboration	106
II.1.A	Comportement à température ambiante	106
II.1.B	Comportement à haute température	107
II.1.B.1	Comportement monotone en flexion 4-points	107
II.1.B.2	Comportement en fluage	108
II.1.B.3	Evolutions du module d'Young par échographie ultrasonore	109
II.2	Comportement du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration	110
II.2.A	Comportement à température ambiante	110
II.2.B	Comportement à haute température	111
II.2.B.1	Comportement monotone en flexion 4-points	111
II.2.B.2	Comportement en fluage	112
II.2.B.3	Evolution du module d'Young avec la température	113
III	Comportement des matériaux après oxydation sous air ambiant	114
III.1	Matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	114
III.1.A	Evolution du module d'Young avec la température	114
III.1.B	Comportement en flexion 4-points à température ambiante	115
III.1.C	Comportement en flexion 4-points à haute température	117
III.2	Matériau SiC-SiAlON	118
III.2.A	Evolution du module d'Young avec la température	118
III.2.B	Comportement en flexion 4-points à température ambiante	120
III.2.C	Comportement en flexion 4-points à haute température	121
IV	Comportement des matériaux après oxydation sous air humide	122
IV.1	Matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	122
IV.1.A	Evolution du module d'Young avec la température	122
IV.1.B	Comportement en flexion 4-points à température ambiante	123
IV.1.C	Comportement en flexion 4-points à haute température	124
IV.2	Matériau SiC-SiAlON	125
IV.2.A	Evolutions du module d'Young avec la température	125
IV.2.B	Comportement en flexion 4-points à température ambiante	126
IV.2.C	Comportement en flexion 4-points à haute température	128
V	Conclusion	128
	Références	131

## **Chapitre III : Comportement thermomécanique des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration et selon différentes conditions d'oxydation**

### **I. Introduction**

Ce chapitre traite de l'étude du comportement thermomécanique des deux nuances de réfractaires étudiées : SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Cette étude a été réalisée en premier lieu sur les réfractaires à l'état brut d'élaboration puis après oxydation sous différentes atmosphères et selon des durées différentes. L'étude du comportement thermomécanique après oxydation a pour objectif de quantifier l'influence de vieillissements réalisés sous différentes atmosphères afin d'identifier les conditions environnementales qui ont les effets les plus marqués. Elle est motivée par le fait que des teneurs importantes en oxygène et en vapeur d'eau sont présentes dans les fumées du premier parcours d'U.V.E.O.M., comme précisé dans le Chapitre I. Les températures de pré-oxydation et les températures d'essais de l'étude sont celles définies dans le cadre du programme DRuIDe, pour tenir compte des conditions de fonctionnement des U.V.E.O.M.. Il s'agit de 800°C pour le niveau de température moyen de la face chaude des réfractaires de la paroi de la chambre de combustion, de 1000°C et 1200°C pour les niveaux hauts de température de cette même face chaude.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont notamment été obtenus à partir d'essais de flexion 4-points monotones ainsi que de fluage anisotherme et isotherme. Des résultats complémentaires d'essais de suivi du module d'Young par échographie ultrasonore, réalisés au GEMH de Limoges, sont également considérés. Tous ces essais ont été réalisés selon les conditions expérimentales décrites dans le Chapitre II. Les résultats de flexion sont présentés sous la forme de courbes contrainte-flèche, la contrainte étant calculée selon les hypothèses de la théorie de l'élasticité des poutres (Relation 2.1).

Les deux nuances de matériaux ont été caractérisées, à l'état brut d'élaboration et après oxydation. Les essais ont été réalisés à température ambiante ainsi qu'à des températures égales aux trois niveaux de températures d'oxydation. Pour chaque condition et chaque matériau, trois essais de flexion 4-points ont été réalisés afin d'estimer la dispersion des résultats obtenus. Ce chapitre présente les résultats de ces essais avec un premier niveau d'interprétation. Une interprétation plus approfondie sera proposée lors de la discussion du Chapitre IV, en considérant aussi les résultats de l'étude du comportement à l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON de ce même chapitre. C'est également à ce niveau que seront établies des relations entre les évolutions microstructurales et celles du comportement thermomécanique.

### **II. Comportement des matériaux à l'état brut d'élaboration**

La caractérisation du comportement thermomécanique en flexion 4-points des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration permet d'obtenir un état de référence à

température ambiante et à haute température. Une analyse statistique basée sur l'utilisation du modèle de Weibull a été réalisée afin de déterminer la dispersion des niveaux de contraintes à la rupture pour chaque nuance de réfractaire. Celle-ci a été réalisée à température ambiante. Par ailleurs, le suivi du module d'Young par échographie ultrasonore permet d'obtenir des résultats complémentaires tant par l'obtention de valeurs absolues du module d'Young que par la mise en évidence de transformations microstructurales qui ont lieu dans chaque nuance lors d'un cycle thermique.

## II.1 Comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut d'élaboration

### II.1.A Comportement à température ambiante

La Figure III- 1 représente trois courbes de comportement mécanique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, obtenues par sollicitation en flexion 4-points à température ambiante. Ces courbes permettent de constater que le comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est linéaire élastique fragile jusqu'à la rupture.

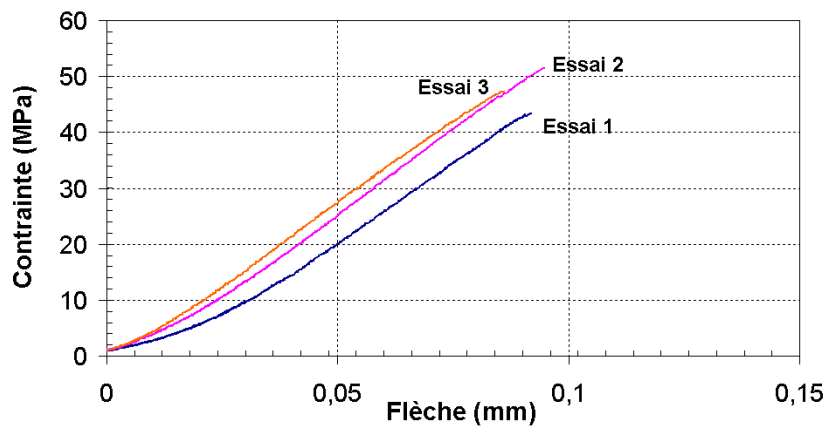


Figure III- 1 : Courbes de comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en flexion 4-points et à température ambiante.

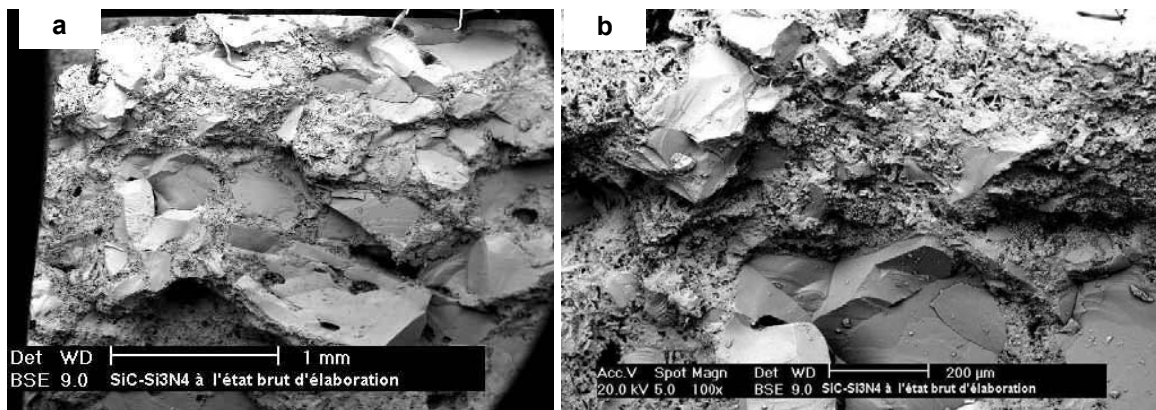


Figure III- 2 : Faciès de rupture d'une éprouvette de flexion 4-points du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut d'élaboration (zone en traction) et rompue à 20°C : rupture transgranulaire.

La Figure III- 2 regroupe des images d'un faciès de rupture obtenu en flexion. Elle met en évidence le caractère transgranulaire de la rupture puisque les agrégats de SiC rompus font apparaître des facettes clivées exemptes de phase liante. La Figure III- 2-b, à plus forts

grandissements, montre la forte liaison entre les agrégats et la phase liante à l'origine de cette rupture transgranulaire.

Les contraintes à la rupture de la Figure III- 1 varient en fonction de l'éprouvette testée. Ceci peut notamment être attribué au caractère hétérogène de ce type de réfractaire. Afin de quantifier plus précisément cette dispersion, une analyse statistique, basée sur l'utilisation du modèle de Weibull (Weibull, W., 1951; Nazaret, F., 2005), a été réalisée sur les résultats de 18 essais effectués à température ambiante. Pour ce réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les valeurs de contrainte à la rupture obtenues ont été classées dans un ordre croissant, de  $\sigma_1$  à  $\sigma_N$ . La probabilité de rupture  $P_i$ , associée à la contrainte de rupture  $\sigma_i$ , a été calculée par la relation (3.1), avec  $i$  le numéro du rang et  $N$  le nombre total d'éprouvettes testées:

$$P_i = \frac{i}{N+1} \quad (3.1)$$

La représentation des résultats de l'analyse statistique de Weibull est présentée en Figure III- 3, sous la forme :  $\ln(\sigma_R) = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P_R}\right)\right)$ .

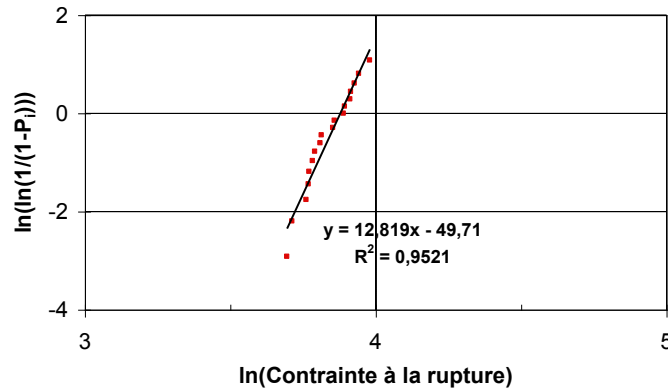


Figure III- 3 : Statistique de Weibull appliquée aux valeurs de contrainte à la rupture en flexion 4 points, à température ambiante et pour 18 éprouvettes de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La pente de la distribution ainsi obtenue correspond au module de Weibull. Pour cette nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, une valeur de module de Weibull de l'ordre de 13 est ainsi obtenue.

## II.1.B Comportement à haute température

### II.1.B.1 Comportement monotone en flexion 4-points

La Figure III- 4-a représente des exemples de courbes de comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la plage de température 800-1200°C, avec pour comparaison une courbe de comportement à température ambiante. Aux températures considérées, le comportement reste linéaire élastique fragile jusqu'à la rupture. En effet, ce graphe ne montre pas de changement notable du comportement entre une sollicitation à température ambiante ou à température élevée. Par ailleurs, comme pour la rupture à température ambiante, le mode de rupture à haute température est transgranulaire.

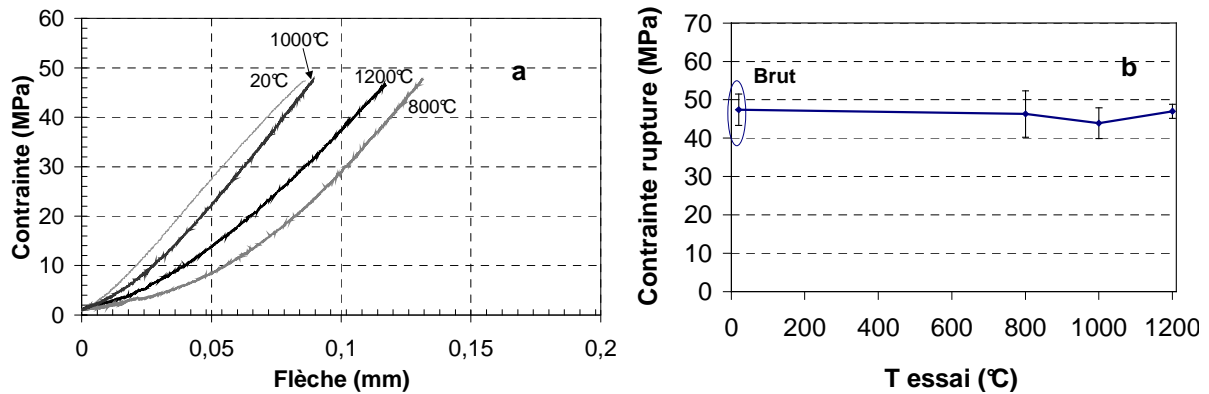


Figure III- 4 : Comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en flexion 4-points : (a) courbes de comportement à haute température; (b) Evolution de la contrainte à la rupture avec la température d'essai.

La Figure III- 4-b représente l'évolution de la contrainte à rupture avec la température d'essai, sur la plage 20°C-1200°C. Ainsi, la contrainte à la rupture reste stable avec l'augmentation de la température, avec des niveaux de contrainte situés dans la plage 45-50 MPa. Cette représentation permet aussi de tenir compte de la dispersion des comportements pour chaque température d'essai, puisque chaque point indique la valeur moyenne et l'écart type, obtenus à partir de trois essais validés.

### II.1.B.2 Comportement en fluage

Quelques essais de fluage en flexion 4-points ont été réalisés sur le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. D'une part, le comportement a été caractérisé lors de l'augmentation de la température, en fluage anisotherme et sous une charge de 30 MPa (Figure III- 5-a). Dans ce cas, un fluage modéré débute à partir de 950°C. L'amplitude des niveaux de déformation reste néanmoins très faible sur l'ensemble de la plage de température considérée. Une accélération de la vitesse de déformation par fluage jusqu'à 1200°C n'est pas mise en évidence de façon notable.

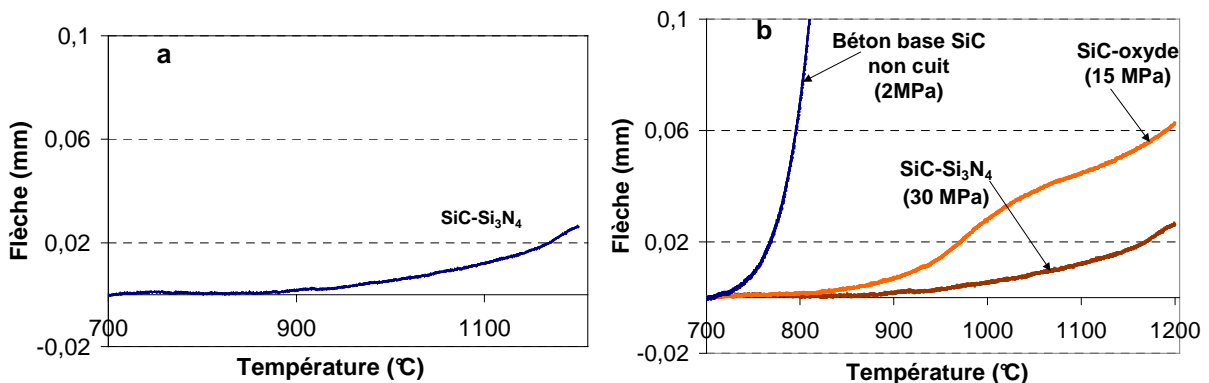


Figure III- 5 : Fluage du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) fluage anisotherme sous 30 MPa et (b) Comparaison du comportement au fluage de différents matériaux base SiC et sous différents niveaux de contrainte.

A titre de comparaison, la Figure III- 5-b regroupe les résultats de comportement en fluage anisotherme de différents matériaux réfractaires à base de SiC, étudiés dans le cadre du programme DRuIde et présentés en Annexe II. Ces résultats montrent bien que, sollicité sous le niveau de contrainte le plus élevé (30 MPa), le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est celui qui présente la meilleure résistance au fluage aux hautes températures.



La courbe de la Figure III- 6 présente le résultat d'un essai de fluage isotherme à 1200°C réalisé sur le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ce résultat confirme qu'un fluage modéré a lieu avec une très faible vitesse de déformation. La transition entre le domaine de fluage primaire et celui de fluage stationnaire a lieu pour une durée de palier isotherme de l'ordre de 8 heures et la flèche maximale atteinte après 12 heures de palier est inférieure à 0,08 mm.

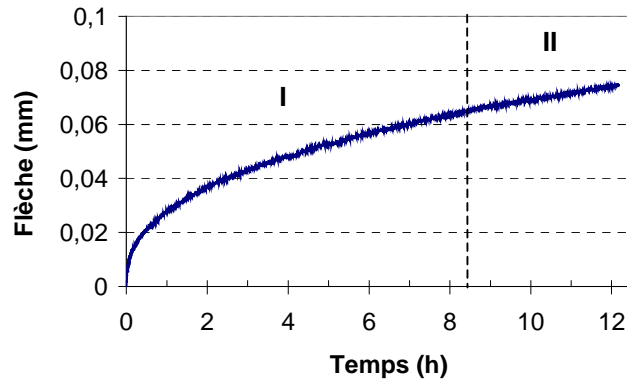


Figure III- 6 : Fluage isotherme du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C sous 40 MPa.

### II.1.B.3 Evolutions du module d'Young par échographie ultrasonore

L'étude du comportement du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a donc été complétée par le suivi du module d'Young avec la température par échographie ultrasonore (Figure III- 7). La valeur initiale du module d'Young à température ambiante est de l'ordre de 177 GPa. Lors de la montée en température, le module d'Young diminue progressivement jusqu'à environ 750°C. Il s'agit là de la décroissance normale et réversible du module d'élasticité d'un matériau lors d'une élévation de température. Une légère accélération de cette décroissance est observée entre 750°C et 1000°C. Elle peut être liée à l'apparition de phases vitreuses, en faible quantité, pour ces températures. Une telle hypothèse est compatible avec le fait d'observer un début de fluage anisotherme modéré dans cette plage de température.

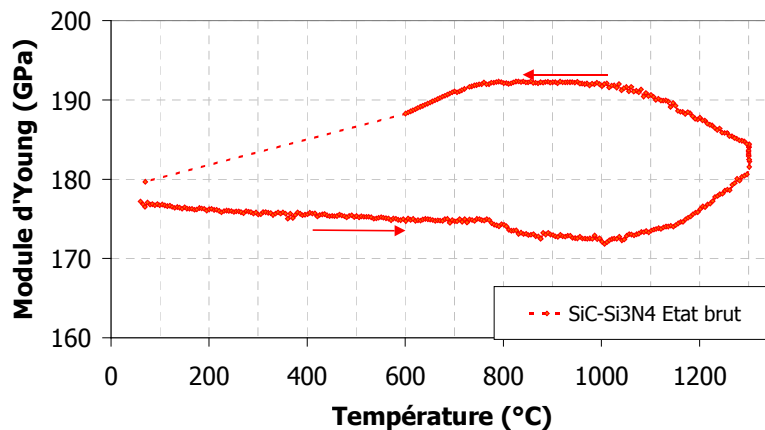


Figure III- 7 : Evolution du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut d'élaboration, en fonction de la température (mesures réalisées par échographie ultrasonore au GEMH-Limoges).

A partir de 1000°C, une augmentation progressive du module d'Young est observée jusqu'à 1300°C. Ce résultat est similaire à ceux obtenus par O. Bahloul (Bahloul, O., 2009) sur des bétons réfractaires à base de SiC. Ainsi, une telle augmentation doit être attribuée à l'oxydation progressive des phases SiC dans cette plage de température. Pour ce matériau

SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'oxydation des phases Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contribue également à cette augmentation. L'oxydation de ces deux phases se poursuivant lors du palier isotherme à 1300°C, le module d'Young continue de croître.

Lors du refroidissement, l'augmentation plus rapide du module d'Young, jusqu'à environ 1000°C peut provenir des effets combinés d'une poursuite de l'oxydation, de la présence de phases vitreuses et de la croissance normale du module d'élasticité d'un matériau lorsque la température diminue. Ensuite, la croissance de ce module est plus lente entre 1000°C et 800°C, puis il diminue rapidement jusqu'à la température ambiante. Cette décroissance doit être attribuée à des processus de microfissuration qui opèrent dans ce réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en particulier au niveau des phases oxydes formées aux hautes températures du cycle. Ces résultats ainsi que ces interprétations seront confirmées dans le Chapitre IV.

Sur cette courbe, l'absence de points expérimentaux entre 600°C et 20°C est liée à la rupture du couplage entre l'échantillon et le guide d'onde. Le point à 20°C a été mesuré après réalisation d'un nouveau couplage. La valeur de 180 GPa, plus élevée que celle mesurée en début d'essai est donc le résultat des effets cumulés de la formation de phases oxydes dans la microstructure et de la microfissuration de tout ou partie de ces phases lors du refroidissement.

## II.2 Comportement du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration

### II.2.A Comportement à température ambiante

La Figure III- 8 représente trois courbes de comportement mécanique du matériau SiC-SiAlON, obtenues après sollicitation en flexion 4-points à température ambiante. Ces courbes mettent en évidence que le comportement est également linéaire élastique fragile jusqu'à la rupture. Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le mode de rupture est transgranulaire (Figure III- 9).

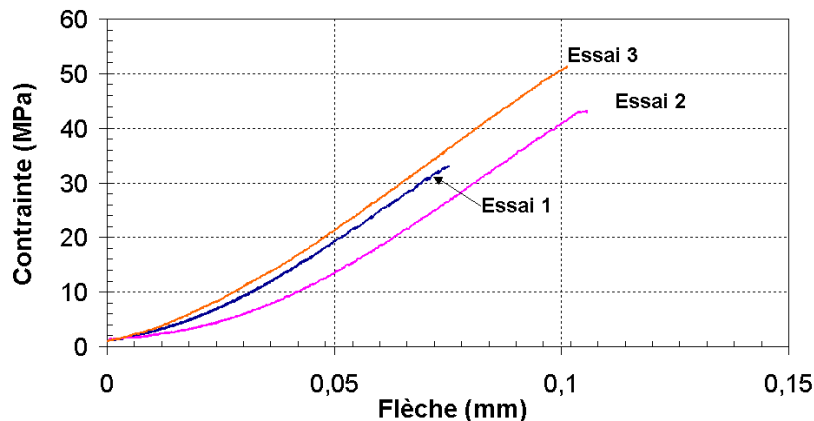
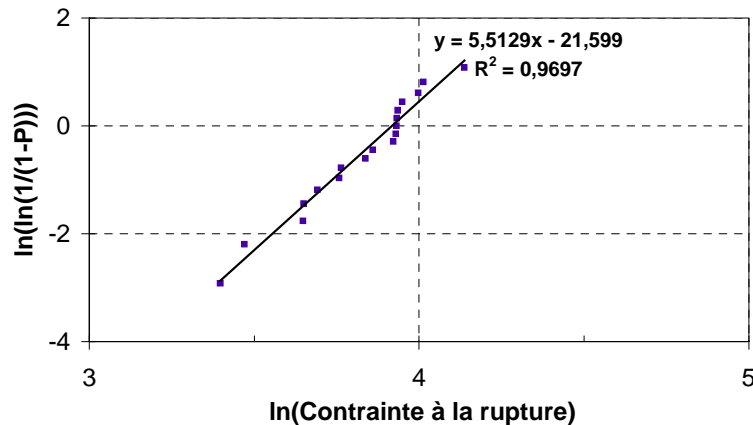


Figure III- 8 : Courbes de comportement du matériau SiC-SiAlON en flexion 4-points, à température ambiante.



**Figure III- 9 : Faciès de rupture d'une éprouvette de flexion 4-points du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration (zone en traction) rompue à 20°C : rupture transgranulaire.**

Une analyse statistique, similaire à celle décrite précédemment pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a été réalisée sur les résultats de 19 essais de flexion. Les résultats présentés en Figure III- 10 mettent en évidence que le module de Weibull du matériau SiC-SiAlON est de l'ordre de 5,5.



**Figure III- 10 : Statistique de Weibull appliquée aux valeurs de contrainte à la rupture en flexion 4 points, à température ambiante et pour 19 éprouvettes de SiC-SiAlON.**

La comparaison des résultats des analyses statistiques menées sur les nuances SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON montre, d'une part, que la valeur moyenne de la contrainte à la rupture est dans les deux cas de 46,5 MPa. D'autre part, la dispersion des valeurs des contraintes à la rupture est plus forte pour la nuance SiC-SiAlON. Les différentes observations microstructurales réalisées dans le cadre de la présente étude n'ont pas permis d'identifier l'origine de cette différence de comportement entre les deux réfractaires.

## **II.2.B Comportement à haute température**

### **II.2.B.1 Comportement monotone en flexion 4-points**

La Figure III- 11-a représente l'allure de courbes de comportement en flexion dans la plage 800°C-1200°C, avec pour comparaison une courbe de comportement à 20°C. Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le comportement reste linéaire élastique fragile jusqu'à la rupture. Cette figure montre aussi que la pente des courbes, donc la rigidité du matériau, tend à diminuer avec la température d'essai. C'est particulièrement le cas pour la courbe de comportement à 1200°C. Par ailleurs, comme pour la rupture à température ambiante, le mode de rupture à

haute température est transgranulaire.

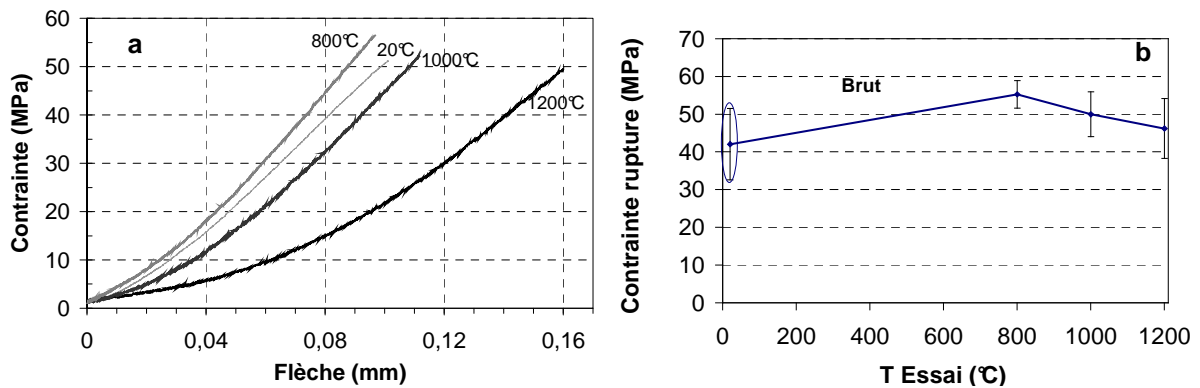


Figure III- 11 : Comportement en flexion 4-points à haute température du réfractaire SiC-SiAlON: (a) courbes de comportement ; (b) Evolution de la contrainte à la rupture avec la température d'essai.

Les évolutions de la contrainte à rupture en fonction de la température d'essais sont présentées à la Figure III- 11-b. D'une façon générale, la contrainte à la rupture est plus élevée à haute température qu'à température ambiante. Cependant, elle est maximale pour la température de 800°C. Ainsi, dans la plage des hautes températures considérées, une diminution progressive de la contrainte à la rupture est également observée lorsque le niveau de température croît.

### II.2.B.2 Comportement en fluage

Le matériau a également été soumis à des essais de fluage anisotherme et isotherme. Les résultats de fluage anisotherme sous 30 MPa de la Figure III- 12-a permettent de constater qu'un début de fluage opère vers 850°C. La comparaison des courbes de comportement en fluage anisotherme des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON met en évidence le fait que la nuance SiC-SiAlON présente une moindre résistance au fluage.

Du fait de la plus forte dispersion obtenue sur les niveaux de contrainte à la rupture de ce matériau SiC-SiAlON, les essais de fluage isotherme n'ont pu être réalisés qu'à un niveau de contrainte de 35 MPa, au lieu des 40 MPa retenus initialement pour le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

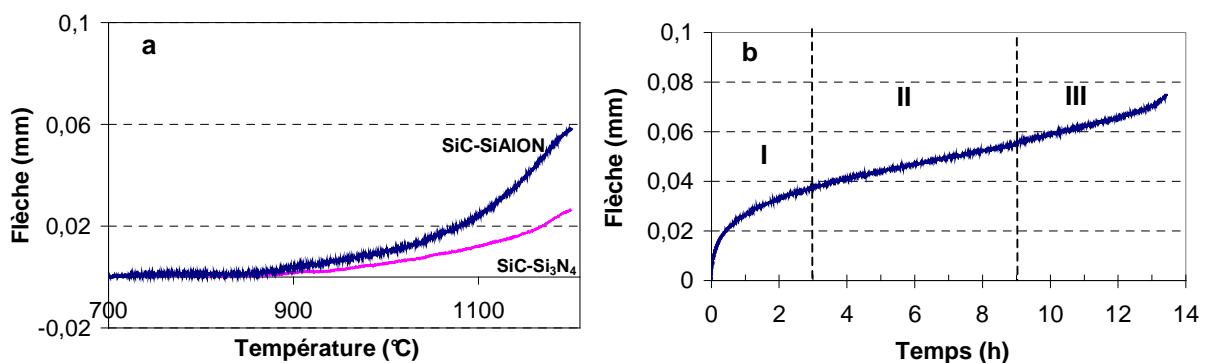


Figure III- 12 : Fluage du matériau SiC-SiAlON: (a) fluage anisotherme sous 30 MPa et (b) fluage isotherme sous 35 MPa.

La comparaison des résultats de fluage isotherme des deux nuances de réfractaires reste difficile puisque les niveaux de contrainte appliqués diffèrent de 5 MPa. Néanmoins, les résultats mettent en évidence que la durée du fluage primaire du matériau SiC-SiAlON est

réduite à 2,5h environ, contre 8h pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Une transition entre le fluage stationnaire et le fluage tertiaire est mise en évidence pour une durée de palier isotherme de l'ordre de 9h. L'accélération de la vitesse de déformation dans le domaine tertiaire conduit à la rupture de l'éprouvette après environ 13 heures de palier isotherme.

### II.2.B.3 Evolution du module d'Young avec la température

Le réfractaire SiC-SiAlON est caractérisé par une valeur initiale de module d'Young de l'ordre de 178 GPa, valeur identique à la valeur initiale du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Lors de la montée en température, le module d'Young tend à augmenter régulièrement avec la température jusqu'à 800°C, comportement différent de celui du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette augmentation peut être liée au fait que des microfissures se referment progressivement dans le réfractaire SiC-SiAlON. Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec le fait que les niveaux de contrainte à la rupture en flexion du matériau SiC-SiAlON sont plus élevés à 800°C qu'à température ambiante. Ces microfissures, qui n'ont pu être mise en évidence lors des observations microstructurales (Chapitre II), peuvent être attribuées soit à des décohésions agrégats/matrice, soit à une microfissuration de la phase liante, soit à une microfissuration des phases oxydes de ce matériau à liant SiAlON.

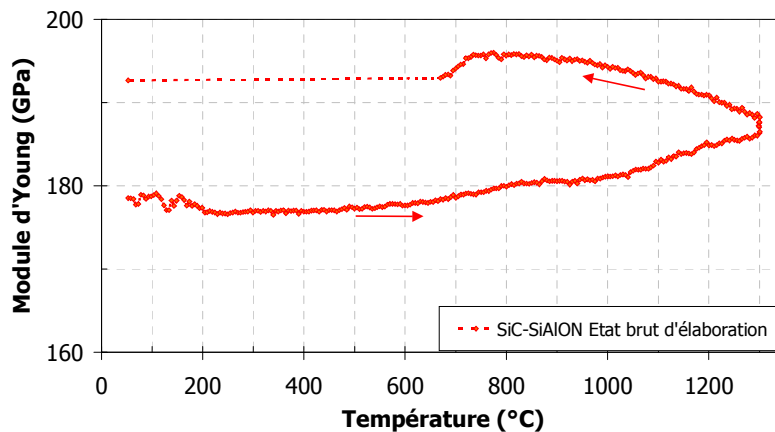


Figure III- 13 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration, en fonction de la température (mesures réalisées par échographie ultrasonore au GEMH-Limoges).

Au-delà de 800°C, lorsque la température croît, les résultats mettent en évidence une alternance de domaines où le module d'Young augmente et d'autres où il se stabilise. Il s'agit probablement des conséquences d'une part de la formation de silice comme produit de réaction de l'oxydation, d'autre part de la formation de phases vitreuses ou liquides. Ceci constitue donc une différence de comportement par rapport au matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dans le cas du matériau SiC-SiAlON, la formation de telles phases est cohérente avec le fait que ce matériau soit le plus sensible au fluage. Il faut aussi souligner que les observations macroscopiques d'échantillons de réfractaires SiC-SiAlON oxydés à haute température ont mis en évidence un phénomène prononcé d'exsudation de phases vitreuses (Annexe IV).

Lors du refroidissement, les évolutions sont similaires à celles constatées sur la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, avec notamment l'arrêt de l'augmentation du module lors de la diminution de température, vers 700°C. A nouveau, ce phénomène doit être attribué à des processus de microfissuration au sein de la microstructure. La chute de module durant le refroidissement

est néanmoins plus faible que pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### **III. Comportement des matériaux après oxydation sous air ambiant**

Les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON ont été oxydés sous air ambiant, puis caractérisés thermomécaniquement. Différentes durées d'oxydation ont été considérées afin d'étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de chaque nuance et en fonction de la température d'oxydation. Comme pour la caractérisation de ces matériaux à l'état brut d'élaboration, les comportements mécaniques ont été déterminés à température ambiante et à haute température par des essais de flexion 4-points ainsi que par échographie ultrasonore.

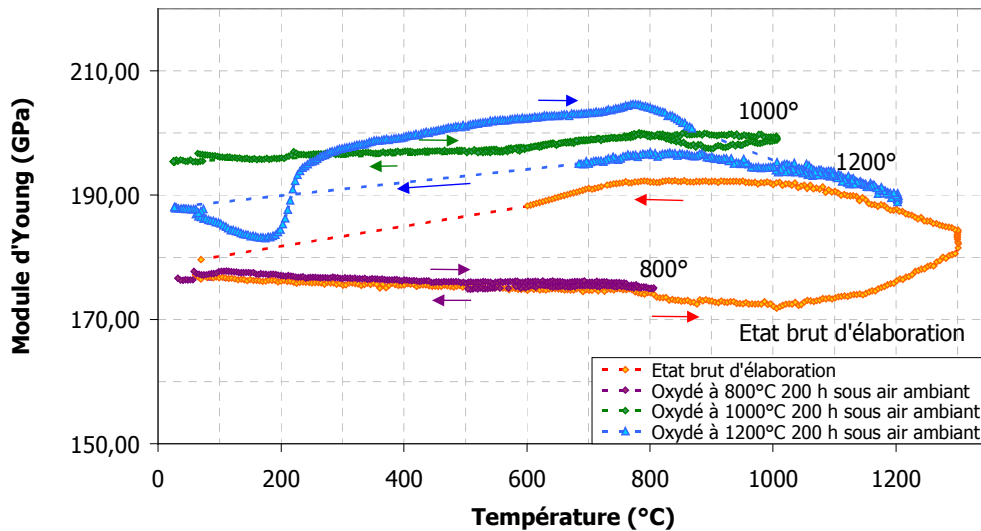
Dans ce chapitre sont essentiellement considérés les évolutions de la contrainte à la rupture en flexion 4-points, celles du module d'élasticité mesuré par échographie US et les courbes du comportement en flexion d'essais spécifiques ou ciblés, destinés à compléter les essais monotones réalisés.

#### ***III.1 Matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>***

##### **III.1.A Evolution du module d'Young avec la température**

Les courbes des évolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation sous air ambiant à 800°C, 1000°C et 1200°C sont regroupées sur la Figure III-14, avec la courbe du matériau brut pour comparaison. Après oxydation à 800°C, les résultats obtenus ne mettent pas en évidence d'évolution notable par rapport à l'état brut.

Après oxydation sous air ambiant à 1000°C, le module d'Young à la température ambiante est plus élevé (195 GPa environ) qu'à l'état brut (175 GPa environ). Cette augmentation peut être attribuée à la formation de silice au sein du matériau poreux et en particulier au comblement d'une partie de la porosité initiale du matériau. Lorsque la température augmente, une légère et progressive augmentation du module d'Young est observée, vraisemblablement du fait de la fermeture de microfissures. Vers 800°C, le module d'Young commence à décroître. La fin du processus de fermeture des microfissures et l'apparition progressive de phases vitreuses peuvent permettre d'expliquer cette décroissance. Vers 900°C, le module d'Young augmente à nouveau. L'accélération des mécanismes d'oxydation au sein du matériau est une hypothèse pour expliquer cette augmentation. Lors du refroidissement, la lente décroissance observée peut-être attribué à des processus de réouverture de microfissures.



**Figure III- 14 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air ambiant en fonction de la température (mesures réalisées par échographie ultrasonore au GEMH-Limoges).**

Après oxydation à 1200°C, la valeur du module d'Young à 20°C se situe entre celle du matériau brut et celle du matériau oxydé à 1000°C. Compte-tenu du comportement observé dans la suite du cycle, cette valeur est le résultat d'une augmentation de module liée à la formation d'oxydes dans la porosité du matériau brut ainsi que de la présence de microfissures dans tout ou partie de l'oxyde formé. Après la décroissance du module lors du démarrage de l'élévation de température, une augmentation rapide et de forte amplitude se produit vers 200°C. Elle est très vraisemblablement due à la transformation allotropique d'une phase de type cristobalite qui s'est formée pendant le traitement d'oxydation. Ensuite, jusqu'à 800°C environ, une augmentation progressive du module d'Young est observée. De nouveau, elle est vraisemblablement le résultat de la fermeture de microfissures. Au-delà de 800°C, une décroissance régulière, et d'amplitude marquée, se produit. Un tel résultat indique souvent le développement de phases vitreuses au sein du matériau, avec une diminution de leur viscosité.

Lors du refroidissement, après une légère augmentation du module jusqu'à 850°C, le module d'Young décroît pour atteindre une valeur identique à la valeur initiale après retour à température ambiante. La rupture du couplage entre l'éprouvette et le guide d'onde n'a pas permis la mesure des valeurs du module durant l'intégralité du refroidissement. Une interprétation plus détaillée de ces évolutions reste difficile à réaliser à ce stade de l'étude mais sera réalisée en considérant des résultats complémentaires de l'étude de l'oxydation en fin du Chapitre IV.

### III.1.B Comportement en flexion 4-points à température ambiante

La Figure III- 15 représente les évolutions de la contrainte à la rupture en flexion du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la température et de la durée d'oxydation. Jusqu'à 1000°C, l'oxydation a peu d'influence sur la contrainte à la rupture par rapport à l'état brut. Dans le cas de l'oxydation à 1200°C, la contrainte à la rupture est diminuée de 32% après 200h d'oxydation par rapport à l'état brut. De plus, parmi les niveaux de température considérés, c'est le seul pour lequel la durée d'oxydation a une influence sur le niveau de la

contrainte à la rupture.

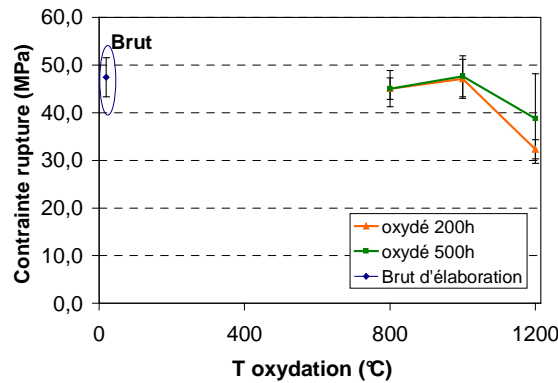


Figure III- 15 : Evolutions de la contrainte à la rupture en flexion 4-points du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à la température ambiante, après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C sous air ambiant.

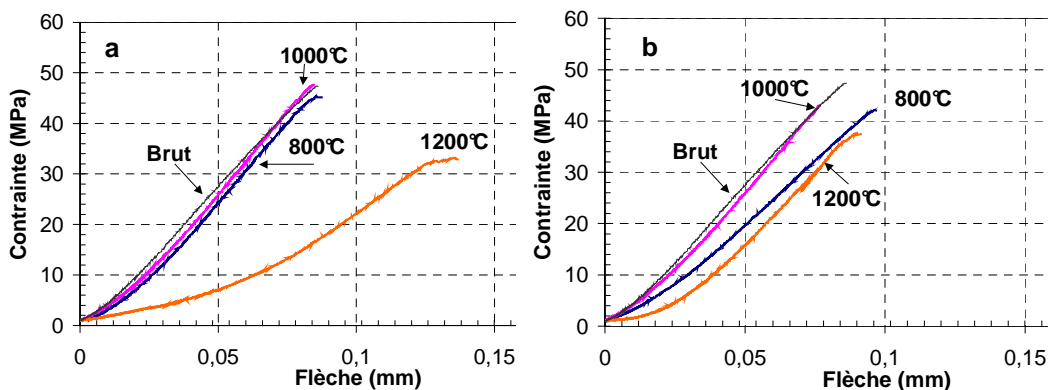
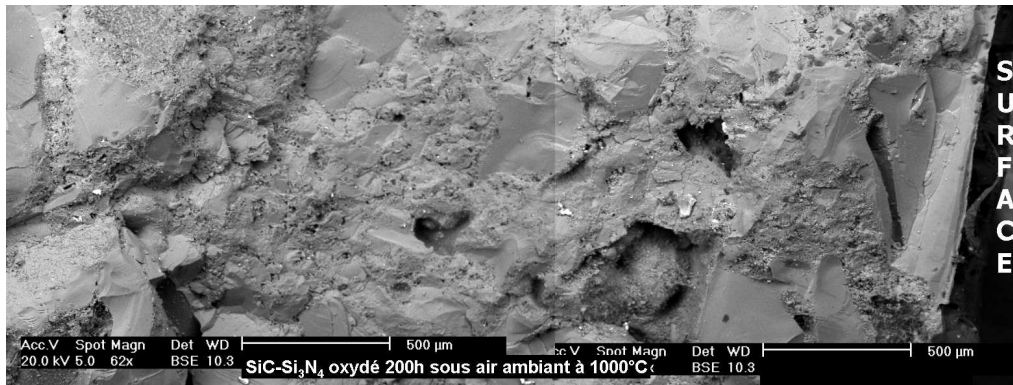


Figure III- 16 : Comportement en flexion 4-points à température ambiante du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C sous air ambiant : (a) durant 200h; (b) durant 500h.

Les graphes de la Figure III- 16 représentent l'allure de courbes de comportement en flexion, avec pour comparaison une courbe de comportement du matériau brut d'élaboration. Dans ce cas, le comportement est linéaire élastique fragile après oxydation à 1000°C mais il tend à devenir non-linéaire avant la rupture après oxydation à 800°C et à 1200°C. Ces représentations montrent aussi que la rigidité du matériau diminue de façon plus prononcée après une pré-oxydation à 1200°C durant 200 heures. Cette diminution est cohérente avec les évolutions du module d'Young mesuré par échographie ultrasonore, en particulier celles attribuées à la cristobalite d'une part ainsi que la présence de microfissures dans le matériau. Des résultats complémentaires, présentés ultérieurement dans ce mémoire, confirmeront la présence d'une forte densité de microfissures qui se forment pour ces conditions d'oxydation au sein du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, notamment du fait de la présence de silice cristallisée sous forme de cristobalite. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Evans (Evans, A. G. et al., 1970) qui a constaté également une forte diminution des performances mécaniques de matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poreux en raison de la microfissuration induite par la transformation de la cristobalite au refroidissement .

Par ailleurs, la Figure III- 17 représente le faciès de rupture obtenu en flexion 4-point à température ambiante sur une éprouvette du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation à 1000°C sous air ambiant. Sur ce faciès, les agrégats de SiC sont clivés, signe de la rupture selon le mode transgranulaire du matériau après oxydation sous air ambiant.

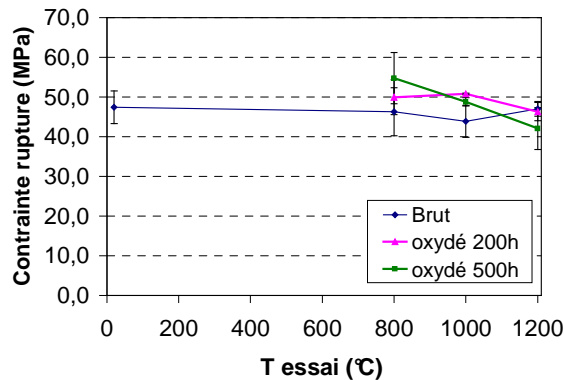




**Figure III- 17 : Faciès de rupture d'une éprouvette de flexion 4-points du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (zone en traction), rompue à 20°C, après oxydation à 1000°C sous air ambiant pendant 200h : rupture transgranulaire.**

### III.1.C Comportement en flexion 4-points à haute température

La Figure III- 18 regroupe l'ensemble des évolutions de la contrainte à la rupture, déterminée lors de la caractérisation thermomécanique sur la plage 800°C-1200°C, des échantillons oxydés sous air ambiant. Après oxydation à 800°C, les valeurs de contraintes à la rupture sont supérieures à celles mesurées à l'état brut. Elles sont aussi croissantes avec la durée d'oxydation. Ainsi, l'oxydation à cette température implique une légère amélioration des performances mécaniques qui s'accroît avec la durée d'oxydation.



**Figure III- 18 : Evolutions de la contrainte à la rupture du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à haute température, après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C sous air ambiant.**

Après oxydation à 1000°C, les valeurs de contraintes à la rupture sont aussi supérieures à celles mesurées à l'état brut. Cependant, elles montrent une tendance à décroître avec la durée d'oxydation. Cette décroissance peut être attribuée à l'apparition progressive de phases vitreuses lors de la durée d'oxydation, comme souligné pour les courbes d'échographies ultrasonores du paragraphe III.1.A.

Dans le cas de l'oxydation à 1200°C, les valeurs de contraintes sont systématiquement moins élevées que pour des températures plus faibles d'oxydation. Par ailleurs, ces valeurs sont d'autant plus faibles que la durée d'oxydation est longue. Cette décroissance de performances mécaniques corrobore les évolutions du module d'Young avec la température de la Figure III- 14. Ainsi, elle est liée à l'apparition de phases vitreuses. Pour cette température d'oxydation, ainsi qu'à l'augmentation de la quantité de ces phases qui devient de plus en plus importante avec la durée l'oxydation. Par ailleurs, elle peut être aussi lié à un

effet résiduel de la microfissuration du matériau.

La durée d'oxydation influe sur le comportement à haute température du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Une oxydation longue durée de 500 heures à 800°C entraîne une plus forte résistance à la rupture du matériau qu'après 200 heures d'oxydation. Toutefois cette longue durée d'oxydation montre moins d'influence sur la résistance du matériau pour des températures supérieures d'oxydation.

