

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N°63-2009

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitement de surface

par

Ouziyine BAHLOUL

Soutenue le 19 Novembre 2009

**Evolutions en fonction de la température de
propriétés élastiques de bétons réfractaires
à base de carbure de silicium**

Thèse dirigée par : Thierry CHOTARD, Christian GAULT et Marc HUGER.

JURY :

Président

M. M. BOUSSUGE Maître de Recherche HDR Centre des Matériaux P.M. Fourt -ENSM de Paris

Rapporteurs

M. T. CUTARD Maître Assistant HDR Ecole des Mines d'Albi
M. G. FANTOZZI Professeur Emérite INSA de Lyon

Examineurs

M. T. CHOTARD Professeur Université de Limoges
M. C. GAULT Professeur Emérite ENSCI
M. M. HUGER Professeur ENSCI
M. J. M. BROSSARD Ingénieur Docteur Veolia Environnement
M. P. MEUNIER Ingénieur de recherche Calderys

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Université de Limoges au sein du laboratoire GEMH (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes) de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle. Je tiens à remercier en premier lieu, la Région Limousin pour son financement et l'Agence National de la Recherche (ANR) de m'avoir offert la possibilité d'effectuer ce travail.

Je tiens à remercier vivement et chaleureusement Messieurs les professeurs T. Chotard, M. Huger et C. Gault pour leur encadrement, leurs conseils et leur rigueur scientifique tout au long des trois années qui m'ont permis d'apprendre beaucoup de choses et de réaliser ce travail de recherche.

Je remercie Monsieur M. Boussuge (Maître de Recherches HDR) à l'Ecole des Mines de Paris, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes sincères reconnaissances vont à Monsieur T. Cutard (Maître assistant HDR) à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux et Monsieur G. Fantozzi (Professeur émérite) de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon, d'avoir accepté d'être rapporteurs dans le jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur J. M. Brossard, responsable du projet DRuIDe au sein de la société Veolia-Environnement, et Monsieur P. Meunier de la société Calderys, d'avoir accepté l'invitation de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'E.N.S.C.I. et les différents acteurs du projet DRuIDe, chercheurs, thésards, industriels, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin, je dédicace ce travail à ma famille, mon épouse et ma fille qui m'ont toujours encouragé et soutenu, ainsi qu'à ma défunte sœur Rime qui me manque et qui restera toujours au fond de mon cœur.

A ma femme Leïla, ma fille Ríme-Anais

A mes parents

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	6
I Introduction.....	7
II Les unités de valorisation énergétique des déchets d'ordures ménagères.	7
II.1 Principe.....	7
II.1.1 Aspect économique et sociétal.....	8
II.1.2 Processus de combustion à l'air (incinération).....	9
II.1.3 Procédés d'incinération.....	10
II.1.4 Fours à grille.....	11
II.2 Problématique des réfractaires utilisés dans les UVEOM.....	12
II.2.1 Localisation et endommagement des réfractaires utilisés dans les UVEOM...	12
II.2.2 Aspect thermo-mécano-chimique.....	14
III Les bétons réfractaires à liaison hydraulique.....	16
III.1 Généralités.....	16
III.1.1 Classification des bétons réfractaires à liaison hydraulique.....	17
III.1.2 Ciments alumineux.....	17
III.1.3 Mécanismes d'hydratation - déshydratation.....	18
III.1.4 Mise en œuvre, séchage et cuisson.....	20
III.2 Comportement thermomécanique des bétons réfractaires.....	21
III.2.1 Généralités.....	21
III.2.2 Comportement dilatométrique.....	22
III.2.3 Comportement élastique lors du premier cyclage à haute température.....	24
III.2.4 Comportement en sollicitation mécanique monotone.....	26
IV Le carbure de silicium.....	29
IV.1 Généralités.....	29
IV.2 Bref historique.....	29
IV.3 Aspects cristallographiques.....	30
IV.4 Synthèse du carbure de silicium.....	31
IV.5 Phénomène d'oxydation du carbure de silicium.....	32
V Conclusion.....	36

Références bibliographiques du chapitre I.....	37
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	42
I Introduction	43
II Matériaux.....	43
II.1 Matières premières.....	43
II.1.1 Ciment	44
II.1.2 Agrégats de SiC.....	44
II.2 Bétons étudiés.....	45
II.2.1 Composition	45
II.2.2 Granulométrie des mélanges pulvérulents	50
II.3 Matrices.....	52
II.3.1 Composition	53
II.3.2 Granulométrie.....	53
II.3.3 Mise en œuvre	54
III Techniques utilisées pour la caractérisation microstructurale	55
III.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
III.2 Diffraction des rayons X (DRX)	55
III.3 Porosité et masse volumique apparente.....	55
III.4 Analyse thermogravimétrique	56
IV Techniques utilisées pour la caractérisation thermomécanique.....	56
IV.1 Dilatométrie	56
IV.2 Echographie ultrasonore.....	57
IV.3 Essai de traction.....	60
V Conclusion.....	62
Références bibliographiques du chapitre II.....	64
Chapitre III : Comportement des matériaux en fonction de la température	65
I Introduction	66
II Comportement des bétons	66
II.1 Caractéristiques à température ambiante des bétons à l'état étuvé.	66
II.1.1 Masse volumique et porosité.....	66

II.1.2	Elasticité	67
II.1.3	Comportement en traction	68
II.2	<i>Comportement lors de cycles thermiques sous argon</i>	69
II.2.1	Cycles thermiques jusqu'à 1400°C	69
II.2.2	Cycles thermiques à $T_{max} \leq 1200^{\circ}C$	73
II.3	<i>Comportement lors de cycles thermiques à l'air</i>	74
II.3.1	Cycles thermiques jusqu'à 1300°C	74
II.3.2	Cycles thermiques sous air à $T_{max} \leq 1200^{\circ}C$	76
II.4	<i>Caractérisation des microstructures après traitements thermiques</i>	77
II.4.1	Masse volumique et porosité	78
II.4.2	Analyses microstructurales après traitements thermiques	79
II.4.3	Suivi des évolutions microstructurales in situ	82
III	Comportement des matrices	83
III.1	<i>Comportement lors de cycles thermiques sous argon</i>	84
III.2	<i>Impact de l'atmosphère oxydante à partir de 800°C</i>	85
III.3	<i>Analyse des phases après traitements thermiques des matrices</i>	86
IV	Conclusion	89
	Références bibliographiques du chapitre III	90
	Chapitre IV : Effets de l'oxydation de SiC sur les bétons	91
I	Introduction	92
II	Oxydation du carbure de silicium seul	92
II.1	<i>Caractéristiques de la poudre de carbure de silicium utilisée</i>	93
II.1.1	Taille et morphologie des grains	93
II.1.2	Teneur en carbone	94
II.2	<i>Analyses thermogravimétriques</i>	96
II.2.1	Protocole expérimental	96
II.2.2	Cinétiques de prise de masse	96
II.2.3	Energie d'activation	99
II.3	<i>Aspect géométrique associé à l'oxydation</i>	100
II.3.1	Calcul des épaisseurs de silice formée	101
II.3.2	Confrontation à quelques épaisseurs mesurées	102
II.3.3	Expansion volumique associée à l'oxydation	103

III	Oxydation du carbure de silicium au sein des matrices	107
	<i>III.1 Transposition du SiC seul au cas des matrices</i>	<i>107</i>
	III.1.1 Distribution granulométrique du SiC au sein des matrices	107
	III.1.2 Gains de masse et expansions volumiques potentiellement attendus	107
	III.1.3 Consommation intégrale des très petits grains	108
	<i>III.2 Analyses thermogravimétriques</i>	<i>109</i>
	<i>III.3 Analyses dilatométriques.....</i>	<i>109</i>
	<i>III.4 Discussion</i>	<i>110</i>
IV	Oxydation du carbure de silicium au sein des bétons	112
	<i>IV.1 Transposition des résultats obtenus sur les matrices au cas des bétons.....</i>	<i>112</i>
	IV.1.1 Distribution granulométrique du SiC au sein des bétons	112
	IV.1.2 Gains de masse et expansions volumiques potentiellement attendus	113
	<i>IV.2 Analyses thermogravimétriques</i>	<i>114</i>
	<i>IV.3 Analyses dilatométriques.....</i>	<i>114</i>
	<i>IV.4 Discussion</i>	<i>115</i>
V	Conclusion.....	117
	Références bibliographiques du chapitre IV	119
	Chapitre V : Comportement en traction à haute température des bétons	121
I	Introduction	122
II	Comportement mécanique à température ambiante après traitements thermiques à l'air.....	122
	<i>II.1 Résultats expérimentaux.....</i>	<i>122</i>
	II.1.1 Cas du béton B-SF60.....	123
	II.1.2 Cas du béton B-CV85	125
	<i>II.2 Analyse des résultats</i>	<i>127</i>
	II.2.1 Module d'élasticité (E_0)	127
	II.2.2 Contrainte maximale (σ_{\max}).....	129
	II.2.3 Déformation maximale (ϵ_{\max}).....	130
	II.2.4 Comparaison avec les résultats de flexion 4 points.....	131
III	Comportement mécanique en fonction de la température.....	132
	<i>III.1 Résultats expérimentaux.....</i>	<i>132</i>

III.1.1	Cas du béton B-SF60.....	133
III.1.2	Cas du béton B-CV85	134
III.2	<i>Analyse des résultats</i>	135
III.2.1	Module d'élasticité (E).....	135
III.2.2	Contrainte maximale (σ_{\max}).....	136
III.2.3	Déformation maximale (ϵ_{\max}).....	137
III.2.4	Comparaison avec les résultats de flexion 4 points.....	137
IV	Conclusion	140
	Références bibliographiques du chapitre V	141
	Conclusion générale	142
	Annexes	147
	Annexe 1 : Protocole de polissage	148
	Annexe 2 : Protocole de traitement thermique des échantillons de mesure de masse volumique et de porosité.	149
	Annexe 3 : Détermination de la surface spécifique	149
	Annexe 4 : Mise en évidence de la couche oxydée d'un grain de SiC par MEB.....	151
	Annexe 5 : Influence de l'atmosphère sur l'expansion.....	152
	Annexe 6 : Essai de flexion 4 points (CROMeP)	153
	Références bibliographiques des annexes.....	155

Introduction générale

Le travail présenté ici a été effectué dans le cadre d'un programme national de recherche financé par l'Agence Nationale de la Recherche (MATETPRO – Matériaux et Procédés, N° de projet ANR-06-MAPR-0008), intitulé : "Durabilité des Réfractaires utilisés dans l'Incinération des Déchets" (DRuIDe). Ce programme, qui couvre la période 2007-2011, réunit neuf partenaires :

- deux industriels fabricants et/ou exploitants d'unité de valorisation énergétique d'ordures ménagères (UVEOM) : CNIM et VEOLIA Environnement ;
- deux industriels fabricants de réfractaires : Calderys et Saint-Gobain ;
- cinq laboratoires de recherche aux compétences complémentaires en termes de caractérisation des propriétés thermomécaniques, thermochimiques, corrosion et modélisation du comportement des matériaux et des structures réfractaires : le CROMeP de l'Ecole des Mines d'Albi, le GEMH de l'ENSCI Limoges, le CEMHTI du CNRS Orléans, l'Institut PRISME d'Orléans et le LMT de l'ENS Cachan.

Le principe de l'incinération des ordures ménagères consiste en une combustion des déchets à haute température, conduisant à une décomposition de la matière sous forme de cendres, mâchefers et de plusieurs types d'émissions : eau, gaz (CO/CO_2 , O_2 , chlorures d'alcalins...). Dans les unités modernes, un traitement des fumées est appliqué pour respecter des normes anti-pollution environnementales strictes et la chaleur générée par l'incinération fait l'objet d'une valorisation énergétique, la plupart du temps sous forme de production d'énergie électrique. La rentabilité de ce type d'unité implique la maîtrise des coûts, parmi lesquels ceux liés à la maintenance des revêtements réfractaires utilisés dans les chaudières occupent une part importante. Le programme DRuIDe a pour objectif la compréhension et la modélisation du comportement de matériaux réfractaires à base de carbure de silicium dans les conditions d'environnement de chaudières d'UVEOM, afin de corrélérer ce comportement avec leur durée de vie dans les installations et, si possible, d'aboutir à une optimisation des campagnes de remplacement qui impliquent l'arrêt périodique des unités. Pour ce faire, la démarche consiste en premier lieu à caractériser les propriétés (mécaniques, thermiques, chimiques) des matériaux dans des conditions environnementales proches de celles d'un incinérateur (température, atmosphère), afin d'obtenir une base de données susceptible d'alimenter les modèles numériques utilisés par ailleurs pour l'analyse prédictive du

comportement. C'est ainsi que cette étude effectuée au GEMH a porté principalement sur le comportement thermomécanique de bétons réfractaires à liaison hydraulique à base de carbure de silicium, susceptibles d'être utilisés dans les UVEOM.

Mis en place à basse température, Les réfractaires à liaison hydraulique subissent, lors du premier chauffage correspondant à la mise en service des installations, de nombreuses transformations structurales et microstructurales qui ne sont souvent pas achevées aux températures usuelles atteintes dans les UVEOM (entre 500°C et 1200°C, suivant les emplacements dans la chaudière et la nature des déchets). Ces matériaux sont donc évolutifs vis à vis des propriétés thermomécaniques dans cette gamme de température et ce phénomène est renforcé par les mécanismes de corrosion par l'environnement chimique. Dans le cas des réfractaires non oxydes, tels ceux à base de SiC, l'oxydation est un facteur important à prendre en compte. L'objet de la présente recherche est d'étudier les évolutions de propriétés mécaniques (élasticité évaluée par ultrasons, comportement en traction uniaxiale) ainsi que les variations dimensionnelles (dilatométrie) en fonction des changements de microstructure, de l'endommagement et la dégradation de ces matériaux lorsqu'ils subissent des traitements thermiques à l'air.

La première partie présente une recherche bibliographique, d'une part dans le secteur de la valorisation énergétique des déchets, sur les principes de fonctionnement des unités et la problématiques des réfractaires utilisés dans les UVEOM, et d'autre part dans le domaine des matériaux réfractaires utilisables dans les UVEOM. L'état de l'art sur le comportement thermomécanique des principaux types de bétons réfractaires à liaison hydraulique et sur les mécanismes d'oxydation des poudres de SiC utilisées dans les bétons étudiés, est exposé dans cette partie.

Le deuxième chapitre est tout d'abord consacré à la présentation des deux matériaux étudiés en termes de matières premières, méthodes d'élaboration et principales caractéristiques (microstructure observée en MEB, granulométrie, masse volumique, porosité, etc.). Il s'agit de deux bétons B-SF60 et B-CV85 comportant respectivement 60 % et 85 % de SiC. Les matrices des deux bétons, dénommées M-SF60 et M-CV85, correspondant à des matériaux de granulométries coupées à 200 µm, qui ont été élaborées pour cette étude, sont également présentées. Ensuite, sont décrites sommairement les principales techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser le comportement thermomécanique de ces matériaux de la température ambiante jusqu'à 1400°C en atmosphère neutre ou à l'air :

l'échographie ultrasonore à haute température, la traction uniaxiale à haute température et la dilatométrie.

La présentation des résultats expérimentaux d'évolution du module d'Young mesuré par échographie ultrasonore et de comportement dilatométrique pour les deux matériaux lors de cycles thermiques allant jusqu'à 1400°C en atmosphère neutre (Ar) et à l'air, est faite dans le chapitre III. Les mesures effectuées sur les bétons sont complétées par des expériences identiques dans les matrices qui permettent de proposer, en corrélation avec les analyses complémentaires de caractérisation microstructurale avant et après traitement thermique, une interprétation des évolutions des bétons au cours du premier chauffage et de cycles thermiques successifs dans le domaine de température étudié : 600°C – 1200°C. Ce chapitre met en évidence l'effet de l'oxydation de SiC, particulièrement sur les variations dimensionnelles, qui sera étudié ensuite en détail dans le chapitre IV.

Le quatrième chapitre porte essentiellement sur l'oxydation à l'air du carbure de silicium, en partant de la poudre de SiC qui entre dans la composition de nos matériaux, suivi par l'analyse de l'oxydation dans les matrices, pour terminer par celle des bétons. Le domaine de température étudié s'étend de 800°C (température seuil pour observer une oxydation à l'air) jusqu'à 1200°C (température maximale rencontrée dans une UVEOM). Les analyses s'appuient sur des résultats expérimentaux de variations de masse mesurées par ATG et de dilatométrie au cours de vieillissements isothermes de longue durée (50 h).

L'étude du comportement mécanique des matériaux est enfin abordée dans le cinquième et dernier chapitre à partir d'essais de traction uniaxiale effectués, d'une part à température ambiante sur des éprouvettes prétraitées à 110, 600, 800, 1000 et 1200°C à l'air, et d'autre part à 800°C et 1200°C à l'air. L'objectif est d'étudier l'évolution de la courbe $\sigma = f(\epsilon)$ représentant le comportement mécanique en traction des matériaux en fonction de la température, dans des conditions proches des conditions de service. Les paramètres étudiés sont : le module d'Young obtenu à partir de la pente à l'origine de la courbe (comparé avec le module d'Young mesuré en ultrasons dans les mêmes conditions), les valeurs maximales de contrainte et de déformation (correspondant aux valeurs à rupture dans le cas d'un comportement quasi-fragile ou aux valeurs pic dans le cas d'un comportement fortement non linéaire de type endommageable ou visco-plastique. Les conclusions sont enfin étayées par des comparaisons avec des résultats d'essais de flexion 4 points effectués au CROMeP d'Albi sur les mêmes matériaux dans des conditions expérimentales similaires.

Le mémoire se termine enfin par une conclusion générale qui résume les points essentiels se dégageant de cette étude, en s'efforçant d'en tirer des informations utiles pour l'emploi de ce type de réfractaires dans les UVEOM et pour le travail de modélisation numérique nécessaire à une analyse prévisionnelle de leur durée de vie.

Chapitre I : Etude bibliographique

I Introduction

Ce chapitre a pour objet de fournir quelques éléments d'information au lecteur :

- d'une part, sur le secteur de la valorisation énergétique des déchets et sur les principes de fonctionnement des unités de valorisation d'ordures ménagères ;
- d'autre part sur la problématique et les propriétés thermomécaniques des réfractaires intervenants dans ces procédés industriels, en insistant sur les matériaux à base de carbure de silicium qui sont particulièrement prisés dans ce domaine.

II Les unités de valorisation énergétique des déchets d'ordures ménagères.

II.1 Principe

L'incinération est une technique qui connaît actuellement un fort développement et se traduit par l'action de réduire un solide ou un liquide à ses seuls composés non volatils (cendres, mâchefers) par la combustion. Généralement on l'utilise pour le traitement et l'élimination des ordures ménagères ou de déchets industriels. Suivant les cas, elle remplit diverses fonctions : avant tout, l'incinération permet de diminuer le volume des résidus ; dans certains cas, comme celui des déchets hospitaliers, la chaleur de combustion est utilisée pour aseptiser les déchets ; enfin, dans la mesure du possible, la chaleur de combustion est également utilisée pour produire de l'énergie convertie sous forme de chaleur ou d'électrique. La Figure 1. 1 représente un schéma synoptique des étapes de traitement des déchets dans les unités de valorisation énergétique des ordures ménagères (UVEOM) [Schu-99].

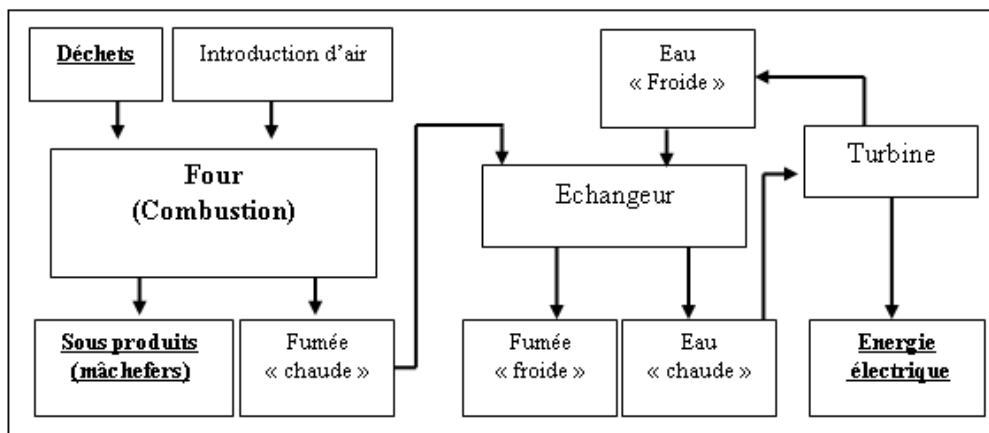


Figure 1. 1 : Schéma synoptique fonctionnel d'un processus de combustion d'UVEOM.

II.1.1 Aspect économique et sociétal

Au cours des dernières décennies, l'incinération des déchets a été dominée par des conditions environnementales et, plus récemment, par des contraintes économiques. Des solutions techniques particulières et l'optimisation des étapes du processus d'incinération ont été mises en œuvre dans le but d'optimiser le rendement énergétique et de traiter les fumées pour atteindre des valeurs réglementaires d'émissions [Jorf-05]. Citons en particulier l'emploi de matériaux réfractaires qui supportent les hautes températures, l'utilisation de fours à grille de différentes géométries avec des injections d'air secondaire optimisées, l'injection d'additifs à haute température, les designs des échangeurs, etc.

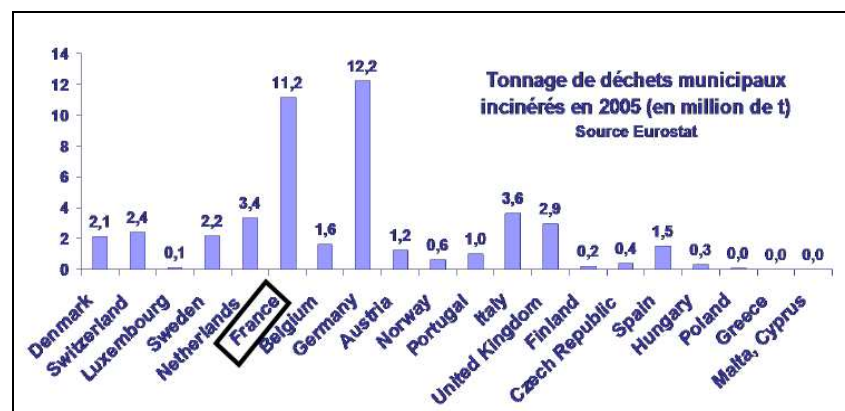


Figure 1. 2 : Quantité de déchets municipaux incinérés dans les pays européens [Leje-08]

En Europe, la France et l'Allemagne ont adopté une politique volontariste d'incinération des déchets municipaux, comme l'indique la Figure 1. 2 établie pour l'année 2005.

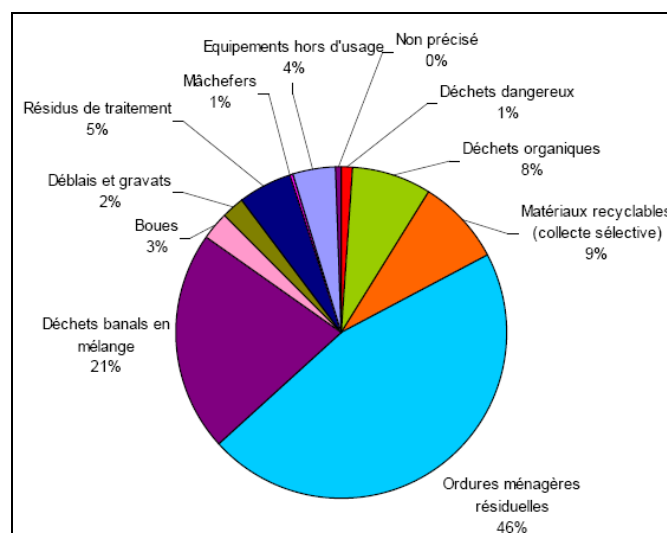


Figure 1. 3 : Répartition par nature de l'ensemble des déchets (47,53 Mt) entrant dans les unités de traitement en France en 2006 [Itom-06]

Concernant plus précisément la France, la Figure 1. 3 illustre les résultats d'une enquête ITOM (Inventaires des Installations de Traitement des Ordures Ménagères), effectuée en 2006, portant sur les 1265 installations de traitement qui accueillent des déchets collectés dans le cadre du service public d'élimination des déchets (tri, traitements thermique et biologique, stockage). Sur l'ensemble, près de la moitié provient des ordures ménagères : environ 22 millions de tonnes sont des ordures ménagères résiduelles auxquelles on peut ajouter 2,7 millions de tonnes issus d'un premier traitement des déchets (refus de tri, mâchefers, etc). A noter que, les déchets banals en mélange provenant des entreprises (10,2 millions de tonnes en 2006 contre 11,9 millions en 2004) sont en nette diminution au profit des déchets organiques, des matériaux recyclables et des ordures ménagères résiduelles [Itom-06].

Ces quelques considérations montrent que le traitement des ordures ménagères est un enjeu industriel et environnemental important. Compte tenu également de la politique de recherche de moyens de production énergétique diversifiés, nécessaire dans les pays industriels, l'incinération s'accompagnant d'une valorisation énergétique optimisée est une voie d'avenir. Pour cela, la maîtrise des coûts est indispensable et l'optimisation des performances des matériaux réfractaires utilisés dans les chaudières doit y apporter sa contribution.

II.1.2 Processus de combustion à l'air (incinération)

Les réactions de combustion nécessitent en général, pour être complètes, un excès d'air par rapport à la demande stœchiométrique en oxygène et ce, particulièrement pour les solides. Les produits de combustion gazeux (fumées) ou solides (mâchefers, cendres) issus de réactions d'oxydation complètes sont alors incombustibles.

Le rapport entre l'air primaire et secondaire est compris entre 80/20 (anciennes usines) et 40/60 (tendance pour des nouvelles usines). Le rôle de l'air secondaire est de compléter la combustion des hydrocarbures et de l'oxyde de carbone. En outre, l'injection d'air secondaire est un dispositif qui permet de mélanger et d'homogénéiser les fumées. La disposition des buses d'air secondaires peut également être optimisée selon les différentes géométries de four [Göer-03].

Pour un déchet de composition donnée, le **volume spécifique effectif d'air** V_A' mis en jeu par kg de déchet, en vue de sa combustion complète, est égal à :

$$V_A' = \lambda_A \cdot V_A \quad (\text{Eq.1. 1})$$

où V_A (Nm³/kg) est le volume d'air stœchiométrique nécessaire à la combustion complète du déchet (pouvoir comburivore). Il peut être estimé à partir de la composition massique élémentaire de la fraction combustible du déchet.

$\lambda_A = 1 + e/100$, est appelé facteur d'air nécessairement positif ($\lambda_A > 0$), avec e = excès (ou défaut) d'air exprimé en %.

Ainsi, si $\lambda_A < 1$, $V_A' < V_A$, les réactions thermochimiques auront lieu en atmosphère réductrice, tandis que si $\lambda_A > 1$, $V_A' > V_A$, elles auront lieu en atmosphère oxydante.

Dans le cas où $\lambda_A > 1$, l'air de combustion doit être convenablement mélangé aux déchets (turbulence) de façon à assurer leur combustion complète pendant leur temps de séjour dans le foyer. Un niveau minimal de température de foyer (850-950°C) est également nécessaire pour s'affranchir des limitations cinétiques [Anto-09].

II.1.3 Procédés d'incinération

Plusieurs technologies sont actuellement disponibles en ce qui concerne les procédés d'incinération des déchets solides : les fours à grille, les fours tournants et/ou oscillants et les fours à lit fluidisé, dense, rotatif ou circulant [Anto-05].

À ces procédés, il faut adjoindre les installations de co-incinération, dans lesquelles les déchets sont essentiellement :

- brûlés en présence d'un co-déchet, par exemple boues/déchets industriels solides ;
- utilisés en tant que combustible d'appoint ;
- traités thermiquement en vue de leur élimination par combustion simultanée dans la charge d'un procédé industriel de transformation matière et/ou énergie, de type cimentier par exemple.

Les réfractaires, qui sont l'objet de cette étude, sont destinés à être utilisés dans des fours à grille dont le principe est succinctement décrit dans le paragraphe suivant.

II.1.4 Fours à grille

Les capacités de traitement des fours à grille, pour déchets industriels banals et déchets ménagers, sont élevées, de l'ordre de 5-40 t/h. Le type de déchets traités est varié, allant de déchets à faible pouvoir calorifique (environ 6-8 MJ/kg) jusqu'à des déchets à fort contenu énergétique (environ 30-35 MJ/kg). Dans ce type de four (Figure 1. 4), la combustion des déchets a lieu sur un support mobile, en général une grille constituée soit de barreaux (mouvements de translation du déchet), soit de rouleaux (mouvements de rotation), et/ou de gradins. La chambre de combustion du circuit primaire est une enceinte verticale à parois revêtue de réfractaires, couplée ou non à un échangeur de chaleur. Les fumées produites dans le circuit primaire sont extraites, en partie haute, vers un circuit secondaire.

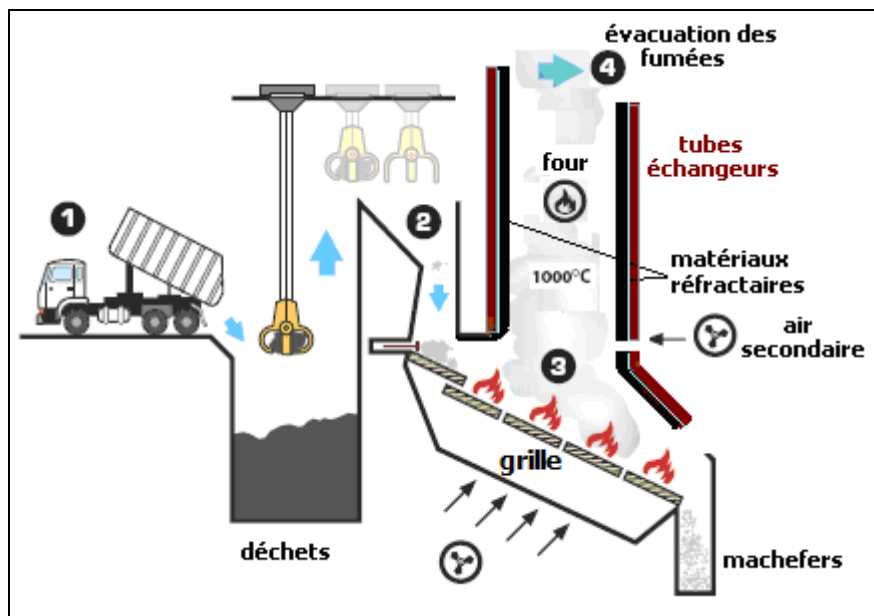


Figure 1. 4 : Exemple de schéma de principe d'un four à grille de l'usine d'incinération des déchets ménagers du Grand Dijon [Gran-04].

L'épaisseur de la couche de déchets est contrôlée ($250\text{-}350\text{ kg/m}^2$ de grille), afin d'éviter le contact de la flamme avec les barreaux.

L'air primaire de combustion, en excès, est soufflé sous la grille, de façon uniforme ou étagée, via des caissons de distribution. Ce mode d'aération permet non seulement le refroidissement de la grille, mais aussi une aération poussée des déchets en cours de combustion.

La combustion est organisée le long de la grille de façon à réaliser :

- sur le haut de la grille, une zone de séchage des déchets ;
- ensuite une zone de pyrolyse des déchets avec inflammation des matières volatiles en phase gazeuse ;
- puis une zone de combustion du carbone fixe résiduel sur la grille ;
- enfin, une zone de refroidissement des mâchefers formés par soufflage sous la grille, avant leur évacuation en sortie de foyer, où ils subissent une extinction dans une garde à eau, permettant également d'éviter toute pénétration d'air parasite. Ces mâchefers sont enfin criblés et déferrailés.

Les gaz produits par la combustion des déchets sont mélangés à l'air secondaire, en général préchauffé, injecté au-dessus de la grille, au travers des façades du four, pour permettre la post-combustion complète des matières volatiles et imbrûlées formées au niveau de la grille. La répartition uniforme de cet air secondaire dans le flux gazeux principal est, en général, difficile à assurer, compte tenu de la taille importante des installations. Les temps de séjour couramment pratiqués pour obtenir une combustion complète des déchets sur grille sont de l'ordre de 45 min à 1 h, à une température ne dépassant pas 1100°C, afin d'éviter les processus de fusion des fractions minérales des déchets sur la grille [Anto-05].

L'intérieur de la chambre de combustion est revêtu de différents matériaux réfractaires, permettant de supporter les températures typiques de l'incinération, comprises entre 850 et 950°C.

II.2 Problématique des réfractaires utilisés dans les UVEOM.

II.2.1 Localisation et endommagement des réfractaires utilisés dans les UVEOM.

Les matériaux réfractaires sont principalement utilisés dans la chambre de combustion et sur le passage des fumées dans le parcours chaudière. La Figure 1. 5 présente les différentes zones et les principaux types de réfractaires pouvant être utilisés en fonction de leur emplacement dans la chambre de combustion (grille et partie supérieure). Ils agissent comme protection thermique et barrière anticorrosion des murs membranes constituant l'ossature de l'ensemble, mais permettent aussi le transfert thermique aux tubes de la chaudière qui produisent de l'eau chaude sous pression. C'est pourquoi les réfractaires à base de carbure de

silicium, dont la conductivité thermique est élevée, sont souvent privilégiés pour ce type d'applications [Kame-05].

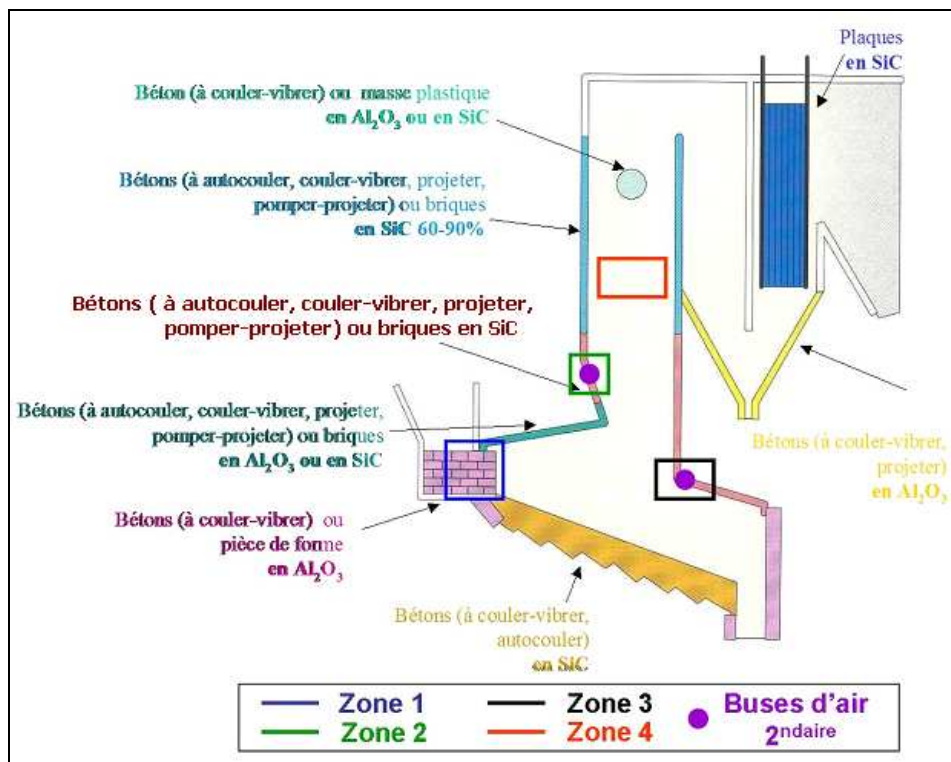


Figure 1. 5 : Schéma synoptique d'un four d'unité de valorisation énergétique avec les différents zones utilisant des réfractaires [Bros-08].

La Figure 1. 6, présente l'état des réfractaires et de la partie métallique d'une chambre de combustion d'une UVEOM lors d'un arrêt technique.

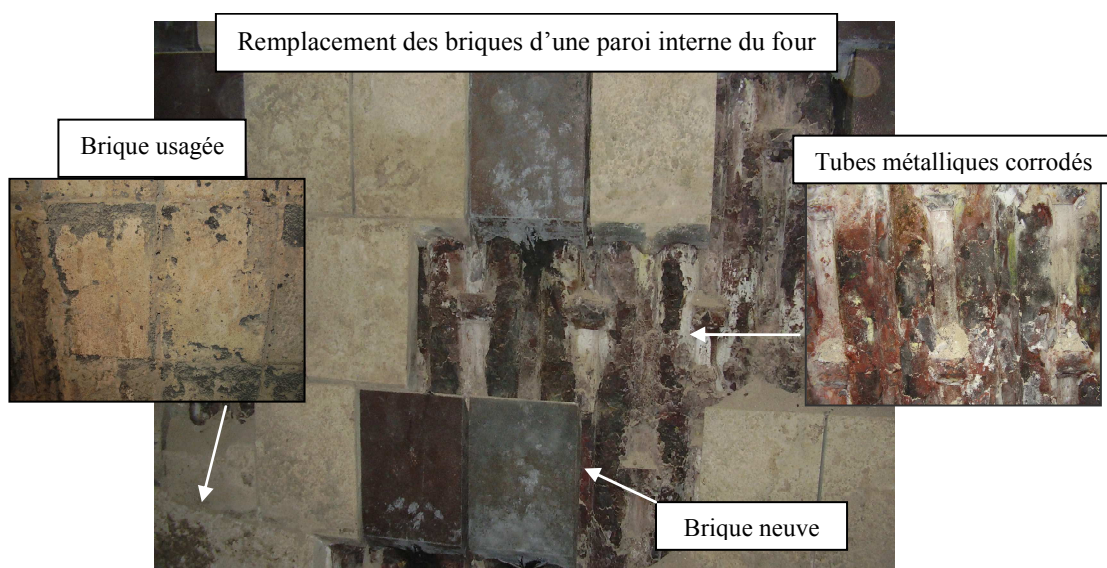


Figure 1. 6 : Dégradation des réfractaires dans une chaudière d'UVEOM, corrosion du support métallique et des tubes [Bros-08].

Il existe plusieurs origines de l'endommagement contribuant à la dégradation des réfractaires utilisés dans les UVEOM : des contraintes thermomécaniques associées à des phénomènes d'oxydation/corrosion ainsi que la corrosion du système d'accrochage (ancrage) des structures réfractaires.

Les transformations de phase, associées à un cyclage thermique en service, se traduisent par une variation dimensionnelle des matériaux (gonflement) qui ont des effets néfastes sur la tenue en service des réfractaires.

L'accumulation des composés chimiques formés (chlorures d'alcalins) lors de la combustion, est la cause de phénomènes de corrosion intenses des réfractaires et des structures métalliques, qui, couplés à l'endommagement d'origine thermomécanique, induisent aussi des problèmes de tenue en service de la fumisterie dans les UVEOM.

II.2.2 Aspect thermo-mécano-chimique

La Figure 1. 7 présente une coupe horizontale d'une paroi verticale de chambre de combustion, composée d'une ossature métallique où les réfractaires sont suspendus par un système d'accrochage.