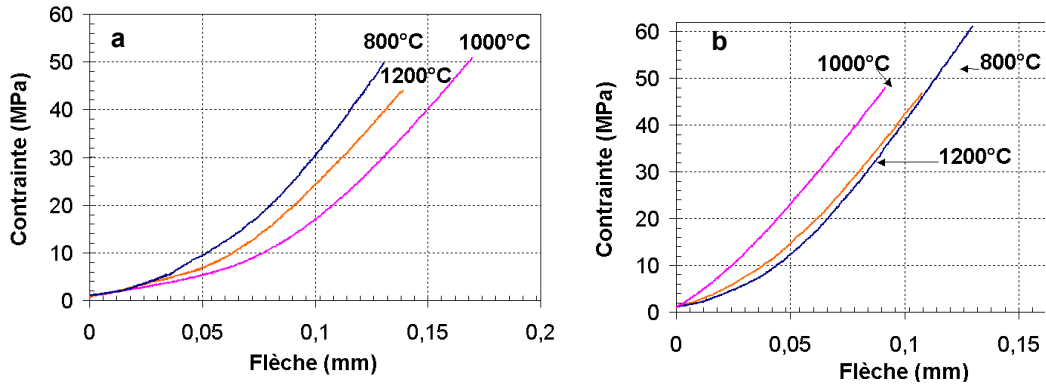


Figure III- 19 : Comportement en flexion 4-points à haute température du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C sous air ambiant : (a) durant 200h; (b) durant 500h.

La comparaison de la Figure III- 18 avec la Figure III- 15 montre que les niveaux de contraintes à la rupture sont similaires à haute température pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou à température ambiante après oxydation à 800°C ou à 1000°C. Dans le cas de l'oxydation à 1200°C, la contrainte à la rupture à température ambiante est très inférieure à celle mesurée à haute température. Cette diminution de résistance mécanique, lors de la sollicitation à température ambiante, peut provenir de l'apparition de microfissures lors du refroidissement. Elle est d'ailleurs compatible avec l'évolution du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé à 1200°C entre la température ambiante et la haute température, montrant clairement des effets liés à des microfissures. Par ailleurs, la Figure III- 19 montre que le comportement à haute température demeure majoritairement linéaire élastique fragile.

### III.2 Matériau SiC-SiAlON

#### III.2.A Evolution du module d'Young avec la température

Les courbes d'évolution du module d'Young du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation sous air ambiant à 800°C, 1000°C et 1200°C sont regroupées sur la Figure III-20, avec la courbe du matériau brut d'élaboration pour comparaison. Après oxydation à 800°C, le module d'Young à la température ambiante est plus élevé (185 GPa environ) qu'à l'état brut (180 GPa environ). Cette augmentation peut être attribuée à la formation de silice au sein du matériau poreux et en particulier au comblement d'une partie de la porosité initiale du matériau. Puis, le module d'Young augmente lors de la montée en température. Ce phénomène est réversible avec la diminution de la température avec, toutefois, une légère hystérèse. Les évolutions du module d'Young avec la température, après oxydation à 800°C, semblent régies par des mécanismes d'ouverture et de fermeture de microfissures dans le matériau ou encore par la présence de décohésions entre les agrégats et la phase liante.

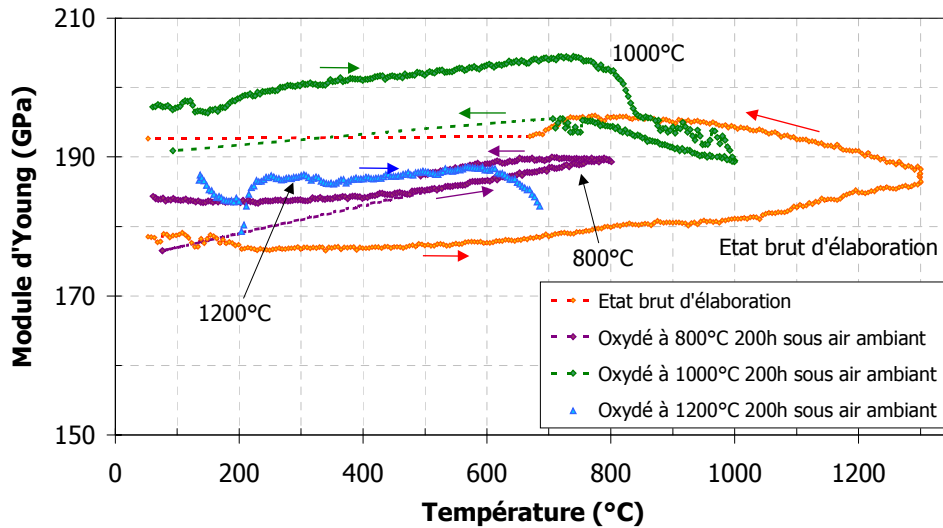


Figure III- 20 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air ambiant en fonction de la température (mesures réalisées par échographie ultrasonore au GEMH-Limoges).

Après oxydation à 1000°C, la valeur du module d'Young à la température ambiante est plus élevée qu'à l'état brut. Comme après l'oxydation à 800°C, cette augmentation peut être attribuée à la formation de silice au sein du matériau poreux, comblant alors une partie de la porosité initiale. La plus haute température implique une formation plus importante de silice, expliquant alors la plus forte valeur du module d'Young, de 198 GPa environ. Lorsque la température augmente, une légère et progressive augmentation du module d'Young est observée, vraisemblablement du fait de la fermeture de microfissures et/ou de décohésions agrégat/matrice. Vers 750°C, le module d'Young commence à décroître et de façon plus prononcée autour de 850°C. La décroissance prononcée du module d'Young peut provenir de la formation d'une phase vitreuse, en quantité importante. Elle peut aussi provenir de la transformation allotropique d'une phase SiAlON qui a pu se former lors de l'oxydation à 1000°C dans la phase liante. Cette diminution du module d'Young se poursuit jusqu'à 1000°C mais de façon ralentie, se rapprochant alors de la décroissance normale et réversible du module d'élasticité d'un matériau lors d'une élévation de température.

Lors du refroidissement, la légère augmentation du module jusqu'à 750°C peut être liée à l'évolution classique du module d'Young d'un matériau avec la température. A partir de 750°C une rupture du couplage n'a plus permis l'obtention de mesures. Après recouplage enfin d'essai et à température ambiante, il apparaît que le module d'Young, mesuré tend à diminuer légèrement lors du refroidissement entre 750°C et 20°C.

Après oxydation à 1200°C sous air ambiant, la valeur du module d'Young à 20°C se situe entre celle du matériau brut et celle du matériau oxydé à 1000°C. Après la décroissance du module lors du démarrage de l'élévation de température, une augmentation rapide se produit vers 200°C. Elle est très vraisemblablement due à la transformation allotropique d'une phase de type cristobalite qui s'est formée pendant le traitement d'oxydation. Ensuite, jusqu'à 600°C environ, une augmentation progressive du module d'Young est observée liée à la fermeture de microfissures. A partir de 600°C, le module décroît rapidement puis le couplage guide d'onde/échantillon est rompu vers de 700°C. L'exsudation d'une phase vitreuse lors de l'oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1200°C semble être à l'origine de la rupture du

couplage. Une seconde caractérisation a été effectuée, confirmant la présence d'une phase exsudée en quantité importante. Cette exsudation est expliquée de façon plus détaillée dans le Chapitre IV. Les mesures de module d'Young n'ont ainsi pas pu être réalisées au-dessus de 700°C pour cet état d'oxydation.

### III.2.B Comportement en flexion 4-points à température ambiante

La Figure III- 21 regroupe les valeurs de la contrainte à la rupture du matériau SiC-SiAlON, obtenues à température ambiante, après oxydation sous air ambiant. La valeur de la contrainte à la rupture évolue peu après oxydation à 800°C et à 1200°C. Après oxydation à 1000°C, elle est plus élevée qu'à l'état brut, atteignant des valeurs supérieures à 50 MPa.

Cette représentation montre aussi que, sur cette plage de température, la durée d'oxydation affecte peu les performances à la rupture du matériau SiC-SiAlON, sauf à 1200°C où cet effet est un peu plus marqué.

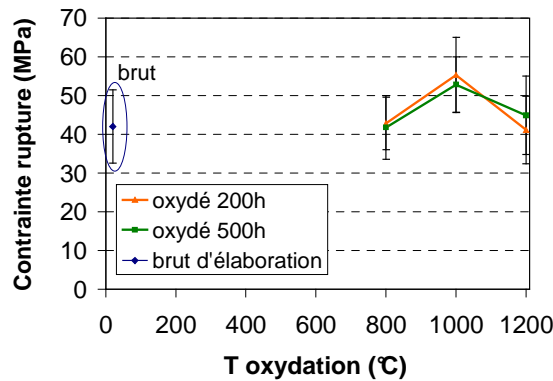


Figure III- 21 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion 4-points du matériau SiC-SiAlON à la température ambiante, après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air ambiant.

Les graphes de la Figure III- 22 présentent des courbes de comportement en flexion des résultats de la Figure III- 21, avec pour comparaison une courbe de comportement à 20°C. Après oxydation, le comportement du matériau SiC-SiAlON à température ambiante est linéaire élastique fragile. Comme constaté précédemment pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la rigidité du matériau diminue après une pré-oxydation à 1200°C. Cette diminution est plus forte après 500 heures d'oxydation qu'après 200 heures. Elle peut être liée à une plus forte microfissuration du matériau lorsque la durée d'exposition est longue.

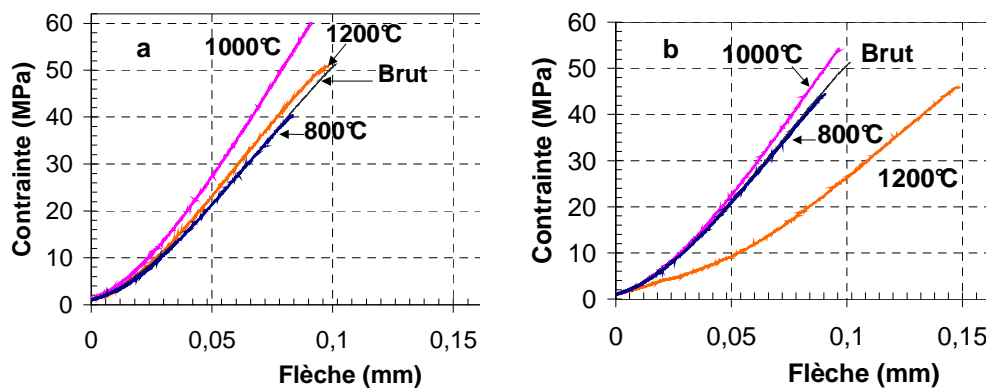


Figure III- 22 : Comportement en flexion 4-points à température ambiante du matériau SiC-SiAlON, après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air ambiant : (a) durant 200h; (b) durant 500h.

### III.2.C Comportement en flexion 4-points à haute température

La Figure III- 23 représente les évolutions de la contrainte à la rupture du matériau SiC-SiAlON à haute température et après oxydation sous air ambiant entre 800°C et 1200°C. Après oxydation à 800°C, les performances mécaniques sont diminuées par rapport à l'état brut. Ce résultat, lié à la présence de microfissures dans le matériau, corrobore les constatations effectuées par échographie ultrasonore, dans le paragraphe III.2.A.

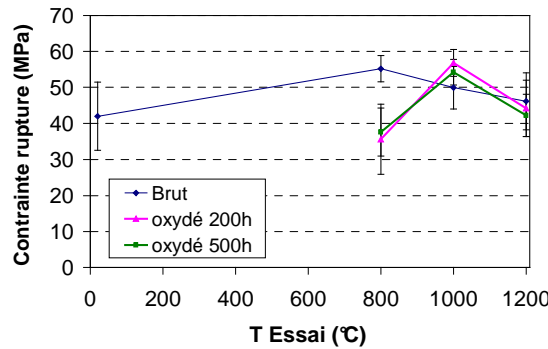


Figure III- 23 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion 4-points du matériau SiC-SiAlON, à haute température après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air ambiant.

Pour des oxydations à des températures supérieures, les valeurs de contraintes à la rupture sont équivalentes à celles du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration. Cependant, cette valeur est légèrement supérieure à 1000°C et légèrement inférieure à 1200°C, après oxydation sous air ambiant.

Cette figure montre également que la valeur de la contrainte à la rupture ne dépend pas de la durée d'oxydation de façon sensible. De plus, la comparaison des contraintes à la rupture à température ambiante (Figure III- 21) avec celles mesurées à haute température (Figure III- 23) met en évidence que les niveaux de contraintes sont similaires, quelque soit la température d'oxydation.

Les graphes de la Figure III- 24 regroupent des courbes de comportement en flexion des résultats de la Figure III- 23. Après oxydation, le comportement du matériau SiC-SiAlON à haute température est linéaire élastique fragile. La rigidité du matériau est la plus forte pour le matériau oxydé à 1000°C. Cependant la mise en commun des résultats d'échographie ultrasonore et des résultats d'essais mécaniques n'a pas permis d'identifier précisément l'origine des évolutions de la contrainte à la rupture en flexion, en particulier pour le matériau oxydé à 1000°C.

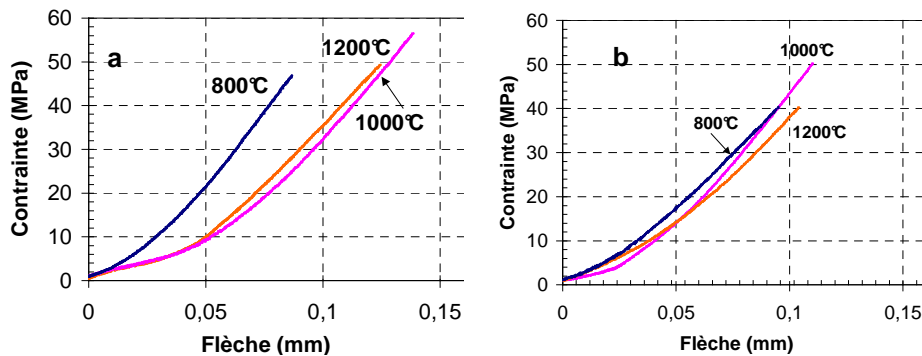


Figure III- 24 : Comportement en flexion 4-points à haute température du matériau SiC-SiAlON, après oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air ambiant : (a) durant 200h; (b) durant 500h.

## IV Comportement des matériaux après oxydation sous air humide

Les fumées dégagées par la combustion des déchets dans les U.V.E.O.M. contiennent de l'humidité (cf. Chapitre I). Afin d'étudier l'influence de la teneur en humidité de l'air sur le comportement mécanique des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, ce comportement a été caractérisé après des traitements d'oxydation hautes températures sous air saturé en eau réalisés selon la norme (ASTMC863-00).

Dans ce chapitre sont essentiellement considérés les évolutions de la contrainte à la rupture en flexion 4-points, celles du module d'élasticité mesuré par échographie US.

### IV.1 Matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### IV.1.A Evolution du module d'Young avec la température

Les courbes des évolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation sous air saturé en eau à 800°C, 1000°C et 1200°C sont regroupées sur la Figure III- 25, avec la courbe du matériau brut pour comparaison. Après oxydation à 800°C, le module d'Young à la température ambiante passe de 175 GPa environ pour l'état brut d'élaboration à 80 MPa, soit une chute de plus de 50%. Lorsque la température augmente, le module d'Young augmente lui aussi, signifiant la fermeture de microfissures dans le matériau ou encore par la présence de décohésions entre les agrégats et la phase liante. Ce phénomène est réversible avec la diminution de la température.

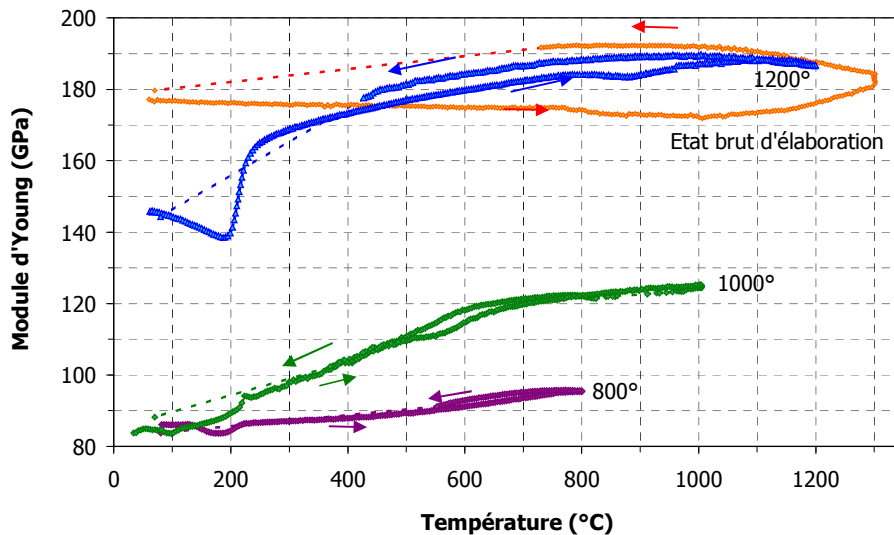


Figure III- 25 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air saturé en eau, en fonction de la température (mesures réalisées par échographie ultrasonore au GEMH-Limoges).

Après oxydation à 1000°C, la valeur du module d'Young à la température ambiante est similaire à celle mesurée après oxydation à 800°C. Lorsque la température augmente, le module d'Young augmente fortement jusqu'à 600°C puis l'augmentation se poursuit mais plus lentement. Plusieurs mécanismes sont possibles pour expliquer cette augmentation : la fermeture de microfissures, celle des décohésions agrégat/matrice. Le changement de pente

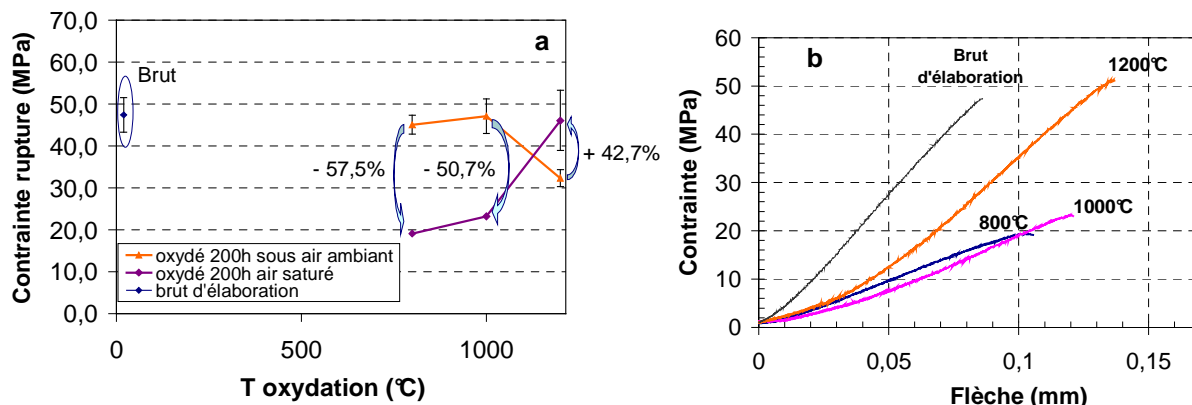
observé vers 600°C peut aussi indiquer une éventuelle contribution liée à la présence de quartz dans le matériau. L'évolution du module d'Young avec la température est réversible, avec cependant une légère hystérèse.

Après oxydation à 1200°C, la valeur du module d'Young à 20°C, proche de 145 GPa, se situe entre celle du matériau brut d'élaboration et celles du matériau oxydé à des températures inférieures. Ainsi, le module est diminué mais moins que pour les autres températures d'oxydation (19%). Au début de l'augmentation de température, le module décroît légèrement, puis une augmentation rapide et de forte amplitude se produit vers 200°C. Comme vu dans le cas de l'oxydation sous air ambiant, elle est liée à la transformation allotropique de la cristobalite formée au cours de l'oxydation. Ensuite, jusqu'à 1000°C environ, le module d'Young augmente régulièrement. Au-delà, il diminue lentement jusqu'à 1200°C. De nouveau, les évolutions du module d'Young sont fortement liées à la fermeture de microfissures et/ou de décohésions.

Comme pour les autres températures d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant, l'ensemble du cycle d'échographie ultrasonore est réversible. Le matériau semble donc être à un état stabilisé après oxydation dans ces conditions.

#### IV.1.B Comportement en flexion 4-points à température ambiante

La Figure III- 26-a regroupe les résultats obtenus lors de la campagne d'essais monotones des éprouvettes oxydées sous air saturé en eau, avec le rappel des résultats obtenus après sous air ambiant pour comparaison. Ces résultats mettent en évidence que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante a une forte influence sur les performances thermomécaniques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. D'une part, lorsque la température d'oxydation est de 800°C et de 1000°C, les performances mécaniques de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont diminuées au minimum de 50% par rapport aux valeurs après oxydation sous air ambiant. A contrario, lorsque l'oxydation a lieu à 1200°C sous ces conditions, ces performances sont accrues de 42,7%. Elles se rapprochent donc des valeurs de l'état brut d'élaboration.



**Figure III- 26 : Comportement en flexion 4-points à température ambiante du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après oxydation durant 200h sous air saturé en eau : (a) Evolutions de contrainte à la rupture avec la température d'oxydation; (b) Courbes de comportement pour chaque température d'oxydation.**

Ainsi, après oxydation sous air saturé en eau à 800°C et à 1000°C, le module d'Young et la contrainte à la rupture en flexion sont fortement affectés. Après oxydation à 1200°C, sous cette même atmosphère, les valeurs de module d'Young et de contrainte à la rupture

demeurent cette fois proches de celles de l'état brut d'élaboration. A cette différence des évolutions du comportement s'ajoute une différence du mode de rupture du matériau. La Figure III- 27 présente des faciès de rupture en flexion du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 800°C et à 1200°C. Les faces apparentes des agrégats de SiC apparaissent déchaussés et extraits de la phase liante. Les faces apparentes des agrégats sont recouvertes de phase liante et les logements laissés vides par l'extraction des agrégats sont également observés. Ceci témoigne du fait que la fissuration a eu lieu de façon intergranulaire. Le même mode de rupture est observé après oxydation à 1000°C. Au contraire, après oxydation à 1200°C, les agrégats de SiC sont rompus de façon transgranulaire, comme dans le cas du matériau à l'état brut d'élaboration.

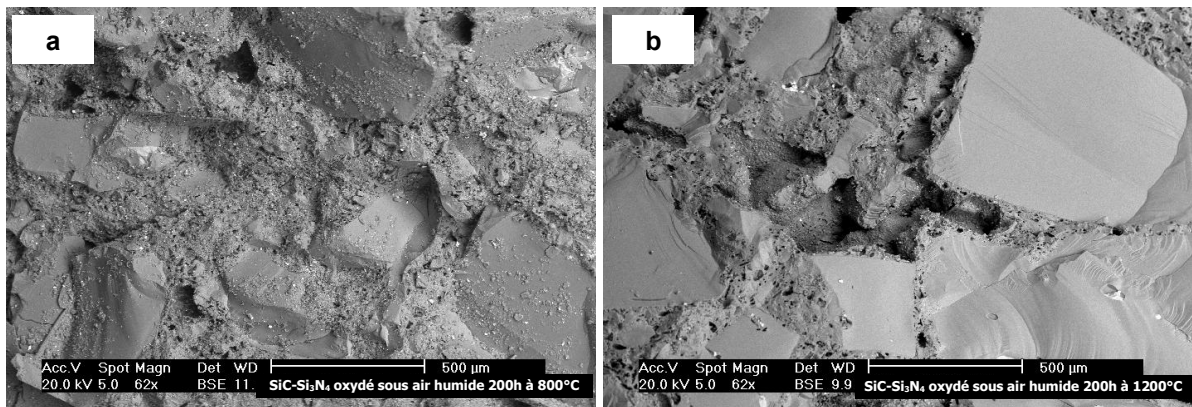


Figure III- 27 : Mode de rupture du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air saturé en eau (a) 800°C : rupture intergranulaire et (b) 1200°C : rupture transgranulaire.

La Figure III- 26-b montre les courbes de comportements caractéristiques du comportement pour chaque température d'oxydation. Ainsi, le comportement thermomécanique de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air humide présente une légère tendance à devenir non-linéaire peu avant la rupture, pour les oxydations réalisées à 800°C et à 1000°C. Pour ces deux niveaux de température, l'oxydation sous air saturé en eau semble donc avoir affaibli les performances de la liaison agrégat matrice, changeant le mode de propagation des fissures et affectent fortement les performances mécaniques du matériau.

#### IV.1.C Comportement en flexion 4-points à haute température

Comme à température ambiante, le comportement thermomécanique à haute température du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est fortement affecté après pré-oxydation sous air saturé en eau, comme illustré en Figure III- 28-a. En effet, les niveaux de contrainte à la rupture est diminué de 50,5% après oxydation à 800°C et de 38,6% après oxydation à 1000°C, par rapport aux valeurs de contraintes à la rupture obtenues après oxydation sous air ambiant, pour chaque température. Dans ce cas, les niveaux de contraintes sont un peu plus élevés par rapport à ceux obtenus lors des essais à température ambiante. Ceci est lié à la fermeture d'éventuelles microfissures et/ou décohésions avec la température. Au contraire, et comme lors des essais à température ambiante, après oxydation à 1200°C, la contrainte à la rupture reste proche de la valeur de l'état brut d'élaboration.



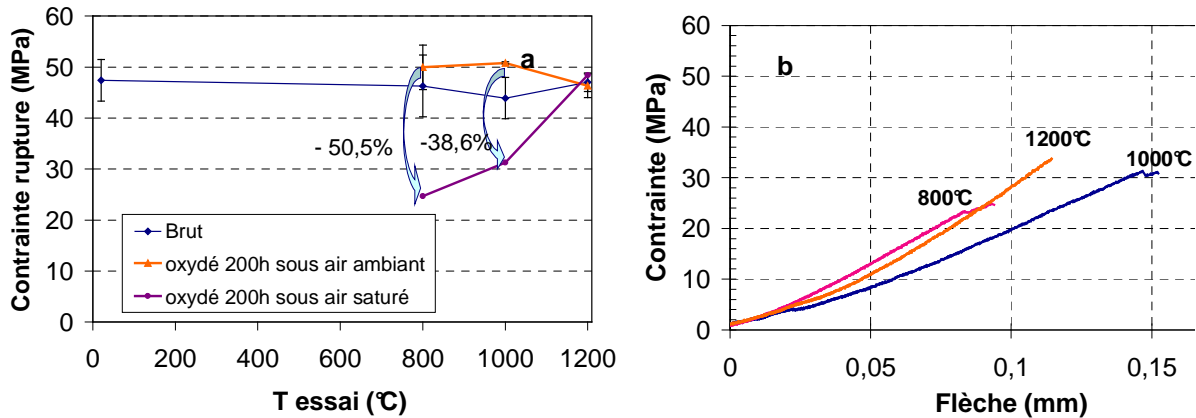


Figure III- 28 : Comportement en flexion 4-points à haute température du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après oxydation 200h sous air saturé en eau : (a) Evolution de contrainte à la rupture avec la température d'essai; (b) Courbes de comportement pour chaque température d'oxydation.

Des courbes de comportement d'éprouvettes oxydées à chaque température sont représentées à la Figure III- 28. Le comportement reste principalement linéaire élastique fragile mais il est affecté par l'effet de la vapeur d'eau pour les températures d'oxydation de 800°C et 100°C. Pour ces deux niveaux de température, comme pour les essais à température ambiante, la rigidité est plus faible. Il faut également souligner une légère non-linéarité du comportement avant la rupture. Cette dernière n'est pas constatée après oxydation à 1200°C.

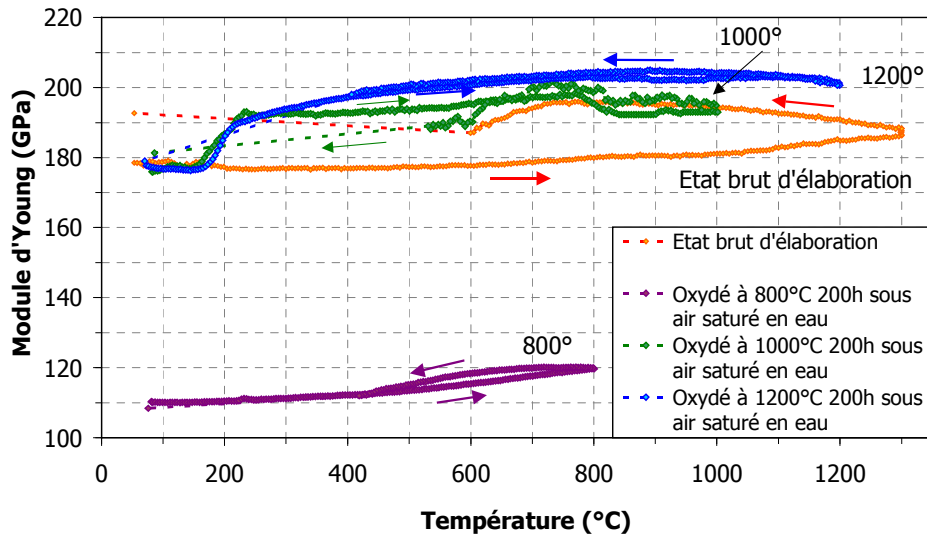
Le comportement à haute température du matériau de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air saturé en eau confirme la présence de deux modes de rupture en fonction de la température d'oxydation. Après oxydation à 800°C et à 1000°C, la rupture est intergranulaire, et le comportement du matériau est caractérisé par de faibles valeurs de la contrainte à la rupture ainsi que par de faibles valeurs module d'Young, tant à température ambiante qu'à haute température. Après oxydation à 1200°C, le comportement mécanique reste plus proche de celui du matériau brut d'élaboration.

## IV.2 Matériau SiC-SiAlON

### IV.2.A Evolutions du module d'Young avec la température

Les courbes d'évolution du module d'Young du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation sous air saturé en eau à 800°C, 1000°C et 1200°C sont regroupées sur la Figure III- 29, avec la courbe du matériau brut pour comparaison.

Après oxydation à 800°C, le module d'Young à température ambiante est d'environ 110 GPa, soit une diminution de 39% par rapport à la valeur du module d'Young du matériau à l'état brut d'élaboration. Lorsque la température augmente, le module d'Young augmente de façon caractéristique de la fermeture de microfissures et/ou de décohésions agrégats/matrice dans le matériau. L'évolution du module d'Young avec la température est réversible, avec une légère hystérèse.



**Figure III- 29 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C, sous air saturé en eau en fonction de la température (mesures réalisées par échographie ultrasonore au GEMH-Limoges).**

Après oxydation à 1000°C, le module d'Young à la température ambiante est proche de celui à l'état brut, soit 180 GPa environ. Lorsque la température augmente, le module évolue fortement aux alentours de 200°C. Cette augmentation rapide, et de forte amplitude, est liée à la transformation allotropique de la cristobalite, formée pendant le traitement d'oxydation. Pour des températures supérieures, une légère et progressive augmentation du module d'Young est observée, vraisemblablement du fait de la fermeture de microfissures. Vers 800°C, le module d'Young commence à décroître. La fin du processus de fermeture des microfissures et l'apparition progressive de phases vitreuses peuvent permettre d'expliquer cette décroissance. L'évolution du module d'Young semble stabilisée entre 800°C et 1000°C. Lors de la descente en température, le module d'Young fluctue fortement. Ces fluctuations sont probablement liées à un problème de couplage entre le guide d'onde et l'échantillon.

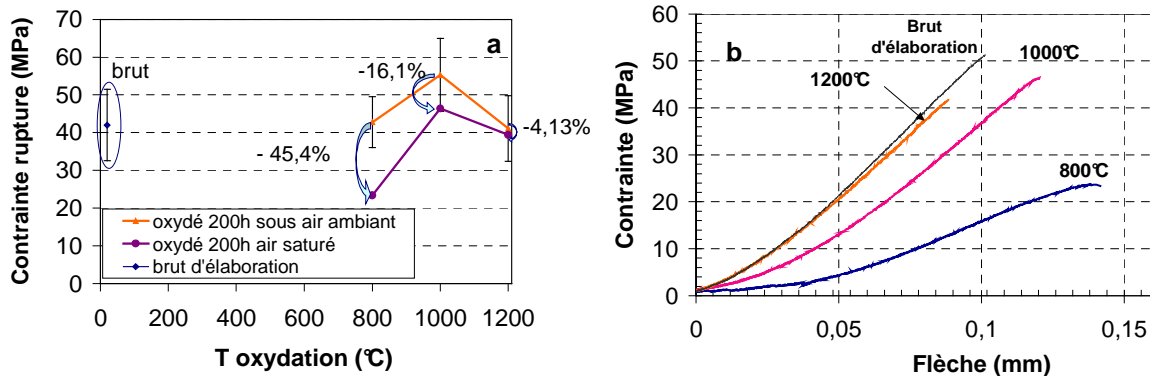
Après oxydation à 1200°C, la valeur du module d'Young à 20°C, ainsi que son évolution au début de la montée en température sont proches de celles du matériau oxydé à 1000°C dans ces conditions environnementales. De plus, l'augmentation du module d'Young lors de la transformation allotropique de la cristobalite est de même amplitude que celle à 1000°C. Pour des températures supérieures, le module d'Young augmente légèrement mais progressivement, puis il se stabilise. Lors de la descente à la température, l'évolution du module d'Young est réversible.

Si des similitudes sont observées entre les évolutions engendrées par une oxydation à 800°C sous air saturé entre les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, il n'en est pas de même après une pré-oxydation à 1000°C.

#### IV.2.B Comportement en flexion 4-points à température ambiante

La Figure III- 30-a regroupe les résultats obtenus lors de la campagne d'essais monotones des éprouvettes oxydées sous air saturé en eau. Ainsi, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante influence le comportement thermomécanique du matériau SiC-SiAlON, en particulier après oxydation à 800°C, où la valeur de la contrainte à la rupture est

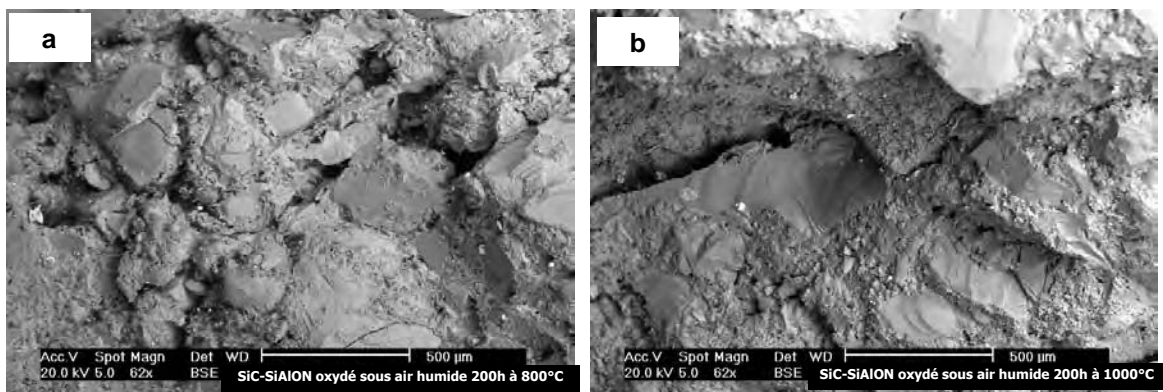
diminuée de 45% par rapport à celle obtenue après oxydation sous air ambiant. Cette diminution est atténuée avec l'augmentation de la température d'oxydation. En effet, après oxydation à 1000°C, elle est de 16% et après oxydation à 1200°C, la contrainte à la rupture est de l'ordre de celle mesurée après oxydation sous air ambiant. Ainsi, la diminution des propriétés mécaniques, en présence de vapeur d'eau, est moins forte pour la nuance SiC-SiAlON que pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figure III- 30 : Comportement en flexion 4-points à température ambiante du matériau SiC-SiAlON après oxydation 200h sous air saturé en eau : (a) Evolutions de la contrainte à la rupture avec la température d'oxydation; (b) Courbes de comportement pour chaque température d'oxydation.**

Concernant le comportement thermomécanique du matériau à température ambiante, après un traitement d'oxydation sous air humide sur la plage 800°C-1200°C, il est majoritairement linéaire élastique fragile (Figure III- 30-b). Cependant, pour le matériau oxydé à 800°C et à 1000°C, l'allure de la courbe de comportement devient non-linéaire avant peu la rupture.

Ces courbes montrent aussi que la rigidité du matériau après oxydation à 1000°C est similaire à celle obtenue après oxydation à 1200°C, ce qui est cohérent avec les évolutions similaires du module d'Young pour ces deux températures d'oxydation. La Figure III- 31 représente des faciès du matériau SiC-SiAlON après oxydation à 800°C et à 1000°C sous air saturé en eau. Dans le cas de l'oxydation à 800°C, le faciès montre des agrégats de SiC qui sont recouverts de phase liante ainsi que des logements d'agrégats qui ont été déchaussés. Au contraire après oxydation à 1000°C, les agrégats apparaissent clivés et dans ce cas, la fissuration de la phase liante a lieu dans le même plan que celui des agrégats. Ainsi, après oxydation à 800°C, le mode de rupture est intergranulaire alors qu'il est transgranulaire après oxydation à 1000°C.



**Figure III- 31 : Mode de rupture du matériau SiC-SiAlON, après oxydation sous air saturé en eau à (a) 800°C : rupture intergranulaire et (b) 1000°C : rupture transgranulaire.**

### IV.2.C Comportement en flexion 4-points à haute température

La Figure III- 32-a représente l'évolution des valeurs de contraintes à la rupture obtenues lors de la caractérisation en flexion à haute température du matériau SiC-SiAlON oxydé sous air saturé en eau entre 800°C et 1200°C. L'évolution de ces valeurs en fonction de la température d'oxydation est similaire à celle observée à température ambiante (Figure III-30-a), puisque la valeur maximale de ces essais est obtenue pour le cas de l'oxydation à 1000°C.

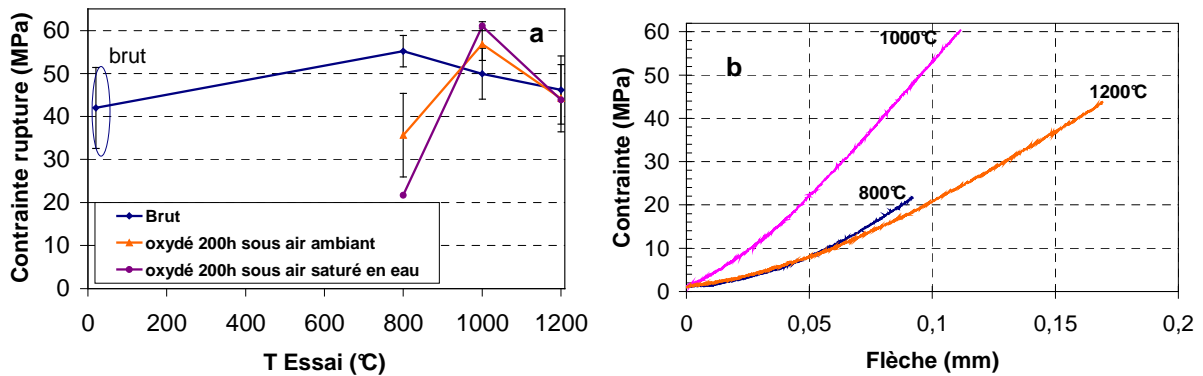


Figure III- 32 : Comportement en flexion 4-points à haute température du matériau SiC-SiAlON après oxydation 200h sous air saturé en eau : (a) Evolutions de la contrainte à la rupture avec la température d'essai ; (b) Courbes de comportement pour chaque température d'oxydation.

Ainsi, ces conditions d'oxydation diminuent les performances mécaniques du matériau SiC-SiAlON lorsque l'oxydation est réalisée à 800°C, par rapport aux performances enregistrées pour l'état brut d'élaboration ou l'état d'oxydation sous air ambiant. La chute des performances mécaniques n'est pas remarquable après oxydation à 1000°C et à 1200°C. Une nouvelle fois, les évolutions de la contrainte à la rupture en flexion et celles du module d'Young sont cohérentes entre elles, corroborant alors les évolutions du module d'Young de la Figure III- 29.

Le comportement thermomécanique du matériau SiC-SiAlON oxydé sous air saturé en eau demeure linéaire élastique fragile, sur toute la plage de température 800°C-1200°C, comme l'illustre la Figure III- 32-b. Cette figure montre aussi que la pente des courbes, donc la rigidité du matériau, tend à diminuer avec la température d'essai, en particulier à 1200°C.

## V Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement thermomécanique des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON a été étudié à partir d'essais de flexion 4-points monotones, de fluage anisotherme et isotherme, ainsi que par des essais complémentaires de suivi du module d'Young par échographie ultrasonore, réalisés au GEMH de Limoges. Les températures considérées tiennent compte des conditions de fonctionnement des U.V.E.O.M., soit 800°C pour le niveau de température moyen de la face chaude des réfractaires du premier parcours, 1000°C et 1200°C pour les niveaux hauts de température de cette même face chaude.

Cette étude a été réalisée en premier lieu sur les réfractaires à l'état brut d'élaboration. Ces matériaux présentent un comportement linéaire élastique fragile tant à température ambiante

qu'à haute température. Une analyse statistique de Weibull a été effectuée à température ambiante pour les deux nuances de réfractaire considérées. Ainsi, le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est caractérisé par un module de Weibull 13 alors que le matériau SiC-SiAlON est caractérisé par un module de 5,5. Hormis le comportement et la rupture intragranulaire, les deux nuances étudiées ne présentent pas les mêmes évolutions de contrainte à la rupture avec la température d'essais. En effet, ces valeurs sont stables avec la température pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par ailleurs, les évolutions du module d'Young montrent que le matériau à l'état brut d'élaboration commence à s'oxyder à partir de 1000°C. L'oxydation n'entraîne pas la formation de phases vitreuses en fortes quantités dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, puisque son comportement en fluage est modéré, en comparaison avec celui d'autres matériaux à base de SiC sous des valeurs de contraintes appliquées plus faibles.

Concernant le comportement du matériau SiC-SiAlON, sa rigidité diminue avec l'augmentation de la température, en particulier à 1200°C. Ce comportement diffère fortement de celui du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puisque lors de l'oxydation de la nuance SiC-SiAlON, des phases vitreuses se forment en plus forte quantité, entraînant un plus fort fluage de cette nuance par rapport à la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La présence de phases vitreuses exsudées en forte quantité sur les échantillons oxydés à ce niveau de température atteste de la formation de telles phases à haute température.

Le comportement thermomécanique de ces réfractaires a aussi été étudié après oxydation sous air ambiant. L'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> débute pour des températures supérieures à 800°C puisque le module d'Young évolue peu par rapport à celui du matériau à l'état brut d'élaboration. Pour des températures d'oxydation supérieures, les valeurs du module d'Young à température ambiante augmentent, indiquant le comblement partiel de la porosité du matériau par de la silice lors de l'oxydation. L'évolution des valeurs de la contrainte à la rupture à température ambiante, montre peu d'influence de la température d'oxydation, sauf à 1200°C où elle diminue fortement. Cette diminution provient de la présence de microfissures dues à l'oxydation du matériau, et notamment à la présence de cristobalite qui a été mise en évidence indirectement dans les résultats d'échographie ultrasonore. Elle est moins marquée à haute température mais les valeurs de la contrainte à la rupture restent plus faibles que celles obtenues pour les autres températures d'oxydation ainsi que pour l'état brut. Par ailleurs, ces valeurs évoluent fortement avec la durée d'oxydation à 800°C alors que pour les autres températures, la durée est moins influente.

L'oxydation sous air ambiant de la nuance SiC-SiAlON modifie l'évolution du module d'Young dès l'oxydation à 800°C. Ces évolutions sont principalement régies par des phénomènes d'ouverture et de fermeture de microfissures, en particulier après oxydation à 800°C et à 1000°C. Concernant les valeurs de la contrainte à la rupture, elles sont les plus élevées après oxydation à 1000°C, tant après essai à température ambiante qu'à haute température. Ces valeurs sont aussi supérieures à celles du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé à 1000°C sous air ambiant. Les performances mécaniques du matériau SiC-SiAlON les plus faibles sont obtenues après oxydation à 800°C, confirmant la présence de microfissures dans le matériau. Des phases vitreuses exsudent aussi lors de l'oxydation à 1200°C. De plus, la durée d'oxydation semble avoir peu d'influence sur le comportement thermomécanique. A

nouveau, pour les deux nuances de réfractaires, le mode de rupture du matériau semble rester transgranulaire et le comportement est linéaire élastique fragile après oxydation sous air ambiant. Cependant, le comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devient légèrement non-linéaire peu avant la rupture après oxydation à 800°C et à 1000°C sous air ambiant.

L'étude du comportement thermomécanique après oxydation sous air saturé en eau a pour objectif de quantifier l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement thermomécanique des réfractaires employés dans les U.V.E.O.M.. Dans ces conditions, les performances mécaniques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont fortement affectées tant à température ambiante qu'à haute température. La plus forte diminution de performance est visible après oxydation à 800°C et à 1000°C, en termes d'évolutions du module d'Young mais aussi de niveaux de contraintes à la rupture en flexion. Par ailleurs, cette diminution est cohérente avec le mode de rupture du matériau qui est intergranulaire pour ces deux niveaux de température. Après oxydation à 1200°C, le mode de rupture constaté est transgranulaire et les valeurs de contraintes à la rupture sont similaires à celles caractérisant l'état brut d'élaboration, tant à température ambiante qu'à haute température. Par ailleurs, le comportement du matériau a tendance à devenir non-linéaire après oxydation sous air saturé en eau. Concernant le matériau SiC-SiAlON, la perte des performances concerne surtout l'oxydation à 800°C. En effet, le matériau oxydé sous air saturé en eau à 1000°C et à 1200°C a une valeur de module d'Young à température ambiante similaire à celle du matériau brut. De plus, ces conditions d'oxydation ont un effet similaire sur les chutes de performances pour les deux nuances de réfractaires, en particulier en termes de valeurs du module d'Young, de contraintes à la rupture mais aussi au niveau de la non-linéarité du comportement thermomécanique. Cependant, le comportement non-linéaire n'est présent que lors d'essais à température ambiante et après oxydation à 800°C et à 1000°C du matériau SiC-SiAlON.

Des essais complémentaires ont aussi été réalisés à haute température sur les réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON après traitement à 850°C pendant 174 heures dans un pilote de corrosion, dont les conditions environnementales sont plus proches de celles présentes dans les U.V.E.O.M.. Ces conditions ont un effet similaire sur le comportement thermomécanique à celui d'une oxydation sous air saturé en eau. La valeur de la contrainte à la rupture est cependant légèrement supérieure après corrosion pour les deux matériaux. Les comportements en flexion 4-points sont présentés en Annexe IV.

Dans ce chapitre, il est proposé un premier niveau d'interprétation de l'origine des évolutions de comportement thermomécanique mesurées. Cependant, afin de confirmer ou de compléter l'ensemble de ces interprétations, il est nécessaire d'approfondir les connaissances sur le comportement à l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Cette étude permettra de connaître les évolutions microstructurales de la phase liante après oxydation à une échelle macroscopique puis microscopique. Ainsi, un second niveau d'interprétation, complété d'une modélisation phénoménologique des mécanismes d'oxydation, sera alors proposé au Chapitre IV. Ce chapitre fera également l'objet de l'établissement de relations entre les évolutions microstructurales et le comportement thermomécanique de ces deux matériaux, en fonction des différentes conditions d'oxydation considérées.

## Références

- (ASTMC863-00) ASTM C863-00 "Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures": pp.
- (Bahloul, O., 2009) Bahloul, O. "Evolution en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium" Université de Limoges: pp. 155, 2009.
- (Evans, A. G. et al., 1970) Evans, A. G. and R. W. Davidge "The strength and oxidation of reaction-sintered silicon nitride" *Journal of Materials Science* 5(4): pp. 314-325, 1970.
- (Lebel, F. et al., 2006) Lebel, F., C. Rapin, J.-F. Marêché, R. Podor, J.-M. Brossard and P.-Y. Guernion "Développement et mise au point d'un pilote simulant les conditions rencontrées dans les unités de valorisation énergétique des déchets ménagers (UVED)" *Matériaux* 2006: pp. 10, 2006.
- (Nazaret, F., 2005) Nazaret, F. "Caractérisation et modélisation du comportement thermomécanique d'un béton réfractaire renforcé de fibres métalliques" Ecole des Mines de Paris: pp. 216, 2005.
- (Weibull, W., 1951) Weibull, W. "A statistical distribution function of wide applicability" *Journal of Applied Mechanics* 18(3): pp. 293-297, 1951.





## **CHAPITRE IV**

I	Introduction	136
II	Cinétiques d'oxydation des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON	136
II.1	Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	136
II.1.A	Oxydation sous air ambiant	136
II.1.A.1	Suivi de prise de masse macroscopique lors de l'oxydation longue durée	137
II.1.A.2	Analyses thermogravimétriques	139
II.1.A.3	Comparaison des deux méthodes	140
II.1.B	Oxydation sous air sec	141
II.2	Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON	142
II.2.A	Oxydation sous air ambiant	142
II.2.A.1	Suivi de prise de masse macroscopique lors d'oxydation longues durées	142
II.2.A.2	Analyses thermogravimétriques	143
II.2.B	Oxydation sous air sec	144
II.3	Conclusion	145
III	Evolutions microstructurales des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON lors de leur oxydation sous air ambiant	147
III.1	Oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	147
III.1.A	Evolutions de la nature cristalline de la phase liante	147
III.1.B	Evolutions microstructurales du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	148
III.1.B.1	Régime basses températures	149
III.1.B.2	Régime hautes températures	152
III.1.C	Evolutions de propriétés physiques du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dans chacun des régimes d'oxydation	154
III.1.C.1	Densité vraie et surface spécifique	154
III.1.C.2	Evolutions de la porosité ouverte avec la prise de masse	156
III.1.D	Evolutions du réseau de porosité avec les régimes d'oxydation	156
III.1.D.1	Régime basses températures	157
III.1.D.2	Régime hautes températures	159
III.2	Oxydation du matériau SiC-SiAlON	160
III.2.A	Evolutions de la nature cristalline de la phase liante	160
III.2.B	Evolutions microstructurales du matériau SiC-SiAlON	161
III.2.B.1	Régime basses températures	161
III.2.B.2	Régime hautes températures	162
III.2.C	Evolutions de propriétés physiques du matériau SiC-SiAlON dans chacun des régimes d'oxydation	163
III.2.C.1	Densité vraie	163
III.2.C.2	Porosité ouverte	164
III.2.D	Evolutions du réseau de porosité avec les régimes d'oxydation	165
III.2.D.1	Régime basses températures	165
III.2.D.2	Régime hautes températures	166

IV	Influence du taux d'humidité sur l'oxydation des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON	167
IV.1	Oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous air saturé en eau	167
IV.1.A	Evolutions de la nature cristalline de la phase liante	167
IV.1.B	Evolutions microstructurales	168
IV.1.B.1	Régime basses températures	168
IV.1.B.2	Régime hautes températures	172
IV.2	Oxydation du matériau SiC-SiAlON sous air saturé en eau	173
IV.2.A	Evolutions de la nature cristalline de la phase liante	173
IV.2.B	Evolutions morphologiques	174
IV.2.B.1	Cas de l'oxydation à 800°C	174
IV.2.B.2	Cas de l'oxydation à 1000°C	175
V	Discussion de l'influence de l'oxydation sur les évolutions microstructurales et sur le comportement thermomécanique après oxydation sous différentes atmosphères : cas du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	176
V.1	Oxydation basses températures sous air ambiant	177
V.2	Oxydation hautes températures sous air ambiant	180
V.3	Influence de la présence d'eau	183
V.3.A	Influence sur le régime d'oxydation basses températures	183
V.3.B	Influence sur le régime d'oxydation hautes températures	187
VI	Conclusion	189
	Références	193

## **Chapitre IV : Comportement à l'oxydation des matériaux réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON et influence de l'oxydation sur leur comportement thermomécanique**

### **I. Introduction**

Lors du fonctionnement des U.V.E.O.M., la présence d'un taux important d'oxygène et d'humidité dans les fumées entraîne l'oxydation des revêtements réfractaires, au niveau des parois de la chambre de combustion. Ainsi, le comportement à l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON a été étudié dans le présent travail.

Dans un premier temps, ce chapitre expose les résultats de cinétiques de prise de masse de ces matériaux lors de l'oxydation sous air ambiant. L'évolution des cinétiques avec la variation de la teneur en eau dans l'atmosphère est aussi considérée en déterminant les cinétiques sous air sec et sous air humide propres à chaque nuance.

Dans une seconde partie sont considérés les effets de l'oxydation sur la nature des phases cristallines présentes dans chaque nuance ainsi que sur la morphologie de ces phases. Ces évolutions microstructurales ont un fort impact sur le réseau de porosité présent dans les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Les évolutions du réseau de porosité avec l'oxydation, ainsi que celles de quelques propriétés physiques, sont également étudiées afin de proposer une modélisation phénoménologique de l'oxydation, en fonction de la température et de la durée d'oxydation. L'étude de l'influence de la présence d'humidité dans l'atmosphère sur les évolutions microstructurales des réfractaires est aussi traitée.

La troisième partie de ce chapitre correspond à discussion sur l'influence de l'oxydation sur les évolutions microstructurales et sur le comportement thermomécanique après oxydation sous différentes atmosphères. Celle-ci est davantage ciblée sur le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et a notamment pour objectif d'établir des relations entre la microstructure et le comportement thermomécanique.

### **II. Cinétiques d'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON**

Les cinétiques d'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON ont été déterminées sous air ambiant et sur deux tailles d'échantillons, comme précisé au chapitre II.

#### ***II.1 Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>***

##### **II.1.A Oxydation sous air ambiant**

L'oxydation du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant a été étudiée lors de deux campagnes expérimentales. Deux types d'essais ont été réalisés au cours du présent travail avec les objectifs complémentaires suivants:

- tenir compte de l'hétérogénéité des matériaux en déterminant des cinétiques d'oxydation sur des échantillons macroscopiques (25 x 25 x 5 mm<sup>3</sup>) et pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 500 h,
- obtenir des cinétiques continues sur des échantillons de taille compatible avec l'équipement ATG Setsys 16/18 de Setaram de l'ICA-Albi (présenté à la Figure II- 9), pour des durées de 24 heures.

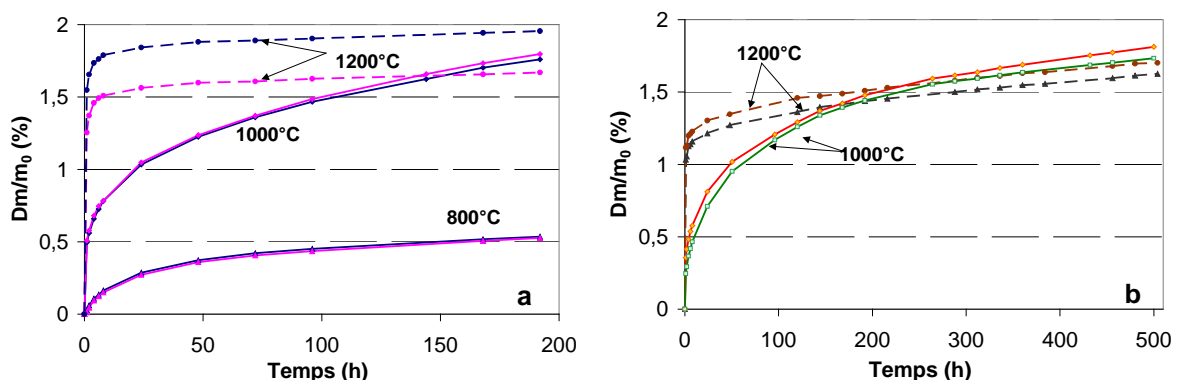
Les résultats, obtenus lors de ces deux campagnes d'oxydation, ont ensuite été confrontés afin d'établir le niveau de représentativité des résultats obtenus en ATG par rapport au comportement à l'oxydation à l'échelle macroscopique.

### *II.1.A.1 Suivi de prise de masse macroscopique lors de l'oxydation longue durée*

Les évolutions de la prise de masse du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été suivies de façon macroscopique lors de deux campagnes d'oxydation distinctes et de durées différentes : 200h et 500h. Pour chaque condition, deux échantillons ont été oxydés, afin de vérifier la reproductibilité des cinétiques obtenues.

Les résultats des oxydations à 800°C, 1000°C et 1200°C sous air ambiant sont représentés pour une durée d'exposition de 200 heures à la Figure IV- 1-a. Ils montrent que l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entraîne systématiquement une prise de masse. Ceci est cohérent avec le comportement à l'oxydation des céramiques denses SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cités dans la bibliographie, par exemple comme synthétisé par Munro (Munro, R. G. et al., 1993).

Lors de l'oxydation à 800°C et à 1000°C, la prise de masse augmente rapidement dans un premier domaine correspondant aux premières heures d'oxydation, puis l'évolution des cinétiques bascule vers un domaine parabolique. Dans le cas de l'oxydation à 1200°C, la prise de masse est très rapide lors des quatre premières heures d'oxydation. Elle est ensuite fortement ralentie, mais il subsiste toujours une faible augmentation de la prise de masse avec l'augmentation de la durée d'oxydation. Dans ce cas, l'allure de la cinétique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, est significative d'une oxydation qui devient rapidement passivante.



**Figure IV- 1 : Cinétiques de prise de masse lors de l'oxydation sous air ambiant à haute température d'échantillons macroscopiques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) pendant 200h et (b) pendant 500h.**

La Figure IV- 1-a met en évidence le caractère très reproductible du comportement à l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans le régime d'oxydation basse température (800°C et 1000°C). Au contraire, pour le régime hautes températures, ici représenté par l'oxydation à

1200°C, cette reproductibilité est moindre. En effet, les évolutions de prise de masse sont assez différentes pour les deux échantillons oxydés, en particulier dans le premier domaine de l'oxydation où la prise de masse est très rapide. Ceci provient probablement de l'échantillonnage et, notamment, de la différence des réseaux de porosité contenus dans les deux échantillons. Pour ce cas d'oxydation, l'évolution du réseau de porosité a été déterminée sur trois échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir de la méthode de la triple pesée, avant et après oxydation (Annexe VII.2, Tableau A. 5). Il a alors été observé une différence du taux de porosité ouverte après oxydation à 1200°C de deux échantillons présentant la même valeur de porosité ouverte avant oxydation. Ainsi, cette dispersion de prise de masse n'étant observée que dans le cas de l'oxydation à 1200°C, le régime d'oxydation hautes températures semble être plus sensible à l'échantillonnage que le régime d'oxydation basses températures.

La Figure IV- 1-b représente des cinétiques d'oxydation à 1000°C et à 1200°C, lors d'une campagne d'oxydation de 500 heures. Dans ce cas, pour ces deux niveaux de température, l'allure des cinétiques est assez similaire à celles obtenues durant 200 heures d'oxydation. De plus, le comportement des deux échantillons, oxydés pour chaque température, confirme d'une part le caractère reproductible de l'oxydation à 1000°C et d'autre part la plus forte sensibilité à l'échantillonnage de l'oxydation à 1200°C.

Cependant, des distinctions peuvent être faites entre les cinétiques obtenues au cours de ces deux campagnes. D'une part, lors de l'oxydation à 1000°C, la prise de masse obtenue durant la seconde campagne présente des valeurs similaires à celles obtenues durant la première campagne. Dans le cas de l'oxydation à 1200°C, la prise de masse finale obtenue après 500 heures d'oxydation (campagne 2) est plus faible qu'après 200 heures d'oxydation (campagne 1). A ce stade de la description du comportement à l'oxydation de ce matériau, deux phénomènes peuvent expliquer ces écarts de prise de masse entre les deux campagnes d'oxydation : l'hétérogénéité de la microstructure en fonction du lieu de prélèvement dans les tuiles et la variation du taux d'humidité présent dans l'atmosphère oxydante.

Concernant l'hétérogénéité des réfractaires considérés, une partie de l'étude a été consacrée à sa quantification et à la détermination de son influence sur les cinétiques d'oxydation. Les résultats sont présentés dans l'Annexe VII. Concernant l'influence de la teneur en humidité dans l'atmosphère oxydante, celle-ci est développée dans le paragraphe II.3.

Pour compléter ces analyses qualitatives des cinétiques de prise de masse, une démarche de modélisation analytique a été effectuée dans le cas particulier des cinétiques enregistrées sur ces échantillons macroscopiques et pour des durées d'oxydation de 200h. L'objectif a alors été de déterminer dans quelle mesure le fait de considérer que les cinétiques deviennent paraboliques dans le régime basses températures et asymptotiques dans le régime hautes températures est approprié. Le détail de ce travail de modélisation et les valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour chacun des modèles est présenté en Annexe VIII. Les résultats obtenus tant pour les cinétiques paraboliques qu'asymptotiques sont comparés à ceux obtenus dans des études antérieures considérées au Chapitre I et concernant différents types de nitrure de silicium. Les résultats de ce travail de modélisation confirment que les interprétations proposées pour décrire les types de cinétiques aux différentes températures

sont appropriées.

### II.1.A.2 Analyses thermogravimétriques

Le suivi des prises de masse a également été réalisé en ATG sur des échantillons de plus petite taille et avec un palier isotherme d'une durée de 24h. La gamme de température 800°C-1200°C a été complétée par des mesures à des températures intermédiaires, permettant d'approcher la température de transition vers le régime passivant du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Les résultats de ces cinétiques sont présentés à la Figure IV- 2. Comme dans le cas du suivi de la prise de masse macroscopique en fonction de la température, deux régimes d'oxydation sont mis en évidence. Les températures complémentaires considérées révèlent que le basculement entre les deux régimes d'oxydation se produit à une température supérieure à 1100°C. En effet, jusqu'à 1100°C lors des premières heures d'oxydation, la cinétique présente un premier domaine où l'augmentation de la prise de masse est très rapide, puis l'allure bascule vers un domaine parabolique. Au contraire, à 1200°C, comme pour les échantillons macroscopiques, la prise de masse est très forte durant les premières heures d'oxydation, puis elle ralentit très rapidement. Dans ce cas, le ralentissement est tel qu'il y a quasiment blocage de l'oxydation.

L'influence de la présence de vapeur d'eau ayant été soulignée au chapitre précédent, le taux d'humidité, présent dans l'atmosphère, a été déterminé pour chaque cinétique. Ainsi, la pression partielle de H<sub>2</sub>O (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) contenue dans l'air ambiant, a été estimée à partir de la température extérieure et de l'humidité relative relevée pour chaque journée d'essai. Elle est exprimée en millibar (mbar) et reportée à côté des prises de masse finales, sur la Figure IV- 2.

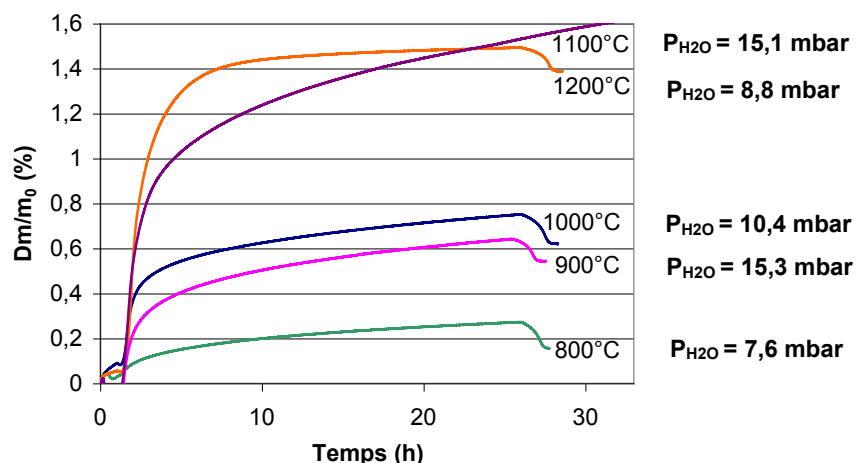


Figure IV- 2 : Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par ATG lors de paliers isothermes entre 800°C et 1200°C durant 24 heures.

Les variations significatives du taux d'humidité, entre 7 et 15 mbar, peuvent permettre d'expliquer le fait que les évolutions entre les cinétiques d'oxydation, correspondant à chaque niveau de température, ne soient pas régulières. C'est par exemple le cas pour les cinétiques enregistrées à 800°C, 900°C et 1000°C (Figure IV- 2). A titre d'exemple, la courbe de prise de masse à 900°C est proche de celle obtenue à 1000°C. Ceci peut être

attribué au fait que la cinétique à 900°C a été réalisée dans un air ambiant contenant un taux de H<sub>2</sub>O supérieur à celui contenu dans l'air oxydant lors de l'essai à 1000°C.

Lors du suivi de la cinétique à 1100°C, le palier isotherme a été prolongé jusqu'à 50h (Figure IV- 3). Ainsi, à cette température, la prise de masse progresse de façon parabolique au-delà de 24 heures d'oxydation. La prise de masse obtenue alors est proche de 1,8% après 50 heures d'oxydation. Sous ces conditions d'oxydation, le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ne présente pas de phénomène passivant, comme observé à 1200°C. Ainsi, la transition entre le régime basses températures et le régime hautes températures peut être considérée comme se situant entre 1100°C et 1200°C.

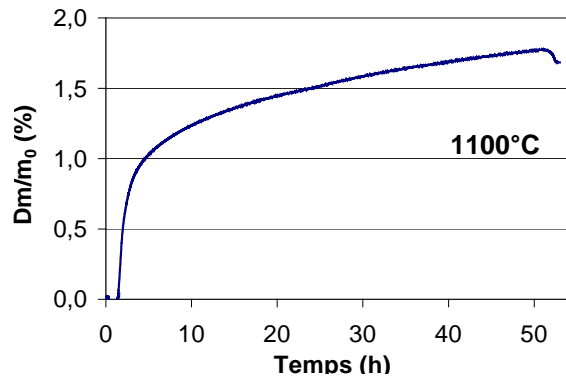


Figure IV- 3 : Cinétique d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par ATG à 1100°C et lors d'un palier isotherme de 50h.

### II.1.A.3 Comparaison des deux méthodes

La Figure IV- 4 représente une comparaison des cinétiques obtenues avec des échantillons macroscopiques (a) et avec des échantillons de petite taille en ATG (b), pour des durées d'oxydation de l'ordre de 24 heures. Pour chaque température, cette figure montre que l'allure des cinétiques est similaire pour les deux types d'échantillons. La différence de cinétiques lors des deux premières heures d'oxydation provient de la mise en oeuvre propre à chaque essai. En effet, pour les prises de masses macroscopiques, les échantillons sont placés dans le four préchauffé à la température d'essai. Dans le cas des essais réalisés en ATG, elle débute lors de la montée en température. Cependant, cette différence affecte peu les cinétiques d'oxydation de ce matériau.

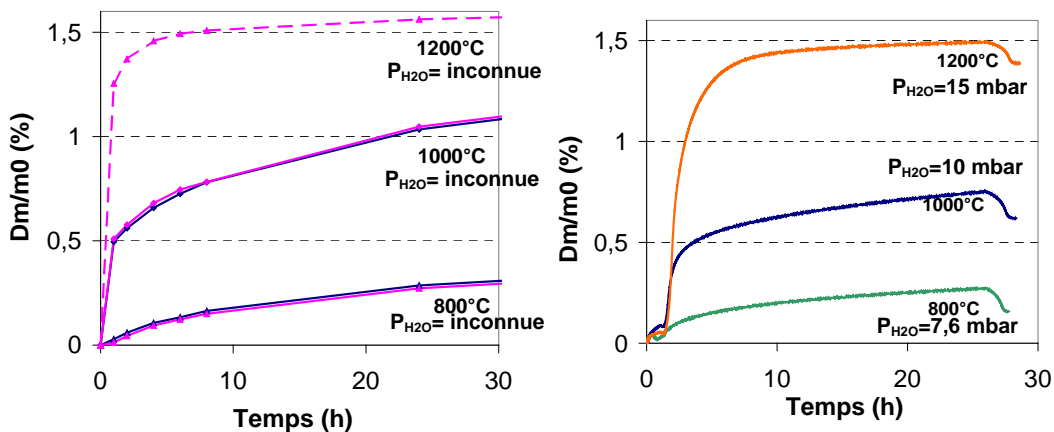


Figure IV- 4 : Comparaison des cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jusqu'à 24 heures pour (a) des échantillons macroscopiques et (b) des échantillons microscopiques.



Concernant les valeurs absolues des prises de masse obtenues dans les deux cas, elles sont proches pour chaque température d'oxydation, sauf à 1000°C. Il faut considérer qu'une part de ces différences, observées entre les cinétiques des 2 tailles d'échantillons, peut être liée aux variations du taux d'humidité dans l'air ambiant. Cependant, les valeurs du taux d'humidité n'ayant pas été relevées à l'occasion des essais macroscopiques, il n'est pas possible ici de déterminer l'incidence réelle de ce paramètre.

Ainsi, pour les 2 types d'échantillons considérés, la taille de l'échantillon a une influence assez faible sur les cinétiques d'oxydation. La suite de l'étude cinétique du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a alors été effectuée par des analyses thermogravimétriques sur des échantillons de petite taille. Cette méthode permet d'oxyder le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous des atmosphères contrôlées (air sec ou air humide). Les essais sur des échantillons macroscopiques ont permis d'obtenir des résultats complémentaires de prises de masse pour des oxydations longues durées.

### II.1.B Oxydation sous air sec

Le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été oxydé sous air sec afin de renforcer l'étude de l'influence de l'humidité sur les cinétiques d'oxydation. La Figure IV- 5 représente les cinétiques d'oxydation obtenues sous air sec, avec le rappel de celles sous air ambiant à titre comparatif.

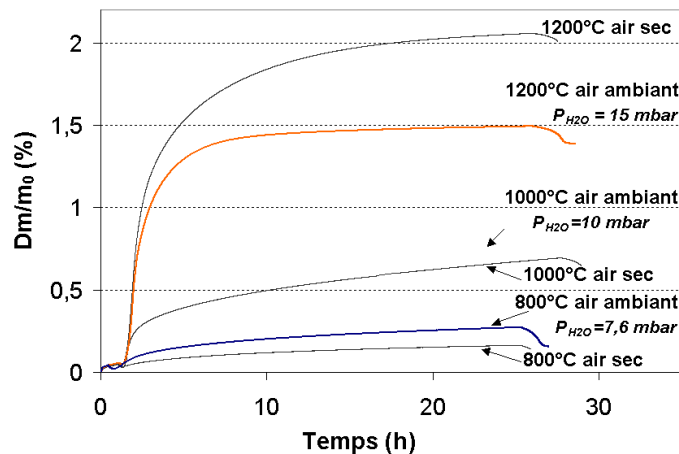


Figure IV- 5 : Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par ATG à 800°C, 1000°C et 1200°C : comparaison des cinétiques sous air sec et sous air ambiant.

A 800°C et 1000°C, sous air sec, la prise de masse progresse de façon parabolique après quelques heures d'oxydation. A 1200°C, elle est très forte lors des premières heures d'oxydation, puis elle ralentit progressivement mais de façon moins importante que sous air ambiant. Sous air sec, le basculement vers un régime d'oxydation passive n'est donc pas aussi prononcé que sous air ambiant.

La comparaison des cinétiques obtenues sous ces deux atmosphères confirme l'influence de la présence d'humidité dans l'atmosphère oxydante sur le comportement à l'oxydation de ce matériau:

- A 800°C et à 1000°C, la présence d'humidité agit comme un accélérateur des cinétiques. La prise de masse obtenue est alors plus faible sous air sec que sous air ambiant.

- A 1200°C, la présence d'eau semble favoriser le colmatage des macropores. La prise de masse obtenue est alors plus forte sous air sec que sous air ambiant.

## II.2 Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON

L'étude des cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON sous différentes atmosphères a été réalisée dans les mêmes conditions que pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### II.2.A Oxydation sous air ambiant

#### II.2.A.1 Suivi de prise de masse macroscopique lors d'oxydation longues durées

Lors des deux campagnes d'oxydation longues durées du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, des échantillons de la nuance SiC-SiAlON ont aussi été introduits dans le four. L'évolution de leur prise de masse a été mesurée selon le même protocole, avec deux échantillons pour chaque condition également, afin d'estimer la reproductibilité des résultats.

Les résultats obtenus à 800°C, 1000°C et 1200°C sont présentés à la Figure IV- 6-a, pour une durée d'oxydation de 200h. Comme pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la prise de masse par oxydation du matériau SiC-SiAlON à 800°C et à 1000°C augmente rapidement lors des premières heures d'oxydation, puis les cinétiques basculent vers un domaine parabolique. Lors de l'oxydation à 1200°C, la prise de masse est très rapide lors des quatre premières heures d'oxydation. Elle est ensuite fortement ralentie, mais il subsiste toujours une faible augmentation de la prise de masse avec l'augmentation de la durée d'oxydation. Ce dernier domaine présente une allure cinétique qui peut être approchée par une loi asymptotique.

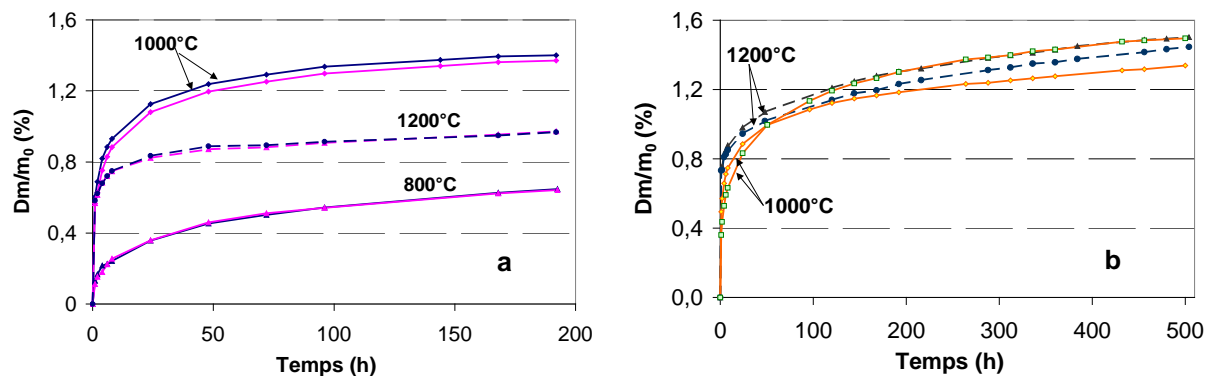


Figure IV- 6 : Cinétiques de prise de masse lors de l'oxydation sous air ambiant à hautes températures d'échantillons macroscopiques du matériau SiC-SiAlON (a) pendant 200h et (b) pendant 500h.

Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les cinétiques d'oxydation à 1000°C et à 1200°C ont aussi été suivies, lors d'une campagne de 500 heures (Figure IV- 6-b). Les résultats obtenus diffèrent de ceux de la Figure IV- 6-a. Concernant l'oxydation à 1200°C, la prise de masse obtenue lors du premier domaine est plus élevée lors de la seconde campagne. Comme expliqué précédemment, cet écart de prise de masse peut provenir de l'échantillonnage. Cependant il faut souligner pour ce matériau SiC-SiAlON qu'un important phénomène d'exsudation a été mis en évidence pour le cas des échantillons oxydés à 1200°C, comme illustré en Figure A- 12 (Annexe V) par exemple. Il a été observé une plus forte exsudation

en surface des échantillons de la première campagne, en comparaison avec ceux de la deuxième campagne. Il semble alors que l'exsudation en plus forte quantité conduite à une prise de masse nettement inférieure, comparée à celle obtenue lors de la seconde campagne. Par ailleurs, la plus faible exsudation des échantillons de la seconde campagne peut ainsi justifier l'évolution de la prise de masse à 1200°C similaire à celle à 1000°C. Comme pour l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour ces niveaux de température, la teneur en humidité de l'air ambiant peut aussi contribuer aux écarts de prise de masse obtenus entre les deux campagnes. Cependant, cette teneur ne peut pas être estimée, les valeurs du taux d'humidité n'ayant pas été relevées à l'occasion de ces essais.

Une différence de comportement pour les deux échantillons oxydés à 1000°C est aussi observée sur la Figure IV- 6-b. En effet, les allures des courbes des deux échantillons sont voisines mais elles se croisent vers une durée d'oxydation de 50 heures. Ces deux échantillons ayant été oxydés lors d'un même cycle thermique et dans les mêmes conditions environnementales, seule l'hypothèse de l'échantillonnage permet d'expliquer les écarts entre les deux cinétiques d'oxydation.

Les valeurs de prises de masse, obtenues sur des échantillons macroscopiques après 200 heures d'oxydation, sont comparées entre les deux nuances de réfractaire étudiées, au niveau du Tableau IV- 1. Ce tableau souligne les valeurs plus faibles de prise de masses pour la nuance SiC-SiAlON par rapport à celles de la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sauf à 800°C où elles sont proches. Ce résultat est cohérent avec la littérature sur ces réfractaires et avec le fait que le matériau SiC-SiAlON contient plus de phases oxydées à l'état brut d'élaboration que le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC-SiAlON
800°C	0,53%	0,64%
1000°C	1,80%	1,37%
1200°C	1,67%	0,97%

**Tableau IV- 1 : Prises de masse obtenues après 200 heures d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C pour les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON et sur des échantillons macroscopiques.**

### **II.2.A.2 Analyses thermogravimétriques**

Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les cinétiques de prise de masse liées à l'oxydation ont été suivies par thermogravimétrie (ATG) sur la gamme de températures 800°C-1200°C avec des paliers isothermes de 24 heures. Les résultats sont présentés Figure IV- 7 avec la détermination de la pression partielle de H<sub>2</sub>O dans l'air ambiant pour chaque cinétique.

Les cinétiques d'oxydation ont une allure proche de celles du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur toute la gamme de température. Entre 800°C et 1000°C, la prise de masse augmente rapidement dans un premier domaine qui s'étend sur les premières heures d'oxydation, puis l'évolution des cinétiques bascule vers un domaine parabolique.

Cette représentation met en évidence la passivation du matériau dès 1100°C puisque, à cette température, la cinétique ralentit fortement après les premières heures d'oxydation. Par ailleurs, pour la température de 1200°C, les résultats montrent que le phénomène de

passivation a lieu pour une durée d'oxydation plus faible qu'à 1100°C. Il faut aussi souligner que le taux d'humidité dans l'air ambiant est également plus élevé lors de l'essai à 1200°C. L'atteinte plus rapide du régime de passivation peut ainsi être le résultat de l'augmentation de la température et éventuellement du taux d'humidité dans l'air.

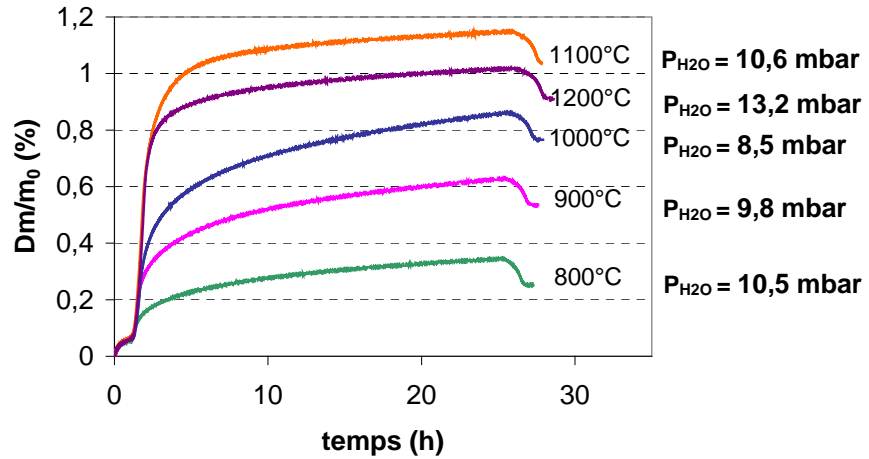


Figure IV- 7 : Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON par ATG lors de paliers isothermes entre 800°C et 1200°C, durant 24 heures.

Le Tableau IV- 2 permet une comparaison des valeurs de prise de masse obtenues lors de l'oxydation des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON sur la plage 800°C-1200°C. Ces résultats confirment que le matériau SiC-SiAlON présente une meilleure résistance à l'oxydation aux plus hautes températures de cette plage. Aux basses températures, les prises de masse sont du même ordre de grandeur pour les deux matériaux. Ces résultats tendent donc à conforter le comportement à l'oxydation observé sur des échantillons macroscopiques.

	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC-SiAlON
800°C	0,27%	0,34%
900°C	0,64%	0,63%
1000°C	0,78%	0,86%
1100°C	1,54%	1,15%
1200°C	1,49%	1,02%

Tableau IV- 2 : Prises de masse obtenues après 24 heures d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C pour les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON et sur des échantillons d'ATG.

## II.2.B Oxydation sous air sec

Les cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON obtenues sous air sec sont présentées à la Figure IV- 8, avec pour comparaison celles sous air ambiant. Les allures des cinétiques obtenues sous air sec sont assez similaires à celles observées sous air ambiant. Cependant quelques différences sont remarquables. En effet, pour une durée d'oxydation donnée, les prises de masses sont plus faibles à 800°C et 1000°C sous air sec, que sous air ambiant. Au contraire, lors de l'oxydation à 1200°C, les prises de masse finales obtenues sous air sec sont plus fortes que sous air ambiant. De plus, à cette température, le ralentissement observé de

l'oxydation est moindre sous air sec, comme dans le cas de l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous les mêmes conditions.

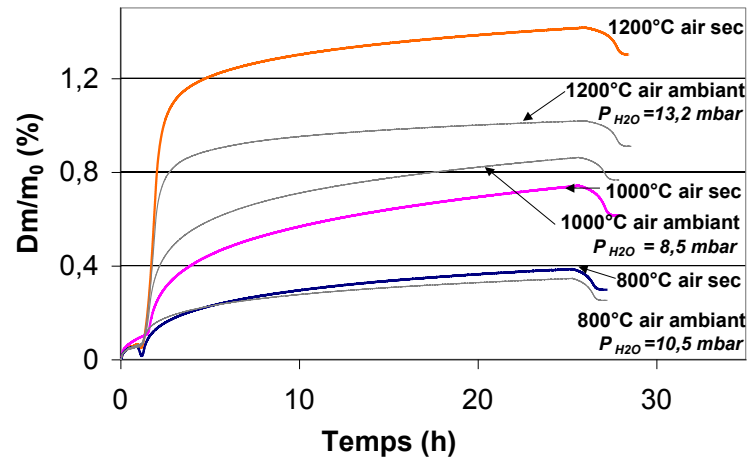


Figure IV- 8 : Cinétiques d'oxydation du matériau SiC-SiAlON par ATG à 800°C, 1000°C et 1200°C : comparaison des cinétiques sous air sec et sous air ambiant.

Pour les autres températures, l'humidité de l'air ambiant influence de la même manière les cinétiques d'oxydation que pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ainsi l'absence d'humidité dans l'atmosphère rend le matériau plus résistant à l'oxydation pour les basses températures considérées, soit jusqu'à 1000°C. Au contraire, à 1200°C, la présence d'humidité dans l'atmosphère rend le matériau plus résistant à l'oxydation.

Par ailleurs, à 800°C, il a été observé une plus forte dispersion du comportement à l'oxydation durant les premières heures, en particulier lors de la montée en température. Les résultats de trois essais réalisés dans les mêmes conditions sont présentés en Annexe VI. Ils permettent d'illustrer cette dispersion, dont l'origine précise reste à déterminer.

### II.3 Conclusion

Ce sous-chapitre a été consacré aux évolutions des cinétiques d'oxydation sur la plage 800°C-1200°C, pour les deux nuances de réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Deux régimes d'oxydation ont été mis en évidence:

- Aux basses températures (jusqu'à 1100°C) : la prise de masse est rapide lors des premières heures de l'oxydation puis les cinétiques deviennent paraboliques.
- Aux hautes températures (à 1200°C): la cinétique d'oxydation est très rapide durant les premières heures d'oxydation, puis elle est fortement ralentie voire bloquée. Ce dernier domaine peut être approché par une loi asymptotique (Annexe VIII).

Il a aussi été constaté l'influence de la présence d'humidité dans l'atmosphère oxydante sur les cinétiques d'oxydation des deux nuances étudiées. La Figure IV-9 représente les cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C dans des atmosphères caractérisées par différents niveaux de pression partielle en eau, exprimés en millibar. Il s'agit de quelques résultats complémentaires obtenus lors d'essais ciblés, réalisés pour confirmer la sensibilité du comportement de ces matériaux à l'humidité de l'air. La cinétique obtenue à cette température sous air sec a été rappelée, confirmant que dans le régime d'oxydation basses

températures, c'est l'oxydation sous air sec qui entraîne la plus faible prise de masse.

La présence d'humidité dans l'air ambiant est suffisante pour impliquer une accélération de la cinétique d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par rapport à la cinétique obtenue sous air sec. La courbe obtenue sous air ambiant se superpose avec celle obtenue pour un essai réalisé sous un taux d'humidité contrôlé de 20% d'humidité relative ( $P_{H_2O} = 8,48$  mbar). Ce résultat est cohérent avec les valeurs des pressions partielles en eau de ces deux atmosphères, proches de 10 mbar.

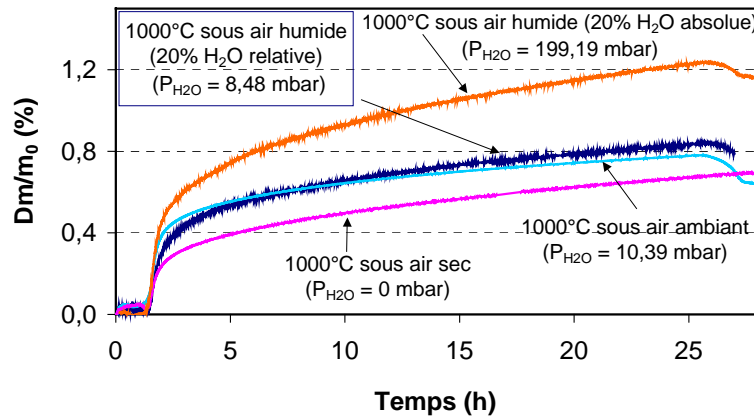


Figure IV-9: Influence de la teneur en humidité dans l'atmosphère sur la cinétique d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C.

La cinétique d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C a aussi été caractérisée pour une atmosphère contenant 20% d'humidité absolue donc pour une pression partielle de H<sub>2</sub>O élevée. Dans ces conditions, la cinétique est encore plus accélérée. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par Gao (Gao, W. et al., 2002). Ainsi, à 1000°C, les cinétiques d'oxydation sont accélérées avec l'augmentation de la présence d'humidité dans l'atmosphère et dans le cas du régime d'oxydation basses températures.

A ce stade de l'étude, il peut doré et déjà être considéré que pour les réfractaires étudiés, ces régimes d'oxydation basses et hautes températures sont chacun caractérisés par des évolutions microstructurales qui leur sont propres. Afin de synthétiser ces évolutions microstructurales, des schémas phénoménologiques sont proposés pour décrire le régime d'oxydation à basses températures (Figure IV-10-a), ainsi que celui à hautes températures (Figure IV-10-b). Ils sont basés sur des schémas décrivant l'état initial du matériau à une échelle microscopique (Figure II- 32-b).

Ces modèles schématisent l'oxydation au cœur du réfractaire et à proximité d'un pore en forme de « bouteille d'encre ». La phase liante est constituée d'un enchevêtrement d'éléments structurants de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui sont oxydés différemment selon la température. De plus, comme l'atmosphère oxydante diffuse dans le matériau via les canaux de porosité, puis via les porosités interparticulaires et intraparticulaires, ils seront aussi oxydés différemment selon leur positionnement dans la phase liante.

Pour le cas du régime basses températures, l'oxydation affecte les éléments structurants jusqu'à des distances importantes des parois des macroporosités car la couche d'oxyde formée sur ces parois reste peu épaisse, voire poreuse (Figure IV-10-a). Pour le cas du régime hautes températures, repartant d'un schéma établi par A. Zymla (Zymla, A. et al.,

2004), le modèle proposé ici considère qu'une couche de silice dense et de forte épaisseur s'est formée rapidement sur les parois des macropores, passivant le matériau. Les éléments structurants ne sont ainsi oxydés que lorsqu'ils se situent à proximité d'une paroi de macropore (Figure IV-10-b).

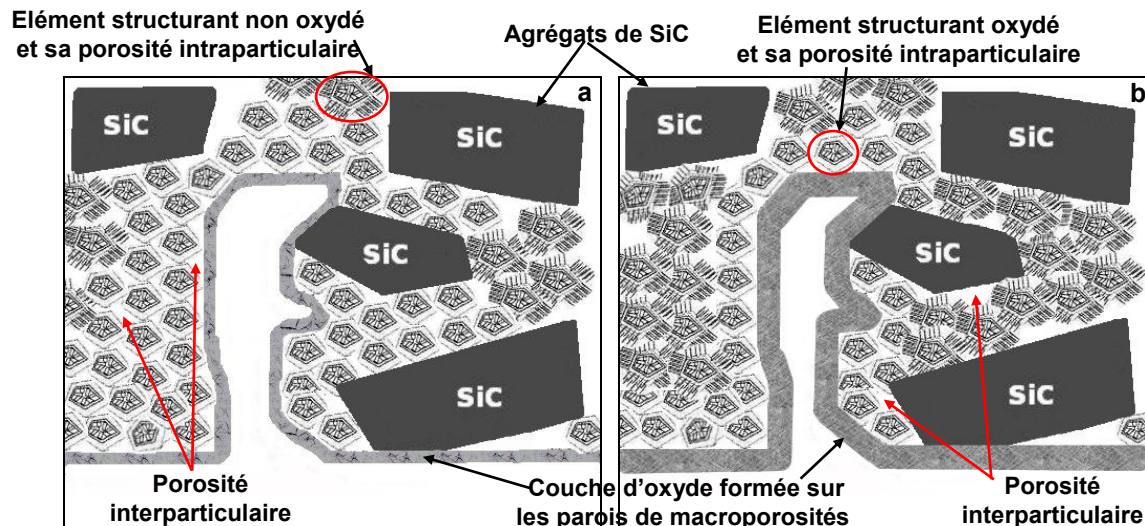


Figure IV-10 : Modèle phénoménologique, à une échelle microscopique, des régimes d'oxydation du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) à basses températures et (b) à hautes températures.

Des travaux complémentaires sont réalisés afin de confirmer et d'affiner ces modèles, en particulier au niveau microstructural. Ainsi, les évolutions microstructurales et celles du réseau de porosité sont étudiées pour les deux réfractaires et pour chaque régime d'oxydation. Ces observations ont aussi pour objectif de mettre en évidence les effets du taux d'humidité dans l'air sur le comportement à l'oxydation de ces matériaux.

### III. Evolutions microstructurales des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON lors de leur oxydation sous air ambiant

L'analyse microstructurale des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état oxydé comprend, pour une part, l'analyse des phases cristallines formées lors de l'oxydation. Pour l'autre part, elle est consacrée aux évolutions morphologiques du matériau selon la température d'oxydation.

Cette partie considère les résultats de la caractérisation des évolutions microstructurales après oxydation durant 200h sous air ambiant, en premier lieu pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puis pour la nuance SiC-SiAlON.

#### III.1 Oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

##### III.1.A Evolutions de la nature cristalline de la phase liante

Les évolutions de la nature cristalline de la phase liante à l'état brut d'élaboration du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en fonction de la température d'oxydation, ont été caractérisées par analyses DRX sur le matériau oxydé puis broyé. Cette dernière opération permet d'améliorer

la représentativité et la reproductibilité des mesures mais aussi une caractérisation plus précise de la phase liante. L'ensemble des diffractogrammes, obtenus après 200h d'oxydation du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, est présenté en Figure IV- 11, avec celui du matériau à l'état brut pour comparaison.

Sur cette représentation, les pics des phases composant la phase liante évoluent de façon non-significative avec l'oxydation (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ , Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$  et Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>). Cependant, cette représentation met en évidence la présence de silice, dont les pics de plus fortes intensités, se situent sur la plage  $2\theta = 21,5-22^\circ$ . Les pics situés dans cette plage correspondent à deux formes allotropiques de la silice cristalline: la cristobalite et la tridymite. Ainsi après oxydation à 800°C, la silice n'est pas présente dans le matériau sous forme cristalline. Après oxydation à 1000°C, un large pic est présent sur toute la plage. Celui-ci semble lié à la superposition des pics de chaque forme allotropique. Dans ce cas, il semble donc que la silice cristalline soit présente simultanément sous forme de cristobalite et de tridymite. Un pic d'allure similaire a déjà été constaté dans la bibliographie, dans le cas d'une oxydation à 900°C. Les auteurs ont souligné le décalage entre la position du pic obtenu sur le diffractogramme et celle du pic de référence de la cristobalite. Ce décalage a alors été interprété comme étant lié au mauvais état de cristallisation de la silice (Zymla, A. et al., 2004).

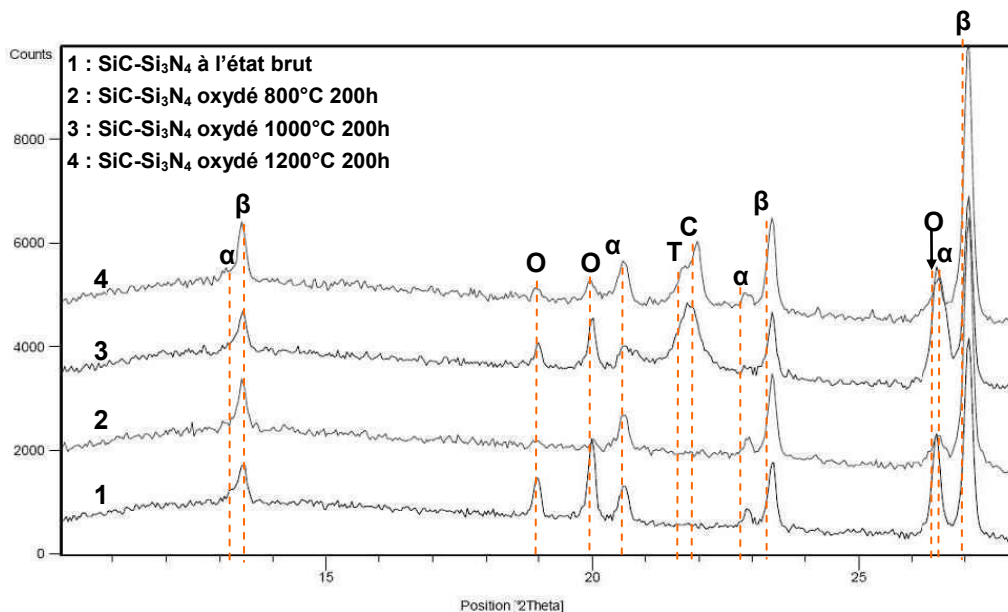


Figure IV- 11 : Diffractogrammes du matériau SiC- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation sous air ambiant à 800°C, 1000°C et 1200°C ( $\alpha$  : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ ,  $\beta$  : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$ , O : Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, C :Cristobalite, T : Tridymite).