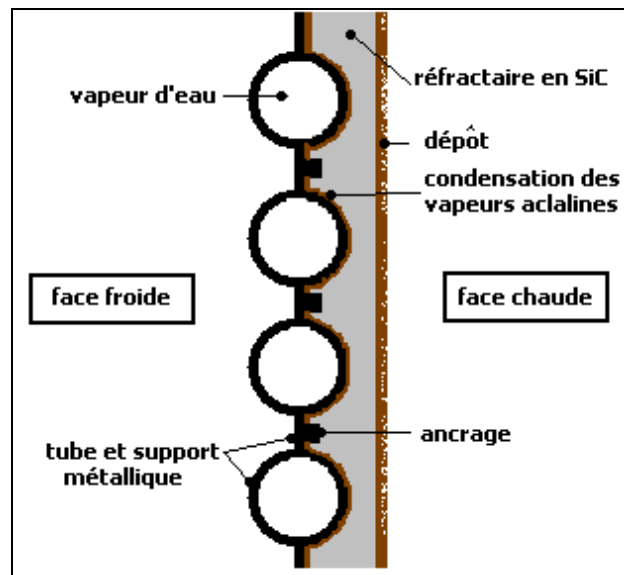


Figure 1. 7 : Schéma du système d'accrochage des réfractaires.

La température de la face chaude est fixée par l'échange avec les fumées. La température de la face froide provient de l'échange avec les tubes dans lesquels circule l'eau chaude sous pression. S'établit alors un gradient thermique plus ou moins important suivant les conditions d'échange, le gradient de température dépendant du type de montage.

Bien que les températures de service soient moins élevées (<1300°C) que dans des applications comme la sidérurgie, les conditions en service subies par les réfractaires dans les UVEOM sont extrêmement sévères [Schu-99, Kame-05] :

- contraintes thermomécaniques ayant pour origine les gradients thermiques statiques en service ;
- régimes transitoires en phase de démarrage ou d'arrêt, ou encore créés par des variations de température lors de l'enfournement de certains types de déchet ;
- phénomènes de corrosion chimique dans des atmosphères particulièrement agressives (H₂O, CO₂/CO, HCl, Cl₂, O₂, SO₂, HF), formation de sulfate K₂SO₄ et chlorure KCl;
- corrosion/abrasion par des cendres volantes (alumino-silicates, chlorures et sulfates alcalins, métallique) ;
- infiltration par des phases liquides quand la température dépasse la température de fusion des cendres.

Les plages de température et la composition chimique type des phases gazeuses de différentes zones d'un premier parcours sont rassemblées dans le Tableau 1. 1.

		Zone1	Zone2	Zone3	Zone4	Buses d'air 2ndaire
Température fumée (°C)		470-1070	600-1170	470-1070	725-1200	160-680
Phase gazeuse (% en masse)	O₂	10-19	0-9	5-18	1-10	8-20
	CO₂	5-16	12-19	0-17	10-19	4-15
	H₂O	13-30	5-20	0-10	6-15	0-10
	CO	0-0,9	0-1	0-0,3	0-0,25	0-0,75
Impuretés phase gazeuse (ppm)	HCl	600-2000				
	SO₂	80-200				
	HF	10-40				

Tableau 1. 1: Températures et atmosphères typiques dans des zones d'UVEOM définies dans la Figure 1. 5 [Bros-08].

L'atmosphère résultant de la combustion des déchets ménagers et assimilés, contient également des cendres volantes et des cendres en fusion. Des chlorures et des sulfates alcalins ou de métaux lourds (Pb, Zn, etc.) qui peuvent se condenser et s'accumuler à la surface des parois en formant un dépôt et/ou des sels, sulfates fondus pouvant interagir avec les matériaux

réfractaires et les fragiliser. Un exemple de composition de cendres volantes est donné dans le Tableau 1. 2.

Elément	Cendres volantes (%mass.)
Ca	9-13
Al	4-6
Fe	0,5-2
Na	2-8
K	2-10
Cl	8-11
SO ₄	2-6
Autres (ppm)	Cu, Mg, Zn, Pb, Ti, P, F

Tableau 1. 2 : Composition type de cendres volantes [Bros-08].

III Les bétons réfractaires à liaison hydraulique

III.1 Généralités

Il existe deux grandes familles de matériaux réfractaires : les façonnés qui sont mis en forme et élaborés avant emploi (tuiles, briques, pièces de forme) ; les non-façonnés sous forme de mélanges pulvérulents mis en place et traités thermiquement (séchage, cuisson) in situ. Aujourd'hui, de plus en plus d'applications industrielles utilisent des matériaux non façonnés qui offrent une grande souplesse dans la mise en œuvre. Par exemple on observe un changement fondamental dans ce domaine avec le remplacement progressif de matériaux façonnés par des matériaux non façonnés dans le secteur sidérurgique.

Quel que soit le type de réfractaire, il est constitué d'agrégats formant un squelette lié par une matrice de particules plus fines qui assure la cohésion de l'ensemble. Comme cela sera vu ultérieurement, c'est dans la matrice qu'interviennent la plupart des transformations physico-chimiques dont vont dépendre les propriétés des matériaux. La classification des réfractaires non façonnés selon Lee et Moore [Lee-98], est fonction du type de liaison formée au sein de la matrice durant la mise en place et le séchage :

- la liaison de type physique présente à température ambiante et qui se développe pendant le chauffage (cas des matrices à base d'argiles) ;

- la liaison de type hydraulique, cas des matrices de type cimentaire où une liaison est formée par réaction des phases minérales avec l'eau de gâchage à température ambiante et où une liaison de type céramique se forme à haute température lors du frittage ;
- la liaison de type minérale (chimique) qui se forme à température ambiante ou au dessous de la température qui met en jeu les mécanismes de frittage (cas des liaisons phosphatiques).

III.1.1 Classification des bétons réfractaires à liaison hydraulique

Ce type de béton est composé d'un mélange de granulats qui peuvent être des oxydes ou non-oxydes et d'un liant hydraulique qui est susceptible de réagir avec l'eau à température ambiante et confère la résistance mécanique acceptable lors de la mise en place [Schm-00]. Généralement, les liants sont constitués d'un ciment riche en alumine dont la phase principale est le mono-aluminate de calcium $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. On distingue classiquement trois catégories dont la différence essentielle est la teneur en ciment [Yeug-06]:

- les bétons classiques, avec une teneur en ciment comprise entre 10 et 20 % (plus de 2,5 % de CaO) suivant la nature de l'agrégat et sa densité ;
- les bétons à basse teneur en ciment (LCC, low cement castable), ayant une teneur en ciment comprise entre 5 et 8 % (1 à 2,5 % de CaO) ;
- les bétons à ultra basse teneur en ciment (ULCC, ultra low cement castable), avec 1 à 4 % de ciment (0,2 à 1 % de CaO).

III.1.2 Ciments alumineux

Les ciments sont des composés dans le système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (ACS suivant la notation des cimentiers qui sera largement utilisée par la suite), susceptibles de durcir à température ambiante ou à basse température par hydratation. On en distingue plusieurs types (Figure 1. 8) : ciments Portland, ciments fondus et ciments alumineux.

Les ciments Portland sont utilisés principalement dans la réalisation des ouvrages de génie civil. Leur composition correspond au domaine 1 (Figure 1. 8). Ils sont produits en portant un mélange de calcaire et d'argile à une température de 1450°C pour obtenir des nodules appelés clinker. Ce dernier, additionné de gypse, est broyé très finement pour obtenir une poudre composée de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , etc. Ils ne présentent aucun intérêt pour les applications réfractaires à cause de phases fusibles apparaissant à basse température.

Les ciments fondus correspondent à une autre composition plus riche en alumine (domaine 2) résultant de la fusion d'un mélange de bauxite et de calcaire. Ils sont surtout utilisés dans les mortiers à prise rapide.

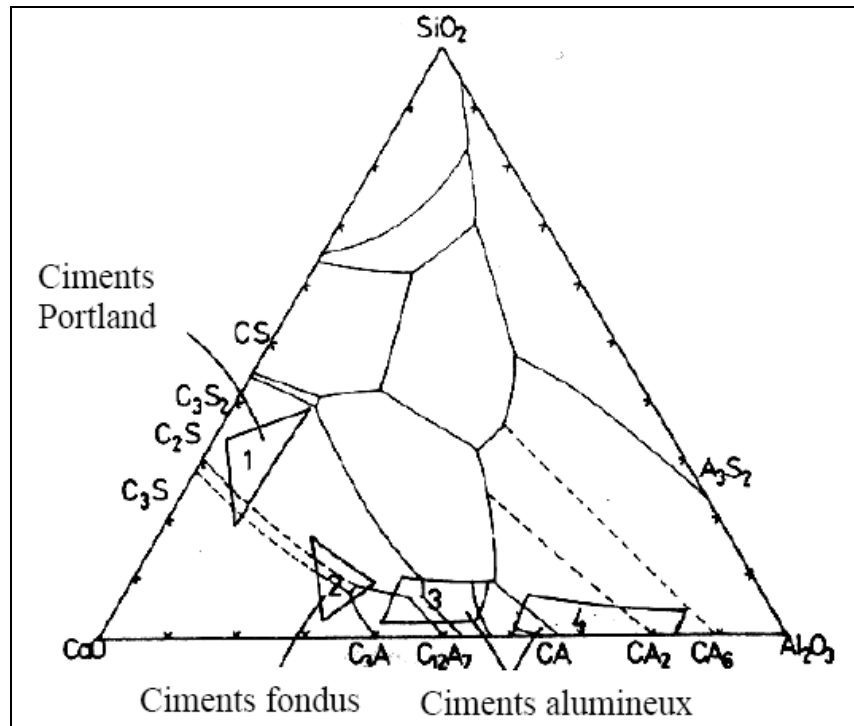


Figure 1. 8 : Système ternaire ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$), localisation des différents types de ciments [Lee-98, Simo-00].

Les mélanges des domaines 3 et 4, conventionnellement appelé ciment alumineux, sont spécialement utilisés dans les applications à haute température jusqu'à 1400°C . Ils contiennent une grande proportion d'alumine : leur composition est d'environ 40 % d'alumine, 40 % de chaux, et environ 15 % d'oxyde ferreux et ferriques et environ 5 % de silice. De petites quantités de TiO_2 , de magnésie et d'alcalis peuvent aussi être présentes. La phase hydraulique la plus importante est le monoaluminat de calcium (CA). Un ciment alumineux est généralement facile à mettre en œuvre et de prise relativement rapide [Simo-00].

III.1.3 Mécanismes d'hydratation - déshydratation

La prise des ciments alumineux résulte du phénomène d'hydratation des phases réactives en présence d'eau : CA, CA_2 et C_{12}A_7 , alors que le CA_6 et l'alumine α ne réagissent pas [Mait-05]. La nature et la proportion des phases hydratées formées varient en fonction de la température, du rapport eau/ciment, de la composition chimique du mélange d'aluminates

de calcium et de la distribution granulométrique de la poudre. Le contrôle de tous ces paramètres permet d'optimiser les propriétés physico-chimiques du ciment.

Le processus d'hydratation des ciments alumineux s'étend généralement jusqu'à environ 100°C et dépend, selon le type de ciment, de la vitesse de montée en température et de la pression de vapeur d'eau. L'hydratation du CA donne lieu à différents composés hydratés suivant des mécanismes qui sont encore l'objet de discussions [Heik-05, Juen-99]. L'un des plus communément admis est un mécanisme de dissolution-précipitation [Edmo-89]. Les différentes phases susceptibles d'apparaître à différentes températures sont résumées sur la Figure 1. 9. On observe la formation de CAH_{10} au dessous de 20°C. Au-delà de 30°C, il se transforme en C_3AH_6 . Entre les deux températures il se forme un autre hydrate métastables C_2AH_8 qui se transforme également en C_3AH_6 à des températures supérieures [Card-04].

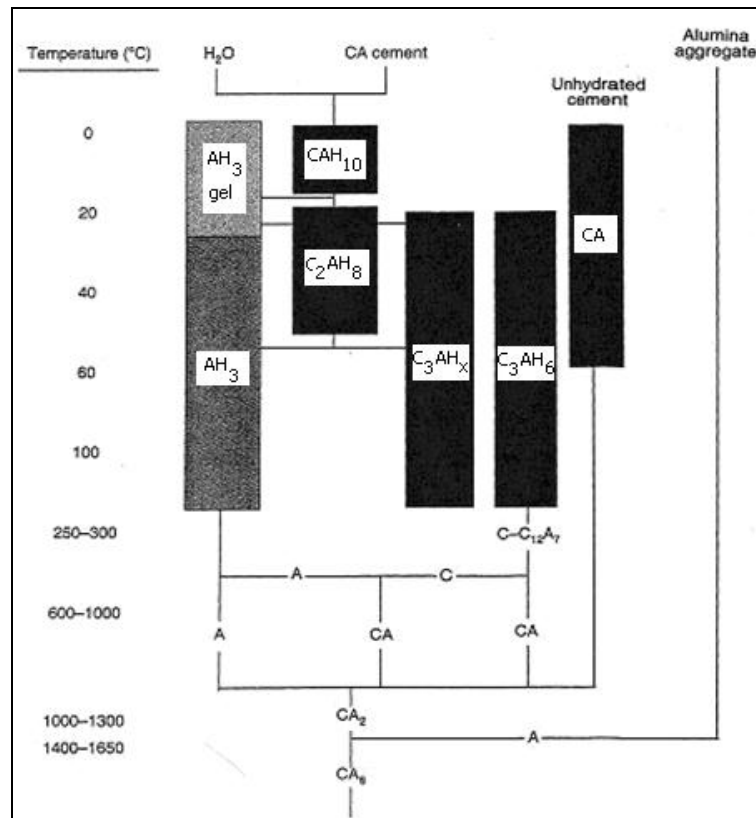


Figure 1. 9 : Schéma de l'hydratation et de la déshydratation du ciment alumineux [Roes-82, Giva-75, Gajd-97]

La différence entre CA et CA_2 concerne leur réactivité : bien que le second soit susceptible de former les mêmes produits de réaction que CA en fonction du temps et de la température, il est insuffisamment réactif et donc n'est pas un constituant majeur dans un ciment réfractaire. $C_{12}A_7$ est très réactif avec l'eau et forme les mêmes hydrates que ceux

formés par CA et CA₂. Il participe à l'augmentation de la résistance mécanique s'il est en quantité suffisante [Soro-05].

A des températures supérieures à 150°C, des phénomènes de déshydratation interviennent [Das-96]: les différents hydrates se décomposent en formant du CA à partir de 800°C [Nonn-99-a]. CA₂ cristallise au dessus de 1000°C et CA₆ peut également cristalliser à haute température (>1300°C) en présence d'alumine (Figure 1. 9).

III.1.4 Mise en œuvre, séchage et cuisson

La mise en œuvre d'un béton réfractaire s'opère à partir d'un mélange pulvérulent livré à l'état sec et utilisé après addition d'eau de gâchage. Il est mis en place par coulage sans vibration (auto-écoulement), par coulage avec vibration, par tringlage, par projection ou, si nécessaire, par damage manuel. La liaison hydraulique se forme et le durcissement s'opère sans apport énergétique externe [Hage-04, Nevi-00, Geof-08, Boun-09]

L'étape de la formulation du mélange commence par l'optimisation du squelette granulaire. Celle-ci concerne :

- les granulats, choisis sur la base de critères de résistance aux sollicitations thermomécaniques et chimiques ;
- la répartition granulométrique, conditionnant la compacité du béton et le développement des liaisons entre agrégats et matrice.

La pâte de ciment, comblant les vides intergranulaires, est ensuite l'objet d'une optimisation couplée avec le granulat :

- la nature du ciment est choisie sur la base de critères environnementaux (température, caractère chimiquement agressif du milieu), neutronique (eau fixée) et mécanique (classe de résistance) ;
- le dosage du ciment est conditionné par le diamètre maximal des particules et la répartition granulométrique des granulats, et, pour partie, par la classe de résistance du béton ;
- le dosage en eau détermine alors, à travers la valeur du rapport massique eau/ciment (e/c), la classe de résistance et, pour partie, la consistance du béton. La

quantité d'eau joue un rôle primordial sur la qualité finale du béton, les impuretés contenues dans l'eau peuvent influencer la prise du ciment ou la résistance du béton ;

- le dosage en adjuvant intervient enfin pour régler la consistance du béton frais et sa maniabilité.

Un premier chauffage à basse température peut être effectué (étuvage, soufflage d'air chaud à 110°C) dans certaines unités et surtout en laboratoires pour pouvoir accélérer la prise ainsi que la stabilisation des hydrates et éliminer l'eau libre résiduelle de façon contrôlée. Dans la plupart des sites industriels la vitesse de montée en température est établit selon un compromis permettant l'évacuation de l'eau libre (séchage) et liée (déshydratation) sans destruction du revêtement.

Après la mise en place de la structure réfractaire, la première élévation de température jusqu'au régime permanent d'utilisation doit être effectuée suivant un protocole tenant compte des différentes transformations structurales : déshydratation, cristallisation, formation de nouvelles phases, frittage etc...

III.2 Comportement thermomécanique des bétons réfractaires

III.2.1 Généralités

L'une des caractéristiques communes à tous les bétons réfractaires est d'être mis en place à basse température et de subir des transformations irréversibles lors de la première cuisson, qui entraînent de profondes variations de comportement thermomécanique qui conditionnent leur tenue en service [Meno-04]. La prédiction de la durée de vie des structures réfractaires dépend donc de la connaissance de ces transformations. Bien qu'il existe de nombreux types de réfractaires non façonnés à liaison hydraulique (différence de composition de la phase liante, d'ajouts et de nature de granulats) il est possible de souligner certaines tendances générales dans l'évolution des propriétés thermomécaniques de ce type de matériau avec la température [Kakr-08, Thum-04] :

- une stabilité à basse température jusqu'à environ 200°C pour les bétons étuvés à 110°C ;
- une diminution des propriétés mécaniques et un retrait irréversibles entre 200°C et 400°C, dus à la déshydratation au sein de la phase liante cimentaire ;

- une relative stabilité entre 400°C et environ 800°C, domaine de température dans lequel le matériau présente de propriétés thermomécaniques médiocres;
- des variations importantes de ces propriétés au dessus de 800°C, accompagnant la "céramisation" et où ont lieu de multiples transformations microstructurales (cristallisation, changements de phase, frittage) qui conduisent à l'obtention d'un matériau consolidé et stable à une température généralement supérieure à 1200°C.

Plusieurs auteurs ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques des bétons réfractaires et des ciments en fonction de la température [Thum-04, Nonn-99-b, Kakr-07, Auvr-03, Marz-05, Hugu-07]. Ces études portent très majoritairement sur des bétons à agrégats de type oxydes. Elles montrent que la plupart des effets observés à basse température sont imputables au comportement de la phase liante cimentaire. Leurs conclusions sont donc utilisables directement dans le cas des matériaux non oxydes comme les bétons à base de SiC. Par contre, l'interprétation des variations de propriétés au dessus de 800°C dépend de la composition de la phase liante, de la nature des agrégats ainsi que des interactions phase liante – agrégats et doit être l'objet d'une analyse particulière pour chaque matériau.

Dans les trois paragraphes suivants, quelques données bibliographiques essentielles sur la dilatométrie, sur les évolutions des propriétés élastiques et sur le comportement mécanique lors de la première montée en température, sont données.

III.2.2 Comportement dilatométrique

La Figure 1. 10 montre le comportement dilatométrique entre 20°C et 1550°C de bétons réfractaires à base d'oxyde préalablement stabilisés par étuvage à 110°C [Auvr-08]. Les courbes décrivent une dilatation linéaire entre 350°C et 1100°C lors de la montée en température et une contraction linéaire lors de la descente. Dans les deux cas le coefficient de dilatation thermique est pratiquement égal à celui des granulats d'alumine, (8.10^{-6} K^{-1}) qui représentent plus de 80% de la fraction volumique du réfractaire.

Lors de la montée en température, on observe une très légère contraction entre 200°C et 300°C qui correspond à la déshydratation de la phase liante.

Cet effet, commun à tous les bétons à liaison hydraulique et provenant de la diminution de volume associée à la décomposition des hydrates, [Rich-99], est

particulièrement marqué pour des essais similaires conduit sur les échantillons de matrices seules [Auvr-07].

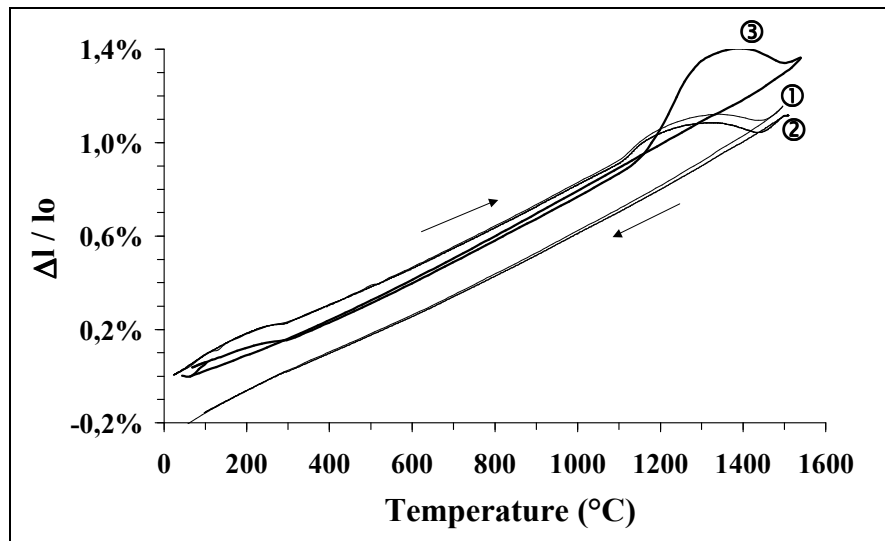


Figure 1. 10 : Dilatation thermique de bétons réfractaires préalablement étuvés [Auvr-08].

① béton alumineux, ② béton alumine – 12% spinelle et ③ béton alumine – 3% magnésie.

A haute température, ici au delà de 1100°C, on observe aussi des effets dilatométriques non linéaires mais qui diffèrent suivant les matériaux : une légère expansion jusqu'à 1200°C pour les bétons alumine et alumine – spinelle, suivie d'un adoucissement et d'une contraction au delà de 1300°C ; une augmentation de dilatation importante dans le même domaine pour le béton alumine – magnésie. Cet aspect s'explique par des phénomènes contradictoires qui interviennent à haute température : formation expansive de CA_2 à partir de CA et d'alumine entre 1000°C et 1300°C [Nonn-99-a] et frittage d'oxydes dans la matrice accompagné d'un retrait ; dans le cas de l'alumine – magnésie la formation de spinelle $MgAl_2O_4$ induit une expansion supplémentaire au dessus de 1200°C. Au delà de 1300°C, le retrait de frittage devient le processus dominant, et peut être cumulé avec l'effet de la formation de CA_6 à partir de 1400°C, accompagnant une diminution de volume [Nonn-99-a]. A partir de 1500°C, puis lors de la descente en température, la courbe de dilatométrie correspond à celle d'une céramique frittée.

Il est important de noter que ces phénomènes à haute température interviennent, comme ceux liés à la déshydratation, majoritairement dans la matrice liante et qu'ils sont, là encore, masqués par le squelette granulaire des bétons. Par exemple, la cristallisation de CA qui induit une contraction est mise en évidence par dilatométrie entre 900°C et 1000°C dans une pâte cimentaire seule [Auvr-07], alors quelle n'apparaît pas dans les bétons.

Ces types de comportements dilatométriques se retrouvent dans d'autres bétons réfractaires à base de ciment alumineux, avec des amplitudes variables suivant la composition et des différences à haute température (au dessus de 800°C) suivant la nature des agrégats et des oxydes dans la matrice : béton à base de spinelle [Simo-00] ; bétons à base d'andalousite et de bauxite [Marz-05].

III.2.3 Comportement élastique lors du premier cyclage à haute température

Les premières études sur le comportement élastique à haute température de bétons alumineux à liaison hydraulique ont été effectuées en 1999 par E. Nonnet, par échographie ultrasonore [Nonn-99-a]. La Figure 1. 11 montre le résultat du suivi du module d'Young de deux bétons de même type dont la composition diffère seulement par un ajout de 1% de fumée de silice. A noter que les mesures sont effectuées sur des bétons dont la prise s'est effectuée à température ambiante, donc non stabilisés.

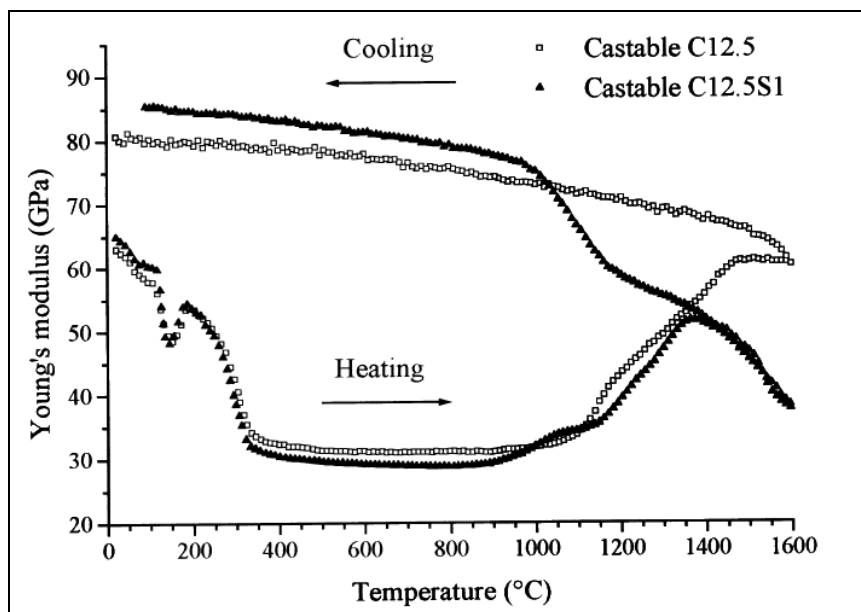


Figure 1. 11 : Evolution du module d'Young en fonction de la température de deux bétons non étuvés à base de Secar 71, l'un contenant de l'alumine seule (C12.5), l'autre de même composition mais avec ajout de 1% de fumée de silice (C12.5S1) [Nonn-99-b].

Alors que le module d'Young E d'une céramique, qui n'est le siège d'aucune transformation, décroît régulièrement et de façon réversible lorsque la température augmente, d'importants effets non linéaires et non réversibles sont mis en évidence :

1- A basse température (TA – 350°C), E décroît globalement de façon importante avec cependant une chute transitoire entre 100°C et 170°C. Ces effets proviennent de la phase cimentaire : conversion de CAH_{10} en hydrates stables (C_3AH_6 et AH_3) qui occasionne la chute transitoire, puis déshydratation entre 200°C et 350°C qui provoque une perte de rigidité importante (- 50%). Cette dégradation est irréversible et est en grande partie due à la création de porosité qui est une conséquence, comme le retrait observé par ailleurs en dilatométrie, de la contraction volumique accompagnant la déshydratation.

2- Entre 350°C et 900°C, la rigidité reste faible et constante. Ce domaine correspond à celui où la matrice déshydratée assure une liaison faible entre les agrégats.

3- Au dessus de 900°C on constate une augmentation du module d'Young jusqu'à 1450°C pour C12.5 où une certaine stabilisation est observée jusqu'à 1600°C. Cette importante augmentation est le résultat de plusieurs mécanismes intervenant concomitamment : cristallisation de phases dans la matrice (CA , CA_2 , CA_6) ; variation de porosité accompagnant ces changements ; frittage dans la matrice et inter-agrégats. Le réfractaire C12.5S1 contenant de la fumée de silice montre un comportement très différent à haute température : à partir de 1350°C on observe un effondrement du module, caractéristique de la manifestation d'un comportement viscoélastique (phase vitreuse). Au refroidissement, la différence entre les deux courbes jusqu'à 1000°C est imputable aux effets de rigidification et éventuellement de cristallisation de la phase vitreuse dans le cas de C12.5S1. En dessous de 1000°C, le comportement est celui d'une céramique frittée avec un module d'Young à l'ambiante d'environ 30% supérieur à celui de l'état initial.

Comme pour la dilatométrie, ces trois domaines, correspondant à des variations typiques de comportement élastique en fonction de la température, se retrouvent dans tous les bétons réfractaires de type oxydes qui ont été étudiés. Cependant trois remarques s'imposent :

- à basse température, la plupart des études portent sur des matériaux stabilisés par étuvage à 110°C, il n'y a donc pas d'effet de conversion ;
- la rigidification observée au dessus de 800°C est le fruit de mécanismes complexes où le frittage tient une place importante, mais qui dépendent considérablement de la composition de la matrice (phases cimentaires et silico-alumineuse) ;

- il peut être observé, lors du refroidissement, une chute de module d'Young qui traduit un endommagement par désaccord dilatométrique granulats – matrice.

La Figure 1. 12 illustre ces deux derniers points dans le cas d'un béton à base d'andalousite.

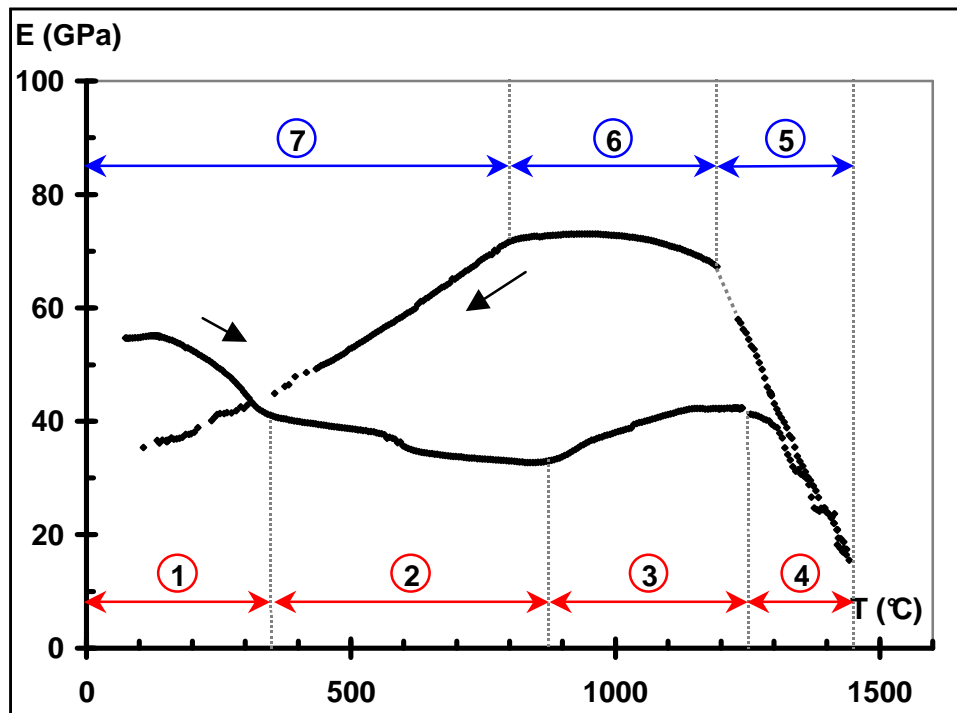


Figure 1. 12 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour un béton réfractaire à base d'andalousite préalablement étuvé [Yeug-06].

On retrouve les différents domaines précédemment décrits. La légère chute entre 500°C et 600°C a été attribuée à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ d'un faible pourcentage de quartz présent dans la matrice. Au delà de 1250°C (étape④) une forte décroissance de E est observée car le comportement du matériau devient fortement viscoplastique à cause de la présence d'une phase vitreuse importante due à la décomposition de l'andalousite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) en mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) et silice. Comme pour tous les bétons traités à haute température, on obtient un matériau fritté à la rigidité renforcée lors du refroidissement, mais en dessous de 800°C (étape⑦), le module chute fortement à cause des décohésions importantes dues au différentiel dilatométrique entre agrégats et matrice [Huge-07].

III.2.4 Comportement en sollicitation mécanique monotone

D'une façon générale, les matériaux réfractaires, du fait de leur caractère très hétérogène et endommageable, ont des comportements mécaniques qui peuvent être fortement

non linéaires à température ambiante. A haute température, ils peuvent également avoir un comportement viscoplastique conduisant à du fluage. Dans le cas des bétons réfractaires, compte tenu des nombreuses transformations microstructurales qu'ils peuvent subir au cours des traitements thermiques, le comportement mécanique à température ambiante est très dépendant de l'histoire thermique du matériau.

Par exemple, la Figure 1. 13 montre que des essais de flexion 4 points effectués sur un béton à température ambiante après traitement thermique à 200, 450, 1300 et 1600°C donnent des résultats très divers, tant en termes de type de comportement (non linéarité), qu'en termes de paramètres de rupture (résistance, déformation).

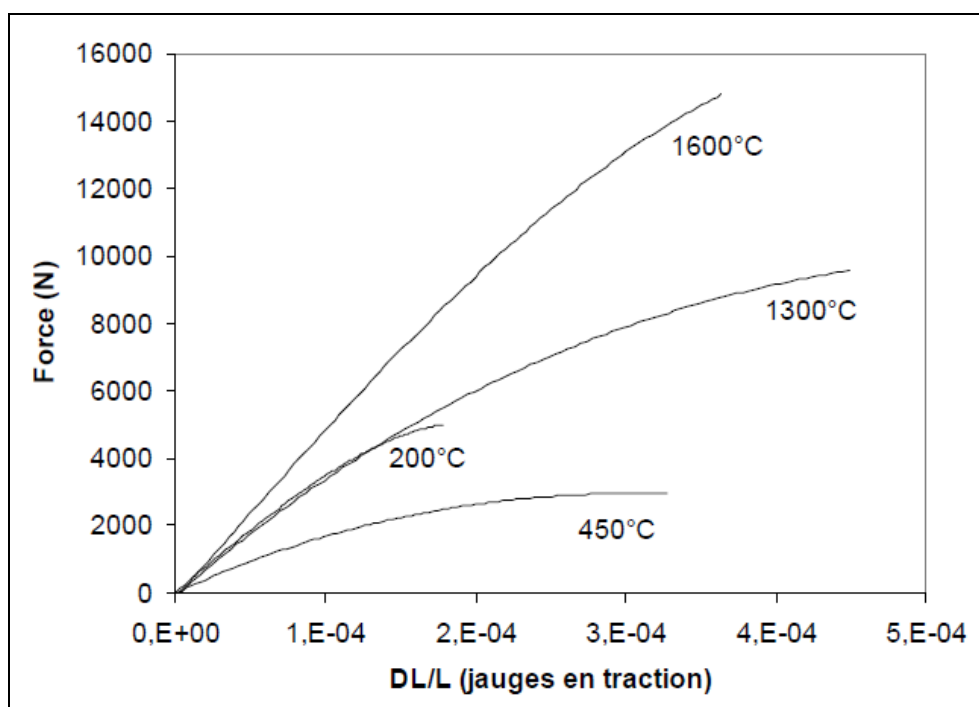


Figure 1. 13 : Courbes force/déformation en flexion 4 points d'un béton à base de spinelle prétraité à différentes températures [Simo-00].

Des essais de traction uniaxiale sur des bétons réfractaires à base d'andalousite analogues à ceux testés en élasticité (Figure 1. 12), effectués à température ambiante après cuisson, pendant 5 h à différentes températures, sont présentés sur la Figure 1. 14.

Le matériau, au comportement quasiment élastique linéaire à l'état étuvé, présente un comportement non linéaire endommageable qui s'amplifie en fonction de la température de traitement thermique.

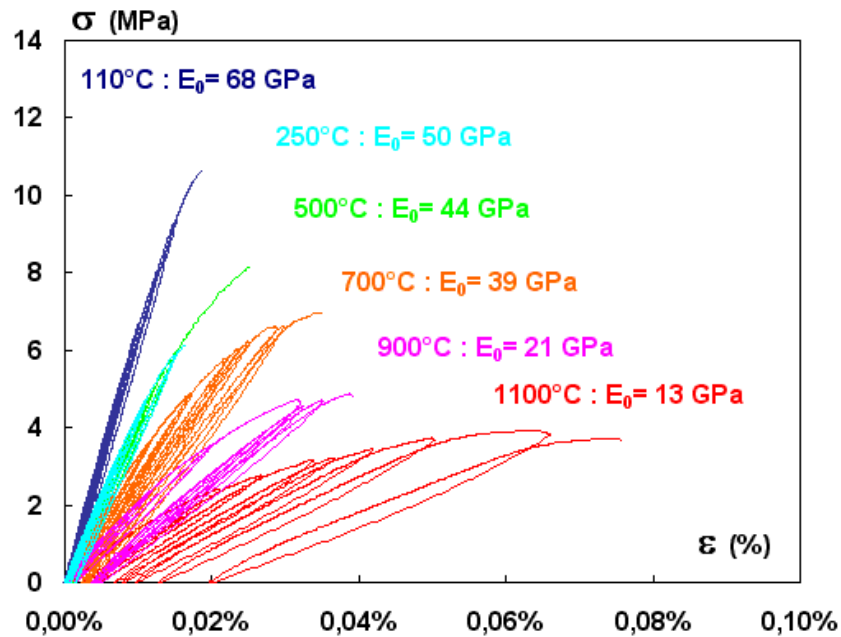


Figure 1. 14 : Comportement d'un béton à base d'andalousite identique à celui de la Figure 1. 12 en traction à température ambiante, après traitements thermiques à différentes températures [Kakr-07]

On remarque également que le module d'Young initial (E_0) diminue lorsque la température de traitement préalable augmente (de 68 GPa après traitement à 110°C à 13 GPa après traitement à 1100°C) ce qui dénote un endommagement élevé.

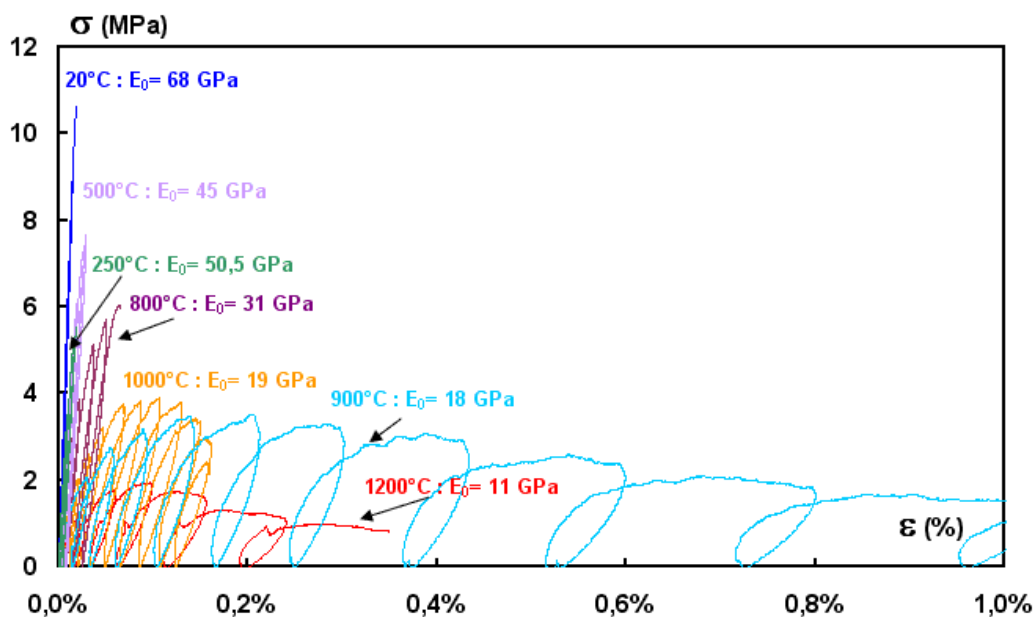


Figure 1. 15 : Comportement d'un béton à base d'andalousite identique à celui des Figure 1. 12 et 14, testé en traction à différentes températures [Kakr-07].

Lors d'essais de traction à haute température sur le même matériau (Figure 1. 15), on constate qu'il existe trois types de comportement :

- quasiment élastique linéaire fragile à l'état étuvé ;
- élastique endommageable avec une chute de résistance à la rupture pour les essais effectués à 250°C, 500°C et 800°C et des cycles charge – décharge peu ouverts ;
- non linéaire avec un comportement post pic marqué et des cycles charge – décharge de plus en plus ouverts à partir de 900°C, ce qui dénote un comportement de plus en plus viscoplastique à température croissante.