Après oxydation à 1200°C, les pics de la cristobalite et de la tridymite sont distinctement identifiables dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette évolution de la nature cristalline de la silice avec la température d'oxydation est en accord avec celles relatées dans la bibliographie. Ainsi, après oxydation à très haute température, la cristobalite devient la forme cristalline de silice majoritaire dans le matériau.

### III.1.B Evolutions microstructurales du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Des observations microstructurales ont été faites sur des faciès de rupture d'échantillons de

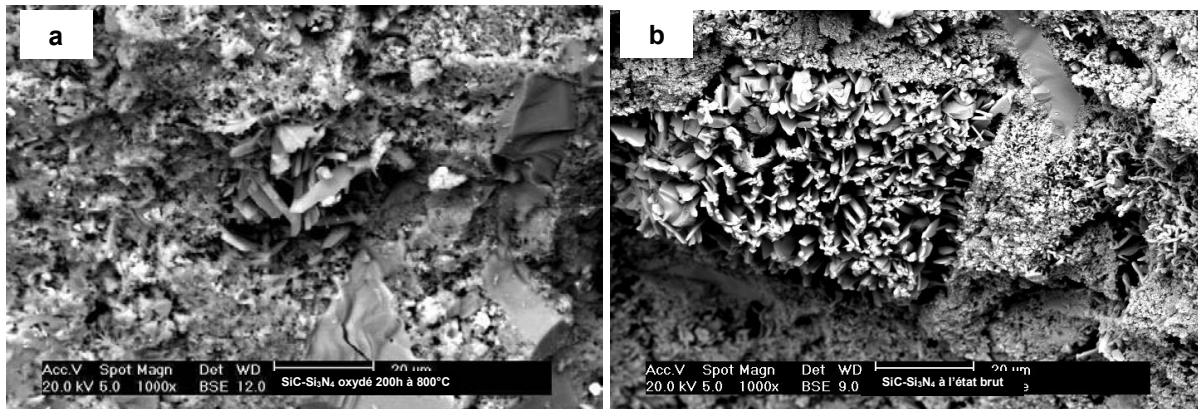


flexion 4-points testés à 20°C après oxydation. Les observations ont été réalisées dans la zone sollicitée en traction. La présentation et l'analyse de ces observations sont effectuées en considérant successivement les cas des régimes basses puis hautes températures.

### III.1.B.1 Régime basses températures

D'après les cinétiques d'oxydation du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le régime d'oxydation est le même à 800°C et à 1000°C. Cette allure de cinétique parabolique est significative du régime d'oxydation qui a lieu aux basses températures.

A 800°C, la cinétique d'oxydation montre une faible prise de masse du matériau après 200 heures d'oxydation. Les modifications microstructurales dues à l'oxydation sont donc de plus faible ampleur que celles obtenues après oxydation à des températures supérieures. La Figure IV- 12 montre un élément structurant dans la phase liante, après oxydation à 800°C (a), avec pour comparaison un élément structurant présent dans la phase liante à l'état initial (b).



**Figure IV- 12 : Comparaison de la microstructure des éléments structurants de la phase liante du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) après 200h d'oxydation à 800°C, sous air ambiant et (b) à l'état initial, à titre comparatif.**

Dans le cas oxydé, le cœur constitué de cristaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β demeure entouré d'une couche de cristaux équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Les aiguilles périphériques de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α ne sont plus visibles sur cette micrographie. Ainsi, la microstructure obtenue après 200h d'oxydation à 800°C présente peu de modification de la phase liante par rapport à l'état brut d'élaboration, sauf au niveau des aiguilles périphériques de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α qui sont oxydées. Les évolutions microstructurales, dues à l'oxydation du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sont davantage remarquables sur des échantillons oxydés 200h à 1000°C.

La Figure IV- 13 représente une micrographie du faciès de rupture d'un échantillon oxydé 200 heures à 1000°C, dont le mode de rupture est intragranulaire. L'observation à faible grossissement de ce faciès permet de mettre en évidence les macroporosités, autrement appelées canaux de porosité, et les porosités interparticulaires présentes dans la phase liante après oxydation. Des sites, caractéristiques des modifications morphologiques liées aux régimes d'oxydation, ont été choisis. Ils sont représentés sur la micrographie ainsi que sur le schéma de la Figure IV- 13 :

- Site A : observation de la surface des macroporosités
- Site B : observation d'un élément structurant en bordure d'une macroporosité

- Site C : observation d'un élément structurant éloigné d'une macroporosité
- Site D : observation de l'interface entre la matrice et un agrégat de SiC

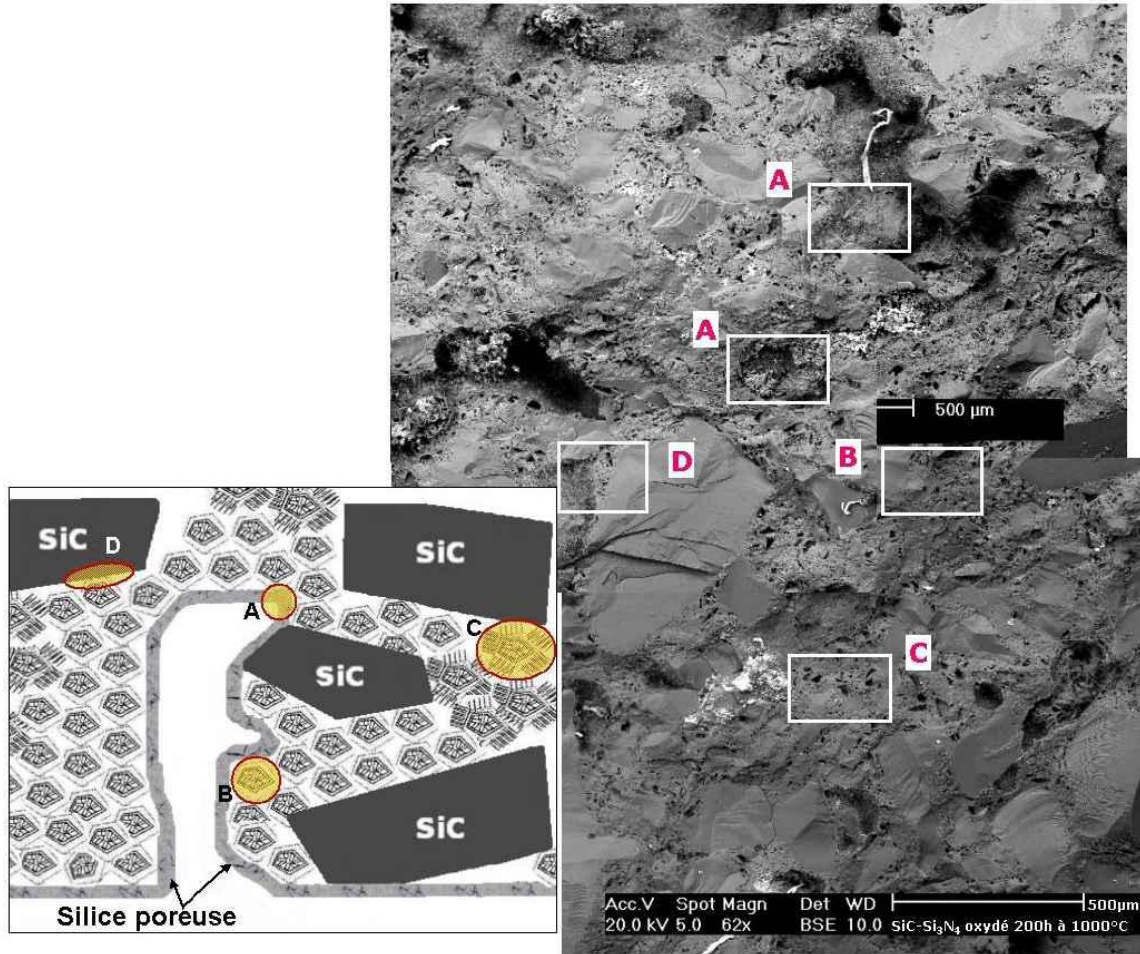


Figure IV- 13 : Localisation de sites (A à D) d'observation à fort grossissement pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé durant 200h à 1000°C, sous air ambiant.

Chaque site, et le type d'évolution morphologique qu'il représente, sont maintenant analysés à plus fort grossissement. Le site A correspond à l'évolution microstructurale de la surface des macroporosités, ou canal de porosité. A l'état brut, ces macroporosités sont recouvertes par des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Les figures suivantes représentent l'aspect morphologique de ces aiguilles après oxydation 200h à 1000°C, sous air ambiant. Deux canaux de porosité y sont représentés, mettant en évidence un avancement d'oxydation différent selon la position des canaux.

Dans le premier cas (Figure IV- 14-a), la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α a perdu son aspect d'aiguille. Les parois de la porosité sont recouvertes d'une couche de silice poreuse, enrobant des cristaux de petite taille. Dans le deuxième cas (Figure IV- 14-b), la paroi de porosité est toujours couverte d'aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. La localisation dans le matériau de ce dernier cas est plus à cœur de l'échantillon, l'avancement de l'oxydation est alors plus faible.

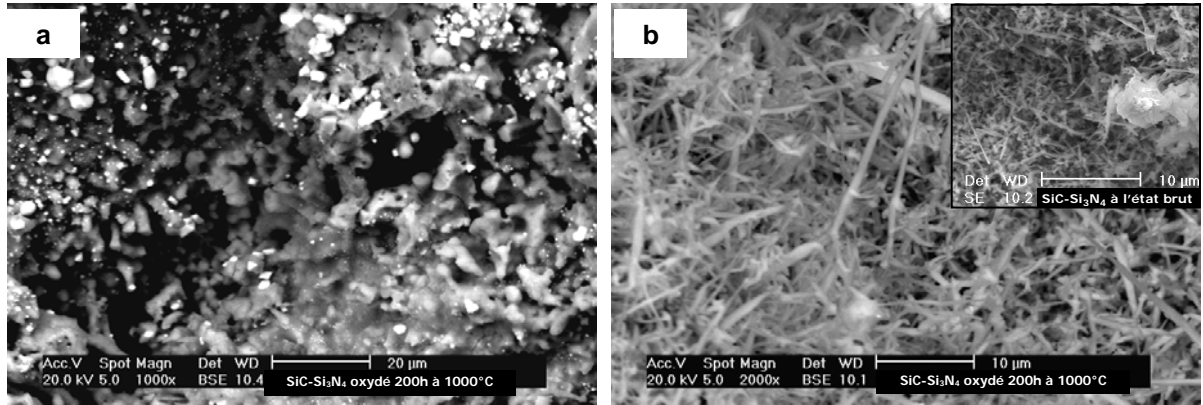


Figure IV- 14: **Site A** : Mise en évidence de la différence de degré d'oxydation des aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α situées sur des parois de deux canaux de porosité après oxydation 200h à 1000°C, sous air ambiant.

L'évolution des éléments structurants situés dans la phase liante a été observée dans différentes zones. La Figure IV- 15 illustre un élément structurant situé en bordure d'une macroporosité (site B). Le cœur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β est toujours distinguable mais sa morphologie en baguettes a disparu et les cristaux, résultant de l'oxydation, sont recouverts d'une fine couche de silice. Autour de cet élément, la porosité interparticulaire est toujours présente, elle semble toutefois réduite alors que la porosité intraparticulaire, elle, a fortement diminué, en particulier celle entre les grains de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Concernant l'évolution microstructurale de cette dernière avec l'oxydation, la formation de silice conduit à la disparition des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et à la densification de la couche de grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α.

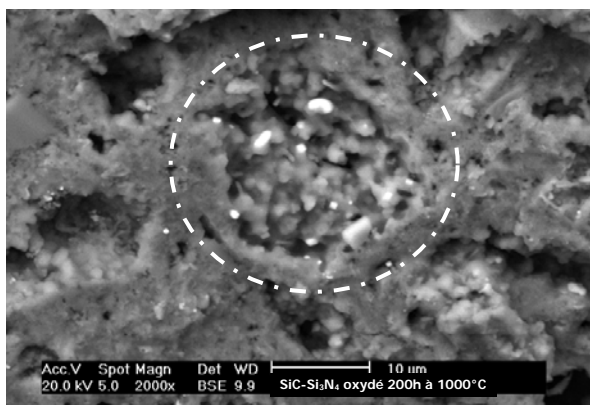


Figure IV- 15: **Site B** : Morphologie d'un élément structurant du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, situé en bordure d'une macroporosité après oxydation à 1000°C-200h, sous air ambiant.

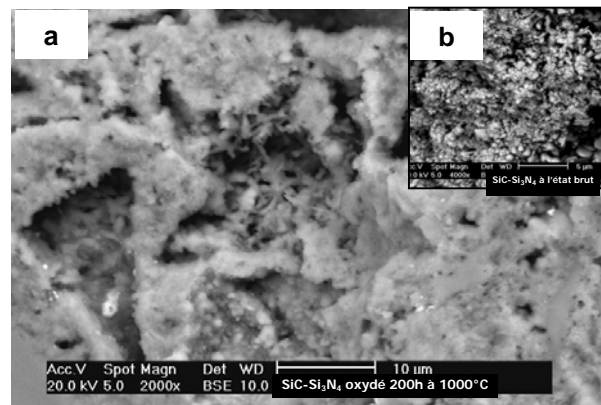


Figure IV- 16 : **Site C** : (a) Élément structurant éloigné d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C-200h, sous air ambiant ; (b) grains Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α équiaxes à l'état brut.

Le site C illustre, lui, l'évolution d'un élément structurant éloigné d'une macroporosité (Figure IV- 16-a). Dans ce cas, le cœur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β a gardé sa morphologie en baguette et aucune couche de silice ne le recouvre. Concernant les grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, afin de pouvoir noter leur évolution avec l'oxydation, leur morphologie à l'état brut est rappelée à la Figure IV- 16-b. Ainsi, la phase constituée initialement de grains équiaxes a perdu son aspect granulaire après oxydation à 1000°C pendant 200h, sans toutefois détecter la présence de silice vitreuse. Comme pour le site B, les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α ne sont pas remarquables autour de l'élément structurant. L'oxydation de la phase liante entraîne une diminution de la porosité intragranulaire, en particulier celle de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. L'évolution de la porosité

interparticulaire est difficile à évaluer dans cette zone.

La différence d'évolution morphologique entre les éléments structurants des sites B et ceux des sites C, après oxydation à 1000°C, montre que l'oxydation de la phase liante a lieu de façon progressive dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, par diffusion à partir des canaux de porosité jusqu'aux éléments structurants. Cette constatation confirme l'hypothèse, faite au paragraphe II.3, de la diffusion de l'atmosphère oxydante dans la phase liante via les canaux de porosité, les porosités interparticulaires et puis les porosités intraparticulaires.

Le dernier type de site considéré dans l'étude des évolutions morphologiques de l'oxydation basses températures du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> correspond à l'interface entre un agrégat de SiC et la phase liante (site D). D'après la micrographie de la Figure IV- 17, la phase liante reste fortement liée aux agrégats de SiC. Par ailleurs, cette micrographie montre la présence de porosité interparticulaire dans la phase liante, mais pas au niveau de l'interface SiC/phase liante.

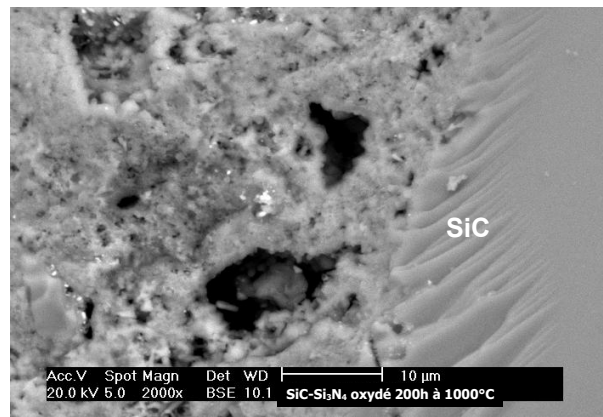


Figure IV- 17 **Site D** : Interface entre la matrice et un agrégat de SiC en bordure d'une macroporosité, après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C-200h, sous air ambiant.

### III.1.B.2 Régime hautes températures

Selon le sous-chapitre précédent, pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la température de 1200°C peut être considérée comme située dans le régime hautes températures. Les mêmes types de site, que ceux considérés pour le régime basses températures, sont alors localisés sur une micrographie à faible grandissement d'un faciès de rupture après 200 heures d'oxydation (Figure IV- 18).

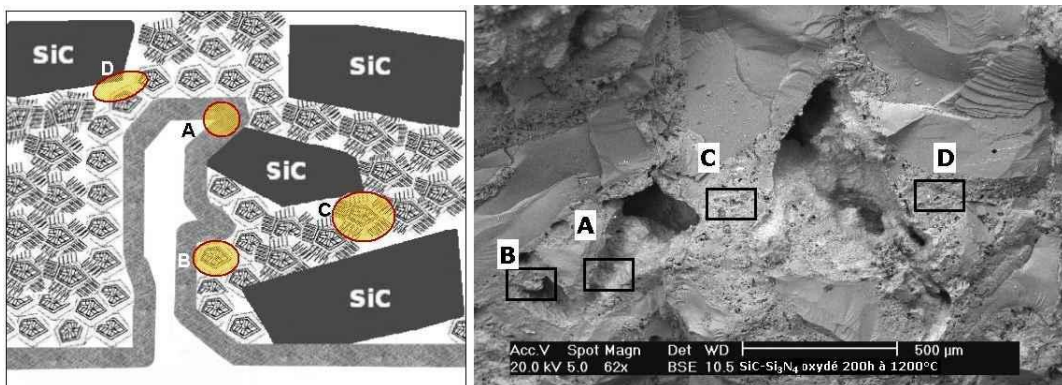
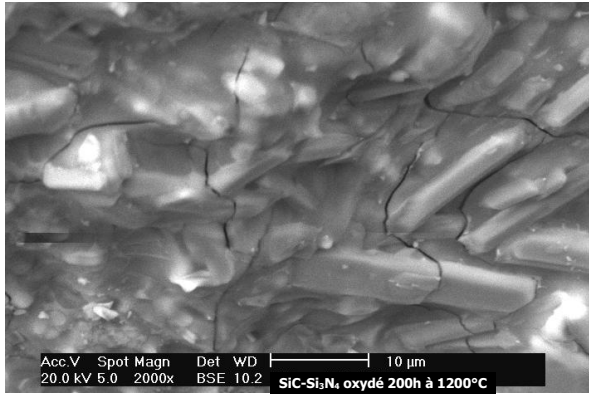
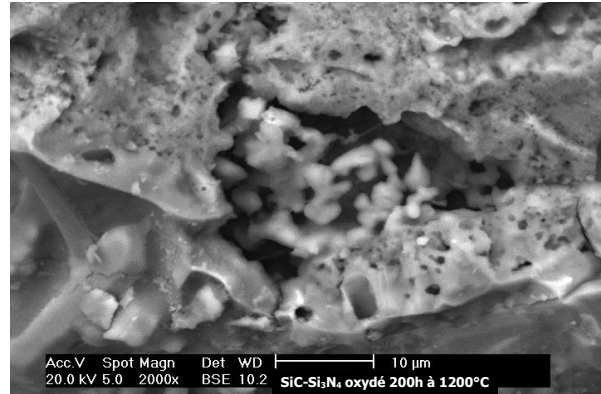


Figure IV- 18 : Localisation de sites d'observation (A à D) des modifications morphologiques liées à l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C pendant 200h, sous air ambiant.

La Figure IV- 19 montre l'aspect d'une paroi de macroporosité après 200h d'oxydation à 1200°C. Les aiguilles recouvrant initialement les parois ont complètement disparues. Elles ont été remplacées par une couche de silice dense qui est microfissurée. Cette couche est composée de cristaux qui sont enrobés par une phase d'aspect vitreux. La présence de cristaux est en accord avec les analyses des phases cristallines du matériau après oxydation à 1200°C, puisque la silice est présente sous forme cristalline et majoritairement de la cristobalite.



**Figure IV- 19 : Site A : Morphologie de la couche de silice cristallisée recouvrant les parois d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C-200h, sous air ambiant.**



**Figure IV- 20 : Site B : Morphologie d'un élément structurant situé en bordure d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C-200h, sous air ambiant.**

La Figure IV- 20 montre un élément structurant situé derrière la couche dense de silice. Néanmoins, la quantité d'oxyde formée est faible comparée à ce qui a été précédemment décrit pour le cas basses températures. Ainsi, l'évolution morphologique du site B est représentative de la protection de la couche dense de silice contre l'oxydation de la phase liante. En effet, l'élément structurant du site B est peu oxydé après oxydation à 1200°C, comparé à celui observé après oxydation à 1000°C.

La Figure IV- 21 représente le site C, qui est éloigné des macroporosités. L'élément structurant présent sur cette micrographie présente un cœur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β avec quelques cristaux en forme de baguette. Il est entouré de grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et d'aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α dont les morphologies sont proches de celle à l'état non-oxydé.

La Figure IV- 22 montre une interface agrégat/phase liante. Comme dans le cas de l'oxydation à basse température, la phase liante apparaît bien adhérente et liée aux agrégats de SiC. Cette constatation est justifiée par la rupture transgranulaire de l'agrégat de SiC dans le même plan que le plan de rupture de la matrice.

L'ensemble des observations et analyses microstructurales réalisées confirme la formation d'une couche de silice dense sur les parois des macroporosités protégeant les éléments structurants de l'oxydation. Il conforte donc le modèle phénoménologique proposé pour le régime hautes températures et permet d'avoir une meilleure connaissance de la nature des phases constituant cette couche. Il reste néanmoins à préciser les classes de porosités qui sont réellement concernées par la formation de cette couche dense.

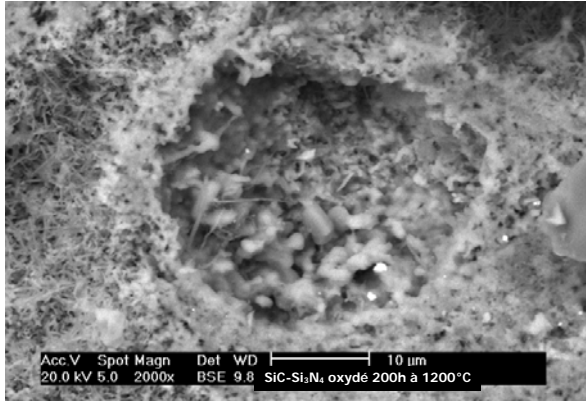


Figure IV- 21 : **Site C** : Morphologie d'un élément structurant du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> éloigné d'une macroporosité après oxydation à 1200°C-200h, sous air ambiant.

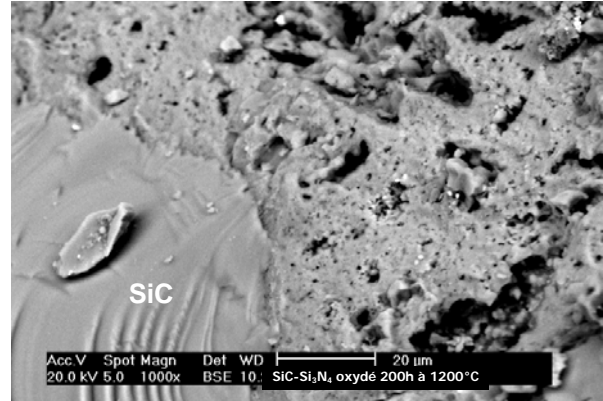


Figure IV- 22 : **Site D** : Morphologie de l'interface entre la matrice et un agrégat de SiC en bordure d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C-200h, sous air ambiant.

### III.1.C Evolutions de propriétés physiques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans chacun des régimes d'oxydation

La caractérisation du réseau de porosité a été réalisée à l'aide de méthodes complémentaires : triple pesée, pycnométrie He, BET et porosimétrie mercure. Les trois premières techniques ont permis d'établir des tendances sur les évolutions de certaines propriétés physiques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comme la densité vraie, la surface spécifique ainsi que de la porosité ouverte, en fonction de la prise de masse.

#### III.1.C.1 Densité vraie et surface spécifique

Lors de l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la transformation progressive de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en silice entraîne une expansion volumique des grains ou cristaux oxydés, réduisant la porosité initialement présente. Ainsi, l'oxydation implique une augmentation de la masse volumique du matériau considéré. Toutefois, la densité vraie diminue avec le taux d'oxydation, comme l'illustre la Figure IV- 23. En effet, les densités des phases Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC (respectivement 3,29 g/cm<sup>3</sup> et 3,2 g/cm<sup>3</sup>) sont supérieures à celle de SiO<sub>2</sub>, quelque soit sa forme cristallographique (2,32 g/cm<sup>3</sup> pour la cristobalite et 2,26 g/cm<sup>3</sup> pour la tridymite).

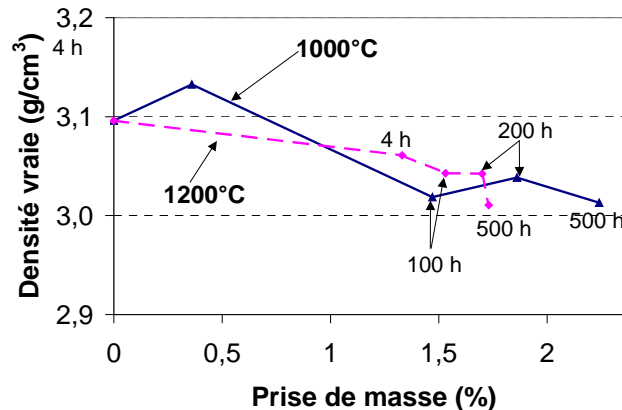


Figure IV- 23 : Evolutions de la densité vraie avec la prise de masse après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C et 1200°C, sous air ambiant.

La densité vraie du réfractaire est donc en relation directe avec la quantité de silice formée dans le matériau. Ainsi, d'après la Figure IV- 23, il est confirmé que la formation de la silice a lieu progressivement lors de l'oxydation à 1000°C puisque la densité tend à diminuer progressivement avec la durée d'exposition. Au contraire, à 1200°C, cette densité évolue peu après 4 heures d'oxydation, signifiant que la majorité de la silice s'est formée durant les 4 premières heures d'oxydation.

Le tracé de l'évolution de la surface spécifique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec l'oxydation permet aussi de révéler les évolutions microstructurales qui ont lieux au niveau du réseau de porosité. La Figure IV-24 représente la diminution de la surface spécifique avec l'oxydation de la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A nouveau, la décroissance de la surface spécifique est progressive avec la durée et avec la prise de masse dans le régime basses températures, ici à 1000°C. Ce résultat confirme que l'oxydation de la phase liante se fait progressivement et de manière homogène dans la porosité interparticulaire et intraparticulaire de ce matériau.

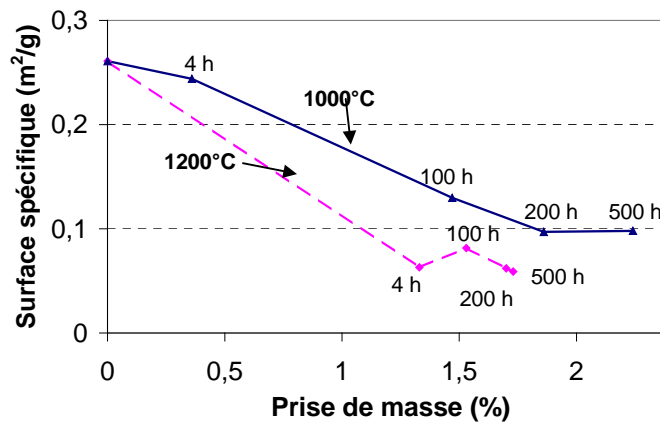


Figure IV-24 : Evolutions de la surface spécifique avec la prise de masse après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C et 1200°C.

Dans le régime hautes températures, ici à 1200°C, la surface spécifique décroît très rapidement durant les 4 premières heures de l'oxydation, puis se stabilise à une valeur de l'ordre de 0,06 m<sup>2</sup>/g. Un tel résultat est cohérent avec l'hypothèse de la formation rapide d'une couche de silice dense et passivante à la surface de l'échantillon, et aussi au niveau des parois de macropores.

Ces résultats confirment donc l'existence de deux régimes d'oxydation. En effet à 1000°C, température appartenant au régime basses températures, la surface spécifique diminue progressivement avec la prise de masse du matériau. Elle évolue peu après 200 heures d'oxydation. Pour ce régime, les évolutions microstructurales se font progressivement et dans toute la phase liante. Il faut aussi noter que les valeurs de surface spécifique, mesurées pour de longues durées d'oxydation (200h et 500h), sont de l'ordre de 0,1 m<sup>2</sup>/g. Elles sont donc supérieures à celles mesurées après oxydation à 1200°C. Un tel résultat est cohérent avec l'existence d'une couche de silice poreuse à la surface des macroporosités.

Dans le cas du régime hautes températures, dès 4 heures d'oxydation à 1200°C, la surface spécifique atteint la valeur minimale. Dans ce cas, les aiguilles des parois de pores macroscopique se transforment rapidement en silice, jusqu'à la formation d'une couche dense et peu rugueuse. Les fluctuations de la surface spécifique mesurées pour des prises de

masses supérieures dépendent, d'une part, de l'hétérogénéité du réseau de porosité contenu dans chaque échantillon et, d'autre part, probablement de la précision de la mesure pour ces faibles niveaux de surface spécifique.

### III.1.C.2 Evolutions de la porosité ouverte avec la prise de masse

Le réseau de porosité ouverte a d'abord été caractérisé par triple pesée sur trois échantillons qui ont été oxydés dans les mêmes conditions, sous air ambiant. La Figure IV- 25 représente les évolutions de la porosité ouverte du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la prise de masse après oxydation à 1000°C et à 1200°C. Cette représentation confirme également l'existence de deux régimes lors de l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

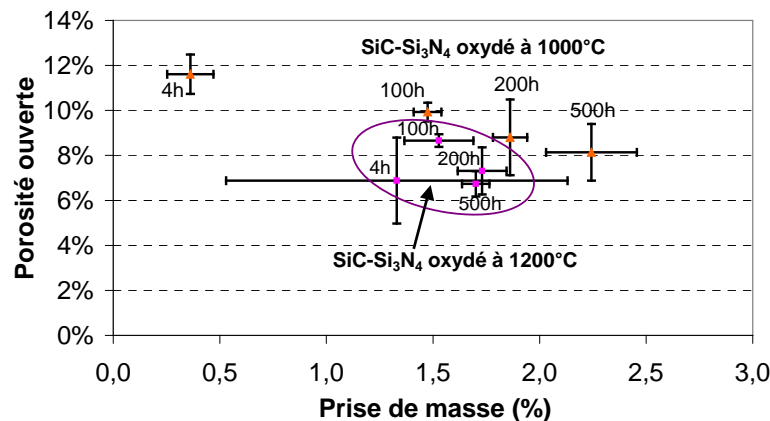


Figure IV- 25 : Evolutions de la porosité ouverte en fonction de la prise de masse du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1000°C et 1200°C, sous air ambiant.

D'une part, lors de l'oxydation à 1000°C, la porosité ouverte diminue progressivement avec la durée d'oxydation. Après 4 heures, la porosité ouverte du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, initialement égale à 16%, devient légèrement inférieure à 12%. Au bout de 500 heures d'oxydation dans ces conditions, elle est diminuée de moitié par rapport à l'état initial. Ainsi, le régime d'oxydation basses températures, conduit à une fermeture progressive du réseau de porosité ouverte de ce matériau.

D'autre part, lors de l'oxydation à 1200°C, les valeurs de porosité ouverte mesurées se situent entre 7 et 9% pour l'ensemble des durées d'oxydation considérées (de 4h à 500h). Pour ce régime hautes températures, il se confirme donc à nouveau qu'une obturation de la porosité opère rapidement, dès 4 heures d'oxydation pour une température de 1200°C.

De nouveau, les évolutions constatées ici sont cohérentes :

- avec la formation de silice de manière progressive dans l'ensemble de la porosité du matériau pour le régime basses températures, y compris dans la microporosité intraparticulaire,
- avec la formation rapide d'une couche de silice dense à la surface de l'échantillon et sur les parois des macropores, pour le régime hautes températures.

### III.1.D Evolutions du réseau de porosité avec les régimes d'oxydation

Comme décrit précédemment, l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entraîne des évolutions



microstructurales qui concernent notamment le réseau de porosité. Ces évolutions étant différentes pour les deux régimes d'oxydation, le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a donc été caractérisé par porosimétrie mercure après oxydation basses températures (1000°C) et à haute température (1200°C). Si cette méthode ne permet pas d'obtenir une description du réseau réel de l'échantillon, elle permet néanmoins de déterminer les évolutions des différentes classe de porosité avec les régimes d'oxydation.

### III.1.D.1 Régime basses températures

La Figure IV- 26 représente les courbes de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après différentes durées d'oxydation à 1000°C et pour l'état brut d'élaboration avec un état de référence, à titre comparatif.

Les courbes de comportement ont une allure proche de celles caractéristiques de l'état brut, décrites dans le Chapitre II (IV.4.B). Le réseau de porosité est alors constitué de trois domaines, déterminés selon les mêmes critères que pour l'état brut d'élaboration.

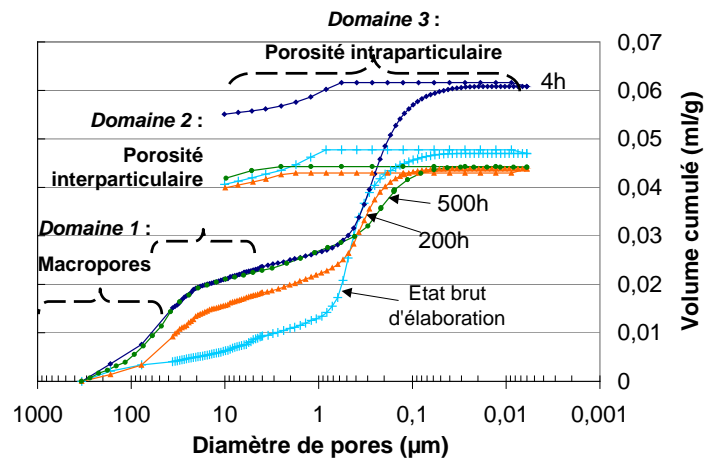
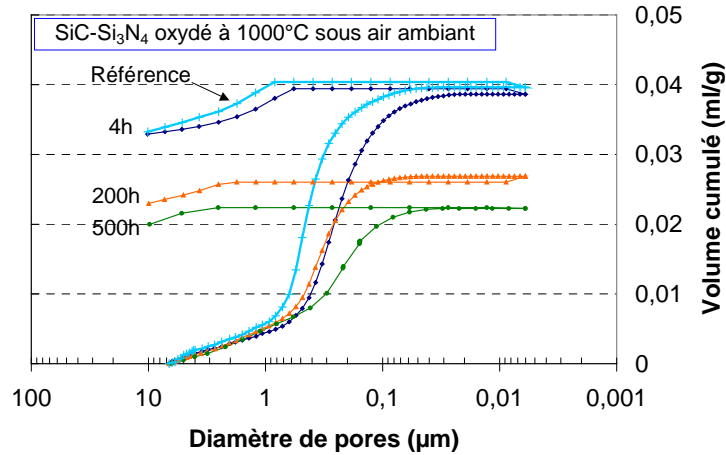


Figure IV- 26 : Courbes de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> soumis à un cycle d'intrusion/extrusion pour différentes durées d'oxydation à 1000°C sous air ambiant.

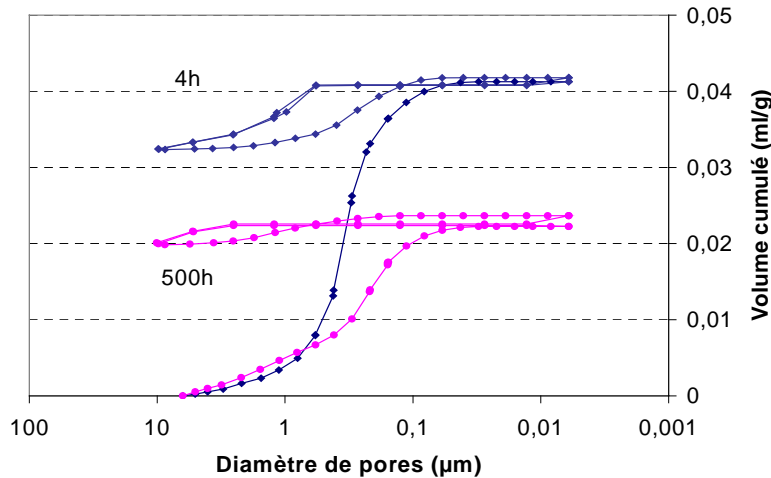
Cette représentation ne permet pas de mettre clairement en évidence les modifications du réseau de porosité en fonction des conditions d'oxydation. En effet, l'hétérogénéité du réseau de porosité du matériau, couplée à la problématique de l'échantillonnage, entraîne des variations importantes du volume de mercure introduit dans la macroporosité ainsi que dans une partie de la porosité interparticulaire. De plus, comme il a été décrit dans le sous-chapitre précédent, les évolutions microstructurales ont principalement lieu au niveau des éléments structurants, donc au niveau de la porosité intraparticulaire. Ainsi, une nouvelle représentation des courbes de comportement est proposée (Figure IV-27), ne considérant que la quantité de mercure introduite précédemment dans le domaine de la porosité intraparticulaire.

Cette représentation permet de mieux percevoir les évolutions microstructurales qui ont lieu au niveau des éléments structurants. Pour les classes de pores de diamètre inférieur à 1µm, les résultats mettent en évidence une diminution progressive des volumes de mercure introduits lors de la première intrusion, lorsque la durée d'oxydation augmente. Le même constat est fait concernant le volume cumulé de mercure introduit à la fin de cette intrusion.



**Figure IV-27 : Courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour différentes durées d'oxydation à 1000°C et pour les faibles diamètres de pores.**

Lors de la première extrusion, deux évolutions sont constatées lorsque la durée d'oxydation augmente : l'augmentation du diamètre de pore à partir duquel le mercure est évacué et la quantité de mercure extraite de la porosité. Ces éléments indiquent et/ou confirment le comblement et la fermeture progressive des pores microniques et submicroniques du matériau, c'est à dire un comblement progressif de la porosité intraparticulaire des éléments structurants.



**Figure IV- 28 : Courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> soumis à deux cycles d'intrusion/extrusion après différentes durées d'oxydation à 1000°C.**

Comme dans le cas de la caractérisation du réseau de porosité du matériau à l'état brut, un deuxième cycle d'intrusion/extrusion a été réalisé pour les deux durées extrêmes d'oxydation, 4 heures et 500 heures (Figure IV- 28). Les résultats mettent en évidence l'existence de boucles d'hystérèses qui indiquent que des pores de petites tailles en forme de « bouteille d'encre » continuent d'exister dans le matériau. Néanmoins, l'ouverture de cette boucle devient très réduite pour 500 heures d'oxydation, indiquant que la porosité intraparticulaire de faible diamètre a quasiment disparu et/ou s'est obturée, en particulier au niveau de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α.

### III.1.D.2 Régime hautes températures

Lors du régime hautes températures, le réseau de porosité est aussi modifié mais son évolution diffère de celle observée dans le régime basses températures. Ainsi, la Figure IV-29 représente les courbes partielles de comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 4 heures et 500 heures d'oxydation sous air ambiant, dans le cas d'un cycle d'intrusion-extrusion.

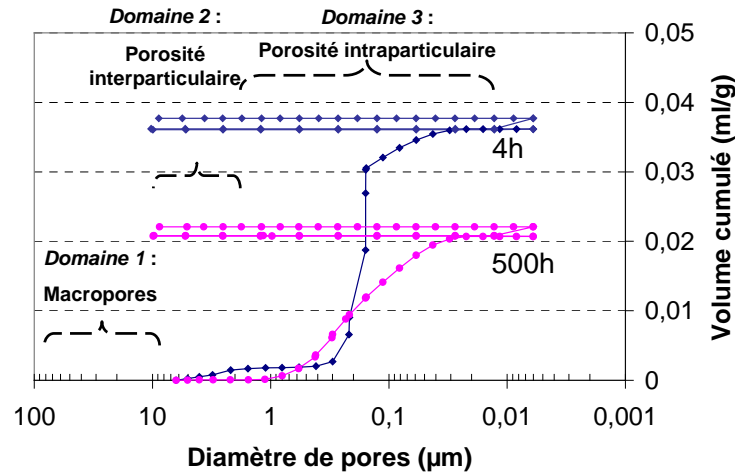


Figure IV- 29 : Courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> soumis à deux cycles d'intrusion/extrusion après différentes durées d'oxydation à 1200°C.

Comme pour le cas du régime basses températures, il est intéressant de considérer ces représentations partielles des courbes de comportement en porosimétrie mercure. Les résultats mettent en évidence que le volume cumulé introduit en fin d'intrusion diminue lorsque la durée d'oxydation augmente. Lors de l'extrusion, aucune diminution de ce volume cumulé n'est observée. Ainsi, après oxydation dans de telles conditions, le mercure introduit ne peut ressortir du réseau de porosité pour des niveaux de pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Ce comportement, jusqu'alors inobservé, confirme le fait que les mécanismes de formation d'oxydes dans le réseau de porosité sont différents. La forte diminution du volume de mercure introduit dans les pores de petites tailles conforte l'hypothèse de la formation d'une couche de silice dense sur les parois des macropores, rendant très limité l'accès des porosités intraparticulaires.

La courbe obtenue pour le matériau oxydé à 1200°C durant 4 heures présente une allure singulière. Il faut en effet noter la très forte et très brutale augmentation du volume cumulé de mercure pour un diamètre équivalent poche de 0,2 µm. Il est très probable ici que, sous la pression élevée de mercure, la fine couche de silice formée après 4 heures d'oxydation et sur les parois des macropores, se soit endommagée, laissant pénétrer le mercure dans les pores de très faibles diamètres et jusqu'alors inaccessible. La présence de microfissures, apparaissant au refroidissement après une oxydation à 1200°C, peut également permettre l'introduction du mercure dans la phase liante. Cette mesure de porosité ouverte peut être surestimée et n'est pas représentative du réseau de porosité issu du régime hautes températures. La Figure IV-30 rassemble les résultats de cycles d'intrusion/extrusion, obtenus sur des échantillons oxydés durant 4 heures, d'une part à 1000°C, d'autre part à 1200°C. La comparaison montre

bien le caractère singulier de la courbe du matériau oxydé à 1200°C.

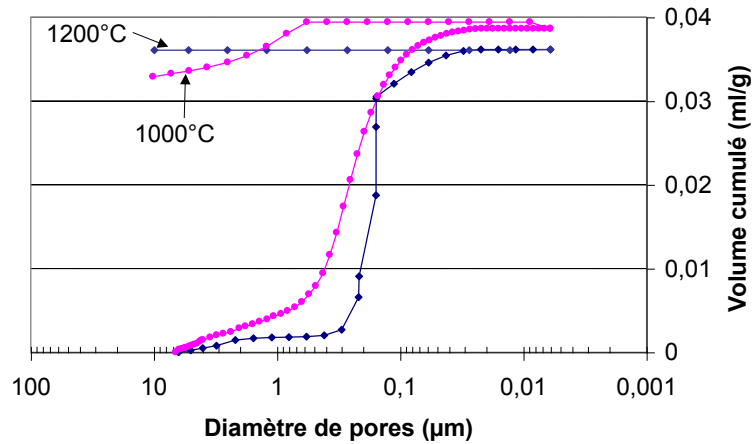


Figure IV- 30 : Comparaison des courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydés pendant 4 heures à 1000°C et 1200°C.

### III.2 Oxydation du matériau SiC-SiAlON

#### III.2.A Evolutions de la nature cristalline de la phase liante

Le matériau SiC-SiAlON a également été broyé après oxydation sous air ambiant, puis analysé par diffraction des rayons X sous forme de pastilles compactes. Les diffractogrammes, représentés à la Figure IV- 31, montrent l'évolution des phases cristallines du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation et selon la température d'oxydation.

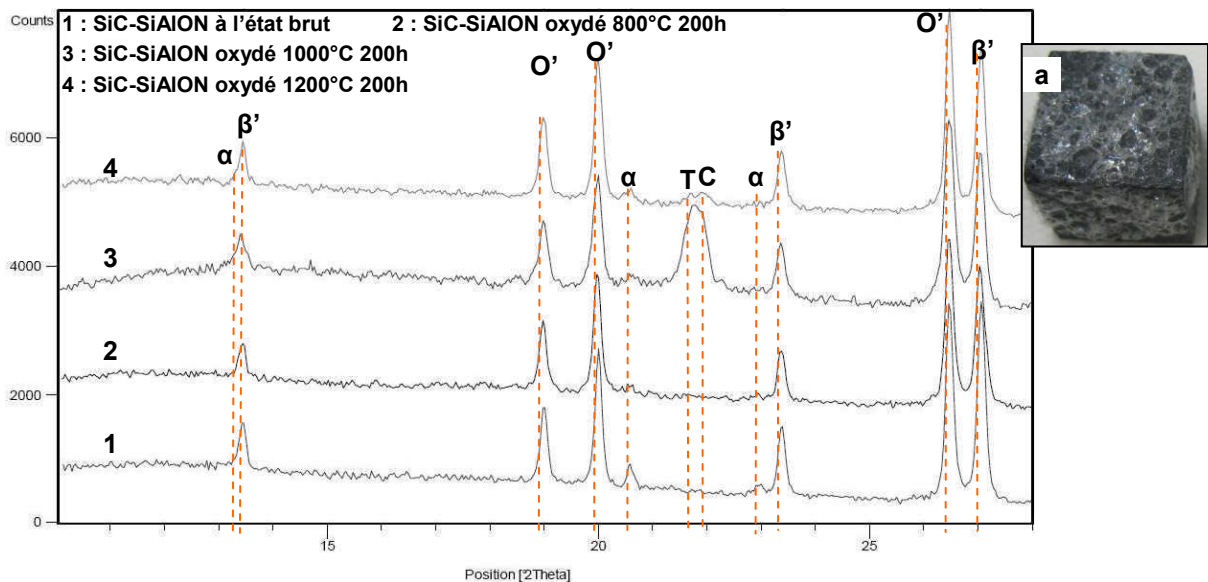


Figure IV- 31 Diffractogrammes du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation à 800°C, 1000°C et 1200°C ( $\alpha$  : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  ;  $\beta'$  : SiAlON- $\beta$  ; O' : SiAlON, ; C :Cristobalite ; T : Tridymite) ; (a) : illustration du phénomène d'exsudation de phase vitreuse après oxydation à 1200°C.

La Figure IV- 31 met évidence l'apparition de silice cristalline à partir de 1000°C. Comme pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le pic caractéristique de la silice est large, révélant la présence des deux formes allotropiques de SiO<sub>2</sub> : tridymite et cristobalite. A 1200°C, le pic de silice cristallisée est caractérisé par une amplitude très faible, ce qui constitue une différence par rapport au matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il faut rappeler que pour cette température d'oxydation, un

phénomène d'exsudation a été observé sur les différents types d'échantillons de réfractaires SiC-SiAlON considérés (ATG, éprouvettes de flexion...). La Figure IV- 31-a permet de constater que ce phénomène se concrétise par la présence d'une forte quantité de phase liquide, avec de nombreuses bulles, à l'extérieur des échantillons. Il y a donc une cohérence entre l'observation de ce phénomène et le fait de ne plus détecter de silice cristallisée. Les autres phases cristallines contenues initialement dans le matériau SiC-SiAlON ne présentent pas d'évolutions significatives après oxydation.

### III.2.B Evolutions microstructurales du matériau SiC-SiAlON

Comme pour le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, deux régimes d'oxydation ont été mis en évidence lors de l'étude des cinétiques du réfractaire SiC-SiAlON. Ainsi, les observations microstructurales sont réalisées pour deux températures caractéristiques de ces régimes. Les sites d'observation sont similaires à ceux observés dans la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure IV- 13).

#### III.2.B.1 Régime basses températures

Les observations microstructurales ont été réalisées sur des faciès de rupture d'échantillons de SiC-SiAlON oxydés à 1000°C et testés en flexion. Les zones observées ont toujours été choisies dans la partie soumise à des contraintes de traction.

La Figure IV- 32 représente des parois de macroporosités après oxydation à 1000°C pendant 200 heures. Ces pores sont recouverts d'aiguilles dont l'aspect est fortement oxydé. Ainsi, la Figure IV- 32-a montre des aiguilles qui ont perdu leur aspect initial et les cristaux restants sont entourés de phase vitreuse. La couche d'oxyde formée est poreuse. Cependant, comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après oxydation à 1000°C, les morphologies recouvrant les parois de pores présentent des aspects différents selon leur localisation dans le matériau, en particulier au niveau de la quantité de phase vitreuse présente, comme l'illustre la Figure IV- 32-b.

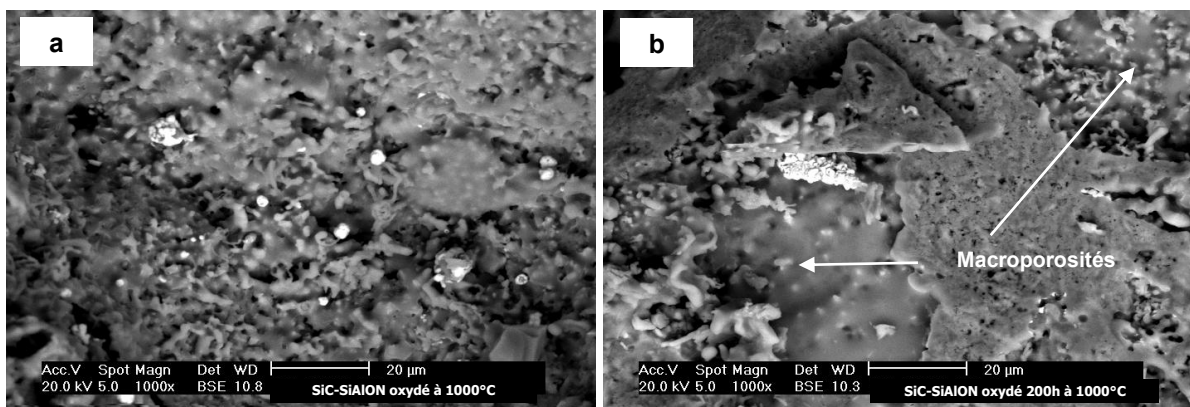


Figure IV- 32 : Site A : Morphologie des aiguilles recouvrant les parois de macroporosités après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1000°C 200h, sous air ambiant.

Les éléments structurants présents dans la phase liante du matériau SiC-SiAlON sont aussi oxydés. Le cœur de l'élément structurant de la Figure IV- 33 a perdu sa morphologie initiale en baguettes. De même, la phase formée de grains équiaxes semble aussi oxydée, réduisant ainsi la porosité intraparticulaire présente dans cette phase. Les aiguilles périphériques à l'élément structurant ne sont pas distinguables dans la phase liante. L'analyse par diffraction

des rayons X montre la présence de silice cristalline après oxydation à 1000°C (Figure IV-33). D'après les observations microstructurales, il semble que cette silice cristalline soit localisée au niveau des parois des macropores, ainsi que dans les éléments structurants.

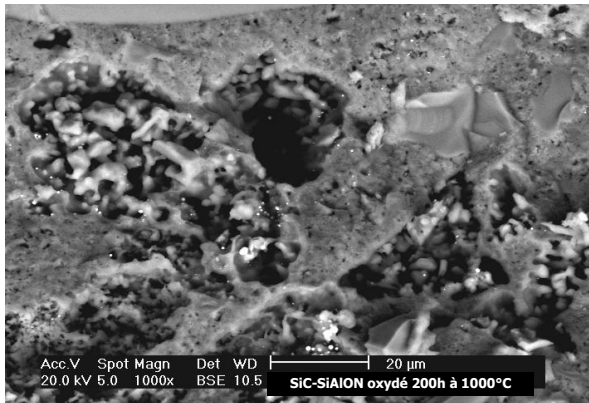


Figure IV- 33 : Site B : Morphologie d'un élément structurant situé en bordure d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1000°C 200h, sous air ambiant.

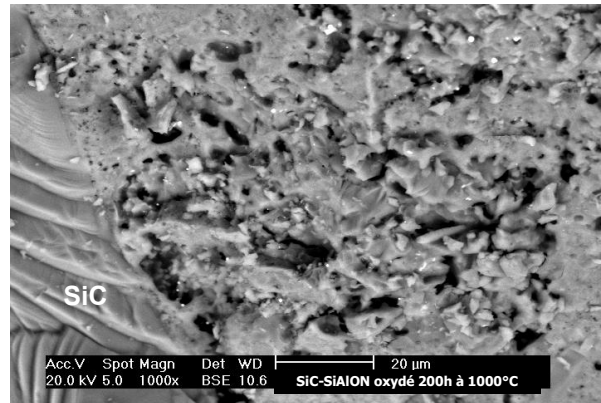


Figure IV- 34 : Site D : Morphologie de l'interface entre la matrice et un agrégat de SiC en bordure d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1000°C 200h, sous air ambiant.

La Figure IV- 34 illustre une interface entre la phase liante et un agrégat de SiC dans le matériau SiC-SiAlON. Elle semble peu altérée par l'oxydation à basse température.

### III.2.B.2 Régime hautes températures

La microstructure du matériau oxydé dans le régime d'oxydation hautes températures est visible sur les observations de faciès du matériau SiC-SiAlON oxydé à 1200°C. Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lors de l'oxydation hautes températures, une couche d'oxyde dense se forme sur les parois des macroporosités, comme l'illustre la Figure IV- 35-a. Cette couche dense présente peu de cristaux, à nouveau en cohérence avec la très faible amplitude des pics de DRX de la silice cristalline. L'ensemble de ces résultats semble indiquer que les phases liquides formées dans ce réfractaire possèdent une faible viscosité leur permettant d'exsuder jusqu'à la surface de l'échantillon. D'après la bibliographie, l'exsudation emprunte les mêmes chemins de diffusion que ceux utilisés pour la diffusion de l'atmosphère oxydante (Zhang, H. et al., 2006).

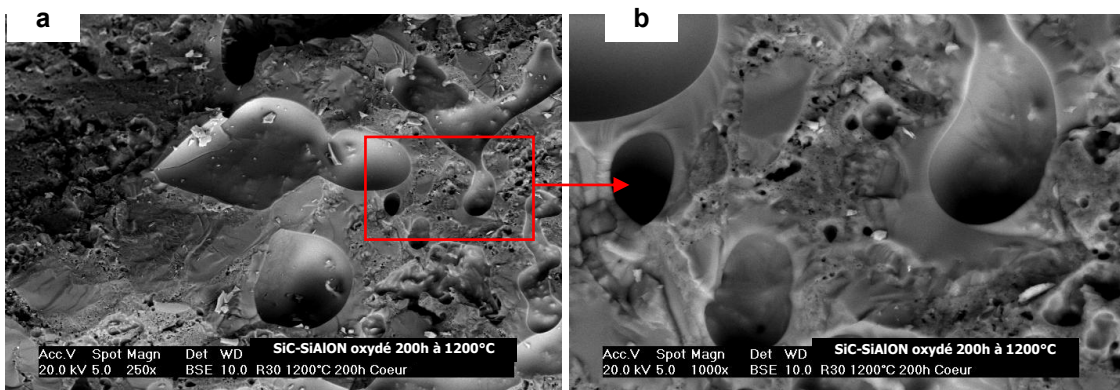


Figure IV- 35 : Site A : Morphologie de la couche d'oxyde recouvrant les parois de macroporosités après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1200°C-200h, sous air ambiant (a) : observation à faible grossissement ; (b) : détails : existence de bulles.

De plus, les nombreuses bulles observées sur ces faciès indiquent qu'il se produit un dégagement gazeux dans le matériau, comme observé sur la Figure IV- 35. Ces bulles peuvent notamment être liées à un dégagement d'azote sous forme de gaz, lors de l'oxydation du matériau SiC-SiAlON.

La Figure IV- 36 montre une autre zone de phase liante en bordure d'une macroporosité (Site B). Aucun cœur d'élément structurant n'est réellement distinguable sur cette micrographie, en raison de l'état fortement oxydé de la phase liante dans ce site. Au contraire, la Figure IV- 37 représente un élément structurant situé dans une zone éloignée d'une macroporosité. Le cœur de cet élément est caractérisé par une morphologie en baguettes, similaire à celle du matériau brut d'élaboration. De plus, la phase entourant le cœur de l'élément présente un aspect granulaire similaire au cas du matériau brut et aucune présence de film vitreux n'est distinguable dans la phase liante.

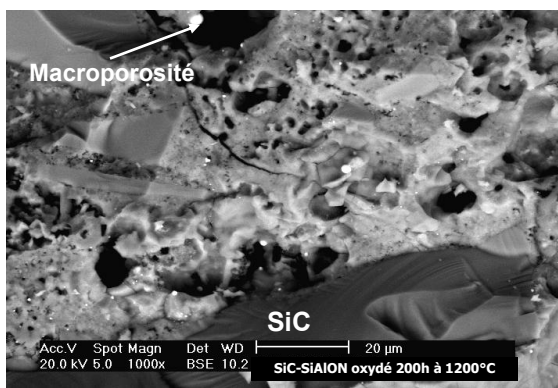


Figure IV- 36 : : Site B : Morphologie de la phase liante située en bordure d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1200°C-200h, sous air ambiant.



Figure IV- 37 : Site C : Morphologie d'un élément structurant éloigné d'une macroporosité après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1200°C-200h, sous air ambiant.

Les observations réalisées sur le réfractaire SiC-SiAlON montrent que les évolutions microstructurales provoquées par l'oxydation ont de nombreuses similitudes avec celles observées pour le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ce paragraphe conforte les modèles phénoménologiques proposés à la fin du sous-chapitre précédent (II.3).

### III.2.C Evolutions de propriétés physiques du matériau SiC-SiAlON dans chacun des régimes d'oxydation

Comme pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les évolutions du réseau de porosité de la nuance SiC-SiAlON ont été caractérisées à l'aide de méthodes complémentaires.

#### III.2.C.1 Densité vraie

La densité vraie a été suivie sur une série d'échantillons oxydés à 1000°C et à 1200°C. Pour chaque durée d'oxydation, un échantillon a été caractérisé et les résultats sont présentés sur la Figure IV- 38 en fonction de la prise de masse. Comme pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lors de l'oxydation du matériau SiC-SiAlON, il semble que la transformation progressive de SiC et de SiAlON en silice entraîne une expansion volumique des grains oxydés, réduisant alors la porosité initialement présente. Ainsi, l'oxydation implique une augmentation de la masse

volumique des matériaux considérés. Toutefois, concernant la densité vraie, cette dernière diminue avec le taux d'oxydation, comme l'illustre la Figure IV- 38. Par ailleurs, il faut souligner la position singulière du point concernant la durée d'oxydation de 500h à 1200°C. En effet, la valeur de la prise de masse est inférieure à celle obtenue après 100h et 200h d'oxydation. La très forte quantité de phase vitreuse exsudée lors de l'oxydation à 1200°C est vraisemblablement à l'origine d'une forte incertitude sur ces points.

Cette diminution a lieu de façon progressive à 1000°C jusqu'à 100h d'oxydation puis elle évolue peu pour des durées d'oxydation supérieures. L'évolution de la densité vraie après oxydation à 1200°C est proche de celle à 1000°C avec, toutefois, une valeur plus faible après 4 heures d'oxydation que celle à 1000°C. Ainsi, l'oxydation est plus prononcée à 1200°C qu'à 1000°C, ce qui est compatible avec la présence de deux régimes d'oxydation, représentés par les deux températures considérées. Cependant pour ce matériau, la majorité de la silice est formée entre 4h et 100h, soit des temps plus longs que dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

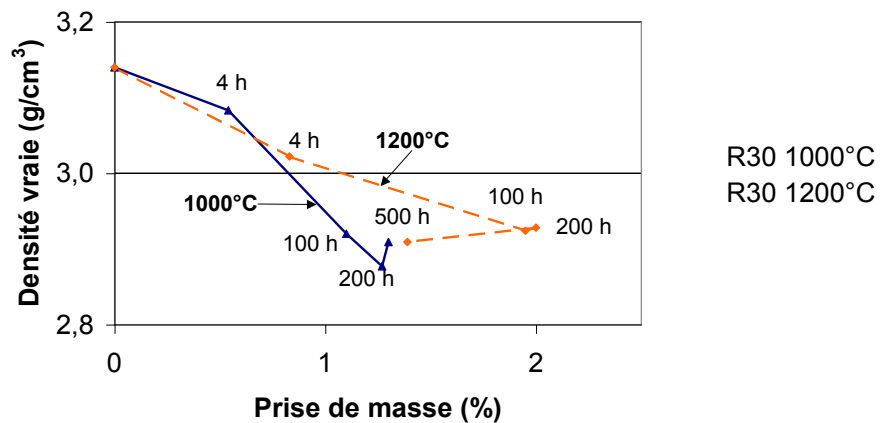


Figure IV- 38 : Evolutions de la densité vraie avec la prise de masse après oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1000°C et 1200°C, sous air ambiant.

### III.2.C.2 Porosité ouverte

Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le réseau de porosité ouverte de la nuance SiC-SiAlON a d'abord été caractérisé par triple pesée sur trois échantillons oxydés dans les mêmes conditions d'air ambiant à 1000°C et à 1200°C. La Figure IV- 39 représente les évolutions de la porosité ouverte du matériau SiC-SiAlON en fonction de la prise de masse après oxydation, confirmant la présence de deux régimes dont les effets sur la microstructure sont similaires à ceux constatées lors de l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> :

- A basses températures (Figure IV- 39-a), la porosité ouverte diminue progressivement avec la durée d'oxydation. Après 4 heures d'oxydation, le taux de porosité est peu modifié puisque la porosité ouverte initiale est de 14%. A partir de 100 heures d'oxydation, le taux de porosité est fortement diminué, puis la diminution se poursuit de façon lente et progressive,
- A hautes températures (Figure IV- 39-b), la porosité ouverte diminue fortement après 4 heures d'oxydation (7%) puis elle évolue peu jusqu'à 500 heures d'oxydation (5%).



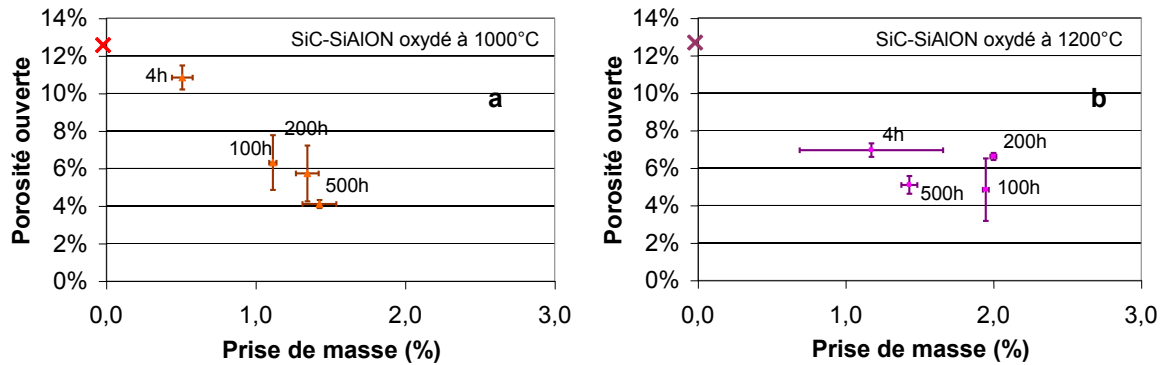


Figure IV- 39 : Evolution de la porosité ouverte en fonction de la prise de masse après oxydation du matériau SiC-SiAlON (a) à 1000°C et (b) 1200°C.

### III.2.D Evolutions du réseau de porosité avec les régimes d'oxydation

Comme pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les évolutions du réseau de porosité du matériau SiC-SiAlON sont analysées en considérant les résultats de porosimétrie mercure.

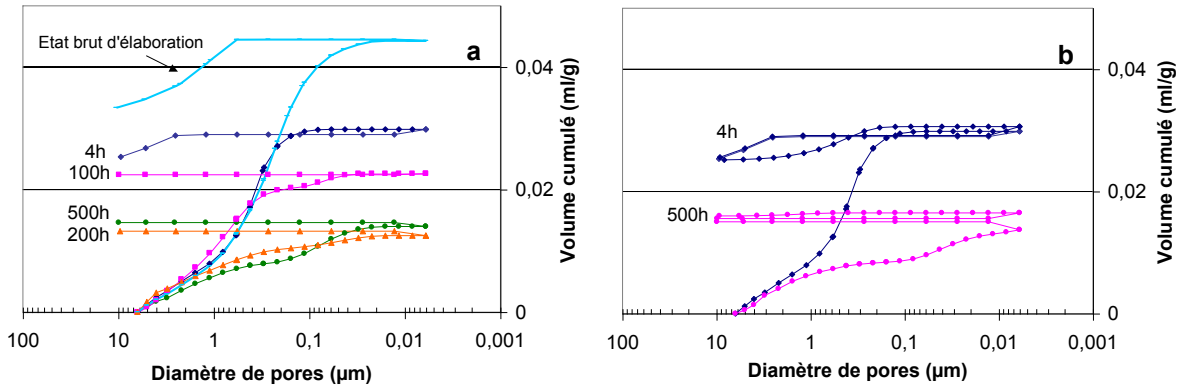
#### III.2.D.1 Régime basses températures

Lors du remplissage des macropores et de la porosité interparticulaire, les courbes de comportement en porosimétrie mercure du matériau SiC-SiAlON oxydé présentent une allure similaire à celle de l'état brut d'élaboration quelque soit la durée de l'oxydation. Ces courbes sont présentées en Annexe IX (Figure A- 16) et seules les courbes partielles sont considérées dans ce paragraphe.

La Figure IV- 40-a regroupe les courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure, d'échantillons de réfractaire SiC-SiAlON après différentes durées d'oxydation à 1000°C ainsi que le rappel de celle de l'état brut d'élaboration, à titre comparatif. Dans ce régime basses températures, comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le volume total introduit dans le matériau en fin de première intrusion diminue progressivement avec la durée d'oxydation. Toutefois, ce volume est fortement réduit dès les premières heures d'oxydation.

Au-delà de 4 heures d'oxydation, les caractéristiques du réseau sont différentes de celles du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En effet, un palier apparaît sur la courbe d'intrusion du mercure, vers 0,3 µm de diamètre, puis le mercure est de nouveau introduit dans l'échantillon pour des diamètres inférieurs à 0,1 µm. Cette différence de comportement d'intrusion du mercure peut être confrontée à l'évolution du taux de porosité constatée à partir de 100 h (Figure IV- 40-a). Il est possible que ce comportement provienne de l'exsudation de la phase vitreuse. Ainsi, lors de l'intrusion, le mercure peut être bloqué par ce film qui va, sous l'action de la pression, céder et permettre le remplissage du réseau de porosité.

Lors de la dépression, le mercure est extrait du réseau de porosité pour des diamètres de pores supérieurs à environ 2 µm dans le cas de l'échantillon oxydé 4 heures, au lieu de 0,7 µm environ pour l'état brut. Pour de plus longues durées d'oxydation, aucun volume de mercure n'est extrait du réseau de porosité lors du retour à la pression atmosphérique.

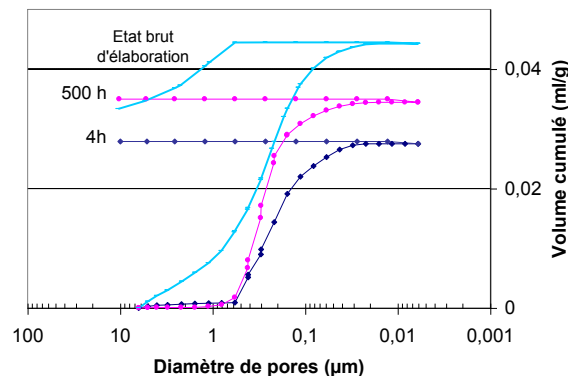


**Figure IV- 40 : Courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-SiAlON après différentes durées d'oxydation à 1000°C : (a) après un cycle d'intrusion/extrusion et (b) après deux cycles d'intrusion/extrusion.**

Un deuxième cycle d'intrusion-extrusion est réalisé pour les durées extrêmes considérées dans l'étude : 4h et 500h (Figure IV- 40-b). Ainsi, après 4 heures d'oxydation, un cycle d'hystérèse apparaît entre la première extrusion et la seconde intrusion, comme pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dans le cas de la longue durée d'oxydation, le deuxième cycle ne présente pas de modification du volume de mercure puisque le mercure n'est pas ressorti du réseau de porosité lors de l'extrusion du premier cycle. Ce phénomène traduit alors la fermeture de la porosité intraparticulaire entre 4h et 100h d'oxydation et éventuellement celle d'une partie de la porosité interparticulaire. Le mercure peut aussi être piégé dans le réseau quand son introduction dans le réseau de porosité est liée à la rupture du film vitreux.

### III.2.D.2 Régime hautes températures

Comme pour le cas précédent, cette partie traite du comportement de l'intrusion de mercure dans le réseau de porosité du matériau à partir des courbes de comportement partielles en porosimétrie mercure. A nouveau, les courbes complètes sont présentées en Annexe IX (Figure A- 17). Dans le cas du régime hautes températures, et d'après les constatations faites au niveau macroscopique, le réseau évolue peu entre 4 heures et 500 heures d'oxydation (Figure IV- 41).



**Figure IV- 41 : Courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-SiAlON soumis à un cycle d'intrusion/extrusion après différentes durées d'oxydation à 1200°C.**

Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé à 1200°C, l'allure des courbes semble singulière car une brutale augmentation est observée lors de l'intrusion, ici vers 0,6 µm. On peut craindre un endommagement des couches d'oxyde formées, sous l'effet de la pression du

mercure.

Comme dans le régime basses températures du paragraphe précédent, le mercure reste piégé dans le matériau lors de l'étape d'extrusion jusqu'au retour à la pression atmosphérique (Figure A- 18, Annexe IX).

## **IV. Influence du taux d'humidité sur l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON**

Comme il a déjà été constaté au travers des résultats obtenus durant cette étude, ainsi que dans la bibliographie, la présence d'humidité a une forte influence sur les cinétiques d'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON. Cette étude a été réalisée pour des oxydations d'une durée de 200h sous air saturé en eau, réalisées selon la norme (ASTMC863-00). Afin de situer ce test par rapport aux essais réalisés préalablement en présence d'humidité, la pression partielle présente dans l'atmosphère oxydante de cette partie est de l'ordre de  $P_{H_2O}=10^7$  mbar.

Cette partie est consacrée principalement à l'étude des modifications microstructurales liées à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante pour les deux nuances de réfractaire étudiées. Ces modifications proviennent, d'une part, de la nature des phases cristallines formées mais aussi des transformations physico-chimiques qui ont lieu sous l'action de l'oxydation.

### ***IV.1 Oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air saturé en eau***

#### **IV.1.A Evolutions de la nature cristalline de la phase liante**

Les évolutions des phases cristallines du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été caractérisées par des analyses DRX après oxydation puis broyage. Pour le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'ensemble des diffractogrammes obtenus après 200h d'oxydation est présenté en Figure IV- 42, intégrant celui du matériau à l'état brut.

L'analyse de la nature des phases cristallines du matériau après 200h d'oxydation, sous air saturé en eau, présente une évolution peu significative des pics des phases Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$ , déjà présents dans le matériau à l'état brut. Toutefois, la présence de vapeur d'eau durant l'oxydation affecte fortement certaines phases cristallines du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. D'une part, le pic de la phase oxynitride (Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>) diminue fortement après oxydation à 800°C, puis cette phase disparaît lors de l'augmentation de la température d'oxydation sous ces conditions. Cette phase se transforme donc en présence d'humidité dans l'air. Cet aspect sera discuté plus amplement à la fin de ce chapitre, au paragraphe V.3.A.

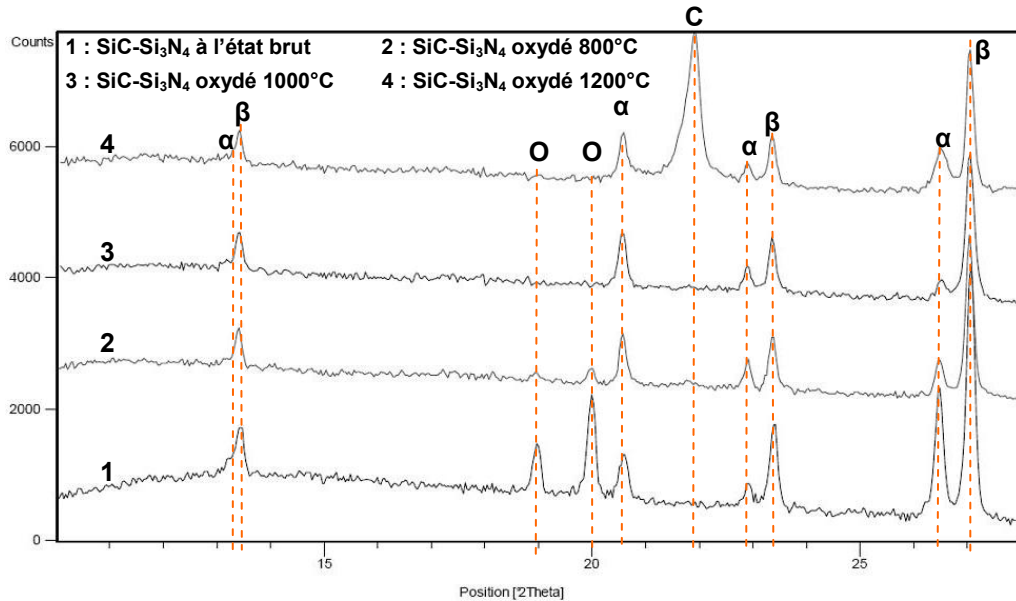


Figure IV- 42 : Diffractogrammes du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après 200h d'oxydation sous air saturé en eau à 800°C, 1000°C et 1200°C ( $\alpha$  : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ ,  $\beta$  : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\beta$ , O : Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> ; C : cristobalite).

D'autre part, contrairement aux oxydations réalisés sous air ambiant, la silice cristalline apparaît seulement après oxydation à 1200°C en présence de vapeur d'eau et principalement sous forme de cristobalite. Dans ces conditions, il semble que la présence de vapeur d'eau favorise la formation de silice sous forme amorphe jusqu'à 1000°C et que le phénomène de dévitrification, cité dans l'étude bibliographique du Chapitre I (IV.2.A.2.b), ait lieu à partir de 1200°C.

### IV.1.B Evolutions microstructurales

L'étude des évolutions microstructurales induites par l'oxydation sous air saturé en eau a été réalisée au travers d'observations de faciès de rupture d'échantillons oxydés à basses et à hautes températures, rompus en flexion 4-points.

Etant donné la forte diminution des propriétés mécaniques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> constatée après oxydation sous ces conditions (Chapitre III), les zones d'observation de la microstructure de ces matériaux ont été choisies de manière à tenter d'identifier l'origine de la perte de tenue mécanique. L'évolution de la morphologie de la phase liante est aussi analysée pour les deux régimes d'oxydation.

#### IV.1.B.1 Régime basses températures

Comme discuté dans le Chapitre III, le mode de rupture du matériau oxydé dans le régime basses températures et sous air saturé en eau est intergranulaire. Les observations d'échantillons du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydés selon ce régime ont été notamment orientées vers les interfaces agrégat/phase liante, ainsi que sur les zones environnantes.

En premier lieu, la Figure IV- 43 représente la morphologie de la phase liante après oxydation à 800°C et à 1000°C sous air humide. Cette figure met en évidence les morphologies des grains fins et équiaxes de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ , ainsi que des porosités

interparticulaires, cependant sans la présence évidente des cœurs de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β. L'oxydation sous air humide a ainsi affaibli la liaison entre les éléments structurants, provoquant une fissuration qui se propage entre ces éléments.

La comparaison des deux micrographies de la Figure IV- 43 montre aussi une évolution morphologique entre les deux températures d'oxydation, en particulier au niveau de la morphologie des cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Cette évolution est surtout remarquable au niveau de la porosité intraparticulaire de cette phase puisque, après oxydation à 1000°C, l'aspect de la phase liante est plus dense qu'après oxydation à 800°C.

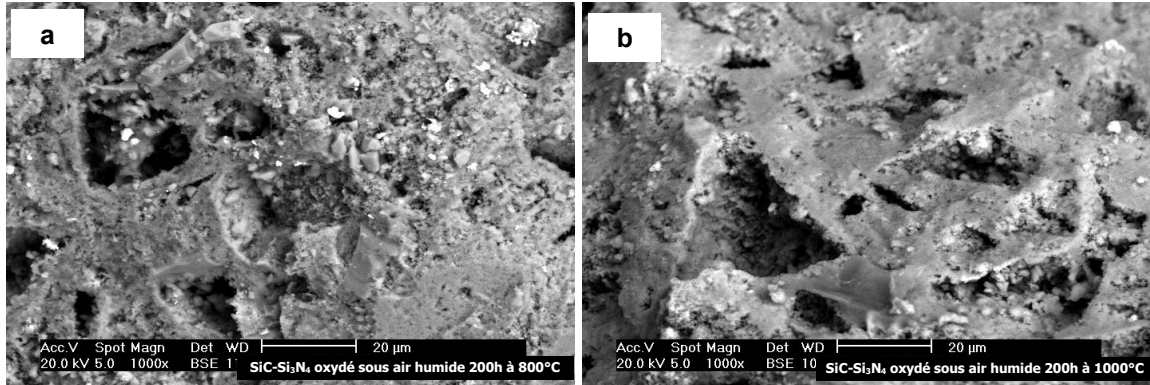


Figure IV- 43 : Morphologie de la phase liante du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air saturé en eau (a) à 800°C et (b) à 1000°C.

De plus, l'observation du faciès de rupture de la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, obtenu après oxydation sous air humide, laisse apparaître une forte quantité d'aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, comme illustré à la Figure IV- 44-a. Certaines de ces aiguilles sont situées sur les parois d'un canal de porosité, ouvert lors de la rupture du matériau. Cette micrographie laisse aussi apparaître, à plus fort grossissement, des grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α (Figure IV- 44-b). En effet, au milieu de ces aiguilles, une zone de morphologie plus dense, avec des grains fins et équiaxes, est visible. L'analyse des éléments chimiques présents sur cette micrographie, effectuée par EDS, témoigne du caractère légèrement oxydé de ces grains, par la présence de l'élément O (Figure IV- 44-c).

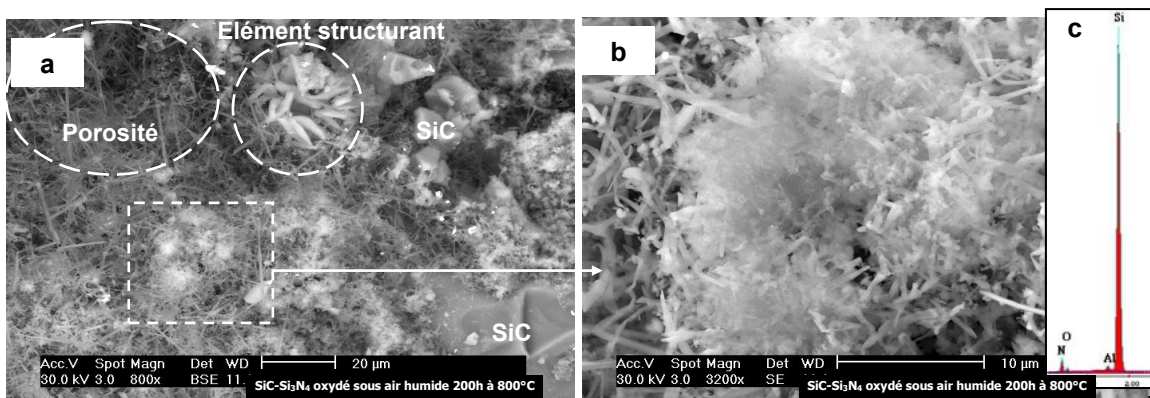


Figure IV- 44 : Morphologie de la phase liante après oxydation sous air saturé en eau à 800°C : (a) zone riche en aiguilles Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α ; (b) présence de phase équiaxiale Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α dans ces aiguilles et (c) spectre EDS de la phase liante.

Les interfaces agrégat/phase liante ont été observées après oxydation à 800°C et à 1000°C.

La Figure IV- 45-a permet de visualiser la fine couche de phase liante qui est restée adhérente à la surface d'un agrégat de SiC, après rupture. La Figure IV- 45-b permet, elle, de constater qu'une décohésion s'est produite au niveau d'une interface agrégat/phase liante. Ces observations des interfaces agrégat/phase liante à l'échelle microscopique donnent donc des indications sur les effets engendrés par la présence d'humidité dans l'atmosphère oxydante. Il semble en particulier qu'elle conduit à un affaiblissement de la liaison agrégat/phase liante ainsi qu'au développement d'un endommagement par décohésion aux interfaces ou à proximité immédiate des interfaces. Une part de cet endommagement peut être attribuée au fort différentiel de dilatation entre les agrégats et la phase liante.

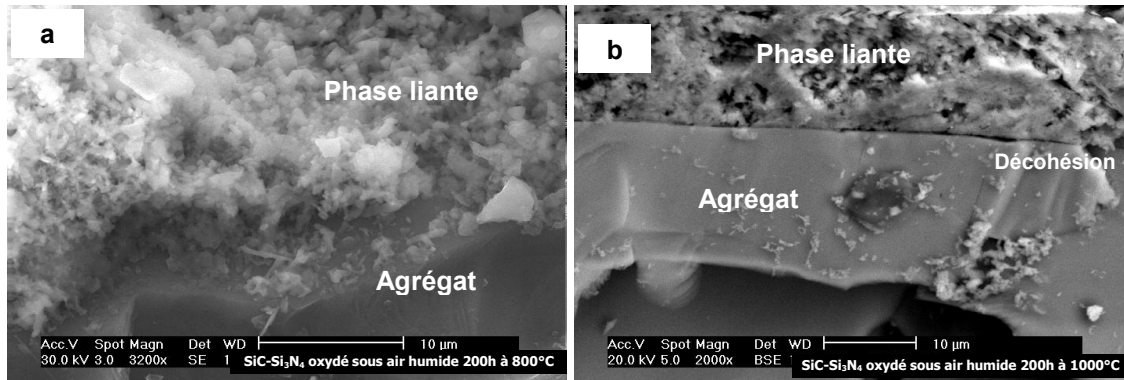


Figure IV- 45: Interface SiC/phase liante du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé sous air saturé en eau (a) à 800°C et (b) à 1000°C.

La Figure IV- 46 regroupe les résultats de pointés EDS réalisés en 5 points, situés de part et d'autre d'une interface agrégat/phase liante après oxydation à 1000°C. Au sein de l'agrégat et dans une zone éloignée de l'interface (point A), l'analyse EDS ne met pas en évidence la présence d'oxygène. Cet élément est par contre détecté au niveau de 4 autres points (B à E). La zone située au niveau et à proximité de l'interface est donc particulièrement oxydée. Il semble qu'une couche d'oxyde se soit formée par oxydation de l'agrégat. Par ailleurs, au point C, des cristaux de phase liante (sans doute ici Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β) sont également oxydés. Pour compléter ces résultats, une cartographie réalisée en EDS dans la même zone interfaciale mais à plus faible grandissement (Figure IV- 47) confirme bien l'existence d'une zone enrichie en oxygène, avec en particulier une bande de quelques microns d'épaisseur qui suit l'interface agrégat/phase liante. Une oxydation prononcée de ces interfaces se produit donc dans ce matériau lorsque le taux d'humidité dans l'air est important.

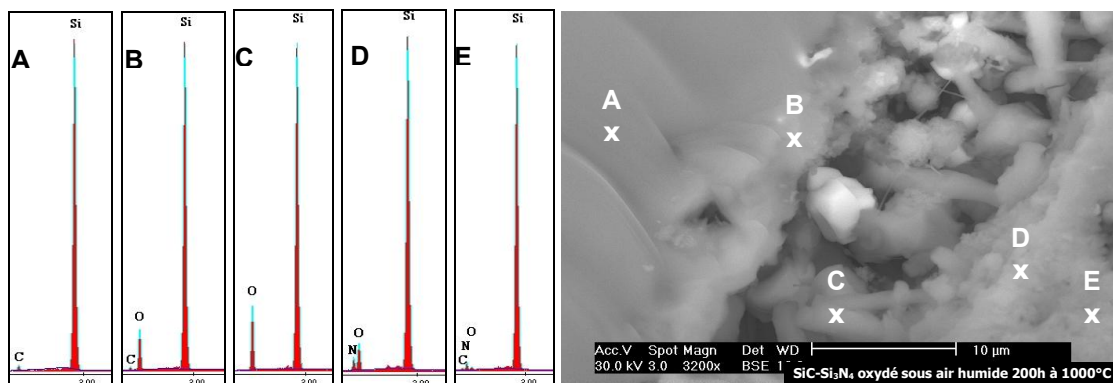


Figure IV- 46 : Spectres EDS en différents points d'une interface SiC/phase liante du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé à 1000°C.

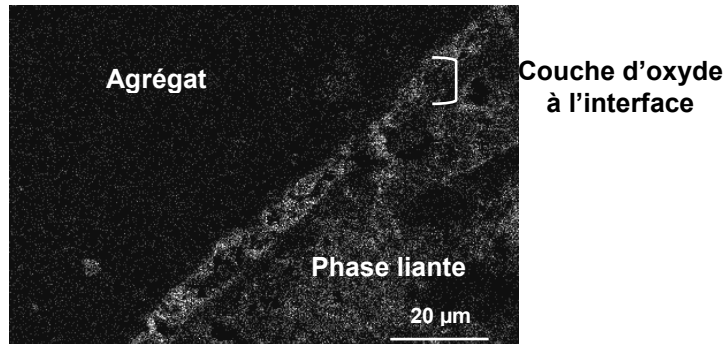


Figure IV- 47 : Cartographie de l'oxygène sur la micrographie de la Figure IV- 46-b.

En plus de zones poreuses au niveau des interfaces SiC/phase liante, des déchaussements d'agrégats sont aussi remarquables lors de la caractérisation microstructurale du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation basses températures, en présence de vapeur d'eau. Ils confirment la fragilisation de l'interface SiC/phase liante sous ces conditions d'oxydation. La Figure IV- 48 représente une empreinte laissée dans la phase liante par un agrégat qui a été arraché, à faible (a) et à fort grandissement (b et c). Ces micrographies mettent en évidence différentes morphologies. Sur la surface de cette zone, se trouvent une embouchure de pore, ainsi que des zones plus poreuses et d'autres plus denses. La caractérisation, tant morphologique que chimique, de la phase liante située sous l'emplacement de l'agrégat donne des indications sur l'origine de l'affaiblissement de l'interface SiC/matrice lors de l'oxydation sous air humide.

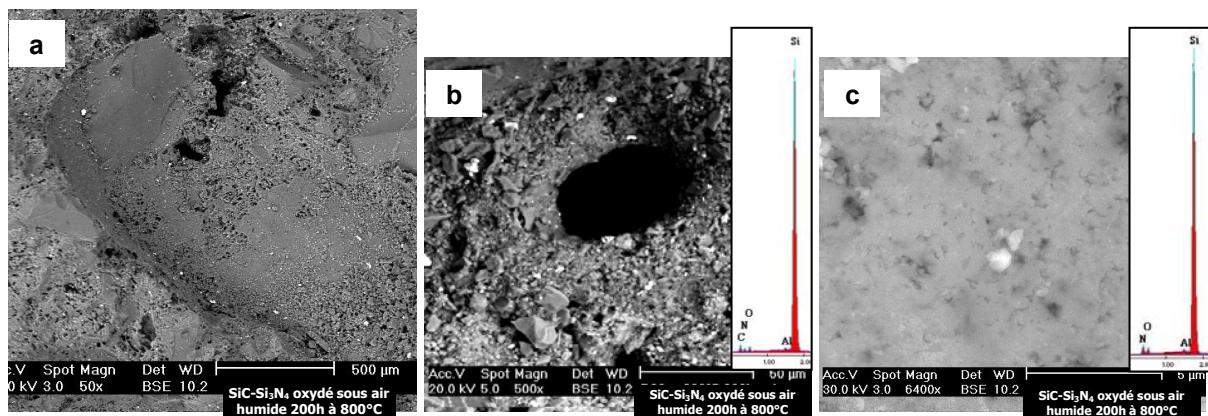


Figure IV- 48 : Morphologie du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 800°C sous air saturé en eau (a) zone laissée par un agrégat déchaussé, (b) embouchure de pore situé sous un agrégat déchaussé, (c) zone dense située sous l'agrégat.

La Figure IV- 48-b représente une embouchure de pore entourée d'une zone d'aspect granulaire. L'identification des éléments chimiques constituant la phase liante dans cette zone montre la présence d'agrégats de SiC. Ils correspondent alors aux grains facettés et de différentes granulométries de la micrographie. Les phases plus claires correspondent à des impuretés, pouvant provenir des agrégats de SiC. Par ailleurs, l'analyse chimique montre la présence d'oxygène toutefois, il est difficile de distinguer s'il provient des agrégats ou de la phase liante.

La caractérisation microstructurale de la zone dense (Figure IV- 48-c) est plus difficile à réaliser. En effet, les grains composant la phase liante sont compacts et peu distinguables. L'analyse chimique sur cette zone montre la présence d'oxygène qui peut être à l'origine de la décohésion entre les agrégats et la phase liante. La présence de cet élément au niveau de

l'interface corrobore la présence d'une couche d'oxyde entre l'agrégat de SiC et la phase liante après oxydation basse température du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air saturé en eau.

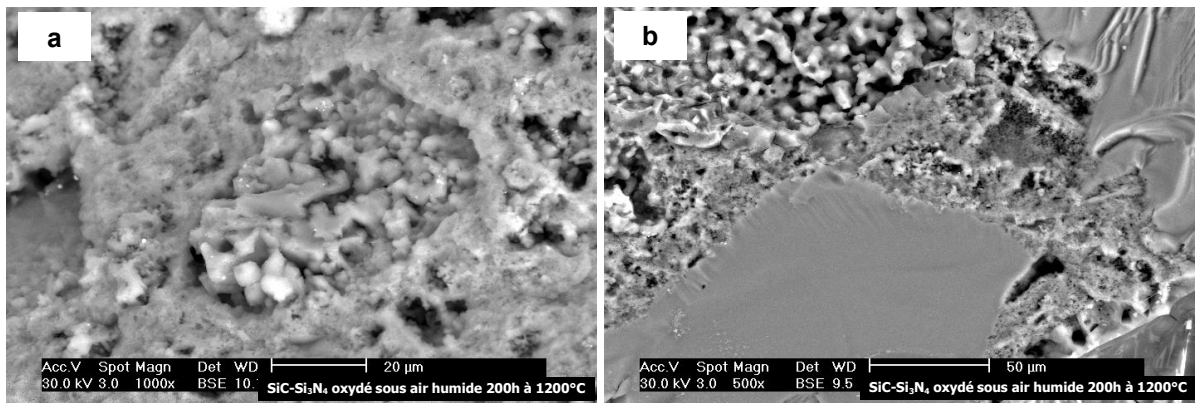
L'interface entre l'agrégat et à la phase liante semble donc être affaiblie par la présence d'une couche d'oxyde. Ainsi, lors de l'arrachement des agrégats, deux zones se distinguent, montrant ainsi deux régions de propagation de fissures :

- L'agrégat s'arrache en laissant la phase liante intacte au niveau de l'interface (Figure IV- 48-c),
- L'agrégat est arraché avec une fine couche de phase liante qui reste adhérente à l'agrégat. Dans ce cas, les agrégats de petite taille, contenus dans la phase liante, sont découverts (Figure IV- 48-b).

#### **IV.1.B.2 Régime hautes températures**

La présence d'une forte quantité d'humidité dans l'atmosphère n'entraîne pas d'évolutions morphologiques différentes du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lors de l'oxydation hautes températures, que ce soit sous air saturé en eau ou sous air ambiant. En effet, la Figure IV- 49 représente la microstructure de ce matériau dans deux zones distinctes. D'une part, après rupture du matériau après oxydation, qui dans ce cas a lieu de façon transgranulaire (Chapitre III). Ainsi, les éléments structurants, rompus de façon « intra-éléments structurants », apparaissent avec leurs cœurs constitués de baguettes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, ces derniers se distinguant facilement par leur forme allongée (Figure IV- 49-a). Les cœurs sont entourés de grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, dont la porosité intraparticulaire a fortement diminué. Les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α ne sont pas visibles dans la microstructure.

Par ailleurs, la phase liante est bien adhérente à l'agrégat. Quelques porosités sont visibles au niveau de l'interface représentée à la Figure IV- 49-b, mais ces dernières ne semblent pas en affecter la cohésion.