IV Le carbure de silicium

IV.1 Généralités

Le carbure de silicium (SiC) est l'une des céramiques techniques les plus employées avec l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2), et le nitrure de silicium (Si_3N_4). Il peut être utilisé pour la fabrication de modules d'échangeur thermique en raison de son excellente conductivité thermique, d'éléments chauffants dans les fours, de pièces de frottement dans le domaine de la tribologie, comme abrasif ou bien même encore dans le domaine du spatial avec la fabrication de miroirs de télescope. Bien que d'un coût relativement élevé, cette matière première de synthèse est généralement introduite dans la composition des matériaux réfractaires pour améliorer les propriétés d'abrasion ou de conduction thermique [Izhe-00, Smal-99].

IV.2 Bref historique

En 1892 en Pennsylvanie, Eugène G. Acheson, en faisant passer un fort courant dans une électrode de carbone plongée dans une poudre de silicate d'aluminium obtint des cristaux brillants aux reflets bleus à la surface de l'électrode. Persuadé d'avoir obtenu un alliage de carbone et d'alumine, il décida d'appeler ce produit *carborundum*, par analogie avec *corundum* pour l'alumine. Même si un chimiste démontra, quelques temps plus tard, que le carbone avait en réalité réagi avec la silice pour former un produit constitué de 70% de silicium et de 30% de carbone, le nom de *carborundum* resta et fit le tour du monde [Degd-05, Haus-05].

En 1905, Henri Moissan fut le premier à trouver du carbure de silicium sous forme naturelle, dans un fragment de météorite à Diablo Canyon en Arizona [Ekou-02]. En hommage, le nom de Moissanite fut adopté pour désigner le carbure de silicium naturel.

IV.3 Aspects cristallographiques

Constitué de tétraèdres SiC_4 (ou CSi_4), le carbure de silicium peut se présenter sous différentes formes cristallographiques nommées polytypes (Figure 1. 16). Les tétraèdres sont associés au sein de couches par trois de leurs sommets selon un arrangement identique à celui de sphères dures dans une structure compacte. Deux couches successives de tétraèdres peuvent occuper des positions relatives déduites l'une de l'autre, soit par simple translation (cas du polytype cubique 3C), soit par translation suivie d'une rotation de 180° (cas du polytype hexagonal 6H pour lequel une rotation intervient toutes le 3 couches).

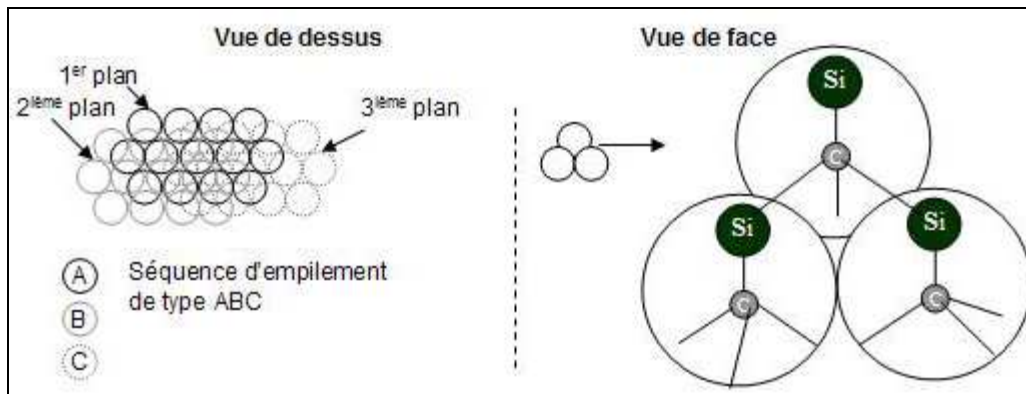


Figure 1. 16 : Polytypisme du carbure de silicium [Degd-05].

Le polytypisme dans le carbure de silicium est dû à la possibilité d'empiler les couches de tétraèdres selon différentes séquences sur la base des deux modes précédents. Les polytypes ont donc deux paramètres de mailles communs : ceux du plan de base des tétraèdres ($a = b = 0,308 \text{ nm}$). Seule la troisième dimension de la maille, correspondant à la direction d'empilement des tétraèdres, varie d'un polytype à l'autre. C'est un multiple de la hauteur du tétraèdre de base : $c = N \times 0,25 \text{ nm}$. N représente la périodicité du polytype, c'est-à-dire le nombre de couches après lequel l'empilement se répète. Les polytypes à courte période, notés 3C, 2H, 4H, 6H et 15 R dans la notation de Ramsdell ($N = 2, 3, 4, 6$ ou 15 ; C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique) sont dénommés "structures de base" car la plupart des polytypes du SiC à grande période ont des séquences d'empilement construites à partir de ces structures. Le polytype 3C est communément appelé SiC β alors que le SiC α englobe tous les autres polytypes [Kerb-06, Gour-00].

Le Tableau 1. 3 représente quelques propriétés physiques générales du carbure de silicium à température ambiante.

Masse volumique (g/cm³)	Dureté Mohs	Dilatation thermique (10⁻⁶. K⁻¹)	Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	Module d'Young (GPa)
3,13-3,24	9,5	4-5	231-490	392-448

Tableau 1. 3: Caractéristiques physiques de carbures de silicium [Harr-95].

La faible valeur des distances interatomiques ($\approx 0,194$ nm) dans la liaison Si-C (comparée à 0,234 nm dans le cas du silicium et 0,154 nm dans le cas du diamant) conduit ainsi à :

- une dureté élevée qui permet au SiC d'être utilisé pour des applications abrasives ;
- des fortes propriétés d'élasticité, intéressantes pour la fabrication de pièces rigides ;
- une excellente conductivité thermique (même ordre de grandeur que celle du cuivre), particulièrement utile pour favoriser des transferts thermiques dans des échangeurs ;
- une dilatation thermique modeste appréciable pour des pièces fortement sollicitées aux chocs thermiques.

IV.4 Synthèse du carbure de silicium

La synthèse industrielle du carbure de silicium se fait encore généralement aujourd'hui à partir du procédé Acheson en faisant réagir à haute température de la silice (sable) avec du coke de pétrole. Le SiC ainsi formé, sous l'effet de la chaleur (au-delà de 2000°C) par circulation d'un courant électrique au travers le mélange de poudre, se présente sous forme de cristaux de l'ordre de quelques millimètres, de couleur vert-noire (Figure 1. 17). Les différentes classes granulométriques requises pour les applications industrielles sont ensuite obtenues par concassage, broyage et sélection. Ce procédé Acheson conduit généralement à la présence de quelques pourcents de carbone libre dans les poudres finales [Haus-05].

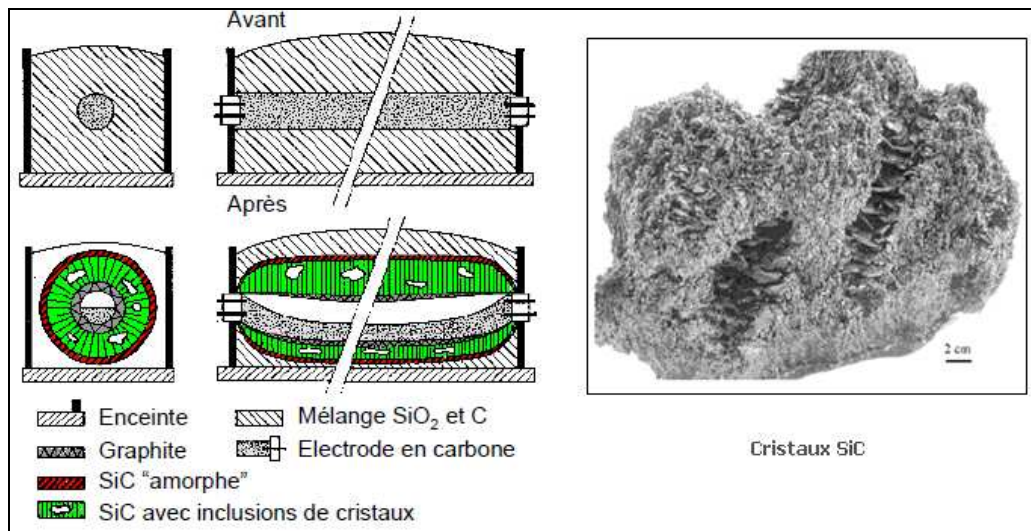
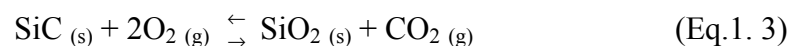
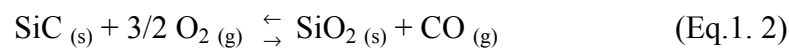


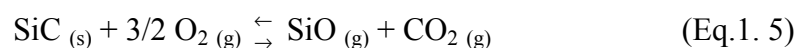
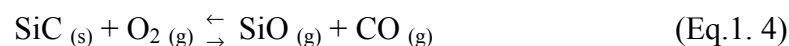
Figure 1. 17 : Four Acheson et cristaux de SiC [Haus-05, Nall-01].

IV.5 Phénomène d'oxydation du carbure de silicium

Le carbure de silicium n'est pas thermodynamiquement stable en atmosphère oxydante, mais la faible cinétique des réactions lui confère une résistance à l'oxydation intéressante, du moins pour des températures modérées. Sous forte pression partielle d'oxygène, il y a formation de la phase condensée SiO_2 suivant les réactions [Hou-09, Pesa-05] :



Dans ce cas, l'oxydation est dite "passive" en raison du caractère protecteur de la couche de silice formée. Par contre, sous faible pression partielle d'oxygène, il n'y a pas formation d'une couche condensée mais volatilisation suivant les réactions :



La volatilisation des produits de ces réactions assure un accès permanent de l'oxygène à la surface du carbure de silicium et l'oxydation est dite "active". La formation de SiO_2 solide suivant les réactions Eq.1. 2 et Eq.1. 3 ou la formation de SiO gazeux suivant les réactions Eq.1. 4 et Eq.1. 5 dépendent de la température et de la pression partielle du milieu réactionnel. Le diagramme de la Figure 1. 18 donne les domaines de température et de pression partielle d'oxygène correspondant à ces deux régimes d'oxydation (actif ou passif).

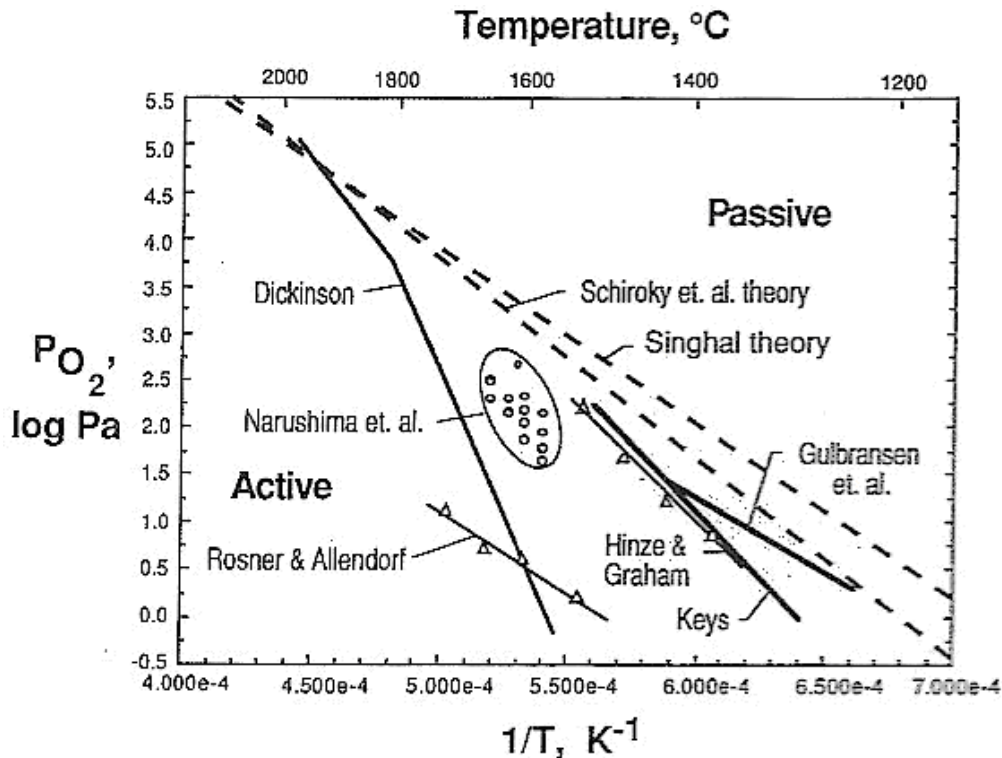


Figure 1. 18 : Domaines de température et de pression partielle d'oxygène correspondant aux deux régimes d'oxydation du carbure de silicium [Vaug-90].

Ainsi en dessous de 1200°C, l'oxydation du carbure de silicium selon les réactions (Eq.1. 4) et (Eq.1. 5) nécessiterait une pression partielle d'oxygène largement inférieure à 0,1 hPa. Par conséquent, les régimes d'oxydation à l'air libre traités dans le cadre de cette étude seront essentiellement passifs. L'oxydation du carbure de silicium conduit alors à la formation d'une couche adhérente de silice qui ralentit progressivement la réaction [Opil-94]. Pour une mole de SiC oxydée, il se forme une mole de SiO₂ et compte tenu de la masse molaire de ces deux produits (respectivement 40 g et 60 g), un gain de masse de 20 g/mole peut être observé en thermogravimétrie

L'oxydation passive du carbure de silicium engendre, conformément à la Figure 1. 19, d'une part une consommation de ce dernier et d'autre part la formation d'une couche de silice en surface [Tort-03, Vick-07]. Compte tenu des masses volumiques respectives de chacun de ces matériaux (3,21 g/cm³ pour SiC et 2,1 g/cm³ pour SiO₂), la réaction donne lieu à une expansion volumique :

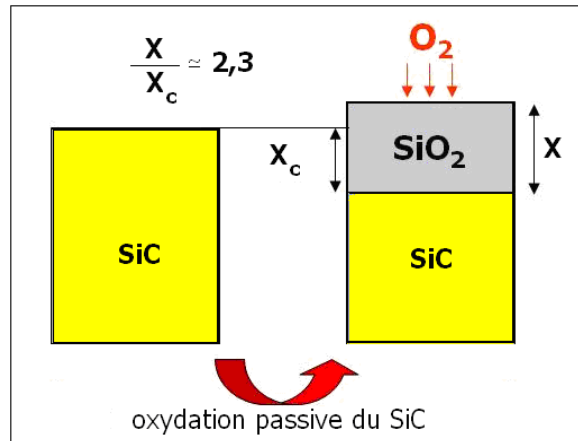


Figure 1. 19 : Oxydation passive du carbure de silicium, d'après [Huge-92].

Dans l'hypothèse d'une surface réactive plane, ce coefficient d'expansion volumique donne directement le rapport entre l'épaisseur de silice formée x , et l'épaisseur de carbure de silicium consommé x_c voir la Figure 1. 19.

Pour oxyder le carbure de silicium, l'oxygène doit diffuser en phase gazeuse à travers la couche limite éventuelle, s'adsorber et se dissoudre dans la couche de silice à l'interface externe, diffuser à travers cette couche puis réagir avec le substrat de SiC pour former SiO₂. Cette réaction donne lieu à la formation d'oxyde gazeux (CO, CO₂) qui doivent à leur tour diffuser à travers la couche de silice de l'interface interne vers l'interface externe. La cinétique d'oxydation dépend de l'étape limitante et, dans le cas d'une symétrie plane, elle peut être formulée par l'équation suivante établie par Deal et Grove pour le silicium :

$$x^2 + A \cdot x = B \cdot t + x_0^2 + A \cdot x_0 \quad (\text{Eq.1. 6})$$

où x est l'épaisseur de silice au temps t ;
 x_0 est l'épaisseur de silice au temps $t = 0$;
 A et B sont des constantes de la réaction.

Deux formes limites de cette équation peuvent être observées suivant les conditions expérimentales et le temps d'oxydation :

$$x \approx (B / A) \cdot t + (x_0^2) / A + x_0 \quad (\text{Eq.1. 7})$$

L'épaisseur de la couche de silice formée est proportionnelle au temps. Cette loi linéaire correspond à un régime de réaction à l'interface interne ou à une cinétique contrôlée par les phénomènes d'adsorption à l'interface externe. Elle peut être observée en début d'oxydation pour une faible épaisseur de silice.

$$x^2 \approx B \cdot t + x_0^2 + A \cdot x_0 \quad (\text{Eq.1. 8})$$

L'épaisseur de la couche de silice formée est proportionnelle à la racine carrée du temps. Cette loi connue sous le nom de "loi parabolique" correspond à un régime de diffusion au travers de la couche de silice. Elle est couramment observée lorsque l'épaisseur x devient importante.

La plupart des travaux de recherche réalisés sur l'oxydation du carbure silicium ont été effectués au dessus de 1200°C et, compte tenu des vitesses de réaction à cette température, les cinétiques observées sont généralement paraboliques. En dessous de 1400°C, l'étape limitante de ce régime de diffusion serait la perméation des molécules d'oxygène à travers la couche d'oxyde et une augmentation de l'énergie d'activation du phénomène au delà de 1400°C traduirait le passage à une diffusion sous forme ionique.

Outre l'influence des conditions expérimentales telles que la température, la pression partielle d'oxygène et la présence de vapeur d'eau, la cinétique d'oxydation peut également être modifiée par la cristallisation sous forme de cristobalite du film de silice. Les constantes de vitesse sont largement dépendantes de la nature du carbure de silicium (polycristallin ou monocristallin), du mode d'élaboration (fritté ou déposé par C.V.I) ainsi que de la pureté.

En particulier pour des monocristaux, Costello [Cost-86] a mis en évidence que la face (0001) dite "face carbone" s'oxydait dix fois plus vite à 1200°C sous oxygène sec que la face (0001) dite "face silicium". De plus, pour des températures inférieures, Harris [Harr-95] a montré que la cinétique d'oxydation de la "face silicium" pouvait être linéaire et contrôlée par la réaction. Cette différence de comportement (encore inexplicquée) liée au caractère polaire de la structure SiC (Figure 1. 16) est d'autant plus importante que la température est basse. A titre d'illustration, la Figure 1. 20 montre que pour un polytype 6H la vitesse d'oxydation (ici en condition humide) de la "face carbone" est environ 10 fois plus grande que sur la "face silicium" [Quan-05].

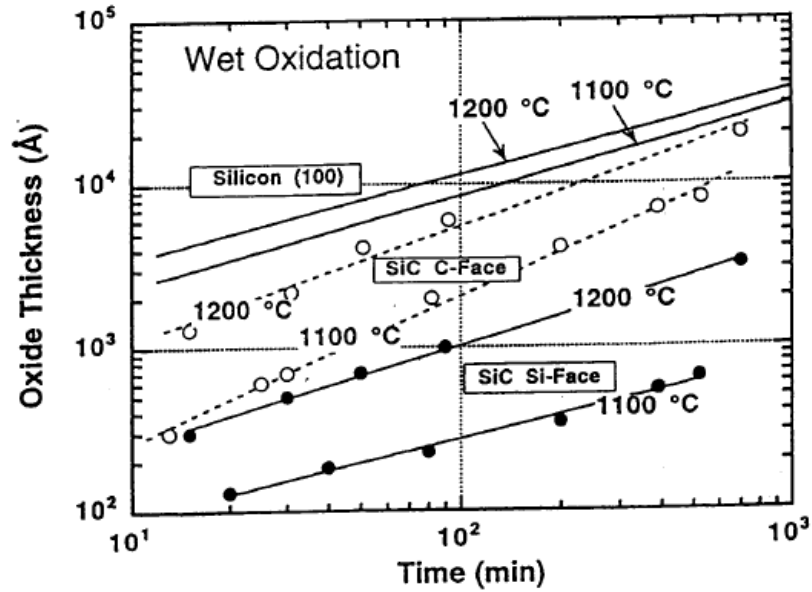


Figure 1. 20 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation pour la face silicium et la face carbone de SiC-6h et pour Si [Ekou-02].

V Conclusion

Une forte proportion des matériaux réfractaires utilisés dans les UVEOM est à base de carbure de silicium qui permet d'allier une bonne réfractarité à une conductivité thermique élevée particulièrement utile dans un échangeur. Une majorité de ces réfractaires est actuellement constituée de pièces façonnées et dans une moindre part de revêtements non façonnés. Les matériaux classiquement utilisés résultent de développements industriels anciens mais très peu documentés au plan de la bibliographie scientifique. Concernant les bétons réfractaires à liaison hydraulique, une importante bibliographie est disponible sur les évolutions structurales et les propriétés thermomécaniques des matériaux à base d'oxydes. Par ailleurs, les carbures de silicium en tant que céramique technique ont été largement étudiés, y compris vis à vis des cinétiques d'oxydation. Mais très peu d'information est disponible sur le comportement de bétons à liaison hydraulique à base de SiC, matériaux à porosité relativement élevée et dont la distribution granulométrique est intrinsèquement très large.

Ce travail est une contribution à l'étude de tels matériaux.

Références bibliographiques du chapitre I

- [Anto-05] G. Antonini, «Traitements thermiques des déchets, procédés et technologies associées», *Technique de l'Ingénieur*, G 2 051-1, 2005, 2-3
- [Anto-09] G. Antonini, «Traitements thermiques des déchets, Processus thermochimiques», *Technique de l'Ingénieur* G 2 050-1, 2009, 5-8
- [Auvr-03] J. M. Auvray, «Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle», thèse, Université de Limoges, 2003.
- [Auvr-07] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, «Evolution of elastic properties and Microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina–magnesia refractory castables», *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 3489-3496.
- [Auvr-08] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, «Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina–magnesia refractory castables», *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2008, 1953–1960.
- [Bros-08] J. M. Brossard, «Communication privée», réunion d'avancement du programme DRuIDe», 2008.
- [Boun-09] P. Bouniol, «Bétons spéciaux de protection», *Technique de l'Ingénieur*, BN 3 740-1, 2009.
- [Card-04] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli «Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables», *Refractories Application and News*, 9 ,2 , 2004.
- [Cost-86] J. A. Costello, R. E. Tressler, «Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics : I, In Dry Oxygen», *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 9, 1986, 674-681.
- [Degd-05] S. Degdag, «Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension», thèse, Université de Toulouse, 2005.
- [Das-97] S.K. Das, P.K. Dasgopodar, «Dehydration kinetics of hydrated calcium dialuminate», *Thermochimica Acta*, 293, 1997, 125-128.
- [Edmo-89] R. N. Edmonds and A. J. Majumdar, "The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, 19, 1989, 289-294.

- [Ekou-02] A. Ekoue, «Caractérisations électroniques et physico-chimiques des oxydes sur carbure de silicium : application technologie MOSFETs», thèse, Institut National des Sciences Appliquées à Lyon, 2002.
- [Göer-03] K. Göerner IFRF, «Waste Incineration, European State of the Art and New Developments», University of Essen, IFRF Combustion Journal, Germany, 2003, 2-32.
- [Gran-04] Usine d'incinération, des déchets ménagers du Grand Dijon, www.grand-dijon.fr, 2004.
- [Gajd-97] J. Gajda, T. D. McGee, «Elastic properties of a calcium aluminate-cement-based concrete», American Ceramic Society Bulletin, 76, 4, 1997, 81-85.
- [Gour-00] C. Gourbeyre, «Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystèmes en environnements sévères», thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.
- [Giva-75] G. V. Givan, L. D. Hart, R. P. Heilich, G. Maczura, «Curing and firing high purity calcium aluminate-bonded tabular alumina castables», American Ceramic Society Bulletin, 54, 8, 1975, 710-713.
- [Geof-08] J. M. Geoffray, «Béton hydraulique-mise en œuvre, rhéologie et maturité des bétons», édition Technique de l'Ingénieur, C 2 227-8, 2008.
- [Hou-09] X. M. Hou, K. C. Chou, F. S. Li, «A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide», Ceramics International 35, 2009, 603-607.
- [Haus-05] J. M. Hausonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, «Céramiques et verres » Traité des matériaux, N 16, presses polytechniques et universitaire romandes, 2005.
- [Heik-05] M. Heikala, M.S. Morsyb, M.M. Radwan, «Electrical conductivity and phase composition of calcium aluminate cement containing air-cooled and water-cooled slag at 20, 40 and 60°C», Cement and Concrete Research 35, 2005, 1438-1446.
- [Hage-04] I. G. Hager, «Comportement à haute température des bétons à haute performance - évolution des principales propriétés mécaniques», thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et Ecole Polytechnique de Cracovie, 2004.
- [Harr-95] G. L. Harris, «Properties of silicon carbide», materials science research center of excellence Howard University, Washington DC, USA, édition Gary L Harris 1995.
- [Huge-92] M. Huger, «Oxydation et endommagement d'origine thermique, évaluation par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés», thèse, Université de Limoges, 1992.
- [Huge-07] M. Huger, N. Tessier-Doyen, T. Chotard, C. Gault, «Microstructural effects associated to CTE Mismatch for enhancing the thermal shock resistance of refractories :

investigation by high temperature ultrasounds», Ceramic Forum International, 2007, E93-E102.

[Izhe-00] V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, «Silicon carbide. Structure, properties and processing», *Ceramica*, 46, 297, 2000, 4-13.

[Itom-06] ITOM «Inventaires des Installations de Traitement des Ordures Ménagères», ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie), 2006.

[Jorf-05] Arrêté du 10 février 2005 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux, Journal Officiel de la République Française, N°64 du 17 mars 2005, texte 22, P 4544.

[Juen-99] M. C. G. Juenger, V. H. R. Lamour, P. J. M. Monteiro, E. M. Gartner, G. P. Denbeaux, «Direct observation of cement hydration by soft X-ray transmission microscopy», *Journal of Materials Science letters*, 22, 2003, 1335-1337.

[Kame-05] V. A. Kamenskikh, I. D. Kashcheev, N. A. Mityushov, A. A. Gulyaev, M. V. Kotova, A. S. Kiselev, and S. A. Leshkev, «Silicon carbide refractory castables», *Refractory and Industrial Ceramics*, 46,6 , 2005, 412-415.

[Kerb-06] X. Kerbirou, «Propriétés des défauts ponctuels natifs et induit par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE», thèse, Université d'Orléans, 2006.

[Kakr-07] M. G. Kakroudi, «Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique», thèse, Université de Limoges, 2007.

[Kakr-08] M. G. Kakroudi, E. Yeugo-Fogaing, C. Gault, M. Huger, T. Chotard, «Effect of thermal treatment on damage mechanical behaviour of refractory castables : Comparison between bauxite and andalusite aggregates», *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2008, 2471-2478.

[Lee-98] W. E. Lee, R. E. Moore, «Evolution of in situ refractories in the 20th century», *Journal of American ceramic Society*, 81, 6, 1998, 1385-1410.

[Leje-08] J.M. Lejeune, «La place de l'incinération des déchets urbains en France», congrès CEWEP (professionnels de la valorisation énergétique des déchets), 2008.

[Marz-05] H. Marzagui, «Etude de deux réfractaires silico-alumineux : microstructures et comportements thermomécaniques en traction et en flexion», thèse, Université de Toulouse III, 2005.

- [Meno-04] A. Menou, «Etude du comportement thermomécanique des bétons à haute température: approche multi-échelles de l'endommagement thermique», thèse, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2004.
- [Mait-05] S. Maitra, S. Bose, N. Bandyopadhyay, A. Roychoudhury, «Dehydration kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal conditions», *Ceramic International*, 31, 2005, 371-374.
- [Nall-01] F. Nallet, «Conception, réalisation et caractérisation d'un composant limiteur de courant en carbure de silicium», thèse, INSA de Lyon, 2001.
- [Nonn-99-a] E. Nonnet «Etude de la température ambiante à 1600°C par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques», thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1999.
- [Nonn-99-b] E. Nonnet, Nicolas Lequeux and Philippe Boch, «Elastic Properties of High Alumina Cement, Castables from Room Temperature to 1600», *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1999, 1575-1583.
- [Nevi-00] A. M. Neville, «Propriétés des bétons», édition Eyrolles, 2000.
- [Opil-94] E. J. Opila, «Oxidation kinetics of chemically Vapor-Deposited silicon carbide in wet oxygen», *Journal of the American ceramic Society*, 77, 1994, 730-736.
- [Pesa-05] L. PESANT, «Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel», thèse, Université Louis Pasteur, 2005.
- [Quan-05] J. Quanli, Z. Hainjun, L. Suping, J. Xiaolin, «Effect of particule size on oxidation of silicon carbide powders», *Ceramics International*, 33, 2007, 309-311.
- [Rich-99] N. Richard, «Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de monoaluminate de calcium», thèse, Université Paris VI, 1999.
- [Roes-82] R. E. Roesel, G. Maczura , P. T. Rothenbuhler, «Calcium aluminate cements for high strength refractory monolithics», *Interceram*, 5, 1982, 519-523.
- [Schu-99] W. Schulle, «Problems, possibilities and trends of refractory lining for waste incineration plants», *Interceram*, 48, 6, 1999, 380-387.
- [Small-99] R. E. Smallman, R. J. Bishop, «Modern Physical metallurgy and materials engineering», 6th édition, 1999, 334-337.
- [Soro-05] J. Soro, «Elaboration par coulage en bande et caractérisation de composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux», thèse, Université de Limoges, 2005.
- [Simo-00] F. Simonin, «Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésie», thèse, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2000.

- [Schm-00] N. Schmitt, J. F. Hernandez, V. Lamour, Y. Berthaud, P. Meunier, J. Poirier «Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable», *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, 1597-1607.
- [Tort-03] P. F. Tortorelli, K. L. More, «Effects of high water vapour pressure on oxidation of SiC at 1200°C», Congrès, water vapour effects on oxidation of high temperature materials, symposium, seattle, WA, *Revue Blackwell*, 86, 8, 2003, 1249-1255.
- [Thum-04] F. Thummen, «Propriétés mécaniques et durée de vie de bétons réfractaires», thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.
- [Vaug-90] W. L. Vaughn, H. G. Maahs, «Activate-to-Passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air», *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 6, 1990, 1540-1543.
- [Vick-07] I. Vickridge, J. Ganem, Y. Hoshino, I Trimaille, «Growth of SiO₂ on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms», *Journal of Physics D: Applied physics*, 40, 2007, 6254-6263.
- [Yeug-06] E. Y. Fogaing, «Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et bétons réfractaires», thèse, Université de Limoges, 2006.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

I Introduction

Ce chapitre s'articule autour de trois parties :

La première partie présente les différents matériaux réfractaires étudiés ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques qui ont été, soit communiquées par le fabricant (société Caldersys), soit déterminées par nos soins. La composition chimique ainsi que les résultats de granulométrie seront détaillés. La microstructure de ces matériaux (observation microscopique, masse volumique et porosité) sera également décrite ainsi que leurs modes d'élaboration.

Dans un second temps, les techniques associées à cette caractérisation physico-chimique et microstructurale, diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), poussée hydrostatique, microscopie électronique à balayage (MEB), seront présentées.

Enfin, la dernière partie sera dédiée à la présentation des principales techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser le comportement thermomécanique de ces matériaux (de la température ambiante jusqu'à 1400°C), à savoir l'échographie ultrasonore et l'essai de traction, ces deux techniques étant complétées par des mesures dilatométriques.

II Matériaux

L'étude a été menée sur deux types de bétons réfractaires à base de carbure de silicium (SiC) et à basse teneur en ciment (Low Cement Castable : LCC). Le premier (B-SF60) est un béton non façonné autocoulable (Self-Flow) avec environ 60% massique de SiC dans sa formulation. Le second (B-CV85) est également non façonné, mais coulé vibré lors de sa mise en œuvre. Sa composition en SiC avoisine les 85% massique. Ces familles de bétons peuvent être utilisées dans la protection des parois internes des fours d'incinérateurs dans les UVEOM décrites au chapitre I [Schu-99].

II.1 Matières premières

Les bétons étudiés se composent d'un ciment alumineux et de différents agrégats (majoritairement du SiC) de granulométrie variable. Comme nous le verrons par la suite, la nécessité d'étudier de manière séparée les caractéristiques de la matrice (granulométrie < 200 μ m) et des bétons (matrice + agrégats) d'une part, d'étudier plus spécifiquement l'influence de l'oxydation des particules fines de SiC (<100 μ m) sur le comportement des bétons d'autre part, ont conduit la société Caldersys à nous livrer des matières premières sous

différentes formes :

- des mélanges de matières premières sèches (ciment + SiC + silico-alumineux + fibre), ces mélanges ont essentiellement servi à l'élaboration des matrices après tamisage à 200 μm .
- des sacs de particules de SiC représentatives de la partie fine (<100 μm) des agrégats de SiC.

II.1.1 Ciment

Le type de ciment utilisé dans les bétons de l'étude est un ciment alumineux à haute teneur en alumine. Les éléments communiqués par la société Caldeyrs nous ont permis d'évaluer la teneur en alumine à environs 70 %. Cette phase est connue pour conférer d'excellentes propriétés mécaniques après hydratation. Une composition (en phases et oxydes) d'un ciment de ce type communément utilisé dans les applications réfractaires est donnée dans le Tableau 2. 1 à titre d'illustration :

	Phases				Oxydes			
Composition	CA	CA ₂	A	C ₁₂ A ₇	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
% massique	56	38	6	<1	69,8-72,2	26,8-29,2	<0,8	<0,4

Tableau 2. 1 : Composition massique typique du ciment SECAR 71 [Nonn-99, Seca-06].

II.1.2 Agrégats de SiC

Les agrégats de carbure de silicium utilisés dans l'élaboration des bétons et fournis par Caldeyrs, sont en fait achetés sur la base de spécification voisine auprès de différentes sociétés. Le tableau suivant présente quelques caractéristiques typiques de pureté de la poudre de carbure de silicium fournie par l'une des sociétés (TIMCAL Graphite & Carbon) pour des fractions granulométriques allant de 0,1 à 0,5 mm :

Constituants	% Massique
SiC	98
SiO ₂	0,4
Si	0,4
C	0,3

Tableau 2. 2 : Caractéristiques types de pureté du carbure de silicium utilisé dans les bétons.

La morphologie des grains de SiC est également un paramètre important, notamment au regard des phénomènes d'oxydation. La Figure 2. 1 présente un exemple de microstructure

des grains de SiC utilisés dans la mise en œuvre des bétons étudiés.

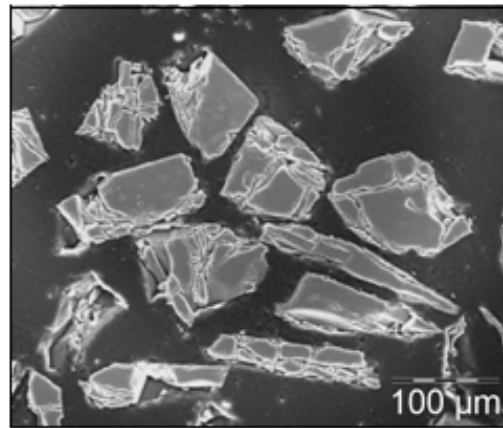


Figure 2. 1 : Micrographie MEB des grains de SiC utilisés, ici en coupe polie après enrobage dans de la résine.

Cette figure montre la morphologie très irrégulière des grains de carbure de silicium, avec la présence d'une fissuration importante au sein des grains.

II.2 Bétons étudiés

Pour les besoins de l'étude, la société Calderys nous a fourni des éprouvettes de dimension 40 x 40 x 160 mm³ étuvées à 110°C, donc stabilisées en hydrates, dans lesquelles ont été découpés et usinés les échantillons pour la caractérisation thermomécanique et microstructurale.

II.2.1 Composition

Sur la base des données qui ont pu être mises à disposition par Calderys dans le cadre de cette étude, quelques caractéristiques illustrant la composition des bétons sont présentées dans le tableau suivant :

Désignation	B-SF60 % massique	B-CV85 % massique
SiC	60 ¹	85 ¹
Ciment	~ 5 ²	~ 7 ²
CaO	1,4 ¹	2,1 ¹
Phase silico-alumineuses	~35 ²	~8 ²
Eau mise en œuvre	6,9 ¹	6,5 ¹

Tableau 2. 3 : Données relatives à la composition de B-SF60 et B-CV85.

¹ Données Calderys

² Estimation GEMH

Compte tenu, d'une part, des proportions massiques de chaux (Tableau 2. 3) données par Calderys (1,4 % pour B-SF60 et 2,1 % pour B-CV85), et d'autre part en se basant sur la composition type d'un ciment alumineux, nous avons pu évaluer la proportion de ciment et déduire ainsi celle des phases silico-alumineuses présentes dans les bétons. Ce calcul simple nous permet de mettre en évidence la plus grande quantité de phases silico-alumineuses dans le B-SF60. Ces bétons peuvent être conventionnellement considérés comme des matériaux composites constitués d'une matrice possédant une granulométrie $< 200 \mu\text{m}$ jouant le rôle de phase liante et d'un renfort formé d'un squelette particulaire composé d'agrégats de dimension pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres (Figure 2. 2). Il est important de noter qu'à la fois matrice et agrégats sont des mélanges de SiC et de silico-alumineux.

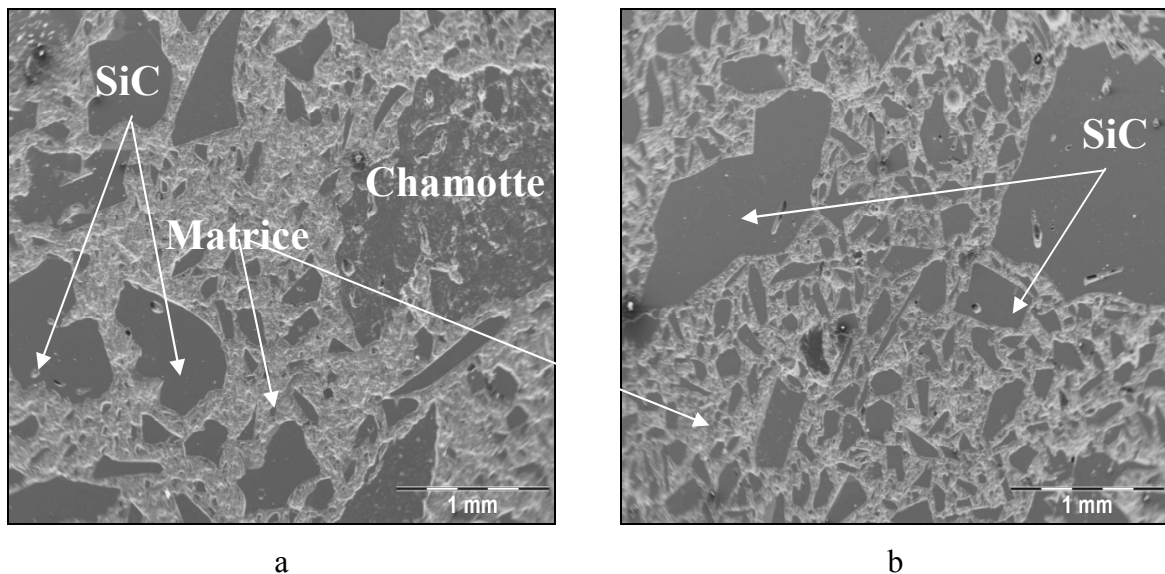


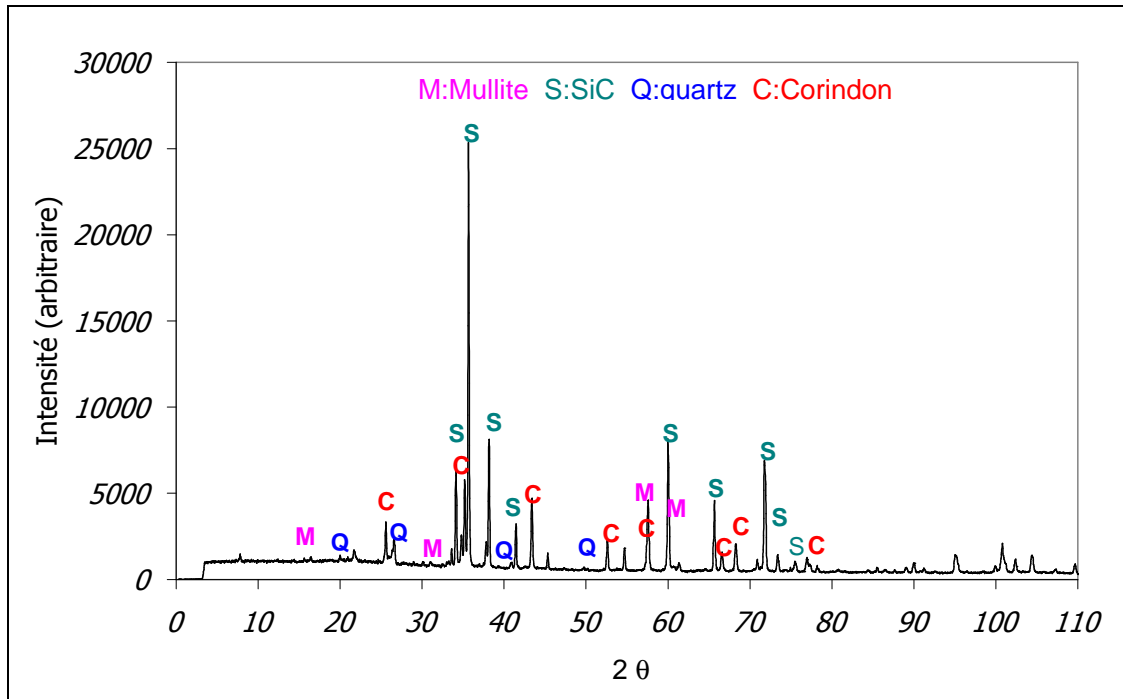
Figure 2. 2 : Microstructure des bétons réfractaires étuvés : a) B-SF60, b) B-CV85.