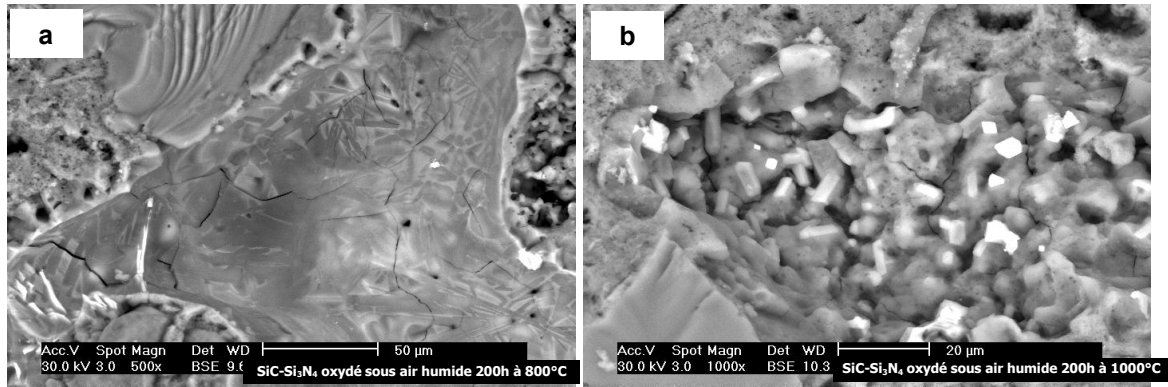


**Figure IV- 49: Morphologie du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 1200°C-200h sous air saturé en eau (a) élément structurant et (b) interface agrégat/matrice.**

Par ailleurs, comme sous air ambiant, après oxydation, les parois de porosité sont recouvertes d'une couche de silice dense (Figure IV- 50-a). Cette couche est constituée de grains de silice cristallisés qui semblent être enrobés d'un film de silice amorphe. La Figure IV- 50-b représente la paroi d'une macroporosité où la couche de silice formée est encore poreuse. En effet, la porosité intraparticulaire des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α est encore

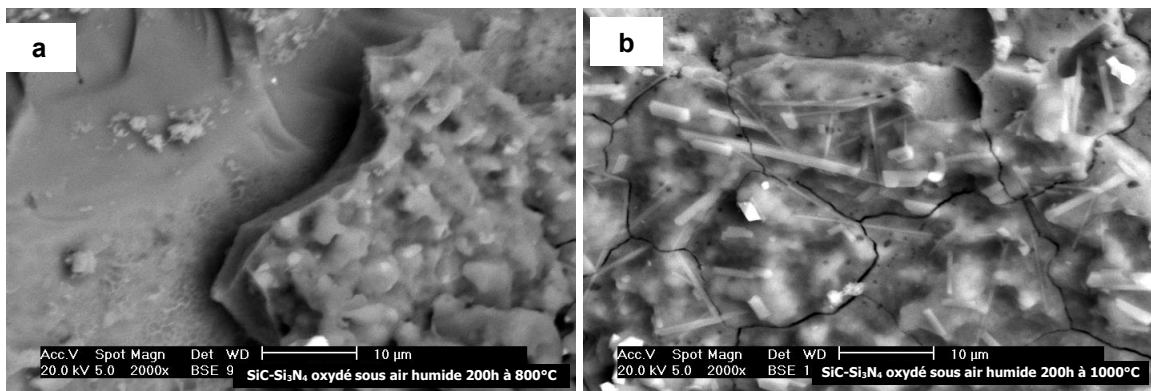


distinguable. L'avancement de la réaction d'oxydation est donc moins important que celui correspondant à la Figure IV- 50-a. L'analyse chimique de cette zone confirme la présence d'une couche de silice. Elle met aussi en évidence des phases plus claires correspondant à des oxydes, probablement issus d'impuretés contenues dans les agrégats ou provenant d'additifs.



**Figure IV- 50 : Morphologie du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 1200°C sous air saturé en eau (a) paroi de porosité et (b) constituants oxydés dans la phase liante.**

La Figure IV- 51 présente des détails de la couche de silice dense formée sur les parois des macroporosités. Comme la couche formée sous air ambiant, elle est constituée de cristaux de silice qui sont noyés dans une matrice qui semble vitreuse. Des microfissures sont présentes dans cette couche. Elles apparaissent lors du refroidissement du matériau, provenant d'une part de la présence de cristobalite dans la couche de silice dense mais aussi du différentiel entre le coefficient de dilatation de la silice et ceux de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette couche semble plus cristallisée que celle formée sous air ambiant (Figure IV- 19).

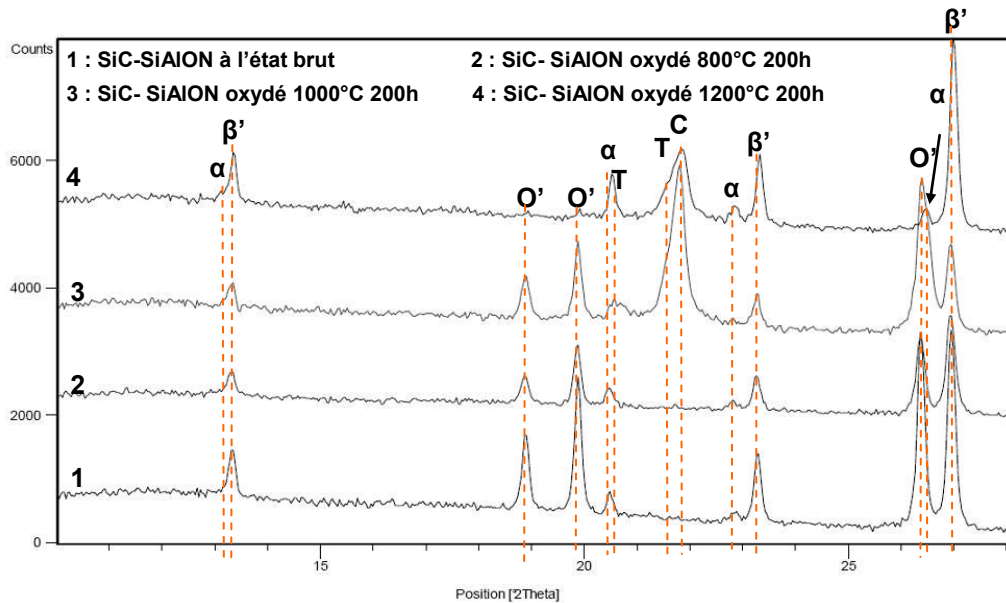


**Figure IV- 51: Morphologie de la couche dense après oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C sous air saturé en eau (a) épaisseur de la couche et (b) détail de la couche dense.**

## **IV.2 Oxydation du matériau SiC-SiAlON sous air saturé en eau**

### **IV.2.A Evolutions de la nature cristalline de la phase liante**

Le matériau SiC-SiAlON a été broyé après oxydation puis analysé par diffraction des rayons X, sous forme de pastilles homogènes. Les diffractogrammes, représentés à la Figure IV- 52, montrent l'évolution des phases cristallines du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation sous air saturé en eau, norme (ASTMC863-00), et selon la température d'oxydation.



**Figure IV- 52 : Diffractogrammes du matériau SiC-SiAlON après 200h d'oxydation en présence de vapeur d'eau à 800°C, 1000°C et 1200°C ( $\alpha$  : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ ,  $\beta'$  : SiAlON- $\beta$ , O' : SiAlON-O', C :Cristobalite, T : Tridymite).**

Après oxydation à 800°C et 1000°C, les pics présents initialement dans le réfractaire SiC-SiAlON évoluent peu après oxydation sous air saturé en eau. Comme lors de l'oxydation sous air ambiant, la silice cristalline apparaît à partir de 1000°C, principalement sous forme de cristobalite et dans une moindre mesure sous forme de tridymite.

Après oxydation à 1200°C, la nature des phases cristallines présentes dans le matériau SiC-SiAlON est fortement modifiée. Le pic correspondant à la silice cristalline est de plus faible amplitude qu'à 1000°C, probablement en relation avec l'observation d'un phénomène d'exsudation en forte quantité d'une phase vitreuse. De plus, à cette température, la phase SiAlON-O' n'est plus présente sous forme cristalline dans le réfractaire.

## IV.2.B Evolutions morphologiques

L'étude des évolutions microstructurales induites par l'oxydation du matériau SiC-SiAlON sous air saturé en eau a été réalisée au travers d'observations microstructurales faites dans la zone en traction de faciès de rupture d'échantillons oxydés à basses et à hautes températures puis rompus en flexion 4-points.

Pour ce matériau oxydé sous air saturé en eau, l'étude des évolutions microstructurales liées à l'oxydation a été réalisée sur des échantillons oxydés à 800°C et à 1000°C.

### IV.2.B.1 Cas de l'oxydation à 800°C

Comme montré au paragraphe IV.2.B du Chapitre III, le mode de rupture du matériau oxydé à 800°C sous air saturé en eau est intergranulaire. Les observations microstructurales réalisées sur des échantillons du matériau SiC-SiAlON oxydé à 800°C ont notamment été focalisées sur les interfaces agrégat/phase liante, ainsi que sur les zones environnantes.

La Figure IV- 53-a représente la phase liante mise en évidence sur un faciès de rupture. Cette figure révèle que le faciès est constitué d'aiguilles ainsi que de grains équiaxes de

phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ , périphériques aux éléments structurants et mis en évidence par la rupture du matériau. Ainsi, il apparaît que la fissuration existante après oxydation basses températures, sous air saturé en eau, a donc affaibli la liaison entre ces éléments structurants, comme dans le cas du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

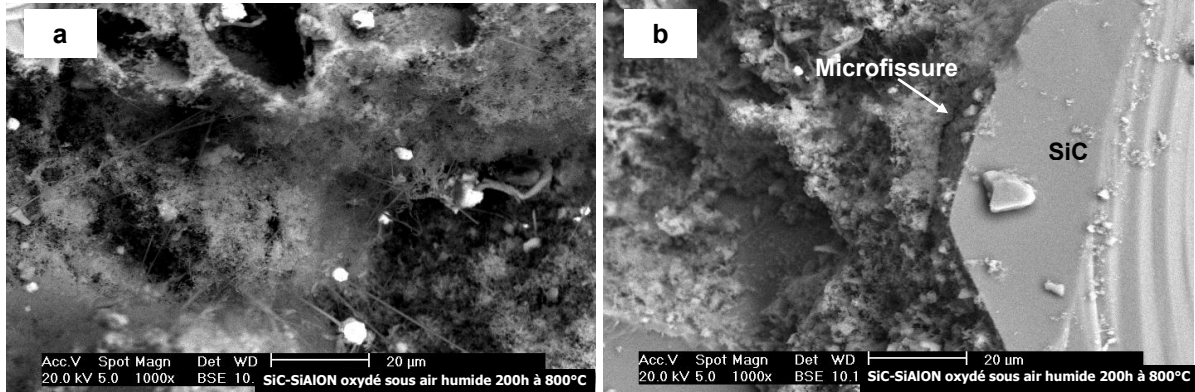


Figure IV- 53 : Morphologie du matériau SiC-SiAlON après oxydation à 800°C sous air saturé en eau (a) aspect de la phase liante et (b) interface agrégat/matrice.

Par ailleurs, la Figure IV- 53-b montre une interface agrégat/phase liante à proximité de laquelle une microfissuration est visible. Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, il se confirme donc que l'oxydation sous air humide affecte également la tenue mécanique de ces interfaces. Le fait de ne pas distinguer des cœurs d'éléments structurants sur cette image confirme également que la fissuration se propage entre les éléments structurants.

#### IV.2.B.2 Cas de l'oxydation à 1000°C

Pour cette température d'oxydation, le mode de rupture du matériau est transgranulaire (Chapitre III, paragraphe IV.2.B). Dans ce cas, la fissuration se propage à travers les éléments structurants, mettant en évidence leur cœur, comme l'illustre la Figure IV- 54-a. Sur cette micrographie, le cœur de l'élément structurant a perdu sa morphologie initiale. Il se distingue de la phase liante, très oxydée, par la porosité intraparticulaire présente entre le cœur et les grains équiaxes. Ces derniers, ainsi que les aiguilles qui lui sont périphériques, ne se distinguent pas dans la phase liante.

Par ailleurs, une couche de silice dense est remarquable sur les parois des macroporosités, comme l'illustre la Figure IV- 54-b.

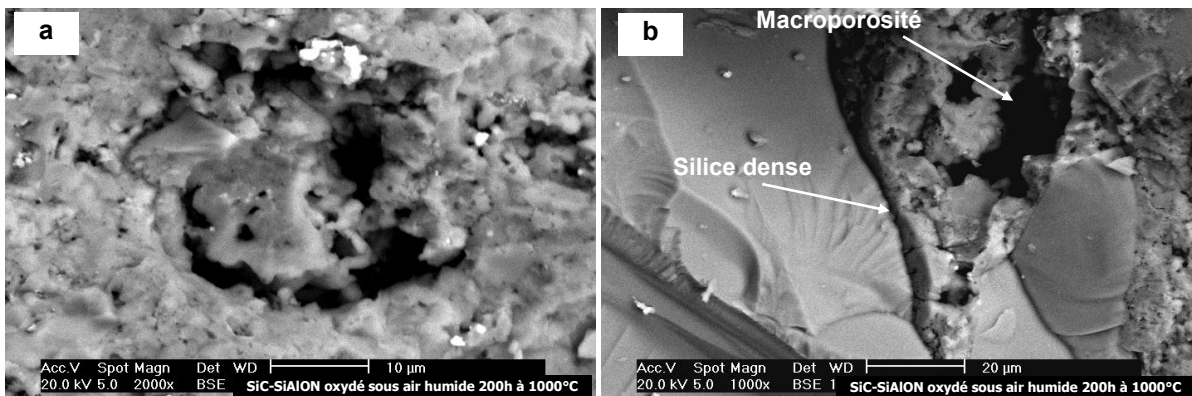
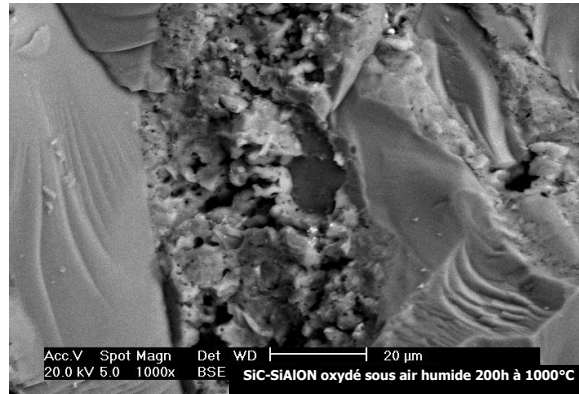


Figure IV- 54 : Morphologie du matériau SiC-SiAlON après oxydation à 1000°C sous air saturé en eau (a) élément structurant et (b) couche de silice dense formée en bordure d'une macroporosité.

L'interface agrégat/phase liante ne présente pas de défauts pouvant induire une fragilisation du matériau à ce niveau (Figure IV- 55).



**Figure IV- 55 : Morphologie du matériau SiC-SiAlON après oxydation à 1000°C sous air saturé en eau : interface SiC/phase liante.**

Ainsi, l'oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1000°C, sous air saturé en eau a engendré des évolutions microstructurales qui conduisent à une rupture transgranulaire de ce réfractaire. Il apparaît que la passivation de ce matériau en présence d'humidité se produit à plus basse température que pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les cinétiques déterminées en ATG sous air ambiant (Figure IV- 7) ont montré que dès 1100°C, une telle passivation était présente. Ces observations microstructurales confirment que sous air saturé en eau, cette passivation a lieu dès 1000°C. Pour ce matériau, la température de transition entre les régimes basses températures et hautes températures peut être considérée comme sensible au taux d'humidité dans l'air.

## **V. Discussion de l'influence de l'oxydation sur les évolutions microstructurales et sur le comportement thermomécanique après oxydation sous différentes atmosphères : cas du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

La fin de ce chapitre a pour objectif d'établir des relations plus précises entre les évolutions microstructurales, provoquées par l'oxydation hautes températures des deux réfractaires étudiés, et leur comportement thermomécanique. Cette discussion est centrée sur la synthèse des principaux résultats obtenus sur le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en termes d'évolutions microstructurales et de comportements thermomécaniques. Elle tient compte des évolutions avec le niveau de température et la durée de pré-oxydation, ainsi que la teneur en humidité de l'atmosphère oxydante.

Les régimes d'oxydation basses températures et hautes températures sont considérés en premier lieu pour le cas de l'oxydation sous air ambiant. En second lieu, l'influence de la présence d'humidité dans l'air est traitée, avec une attention particulière concernant le comportement à l'oxydation et ses conséquences sur le comportement thermomécanique.

Les comportements à l'oxydation du matériau SiC-SiAlON, avec chaque régime

d'oxydation et selon les deux atmosphères considérées, sont traités de manière plus synthétique dans la conclusion, en détaillant les points communs et les différences de comportement avec le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### ***V.1 Oxydation basses températures sous air ambiant***

Les cinétiques d'oxydation basses températures montrent que l'oxydation a lieu de façon continue dans le matériau lors d'une exposition de longue durée. Dans ce cas, la réaction d'oxydation est principalement contrôlée par la diffusion de l'atmosphère oxydante dans le matériau, via le réseau de porosité (Grathwohl, G. et al., 1978). Les résultats indiquent que les produits de la réaction, après oxydation à 1000°C, correspondent à de la silice cristallisée sous forme de tridymite et de cristobalite. Ces variétés de silice ne se forment cependant qu'à partir d'une certaine température puisque dans le cas de l'oxydation à 800°C, aucun produit d'oxydation cristallisé n'est présent dans le matériau.

Ainsi, après une longue exposition à 1000°C, la morphologie des éléments structurants de la phase liante présente un aspect oxydé. L'état d'oxydation d'un de ces éléments dépend de sa situation dans la phase liante. En bordure de macroporosité, il n'est remarquable que par son cœur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β dont les baguettes sont recouvertes de silice. Dans un autre site, plus éloigné d'une macroporosité, seuls les grains équiaxes et les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α ont changé de morphologie. Ceci confirme les constatations de Wang et de Zymła (Zymła, A. et al., 2004; Wang, Z. et al., 2009) concernant l'oxydation préférentielle de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α du fait de sa plus forte surface spécifique et bien que l'oxydation de la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β soit favorisée au plan thermodynamique.

A partir de ces constatations, un processus d'oxydation, propre aux basses températures, peut être proposé. Au début de l'oxydation, l'atmosphère commence à diffuser dans le matériau par les macroporosités. Elle diffuse ensuite dans la phase liante via les porosités interparticulaires puis intraparticulaires, oxydant tout d'abord dans les éléments structurants les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α puis les grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. La réaction d'oxydation concerne d'autant plus ces deux morphologies de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qu'elles sont caractérisées par des grains de petites dimensions. Le cœur de ces éléments, en forme de baguette de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, s'oxyde plus lentement. Ainsi l'atmosphère oxydante diffuse dans la phase liante de façon homogène, oxydant d'abord les éléments structurants de leur périphérie vers le cœur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β.

Comme la formation de SiO<sub>2</sub> par oxydation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entraîne une expansion volumique, la porosité intraparticulaire, contenue dans les éléments structurants, est donc progressivement réduite avec la durée de l'oxydation. Cette particularité de l'oxydation basses températures est détectable lors de la caractérisation du réseau de porosité par porosimétrie mercure, en particulier par l'intermédiaire de trois paramètres : l'amplitude de la boucle d'hystérèse lors d'un cycle extrusion-intrusion, la valeur du diamètre de début d'extrusion et le volume cumulé total de mercure introduit dans le réseau de porosité. L'évolution de ces trois paramètres avec les conditions d'oxydation basses températures confirme la fermeture progressive d'une classe de porosité de faible diamètre dans ce régime et lorsque la durée d'oxydation augmente. Plusieurs résultats indiquent que c'est la porosité intraparticulaire qui est le siège principal de ce phénomène de fermeture.

Sous forme d'un modèle phénoménologique, la Figure IV- 56 synthétise les évolutions microstructurales liées à l'oxydation basses températures sous air ambiant, en particulier les évolutions du réseau de porosité avec la durée d'oxydation.

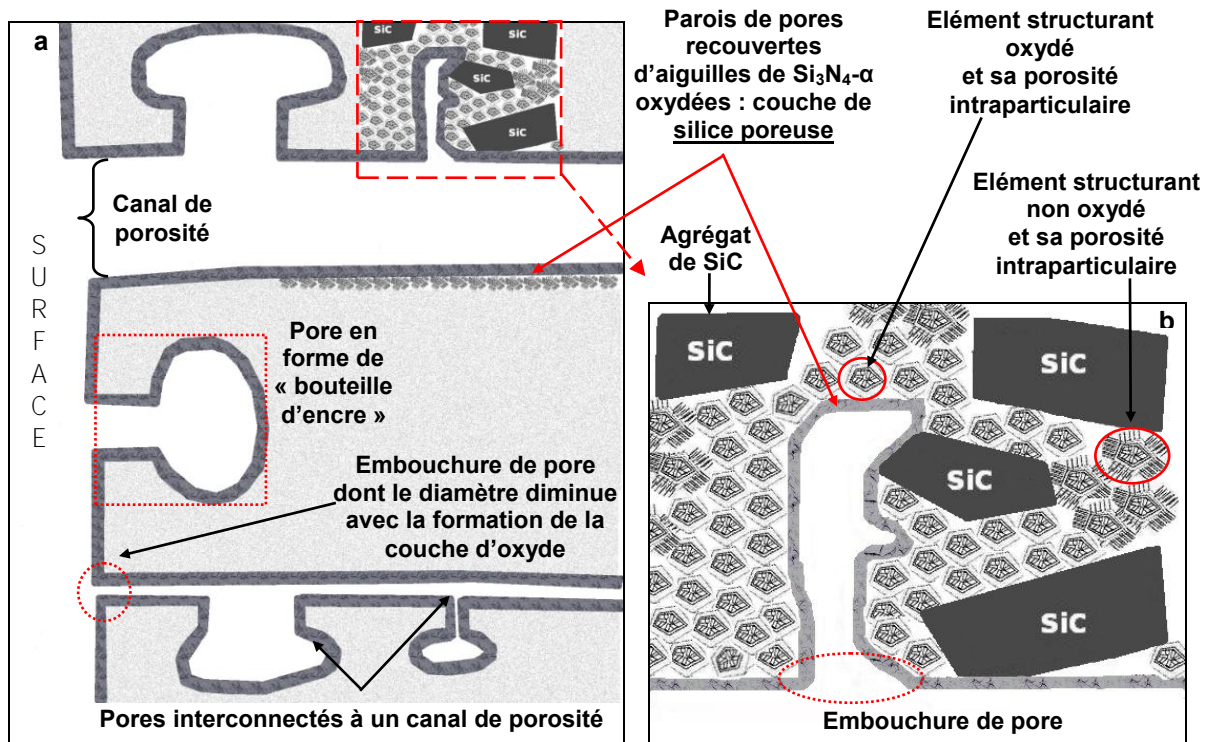


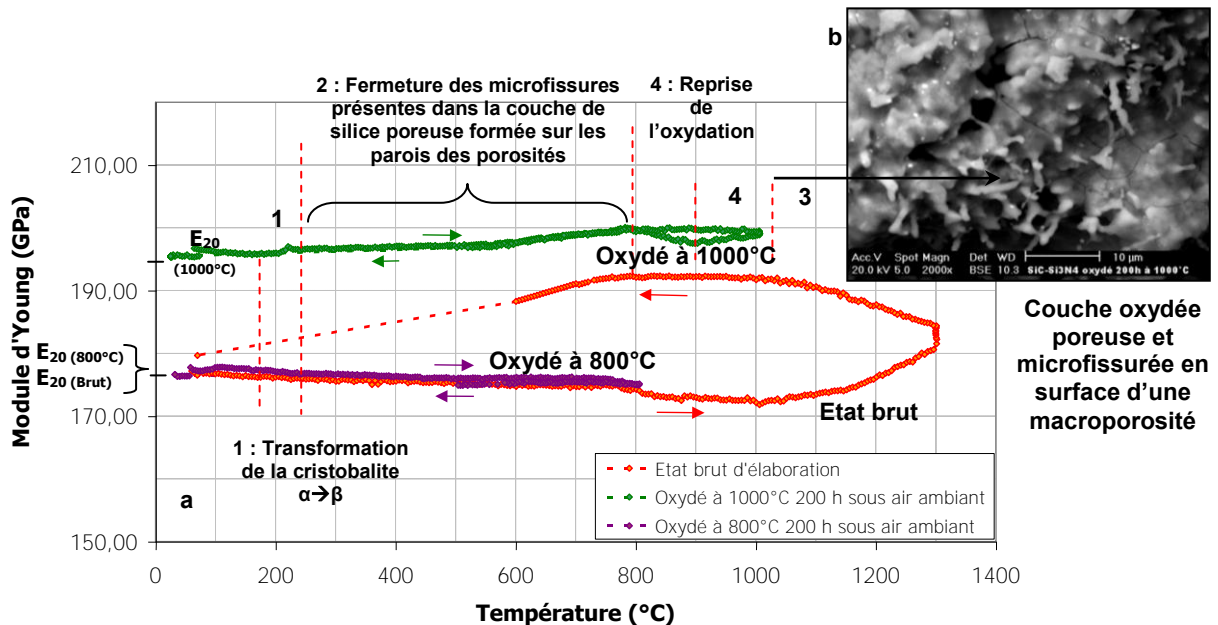
Figure IV- 56 : Modélisation phénoménologique des évolutions microstructurales dues à l'oxydation basses températures du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) à l'échelle macroscopique et (b) à l'échelle microscopique.

Lors de l'oxydation longue durée à 800°C, les modifications microstructurales du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont de faible importance puisque cette température correspond au début du processus d'oxydation de ces matériaux. Ainsi, après oxydation sous air ambiant à 800°C pendant 200 heures, la valeur du module d'Young à 20°C est similaire à celle de l'état brut, soit 177 GPa. De même, l'évolution du module d'Young avec la température présente une allure similaire après oxydation sous air ambiant à 800°C et à l'état brut, comme l'illustre la Figure IV- 57.

Après une oxydation longue de 200h à 1000°C, la valeur du module d'Young à 20°C a augmenté jusqu'à 195 GPa, du fait du comblement d'une partie de la porosité par de la silice. Par ailleurs, cette valeur augmente légèrement avec la température, signifiant la fermeture progressive de microfissures lors de la montée en température. Ces microfissures se situent notamment dans la couche de silice poreuse qui s'est formée au niveau des canaux de porosité, au cours de l'oxydation (Figure IV- 57-b). Elles peuvent, en grande partie, être attribuées au fort différentiel entre le coefficient de dilatation de la silice et ceux de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivement proches de  $2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et de  $5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . De plus, certaines microfissures ont également pour origine la transformation allotropique de la cristobalite qui, lors du refroidissement, génère des contraintes supplémentaires dans la couche de silice poreuse, notamment dans la plage de température de cette transformation allotropique, vers 200°C. Toutefois, cette contribution doit rester limitée puisque l'analyse des phases cristallines ne montre qu'une très faible quantité de cristobalite formée au cours de ce régime basses

températures. De plus, les résultats d'échographie ultrasonore ne mettent pas en évidence une évolution du module caractéristique de la présence de cristobalite dans son domaine de transformation, vers 200°C.

Au-delà de 800°C, le module d'Young du matériau pré-oxydé à 1000°C durant 200h commence à décroître (Domaine 3). Cette évolution peut s'expliquer par le fait que l'ensemble des microfissures s'est refermé et par la diminution classique de la rigidité d'un matériau avec l'élévation de la température. Une autre contribution possible à cette décroissance peut aussi résider dans l'apparition de phases vitreuses. A partir de 900°C, le module d'Young augmente à nouveau, indiquant la reprise de l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Domaine 4).



**Figure IV- 57 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation basses températures (800°C et 1000°C) et à l'état brut (a) ; (b) Présence de microfissures sur les parois oxydées d'une macroporosité, après 200 h d'oxydation à 1000°C, sous air ambiant.**

Le comportement thermomécanique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après oxydation basses températures reste linéaire élastique fragile, tant lors d'essais à température ambiante qu'à la température d'oxydation. Par ailleurs, d'après les résultats présentés dans le Chapitre III, la contrainte à la rupture en flexion augmente avec la température d'essai. D'une part, la fermeture des microfissures, liée à la montée en température, est cohérente avec l'augmentation de la contrainte à la rupture lorsque la température augmente. D'autre part, le comblement d'une partie de la porosité par une phase solide de type oxyde peut également favoriser l'augmentation de la résistance à la rupture du matériau. Ce phénomène est en accord avec celui précédemment constaté par Ding, comme illustré à la Figure I-30 (Ding, S. et al., 2007).

Il est maintenant intéressant de considérer l'influence de la durée d'oxydation sur le comportement mécanique puisque des évolutions différentes ont été observées en fonction de la température d'oxydation. Dans le domaine basse température, lorsque la durée d'oxydation augmente, la quantité de silice formée est plus importante. Elle provient de la transformation en silice d'une partie du volume de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mais aussi du comblement partiel de la porosité.

Ces deux phénomènes, dont les répercussions sur le module d'Young sont antagonistes, entraînent finalement l'augmentation du module d'Young du matériau. Dans le cas de l'oxydation à 800°C, lorsque la durée d'oxydation passe de 200h à 500h, la contrainte à la rupture à 800°C augmente (Figure III- 12). Ceci peut d'une part, être attribué à l'augmentation de la quantité de SiO<sub>2</sub> formée et d'autre part, au mécanisme de refermeture des microfissures. A cette température, la silice présente dans le matériau reste solide et conserve un comportement élastique. Au contraire, pour une température d'oxydation et d'essai à 1000°C, la contrainte à la rupture diminue lorsque la durée d'oxydation augmente. Ceci peut être attribué à la formation d'une plus grande quantité de silice dont le comportement comprend une composante de viscoplasticité.

## V.2 Oxydation hautes températures sous air ambiant

Comme il a été montré dans ce chapitre, l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bascule vers le régime hautes températures, entre 1000°C et 1200°C. Dans ce régime, la cinétique d'oxydation correspond à une prise de masse très forte au début de l'exposition à l'atmosphère oxydante, puis après quelques heures d'oxydation, elle ralentit fortement. Ce régime peut être dissocié en deux domaines qui sont régis par des phénomènes distincts.

Le premier domaine du régime hautes températures correspond à l'exposition de la surface externe et interne du matériau à l'atmosphère oxydante. En effet, l'atmosphère oxydante diffuse dans le matériau via les canaux de porosité mais aussi via les pores en forme de « bouteille d'encre » qui sont interconnectés soit aux canaux, soit à la surface par l'intermédiaire d'embouchures. Sous l'action de la température élevée, les phases nitrurées s'oxydent rapidement, en particulier les aiguilles recouvrant les parois de ces porosités. Ainsi, la transformation des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α en silice est favorisée par leur localisation dans le matériau mais aussi par la forte surface spécifique qui les caractérise. En plus des aiguilles recouvrant les parois des porosités citées précédemment, ce domaine concerne les éléments structurants situés en bordure de ces dernières. Dans ce cas, le cœur de ces éléments présente peu de changements morphologiques dus à l'oxydation, alors que les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α ainsi que les grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, fortement oxydés, forment une phase dense par oxydation. Par ailleurs, l'observation d'éléments structurants situés dans des sites éloignés de telles porosités montre peu de modifications de leur morphologie corroborant ainsi la localisation de l'oxydation aux parois des canaux de porosités et aux embouchures de pores qui leur sont interconnectés. Ainsi, l'observation de l'avancement de l'oxydation en fonction de la localisation dans le matériau montre que ce domaine concerne une courte durée puisque seuls les éléments structurants, situés en bordure des porosités, sont oxydés (Figure IV- 58-b).

Ce régime d'oxydation entraîne donc la formation rapide d'une couche d'oxyde sur les parois des canaux de porosité et des embouchures de pores, protégeant le reste du matériau de l'oxydation. Ainsi, la transformation des aiguilles forme rapidement une couche dense de silice, passivant le reste du matériau par rapport à l'atmosphère oxydante. Cette couche est constituée de cristaux de silice, majoritairement de cristobalite et en plus faible proportion de tridymite, qui sont enrobés dans une phase amorphe.



La transition vers le second domaine du régime hautes températures a lieu lorsque les parois des porosités, citées précédemment et exposées à l'atmosphère oxydante, sont recouvertes d'une couche de silice dense. Le ralentissement de l'oxydation n'est donc pas seulement lié au résultat de l'oxydation de la surface extérieure de l'échantillon, c'est à dire à la formation d'une couche de silice fermant l'ensemble des classes de porosités débouchantes sur la surface extérieure. Ce ralentissement provient davantage de la formation d'une couche de silice dense tant à la surface extérieure de l'échantillon (au niveau des zones microporeuses constituées d'éléments structurants) qu'à la surface interne des macropores et des embouchures de pores interconnectés (Figure IV- 58-a). Ce dernier phénomène correspond au colmatage des macropores.

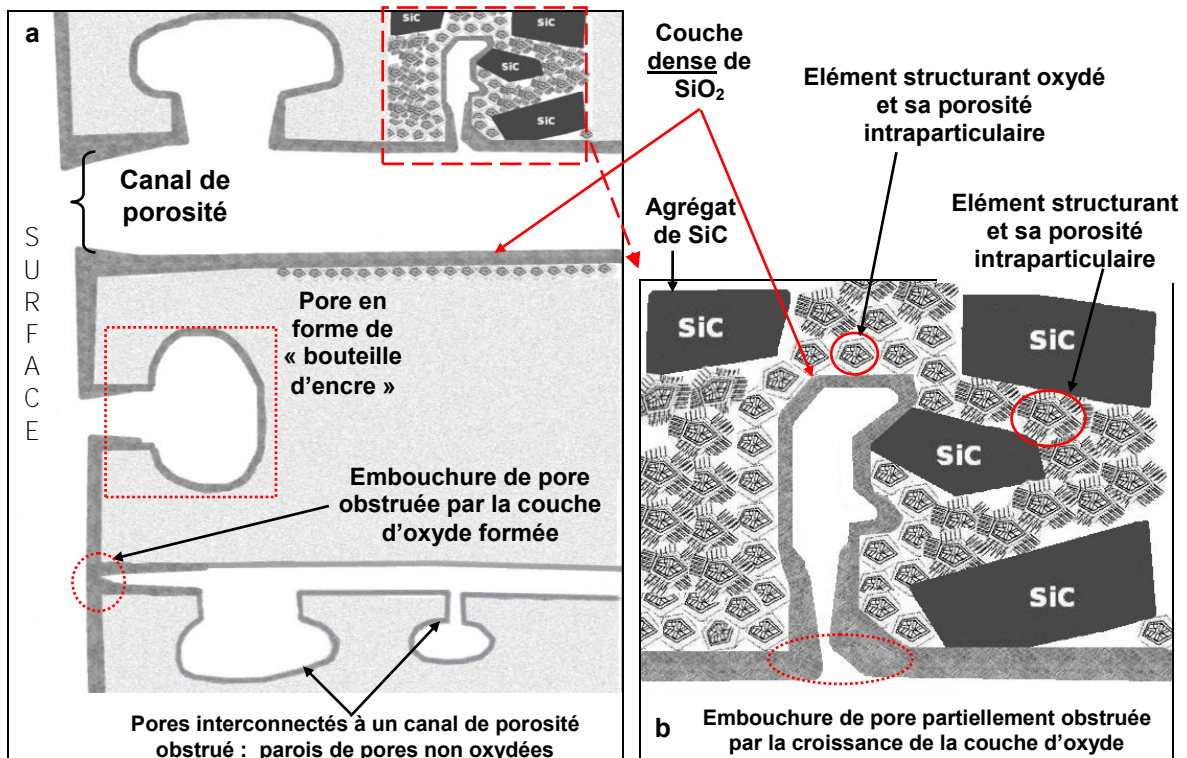


Figure IV- 58 : Modélisation des évolutions microstructurales après une oxydation longue durée à hautes températures du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) à l'échelle macroscopique et (b) à l'échelle microscopique.

La confirmation de ce mécanisme peut se faire à partir d'une estimation du diamètre des pores qui sont obturés après 4 heures d'oxydation à 1200°C. Pour cela, une voie possible peut consister à considérer des travaux antérieurs qui avaient pour objectif de permettre la détermination des temps de blocage de l'oxydation pour des matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poreux. En considérant, par exemple, les travaux de Belair (Belair, P., 1988), après 4 heures d'oxydation à 1200°C, le diamètre moyen des pores fermés par l'oxydation est estimé à 0,2 µm. Une telle valeur correspond à une partie de la porosité intraparticulaire des éléments structurants : celle située entre les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et entre les grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α. Transposer une estimation faite pour un matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poreux au cas d'un matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doit être réalisé avec précaution. Néanmoins, cela permet d'estimer un ordre de grandeur de la classe de porosité fermée lors de l'oxydation.

Le colmatage ayant principalement lieu au niveau des parois des macroporosités (canaux de porosités et pores en forme de « bouteille d'encre »), la prise de masse dans le premier

domaine est fortement sensible à la quantité de macropores présente dans l'échantillon. Ce phénomène, propre au régime d'oxydation à hautes températures, permet d'expliquer la plus forte sensibilité à l'échantillonnage du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> observée lors de la détermination de quelques propriétés physiques après oxydation à 1200°C.

La présence de silice dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 1200°C a une incidence sur les évolutions du module d'Young à hautes températures (Figure IV- 59). A température ambiante, la formation de la silice, en bordure des parois de porosités, diminue le taux de porosité contenu dans le matériau, impliquant l'augmentation du module d'Young par rapport à l'état brut. Cependant, cette couche d'oxyde est répartie de façon locale dans le matériau et non, comme dans le cas de l'oxydation à basse température, de façon homogène dans toute la phase liante. Le comblement de la porosité dans la phase liante après oxydation à 1200°C a un effet moins bénéfique sur le comportement thermomécanique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qu'après oxydation à 1000°C. Ainsi, la valeur du module d'Young à 20°C est plus faible après oxydation à 1200°C qu'à 1000°C.

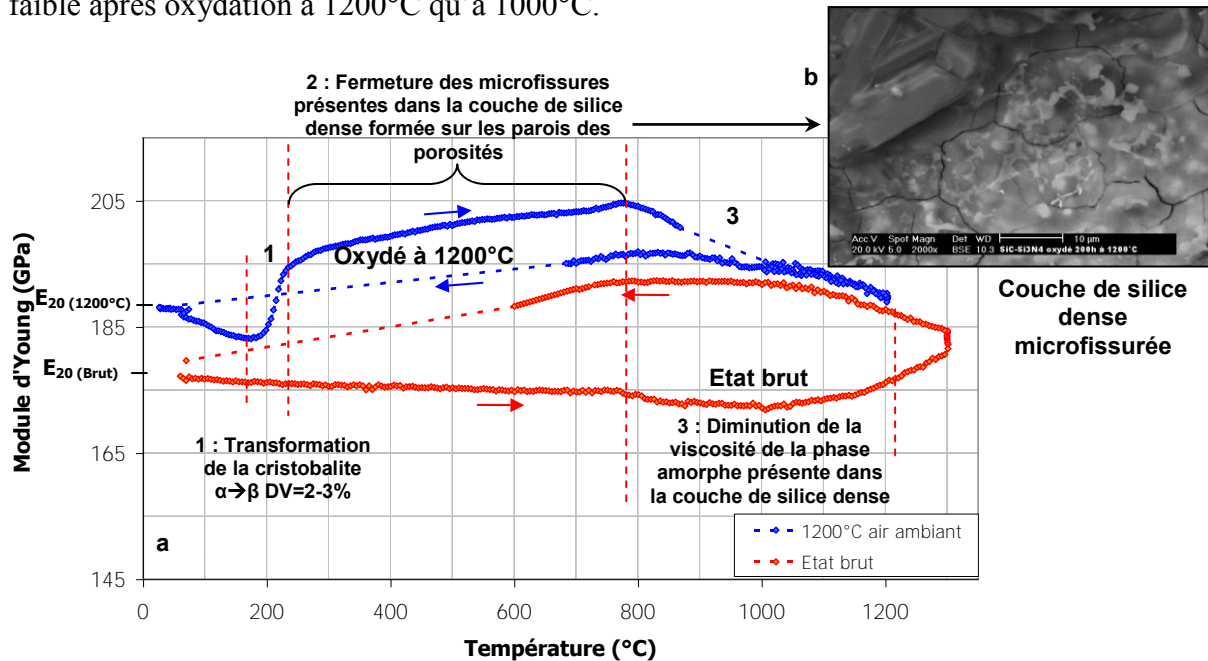


Figure IV- 59 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à hautes températures (1200°C) et à l'état brut (a) ; (b) Présence de microfissures sur les parois d'une macroporosité après 200h d'oxydation à 1200°C, sous air ambiant.

Lors d'une élévation de la température, ce module augmente fortement vers 200°C, en relation avec la forte expansion volumique liée à la transformation allotropique de la cristobalite (Domaine 1). Puis, le module d'Young continue d'augmenter progressivement avec la montée en température, sous l'action de la fermeture progressive de microfissures (Domaine 2). Cet effet est plus marqué après oxydation à 1200°C car les microfissures présentes dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont probablement plus ouvertes et plus nombreuses qu'à 1000°C. Ces dernières, formées au refroidissement par le différentiel de dilatation entre la silice et SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cité au paragraphe précédent, et par la transformation allotropique de la cristobalite, se situent principalement dans la couche dense de silice, comme observé sur la micrographie de la Figure IV- 59-b.

Au-delà de 800°C, le module d'Young diminue, atteignant à 1200°C la valeur du module à

20°C (Domaine 3). Il semble que la phase amorphe enrobant les cristaux de silice développe un comportement visqueux et que sa viscosité diminue progressivement avec l'augmentation de la température. Dans ce domaine 3, la réversibilité des variations du module d'Young confirme l'évolution de la viscosité de la phase amorphe avec la température.

Par ailleurs, les mécanismes physico-chimiques entraînant les évolutions microstructurales lors de l'oxydation hautes températures des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permettent d'expliquer les évolutions de leur comportement thermomécanique, et notamment le fait qu'il présente peu de différences avec celui à l'état brut d'élaboration, comme présenté dans le Chapitre III. D'une part, après oxydation à hautes températures, le comportement reste linéaire élastique fragile. La contrainte à la rupture en flexion à 20°C est diminuée de 32% par rapport à la valeur à l'état brut, du fait de la présence des nombreuses microfissures citées précédemment. A hautes températures, elle est similaire à celle à l'état brut d'élaboration du fait de la refermeture des microfissures.

D'autre part, la valeur de la contrainte à la rupture à hautes températures évolue peu avec la durée d'oxydation. En effet, après colmatage des macropores, les évolutions microstructurales de la phase liante sont confinées à la surface externe des échantillons et aux parois des macropores.

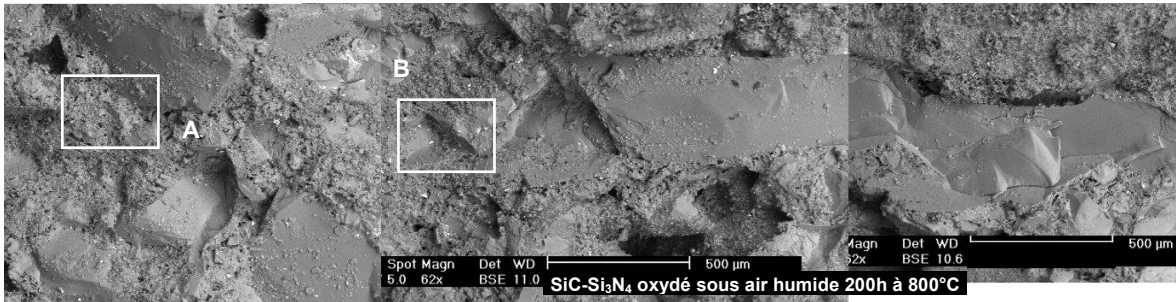
### **V.3 Influence de la présence d'eau**

Des résultats présentés et commentés précédemment montrent que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante a un fort impact sur les mécanismes d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, modifiant fortement son comportement thermomécanique. Comme pour l'oxydation sous air ambiant, deux régimes d'oxydation peuvent être distingués selon la température. Afin de caractériser le rôle de la vapeur d'eau sur les évolutions microstructurales ainsi que sur le comportement thermomécanique, le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été oxydé selon la norme (ASTMC863-00).

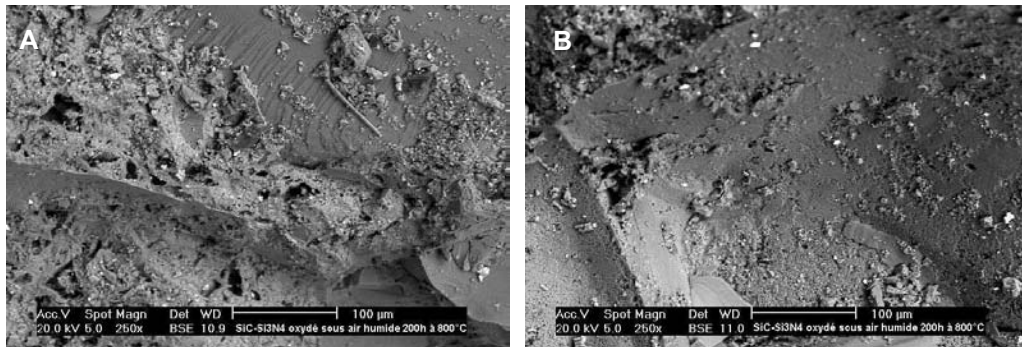
Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que la phase liante est fortement affectée après oxydation basses températures, entraînant la forte diminution des propriétés mécaniques du matériau. A l'opposé, après oxydation hautes températures, le comportement thermomécanique est peu affecté par rapport à l'oxydation sous air ambiant.

#### **V.3.A Influence sur le régime d'oxydation basses températures**

Les analyses, tant microstructurales que thermomécaniques, du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> montrent de fortes évolutions après oxydation basses températures et en présence d'une importante teneur en vapeur d'eau. Ainsi, après sollicitation mécanique à température ambiante du matériau pré-oxydé sous vapeur d'eau, l'observation des faciès de rupture (Figure IV- 60), dans la zone de sollicitation en traction, met en évidence une rupture très majoritairement intergranulaire. En effet, le faciès révèle d'une part, la présence d'agrégats déchaussés (Figure IV- 61-A) et d'autre part, la présence de logements, ou cavités, laissés par l'extraction des agrégats (Figure IV- 61-B). La rupture intergranulaire est propre à ce régime d'oxydation puisque lors de l'oxydation sous air ambiant, le mode de rupture du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est clairement transgranulaire (Chapitre III, III.1.A).