Ces micrographies mettent en évidence la présence d'agrégats de grande taille qui vont plutôt contribuer au renforcement mécanique du matériau alors que les particules les plus fines vont jouer un rôle important notamment dans les réactions physico-chimiques. De plus, on remarque nettement la plus grande proportion de SiC dans le B-CV85 en accord avec les données du Tableau 2. 3 et les spectres de diffraction des RX (DRX) réalisés (Figure 2. 3).

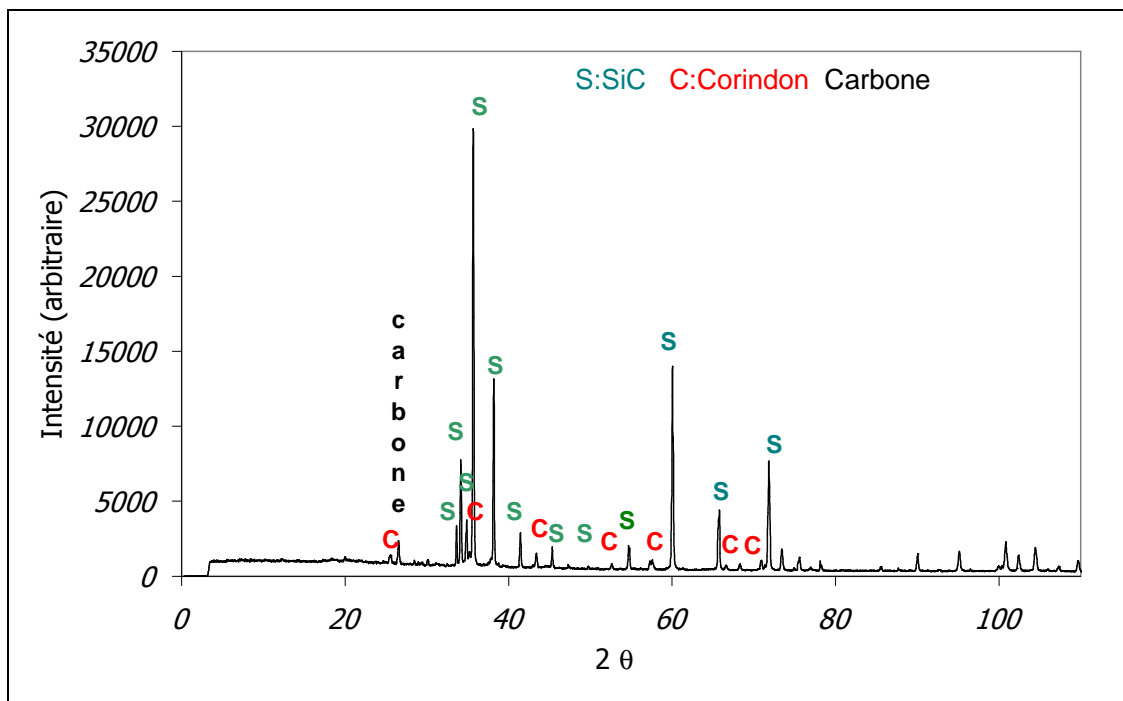
Sur la micrographie relative au B-SF60 (Figure 2. 2.a), on note également la présence de grains de chamotte. En effet, dans ce type de bétons, des composés silicoalumineux peu couteux sont ajoutés sous forme d'agrégats afin de compléter la distribution granulométrique.

Les spectres DRX, réalisés sur béton étuvé puis broyé, mettent en évidence les différences entre les deux matériaux. En effet, on remarque, malgré un fort effet masquant dû à la grande quantité de SiC contenue dans les deux bétons, la présence plus importante de

corindon et de phases silico-alumineuses (ici la mullite) dans le B-SF60 (Figure 2. 3.a) que dans B-CV85 (Figure 2. 3.b). On notera aussi la non détection de phases alumineuses hydratées dans ces spectres.



a



b

Figure 2. 3 : Spectres DRX sur les bétons étuvés à 110°C, a) B-SF60, b) B-CV85.

Les analyses EDS de la Figure 2. 4 sur le béton B-SF60 confirment :

- La distribution du calcium au sein de la matrice.
- L'absence d'oxygène, d'aluminium et du calcium au sein des grains de SiC.
- La présence d'impureté de fer et de titane au sein des agrégats de chamotte argileuse.

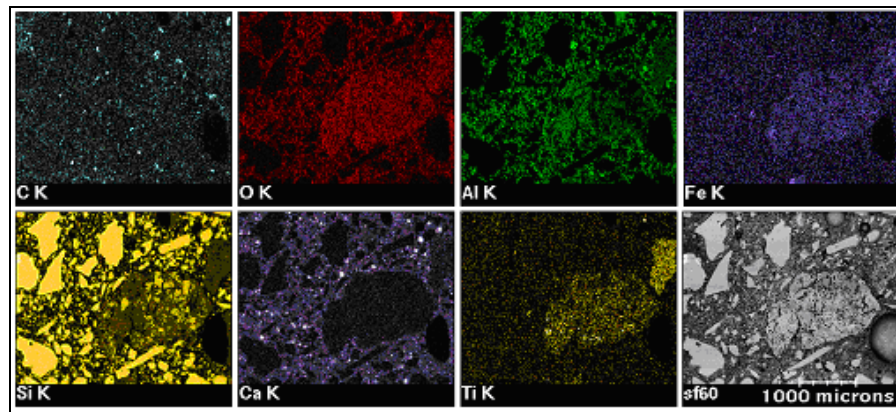


Figure 2. 4 : Cartographie EDS d'un échantillon de B-SF60 à l'état brut.

Dans le cas du B-CV85, ces analyses montrent également la présence de carbone résiduel (Figure 2. 5) déjà observée en DRX.

Ce carbone, résultant de l'élaboration du carbure de silicium par le procédé Acheson, est en effet plus facilement détectable dans le B-CV85 compte-tenu de sa plus grande proportion en SiC.

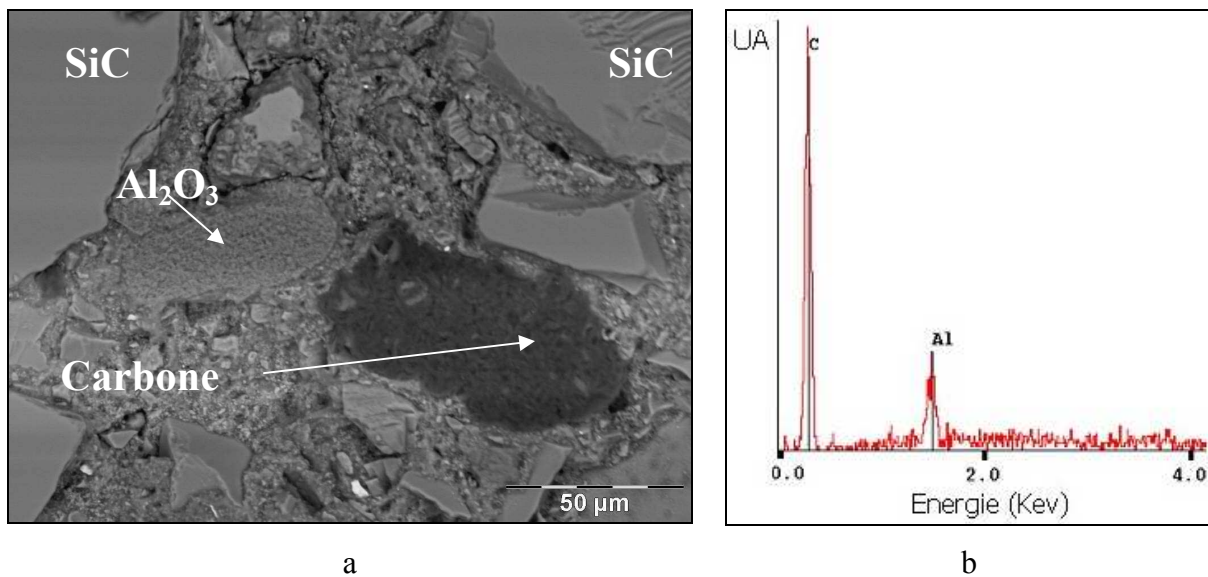


Figure 2. 5 : Microstructure de B-CV85 étuvé (a) et micro-analyse associée du grain de carbone (b).

La mise en œuvre chez Calderys des bétons B-SF60 et B-CV85 est régie par la norme (CEN XP ENV 1402-4) qui impose par ailleurs de vérifier le comportement rhéologique par un test de consistance à taux d'eau fixe. En effet, l'élaboration des matériaux consiste en un ajout d'une quantité d'eau, rigoureusement pré-calculée, à un mélange sec d'agréats et de poudre. Une quantité d'eau trop importante peut entraîner une sédimentation et favoriser le retrait lors des cuissons. Ceci a pour effet de diminuer la résistance mécanique. D'un autre côté, une quantité insuffisante d'eau peut augmenter la porosité par une mauvaise mise en place du produit liée à un manque de compacité et provoquer ainsi une diminution de la masse volumique induisant également une chute des caractéristiques mécaniques du matériau.

Les étapes de mise en œuvre des éprouvettes de béton ont été les suivantes :

- pesée et mélange de 7 à 10 kg maximum de produit sec dans un bol de malaxeur de 10 litres ;
- ajout de la quantité d'eau nécessaire dans le bol (30 secondes) en fixant la vitesse du malaxeur à 44 tours/minutes pendant deux minutes ;
- poursuite du malaxage à la vitesse de 84 tours/minutes pendant 3 minutes ;
- coulage des bétons (auto-coulage pour B-SF60 et coulé-vibré pour B-CV85) dans un moule pour obtenir les échantillons de matériau,
- stockage pendant 48 h en atmosphère humide à 20°C pour prise (réduction de l'évaporation de l'eau en utilisant une armoire hygrométrique ou un film plastique). Le démoulage a été effectué au bout de 24 h ;
- étuvage à 110°C en atmosphère sèche (évaporation de l'eau libre et conversion des hydrates) pendant 24 h ou jusqu'à masse constante.

Fréquemment, dans les bétons réfractaires, on incorpore des fractions volumiques très faibles de fibres organiques (généralement du polypropylène, cf. Figure 2. 6) afin de permettre la création par ces fibres de micro-canaux, visant à la réduction de la pression interne de vapeur lors de la première montée en température et réduire au maximum les risques d'éclatement du béton [Salo-07].

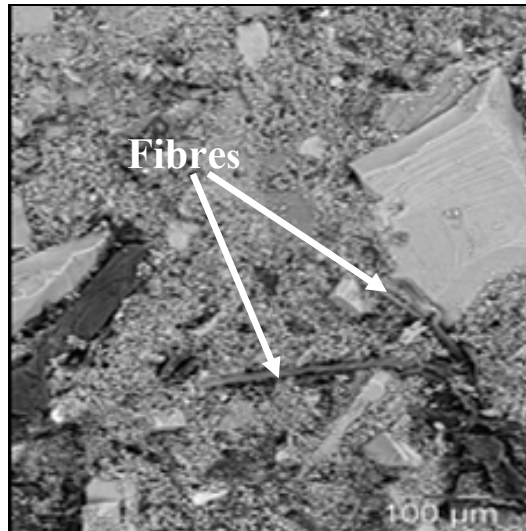


Figure 2. 6 : Mise en évidence de fibres organique dans la composition des bétons.

II.2.2 Granulométrie des mélanges pulvérulents

Avant de détailler le principe de la mesure, il est important de préciser la démarche mise en œuvre pour l'étude de la granulométrie de ces matériaux. Comme nous l'avons montré précédemment, ces bétons sont constitués de ciment, d'eau, de particules de SiC et d'autres phases silico-alumineuses. Compte tenu de l'utilisation de ces matériaux, et notamment, des phénomènes d'oxydation susceptibles d'intervenir sur les particules de SiC, il est primordial de connaître précisément la granulométrie de ce constituant seul, ainsi que celle du béton complet.

La répartition en taille des particules fines ($<200\ \mu\text{m}$ pour les bétons, $<100\ \mu\text{m}$ pour les particules de SiC) a été réalisée par granulométrie laser (Mastersizer 2000, Malvern Instrument). Pour les classes granulométriques supérieures, les mesures ont été réalisées par tamisage chez Calderys.

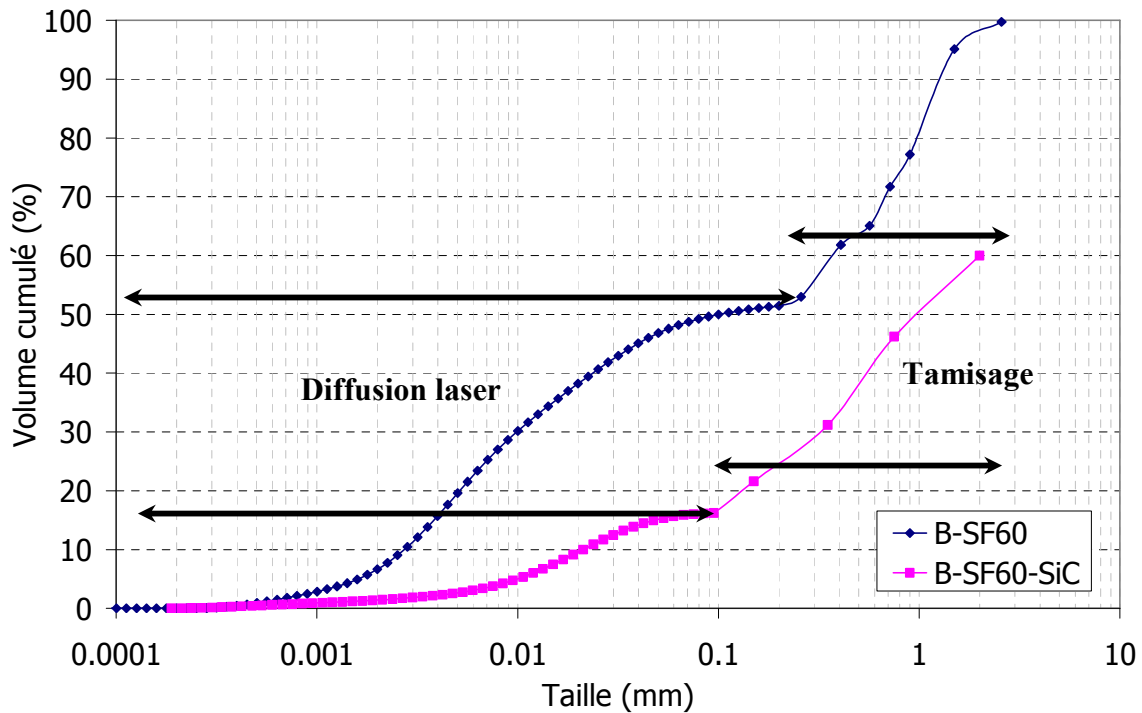
Le principe du granulomètre laser est basé sur l'étude de la diffraction d'un faisceau laser sur les particules. La mesure nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du solide analysé. Dans le cas du SiC, constituant principal des deux bétons, cet indice est égal à 2,61.

Il existe deux types d'analyse pour la granulométrie laser : en voie humide (poudre diluée dans un liquide) et en voie sèche (directement sur la poudre). Dans notre cas, la mesure en voie sèche s'est avérée peu précise malgré un tamisage rigoureux de la poudre, compte tenu de phénomènes d'agglomération des particules.

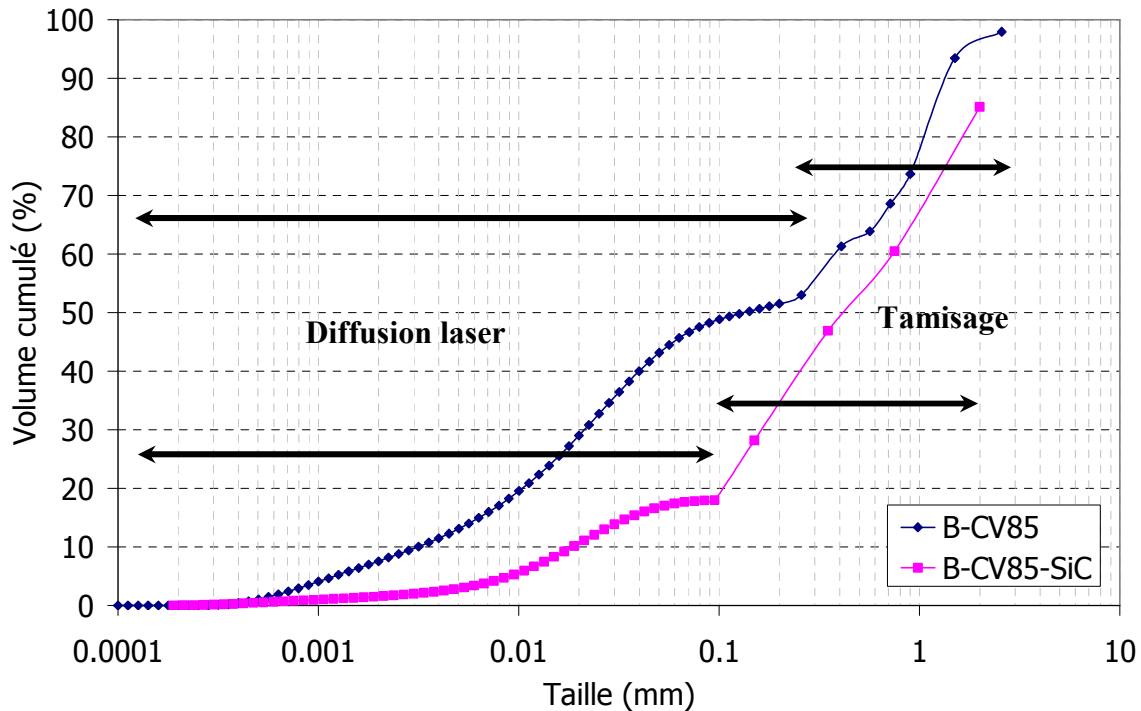
Pour remédier à cette situation, nous avons utilisé la voie humide, en immergeant les grains de SiC dans une solution d'eau osmosée, et la matrice (SiC + phase cimentaire) dans

une solution d'éthanol afin d'éviter l'hydratation du ciment. En outre, un dispositif vibratoire (sonotrode) est appliqué pendant 3 minutes afin d'assurer une bonne dispersion des particules et d'obtenir une solution plus homogène. Une bonne méthodologie de prélèvement de l'échantillon à tester dans la solution conditionne ensuite la reproductibilité des mesures.

La Figure 2. 7 présente la distribution granulométrique des bétons complets (ciment + SiC + phases silico-alumineuses) couplée avec la répartition du SiC seul contenu dans chaque béton (noté B-SF60-SiC et B-CV85-SiC, respectivement). L'utilisation conjuguée des deux méthodes de caractérisation très différentes (diffusion laser et tamisage), agissant sur une échelle très étendue, peut conduire à une singularité de représentation, notamment au point de raccordement. Les plages de mesure associées aux deux techniques de caractérisation sont représentées sur les Figure 2. 7a et 7b



a



b

Figure 2. 7 : Comparaison des granulométries du SiC contenu dans les bétons avec celle des bétons complets : a) B-SF60, b) B-CV85.

Même si ces courbes granulométriques sont discutables en raison de leur singularité au point de raccordement des deux techniques, elles permettent néanmoins de mettre en évidence que :

- La granulométrie du SiC présent dans les deux bétons s'étend sur toute la gamme des diamètres considérés.
- Si le béton B-SF60 contient 60 % de SiC en globalité, le carbure de silicium n'est présent qu'à raison de 35 % pour les grains en dessous de 100 μm .
- Si le béton B-CV85 contient 85% de SiC, le carbure de silicium n'est présent qu'à raison de 37-38 % pour les grains en dessous de 100 μm .
- Le diamètre médian des grains de SiC dans la matrice est de 20 à 30 μm pour les deux matériaux.

II.3 Matrices

L'étude des changements microstructuraux intervenant au sein des matrices est primordiale afin de mieux comprendre et interpréter les phénomènes observés dans les bétons. En effet, la grande réactivité des particules fines contenues dans ces matrices est à l'origine de

la majeure partie des transformations physico-chimiques des bétons [Auvr-07].

II.3.1 Composition

Le Tableau 2. 4 présente la composition chimique de ces deux matrices, fournie par Calderys. Comme on peut le voir dans ce tableau, la proportion de phase silico-alumineuse est, comme pour les bétons complets, plus important pour M-SF60 que pour M-CV85.

Désignation	M-SF60 % massique	M-CV85 % massique
Al ₂ O ₃	41	19
CaO	3	5
SiO ₂	14	10
SiC	41	64
C	1	1

Tableau 2. 4 : Composition chimique des matrices (données Calderys).

Par ailleurs les proportions de SiC, indiquées dans ce tableau, sont en bonne corrélation avec celles résultant des courbes granulométriques de la Figure 2. 7 (à 200 µm). Dans le cadre de notre étude, un tamisage à 200 µm des sacs de matières premières sèches des bétons, nous a permis d'obtenir une quantité suffisante de matrices nommées M-SF60 et M-CV85.

II.3.2 Granulométrie

La Figure 2. 8 présente les résultats relatifs à la granulométrie des deux matrices, évaluée par technique laser.

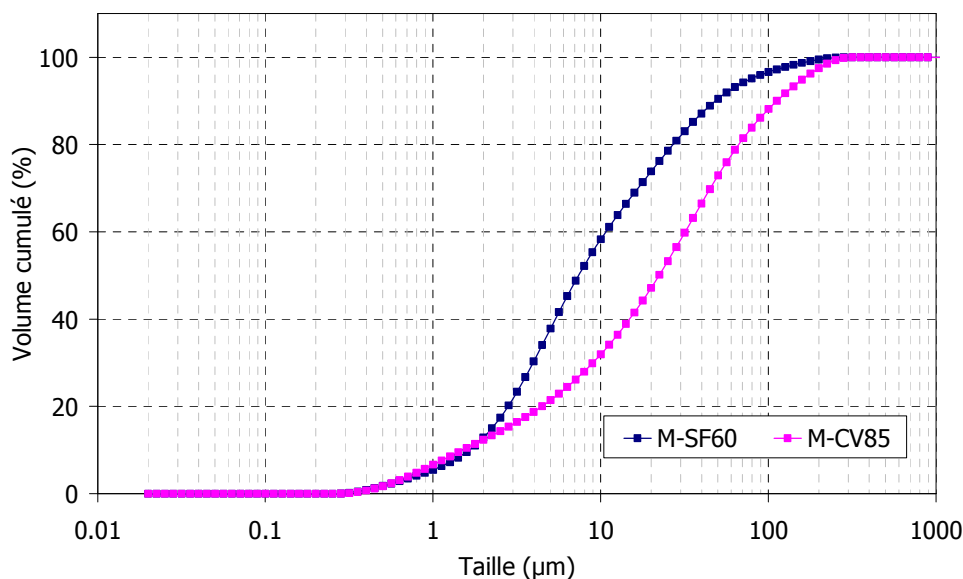


Figure 2. 8 : Distribution granulométrique des matrices M-SF60 et M-CV85.

La distribution granulométrique des deux matrices, comprise entre $\sim 0,1 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$, montre une légère différence au dessus de $2 \mu\text{m}$. Elle provient d'une différence de la phase cimentaire et silico-alumineuse d'une part, et du pourcentage de SiC présent dans les matrices d'autre part.

II.3.3 Mise en œuvre

L'élaboration des éprouvettes de matrice, nécessaire à leur caractérisation (microstructurale et thermomécanique), a fait l'objet d'une attention toute particulière, compte-tenu de la difficulté de mise en forme de tels échantillons. Contrairement aux éprouvettes de bétons qui sont livrées étuvées par Calderys, l'élaboration des matrices a été effectuée par nos soins. Le protocole expérimental d'élaboration défini, comporte les étapes suivantes:

1. Tamisage : Une fois les poudres tamisées à une granulométrie inférieure ou égale à $200 \mu\text{m}$, ces dernières sont ensachées et stockées à 21°C . Le rapport de la masse de matière passant le tamisage sur la masse totale du béton permet de calculer la quantité d'eau nécessaire pour l'élaboration. Pour ce faire, on considère que l'eau de gâchage est utilisée uniquement par la matrice. Connaissant la proportion massique de cette dernière dans les bétons grâce aux pesées effectuées lors du tamisage, on en déduit les quantités d'eau nécessaires à l'élaboration (Tableau 2. 5).
2. Gâchage : On introduit une quantité de matrice minimale de 500 g dans un malaxeur Perrier de capacité 5 litres. Pour mieux cisailier la pâte lors du malaxage, l'eau est ajoutée en une seule fois, ensuite le malaxeur est mis en route pendant 3 minutes.

	B-SF60 % massique	B-CV85 % massique
Matrice ($<200 \mu\text{m}$)	51,74	53,6
Agrégats ($>200 \mu\text{m}$)	48,26	46,4
Eau mise œuvre pour 100 g de matrice	13,34	12,13

Tableau 2. 5 : Proportions massiques de matrices et d'agrégats au sein des bétons.

3. Moulage : On procède ensuite au coulage dans un moule en silicone de dimension ($8 \times 8 \times 80 \text{ mm}^3$). Le M-CV85 est vibré à l'aide d'une table vibrante (50 cycles/min) pendant 10 secondes pour désaérer.

4. Prise : Les éprouvettes sont placées dans une enceinte scellée et humide à une température de 20°C pendant une semaine, pour éviter une évaporation trop rapide de l'eau et permettre ainsi la poursuite de l'hydratation du ciment.
5. Etuvage : Les éprouvettes sont ensuite étuvées à 110°C pendant 48 h pour évacuer l'eau libre et assurer la conversion des hydrates, le stockage est enfin effectué dans une enceinte à température régulée (15°C).

III Techniques utilisées pour la caractérisation microstructurale

III.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses et observations microstructurales ainsi que la détermination de la composition chimique des phases présentes dans les échantillons analysés ont été effectuées à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage, un appareil Hitachi 2500 et un appareil STEREOSCAN 260 (Leica-Cambridge Instruments) équipé d'un détecteur PGT Prism pour la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS). Des échantillons ont été observés sous forme de poudre ou sous forme massive. Pour l'observation de ces derniers, un protocole de polissage a été défini (Annexe 1).

III.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes ont été obtenus sur des échantillons broyés, à l'aide d'un montage de diffraction des rayons X destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins et équipé d'un détecteur courbe à localisation de type INEL CPS120. L'acquisition a pu être ainsi réalisée simultanément sur une large plage angulaire (120°).

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été particulièrement utile pour le suivi de l'évolution microstructurale en fonction du traitement thermique effectué sur les matériaux.

III.3 Porosité et masse volumique apparente

La masse volumique apparente a été déterminée par poussée hydrostatique en imprégnant sous vide les différents échantillons dans un liquide d'imbibition (eau et mouillant) et en les pesants. L'éprouvette sèche de masse initiale connue (M_1), est pesée complètement immergée dans le liquide (M_2) à l'aide d'une balance, puis sortie et pesée à nouveau (M_3). La masse volumique apparente du solide est donné par :

$$L.M_1 / (M_3-M_2) \quad (\text{Eq.2. 1})$$

Avec L : la masse volumique du liquide à la température d'essai (exemple à 20°C, L = 0,9982).

La porosité ouverte est mesurée à partir du même dispositif et est donnée par :

$$P = (M_3-M_1) / ((M_3-M_2).100) \quad (\text{Eq.2. 2})$$

Les valeurs de porosité ouverte sont données à 0,1 % près. Le résultat est une moyenne de plusieurs essais pour chaque éprouvette.

III.4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Compte tenu des faibles variations relatives de masse attendues dans le cadre de notre étude (quelques % de perte de masse pour la déshydratation et quelque % de gain de masse pour l'oxydation du SiC), une attention particulière a été portée sur le choix des masses des matériaux caractérisés. Les analyses ont ainsi été effectuées sur des échantillons de bétons, matrices et poudre de SiC ayant une masse allant de 1 g jusqu'à 2 g afin d'avoir des résultats représentatifs.

IV Techniques utilisées pour la caractérisation thermomécanique

La caractérisation du comportement thermomécanique des réfractaires est essentielle dans le cadre d'une démarche globale de simulation et de calcul numérique des pièces et des structures. Pour ce faire, il est indispensable de disposer d'un certain nombre de paramètres comme les modules d'élasticité, ou encore des courbes de comportement $\sigma = f(\epsilon)$ pour des types de sollicitations définis. En outre, les propriétés thermiques comme la dilatation sont nécessaires lorsque les sollicitations à haute température sont abordées. Dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre afin de déterminer ces paramètres.

IV.1 Dilatométrie

L'action de la température sur un matériau provoque, en général, des variations de son volume apparent. La connaissance de ces variations permet de caractériser de nombreux phénomènes physiques qui interviennent au sein d'un matériau au cours d'un traitement

thermique donné. Le principe général de la mesure dilatométrique consiste à déterminer les variations de longueur avec un appareillage approprié, et ce, suivant un cycle thermique donné.

Les essais ont été réalisées avec un dilatomètre TMA (Setsys evolution) et un DI 24 (Adamel Lhomargy). Les éprouvettes (matrice et béton) ont été usinées à partir des échantillons de bétons fournis par Calderys et de matrices fabriquées au GEMH, en forme de parallélépipèdes de dimension (9x9x15 mm³), suivi d'un nouvel étuvage à 110°C pendant 48 h avant chaque essai. Les cycles thermiques (chauffage/refroidissement) ont été effectués avec une rampe de 5°C/min, avec un palier pouvant aller jusqu'à 50 heures.

IV.2 Echographie ultrasonore

a) Echographie ultrasonore en transmission en mode infini

L'échographie ultrasonore en transmission en milieu infini a été utilisée afin de déterminer les propriétés d'élasticité des matériaux. Ces essais ont été réalisés à température ambiante. La condition du milieu infini précise que la longueur d'onde λ du signal émis doit être très petite devant les dimensions du milieu dans lequel il se propage.

Les mesures ont été effectuées en utilisant le mode longitudinal (solicitation traction-compression, vitesse de propagation V_L) et le mode transversal (solicitation cisaillement, vitesse de propagation V_T) se propageant dans un milieu supposé isotrope.

La condition d'homogénéité de ce milieu vis à vis de l'onde doit être également remplie. Pour ce faire, il est impératif que la longueur d'onde λ soit très grande devant la taille des hétérogénéités du milieu. Dans notre cas, et compte tenu des différentes dimensions du milieu (échantillons de 40x40x40 mm³) et des hétérogénéités (plusieurs mm), la fréquence des transducteurs (Panametrics Sofranel) a été choisie à 500 kHz (Figure 2. 9). Cette technique permet de mesurer le temps de vol dont on déduit la vitesse des ondes ultrasonores.

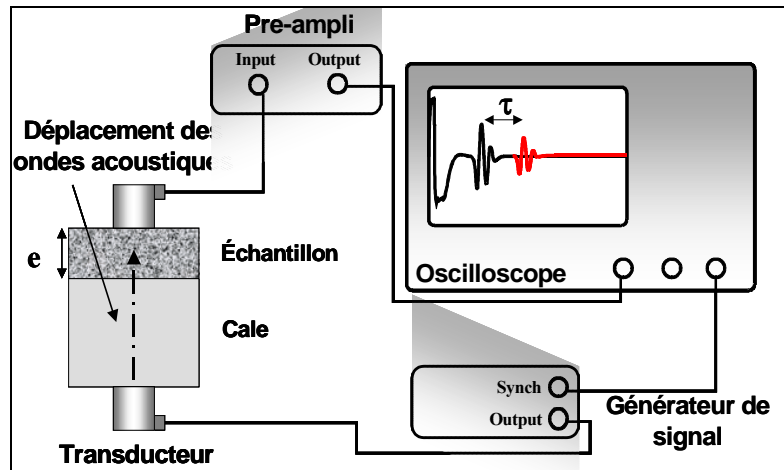


Figure 2. 9 : Dispositif expérimental de mesure ultrasonore par transmission en milieu infini.

Un couplant visqueux assure un contact le plus parfait possible entre les transducteurs et le milieu concerné. L'intervalle de temps entre 2 échos (τ) correspond au temps de propagation de l'onde dans l'échantillon. Les valeurs de τ_L (ondes longitudinales) et τ_T (ondes transverses) ainsi que la masse volumique apparente (ρ) et l'épaisseur du matériau (e) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes:

$$V_L = e/\tau_L \quad (\text{Eq.2. 3})$$

$$V_T = e/\tau_T \quad (\text{Eq.2. 4})$$

$$E = \rho \cdot \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad (\text{Eq.2. 5})$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (\text{Eq.2. 6})$$

Enfin, le coefficient de Poisson est déterminé en combinant les équations 2. 5 et 2. 6 :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (\text{Eq.2. 7})$$

b) Echographie ultrasonore à haute température

Cette technique, spécifiquement mise au point au laboratoire au début des années 1980 [Farg-80], permet de suivre l'évolution du module d'Young en fonction de la température. Elle est basée sur la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons en mode «barre longue» à travers un matériau [Huge-92, Huge-02]. Le principe consiste à générer des ondes ultrasonores longitudinales, correspondant à une sollicitation de traction-compression pure, à

partir d'un transducteur magnétostrictif, qui vont se propager dans l'échantillon à étudier grâce à un guide d'onde en alumine couplé au transducteur. Le schéma de principe du dispositif expérimental est représenté en Figure 2. 10.

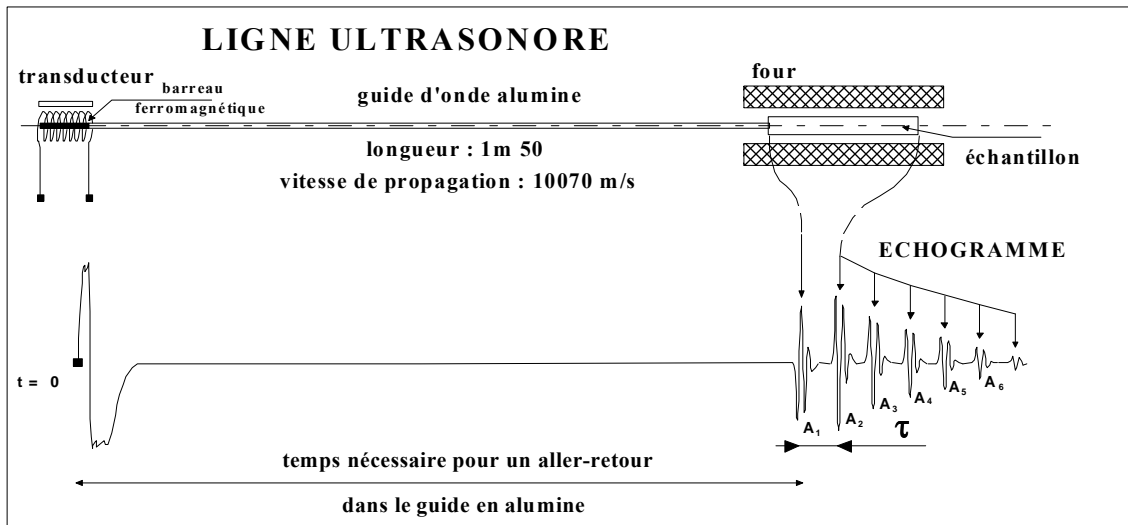


Figure 2. 10 : Schéma du principe de l'échographie ultrasonore en mode «barre longue» pour la détermination du module d'Young à haute température.

La réflexion de l'impulsion à l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon donne le premier écho (A1) et la réflexion à l'extrémité de l'échantillon donne le second (A2). La mesure, par une technique automatique d'autocorrélation [Cuta-94], du temps de vol (τ) entre les deux échos successifs dans l'échantillon, permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales de barre longue et d'obtenir la valeur du module d'Young par l'équation suivante :

$$E = \rho \cdot (2L/\tau)^2 \quad (\text{Eq.2. 8})$$

Où ρ et L représentent respectivement la masse volumique et la longueur de l'échantillon.

Cet ensemble expérimental permet d'effectuer des mesures jusqu'à 1700°C à l'air ou en balayage de gaz contrôlé. Des conditions expérimentales particulières liées à cette technique impliquent de considérer plusieurs paramètres :

- la propagation des ondes en mode «barre longue» nécessite notamment des conditions de géométrie des échantillons (barreau parallélépipédique), dont les dimensions latérales (d) doivent être faibles devant la longueur d'onde du signal (λ), typiquement $d/\lambda < 0,2$ [Huge-02] ;

- l'optimisation du signal (coefficient de réflexion guide/échantillon, taille des

hétérogénéités) conduit à l'utilisation d'éprouvettes de dimension (11x11x140 mm³) et d'une fréquence de travail de 60 kHz pour les bétons et de 80 kHz pour les matrices.

IV.3 Essai de traction

La difficulté principale de l'essai de traction uniaxial à haute température, sur des matériaux types céramiques dont les valeurs de déformations sont faibles (par rapport à celles des métaux par exemple), réside dans la réalisation d'une mesure précise de l'allongement. De ce fait, le respect de certaines exigences expérimentales, comme par exemple un alignement le plus précis possible de la ligne de charge ou encore la minimisation des concentrations de contraintes, est primordial afin que les résultats soient considérés comme valides. De plus les essais à hautes températures posent le délicat problème d'une mesure fiable de la déformation.

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine d'essai universelle électromécanique (INSTRON 8862). La Figure 2. 11 représente un schéma du système d'essai développé au laboratoire par M. Kakroudi dans la période 2004-2007 [Kakr-07]. L'éprouvette est maintenue à ses deux extrémités par deux mors à serrage hydraulique.