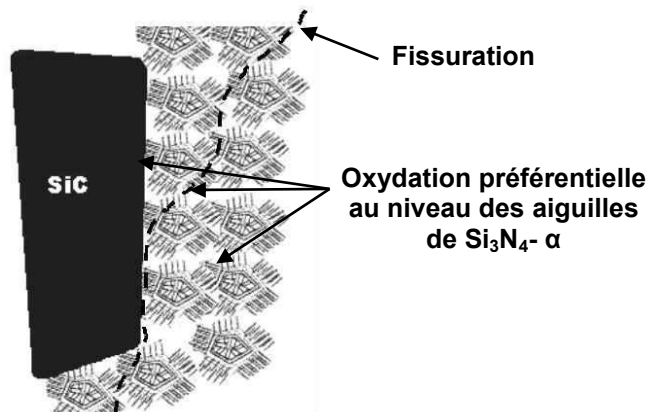


**Figure IV- 60 : Faciès de rupture d'une éprouvette de flexion 4-points du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (zone en traction) rompue à 20°C après oxydation à 800°C sous air saturé en eau pendant 200h : rupture intergranulaire.**



**Figure IV- 61 : Zoom des zones A et B de la Figure IV- 60 : A : surface d'un agrégat de SiC déchaussé et B : surface d'une cavité dans la phase liante.**

A plus fort grandissement, l'observation de ces faciès met en évidence de nombreuses aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α oxydées (Figure IV- 61). Il s'agit d'une différence forte avec les observations de la phase liante réalisées après oxydation sous air ambiant, observations mettant en évidence de nombreux cœurs d'éléments structurants. Dans le cas de vieillissements sous air saturé en eau, la fissuration se produit donc au niveau des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, périphériques aux éléments structurants. Ainsi, l'oxydation sous air humide semble particulièrement affecter les aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, aiguilles jouant un rôle essentiel sur les propriétés et sur le comportement mécanique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il résulte de cette oxydation un affaiblissement des liaisons entre les éléments structurants ainsi qu'un affaiblissement de la liaison agrégat/matrice. La propagation de la fissuration est donc de type intergranulaire et « inter-éléments structurants », comme schématisé à la Figure IV- 62.



**Figure IV- 62 : Schématisation du chemin de propagation d'une fissure dans la microstructure du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après oxydation basses températures, sous air saturé en eau.**

Par ailleurs, la présence de vapeur d'eau en grande quantité dans l'air oxydant à basse température semble aussi favoriser la transformation d'autres phases de la phase liante comme, par exemple, l'oxynitride (Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>). En effet, l'analyse des diffractogrammes de rayons X montre la disparition de cette phase sous forme cristalline après oxydation basses températures et seulement sous air saturé en eau. La phase Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> est difficile à localiser dans la phase liante lors des observations microstructurales du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étudié, ainsi que dans d'autres travaux de recherche (Lopez, H. F. et al., 1998; Rakshit, J. et al., 2002), malgré son identification en DRX. Des observations MET d'un matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> montrent que Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> se situe notamment à l'interface SiC/phase liante (Edwards, D. P. et al., 1994). Sa présence dans le matériau proviendrait alors de la fine couche de silice contenue sur les agrégats de SiC lors de la mise en oeuvre de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

L'observation à fort grandissement d'une interface SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ainsi que l'analyse de sa composition chimique, a révélé une oxydation préférentielle aux interfaces. Par ailleurs, la prise de masse est plus élevée en présence de vapeur d'eau que sous air ambiant. Ainsi, il se peut que, sous l'action de la vapeur d'eau, la phase Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> se soit transformée en phase amorphe d'une part et que, d'autre part, la surface des agrégats de SiC se soient oxydés de façon plus prononcée que sous air ambiant. Ainsi, le régime d'oxydation basses températures sous air saturé en eau favoriserait la présence d'une couche d'oxyde aux interfaces SiC/phase liante, probablement à l'état vitreux puisque la silice cristalline n'est pas présente sur les diffractogrammes. Ce scénario est possible mais il reste à confirmer par des études complémentaires focalisées sur la nature et sur la composition de la phase oxyde qui est présente à l'interface SiC/phase liante ainsi qu'au niveau du mécanisme d'oxydation activé par la va

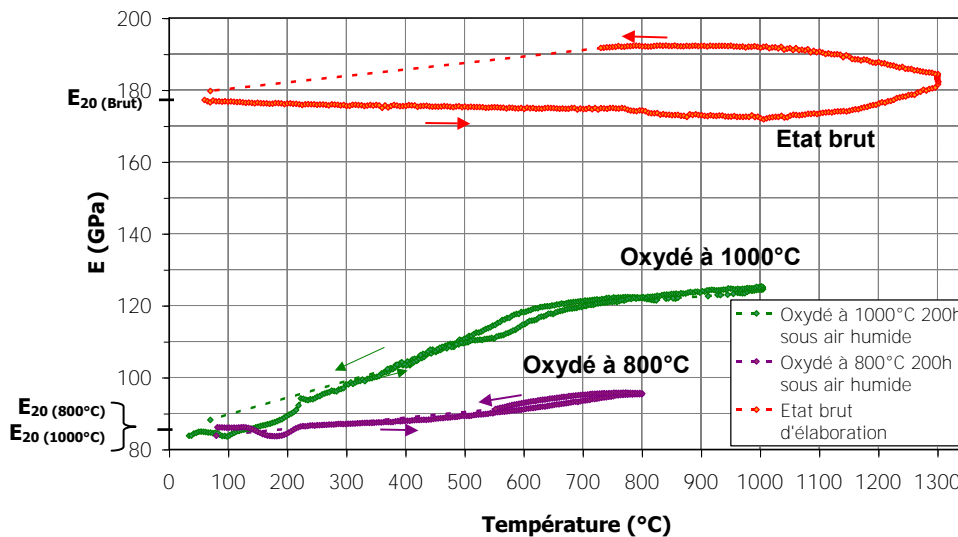
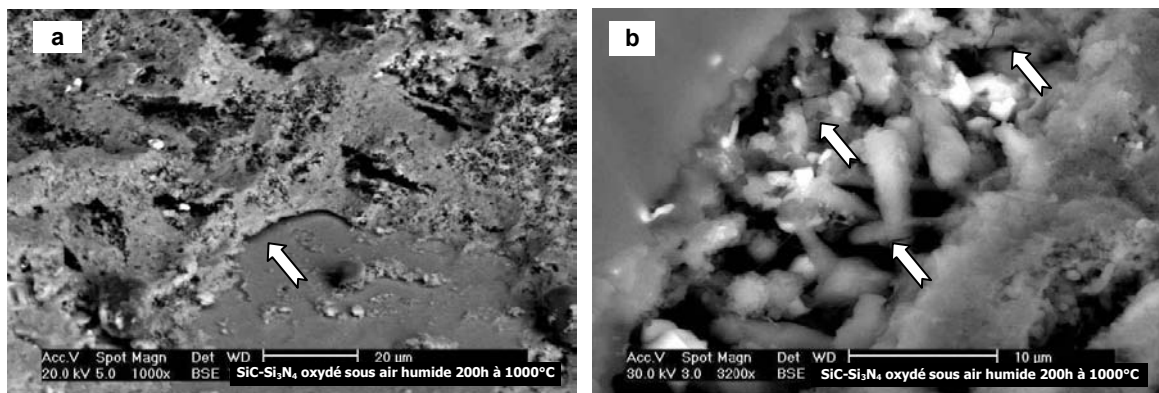


Figure IV- 63 : Evolution du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation basses températures sous air saturé en eau (800°C et 1000°C) avec celui à l'état brut pour comparaison.

Ainsi, les modifications microstructurales des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α et des interfaces SiC/phase liante permettent d'expliquer la perte des propriétés mécaniques du matériau après oxydation sous air humide dans le régime basses températures (Figure III- 21). En effet, d'une part, la contrainte à la rupture à température ambiante est fortement diminuée par rapport à la valeur après oxydation sous air ambiant, tant après oxydation à 800°C (57,7%)

qu'après oxydation à 1000°C (50,7%). D'autre part, le module d'Young à 20°C est proche de 85 GPa pour les deux températures d'oxydation du régime basses températures, soit une valeur deux fois inférieure à celle de l'état brut (Figure IV- 63).

De même à hautes températures, la contrainte à la rupture est fortement diminuée (-50,7% à 800°C et -38,6% à 1000°C). Ces valeurs sont tout de même plus élevées que celle à température ambiante, ainsi que celles du module d'Young. Ainsi, des évolutions microstructurales améliorant la tenue mécanique du matériau ont lieu avec la montée en température. C'est par exemple le cas du module d'Young, comme cela est visible sur la Figure IV- 63. L'amélioration des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la température peut majoritairement être attribuée à la fermeture de microfissures. Ces dernières sont présentes sous formes de décohésions au niveau des interfaces SiC/phase liante (Figure IV- 64-a) ou encore sous forme de microfissures dans la phase liante (Figure IV- 64-b).



**Figure IV- 64 : Microstructure du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 1000°C sous air saturé en eau : présence de décohésions aux interfaces SiC/phase liante (a) et microfissures dans la phase liante (b).**

L'origine de ces décohésions est tout d'abord en relation avec la mise en tension des interfaces lors du refroidissement du matériau après oxydation et en raison du différentiel de coefficient de dilatation entre la silice, SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'affaiblissement de l'interface participe aussi à ces décohésions. En effet, si la microstructure est affectée par l'oxydation au niveau de l'interface, cette dernière n'est plus suffisamment résistante pour supporter les contraintes internes liées aux différences de coefficients de dilatation des différents constituants du réfractaire. Lors de la montée en température, les contraintes internes diminuent, les défauts se referment, le module d'Young augmente donc avec la température (Figure IV- 63).

Par ailleurs, les évolutions du module d'Young avec la température du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé à 1000°C sous air saturé en eau montre une forte croissance jusqu'à environ 600°C, puis une croissance ralentie au-delà (Figure IV- 63). Ces évolutions sont réversibles lors de la descente en température. Des évolutions similaires ont été observées par Doncieux et al. (Doncieux, A. et al., 2010) dans un matériau contenant du quartz. La forte augmentation du module aux basses températures peut être reliée au fort coefficient de dilatation du quartz  $\alpha$  puis la transformation allotropique du quartz à 573°C. Ainsi, au-dessus de cette température, le module d'Young du matériau croît plus lentement du fait du faible coefficient de dilatation du quartz  $\beta$ . Toutefois, dans ce cas, le quartz serait présent en faible quantité, peut-être localisé aux interfaces agrégat/phase liante, puisqu'il n'apparaît pas dans l'analyse des phases cristallines réalisée par DRX. Cette forme allotropique de SiO<sub>2</sub> a déjà été observée lors de

l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se formant principalement à la surface des agrégats de SiC et dans une moindre mesure dans la phase liante (Elstner, I. et al., 1995). Ce comportement n'est pas réellement détectable dans le cas d'une pré-oxydation sous air saturé en eau réalisée à 800°C.

Cependant, la valeur du module d'Young à hautes températures reste très inférieure à la valeur du matériau à l'état brut d'élaboration, indiquant la participation d'un autre mécanisme à l'altération du matériau en présence de vapeur d'eau. Le comportement non-linéaire, observé lors de la sollicitation en flexion à hautes températures (Figure III-21-b), indique la présence d'une composante viscoplastique dans le comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation dans ce régime. L'existence de cette composante viscoplastique est confirmée par le résultat d'un essai de fluage réalisé à 1000°C, sous une contrainte de 20 MPa et sur une éprouvette de réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydée sous air saturé en eau à 1000°C pendant 200h (Figure IV- 65). Ce résultat est comparé aux courbes d'essais de fluage isotherme réalisés, sous une contrainte de 40 MPa à l'état brut d'élaboration et après oxydation à 1000°C sous air ambiant pendant 200h. Cette comparaison met en évidence que le matériau oxydé sous air saturé en eau à 1000°C est plus sensible au fluage puisque les niveaux de déformation et la vitesse de déformation sont les plus élevées alors que les niveaux de contrainte appliquée est deux fois plus faible que pour les deux autres essais. La présence de phases vitreuses en plus forte quantité dans le matériau pré-oxydé sous air saturé en eau semble une hypothèse réaliste pour expliquer de telles évolutions du comportement thermomécanique.

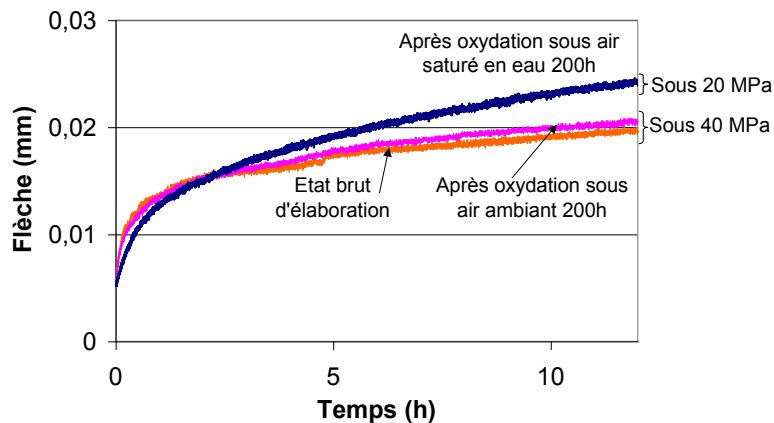


Figure IV- 65 : Fluage isotherme à 1000°C du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air saturé en eau à 1000°C et sous 20 MPa, comparaison avec le fluage isotherme à 1000°C du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut d'élaboration et après oxydation sous air ambiant à 1000°C et sous 40 MPa.

### V.3.B Influence sur le régime d'oxydation hautes températures

Dans le cas de l'oxydation haute température sous air saturé en eau, les évolutions constatées du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se rapprochent de celles obtenues sous air ambiant. En effet, une couche dense de silice est présente sur les parois des canaux de porosités et elle est constituée de grains de cristobalite qui sont enrobés par un film vitreux. La présence de vapeur d'eau en forte quantité augmente la vitesse de réaction, agissant sur la cinétique d'oxydation avec les mêmes effets qu'une augmentation de la température. Ainsi la couche passivante se forme plus rapidement sur les parois des macroporosités ainsi qu'aux

embouchures de pores que lors de l'oxydation sous air ambiant. Ceci permet d'expliquer la plus faible prise de masse constatée en présence de vapeur d'eau après 200h d'oxydation (Figure IV- 5). Ces conditions d'oxydation hautes températures ont donc un caractère davantage protecteur de la phase liante contre l'oxydation que pour l'oxydation basses températures.

Un autre résultat, commun avec ceux obtenus dans le cas de l'oxydation hautes températures sous air ambiant, réside dans le fait que la rupture du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation en présence de vapeur d'eau est transgranulaire. A titre d'illustration, les Figure IV- 66-a et Figure IV- 66-b permettent de constater que la rupture de l'éprouvette s'est effectuée par une rupture purement intragranulaire des agrégats de SiC (Figure IV- 67), faisant apparaître des facettes clivées exemptes de toutes traces de phase liante. Ce mode de rupture confirme donc que, comme sous air ambiant, le régime d'oxydation hautes températures est passivant.

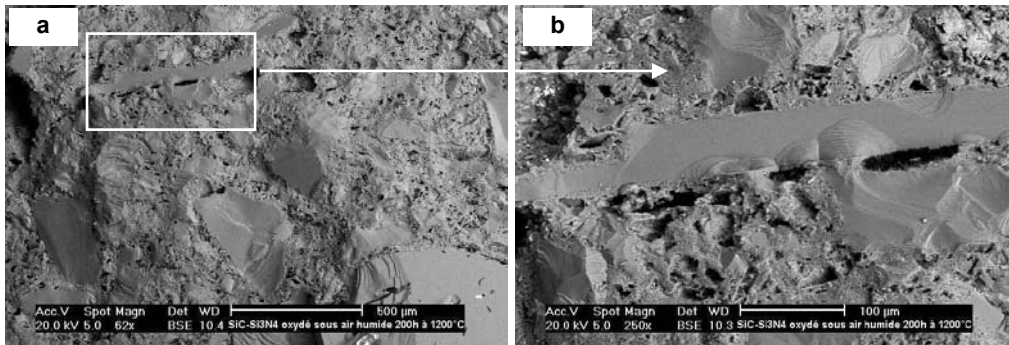


Figure IV- 66 : Faciès de rupture d'une éprouvette de flexion 4-points du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (zone en traction) rompue à 20°C, après oxydation à 1200°C sous air saturé en eau pendant 200h : (a) rupture transgranulaire et (b) clivage des agrégats de SiC.

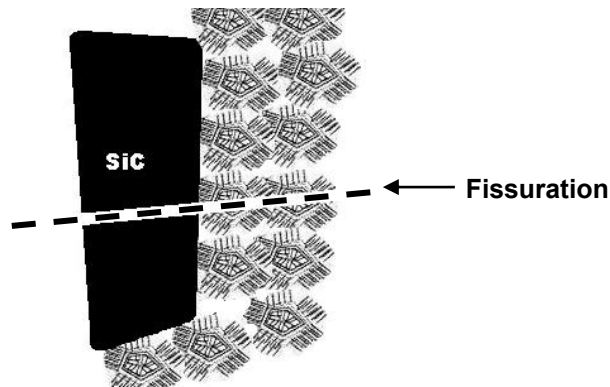


Figure IV- 67 : Schématisation du chemin de propagation d'une fissure dans la microstructure du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation sous air saturé en eau dans le domaine hautes températures.

Par ailleurs, comme pour l'oxydation basses températures, la phase Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> n'est plus présente sous forme cristalline, après oxydation en présence de vapeur d'eau. Cependant, ce qui diffère ici de l'oxydation basses températures est la présence d'un taux important de cristobalite, caractérisée par un pic de DRX de plus forte intensité que ceux présents après oxydation sous air ambiant. Ainsi, il est très probable que, d'une part, comme dans le régime basses températures, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> se transforme en phase vitreuse sous l'effet de la vapeur d'eau mais que les hautes températures favorisent la dévitrification de la silice, phénomène de cristallisation de la silice activé en présence d'eau. Ces résultats sont concordants avec ceux



des travaux effectués par Gao sur ce type de matériau (Gao, W. et al., 2002).

Concernant le comportement et les propriétés thermomécaniques de ce matériau, les résultats présentés au Chapitre III, ont montré qu'ils ne sont pas réellement modifiés par l'oxydation hautes températures, même en présence d'une forte quantité de vapeur d'eau. Toutefois le module d'Young à 20°C, après 200h d'oxydation à 1200°C sous air saturé, mesuré par échographie ultrasonore, vaut 145 GPa, soit une valeur plus faible qu'à l'état brut, mais plus élevée qu'après oxydation dans le domaine basses températures (Figure IV-68-a). Ainsi ce mode d'oxydation entraîne une évolution microstructurale qui conduit à une diminution de la valeur du module d'Young à température ambiante. Une partie importante de cette diminution est liée à la présence de cristobalite dans le matériau oxydé.

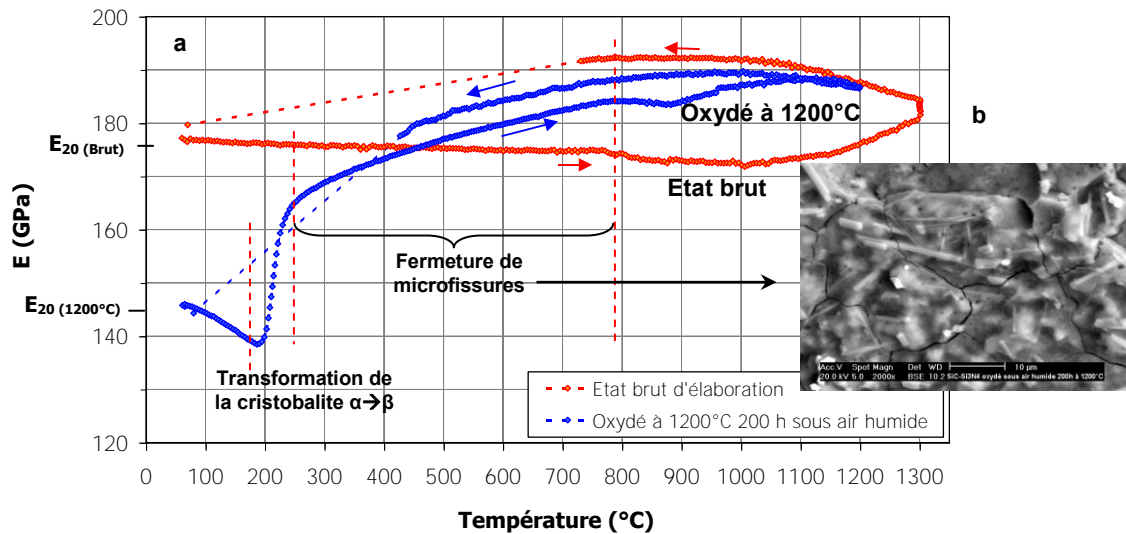


Figure IV- 68 : Evolutions du module d'Young du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation à 1200°C sous air saturé en eau et à l'état brut pour comparaison (a) ; (b) Présence de microfissures sur les parois de macropores après 200h d'oxydation à 1200°C, sous air saturé en eau.

Lors de la montée en température, le module d'Young augmente fortement vers 200°C, du fait de la transformation allotropique de la cristobalite. L'amplitude de la variation de module est plus importante que dans le cas d'une oxydation sous air ambiant, témoignant de la forte quantité de cristobalite présente. Pour des températures supérieures à 250°C, le module d'Young augmente de façon continue, signifiant la fermeture de microfissures qui sont situées dans la couche de silice dense, microfissures illustrées sur la Figure IV- 68-b. Le module d'Young diminue légèrement à partir de 1100°C. Cependant cette diminution d'amplitude limitée comparée à celle sous air ambiant n'indique pas ici le développement d'une phase vitreuse, ce qui est cohérent avec l'existence d'un mécanisme de dévitrification de la silice amorphe à hautes températures, sous air saturé en eau.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, les comportements à l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du matériau SiC-SiAlON ont été étudiés au niveau cinétique et microstructural afin d'identifier les mécanismes d'oxydation actifs en fonction de la température et de la nature de l'atmosphère oxydante, notamment de la teneur en humidité dans l'air. Ce chapitre comprend aussi une

discussion dont l'objectif est de relier les principaux résultats de cette étude, en termes d'évolutions microstructurales et physico-chimiques, avec le comportement thermomécanique.

Ainsi, pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, deux régimes d'oxydation sous air ambiant ont été mis en évidence à partir des cinétiques de prise de masse :

- le régime basses températures (800°C-1000°C) dans lequel l'oxydation est progressive et homogène au sein du matériau poreux. L'atmosphère oxydante diffuse dans la phase liante par le réseau de porosité, d'abord par les macroporosités puis par les porosités interparticulaires et finalement intraparticulaire. La silice se forme donc au niveau des éléments structurants entraînant la diminution progressive de la porosité intraparticulaire, puis interparticulaire. Ce régime est alors bénéfique au comportement thermomécanique à température ambiante et à haute température de ce réfractaire, par rapport à celui de l'état brut d'élaboration, puisque le comblement de la porosité par de la silice améliore la résistance du matériau.
- le régime hautes températures (1200°C) dans lequel l'oxydation a principalement lieu au niveau des parois des canaux de porosités et des pores en forme de « bouteille d'encre ». La température élevée provoque la formation d'une couche de silice dense, contenant un fort taux de cristobalite, sur ces parois. Lors de l'oxydation longue durée, l'épaisseur de cette couche croît progressivement avec la durée d'oxydation, passivant alors la phase liante de l'oxydation. Les évolutions microstructurales ont alors essentiellement lieu dans des zones localisées, ce qui justifie que le comportement thermomécanique à hautes températures du matériau oxydé soit proche de celui de l'état brut d'élaboration. Cependant, à température ambiante, le comportement est influencé par la présence de cristobalite et des nombreuses microfissures créées dans le matériau.

Ces deux régimes sont aussi présents lors de l'oxydation en présence d'un fort taux de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante. L'humidité active d'autres mécanismes, modifiant fortement le comportement à l'oxydation de cette nuance :

- dans le régime basses températures (800°C-1000°C), la présence de vapeur d'eau privilégie l'oxydation des aiguilles et des grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α, affaiblissant alors la liaison entre les éléments structurants ainsi que la liaison aux interfaces SiC/phase liante. Ces conditions semblent aussi favoriser l'oxydation du matériau au niveau des interfaces notamment par la formation d'une couche d'oxyde. Il semble que l'oxydation de SiC en surface des agrégats contribue à la formation de cette couche. Ces évolutions accentuent alors la formation de décohésions aux interfaces agrégats/phase liante, diminuant fortement les performances mécaniques du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. De plus, les résultats des essais mécaniques à hautes températures mettent en évidence un comportement viscoplastique plus prononcé qu'après oxydation sous air ambiant. Il semble provenir de la présence de phases vitreuses, formées au cours de l'oxydation, notamment par la transformation de la phase oxynitride en phase amorphe. Le mode de rupture du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé sous ces conditions devient intergranulaire et « inter-éléments structurants ».

- dans le régime hautes températures (1200°C), il n'existe que peu de différences entre les évolutions microstructurales constatées en présence de vapeur d'eau et celles constatées après oxydation sous air ambiant. En effet, une couche de silice dense se forme sur les parois des macroporosités, passivant ainsi la phase liante du matériau à l'oxydation. Comme dans le régime basses températures, la présence d'humidité dans l'air semble provoquer la transformation de la phase oxynitride en phase vitreuse. Toutefois, le comportement du matériau reste linéaire élastique fragile. Il apparaît que les effets cumulés de la présence de vapeur d'eau et de la haute température favorisent la dévitrification de la silice puisqu'un taux important de cristobalite est mis en évidence après oxydation sous ces conditions. Le comportement thermomécanique du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxydé dans ce régime d'oxydation est donc amélioré par la présence de la cristobalite. Le mode de rupture après oxydation est transgranulaire.

Les travaux sur le comportement à l'oxydation de la nuance SiC-SiAlON ont été menés en parallèle. Pour ce matériau, les mécanismes d'oxydation actifs sous les différentes conditions considérés ont également été identifiés mais avec un degré de précision moindre que pour le cas du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ceci tient au fait que l'interprétation des observations microstructurales et que les transformations de phases liées à l'oxydation sont plus complexes. Toutefois, des similitudes sont observées entre les comportements de ces deux matériaux. Il est par exemple à nouveau possible de distinguer deux régimes d'oxydation pour le matériau SiC-SiAlON : un régime basses températures et un régime hautes températures :

- dans le régime basses températures, sous air ambiant, les cinétiques d'oxydation sont rapides en début de palier isotherme puis deviennent paraboliques. Dans ce régime, l'oxydation a lieu de manière progressive et relativement homogène dans l'ensemble du matériau poreux. La formation de silice conduit à des évolutions des comportements et propriétés mécaniques le plus souvent identiques à celles constatées dans le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il faut cependant noter que la transition vers le régime hautes températures opère à plus basse température pour le réfractaire SiC-SiAlON puisque dès 1100°C la cinétique enregistrée met en évidence le basculement vers un régime passivant. Pour le cas des oxydations sous air saturé en eau à 800°C, comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'oxydation des aiguilles et grains équiaxes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$  semble favorisée. Les évolutions microstructurales liées à ce régime d'oxydation entraînent une forte chute des performances mécaniques et le mode de rupture devient intergranulaire. Après oxydation sous air saturé en eau à 1000°C, les performances mécaniques ne sont pas affectées, elles ont même tendance à être améliorées par rapport à celles mesurées pour l'état brut d'élaboration. Il s'agit là d'une forte différence de comportement par rapport au cas du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dont la tendance est déjà en partie perceptible sur les évolutions du comportement mécanique du matériau SiC-SiAlON oxydé à 1000°C sous air ambiant. Ces performances mécaniques sont caractérisées par une rupture transgranulaire. Dans ce cas, une couche de silice dense se forme sur les parois des macropores, protégeant le cœur du matériau de l'oxydation. Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus montre que dès 1000°C, sous air saturé en eau, le matériau SiC-SiAlON doit être considéré comme étant dans le régime d'oxydation des hautes

températures et la température de transition entre régime basses températures et régime hautes températures doit être considérée comme sensible au taux d'humidité dans l'air. En effet, plus le taux d'humidité dans l'air est important plus cette température de transition est faible.

- dans le régime hautes températures, le matériau SiC-SiAlON est caractérisé par la formation d'une couche de silice dense sur les parois des macroporosités et des pores en forme de « bouteille d'encre », ainsi que par l'exsudation d'une phase vitreuse en grande quantité après oxydation sous air ambiant à 1200°C. Le comportement du matériau oxydé est alors proche de celui obtenu pour l'état brut d'élaboration. Pour les cas des oxydations réalisées sous air saturé en eau, un fort taux de cristobalite est constaté au sein du matériau. Celui-ci est très vraisemblablement lié au phénomène de dévitrification de la silice amorphe provoqué par l'humidité présente dans l'atmosphère. L'ensemble de ces évolutions fait que le comportement thermomécanique à haute température après des traitements d'oxydation réalisés dans ce domaine de températures reste proche de celui qui caractérise le matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre permet d'avoir une meilleure compréhension des évolutions microstructurales provoquées par l'oxydation hautes températures et de leur impact sur le comportement thermomécanique des deux matériaux considérés. Le rôle de l'humidité dans l'atmosphère oxydante est également davantage identifié. Pour l'utilisation de ces réfractaires dans les revêtements des parois des chaudières d'U.V.E.O.M., ces résultats permettent d'avoir une meilleure compréhension du rôle que peuvent jouer le niveau de température, la durée d'exposition et le taux d'humidité dans les fumées concernant les dégradations ou la stabilité des performances thermomécaniques des tuiles. Vis-à-vis de l'oxydation, le cas le plus critique pour la durabilité de ces matériaux réside dans le fait de les utiliser dans le régime basses températures et sous air humide. En considérant l'ensemble des résultats obtenus, il apparaît qu'une pré-oxydation sous air ambiant ou humide à 1200°C durant quelques heures pourrait permettre la formation d'une couche de silice dense sur les parois des macropores de ces réfractaires, couche qui pourrait alors protéger le cœur du matériau contre l'oxydation lors de leur utilisation dans le régime basses températures en particulier si le taux d'humidité dans l'atmosphère est élevé. Les résultats obtenus permettent également de mieux cerner les similitudes mais aussi les différences entre les comportements des deux matériaux de l'étude.

## Références

- (ASTMC863-00) ASTM C863-00 "Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures",
- (Belair, P., 1988) Belair, P. "Comportement en atmosphère oxydante de nitrures de silicium (RBSN) élaborés par frittage" Thèse de l'Université de Limoges, 1988.
- (Ding, S. et al., 2007) Ding, S., Y. P. Zeng and D. Jiang "Microstructure and strength of oxidation-bonded porous silicon nitride" *Progresses in Fracture and Strength of Materials and Structures, 1-4* 353-358: pp. 503-506, 2007.
- (Doncieux, A. et al., 2010) Doncieux, A., D. Stagnol, M. Huger, T. Chotard, C. Gault, T. Ota and S. Hashimoto "Thermo-elastic behaviour of a natural quartzite: itacolumite" *Journal of Materials Science* 43(1): pp. 4167-174, 2010.
- (Edwards, D. P. et al., 1994) Edwards, D. P., B. C. Muddle and R. H. J. Hannink "Microstructural Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Bonded SiC" *Silicon Nitride* 93 89-9: pp. 417-421, 1994.
- (Elstner, I. et al., 1995) Elstner, I., D. Grimm, H. Kinne and S. Mulch "Corrosion of refractories in municipal refuse incineration plants" *Cfi-Ceramic Forum International* 72(11-12): pp. 717-723, 1995.
- (Gao, W. et al., 2002) Gao, W., A. Hendry and G. Holling "Oxidation of nitride bonded SiC in wet air atmosphere" *British Ceramic Transactions* 101(6): pp. 231-236, 2002.
- (Grathwohl, G. et al., 1978) Grathwohl, G. and F. Thümmeler "Creep of reaction-bonded silicon nitride" *Journal of Materials Science* 13(6): pp. 1177-1186, 1978.
- (Lopez, H. F. et al., 1998) Lopez, H. F. and W. Phoomiphakdeephon "High temperature oxidation of nitride bonded SiC-ceramics" *Materials Letters* 36(1-4): pp. 65-69, 1998.
- (Munro, R. G. et al., 1993) Munro, R. G. and S. J. Dapkunas "Corrosion characteristics of silicon carbide and silicon nitride" *journal of research of the national institute of standards and technology* 98(5): pp. 607-635, 1993.
- (Rakshit, J. et al., 2002) Rakshit, J. and P. K. Das "Effect of microstructure on the high temperature strength of nitride bonded silicon carbide composite" *Bulletin of Materials Science* 25(5): pp. 387-390, 2002.
- (Wang, Z. et al., 2009) Wang, Z., E. Skybakmoen and T. Grande "Chemical Degradation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bonded SiC Sidelineing Materials in Aluminum Electrolysis Cells" *Journal of the American Ceramic Society* 92(6): pp. 1296-1302, 2009.
- (Zhang, H. et al., 2006) Zhang, H., B. Han and Z. Liu "Preparation and oxidation of bauxite-based β-SiAlON-bonded SiC composite" *Materials Research Bulletin* 41(9): pp. 1681-1689, 2006.
- (Zymla, A. et al., 2004) Zymla, A., V. Zymla, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer and J.-B. Guillot "Oxidation in air of nitride bonded silicon carbide ceramic" *Revue De Métallurgie* 5: pp. 427 - 439, 2004.



## Conclusion générale

Actuellement, dans les unités de valorisation énergétique d'ordures ménagères (U.V.E.O.M.), la chambre de combustion et les parois du premier parcours de fumées sont fréquemment revêtues de matériaux réfractaires à base de carbure de silicium (SiC). Ces matériaux ont une double fonction : protéger de la corrosion les tubes métalliques réchauffeurs d'eau, situés derrière la paroi réfractaire et optimiser le transfert thermique pour la valorisation énergétique des déchets. Malgré leur bonne tenue aux sollicitations qu'ils rencontrent dans les U.V.E.O.M., ces matériaux souffrent d'une durée de vie limitée dont les impacts techniques et économiques nécessitent de mieux comprendre leurs dégradations afin de dégager des voies d'amélioration.

L'objectif du présent travail est de mettre en relation les évolutions microstructurales et celles du comportement thermomécanique d'un réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et d'un réfractaire SiC-SiAlON, sous des conditions environnementales proches de celles rencontrées dans les U.V.E.O.M., en particulier au niveau de la teneur en oxygène et en vapeur d'eau dans l'atmosphère. Une étude préliminaire de l'état brut d'élaboration de ces matériaux a été réalisée au niveau microstructural et thermomécanique. Ainsi, il a été montré dans le deuxième chapitre que la phase liante joue un rôle majeur puisqu'elle permet de relier les agrégats de SiC par un enchevêtrement d'éléments structurants dont la morphologie, spécifique et organisée, provient de la formation in-situ des phases nitrures lors de l'étape de frittage de ces matériaux. Par ailleurs, ce mode de mise en oeuvre induit un fort taux de porosité ouverte dans la phase liante, présent sous forme d'un réseau interconnecté. Ce réseau s'étend sur une large gamme de diamètres de pores et il se distingue par trois types de porosités : les canaux de porosité ou macropores, la porosité interparticulaire située entre les éléments structurants et la porosité intraparticulaire, située entre les cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composant les éléments structurants.

Au début du troisième chapitre, le comportement thermomécanique des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration a été étudié jusqu'à 1200°C, à partir d'essais de flexion 4-points. Cette étude a mis en évidence que le comportement était linéaire élastique fragile tant lors d'essais à la température ambiante qu'à haute température. Elle a aussi permis de montrer la stabilité du comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jusqu'à 1200°C alors que les performances mécaniques à 1200°C du matériau SiC-SiAlON diminuent du fait de l'apparition de phases vitreuses, de faible viscosité. Par ailleurs, le suivi des évolutions du module d'Young par échographie ultrasonore à haute température, réalisée au GEMH de Limoges, a permis d'établir un premier niveau de corrélation entre le comportement thermomécanique et les évolutions microstructurales qui ont lieu lors de cycles thermiques.

La suite du chapitre III concerne les évolutions du comportement thermomécanique et du module d'Young des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON jusqu'à 1200°C après pré-oxydation sous air ambiant et sous air saturé en eau. Ainsi, l'oxydation sous air ambiant de ces matériaux poreux induit un comblement partiel de la porosité par formation de silice. Les performances mécaniques à haute température sont alors améliorées, sauf à 1200°C. Après

pré-oxydation sous air saturé en eau, les performances mécaniques sont fortement diminuées pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après pré-oxydation à 800°C et à 1000°C ainsi que pour le matériau SiC-SiAlON après pré-oxydation à 800°C. Après pré-oxydation à 1000°C et à 1200°C, les performances thermomécaniques du matériau SiC-SiAlON sont similaires à celles après pré-oxydation sous air ambiant.

Le quatrième chapitre a permis de considérer le comportement à l'oxydation des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON sous air ambiant ainsi que sous air saturé en eau. Pour les deux nuances, la présence du réseau de porosité ouverte joue un rôle important lors de l'oxydation, puisque l'atmosphère oxydante peut diffuser dans le matériau via les différentes classes du réseau de porosité. Deux régimes d'oxydation ont été mis en évidence à partir des allures cinétiques observées pour chaque nuance :

- le régime basses températures est caractérisé par une cinétique qui devient parabolique. L'atmosphère oxydante diffuse dans la phase liante via le réseau de porosité. Sous air ambiant, le matériau est oxydé au niveau des éléments structurants, comblant alors la porosité intraparticulaire, puis interparticulaire. Ce régime d'oxydation est progressif et relativement homogène, améliorant alors la résistance mécanique du matériau. Sous air saturé en eau, l'oxydation de la phase liante semble avoir lieu préférentiellement au niveau des aiguilles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ , affectant la liaison entre les éléments structurants. L'interface agrégat/phase liante est aussi affectée par l'oxydation en périphérie des éléments structurants mais aussi par la transformation de la phase cristalline oxynitride en phase amorphe. Les évolutions microstructurales caractéristiques de ce régime d'oxydation provoquent une modification du mode de rupture de ces matériaux puisqu'il devient intergranulaire.
- le régime hautes températures est caractérisé par une cinétique qui devient asymptotique. Dans ce cas, l'oxydation sous air ambiant a lieu au niveau des parois des macroporosités et des pores en forme de « bouteille d'encre ». Ce régime est caractérisé par la formation d'une couche de silice dense sur les parois de ces porosités, passivant alors le cœur du matériau de l'oxydation. Les évolutions microstructurales induites par ce régime ont essentiellement lieu dans des zones localisées, ce qui justifie les performances mécaniques proches de celles du matériau à l'état brut. Dans le cas d'une oxydation sous air saturé en eau, les évolutions microstructurales sont peu différentes puisque ce régime d'oxydation est aussi passivant et qu'une couche de silice dense est formée sur les parois des macroporosités et des pores en forme de « bouteille d'encre ». Toutefois la présence de vapeur d'eau favorise la dévitrification de la silice amorphe, améliorant les performances thermomécaniques de ces matériaux. Dans le cas de l'oxydation sous air saturé en eau, telle que réalisée dans la présente étude, les évolutions microstructurales et thermomécaniques du matériau SiC-SiAlON montrent que dès 1000°C l'oxydation a basculé dans le régime hautes températures.

Par ailleurs, les résultats obtenus concernant le comportement thermomécanique des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, corrodés en laboratoire dans un environnement proche des conditions de fonctionnement des U.V.E.O.M., semblent indiquer le rôle influent de la vapeur d'eau sur les évolutions microstructurales. Cependant, il reste nécessaire de



considérer les évolutions microstructurales liées aux mécanismes de corrosion présents dans les réfractaires et qui ne relèvent pas uniquement de l'oxydation. Ces mécanismes opèrent sur le matériau à l'état brut d'élaboration mais il est aussi possible qu'ils aient lieu avec la silice formée lors de l'oxydation, couplant ainsi les mécanismes d'oxydation à ceux de corrosion.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail de thèse permet d'avoir une meilleure connaissance et une meilleure compréhension des évolutions microstructurales provoquées par l'oxydation ainsi que de leur impact sur le comportement thermomécanique des deux matériaux considérés. Le rôle de l'humidité dans l'atmosphère oxydante est également davantage identifié. Pour les démarches de modélisation basées sur les couplages thermiques, chimiques et mécaniques qui sont réalisées dans le cadre du programme DRuIDe, ce travail a donc permis d'enrichir les bases de données d'une part en courbes de comportement thermomécanique à l'état brut d'élaboration et après différents traitements d'oxydation, dont des traitements sous air saturé en humidité et d'autre part en cinétiques d'oxydation sous air ambiant et sous air sec. En termes de perspectives, il serait intéressant de compléter la base des cinétiques d'oxydation sous air humide, tant pour de telles démarches de modélisation couplées que pour un approfondissement de la compréhension du comportement à l'oxydation en particulier sous fort taux d'humidité. Concernant l'influence de l'humidité, il serait également intéressant d'approfondir les analyses microstructurales pour continuer à préciser la nature des mécanismes d'oxydation qui sont à l'origine des dégradations des performances mécaniques observées après oxydation sous air saturé dans le régime basses températures. Le recours à la microscopie électronique en transmission et à des méthodes d'analyse locales (EDS, EELS, ...) devrait permettre de mieux identifier les transformations qui ont lieu au niveau des interfaces agrégats/phase liante et au niveau des liaisons entre les éléments structurants. Toujours dans un objectif d'une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation, le recours à la tomographie de rayons X devrait également permettre d'avoir description plus précise de l'évolution des caractéristiques tridimensionnelles du réseau de porosité de ce type de matériau en fonction des conditions d'oxydation que ce que permet la porosimétrie mercure.

Par ailleurs, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail permettent aussi d'avoir une meilleure compréhension de la dégradation de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations proches de celles rencontrées au niveau des parois des chaudières d'U.V.E.O.M.. Ils ont en particulier montré que le niveau de température, la durée d'exposition et le taux d'humidité dans les fumées sont des paramètres influents sur la durabilité des réfractaires façonnés de type SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou SiC-SiAlON. Les résultats obtenus permettent également de mieux cerner les similitudes, mais aussi les différences entre les comportements des deux matériaux. Vis-à-vis de l'oxydation, lors du fonctionnement des U.V.E.O.M., le cas le plus critique pour ces réfractaires réside dans des niveaux de température correspondant au régime basses températures et à de forts taux d'humidité dans l'air. Sous des telles conditions, l'amélioration de leur durabilité peut résider dans un traitement d'oxydation préalable à leur utilisation qui serait réalisé dans le régime hautes températures. En effet, une pré-oxydation sous air ambiant ou humide à 1200°C durant quelques heures pourrait permettre la passivation de ces matériaux à l'oxydation par formation d'une couche de silice dense sur les parois des macropores, protégeant alors le

cœur des matériaux contre l'oxydation lors de leur utilisation dans le régime basses températures.

# ANNEXES

I	Détermination des incertitudes de mesures de la triple pesée.....	201
II	Présentation synthétique de réfractaires à base de SiC et à liaison hydraulique ou à liaison oxyde étudiés dans le cadre du programme DRuIDe202	
II.1	Bétons réfractaires à liaison hydraulique .....	202
II.1.A	Formulation .....	202
II.1.B	Mise en œuvre et cuisson .....	203
II.1.C	Microstructure .....	203
II.2	Réfractaires SiC à liaison oxyde .....	204
II.2.A	Formulation .....	204
II.2.B	Mise en œuvre .....	204
II.2.B.1	Géométries des tuiles .....	205
II.2.B.2	Fabrication des éprouvettes de flexion 4 points.....	205
II.2.C	Microstructure .....	206
III	Courbes de comportement en fluage isotherme des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON après oxydation sous air ambiant.....	207
III.1	Comportement en fluage isotherme du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	207
III.2	Comportement en fluage isotherme du matériau SiC-SiAlON .....	207
IV	Influence de la corrosion sur le comportement thermomécanique des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON .....	208
V	Exsudation de phases vitreuses lors de l'oxydation à 1200°C du matériau SiC-SiAlON.....	209
VI	Cinétiques d'oxydation du réfractaire SiC-SiAlON à 800°C sous air sec	210
VII	Influence de l'hétérogénéité des réfractaires SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC-SiAlON sur les cinétiques d'oxydation.....	211
VII.1	Hétérogénéité des tuiles réfractaires à l'état brut.....	211
VII.2	Evolution du réseau de porosité avec l'oxydation sous air ambiant	212
VIII	Modélisation des cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	213
IX	Courbes brutes de porosimétrie mercure du matériau SiC-SiAlON après oxydation .....	215
	Références .....	216

## Annexes

### I. Détermination des incertitudes de mesures de la triple pesée

Plusieurs paramètres peuvent être calculés à partir des trois masses mesurées par triple pesée (M1 à M3). Pour chaque paramètre, la précision du calcul a été déterminée par la méthode des incertitudes:

- incertitude sur la masse volumique apparente ( $\rho$ ):

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{M2-M3+2M1}{M1(M2-M3)} \Delta M \quad (\text{A.1})$$

$\Delta M$  est l'incertitude de la balance ( $\Delta M = 0,002$  g)

Après calcul,  $\Delta\rho = 0,01 \text{ g/cm}^3$  pour des valeurs données de M1, M2 et M3

- incertitude de la mesure de la porosité ouverte (P):

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{2M3-M2-M1+M1M2}{100*(M3-M2)^2} \Delta M \quad (\text{A.2})$$

$\Delta M$  est l'incertitude de la balance ( $\Delta M = 0,002$  g)

Après calcul,  $\Delta P = 0,02\%$  pour des valeurs données de M1, M2 et M3

- incertitude de la mesure de la densité vraie ( $\rho_{\text{vraie}}$ ):

$$\frac{\Delta\rho_{\text{vraie}}}{\rho_{\text{vraie}}} = \frac{\rho_L}{(1-P)} \frac{2+M3-M2}{(M3-M2)^2} \Delta M \quad (\text{A.3})$$

$\rho_L$  est la densité du liquide d'immersion

$\Delta M$  est l'incertitude de la balance ( $\Delta M = 0,002$  g)

Après calcul,  $\Delta\rho_{\text{vraie}} = 0,01 \text{ g/cm}^3$  pour des valeurs données de M1, M2 et M3

## II. Présentation synthétique de réfractaires à base de SiC et à liaison hydraulique ou à liaison oxyde étudiés dans le cadre du programme DRuIDe

Cette partie présente de façon synthétique les autres matériaux à base de SiC à liaison hydraulique (bétons) et à base de SiC à liaison oxyde. Dans le cas des bétons, il s'agit de matériaux non-façonnés étudiés dans le programme DRuIDe. Au contraire, le matériau SiC à liaison oxyde est un matériau façonné car il est mis en œuvre sous forme de tuiles, qui après cuisson sont installées dans les U.V.E.O.M.

### II.1 Bétons réfractaires à liaison hydraulique

Deux bétons à base de SiC et à liaison hydraulique ont été étudiés dans le cadre du programme DRuIDe. Il s'agit dans les deux cas de bétons à basse teneur en ciment (LCC) fournis par la société Calderys et étudiés de manière approfondie dans le cadre de la thèse de O. Bahloul (Bahloul, O., 2009). Cette partie fait un bref descriptif des propriétés et de la microstructure de ces bétons base SiC.

#### II.1.A Formulation

Les deux nuances considérées (SF60 et CV85) se différencient au niveau de la teneur massique en SiC mais aussi dans leur mode de mise en œuvre. Le Tableau A. 1 donne quelques caractéristiques des deux bétons fournis en terme de formulation :

- la nuance SF60 est un béton autocoulable (Self-flow) contenant environ 60 %<sub>massique</sub> de SiC
- la nuance CV85 est un béton coulé-vibré contenant environ 85 %<sub>massique</sub> de SiC.