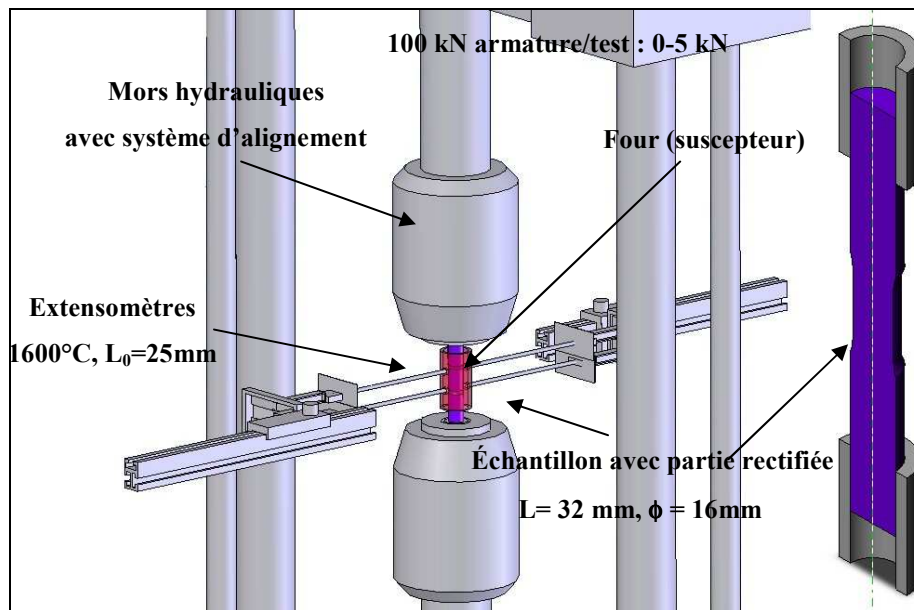


Figure 2. 11 : Schéma du dispositif de traction

Le mors supérieur est fixe. Le mors inférieur est solidaire d'un vérin électromécanique. L'éprouvette étant fixée, la charge appliquée à cette dernière est imposée par l'intermédiaire du déplacement vertical du mors inférieur. Cette machine est équipée d'une cellule de force de capacité 5 kN. Les mesures de déformation sont effectuées à l'aide de deux extensomètres équipés chacun d'un capteur capacitif relié à deux tiges en carbure de silicium pour les essais à hautes températures. La longueur de jauge (longueur de référence

entre tiges) des extensomètres est de 25 mm avec un déplacement possible de $\pm 0,5$ mm. Les faibles valeurs des allongements à rupture, généralement constatées pour ces matériaux (3-5 μm), ont nécessité une très bonne maîtrise de la stabilité thermique des extensomètres (la sensibilité de l'extensomètre étant de l'ordre de 0,05 μm). Cette stabilisation de l'environnement thermique proche des extensomètres a été assurée par des cloches régulées thermiquement par un dispositif additionnel (THERMETIC) permettant une oscillation maximale de la température d'environ 0,01°C.

La forme cylindrique ayant été choisie afin d'éviter les arêtes vives et mieux maîtriser la géométrie, la préparation des éprouvettes de traction passe par le carottage d'un cylindre de diamètre 20 mm dans les échantillons de dimension (40 x 40 x 160 mm³) fournis par la société Calderys (Figure 2. 12). Les éprouvettes sont ensuite mises à l'étuve 24 h à 110°C pour séchage. Des manchons métalliques sont ensuite collés aux extrémités des éprouvettes afin de faciliter la prise dans les mors. Pour obtenir un alignement des génératrices le plus parfait possible (manchons et éprouvette), l'ensemble (manchons et éprouvette) est rectifié et l'usinage de la partie utile jusqu'à un diamètre de 16 mm sur une longueur de 32 mm, est réalisé. L'éprouvette est finalement séchée à 40°C pendant 48 heures avant chaque essai.

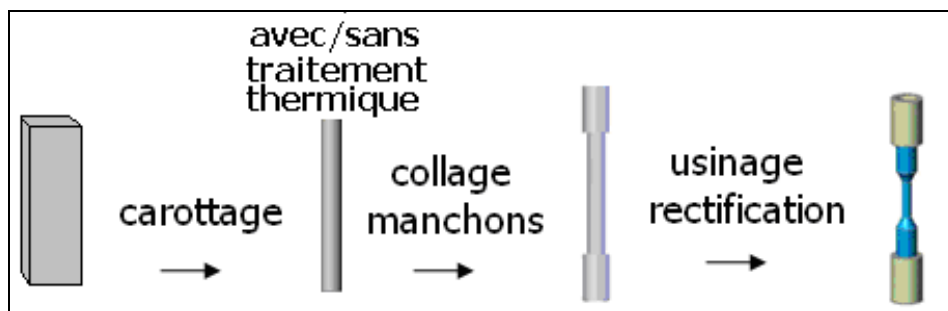


Figure 2. 12 : Etapes de préparation des éprouvettes de traction.

Pour les essais réalisés à haute température (jusqu'à 1600°C), un four à induction (A.E.T technologies) est disposé autour de l'échantillon (Figure 2. 13.b).

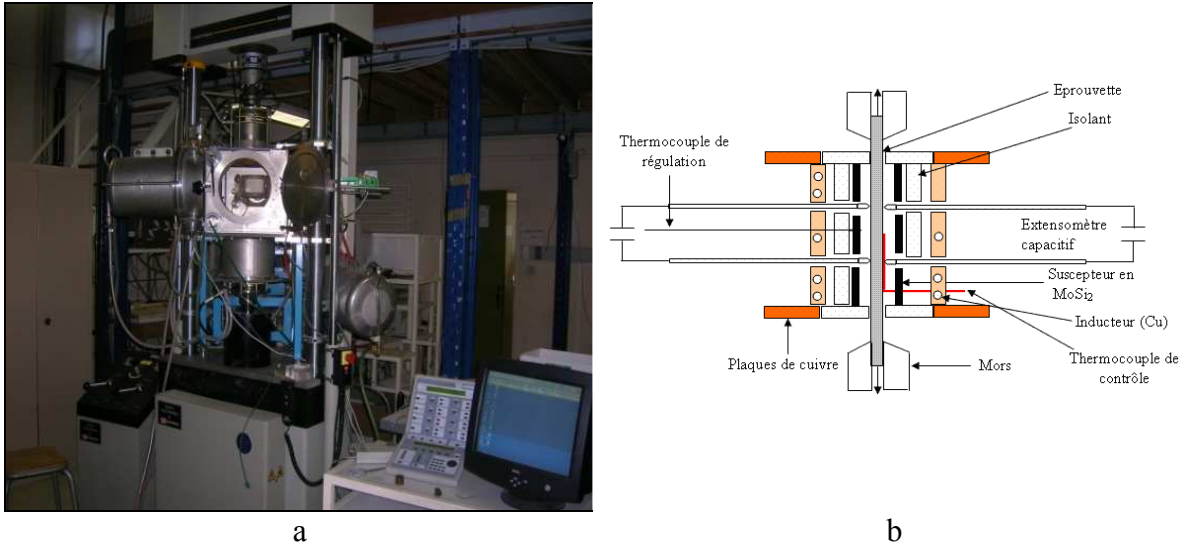


Figure 2. 13 : Dispositif de traction à haute température : a) vue d'ensemble, b) schéma du four [Kakr-07].

Le chauffage est assuré par induction électrique avec un suscepteur en di-siliciure de molybdène (MoSi₂) pour travailler sous air et en graphite pour les essais sous atmosphère non oxydante. La régulation en température du four est assurée par l'intermédiaire d'un thermocouple de type S, placé au niveau du suscepteur.

Un thermocouple est installé au centre de la partie utile de l'éprouvette pour le contrôle de la température réelle d'essai. Les mors sont refroidis en continu par une circulation d'eau, de sorte que seule la partie utile de l'éprouvette est à haute température.

Enfin, pour contrôler le réglage issu à la fois de l'alignement des mors avec la ligne de charge et de la stabilisation thermique des extensomètres, des essais sont régulièrement effectués sur une éprouvette en alliage d'aluminium (AU4G) présentant des caractéristiques d'élasticité proches de nos produits réfractaires.

V Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les matériaux étudiés et de donner quelques éléments sur les moyens expérimentaux mis en œuvre dans ce travail.

Les caractéristiques principales (composition, nature des agrégats, etc.) des deux matériaux étudiés, à savoir des bétons à basse teneur en ciment contenant respectivement 60 % (B-SF60) et 85 % (B-CV85) de SiC, ont dans un premier temps été présentées.

Une attention particulière a été portée sur la répartition granulométrique de SiC au sein de ces bétons, mais aussi sur leur mise en œuvre chez Calderys, ainsi que sur la fabrication

des matrices au laboratoire.

Enfin, les différentes techniques de caractérisation aussi bien microstructurales que thermomécaniques ont été détaillées. Le chapitre suivant montre les résultats obtenus dans les bétons et les matrices à température ambiante et à haute température à l'aide de ces techniques.

Références bibliographiques du chapitre II

- [Auvr-07] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, «Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina–magnesia refractory castables», *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 3489-3496.
- [Cuta-94] T. Cutard, D. Fargeot, C. Gault, M. Huger, «Time delay and phase shift measurement for ultrasonic pulses using auto correlation methods», *Journal of Applied Physics*, 75, 4, 1994, 1909-1913.
- [Farg-80] D. Fargeot, C. Gault, F. Platon, «Mesure par ultrasons des modules d'élasticité, à haute température, des matériaux réfractaires», *Mémoires Scientifiques Revue de Métallurgie*, 2, 1980, 145-150.
- [Haus-05] J. M. Hausonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, «Céramiques et verres» *Traité des matériaux*, N 16, presses Polytechniques et Universitaire Romandes, 2005.
- [Huge-92] M. Huger, «Oxydation et Endommagement d'Origine Thermique, Evalués par Techniques Ultrasonores à Haute Température, de Composites SiC/C/SiC Non Protégés», thèse, Université de Limoges, 1992.
- [Huge-02] M. Huger, D. Fargeot, C. Gault, «High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials», *High Temperature - High Pressure*, 34, 2002, 193-201.
- [Kakr-07] M. G. Kakroudi, «Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique», thèse, Université de Limoges, 2007.
- [Nonn-99] E. Nonnet, «Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques», thèse, Université Paris VI, 1999.
- [Pesa-05] L. Pesant, «Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel», thèse, Université Louis Pasteur, 2005.
- [Schu-99] W. Schulle, «Problems, possibilities and trends of refractory lining for waste incineration plants», *Interceram*, 48, 6, 1999, 380-387.
- [Seca-06] Secar 71, Lagarge Calcium Aluminates, Reference US 01/06.
- [Salo-07] R. Salomao, V. C. Pandolfelli, «Polypropylene fibers and their effects on procession refractory castables», *Int. J. Ceram. Technol.*, 4, 6, 2007, 496-502.
- [Tess-03] N. Tessier Doyen, «Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles», Thèse, Université de Limoges, 2003.

Chapitre III : Comportement des matériaux en fonction de la
température

I Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier paragraphe, les résultats obtenus sur les bétons en commençant par leurs caractéristiques à température ambiante, suivis par les évolutions de module d'Young lors de cycles thermiques à haute température (jusqu'à 1400°C) sous atmosphère inerte (argon) ainsi que les évolutions dilatométriques lors de traitements thermiques identiques. Des essais similaires sont ensuite effectués sous air pour évaluer l'impact de l'oxydation du SiC sur les effets observés. La caractérisation des microstructures après traitements thermiques des deux bétons est utilisée pour étayer les interprétations des variations observées : DRX, MEB et EDS sous air, MEBE sous atmosphère contrôlée à haute température, ainsi que la variation de masse volumique et de la porosité ouverte moyenne après les différents traitements thermiques.

Comme cela a été mentionné précédemment, la majorité des évolutions microstructurales (y compris l'oxydation du carbure de silicium) responsables des variations de propriétés thermomécaniques des bétons se produisent dans la matrice, telle que définie dans le chapitre II. Le deuxième paragraphe de ce chapitre s'intéressera aux résultats de variation de module d'Young et de dilatométrie lors de cyclages thermiques similaires à ceux des bétons, dans des matrices M-SF60 et M-CV85. Ils sont interprétés à partir d'analyses DRX effectuées après les différents traitements thermiques. Les conclusions de cette partie sont ensuite utilisées pour préciser les mécanismes responsables des variations de propriétés thermomécaniques des bétons en cyclages thermiques.

II Comportement des bétons

II.1 Caractéristiques à température ambiante des bétons à l'état étuvé.

II.1.1 Masse volumique et porosité

Le Tableau 3. 1 présente les résultats de masse volumique apparente moyenne ainsi que de porosité ouverte des deux bétons B-SF60 et B-CV85 mesurées par pesée hydrostatique.

Caractéristique à l'état étuvé	B-SF60	B-CV85
ρ_{app} (g/cm ³)	2,58 (± 0,02)	2,44 (± 0,05)
Porosité ouverte (%)	15,6 (± 0,4)	15,9 (± 1,2)

Tableau 3. 1 : Caractéristique des bétons à l'état étuvé.

Ces caractéristiques, proches pour les deux matériaux, correspondent sensiblement aux données communiquées par Calderys.

II.1.2 Elasticité

La mesure des propriétés d'élasticité (E , G , ν) a été réalisée par échographie ultrasonore en transmission (cf. chap. II, § IV.2) à température ambiante sur des échantillons cubiques de dimensions ($40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$). Le schéma de découpage des éprouvettes dans les briques fournies par Calderys est représenté sur la Figure 3. 1. Afin de détecter les effets d'une éventuelle anisotropie associée au mode de coulage, les mesures ont été effectuées en ondes longitudinales et transversales suivant les trois directions (x,y,z) des cubes.

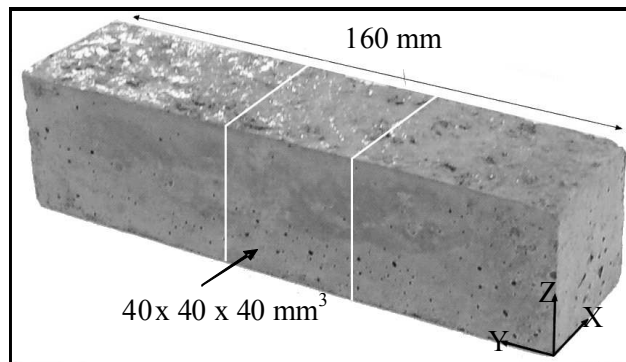


Figure 3. 1 : Exemple de prélèvement d'éprouvette cubiques dans les briques de bétons pour les mesures d'élasticité par échographie ultrasonore.

Matériaux d'étude	Direction	E (GPa)	G (GPa)	ν
SF60	X	61,5	26,5	0,16
	Y	61,5	26,5	0,16
	Z	63,7	27,0	0,18
CV85	X	82,4	34,8	0,18
	Y	82,2	36,0	0,14
	Z	86,1	37,0	0,16

Tableau 3. 2 : Propriétés d'élasticités de B-SF60 et B-CV85 suivant 3 directions.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 3. 2. Les valeurs des propriétés d'élasticités suivant les directions X, Y, Z ne présentent pas de différence significative, dans la limite de la précision de la mesure. On peut donc conclure à l'isotropie des matériaux. Par ailleurs on constate que les modules de B-CV85 ($E_{\text{moyen}} = 84,5 \text{ GPa}$) sont plus importante que ceux de B-SF60 ($E_{\text{moyen}} = 65 \text{ GPa}$), ce qui est en accord avec la différence de teneur en carbure de silicium, qui présente une rigidité élevée, entre les deux matériaux. Cependant, ces valeurs apparaissent beaucoup plus faibles que le résultat d'une simple loi de mélange, avec un

module d'Young du carbure de silicium de l'ordre de 400-450 GPa [Kjun-72]. Ceci traduit les effets de la porosité et des microfissures au sein des matériaux.

II.1.3 Comportement en traction

Des essais de traction uniaxiale à température ambiante ont été réalisés, à l'aide du dispositif décrit au Chapitre II, § IV.3, sur des échantillons carottés dans des briques étuvées fournies par Calderys. Les essais ont été effectués en pilotage de charge à une vitesse de 0,05 kN/s (0,25 MPa/s) jusqu'à rupture, avec des cycles charge – décharge intermédiaires par pas de 0,1 kN (0,5 MPa). La Figure 3. 2 présente les résultats d'essais pour deux éprouvettes de B-SF60 et B-CV85.

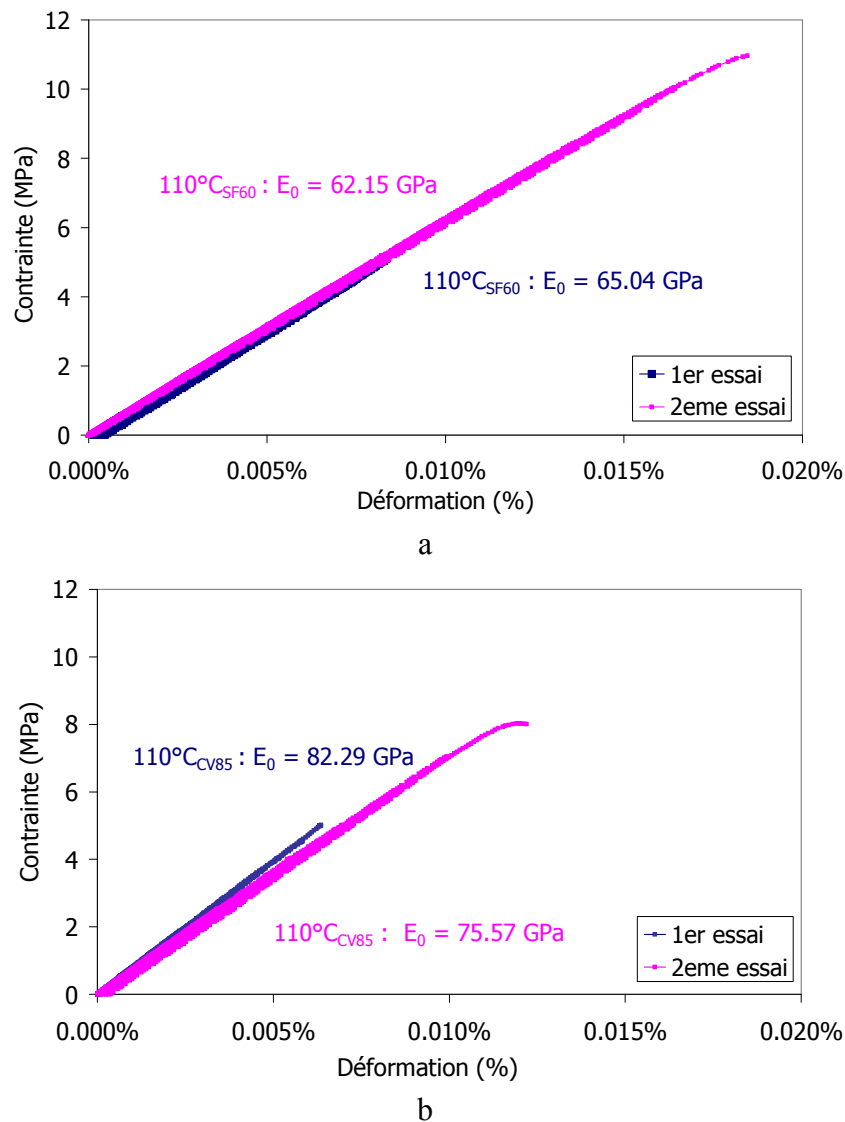


Figure 3. 2 : Comportement des bétons étuvés en traction à température ambiante:

a) B-SF60, b) B-CV85.

L'aspect des courbes est caractéristique de matériaux à comportement sensiblement élastique linéaire fragile, avec cependant une très légère courbure avant la rupture attribuable à l'existence d'un endommagement diffus. La bonne précision des mesures extensométriques permet de déterminer pour chaque matériau une valeur de module d'Young E_0 à partir de la moyenne des pentes des courbes des deux essais, calculées en « pied de courbe » à partir d'une régression linéaire réalisée sur les points d'acquisition pour des contraintes inférieures à 0,5 MPa.

Si les valeurs des propriétés d'élasticité ainsi obtenues sont assez reproductibles, par contre, comme pour tout matériau fragile, les valeurs de résistance à la rupture sont très dispersées d'un essai à l'autre et par ailleurs plutôt basses (de l'ordre de 5 à 10 MPa) par rapport à celles d'une céramique frittée. Cela traduit la faiblesse de cohésion existant entre phase liante et granulats dans ce type de réfractaires.

Propriété d'élasticité	E_0 (GPa)		Traction			
	Traction	Echographie ultrasonore	σ_{Max} (MPa)		ϵ_{Max} (%)	
			1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai	1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai
B-SF60	63,5 ± 1,4	65 ± 3	5,1	10,9	0,008	0,018
B-CV85	78,9 ± 3,4	84,5 ± 2,8	5	7,9	0,0063	0,014

Tableau 3. 3 : Propriétés mécanique des deux bétons étuvés à température ambiante.

Le Tableau 3. 3 résume les paramètres caractéristiques du comportement mécanique à température ambiante pour les deux matériaux : module d'Young E_0 (déterminé à partir des essais de traction et par technique ultrasonore), contrainte à la rupture σ_{Max} , déformation à la rupture ϵ_{Max} . La valeur moyenne et la dispersion des résultats de module est obtenue en traction à partir des deux essais et en échographie ultrasonore à partir des mesures données dans le Tableau 3. 2. On observe une bonne corrélation entre ces résultats de module d'Young obtenus par ces deux techniques.

II.2 Comportement lors de cycles thermiques sous argon

II.2.1 Cycles thermiques jusqu'à 1400°C

Afin de tester le comportement des deux bétons dans le plus grand domaine de température possible, limité cependant par la réfractarité des phases oxydes de la matrice, des essais préliminaires de mesure de module d'Young par échographie ultrasonore à haute température et de dilatométrie ont été effectués jusqu'à 1400°C (5°C/min, palier 0,1 h), les résultats sont présentés en Figure 3. 3.

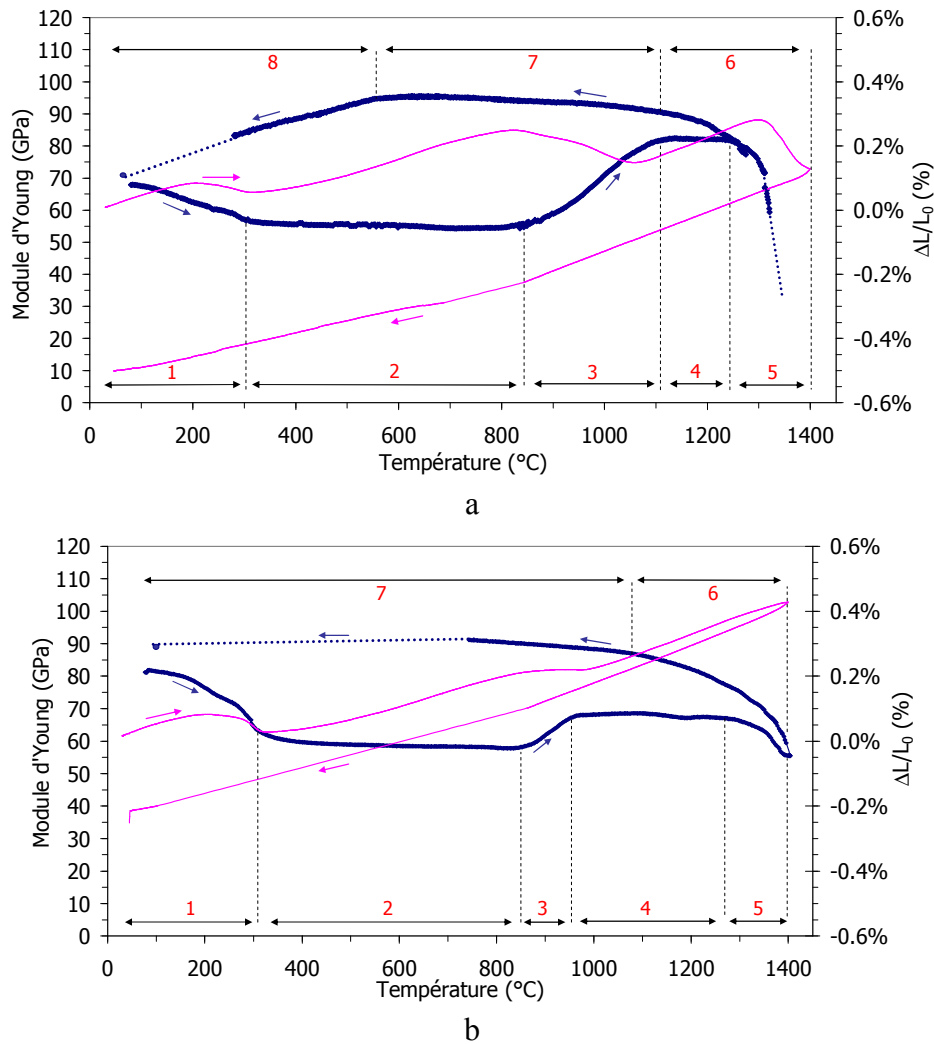


Figure 3. 3 : Variation du module d'Young (trait fort) et dilatométrie (trait fin) de bétons étuvés, au cours d'un cycle thermique sous argon jusqu'à 1400°C : a) B-SF60, b) B-CV85.

Alors que la variation de module d'Young et la dilatation thermique de céramiques stables sont régulières et réversibles en fonction de la température, les courbes obtenues sont caractéristiques de matériaux subissant des transformations microstructurales induisant des effets non linéaires et irréversibles. Leur aspect est analogue à ceux déjà observés dans des bétons à liaison hydraulique à matrice et agrégats oxydes, en particulier à basse température ($T < 800^\circ\text{C}$) où les seuls phénomènes attendus proviennent de la déshydratation des phases cimentaires [Yeug-06, Auvr-07]. Huit domaines de température pour B-SF60 et sept pour B-CV85, caractéristiques des variations de module d'élasticité et dilatométriques, sont identifiables. Le Tableau 3. 4 synthétise les effets de module et dilatométriques observés dans les différents domaines pour chaque matériau, avec les interprétations qu'il est possible d'envisager par rapport aux résultats de la littérature rapportés dans le paragraphe II.2 du Chap.1.

Matériau	Domaine (T°C)	Module d'Young	Dilatométrie	Mécanismes présumés à l'origine
B-SF60	1 (20→300)	- 10,8 GPa	Retrait 0,025% T > 200°C	Déshydratation de la phase cimentaire
	2 (300→850)	- 0,7 GPa linéaire/T	dilatation linéaire	Effet régulier de la température dans un matériau stable (état déshydraté)
	3 (850→1100)	+ 25,2 GPa	Retrait 0,08%	Frittage dans la matrice (phases cimentaires et silico-alumineuses)
	4 (1100→1240)	E ~cte	dilatation ~linéaire	Blocage du retrait : changements de phase expansifs + influence du squelette
	5 (1240→1400)	Forte décroissance	Retrait	Comportement visco-élastique + frittage (phases cimentaires et silico-alumineuses de la matrice)
	6 (1400→1100)	Forte croissance	Contraction linéaire	Diminution du comportement visqueux. Matériau fritté.
	7 (1100→550)	+ 3,8 GPa linéaire/T	Contraction régulière	Effet régulier de la température dans un matériau stable (état consolidé avec matrice frittée)
	8 (550→20)	- 24,6 GPa	Contraction régulière	Apparition d'endommagement : décohésions et fissuration
B-CV85	1 (20→300)	- 17 GPa	Retrait 0,037% T > 200°C	Déshydratation de la phase cimentaire
	2 (300→850)	- 6,1 GPa linéaire/T	dilatation linéaire	Effet régulier de la température dans un matériau stable (état déshydraté)
	3 (850→970)	+ 9,7 GPa	Retrait 0,009%	Frittage dans la matrice (phases cimentaires et silico-alumineuses)
	4 (970→1280)	E ~cte	dilatation ~linéaire	Blocage du retrait : changements de phase expansifs + influence du squelette
	5 (1280→1400)	Forte décroissance	début de retrait	Comportement visco-élastique + frittage (phases cimentaires et silico-alumineuses de la matrice)
	6 (1400→1100)	Forte croissance	Contraction linéaire	Diminution du comportement visqueux. Matériau fritté.
	7 (1100→20)	+ 5 GPa linéaire/T	Contraction régulière	Effet régulier de la température dans un matériau stable (état consolidé avec matrice frittée)

Tableau 3. 4 : Résumé des principaux effets de module et de dilatométrie observés sur les courbes de la Figure 3. 3 pour les deux matériaux. Les cellules claires correspondent aux montées et les cellules grisées aux descentes en température.

La comparaison du comportement des deux matériaux amène plusieurs remarques :

- 1- Les mécanismes de déshydratation, qui se produisent à la même température (domaine 1) pour les deux matériaux conduisent à une perte de rigidité plus importante pour B-CV85 que pour B-SF60, conformément aux proportions de phase cimentaires dans les deux matériaux, 7% et 5% respectivement (cf. Chap. II, Tableau 3). Le comportement des matériaux à l'état déshydraté (domaine 2) sera étudié par cyclage thermique à 600°C.

- 2- Au dessus de 800°C, les variations de module et dilatométriques sont le résultat d'effets cumulés complexes :
- frittage de phases silico-alumineuses qui provoque un retrait dans la matrice plus important pour B-SF60 que pour B-CV85, compte tenu des proportions de phases silico-alumineuses dans les deux matériaux, 35% et 8% respectivement (cf. Chap. II, Tableau 3.3), effet prépondérant dans le domaine 3 ;
 - cristallisation de CA à partir de 900°C qui induit une contraction qui peut contribuer également au retrait dans le domaine 3 ;
 - transformation de CA en CA₂ entre 1000 et 1200°C qui induit une expansion contribuant à la diminution du retrait dans le domaine 4 ;
 - blocage, par le squelette granulaire, du retrait de la matrice, qui induit une accommodation partielle des variations de volume dues au frittage et aux changements de phase par création de porosité dans la matrice et dont la conséquence est la fin du retrait dilatométrique et l'augmentation de rigidité (domaine 4).
- Des cyclages à 800°C, 1000°C et 1200°C seront effectués pour étudier en détail ces phénomènes.
- 3- Dans le domaine 5, à partir de 1240°C (B-SF60) et 1280°C (B-CV85), les propriétés d'élasticité des deux bétons s'effondrent, avec un retrait au-dessus de 1300°C, surtout important pour B-SF60. Ces phénomènes sont attribués à la diminution de viscosité de phases vitreuses dans la matrice qui induit un comportement visco-plastique et favorise le frittage.
- 4- Au cours du refroidissement, les modules d'Young augmentent régulièrement pour les deux matériaux, d'abord de façon importante avec l'augmentation de viscosité des phases vitreuses jusqu'à 1100°C (domaine 6), puis de façon linéaire (domaine 7), ce qui dénote un comportement de matériau fritté à microstructure stable. On observe également un retrait sensiblement linéaire jusqu'à la température ambiante avec un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $\alpha = 5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, qui correspond sensiblement à celui du SiC [Harr-95]. Par ailleurs, la forte perte de module au refroidissement dans B-SF60 (domaine 8) est due aux désaccords dilatométriques entre la matrice et les grains ou entre les grains de la matrice frittée, qui créent des contraintes internes suffisantes pour entraîner un endommagement qui se propage. Cet effet n'apparaît pas dans B-CV85, sans doute à cause de la proportion plus faible de matrice.

II.2.2 Cycles thermiques à $T_{max} \leq 1200^{\circ}\text{C}$

Les domaines de température d'utilisation potentielle des réfractaires en UVEOM se situent majoritairement à la fin du domaine 2 et dans les domaines 3 et 4, c'est à dire dans des zones de température où a lieu l'essentiel des transformations microstructurales lors du chauffage, comme indiqué dans le Tableau 3. 3. Ces transformations (frittage, cristallisation par exemple) étant souvent irréversibles et activées thermiquement, leur étude a nécessité d'effectuer des cyclages thermiques à des températures intermédiaires : 600, 800, 1000, 1200°C sous atmosphère inerte (argon), avec une rampe de montée et de descente de 5°C/min et un palier de 1 h au maximum des cycles. Les résultats de dilatométrie et de variation de module d'Young en fonction de la température sont regroupés dans la figure 4.

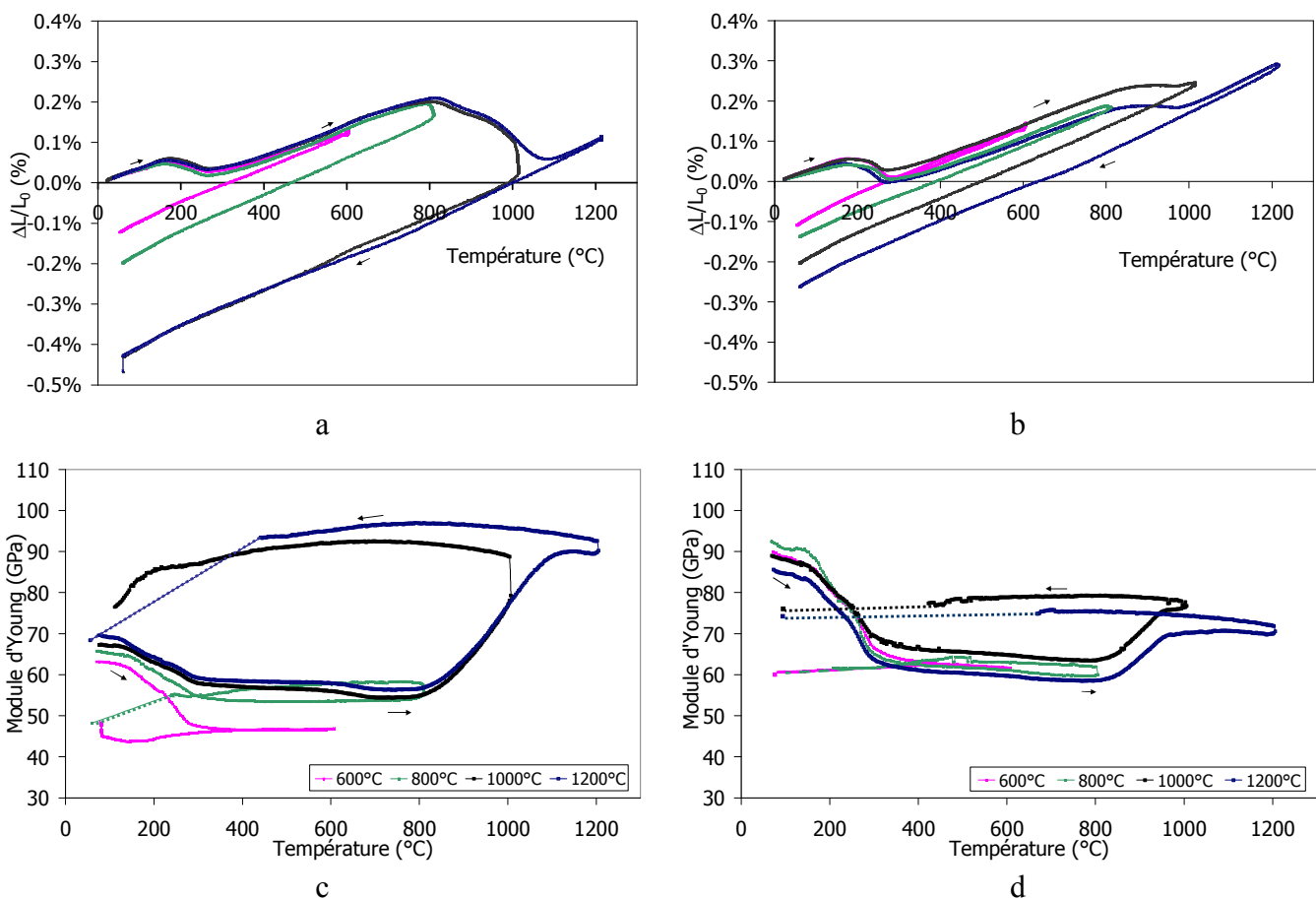


Figure 3. 4 : Comportement dilatométrique et évolution du module d'Young à 600, 800, 1000 et 1200°C sous argon : B-SF60 (a et c), B-CV85 (b et d) [Bahl-08-b].

Les résultats des cycles sont cohérents avec les commentaires du tableau 3 :

- les aspects des courbes de montée en température sont identiques à celui de la montée à 1400°C (Figure 3. 3), à la variabilité du prélèvement des échantillons près ;
- les courbes dilatométriques et $E=f(T)$ correspondant à la déshydratation (domaine 1) sont

irréversibles ce qui induit un retrait et une perte de rigidité des matériaux après cyclages à 600°C et 800°C ;

- les phénomènes observés pendant la montée en température dans les domaines 3 et 4 sont aussi observés en isotherme avec par exemple pour B-SF60 un retrait de 0,1% et une augmentation de module de 10 GPa pendant le palier de 1 h à 1000°C correspondant au frittage du domaine 3. Ces phénomènes sont irréversibles et peuvent conduire à des variations dimensionnelles importantes (- 0,45% pour B-SF60 après 1 h à 1000°C ou 1200°C).

II.3 Comportement lors de cycles thermiques à l'air

Les matériaux à base de SiC étant susceptibles de s'oxyder à l'air à haute température, des essais de cyclages similaires aux précédents ont été effectués à l'air pour détecter l'influence de l'oxydation de SiC sur les variations de module d'élasticité et dilatométriques.

II.3.1 Cycles thermiques jusqu'à 1300°C

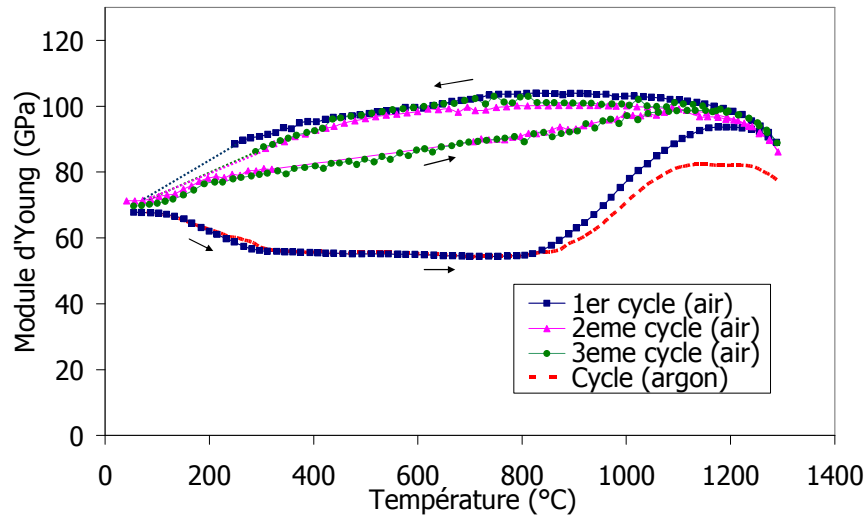
Un essai de mesure de module d'Young en fonction de la température a été effectué dans les mêmes conditions que celui de la Figure 3. 3 à l'exception de l'atmosphère : à l'air libre. La température a été volontairement limitée à 1300°C, pour limiter la fusion des phases vitreuses et le comportement visco-plastique associé. La Figure 3. 5 présente le résultat pour les deux matériaux. Pour comparaison, la courbe de montée en température sous argon de la Figure 3. 3 a été portée sur la même figure.

Au cours de la montée, on retrouve les différents domaines résumés dans le Tableau 3. 3 avec les particularités suivantes :

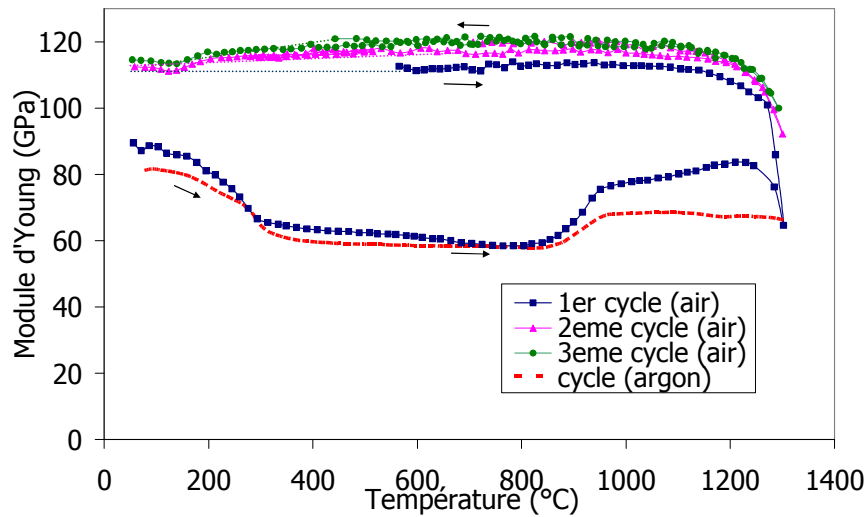
- il n'y a aucune influence de l'atmosphère sur les domaines 1 et 2, ce qui est logique puisque les mécanismes d'oxydation de SiC (qui seront étudiés en détail au Chap. IV) ne sont pas efficaces à ces températures ;

- l'augmentation de module du domaine 3 est supérieure sous air (+ 10 GPa pour les 2 matériaux en fin de domaine 2 par rapport aux essais sous Ar) ;

- après traitement à 1300°C à l'air, le module de CV85 (115 MPa) est très supérieur à celui obtenu après traitement sous Ar à 1400°C (75 GPa), ce qui pourrait indiquer que l'oxydation crée des liaisons interparticulaires supplémentaires améliorant la densification du matériau. Ce phénomène ne se retrouve pas dans SF60 dont le squelette granulaire est moins dense.



a



b

Figure 3. 5 : Evolution des modules d'Young lors de 3 cycles successifs à l'air et comparaison avec la courbe de montée en température sous Ar : a) B-SF60, b) B-CV85 [Bahl-08-b].

Par ailleurs 2 cycles successifs supplémentaires ont été effectués après le premier cycle : ils montrent une excellente reproductibilité, avec une évolution en fonction de la température quasi-linéaire pour B-CV85 qui se comporte comme une céramique frittée classique et des cycles d'hystérésis reproductibles pour B-SF60, qui dénotent un mécanisme de fermeture – ouverture d'un réseau de microfissures stable au cours des cycles. Ces résultats confirment les hypothèses émises dans le Tableau 3. 3 pour les domaines 7 et 8 et suggèrent que, pour les faibles temps d'exposition à l'air considérés ici, les phénomènes d'ouverture et de fermeture des microfissures ne favorisent pas d'oxydation supplémentaire dans la partie haute du cycle.

II.3.2 Cycles thermiques sous air à $T_{max} \leq 1200^{\circ}\text{C}$

Comme sous argon des mesures de variation de module et dilatométriques au cours de cycles thermiques à températures intermédiaires ont été effectués, cette fois-ci à l'air, à 600, 800, 1000 et 1200°C avec 1 h de palier. Comme prévu par les résultats du paragraphe précédent, aucune influence de l'atmosphère n'est observée jusqu'à 800°C. En conséquence, seules les courbes $E=f(T)$ et de dilatométrie pour les cycles à 1000°C et 1200°C sont tracées sous air et sous argon sur la Figure 3. 6 en prenant comme origine les valeurs E_{800} et $(\Delta L/L_0)_{800}$ à la montée, pour visualiser les différences liées à l'oxydation.

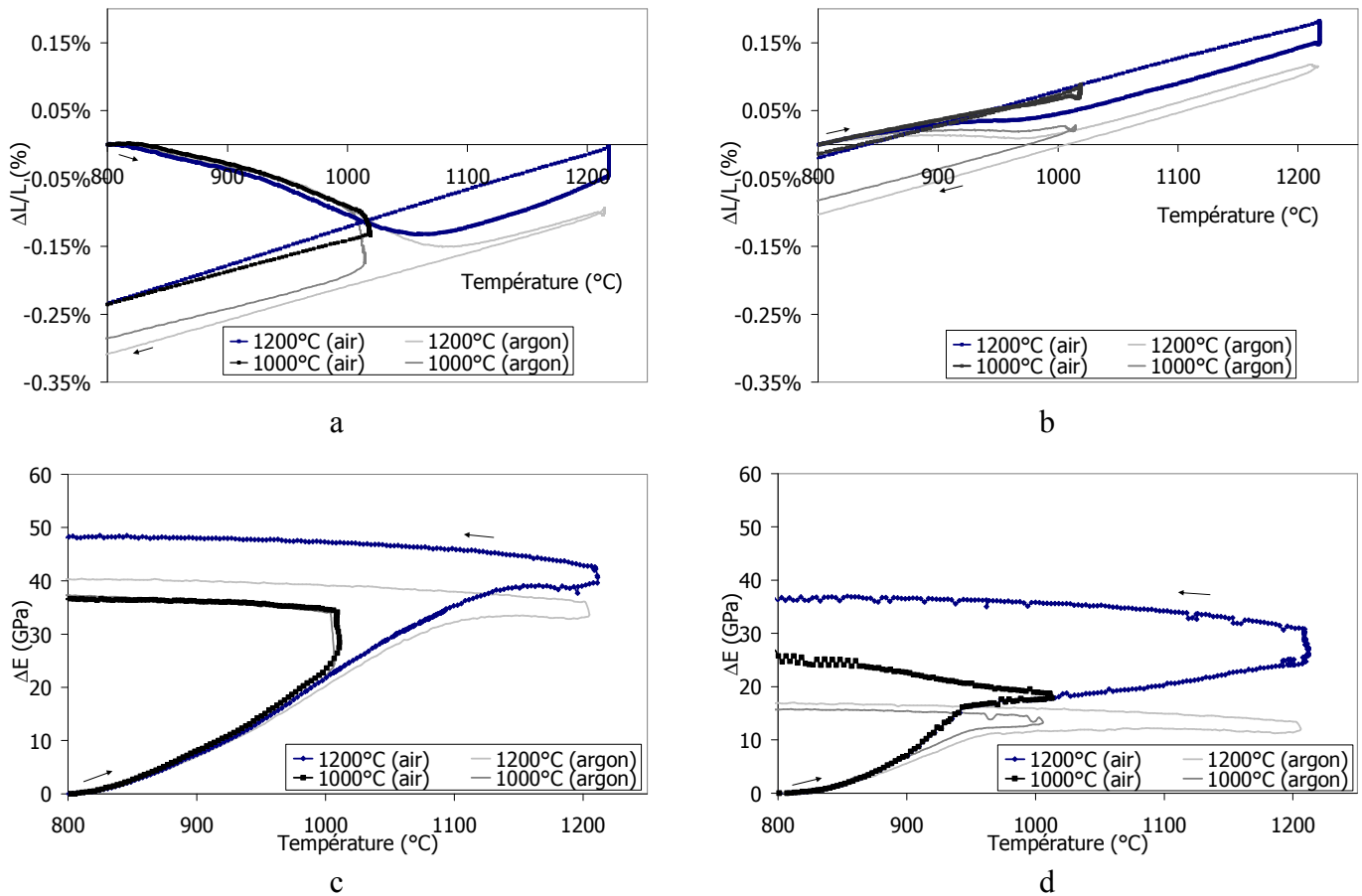


Figure 3. 6 : Comportement dilatométrique $\Delta L/L = (\Delta L/L_0)_T - (\Delta L/L_0)_{800}$ et évolution du module d'Young $\Delta E = E(T) - E_{800}$ à 1000 et 1200°C sous air et argon à partir de 800°C :

B-SF60 (a et c) et B-CV85 (b et d).

La comparaison des évolutions isothermes entre les résultats à l'air et sous argon permet de discriminer l'influence de l'oxydation par rapport aux autres transformations microstructurales (frittage ou changements de phase dans la matrice). L'amplitude des variations observées est résumée dans le tableau 5 pour les deux matériaux.

Matériau	Temp.	ΔE (GPa)		$\Delta L/L$ (%)	
	Atmosph.	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C
B-SF60	Argon	+ 11,6	+ 2,8	- 0,09	~0
	Air	+ 11	+ 3,8	- 0,05	+ 0,04
B-CV85	Argon	~ 0	+ 2	~ 0	+ 0,01
	Air	~ 0	+ 6,9	+ 0,006	+ 0,03

Tableau 3. 5 : Evolutions de module d'Young ΔE et de dilatation $\Delta L/L$ pendant les paliers de 1 h à 1000°C et 1200°C sous argon et à l'air.

Ces résultats impliquent les commentaires suivants :

1 – Pour de faibles temps d'exposition à l'air, la rigidité des réfractaires est peu affectée par d'éventuels phénomènes d'oxydation. Les variations sous air et sous argon sont pratiquement identiques, sauf une légère augmentation pour B-CV85 où le squelette SiC est plus dense, comme mentionné au § II.3.1.

2 – La dilatométrie semble ici plus sensible en raison de la forte expansion associée à la réaction d'oxydation comme on peut le constater dans le Tableau 3. 5 où une expansion supplémentaire s'ajoute pour les deux matériaux aux variations dimensionnelles mesurées sous argon, qui sont la résultante du frittage et des changements de phase.

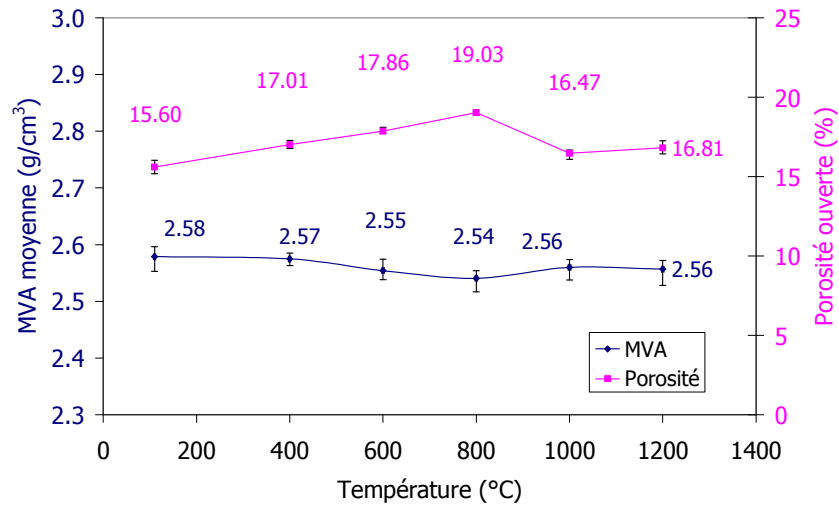
L'effet de l'oxydation sur les bétons sera étudié en détails dans le chapitre IV de ce mémoire à partir du suivi en analyse thermogravimétrique et en dilatométrie au cours de vieillissement de longue durée (50 h).

II.4 Caractérisation des microstructures après traitements thermiques

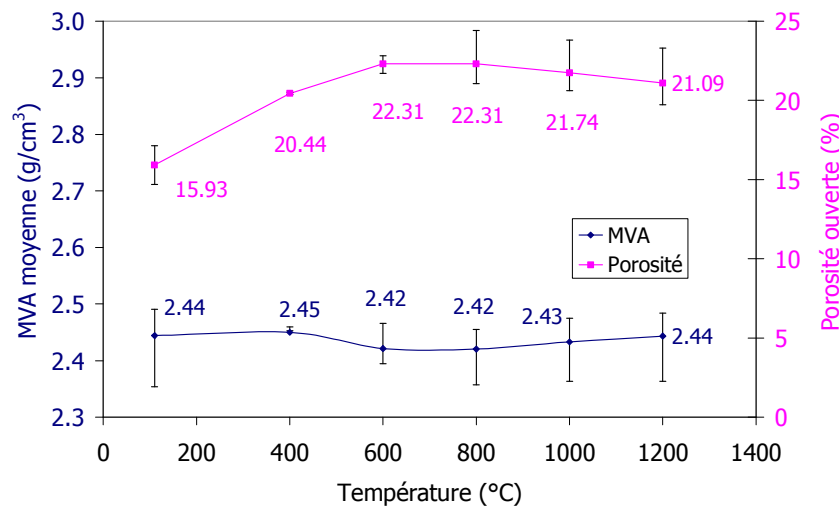
Les évolutions de module d'élasticité et dimensionnelles en fonction de la température sont liées aux évolutions de la microstructure des matériaux. Ce paragraphe est consacré à sa caractérisation après traitements thermiques sous air par divers moyens : mesures de masse volumique et de porosité, DRX, MEB et microanalyse EDS. Cette caractérisation sera complétée par une illustration de son évolution in situ en microscopie environnementale en atmosphère inerte, effectuée au laboratoire CROMeP de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux sur des matériaux identiques.

II.4.1 Masse volumique et porosité

La Figure 3. 7 montre la variation de masse volumique et de porosité ouverte moyenne des deux bétons B-SF60 et B-CV85 prétraités à l'air à 110, 400, 600, 800, 1000, 1200°C avec un palier de 1 h à la température maximale et une rampe de 5°C/min, mesurées suivant le protocole détaillé en (Annexe 2).



a



b

Figure 3. 7 : Variation de masse volumique et de porosité ouverte mesurée par pesée hydrostatique après différentes température de prétraitement à l'air :

a) B-SF60, b) B-CV85.

Les valeurs trouvées à 110°C sont celles du Tableau 3. 1 à l'état étuvé. On observe entre 110°C et 800°C une augmentation importante de la porosité. Ce phénomène est une conséquence de la déshydratation de la phase cimentaire qui s'accompagne d'un retrait accommodé en partie par la création de porosité [Dalp-04]. Cette augmentation de porosité

contribue en partie aux diminutions de module d'élasticité des domaines 1 et 2 (cf. Tableau 3. 4). La masse volumique apparente dans le même temps, est pratiquement stable pour les deux bétons. En effet l'augmentation de porosité est concomitante au retrait dilatométrique mesuré macroscopiquement.

A partir de 800°C, on observe une chute de la porosité accompagnée d'une très faible augmentation de la masse volumique des deux bétons. Ce comportement est attribué à la densification de la microstructure due au frittage et à la cristallisation des phases CA et CA₂ et éventuellement anorthite CAS₂ [Auvr-03]. Il contribue à la forte rigidification observée dans le domaine 3.

Dans le domaine 4, la porosité et la masse volumique restent pratiquement constantes ce qui est cohérent avec les mécanismes évoqués dans le Tableau 3. 4 : blocage du retrait de frittage par formation de phases expansives et par le squelette d'agrégats de SiC.

II.4.2 Analyses microstructurales après traitements thermiques

II.4.2.1 Analyses DRX

Des diffractogrammes ont été réalisés à température ambiante après traitements thermiques à l'air à différentes températures (110, 600, 800, 1000, 1200°C) pour tenter d'identifier les changements de phases évoqués dans l'interprétation des mesures de module d'Young et dilatométriques (cf. Tableau 3. 4). Les résultats sont donnés en Figure 3. 8.

On observe dans les deux bétons la présence des raies majoritaires du carbure de silicium et dans une plus faible proportion du corindon ainsi que des traces de quartz et de mullite dans B-SF60 et du silicium dans B-CV85. Cependant l'intensité des pics de SiC masquent les autres raies et ne permet pas d'identifier les autres phases intervenant au cours des traitements (exemple, les produits de déshydratation de phase cimentaire CA, CA₂ et éventuellement anorthite CAS₂). Seule apparaît clairement la présence de cristobalite à 1200°C vraisemblablement provenant de la cristallisation de la silice des phases silico-alumineuses des deux bétons, surtout dans B-SF60, compte tenu de sa composition (cf. Tableau 3. 3, Chap. II). La formation de cette phase à partir de la cristallisation de silice due à l'oxydation des agrégats de carbure de silicium ne semble pas significative car elle devrait être supérieure dans B-CV85.

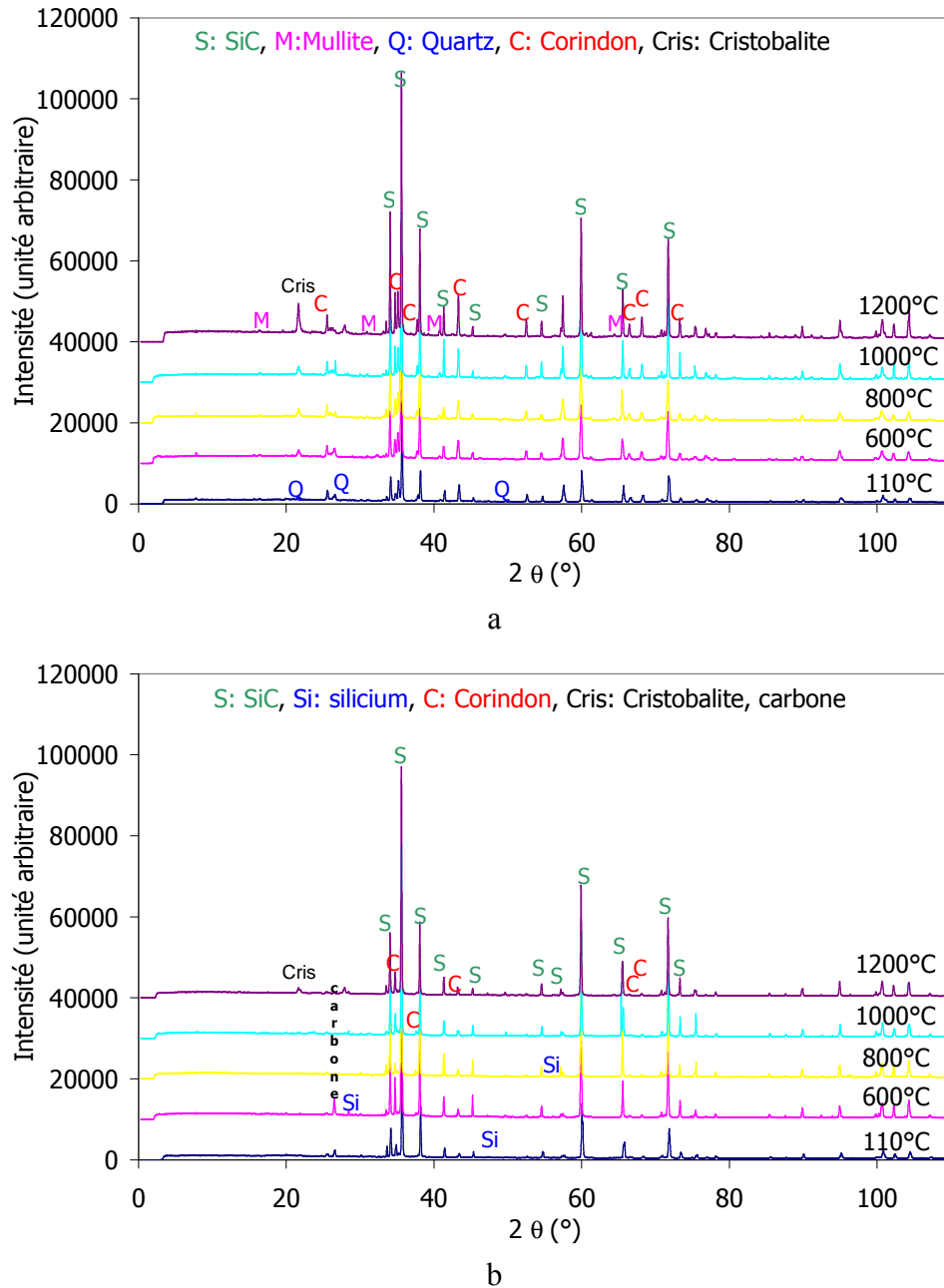


Figure 3. 8 : Diagrammes de diffraction RX après traitements thermiques sous air à différentes températures : a) B-SF60, b) B-CV85.

En définitive la DRX sur poudres de bétons ne permet pas d'identifier convenablement les changements de phase recherchés. Cela justifie des investigations sur les matrices où ces phénomènes sont susceptibles d'être amplifiés, qui seront menées par la suite.

II.4.2.2 Microscopie électronique à balayage

Un essai d'illustration de l'évolution de la microstructure des deux matériaux a été effectué à partir d'observations au microscope électronique à balayage (MEB) de surfaces polies de B-SF60 et B-CV85 après différents traitements thermiques à l'air. La Figure 3. 9

présente des micrographies de matériaux prétraités sous air à 600°C et 800°C, donc dans un état déshydraté mais non encore consolidé d'après les résultats de suivi du module d'élasticité et de dilatométrie (domaine 2 du Tableau 3. 4).

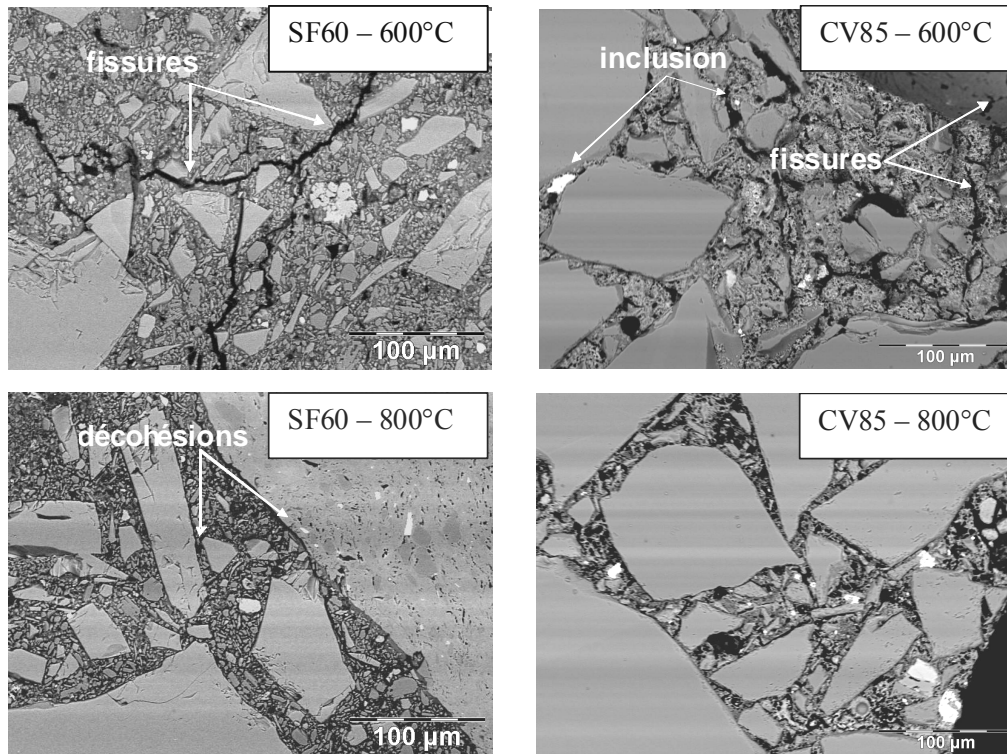


Figure 3. 9 : Micrographies des deux matériaux prétraités sous air à 600°C et 800°C.

Comme prévu, par comparaison avec l'état hydraté des matériaux étuvés (cf. Chap. II, Figure 3. 2), on observe la présence de décohésions entre les grains de SiC et la matrice, et de fissures dans la matrice, associées à la déshydratation [Bahl-08-a].

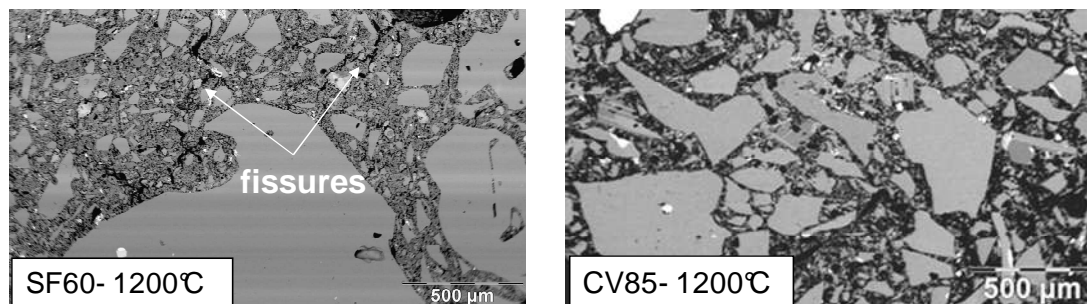


Figure 3. 10 : Micrographies des deux matériaux prétraités sous air à 1200°C.

La Figure 3. 10 représente les observations au MEB après une cuisson à l'air à 1200°C pendant 1h des deux bétons. D'après les résultats du § II-2, il apparaît qu'après cuisson à cette température, un endommagement important est observé dans B-SF60 qui se traduit par une

chute de module d'élasticité (cf. Figure 3. 4 et Tableau 3. 5). La Figure 3. 10 illustre ce phénomène avec la présence de fissures dans la matrice de B-SF60.

II.4.3 Suivi des évolutions microstructurales in situ

L'observation in situ de l'évolution de la microstructure à partir de clichés d'une même surface d'échantillon, obtenus au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) à différentes températures a été effectuée par C. Michel au CROMeP de l'Ecole des Mines d'Albi dans le cadre du programme DRuIDe [Mich-07-a, Mich-07-b]. Bien que les conditions expérimentales soient notablement différentes de celles utilisées pour nos traitements thermiques, atmosphère neutre (azote) sous faible pression (environ 100 Pa), rampe de montée en température de 20°C/min, puis palier isotherme de 10 min, ces observations sont cohérentes avec les interprétations proposées. A titre d'illustration, la Figure 3. 11 montre l'évolution du béton B-SF60 autour d'une fissure dans la zone de consolidation du matériau (900°C-1200°C).

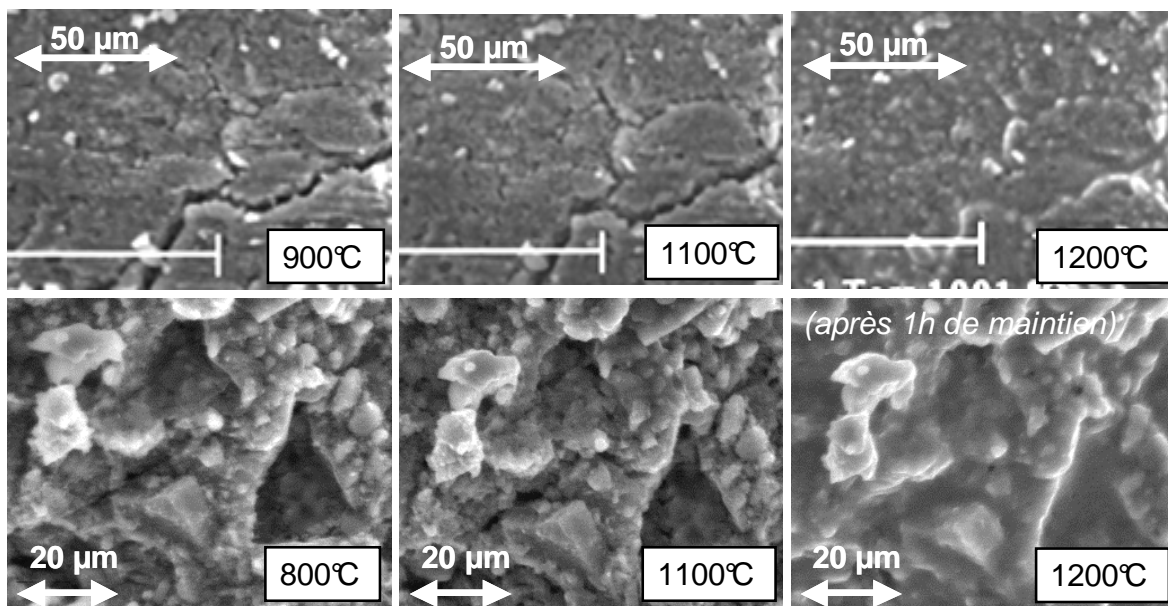


Figure 3. 11 : Suivi in situ par MEBE à deux échelles différentes de la microstructure du béton B-SF60 à 800, 900°C, 1100°C et 1200°C.

Les clichés du haut montrent un colmatage de la fissure à 1200°C par frittage, facilité par la phase vitreuse, alors que les clichés du bas, effectués à plus fort grossissement dans la matrice, confirment après un maintien d'une heure à 1200°C, le développement d'une phase vitreuse, responsable du comportement viscoplastique du matériau à haute température.

De la même façon, la Figure 3. 12 montre des observations en MEBE réalisées dans deux zones différentes sur le matériau B-CV85, à une échelle de 10 µm.

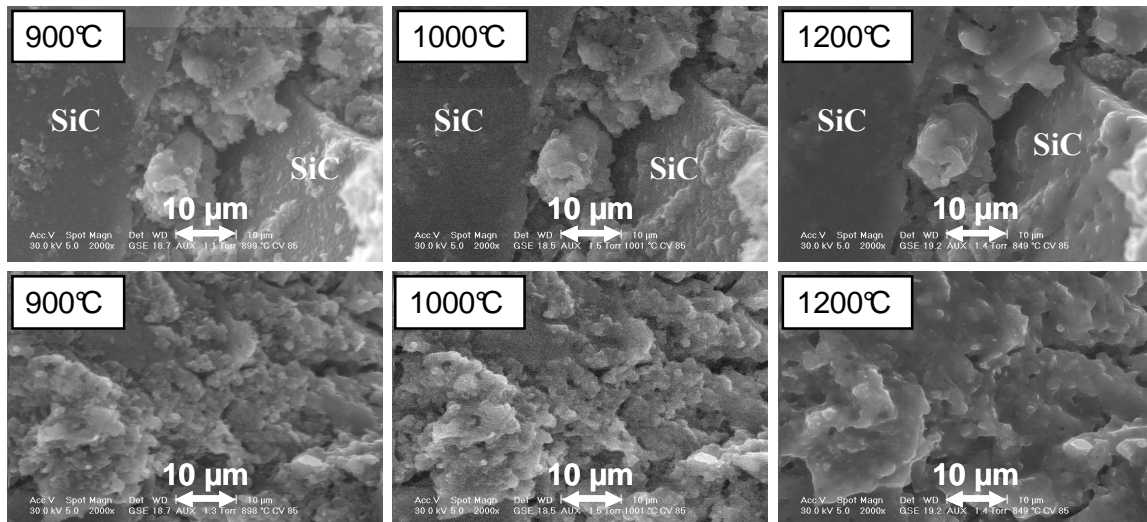


Figure 3. 12 : Suivi in situ par MEBE de la microstructure du béton B-CV85 dans deux zones différentes à 900°C, 1000°C et 1200°C.

Les clichés du haut montrent que le développement de phase vitreuse dans la matrice, visible à 1200°C, n'est pas en proportion suffisante pour assurer une bonne cohésion entre deux grains de SiC, ce qui est en conformité avec le blocage de la rigidification et du retrait observés dans le domaine 4. Le suivi d'une zone matricielle sur les clichés du bas montre par ailleurs, que le frittage et la guérison des fissures est moindre que dans B-SF60.

III Comportement des matrices

Rappelons que l'essentiel des transformations microstructurales responsables des variations de propriétés mécaniques et thermiques au cours de la cuisson des bétons réfractaires, se produit dans la matrice considérée comme la phase liante du squelette granulaire. Dans cette partie, une étude similaire à celle effectuée sur les bétons est conduite sur les matrices référencées M-SF60 et M-CV85, dont la composition et les modes d'élaboration ont été décrits dans le paragraphe II.3 du chapitre II.

Les masses volumiques apparentes des matrices à l'état étuvé sont $2,46 \text{ g/cm}^3$ pour M-SF60 et $2,26 \text{ g/cm}^3$ pour M-CV85. On constate qu'elles sont moins denses que les bétons (cf. Tableau 3. 1) Par ailleurs les modules d'élasticité à température ambiante sont très inférieurs à ceux des bétons (de l'ordre de 25 GPa pour les matrices, comparé à 60-80 GPa pour les bétons), ce qui est logique compte tenu de la plus faible proportion de SiC, phase la plus rigide (cf. Tableau 3. 4, Chap.II).

III.1 Comportement lors de cycles thermiques sous argon

Les mesures ont été effectuées sur des matrices, préalablement étuvée à 110°C, aux cours de cycles thermiques sous argon à 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C (palier 1 h) suivant les mêmes conditions expérimentales que pour les bétons (cf. § II.2.2). Les résultats sont présentés sur la Figure 3. 13.

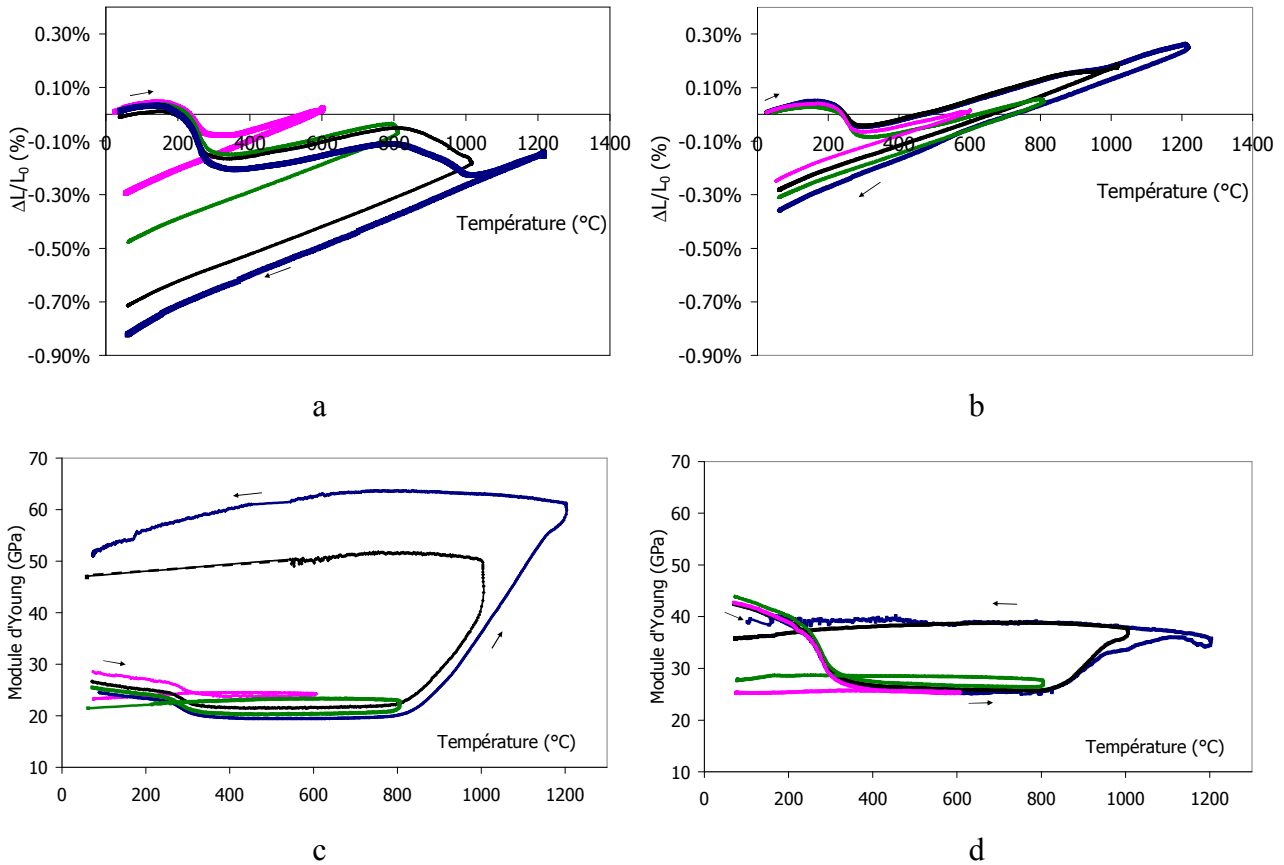


Figure 3. 13 : Evolutions du comportement dilatométrique et du module d'Young en fonction de la température à 600, 800, 1000 et 1200°C (palier 1 h) sous argon dans les matrices : M-SF60 (a et c), M-CV85 (b et d) [Bahl-08-a].

Les divers domaines d'évolution définis à partir des expériences sur les bétons se retrouvent sur les matrices avec cependant des amplitudes relatives supérieures, en particulier pendant les étapes de déshydratation (domaine 1 du Tableau 3. 4), de frittage, et de transformations de phases dans le système CaO-Al₂O₃-SiO₂ (domaines 3 et 4 du Tableau 3. 4). Ceci provient de la proportion de phases cimentaires et silico-alumineuses supérieures dans les matrices par rapport aux bétons (cf. Tableau 3. 4, Chap.II).

III.2 Impact de l'atmosphère oxydante à partir de 800°C

Des cycles thermiques dans les mêmes conditions, mais à l'air ont ensuite été effectués. Comme dans le cas des bétons, il apparaît qu'aucune influence de l'atmosphère n'est détectable jusqu'à 800°C. En conséquence, seules les courbes $E=f(T)$ et de dilatométrie pour les cycles à 1000°C et 1200°C sont tracées sous air et sous argon sur la Figure 3. 14 en prenant comme origine les valeurs E_{800} et $(\Delta L/L_0)_{800}$ à la montée, pour visualiser les différences liées à l'oxydation [Bahl-08-a].

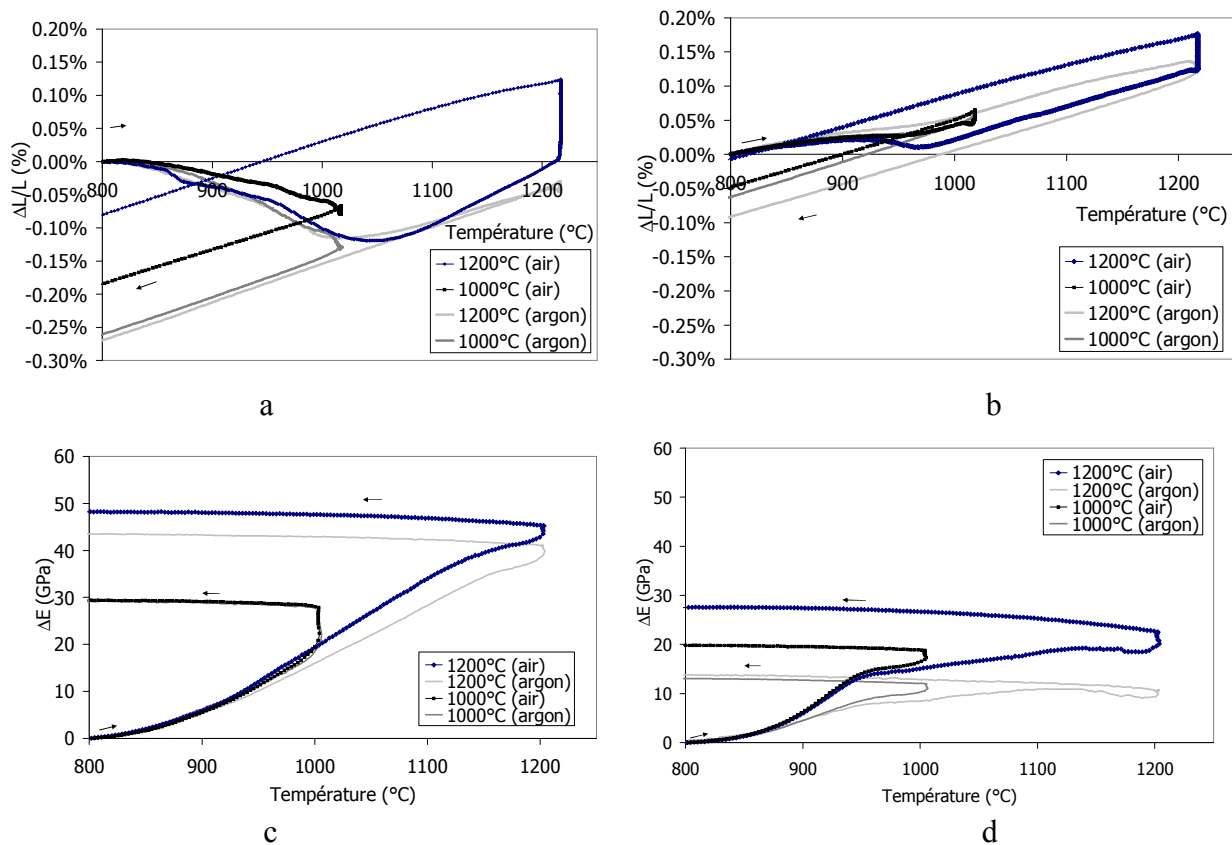


Figure 3. 14 : Comportement dilatométrique $\Delta L/L = (\Delta L/L_0)_T - (\Delta L/L_0)_{800}$ et évolution du module d'Young $\Delta E = E(T) - E_{800}$ à 1000 et 1200°C sous air et argon à partir de 800°C : M-SF60 (a et c), M-CV85 (b et d).