Désignation	SF60	CV85
Type	LCC	LCC
Nature de liaison	hydraulique	hydraulique
Type de placement	coulable	vibrable
Classe granulométrique (mm)	3	3
Teneur en SiC (%)	60	85
Phase cimentaire (%)	~ 5	~ 7
dont CaO (%)	1,4	2,1
autres phases (%)	~ 35	~ 8
Eau de mise en œuvre (%)	6,9	6,5

Tableau A. 1 : Compositions des bétons réfractaires à liaison hydraulique du programme DRuIDe: SF60 et CV85 (Bahloul, O., 2009).

Le Tableau A. 2 donne quelques caractéristiques physiques des deux nuances :

Désignation	SF60	CV85
Densité apparente moyenne (g/cm <sup>3</sup> )	2,55	2,51
Porosité ouverte moyenne (%)	16,20	16,00

Tableau A. 2 : Caractéristiques des bétons réfractaires SF60 et CV85 à liaison hydraulique étuvés à 110°C (Bahloul, O., 2009).

## II.1.B Mise en œuvre et cuisson

O. Bahloul décrit le mode d'élaboration des éprouvettes pour chaque nuance de béton (Bahloul, O., 2009). Pour les besoins de l'étude du comportement thermomécanique de ces matériaux, des éprouvettes de dimension  $40 \times 40 \times 160 \text{mm}^3$  ont été fournies à l'état étuvé à  $110^\circ\text{C}$ . Elles sont alors stabilisées en hydrate, ce qui limite l'évolution des propriétés dans le temps.

La caractérisation thermomécanique en flexion 4-points de ces éprouvettes a été réalisée sur des microstructure partiellement ou totalement stabilisées à partir:

- d'éprouvettes pré-cuites, testées à température ambiante,
- d'éprouvettes non-cuites, testées à haute température.

La cuisson des éprouvettes suit un cycle thermique qui est caractérisé par des rampes de températures de  $300^\circ\text{C/h}$  et par un palier isotherme de 1 heure.

Les températures considérées sont  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . La Figure A- 1 reprend la synthèse proposée par A. Mazzoni (Mazzoni, A., 2009) concernant le comportement thermomécanique des bétons réfractaires en fonction de la température. Cette synthèse rappelle les fortes évolutions du comportement de ces matériaux avec le niveau de température, définissant trois domaines principaux avec des comportements spécifiques. Dans le cadre du programme DRuIDe, la caractérisation porte sur les trois domaines avec une étude plus approfondie du domaine de transition.

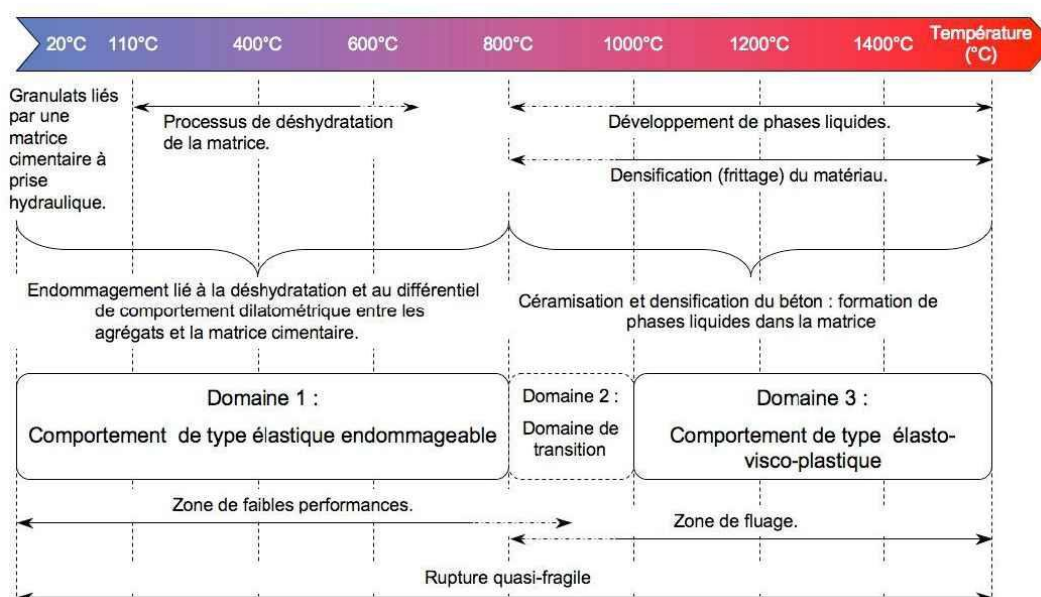


Figure A- 1 : Comportement des bétons réfractaires en fonction de la température (Mazzoni, A., 2009).

## II.1.C Microstructure

Les micrographies optiques de la Figure A- 2 permettent de visualiser quelques détails de la microstructure des bétons réfractaires considérés dans le programme DRuIDe. Il s'agit donc de matériaux basés majoritairement sur des agrégats de SiC anguleux et facettés du fait de leur élaboration par broyage. La taille de ces agrégats couvre une large plage

granulométrique de quelques millimètres à moins de 100 microns. Ils constituent une forme de squelette particulaire des bétons réfractaires et sont liés par une matrice cimentaire à basse teneur en ciment. Ce ciment à haute teneur en alumine a été le siège de réaction d'hydratation durant la phase de prise hydraulique, donnant une cohésion et des performances mécaniques au béton réfractaire. Dans le cas du béton SF60, il faut aussi souligner la présence d'agrégats de chamotte silico-alumineuse.

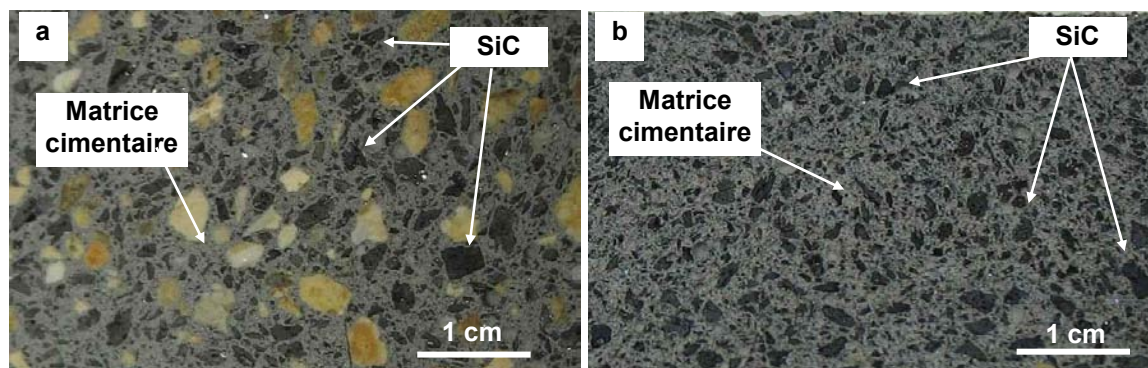


Figure A- 2 : Micrographies optiques de bétons à base de SiC : (a) SF60 et (b) CV85.

Des résultats d'essais de flexion 4-points réalisés sur ces matériaux, et en parallèle à ceux réalisés sur les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON, ont fait l'objet de publications dans les références suivantes : (Gault, C. et al., 2008; Gault, C. et al., 2010)

## II.2 Réfractaires SiC à liaison oxyde

Seule une nuance de matériau SiC à liaison oxyde a été considérée dans le cadre du programme DRUiDe. Peu d'éléments sont diffusables en termes de formulation et de mise en œuvre.

### II.2.A Formulation

Des éléments concernant la composition du matériau SiC-oxyde étudié sont donnés dans le Tableau A. 3. Ce matériau est composé de 90% de SiC puis principalement de silice et d'alumine.

Eléments	Teneur (%)
SiC	90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
SiO <sub>2</sub>	8

Tableau A. 3 : Tableau de la composition chimique des tuiles SiC-oxydes.

Le carbure de silicium (SiC) est l'élément majoritaire qui confère au matériau ses propriétés mécaniques et thermiques.

### II.2.B Mise en œuvre

Le matériau SiC-oxyde est mis en œuvre par pressage des matières premières sous forme



de tuiles. La face avant des tuiles est plane et elle constitue les parois verticales des incinérateurs. Cette face est exposée aux fumées corrosives dégagées lors du fonctionnement des U.V.E.O.M..

La face arrière des tuiles présente classiquement deux canaux hémicylindriques destinés à recevoir chacun un tube métallique (comme schématisé à la Figure I-4). C'est à cette interface tuile/tube que les calories générées par la combustion des déchets sont récupérées.

Deux types de géométrie ont été considérés lors du programme. Les descriptions de chaque géométrie, de la microstructure mais aussi du protocole d'extraction des éprouvettes de flexion 4-points sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### **II.2.B.1 Géométries des tuiles**

Les deux géométries des tuiles SiC-oxydes sont présentées sur la Figure A- 3. Voici un succinct descriptif de chaque géométrie :

- La tuile de géométrie A a un profil parallélépipédique. Elle est accrochée à la paroi de tubes par un « stud » situé au milieu de la tuile (Figure A- 3-a).
- La tuile de géométrie B a un profil oblique et son système d'accrochage à la paroi se fait par une encoche à 45° placée au premier tiers de la tuile. De plus, par leur forme oblique, les tuiles tiennent les unes par rapport aux autres par emboîtement (Figure A- 3-b).



Figure A- 3 : (a) Face arrière de la tuile SiC-oxyde de géométrie A ; (b) Face arrière de la tuile SiC-oxyde de géométrie B ; (c) Face avant de la tuile SiC-oxyde de géométrie B.

### **II.2.B.2 Fabrication des éprouvettes de flexion 4 points**

Pour la caractérisation mécanique de ces tuiles réfractaires, des éprouvettes de dimension 25x25x140 mm<sup>3</sup> ont été découpées dans des tuiles de géométrie A. La découpe a été faite à l'aide d'une scie circulaire à disque diamanté refroidi à l'eau. Après découpe, les éprouvettes sont rectifiées avec une tolérance de parallélisme de 0,05 mm, puis étuvées 24h à 110°C.

Des hétérogénéités sont présentes dans les tuiles, notamment au niveau des canaux hémicylindriques. Une part importante de ces hétérogénéités semble provenir de l'étape de pressage (Skybakmoen, E. et al., 2008). Ainsi toutes les éprouvettes ont été testées en conservant la même orientation entre le sens de pressage et le sens de sollicitation en flexion (Figure A- 4). Les faces d'éprouvettes correspondant à la face plane des tuiles ont été systématiquement positionnées au contact des rouleaux inférieurs du banc de flexion, donc sollicité en traction.

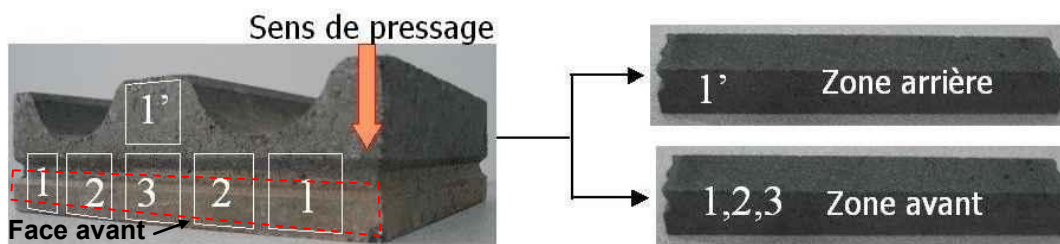


Figure A- 4 : Découpe des éprouvettes de flexion à partir de tuiles de géométrie A selon les sites de prélèvement indiqués. (1,2,3 face avant, exposée aux fumées / 1' face arrière, au contact des tubes).

## II.2.C Microstructure

La microstructure de ce matériau a été observée sur un faciès de rupture en flexion à température ambiante d'une éprouvette. La Figure A- 5 montre la microstructure de ce matériau à de faibles grossissements. Les agrégats de SiC sont enrobés et reliés entre eux par une matrice oxyde qui est poreuse (a).

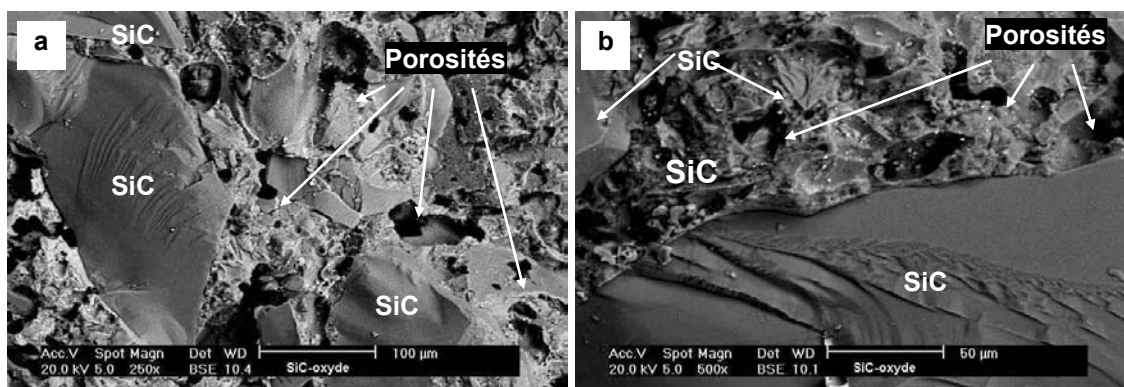


Figure A- 5 : Aspect de la phase liante du réfractaire SiC-oxyde à faible grossissement.

Des micrographies faites à plus fort grossissement (Figure A- 6) montrent que la phase liante présente localement un aspect dense et assez lisse, ce qui traduirait la formation d'une phase vitreuse lors de la cuisson de la tuile.

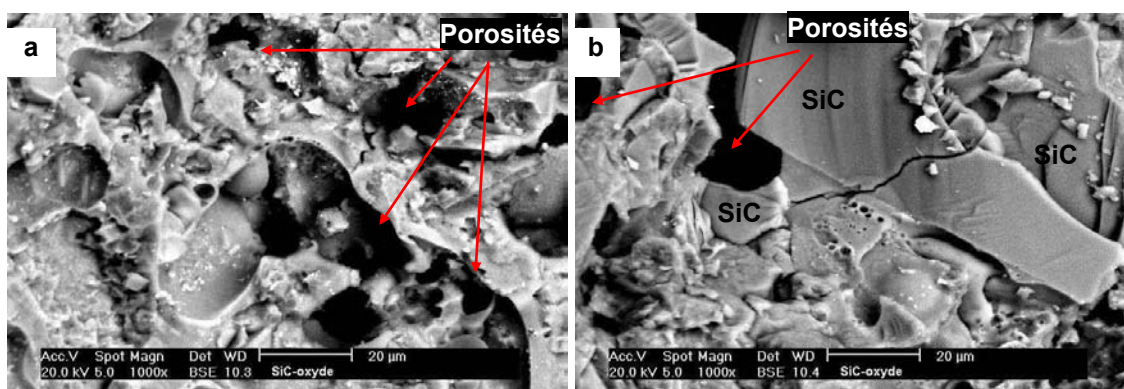


Figure A- 6 : Détail de la phase liante du réfractaire SiC-oxyde.

### III. Courbes de comportement en fluage isotherme des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON après oxydation sous air ambiant

#### III.1 Comportement en fluage isotherme du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

L'influence d'une oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C sur la résistance au fluage a été testée et comparée au comportement du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'état brut (Figure A- 7). Au début de l'essai, l'allure des deux essais est similaire puis la vitesse de fluage du matériau oxydé dans le stade stationnaire se révèle être plus faible que dans l'état brut. Ainsi la résistance au fluage du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est accrue par une pré-oxydation à 1200°C.

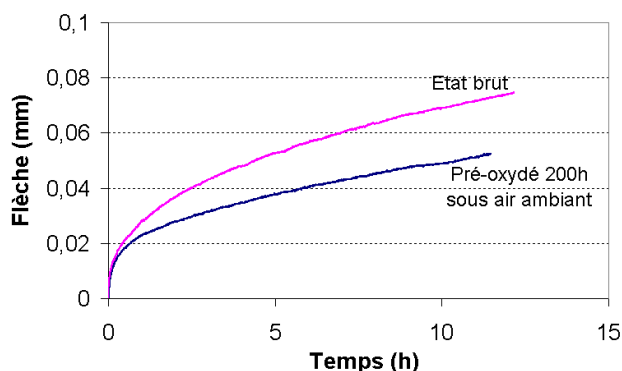


Figure A- 7 : Courbes de fluage isotherme du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C, sous 40 MPa, après oxydation à 1200°C pendant 200h sous air ambiant.

#### III.2 Comportement en fluage isotherme du matériau SiC-SiAlON

Comme pour le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'influence de l'oxydation du matériau SiC-SiAlON à 1200°C sur la résistance au fluage a été testée et comparée au comportement du matériau SiC-SiAlON à l'état brut d'élaboration (Figure A- 8). Au début de l'essai, l'allure des deux essais est similaire puis la vitesse de fluage du matériau oxydé semble être légèrement plus élevée que pour l'état brut.

Ainsi, l'oxydation longue durée de ce matériau à 1200°C a peu d'influence sur son comportement au fluage. Ces deux essais de fluage se terminent par la rupture de l'éprouvette.

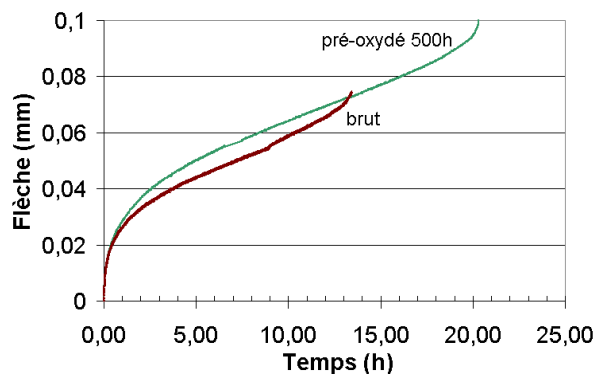


Figure A- 8 : Courbes de fluage isotherme du matériau SiC-SiAlON à 1200°C sous 35 MPa après oxydation à 1200°C pendant 200h sous air ambiant.

## IV Influence de la corrosion sur le comportement thermomécanique des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON

Dans le cadre du projet DRuIDe, des éprouvettes des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON ont été corrodées pendant 174 heures dans le pilote de corrosion décrit par Lebel (Lebel, F. et al., 2006). Les conditions utilisées lors de ces essais sont proches de celles présentes dans les U.V.E.O.M.. Dans ce cas, la température de corrosion a été choisie, comme étant la valeur moyenne de fonctionnement des U.V.E.O.M., soit 850°C.

La Figure A- 9 et la Figure A- 10 synthétise les valeurs de contraintes à la rupture obtenues lors d'essais de flexion 4-points à 800°C des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON dans différents états : brut d'élaboration, oxydé sous air ambiant, oxydé sous air saturé en eau et corrodé.

Après corrosion, pour le réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la valeur de la contrainte à la rupture est diminuée de 44% par rapport à celle après oxydation sous air ambiant. Ainsi, l'effet de la corrosion est similaire à celui de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante tant sur la contrainte à la rupture que sur la rigidité en flexion 4-points à 800°C.

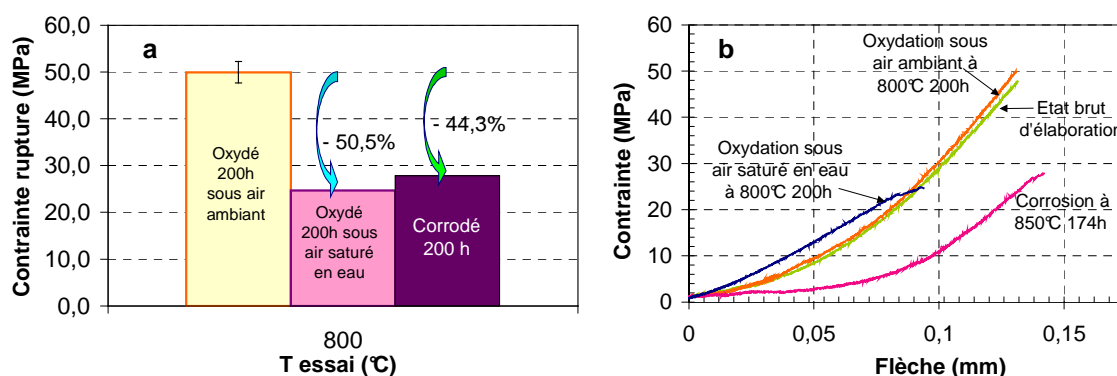


Figure A- 9 : Comportement en flexion 4-points à 800°C du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans différents états (a) Evolutions de la contrainte à la rupture ; (b) Courbes de comportement pour chaque état.

Après corrosion, pour le réfractaire SiC-SiAlON, la valeur de la contrainte à la rupture est diminuée de 16% par rapport à celle après oxydation sous air ambiant. Ainsi, l'effet de la corrosion est similaire à celui de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante tant sur la contrainte à la rupture que sur la rigidité en flexion 4-points à 800°C.

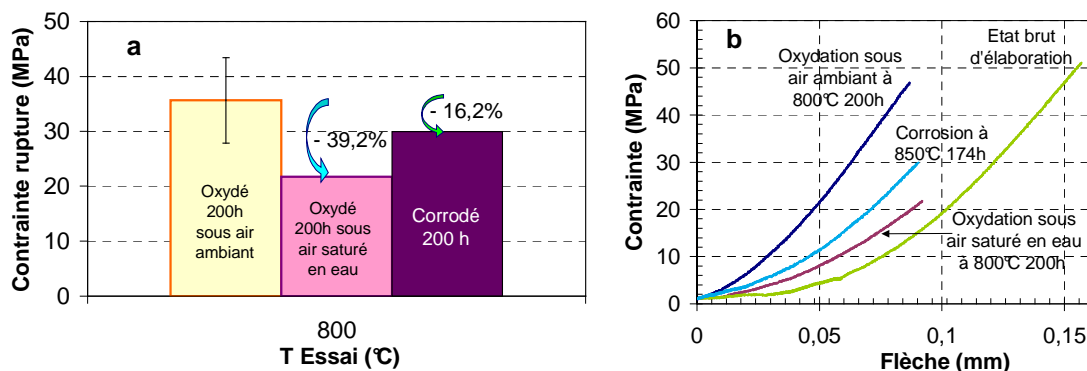


Figure A- 10 : Comportement en flexion 4-points à 800°C du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans différents états (a) Evolutions de la contrainte à la rupture ; (b) Courbes de comportement pour chaque état.

## V. Exsudation de phases vitreuses lors de l'oxydation à 1200°C du matériau SiC-SiAlON

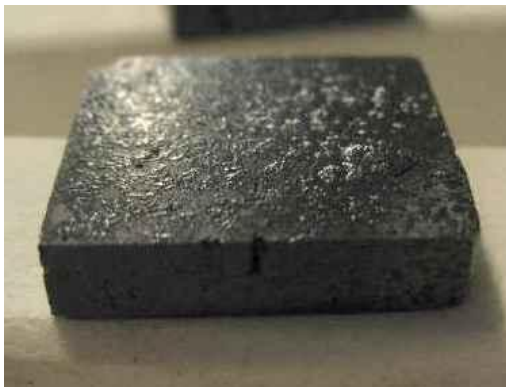


Figure A- 11 : Exsudation de phases vitreuses en surface d'un échantillon du matériau SiC-SiAlON après 48 heures d'oxydation à 1200°C sous air ambiant, échantillon de la campagne de 200h à 1200°C.



Figure A- 12 : Exsudation de phases vitreuses en grande quantité sur des éprouvettes de flexion 4-points du matériau SiC-SiAlON après 500 heures d'oxydation à 1200°C, sous air ambiant.

## VI. Cinétiques d'oxydation du réfractaire SiC-SiAlON à 800°C sous air sec

Dans le cas de l'oxydation du matériau SiC-SiAlON à 800°C et sous air sec, une perte de masse est observée lors de la montée en température. La présence de ce phénomène a été vérifiée par la réalisation de trois essais d'oxydation dans les mêmes conditions (Figure A-13). L'amplitude de cette perte de masse a une incidence sur la prise de masse du palier isotherme, en particulier lors de la comparaison avec la cinétique obtenue sous air ambiant. Une forte dispersion de l'amplitude de cette perte de masse est constatée. Elle est liée à un mécanisme qui reste à identifier.

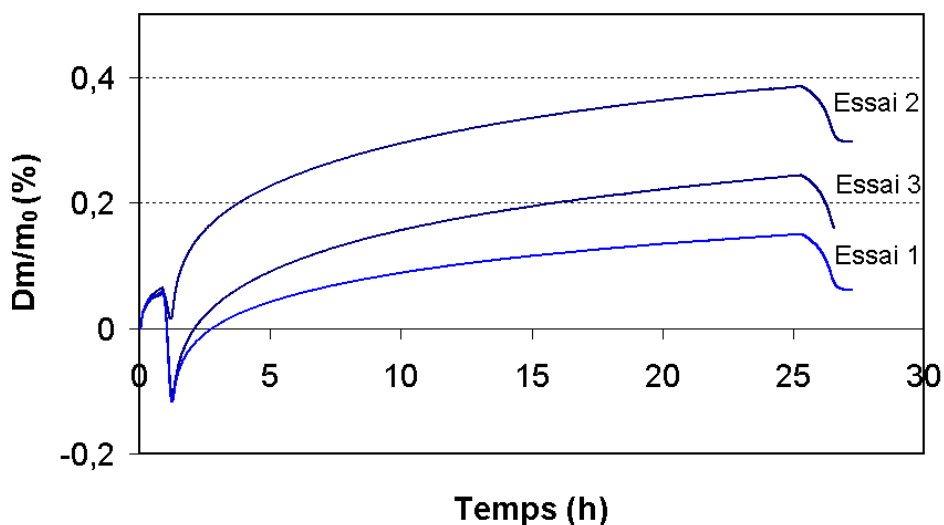


Figure A- 13 : Cinétiques d'oxydation de trois échantillons du matériau SiC-SiAlON à 800°C sous air sec.

## VII. Influence de l'hétérogénéité des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON sur les cinétiques d'oxydation

L'échantillonnage des matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON peut jouer un rôle important sur les cinétiques d'oxydation mesurées. Ceci est dû à l'usinage des échantillons dans des tuiles industrielles fortement hétérogènes, mais aussi à la petite taille des échantillons qui sont utilisés pour déterminer ces cinétiques.

Afin de quantifier l'hétérogénéité présente dans chaque nuance, une méthodologie a été mise en place et appliquée à chaque échantillon, avant et après son oxydation, pour toutes les conditions d'oxydation. Ainsi, le taux de porosité et la densité ont été déterminés par triple pesée de chaque échantillon utilisé.

### VII.1 Hétérogénéité des tuiles réfractaires à l'état brut

L'hétérogénéité a été déterminée pour chaque matériau sur un lot de 25 échantillons qui ont été extraits selon le protocole présenté à la **Figure II- 29**. Le Tableau A. 4 synthétise les caractéristiques de chaque lot d'échantillons, en considérant la moyenne et l'écart-type, ainsi que la valeur minimale et maximale de chaque lot.

Concernant la densité moyenne, elle est équivalente pour les deux nuances, l'écart-type de la nuance SiC-SiAlON étant un peu plus faible. De plus, d'après le Tableau A. 4, les deux nuances se distinguent par leur réseau de porosité. Ainsi, la valeur moyenne de la porosité ouverte est plus forte pour la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que pour la nuance SiC-SiAlON, comme indiqué par le fabricant dans le Tableau II-1. L'écart-type est du même ordre pour les deux nuances, toutefois l'écart entre la valeur minimale et celle maximale, obtenues sur le lot de SiC-SiAlON, est plus important que dans le lot de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ces valeurs minimales et maximales montrent la présence d'échantillons comprenant des caractéristiques singulières, en particulier pour la nuance SiC-SiAlON. Ainsi, cette méthodologie mise au point permet le choix d'échantillons possédant des caractéristiques proches.

	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		SiC-SiAlON	
	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité ouverte (%)
Valeur minimale	2,57	7,53	2,59	5,88
Valeur maximale	3,03	18,53	3,07	18,53
<b>Moyenne</b>	<b>2,72</b>	<b>14,68</b>	<b>2,72</b>	<b>12,77</b>
Ecart-type	0,12	2,34	0,11	2,39

**Tableau A. 4 : Hétérogénéité des tuiles réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON à l'état brut (résultats obtenus sur des lots de 25 échantillons pour chaque matériau).**

Concernant les caractéristiques de chaque nuance, malgré la densité moyenne proche, le réseau de porosité ouverte diffère. En effet, la nuance SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contient un taux de porosité ouvert plus important mais moins hétérogène que celui de la nuance SiC-SiAlON. Pour une valeur de densité égale, le réseau de porosité peut donc varier, entraînant une variation du

comportement lors de l'oxydation et donc celle des cinétiques d'oxydation.

### **VII.2 Evolution du réseau de porosité avec l'oxydation sous air ambiant**

Trois échantillons ont été choisis pour être oxydés dans les mêmes conditions. Ils possèdent des caractéristiques de porosité et de densités proches, afin de viser un comportement à l'oxydation le plus similaire possible. Le Tableau A. 5 synthétise ces valeurs caractéristiques déterminées pour chaque échantillon, avant et après oxydation à 1200°C sous air ambiant.

Après oxydation, la densité et la porosité ouverte des trois échantillons présentent peu de dispersion. Les prises de masse de chaque échantillon traduisent aussi la faible dispersion de cette nuance.

	Avant oxydation		Après 200h d'oxydation à 1200°C	
	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité ouverte (%)	Prise de masse $\Delta m/m_0$ (%)
Echantillon 1	2,71	17,58%	7,29%	<b>1,71</b>
Echantillon 2	2,92	17,58%	6,76%	<b>1,63</b>
Echantillon 3	2,93	17,92%	6,16%	<b>1,76</b>
Moyenne	2,85 ± 0,13	17,69 ± 0,19	6,74 ± 0,56	<b>1,70 ± 0,06</b>

**Tableau A. 5 : Dispersion du réseau de porosité du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après oxydation.**

Dans le cas de la nuance SiC-SiAlON, trois échantillons, possédant aussi des caractéristiques proches avant oxydation, ont été oxydés à 1000°C sous air ambiant (Tableau A. 6). Après oxydation, deux des échantillons ont des valeurs de porosité ouverte très proches, le troisième échantillon présentant un taux de porosité ouverte plus élevé.

	Avant oxydation		Après 200h d'oxydation à 1000°C	
	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité ouverte (%)	Prise de masse $\Delta m/m_0$ (%)
Echantillon 1	2,70	11,54	7,99	<b>1,42</b>
Echantillon 2	2,69	11,76	3,95	<b>1,35</b>
Echantillon 3	2,67	11,87	4,26	<b>1,27</b>
Moyenne	2,68 ± 0,01	11,72 ± 0,17	5,40 ± 2,25	<b>1,35 ± 0,08</b>

**Tableau A. 6 : Dispersion du réseau de porosité du matériau SiC-SiAlON après oxydation.**

L'observation de l'évolution des propriétés physiques des réfractaires avec l'oxydation met en évidence la plus forte dispersion du réseau de porosité ouverte du matériau SiC-SiAlON par rapport à celui du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette différence semble fortement liée à la mise en oeuvre de la tuile.



## VIII Modélisation des cinétiques d'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Une loi parabolique a été utilisée pour approcher les cinétiques d'oxydation à 800°C et 1000°C de façon analytique (Relation IV.1), au-delà de la cinquantième heure d'oxydation. Dans cette représentation la surface de l'échantillon est prise en compte. Lorsque la surface apparente est considérée (Figure A- 14-a), les valeurs de constantes paraboliques obtenues sont très élevées par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature. La même loi a été exploitée mais en prenant en compte la surface spécifique initiale du matériau de 0,26 m<sup>2</sup>/g (Figure A- 14-b).

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p t \quad \text{IV. 1}$$

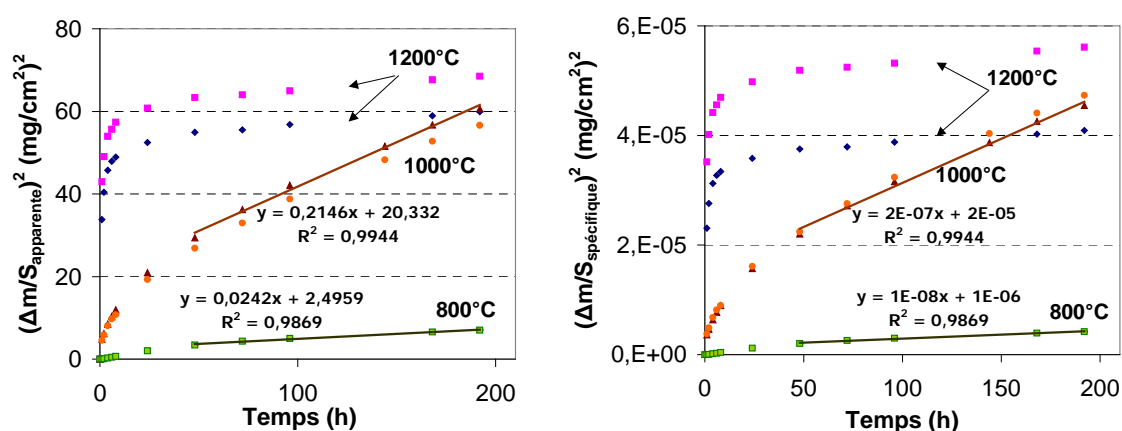


Figure A- 14 : Modélisation parabolique de l'oxydation longue durée du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la plage de température 800-1000°C en considérant (a) la surface apparente des échantillons et (b) la surface spécifique initiale du matériau.

Le Tableau A. 7 montre que la prise en compte de la surface spécifique de ce matériau permet d'approcher les valeurs de constantes paraboliques obtenues dans des travaux antérieurs sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poreux (Porz, F. et al., 1984).

T (°C)	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Figure A- 14-a (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .h <sup>-1</sup> )	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Figure A- 14-b (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .h <sup>-1</sup> )	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> poreux (Porz, F. et al., 1984) (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .h <sup>-1</sup> )	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pur (Porz, F. et al., 1984) (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .h <sup>-1</sup> )
800°C	0,0242	1.10 <sup>-8</sup>	2,6.10 <sup>-9</sup>	-
1000°C	0,2146	2.10 <sup>-7</sup>	1.10 <sup>-7</sup>	3,1.10 <sup>-8</sup> – 1.10 <sup>-5</sup>

Tableau A. 7 : Tableau récapitulatif des valeurs de constantes paraboliques obtenues lors de l'oxydation de différents matériaux comportant Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant.

Dans le cas du réfractaire SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'approche parabolique n'est pas appropriée pour l'oxydation à 1200°C puisqu'il y a passivation du matériau. Dans son étude, Porz modélise l'oxydation d'un Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poreux par une loi asymptotique, ainsi que Gao sur une nuance de SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Gao, W. et al., 2002).

Ainsi, la modélisation de l'oxydation du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1200°C a été approchée par une loi asymptotique (Relation IV.2). Les résultats, présentés à la Figure A- 15, sont obtenus

pour une valeur de  $\Delta m_{\infty}$  égale aux valeurs de la prise de masse de la campagne de la Figure IV- 1-a sur des échantillons macroscopiques.

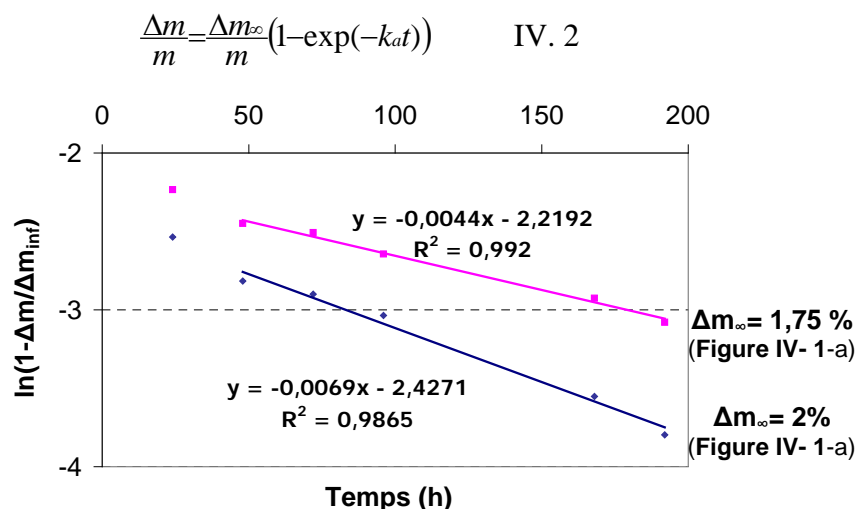


Figure A- 15 : Modélisation asymptotique de l'oxydation longue durée à 1200°C du matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous air ambiant.

Le Tableau A. 8 synthétise les valeurs de constantes asymptotiques obtenues sur le matériau SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étudié ainsi que sur d'autres matériaux nitrurés issus de la littérature. Ainsi, les valeurs obtenues dans le présent travail sont assez proches de celles obtenues par Gao.

T (°C)	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Figure IV- 1-a) (h <sup>-1</sup> )	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Gao, W. et al., 2002) (h <sup>-1</sup> )	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> poreux (Belair, P., 1988) (h <sup>-1</sup> )	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> poreux (Porz, F. et al., 1984) (h <sup>-1</sup> )
1200°C	4,4.10 <sup>-3</sup> - 6,9.10 <sup>-3</sup>	2,1.10 <sup>-2</sup>	8,3.10 <sup>-1</sup>	1,1

Tableau A. 8 : Tableau récapitulatif des valeurs de constantes asymptotiques obtenues lors de l'oxydation sous air ambiant de différents matériaux comportant du nitrure de silicium.

## IX. Courbes brutes de porosimétrie mercure du matériau SiC-SiAlON après oxydation

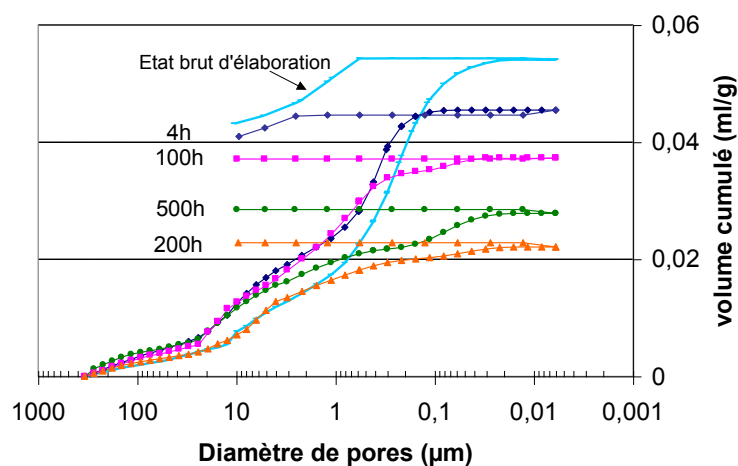


Figure A- 16 : Courbes de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-SiAlON soumis à un cycle d'intrusion/extrusion pour différentes durées d'oxydation à 1000°C sous air ambiant.

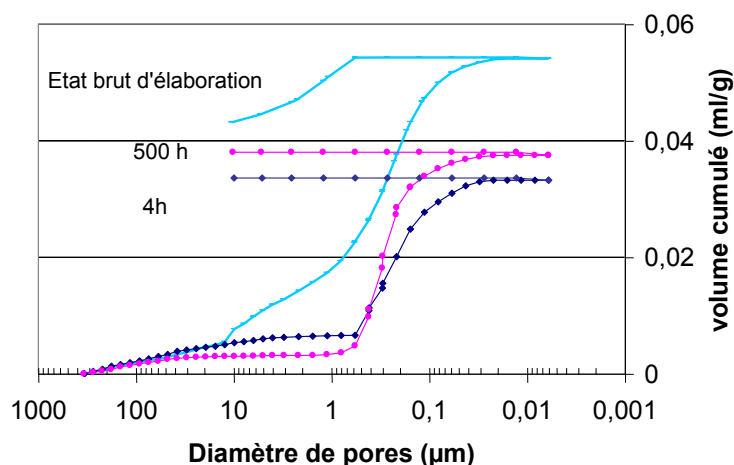


Figure A- 17 : Courbes de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-SiAlON soumis à un cycle d'intrusion/extrusion pour différentes durées d'oxydation à 1200°C sous air ambiant.

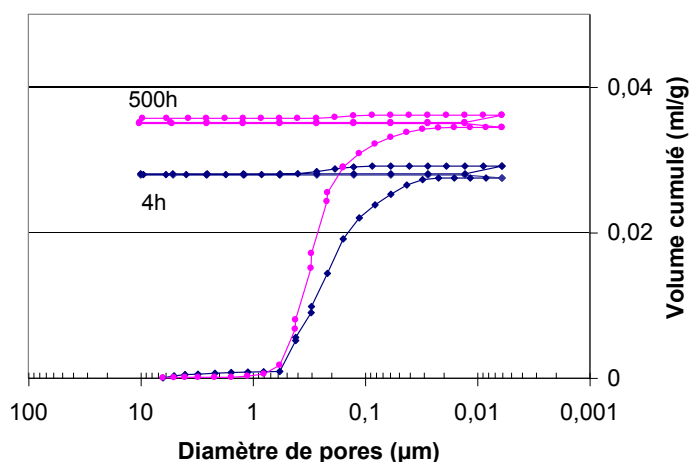


Figure A- 18 : Courbes partielles de comportement en porosimétrie mercure d'échantillons du matériau SiC-SiAlON soumis à deux cycles d'intrusion/extrusion après différentes durées d'oxydation à 1200°C.

---

## Références

- (Bahloul, O., 2009) Bahloul, O. "Evolution en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium" Thèse de l'Université de Limoges, 2009.
- (Belair, P., 1988) Belair, P. "Comportement en atmosphère oxydante de nitrures de silicium (RBSN) élaborés par frittage" Thèse de l'Université de Limoges, 1988.
- (Gao, W. et al., 2002) Gao, W., A. Hendry and G. Holling "Oxidation of nitride bonded SiC in wet air atmosphere" *British Ceramic Transactions* 101(6): pp. 231-236, 2002.
- (Gault, C. et al., 2008) Gault, C., T. Cutard, J. Poirier, A. Gasser, N. Schmitt, J. Soudier, Y. Laborel, C. His and J. M. Brossard "Le programme DRuIDe: présentation et premiers résultats" Journées Spécialisées Réfractaires: pp. 13-16, 2008.
- (Gault, C. et al., 2010) Gault, C., O. Bahloul, A. Gallet-Doncieux, R. Faure, J. Soro, C. Michel, P. Prigent, E. Blond, T. Merzouki and J. M. Brossard "Durabilité des réfractaires utilisés dans l'incinération des déchets: état d'avancement du programme DRuIDe (2007-2011)" *Matériaux* 2010: pp. 10, 2010.
- (Lebel, F. et al., 2006) Lebel, F., C. Rapin, J.-F. Marêché, R. Podor, J.-M. Brossard and P.-Y. Guernion "Développement et mise au point d'un pilote simulant les conditions rencontrées dans les unités de valorisation énergétique des déchets ménagers (UVED)" *Matériaux* 2006: pp. 10, 2006.
- (Mazzoni, A., 2009) Mazzoni, A. "Comportement thermomécanique d'un béton réfractaire : Effets du renforcement par des fibres minérales" Thèse de l'Université de Toulouse, 2009.
- (Porz, F. et al., 1984) Porz, F. and F. Thümmel "Oxidation mechanism of porous silicon nitride" *Journal of Materials Science* 19(4): pp. 1283-1295, 1984.
- (Skybakmoen, E. et al., 2008) Skybakmoen, E., J. Kvello, O. Darell and H. Gudbrandsen "Test and analysis of nitride bonded SiC sidelining materials: typical properties analysed 1997-2007" *Light Metals* 2008: pp. 943-948, 2008.

**Etude des comportements thermomécanique et à l'oxydation de réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée employés dans les Unités de Valorisation Energétique d'Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.)**

Dans ce travail, deux matériaux réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée sont caractérisés au niveau microstructural et thermomécanique. Ces matériaux sont utilisés dans les Unités de Valorisation Energétique d'Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.). Dans cette application, les revêtements réfractaires sont soumis à de fortes sollicitations comme des hautes températures, des gradients thermiques, des gradients de composition chimique ainsi que de la corrosion.

Les matériaux SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON étudiés sont constitués d'agrégats de SiC reliés entre eux par une phase liante. Cette dernière présente un fort taux de porosité ouverte sous la forme d'un réseau complexe. L'analyse microstructurale de la phase liante a été réalisée par microscopie électronique à balayage et le comportement thermomécanique de chaque matériau a été caractérisé en flexion 4-points et par échographie ultrasonore.

Lors de l'utilisation dans les U.V.E.O.M., les réfractaires sont exposés à des phénomènes d'oxydation, en particulier en présence d'humidité. Ainsi, le comportement à l'oxydation de ces matériaux a été étudié sur la plage 800°C - 1200°C sous air sec, sous air ambiant et sous air humide. Les évolutions microstructurales liées à l'oxydation montrent l'influence du réseau de porosité sur les régimes d'oxydation qui caractérisent ces matériaux en fonction du niveau de température et des conditions environnementales. Par ailleurs, le comportement thermomécanique a été déterminé après des vieillissements dans chacun de ces régimes. Cette démarche de caractérisation a permis l'établissement de relations entre le comportement thermomécanique et les évolutions microstructurales associées à l'oxydation. Des modèles phénoménologiques d'oxydation sont présentés. Pour finir, des traitements sont proposés afin d'améliorer la durabilité des réfractaires SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC-SiAlON dans les U.V.E.O.M..

**Mots-Clés :** Réfractaire à base de SiC, SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC-SiAlON, Microstructure, Réseau de porosité, Comportement à l'oxydation, Comportement thermomécanique

**Thermomechanical behaviour and oxidation behaviour of silicon nitride bonded SiC refractories used in waste-to-energy plants**

In this work, the microstructure and the thermomechanical behaviour of two SiC-based refractories are studied. In waste-to-energy plants, these materials are subjected to severe sollicitations such as thermal gradients, chemical composition gradients and corrosion.

SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC-SiAlON refractories are composed by SiC agregates bonded with silicon nitride based phases. A complex porosity network characterises the bonding phase. Its microstructure is analysed with Scanning Electron Microscopy (SEM). The thermomechanical behaviour of each refractory is characterised with 4-points bending tests and ultrasonic pulse echo measurement of the Young's modulus.

During the running of waste-to-energy plants, refractories are exposed to oxidation phenomenons. They are more critical with an increase of a water content in the air. Thus, the oxidation behaviour is studied between 800°C and 1200°C under dry air, ambient air and humid air. The microstructural evolutions due to oxidation are influenced by the porosity network, which leads to two oxidation stages depending on temperature level and environmental conditions. Thermomechanical behaviour is also determined for each oxidation stage. This characterisation approach permits to establish relationships between the thermomechanical behaviour and the microstructural evolutions during oxidation. Phenomenological modellings are presented. Finally, thermal treatments are proposed in order to improve the durability of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC-SiAlON refractories in waste-to-energy plants.

**Keywords :** SiC-based refractories, SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC-SiAlON, Microstructure, Porosity network, Oxidation behaviour, Thermomechanical behaviour