L'aspect des courbes est similaire à celui des bétons SF60 présentés précédemment.

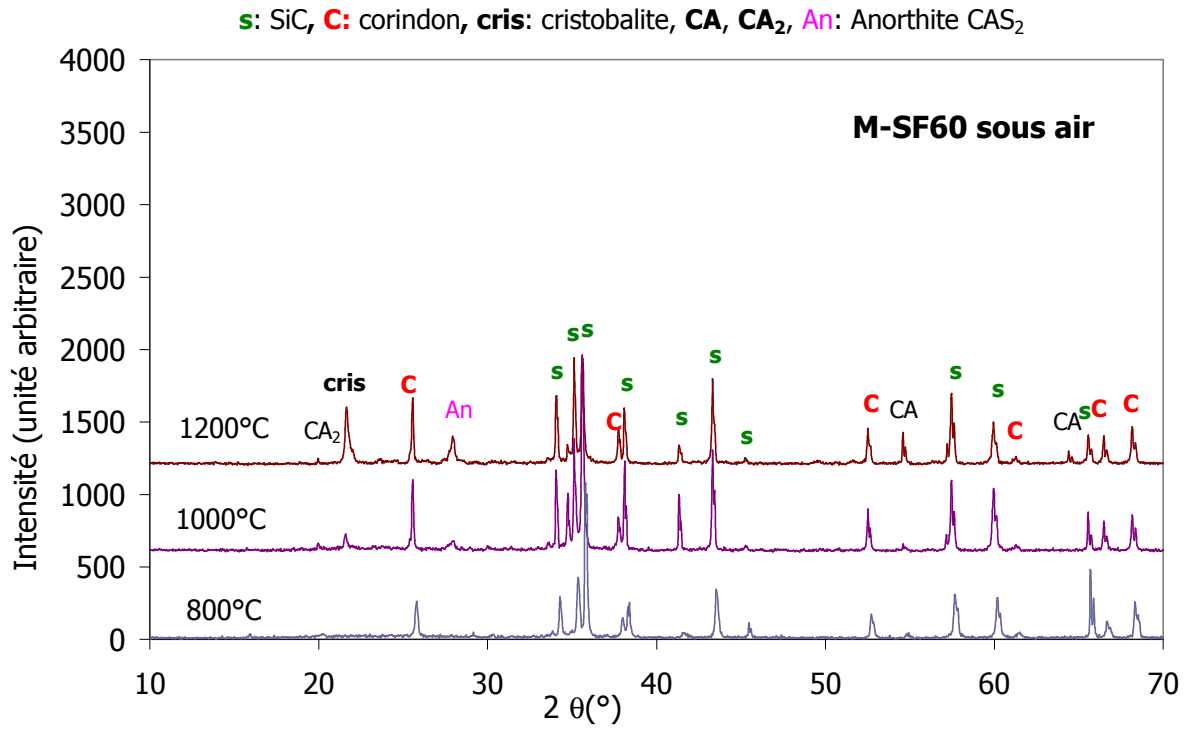
Matériau	Temp.	ΔE (GPa)		$\Delta L/L$ (%)	
	Atmosph.	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C
M-SF60	Argon	+ 7	+ 3	~ 0	~ 0
	Air	+ 7	+ 3	~ 0	+ 0,11
M-CV85	Argon	+ 1,5	+ 1	~ 0	- 0,01
	Air	+ 2	+ 3,5	+ 0,02	+ 0,05

Tableau 3. 6 : Evolutions de module d'Young ΔE et de dilatation $\Delta L/L$ pendant les paliers de 1 h à 1000°C et 1200°C sous argon et à l'air.

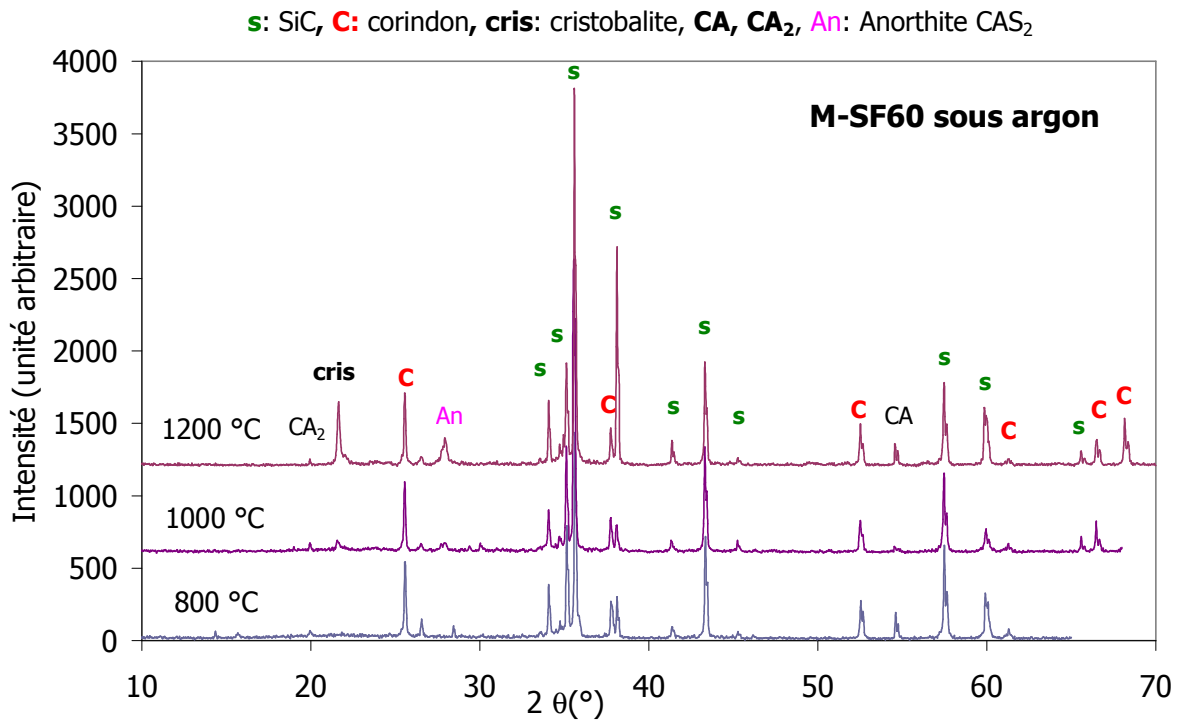
Comme dans les bétons on note que l'atmosphère a peu d'influence sur les évolutions de module, cependant, il est à noter que les expansions attribuées à l'oxydation à 1200°C sont environ deux fois plus élevées que dans les bétons. Cela suggère que les particules fines de SiC joue un rôle prépondérant dans les phénomènes de "gonflement" des réfractaires liés à l'oxydation, ce qui sera confirmé dans le chapitre IV de ce mémoire.

III.3 Analyse des phases après traitements thermiques des matrices

Les Figure 3. 15 et 3. 16 représentent les résultats de DRX sur les matrices après traitements à différentes températures (800, 1000, 1200°C) et sous deux types d'atmosphères (air et argon). Comme dans les bétons, on observe la présence classique du carbure de silicium et de l'alumine. Par contre, les pics correspondant à CA , CA_2 (dans M-SF60 seule) et à l'anorthite CAS_2 sont détectables après traitement à 1000°C, et surtout à 1200°C. Ceci n'était pas le cas précédemment dans les bétons et donc, confirme les hypothèses émises sur les changements de phase responsables des évolutions de propriétés thermomécaniques dans les domaines 3 et 4 du Tableau 3. 4. La cristobalite apparaît de la même façon à 1200°C sous air et argon, elle correspond donc à la cristallisation de silice dans la phase silico-alumineuse de la matrice. Le traitement à l'air ne permet pas de détecter une intensification des pics pouvant indiquer une formation plus importante de cristobalite provenant de l'oxydation, sauf peut-être pour M-CV85 où la proportion de SiC est plus importante.



a



b

Figure 3. 15 : Diffraction des RX des matrices M-SF60 prétraitées sous air (a) et sous argon (b) à 800°C, 1000°C et 1200°C.

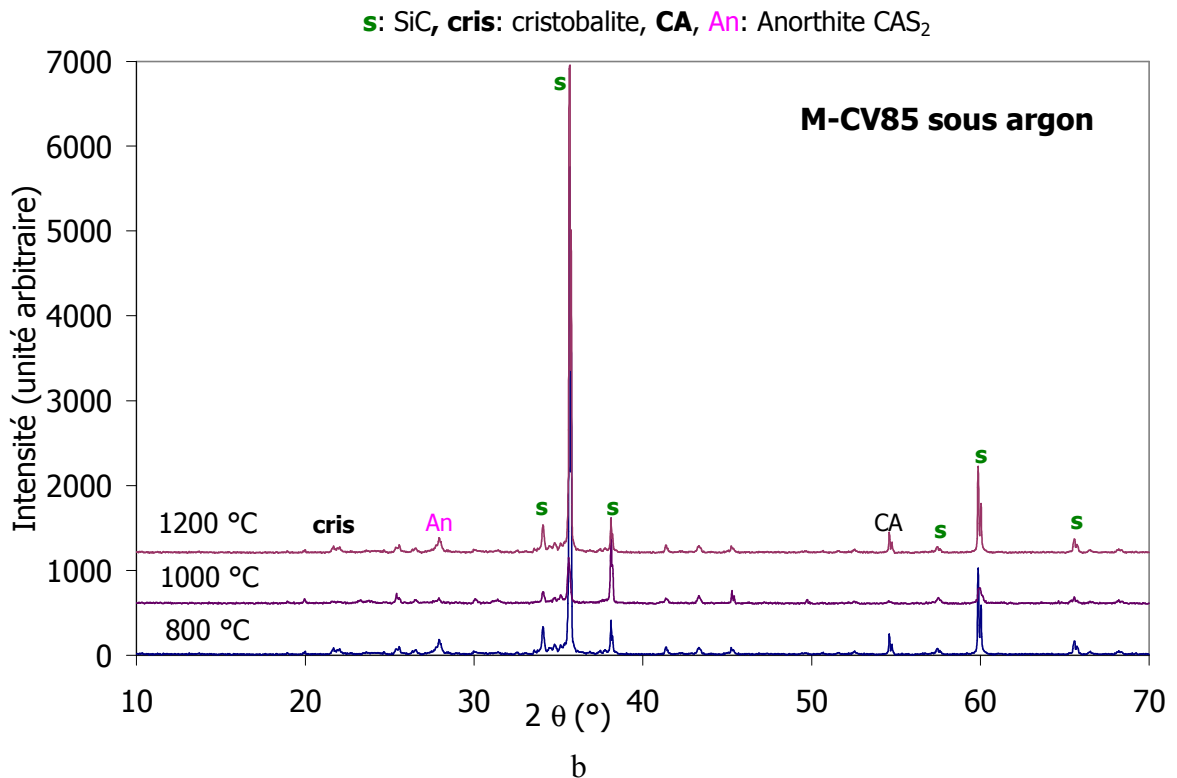
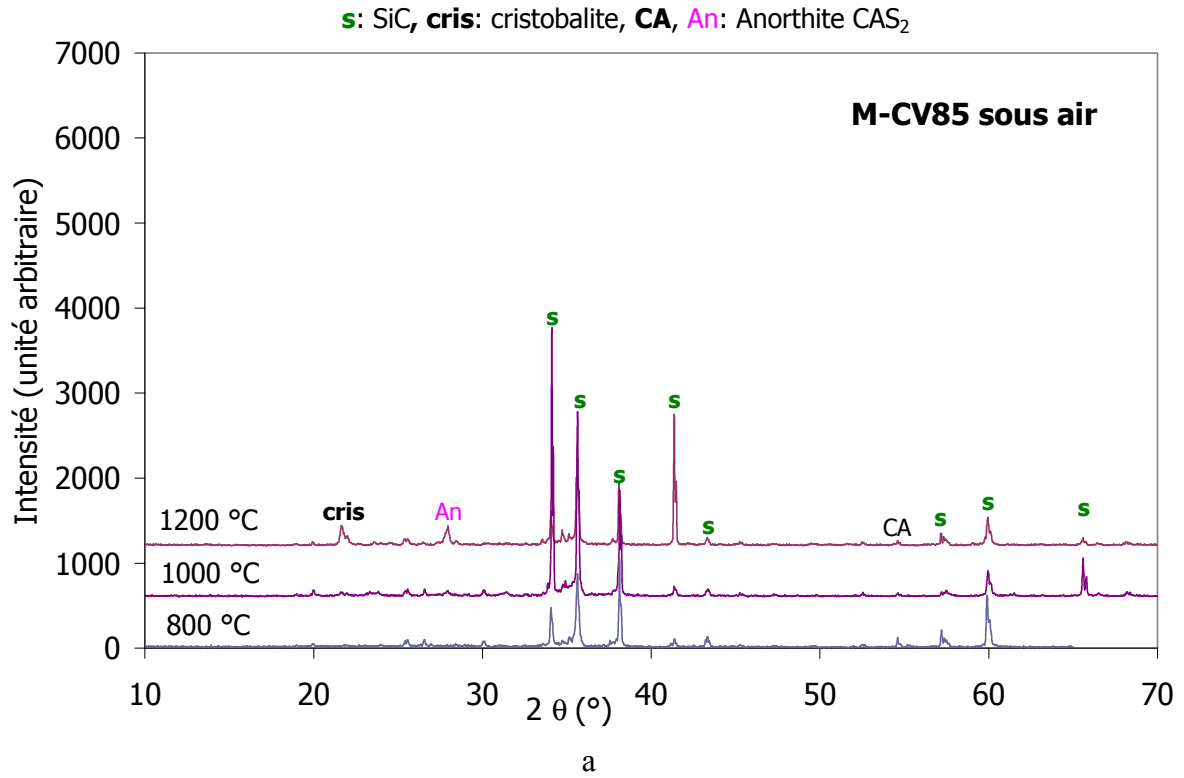


Figure 3. 16 : Diffraction des RX des matrices M-CV85 prétraitées sous air (a) et sous argon (b) à 800°C, 1000°C et 1200°C.

IV Conclusion

Dans ce chapitre ont été abordées les évolutions de module d'Young et de dilatométrie des bétons étuvés au cours de traitements thermiques, particulièrement dans le domaine 600°C-1200°C qui est celui d'utilisation des UVEOM. Les résultats montrent qu'au cours du premier chauffage, après la phase de déshydratation qui diminue les propriétés mécaniques et provoque un retrait, comme dans tout réfractaire à liaison hydraulique, les matériaux subissent d'importantes modifications microstructurales au dessus de 800°C qui engendrent une forte rigidification et des effets dilatométriques. Les hypothèses émises sur la nature de ces modifications structurales ont été confirmées par des essais et des analyses DRX effectués sur les matrices seules. Les essais comparatifs conduits en atmosphère neutre (Ar) ou oxydante (air) ont mis en évidence une relativement faible influence de l'oxydation sur l'évolution des modules d'élasticité, mais une expansion importante à 1000°C et 1200°C qui se poursuit en isotherme au cours du palier d'une heure effectué ici. Cette expansion est d'autant plus marquée dans la matrice, ce qui met en évidence le rôle majeur des particules fines de SiC dans l'expansion macroscopique des matériaux par oxydation.

Cet important problème pour l'utilisation des réfractaires d'UVEOM en milieu oxydant sera traité dans le chapitre suivant en s'appuyant sur des analyses thermogravimétriques et dilatométriques de poudres de SiC seules, de matrices et de bétons, au cours de vieillissements isothermes allant jusqu'à 50 heures, entre 800°C et 1200°C sous air.

Références bibliographiques du chapitre III

- [Auvr-03] J.-M. Auvray, «Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle», thèse, Université de Limoges, 2003.
- [Auvr-07] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, «Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castable», *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 3489-3496.
- [Bahl-08-a] O. Bahloul, C. Gault, M. Huger, T. Chotard, «Elastic behaviour at high temperature of silicon carbide refractory castables used in waste incineration plants», 51th international colloquium on refractories, Aachen, Germany, 2008.
- [Bahl-08-b] O. Bahloul, C. Gault, M. Huger, T. Chotard, «Evolutions en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium», GFC journée annuelle du 18 au 20 mars, Tarbes, France 2008.
- [Cost-81] J.A. Costello, R.E. Tressler, «Oxidation kinetics of hot pressed and sintered α -SiC», *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 5-6, 1981, 327-331.
- [Dalp-04] S. Dal Pont, «Lien entre la perméabilité et l'endommagement dans les bétons à haute température», thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- [Harr-95] G. L. Harris, «Properties of silicon carbide», materials science research center of excellence howard university, Washington DC, USA, Edition Gary L Harris 1995.
- [Kjun-72] C.K. Jun, P.T.B. Shaffer, «Elastic modulus of dense silicon carbide», *Material Research Bulletin*, 7, 1, 1972, 63-70.
- [Mich-07-a] C. Michel, «Communication interne», réunion programme DRuIDe, la Seyne-sur-Mer, juin 2007.
- [Mich-07-b] C. Michel, «Communication interne», réunion programme DRuIDe, Orléans, décembre 2007.
- [Yeug-06] E. Y. Fogaing, «Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaire électrofondus et de bétons réfractaires », thèse, Université de Limoges, 2006.

Chapitre IV : Effets de l'oxydation de SiC sur les bétons

I Introduction

Au-delà de l'augmentation notable de conductivité thermique qu'il apporte [Harr-95], le carbure de silicium est aussi généralement connu pour sa relativement bonne tenue à l'oxydation sous forte pression partielle d'oxygène, puisque l'oxydation (passive) génère alors une couche de silice dense limitant la diffusion des espèces gazeuses [Harr-95]. De nombreux travaux sur les cinétiques d'oxydation du SiC massif sont rapportés dans la littérature scientifique [More-00, Vaug-90, Cost-86], mais, par contre très peu d'études sont disponibles dans le cas du SiC utilisé en tant qu'agrégats de bétons réfractaires. Quelques résultats sur bétons SiC présentés au chapitre précédent ont révélé l'existence d'une expansion importante associée à la présence d'oxygène à 1000°C et 1200°C. Des problèmes pouvant résulter d'une telle expansion ont par ailleurs déjà été constatés sur des structures réfractaires industrielles à base d'agrégats de SiC. Même si cet aspect n'est pas souvent mentionné dans la littérature (peu d'intérêt dans le cas de matériaux massifs), l'oxydation du carbure de silicium est de nature fortement expansive. Nous avons donc décidé de conduire ici une étude relativement détaillée, avec pour objectif la quantification de l'expansion volumique susceptible d'intervenir, par oxydation des grains de carbure de silicium, au sein de la microstructure des bétons B-SF60 et B-CV85. L'objet de ce chapitre est ainsi d'établir des corrélations entre les cinétiques d'oxydation relevées de façon propre par analyses thermogravimétriques sur une poudre de SiC seul et les expansions volumiques enregistrées par ailleurs en dilatométrie, d'une part sur la matrice des bétons, et d'autre part sur les bétons complets.

II Oxydation du carbure de silicium seul

Afin d'établir précisément les cinétiques d'oxydation des agrégats de SiC utilisés dans les bétons B-SF60 et B-CV85, une étude a été conduite dans un premier temps par analyse thermogravimétrique sur des agrégats de SiC seul. Le choix de la poudre étudiée a été gouverné par la nécessité de travailler sur des agrégats relativement petits (obtention de gains de masse significatifs en ATG), de taille contrôlée (diamètre moyen nécessaire pour les calculs géométriques ultérieurs) et de réduire au minimum la teneur en carbone libre régulièrement associée au carbure de silicium (variations de masse en ATG essentiellement attribuable alors à l'oxydation du carbure de silicium). L'étude a ici porté sur une poudre résultant d'un tamisage des agrégats entre 80-100 μm .

II.1 Caractéristiques de la poudre de carbure de silicium utilisée

II.1.1 Taille et morphologie des grains

Une bonne connaissance de la taille et de la morphologie des grains de SiC étudiés est primordiale pour calculer, par la suite, les cinétiques de croissance de la couche de silice formée en surface à partir des gains de masse enregistrés par analyse thermogravimétrique. Comme le montre la Figure 4. 1.a), une vue projetée des grains (ici déposés sur un support) révèle que ces agrégats possèdent une forme très anguleuse. Par ailleurs, une observation en coupe (Figure 4. 1.b) de grains préalablement enrobés dans la résine [Donc-09] met en évidence de nombreuses fissures intragranulaires.

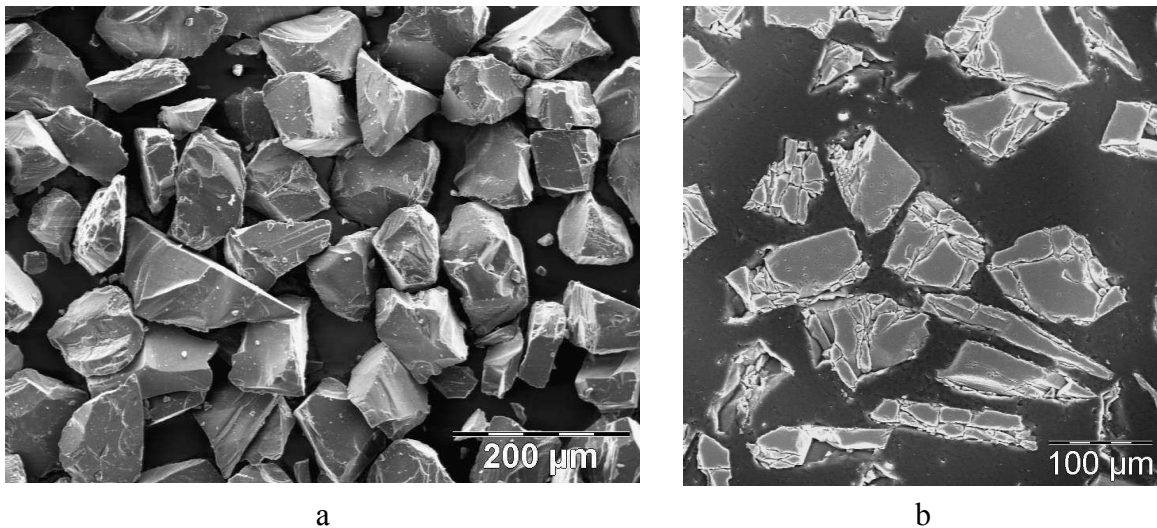


Figure 4. 1: Grains de SiC pur (80-100 µm) : a) vue projetée, b) vue en coupe après imprégnation dans la résine.

En complément de ces aspects morphologiques, la surface spécifique a été évaluée en BET (voir Annexe 3). Compte tenu de la faible valeur attendue pour une poudre de diamètre moyen (90 µm), les mesures ont été réalisées (gracieusement par la société Micromeritics) en utilisant du krypton comme gaz adsorbable au lieu de l'azote habituel. La surface spécifique de la poudre SiC ainsi obtenue est de 0,0548 m²/g au lieu de 0,0209 m²/g attendu pour des grains supposés sphériques de 90 µm de diamètre moyen. Cette valeur supérieure de surface spécifique est en accord avec les nombreuses microfissures intragranulaires observables en Figure 4. 1.b). Lorsque, pour des questions de commodités de calcul, une hypothèse d'objets sphériques devra être faite dans la suite de l'étude, il conviendra alors d'analyser les résultats de ces calculs avec prudence.

II.1.2 Teneur en carbone

Comme précisé au chapitre I, § IV.4, l'obtention du SiC par le procédé Acheson conduit généralement à la présence d'une faible quantité de carbone libre dans les poudres finales. Dans le cas des agrégats utilisés au sein des bétons B-SF60 et B-CV85, la teneur en carbone estimée par Calderys est de l'ordre de 1 % massique. Lors du premier traitement thermique en présence d'oxygène, ce carbone libre engendre une perte de masse (formation de CO et/ou de CO₂ [Pena-02]) perceptible par analyse thermogravimétrique entre 600°C et 900°C. Afin de quantifier précisément cet aspect pour chaque système granulométrique de SiC considéré au cours de cette étude, la Figure 4. 2 présente le résultat d'analyses thermogravimétriques réalisées, d'une part, sur les bétons et, d'autre part, sur les deux matrices.

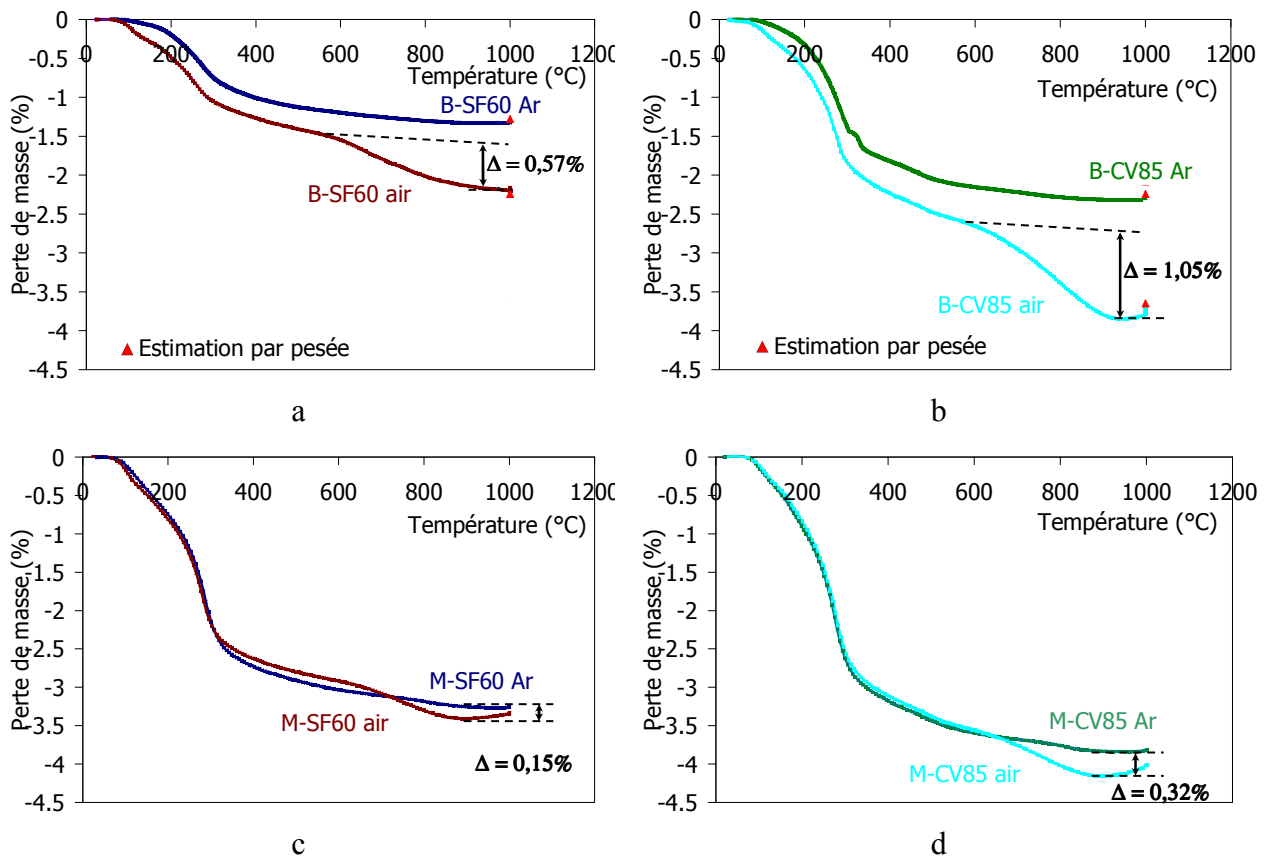


Figure 4. 2 : Analyses thermogravimétriques sous air et sous argon : dans le cas des bétons B-SF60 (a) et B-CV85 (b), et dans le cas des matrices M-SF60 (c) et M-CV85 (d).

Indépendamment de la nature de l'atmosphère considérée (air ou argon), la perte de masse observée sur toutes les courbes entre 100°C et 400°C résulte de la déshydratation des hydrates AH₃ et C₃AH₆ [Auvr-03]. Une teneur plus importante en ciment dans les produits CV85 conduit ainsi logiquement à une perte de masse globale plus élevée. La comparaison

entre la perte de masse obtenue dans le domaine 600°C-1000°C sous air (fin du processus de déshydratation des phases cimentières + oxydation du carbone) avec celle obtenue sous argon (uniquement la fin du processus de déshydratation des phases cimentières) permet alors une bonne estimation de la teneur en carbone libre présente initialement au sein des produits. La différence de perte de masse Δ relevées sur les courbes de la Figure 4. 2, normalisée par la quantité de carbure de silicium intervenant dans la composition de chaque produit, permet ainsi d'estimer le pourcentage de carbone libre présent initialement au sein du système granulométrique d'agrégats considéré (Tableau 4. 1).

Matériaux	B-SF60	B-CV85	M-SF60	M-CV85	Poudre de SiC
% de carbone libre au sein des agrégats de SiC	1,16	1,41	0,36	0,50	0,018

Tableau 4. 1 : Pourcentage de carbone libre présent au sein des agrégats de SiC intervenant dans la composition des différents produits étudiés.

Alors que la teneur en carbone libre dans le cas des bétons est proche de celle attendue (ici 1,1-1,4 %), une valeur plus faible est obtenue dans le cas des matrices (0,3-0,5 %). Compte tenu de l'origine de ce carbone (réaction incomplète dans le procédé Acheson), il est relativement logique d'observer une teneur en carbone libre plus importante au sein d'agrégats de granulométrie plus grossière.

Dans le cas de la poudre de carbure de silicium (80-100 μm) utilisée pour cette étude d'oxydation, nous avons choisi volontairement, (pour faciliter l'analyse des résultats), un carbure de silicium contenant moins de carbone libre. La perte de masse observée sur la Figure 4. 3 pour cette poudre, et reportée dans le Tableau 4. 1, est en effet beaucoup plus faible (0,018 %).

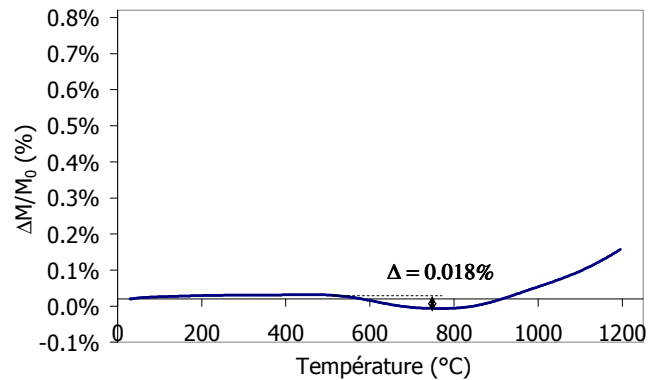


Figure 4. 3 : Analyses thermogravimétriques sous air de la poudre de carbure de silicium utilisée.

II.2 Analyses thermogravimétriques

II.2.1 Protocole expérimental

Compte tenu des très faibles variations relatives de masse attendues (quelque ‰) attribuable à l'oxydation du carbure de silicium, une attention particulière a été portée sur le choix des masses d'échantillon étudiés en analyse thermogravimétrique (cf § III.4 du chapitre II). Des échantillons de masse importante (1 à 2 g) et des temps de paliers thermiques suffisamment longs (50 h) ont ainsi permis l'obtention de variations de masse significatives. Le débit de gaz (air sec ou argon) a été fixé à 4 ml/min et la vitesse de montée et de descente en température a été fixée à 5°C/min.

II.2.2 Cinétiques de prise de masse

Compte tenu de la température moyenne d'utilisation des bétons dans une UVEOM (environ 900°C) et des données disponibles dans la littérature [Anto-09], les cinétiques de prise de masse ont été enregistrées lors de paliers entre 700°C et 1200°C, domaine de température où l'oxydation du SiC est susceptible d'intervenir. La Figure 4. 4 présente les résultats d'analyses thermogravimétriques effectuées sur la poudre de SiC (80-100 µm) à différentes températures sous air. Les variations de masse restent faibles (< 1%), mais ces résultats sont cependant de très bonne qualité et très cohérents entre eux.

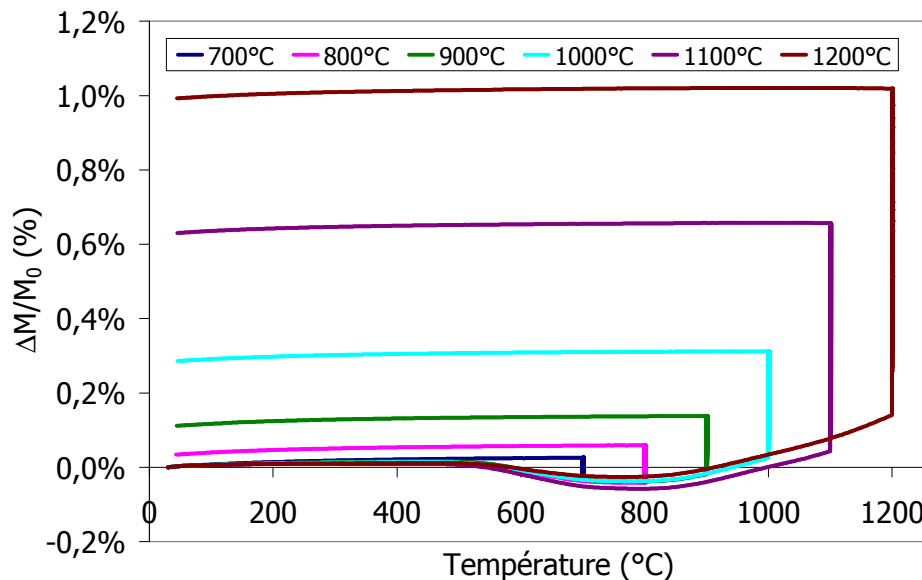


Figure 4. 4 : Variation relative de masse d'une poudre de SiC (80-100 µm) lors de cycles thermiques sous air (palier thermique de 50 h à différentes températures).

Lors de la montée en température, une perte de masse est dans un premier temps observée (ici à partir de 500°C). Comme déjà évoqué au paragraphe II.1.2, cette perte de

masse, relativement reproductible d'un essai à l'autre, correspond à l'oxydation du carbone libre initialement présent dans la poudre de SiC (cf. Figure 4. 3).

A partir de 700°C-800°C, la tendance s'inverse et un gain de masse est alors observé. L'oxydation du SiC devient alors perceptible. Ce gain de masse est très reproductible d'un essai à l'autre lors de la montée en température. Lors du palier thermique, ce gain de masse est d'autant plus important que la température considérée est élevée. La Figure 4. 5 présente ainsi les évolutions de prise de masse en fonction du temps au cours des paliers isothermes de 50 h (en considérant un $\Delta M/M_0$ nul en début de palier).

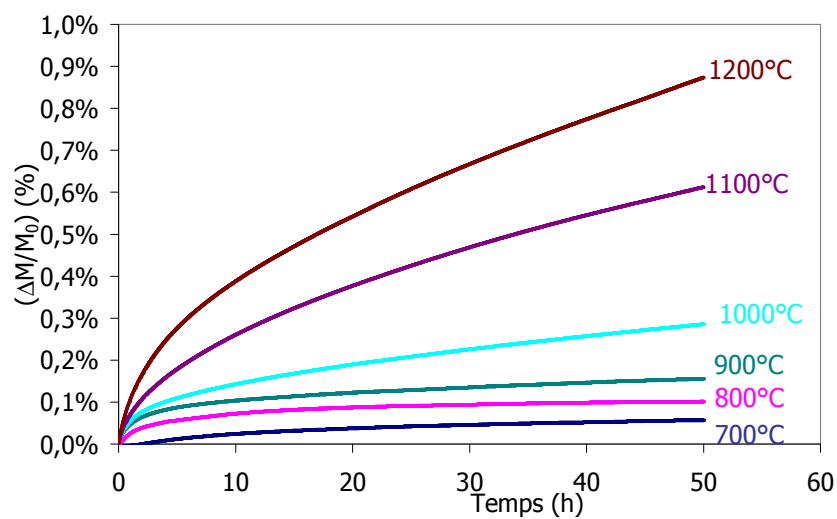


Figure 4. 5 : Variation relative de masse d'une poudre de SiC (80-100 μm) lors des paliers thermiques de 50 h à différentes températures sous air.

Conformément aux résultats disponibles dans la littérature [Vick-07, Cost-80, Quan-05], l'augmentation de la température accroît la cinétique d'oxydation du SiC. A 700°C, une très légère perte de masse est observée dans les premières heures du palier (partie non visible de la courbe). Cette perte de masse correspond à la poursuite de l'oxydation du carbone libre déjà évoquée (cf. Figure 4. 4). A plus haute température, un gain de masse est observé dès les premières heures de palier. On remarquera en outre sur la Figure 4. 4 que, pour 900°C, 1000°C, 1100°C et 1200°C, un gain de masse est déjà observable avant d'atteindre le palier.

Comme évoqué au § IV.5 du chapitre I, dans les conditions de température et de pression partielle d'oxygène considérées ici, l'oxydation du carbure de silicium donne lieu à la formation d'une couche de silice en surface, avec deux régimes cinétiques possibles :

- un régime linéaire pour lequel l'épaisseur de la couche de silice formée est proportionnelle au temps. Ce régime parfois observé à basse température correspond à une cinétique gouvernée par les réactions d'interface ;
- un régime parabolique pour lequel l'épaisseur de la couche de silice formée est proportionnelle à la racine carrée du temps. Ce régime parabolique (passif), observé le plus souvent à haute température, correspond à une cinétique gouvernée par la diffusion à travers la couche de silice formée.

Il est usuel de considérer que les variations de masse observées sont proportionnelles aux épaisseurs de silice formée (les calculs seront développés au § II.3.1). Il est alors intéressant de tracer le carré de la variation de masse en fonction du temps pour détecter l'existence d'un régime parabolique qui se traduit alors par une droite. La surface de réaction intervenant directement dans le facteur de proportionnalité, c'est plus précisément $((\Delta M/M_0)/S_{\text{spec}})^2$ qui est généralement tracé en fonction du temps (cf. Figure 4. 6), S_{spec} correspondant à la surface spécifique des grains considérés.

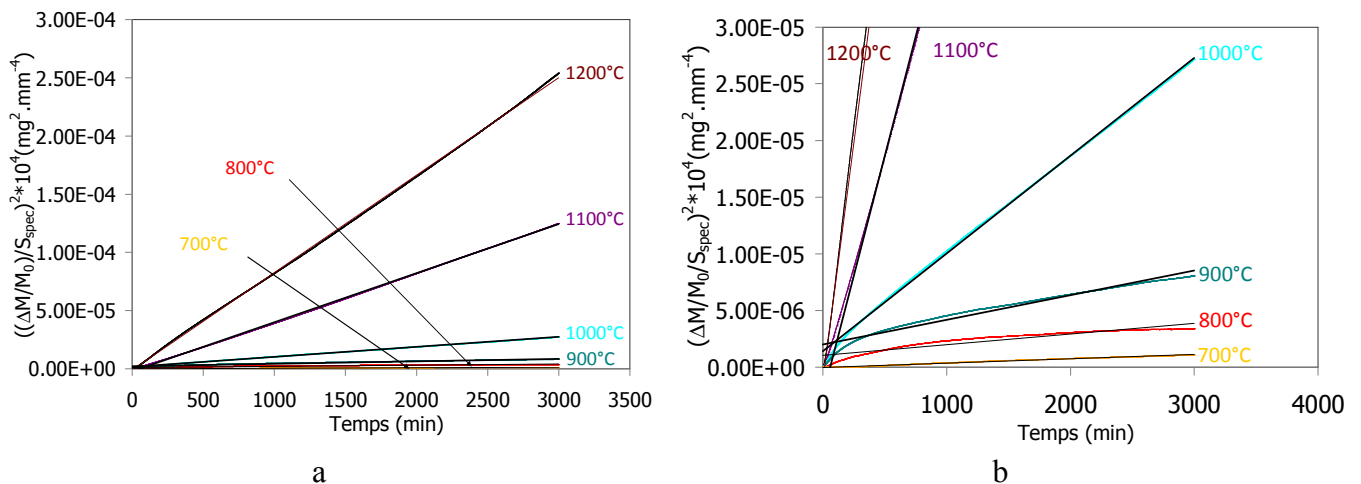


Figure 4. 6 : Vérification du régime parabolique pour les gains de masse observés sur une poudre de SiC (80-100 µm) lors des paliers thermiques de 50 h sous air : hautes températures (a), basses températures (b).

Un régime parabolique est ainsi très nettement confirmé pour les 3 plus hautes températures considérées (cf. Figure 4. 6 a). A basse température (cf. Figure 4. 6 b), la prise de masse n'est, semble-t-il, pas exclusivement gouvernée par un régime parabolique (existence dans un premiers temps d'un régime pseudo-linéaire). Les résultats seront cependant tous analysés par la suite sur la base d'un régime parabolique (pseudo parabolique pour les basses températures) à l'aide de l'équation suivante :

$$((\Delta M/M_0)/S_{\text{spec}})^2 = p \cdot t \quad (\text{Eq.4. 1})$$

avec p constante de vitesse dépendant de la température

La mesure de la pente des droites de la Figure 4. 6 permet alors de déterminer les constantes de vitesse p pour chacune des températures. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. 2.

Température (°C)	p ($10^{-4} \cdot \text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$)
1200	8
1100	4
1000	0,9
900	0,2
800	0,09
700	0,04

Tableau 4. 2 : Identification des constantes de vitesse du modèle parabolique $((\Delta M/M_0)/S_{\text{spec}})^2 = p \cdot t$ pour chacune des températures d'oxydation considérées.

II.2.3 Energie d'activation

Un régime d'oxydation suivant une "loi parabolique" correspond généralement à un régime limité par la diffusion d'une espèce (réactif ou produit de la réaction) au travers de la couche d'oxyde formée (ici de la silice). Même si cela ne constitue qu'une indication, la quantification de l'énergie d'activation peut alors nous donner des éléments d'information supplémentaires sur le mécanisme (espèce qui diffuse, type de diffusion) à l'origine de l'étape limitant la réaction. Pour un mécanisme donné intervenant sur une certaine plage de température, la constante de vitesse p est alors dépendante de la température par une expression du type :

$$p = p_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad (\text{Eq.4. 2})$$

avec k , constante de Boltzmann et E_a , énergie d'activation du mécanisme de diffusion.

Sur un intervalle de température donné (où l'oxydation est régie par un mécanisme donné), l'énergie d'activation peut donc être calculée en mesurant la pente de la droite passant par les points du graphique $\ln(p)$ fonction de $1/T$ (cf. Figure 4. 7).

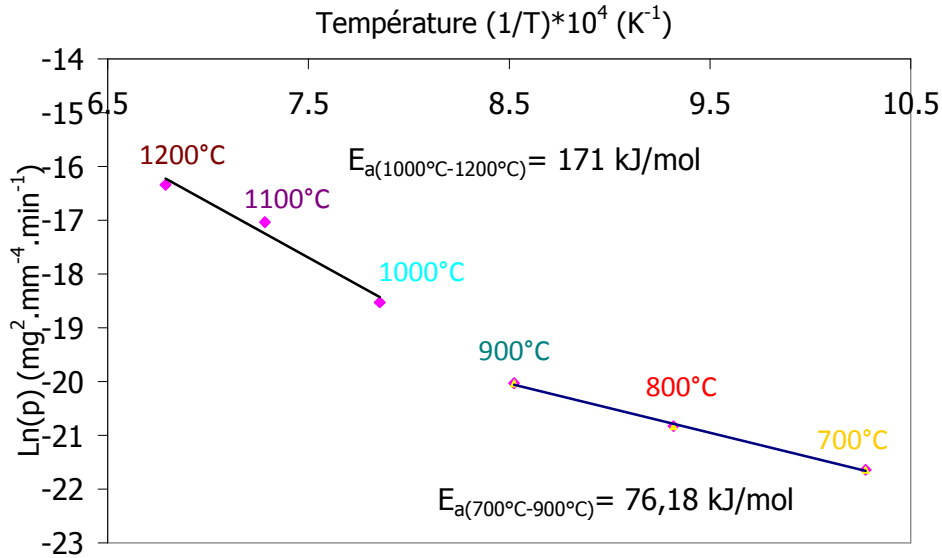


Figure 4. 7 : Constantes de vitesse p du modèle parabolique pour la poudre de SiC sous air en fonction de $1/T$. Représentation logarithme permettant l'accès aux énergies d'activation.

L'exploitation des données de cette figure entre 1000°C et 1200°C (domaine de température pour lequel le régime d'oxydation est exclusivement parabolique) conduit à une énergie d'activation de 171 kJ/mole (83 kJ/mole en ne considérant que les points à 1100°C et 1200°C), valeur tout à fait comparable à celles reportées dans la littérature (84 kJ/mole à 498 kJ/mole [Cost-80]). Ce large intervalle résulte de conditions expérimentales extrêmement variables. Des travaux récents [Hou-08, Hou-09] réalisés dans des conditions proches des nôtres (oxydation d'une poudre de SiC pur sous air) mentionnent une énergie d'activation de 179 kJ/mole pour une oxydation limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche de silice.

II.3 Aspect géométrique associé à l'oxydation

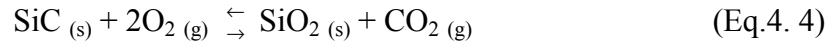
Au-delà des aspects purement cinétique qu'il est usuel de comparer avec les données déjà disponibles dans la littérature, le plus intéressant, dans le cadre de notre étude, est d'estimer, à partir de modèles géométriques, les expansions volumiques susceptibles de résulter de l'oxydation du carbure de silicium. Une telle analyse nous permettrait, par la suite, de faire ressortir les paramètres les plus influents sur cette expansion et donc, éventuellement d'envisager et optimiser la composition des bétons pour la limiter. Dans cet objectif, nous

allons donc dans un premier temps nous intéresser à quantifier l'épaisseur de silice formée en surface des agrégats à partir des gains de masse déjà présentés, et dans un deuxième temps, par soustraction de l'épaisseur de SiC consommée, à quantifier l'expansion globale associée à la réaction d'oxydation (fonction de la température, du temps et de la taille des agrégats).

II.3.1 Calcul des épaisseurs de silice formée

Les variations relatives de masses $(\Delta M/M_0)_{mes}$ mesurées résultent du gain de masse $(\Delta M_{SiO_2}/M_0)_{form}$ engendré par la formation de la silice et de la perte de masse $(\Delta M_{SiC}/M_0)_{cons}$ engendrée par la consommation du SiC :

$$(\Delta M/M_0)_{mes} = (\Delta M_{SiO_2}/M_0)_{form} - (\Delta M_{SiC}/M_0)_{cons} \quad (\text{Eq.4. 3})$$



Compte tenu de la réaction d'oxydation et des masses molaires du SiC (40 g/mol) d'une part, et de la silice (60 g/mol) d'autre part, le bilan massique des phases solides est de 20 g/mol de SiC consommé. Il en résulte que la masse de silice formée correspond à 3 fois le gain de masse mesuré en ATG :

$$(\Delta M_{SiO_2}/M_0)_{form} = 3 \cdot (\Delta M/M_0)_{mes} \quad (\text{Eq.4. 5})$$

Dans l'hypothèse d'une fine couche de silice uniformément répartie à la surface des agrégats, une estimation de l'épaisseur x de cette couche peut être faite par l'équation suivante sur la base de la masse de silice formée ΔM_{SiO_2} , sa masse volumique ρ_{SiO_2} (2100 kg/m³) et la surface de réaction (au travers la surface spécifique des agrégats S_{spec} mesurée, soit 0,0548 m²/g) :

$$x = \frac{(\Delta M_{SiO_2}/M_0)_{form}}{\rho_{SiO_2} \cdot S_{spec}} = 3 \cdot \frac{(\Delta M/M_0)_{mes}}{\rho_{SiO_2} \cdot S_{spec}} \quad (\text{Eq.4. 6})$$

Par conséquent, à partir des évolutions de gain de masse enregistrées par analyse thermogravimétrique, des courbes d'évolution probable de l'épaisseur de la couche de silice en surface des agrégats peuvent être déterminées (Figure 4. 8) sur la base d'hypothèses simples mais réalistes (masses molaires, masse volumique de la silice, surface spécifique des agrégats).

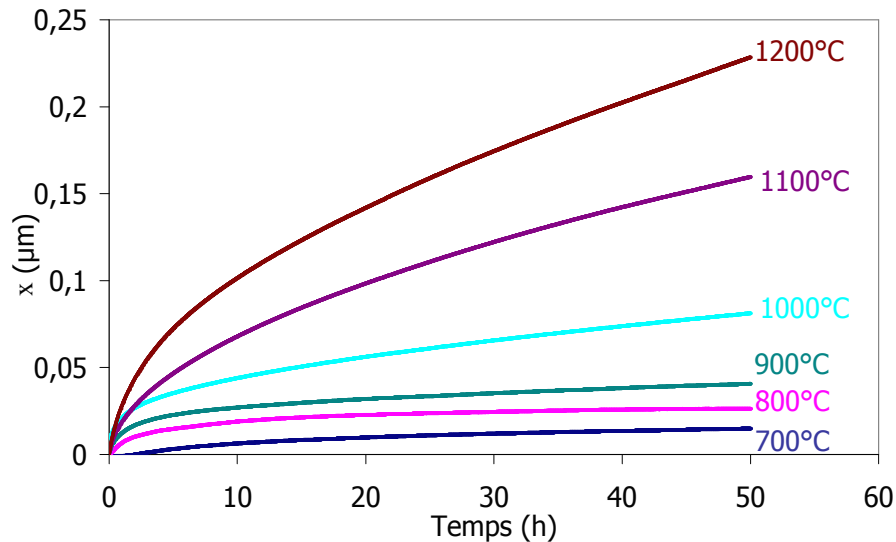


Figure 4. 8 : Epaisseur de SiO_2 formée au cours de l'oxydation en isotherme sous air des grains de SiC (80-100 μm)

En premier lieu, la Figure 4. 8 montre qu'après 50 heures d'oxydation sous air entre 700°C et 1200°C, les épaisseurs de silice formées restent faibles (moins de 0,25 μm). L'établissement de ces modèles de croissance nous permet d'estimer (sous réserve de validation par des mesures réelles) des ordres de grandeur d'épaisseurs pouvant résulter de durée d'oxydation à l'air beaucoup plus longues correspondant à des durées d'utilisation de plusieurs années en UVEOM. Cependant l'oxydation du SiC étudiée ici de façon simple sous air doit être significativement différentes de la corrosion en milieu industriel (pression partielle d'oxygène différente, présence de vapeur d'eau, influence de la présence d'alcalins dans le système). Il s'agit donc avant tout, dans cette étude, d'établir quelques ordres de grandeur pour évaluer l'impact de l'oxydation sur les expansions volumiques.

II.3.2 Confrontation à quelques épaisseurs mesurées

Dans l'objectif de valider, expérimentalement, les épaisseurs de silice calculées sur la base des gains de masse résultant des analyses thermogravimétriques, des observations ont été réalisées en microscopie électronique à balayage sur des agrégats préalablement oxydés 50 heures à 1200°C sous air. Afin de pouvoir observer la couche de silice en coupe, ces agrégats ont été enrobés dans de la résine, puis polis. La faible valeur d'épaisseur attendue (0,23 μm) nous a, conduit à réaliser ces observations (Figure 4. 9) à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG) [Donc-08].

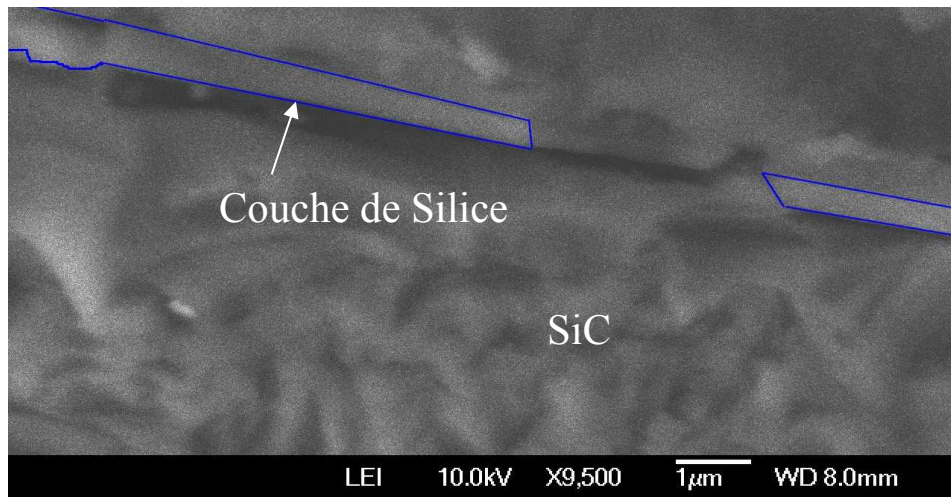


Figure 4. 9 : Observation de la couche de silice en surface d'un agrégat de SiC préalablement oxydé 50 heures à 1200°C sous air [Donc-08].

Les observations ainsi réalisées (Figure 4. 9) conduisent à évaluer une épaisseur moyenne de silice d'environ 0,4 µm. Même si cette valeur est légèrement différente de celle calculée (0,23 µm) à partir du gain de masse relevé en ATG, elle reste du même ordre de grandeur. L'évaluation de l'épaisseur mesurée au MEB sur une coupe est de toute façon tributaire de la perpendicularité de cette couche par rapport au plan d'observation, et la valeur calculée à partir du gain de masse est par ailleurs très dépendante de la valeur considérée pour la surface spécifique des agrégats (cf § II.1.1). Nous pouvons donc considérer que les observations au MEB confirment, au moins dans l'ordre de grandeur, les calculs d'épaisseur à partir des résultats d'analyses thermogravimétriques. Par ailleurs, des mesures d'épaisseur de SiO₂ effectuées sur un grain de SiC au sein du B-SF60 probablement fritté et traité sous atmosphère oxydante pendant 175 h sont présentées en (Annexe 4) et confirment ces ordres de grandeurs.

II.3.3 Expansion volumique associée à l'oxydation

Le calcul des épaisseurs de silice à partir du gain de masse ayant été validé, il s'agit maintenant de quantifier l'expansion volumique des agrégats qui va résulter de la croissance, à leur surface, de cette couche de silice. Comme évoquée au § IV.5 du chapitre I, la différence de masse volumique entre la silice (2100 kg/m³) et le carbure de silicium (3210 kg/m³), ainsi que la forte quantité de silice formée au cours de la réaction (60 g de silice pour 20 g de SiC oxydé) conduisent à une expansion très importante (cf. Figure 19 du chapitre 1) :

$$x \approx 2,3 \cdot x_c \quad (\text{Eq.4. 7})$$

avec x , épaisseur de silice formée et x_c , épaisseur de SiC consommé.

La transposition du modèle géométrique présenté sur la Figure 19 du chapitre 1, dans le cas d'une surface plane, au cas d'une particule supposée sphérique (Figure 4. 10) permet d'intégrer le diamètre initial L_0 des agrégats dans la réflexion sur ces aspects géométriques.

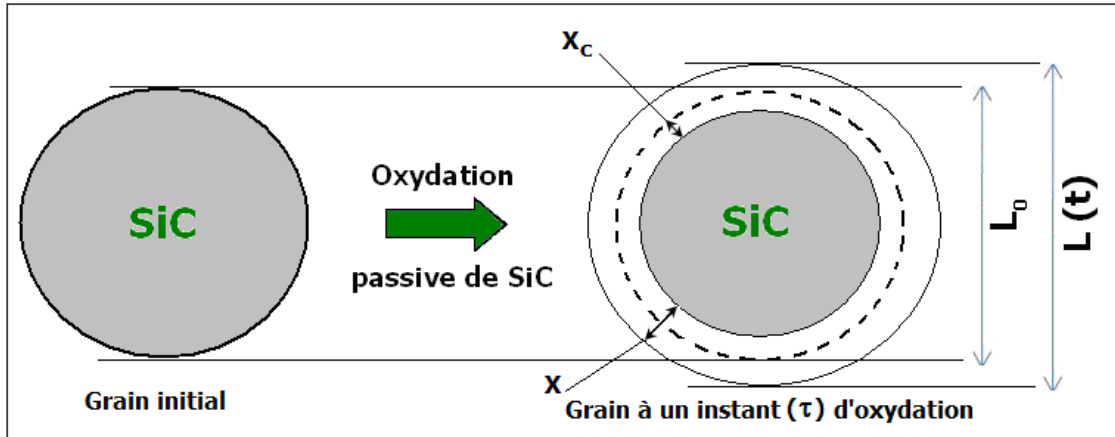


Figure 4. 10 : Modèle géométrique d'oxydation passive d'un agrégat de SiC supposé sphérique.

A partir de la valeur initiale L_0 , l'évolution $L(t)$ du diamètre de l'agrégat peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$L(t) = (L_0 - 2 \cdot x_c(t)) + 2 \cdot x(t) \quad (\text{Eq.4. 8})$$

avec $x(t)$, épaisseur de silice formée et $x_c(t)$ épaisseur de SiC consommé, eux-même dépendant du temps.

Compte tenu du rapport d'expansion de 2,3 existant entre $x(t)$ et $x_c(t)$, l'équation précédente devient :

$$L(t) \approx L_0 + 1,13 \cdot x(t) \quad (\text{Eq.4. 9})$$

Cette expression permet alors de calculer les expansions $\Delta L/L_0$ sur la base des épaisseurs de silice formées établies précédemment en Figure 4. 8 et du diamètre initial des agrégats. Les courbes présentées en gris clair sur la Figure 4. 11 correspondent aux calculs réalisés pour la poudre de SiC étudiée dans cette partie, ayant un diamètre moyen de $90 \mu\text{m}$.

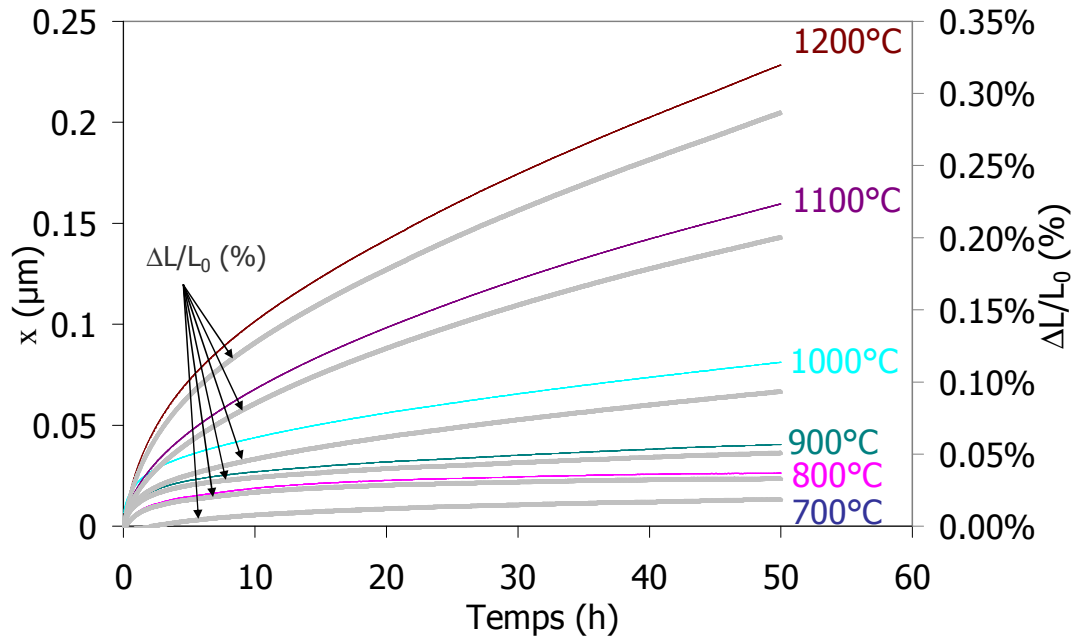


Figure 4. 11 : Expansion volumique associée à l'oxydation de SiC dans le cas d'agrégats supposés sphériques de diamètre moyen 90 μm .

Aux vues de ces résultats, les expansions peuvent paraître modestes (0,287 % après 50h à 1200°C sous air). Rappelons que ces courbes, établies ici sur la base de résultats expérimentaux obtenus sur 50 h, ont pour objectif de poser les bases d'un modèle qui permette d'estimer par extrapolation (au moins dans les ordres de grandeur), ce qui est susceptible d'intervenir pour des temps beaucoup plus long correspondant à des durées classiques d'utilisation d'un réfractaire dans une UVEOM. Il est également très facile de changer L_0 dans l'équation 4. 9 pour étudier l'influence du diamètre des agrégats considérés. Le Tableau 4. 3 rapporte ainsi quelques résultats de calculs d'expansion linéaire réalisés par extrapolation du modèle à des temps plus longs et pour des diamètres d'agrégats allant de 0,2 μm à 2 mm.

Diamètre d'agrégats	Conditions d'oxydation (sous air sec)				
	Température	50h	744 h (1 mois)	8760 h (1 an)	43800 h (5 ans)
2000 μm	800°C	0,001%	0,005%	0,015%	0,034%
	1000°C	0,004%	0,015%	0,051%	0,114%
	1200°C	0,013%	0,05%	0,171%	0,382%
90 μm	800°C	0,033%	0,107%	0,343%	0,754%
	1000°C	0,093%	0,337%	1,138%	2,536%
	1200°C	0,287%	1,103%	3,760%	8,480%
10 μm	800°C	0,297%	0,969%	3,089%	6,789%
	1000°C	0,841%	3,037%	10,089%	22,822%
	1200°C	2,581%	9,931%	34,122%	76,321%
1 μm	800°C	2,973%	9,691%	30,899%	67,895%
	1000°C	8,414%	30,365%	102,45%	130%
	1200°C	25,811%	99,312%	130%	130%
0,2 μm	800°C	14,868%	48,450%	130%	130%
	1000°C	42,070%	130%	130%	130%
	1200°C	129,050%	130%	130%	130%

Tableau 4. 3 : Extrapolation des expansions volumiques obtenues pour 50 h d'oxydation sur des d'agrégats de 90 μm de diamètre moyen (valeurs encadrées) à d'autres diamètres d'agrégats et pour des durées plus longues.

Les valeurs indiquées dans ce tableau montrent que :

- d'une façon générale, des expansions volumiques très importantes peuvent résulter de l'oxydation ;
- les gros agrégats n'auront qu'un rôle mineur dans ces mécanismes d'expansion ;
- les petits agrégats joueront par contre un rôle majeur ;
- la température a évidemment également une influence importante.

En outre, pour des temps longs à haute température, l'oxydation peut conduire à une consommation complète du SiC. L'expansion tend alors vers sa valeur asymptotique de 130 %.

Ces deux différents points feront l'objet de discussions dans les deux parties suivantes consacrées à l'incidence de l'oxydation du carbure de silicium d'une part au sein des matrices et d'autre part au sein des bétons.

III Oxydation du carbure de silicium au sein des matrices

III.1 Transposition du SiC seul au cas des matrices

III.1.1 Distribution granulométrique du SiC au sein des matrices

A partir de l'analyse développée précédemment sur une poudre SiC pure de 90 μm de diamètre moyen, il s'agit ici, dans un premier temps, de comprendre par transposition, ce qui est susceptible de se produire au sein de la microstructure d'une matrice. Comme vu précédemment, outre de la teneur en SiC, la taille des grains est susceptible de jouer un rôle majeur dans le comportement à l'oxydation. La distribution granulométrique du SiC au sein des matrices M-SF60 et M-CV85 est représentée sur la Figure 4. 12.

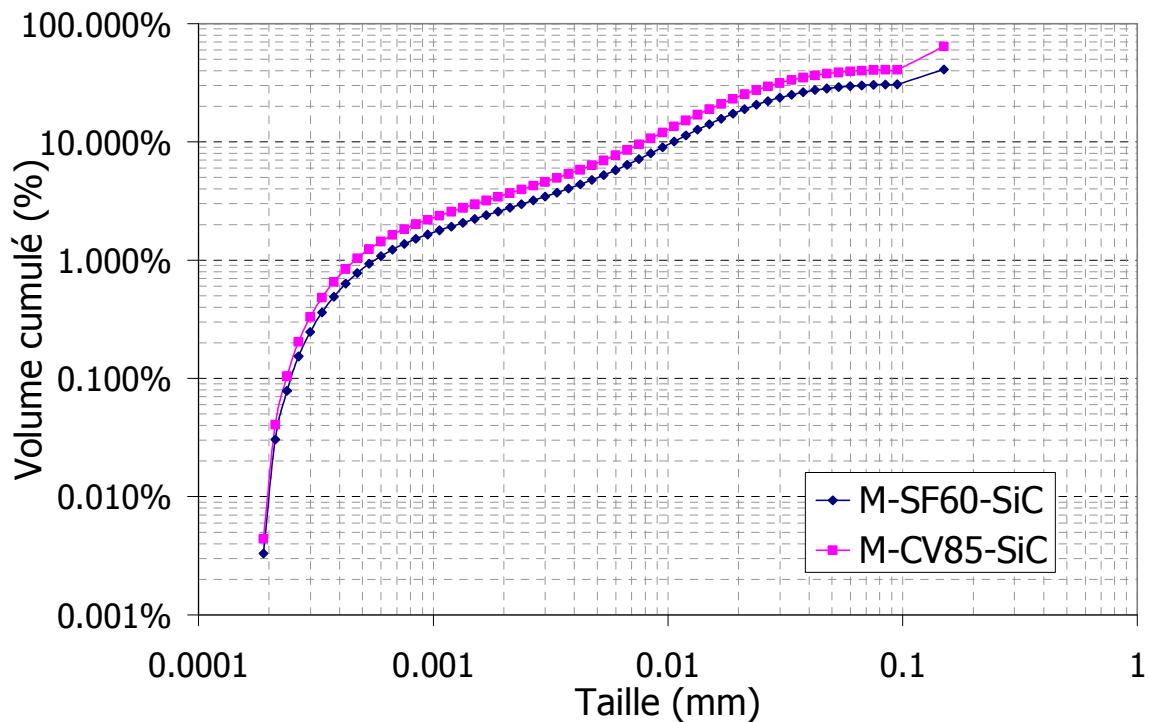


Figure 4. 12 : Répartition volumique des grains de SiC au sein des matrices M-SF60 et M-CV85 [Donc-09].

Ces résultats montrent que, dans les deux cas, la taille des grains de SiC s'étend de 0,2 μm à 200 μm avec un diamètre médian aux environs de 25 μm . Les distributions granulométriques sont assez similaires avec évidemment une teneur globale plus importante, 64 % de SiC, pour la matrice M-CV85, contre 41 % pour la matrice M-SF60.

III.1.2 Gains de masse et expansions volumiques potentiellement attendus

Dans un premier temps, ces données permettent de calculer des valeurs extrêmes de gain de masse et d'expansion pour les diamètres minimal et maximal des grains de SiC de la

matrice. A titre d'illustration, le Tableau 4. 4 donne les valeurs calculées pour 50 heures d'oxydation sous air à 1200°C.

	Diamètre minimal (0,2 μm)	Diamètre médian ($\approx 25 \mu\text{m}$)	Diamètre maximal (200 μm)
$\Delta L/L_0$ (%)	129	0,99	0,13
$\Delta M/M_0$ (%)	50	1,13	0,15

Tableau 4. 4 : Gain de masse et expansion attendus pour les diamètres extrêmes et médian des agrégats de SiC au sein des matrices.

Ces valeurs, qui constituent un encadrement très large, doivent ensuite être modulées par la teneur en SiC pour obtenir les valeurs extrêmes attendues expérimentalement. Une approche complémentaire peut également s'appuyer sur le diamètre médian (ici de l'ordre de 25 μm). Les calculs de gain de masse et d'expansion effectués pour ce diamètre médian donnent des valeurs de l'ordre du 1 %. Même si cette approche ne tient pas compte de l'influence potentielle des fissures présentes à l'intérieur des grains, l'intérêt est de fournir quelques éléments qui aideront à analyser les résultats par la suite. Pour résumer, les matrices, contenant très approximativement 50 % de SiC, devraient d'un côté voir l'effet de l'oxydation amoindri de 50 % par rapport à celui perçu sur la poudre de SiC pur. Mais, d'un autre côté, la faible valeur du diamètre moyen des grains contribue à amplifier significativement les effets de cette oxydation (par un facteur proche de 4, compte tenu des valeurs de $\Delta L/L$ mentionnées dans les Tableaux 3 et 4). Ainsi, les effets de l'oxydation devraient globalement être approximativement amplifiés d'un facteur 2 par rapport à la poudre de SiC seul.

III.1.3 Consommation intégrale des très petits grains

Comme évoqué à la fin du § II.3.3, pour des petits grains et des temps longs à haute température, l'oxydation peut conduire à une consommation complète du SiC. Dans le cas des matrices, les grains de 0,2 μm sont en grande partie consommés après 50 h à 1200°C sous air puisque leur expansion (rapportée dans le Tableau 4. 4) est proche de la valeur asymptotique de 130 %. Pour des durées plus longues, par exemple 5 ans dans le Tableau 3, tous les très petits grains seront intégralement consommés jusqu'à un diamètre de 1 μm , même pour des températures de l'ordre de 1000°C. La proportion de grains submicroniques étant cependant faible (moins de 1 % volumique) au sein de la distribution granulométrique des agrégats, la conséquence de cette disparition des très petits grains restera modeste sur les effets de l'oxydation perçus à l'échelle macroscopique.

III.2 Analyses thermogravimétriques

De la même façon que pour la poudre de SiC, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur des échantillons massifs de matrice M-CV85 et M-SF60 en isotherme sous air. Les résultats obtenus pour les trois températures les plus élevées (1000°C, 1100°C et 1200°C) sont présentés sur la Figure 4. 13.

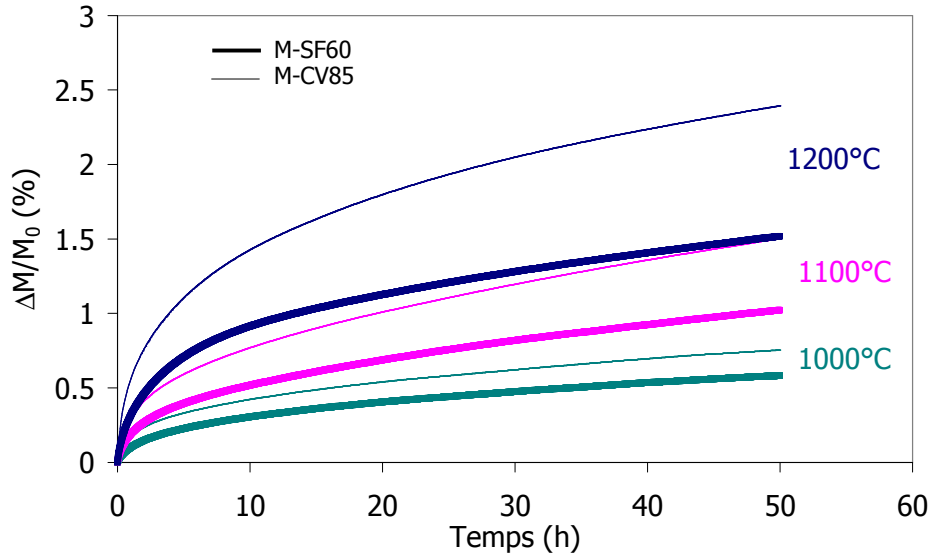


Figure 4. 13 : Variation relative de masse sur des échantillons massifs de matrice M-CV85 et M-SF60 lors des paliers thermiques de 50 h à différentes températures sous air.

Comme sur la poudre de SiC pur, les cinétiques de prise de masse sont paraboliques avec, pour une même température, des gains masses plus important pour M-CV85 que pour M-SF60.

III.3 Analyses dilatométriques

Dans le cas des matrices, les échantillons sous forme massive ont permis d'effectuer également des analyses dilatométriques dans des conditions expérimentales similaires à celles des ATG. Les résultats sont présentés sur la Figure 4. 14.

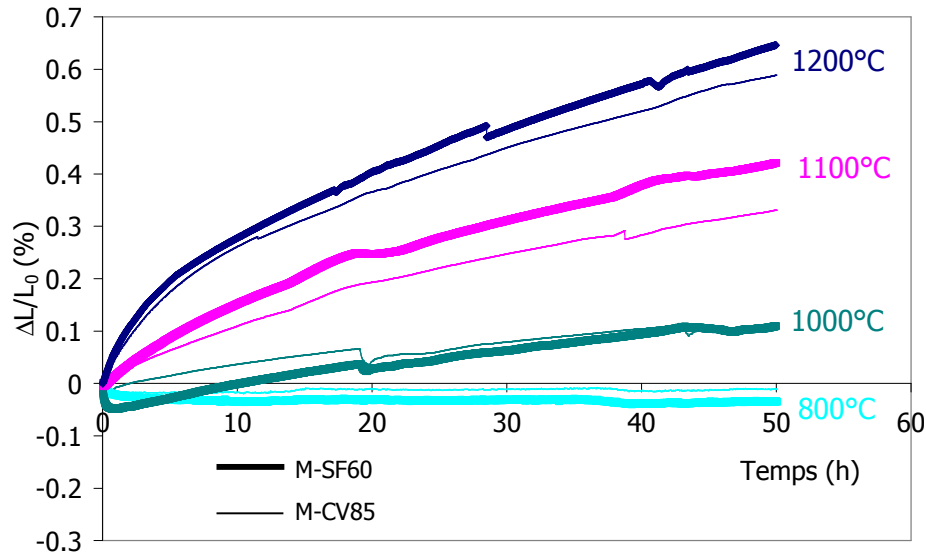


Figure 4. 14 : Dilatation linéaire des matrices M-CV85 et M-SF60 lors des paliers thermiques de 50 h à différentes températures sous air.

Les résultats à 800°C montrent qu'aucune expansion thermique n'est perceptible à cette température. A plus haute température, une expansion très significative est observée, même pour les durées modestes de 50 heures considérée ici. Les amplitudes sont d'autant plus importantes que les températures sont élevées et les cinétiques sont paraboliques. Par contre, il semble cette fois que les effets soient légèrement plus marqués dans le cas de la matrice M-SF60. Ce qui peut paraître paradoxal mais sera abordé dans la discussion.

III.4 Discussion

A partir de l'analyse détaillée au § II.3, il est intéressant de comparer les courbes de gain de masse et d'expansion obtenues ici sur les matrices avec les mesures ATG réalisées sur la poudre SiC de 90 μm et avec les estimations d'expansion calculées sur cette poudre. La Figure 4. 15 reprend l'ensemble des résultats obtenus à 1200°C. Les différents rapports d'amplitude des effets constatés en fin de palier sont par ailleurs rassemblés dans le Tableau 4. 5.

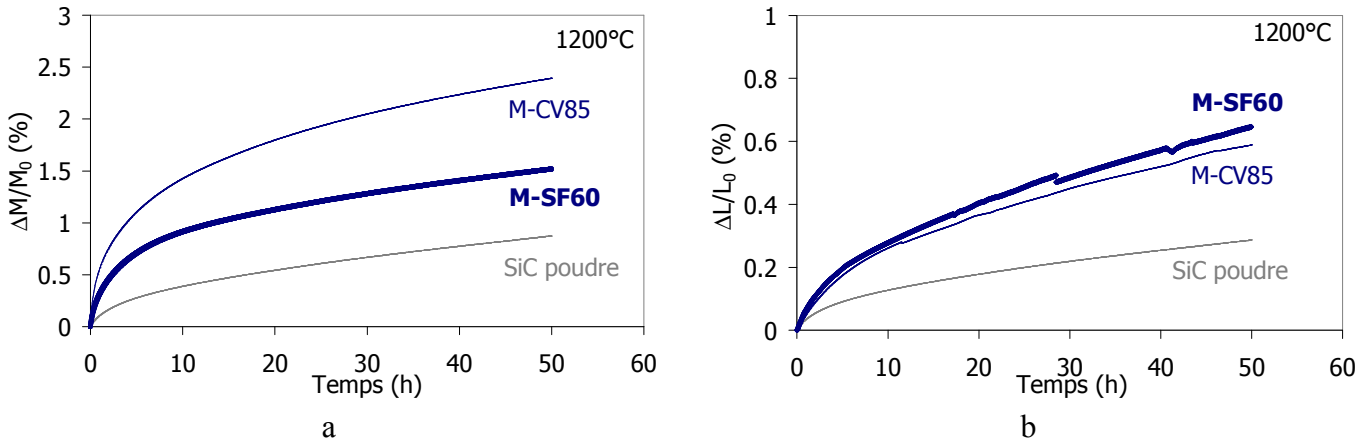


Figure 4. 15 : Comparaison des résultats obtenus à 1200°C sous air sur les matrices M-SF60 et M-CV85 avec ceux obtenus au préalable sur la poudre SiC de 90 μm : a) gain de masse, b) expansion.

Afin de faciliter l'analyse des résultats, nous avons défini, pour la suite des discussions, les grandeurs suivantes :

- Ratio SiC : rapport des teneurs en SiC entre les matériaux considérés.
- Ratio de $\Delta M/M_0$: rapport des gains de masse observés au bout de 50 h sous air à 1200°C sur les matériaux considérés.
- Ratio de $\Delta L/L_0$: rapport des variations dilatométriques observées au bout de 50 h sous air à 1200°C sur les matériaux considérés.

	M-CV85/ poudre de SiC	M-SF60/ poudre de SiC	M-CV85/ M-SF60
Ratio de SiC	0,64	0,41	1,56
Ratio de $\Delta M/M_0$	2,74	1,73	1,58
Ratio de $\Delta L/L_0$	-	-	0,91

Tableau 4. 5 : Teneur comparée en SiC et rapports d'amplitude des effets constatés en fin de palier à 1200°C entre la poudre SiC pur et les deux matrices M-SF60 et M-CV85.

L'analyse comparée de ces différents résultats amène un certain nombre de commentaires importants :

- dans les deux premières colonnes du Tableau 4. 5, la confrontation des ratios de $\Delta M/M_0$ aux teneurs en SiC, montre qu'il est illusoire de s'appuyer uniquement sur la teneur en SiC pour estimer le gain de masse résultant de l'oxydation.

- dans la dernière colonne du Tableau 4. 5, la confrontation du ratio de $\Delta M/M_0$ entre les deux matrices à leur teneur en SiC est par contre très pertinente. Cela vient du fait, que même si la teneur en SiC est assez différente entre les deux matrices (64 % pour M-CV85 et 41 % pour M-SF60), la distribution granulométrique est par contre assez similaire (cf. Figure 4. 12).
- en prenant en compte les effets couplés de la teneur en SiC et du diamètre médian des grains, les valeurs de 2,74 et 1,73 du ratio $\Delta M/M_0$ des deux premières colonnes du Tableau 4. 5 sont à mettre en regard du facteur amplificateur 2 évoqué au § III.1.2.

Ceci démontre, dans une certaine mesure, la validité de l'analyse développée au § II.3, et donc, des ordres de grandeur résultant de cette démarche. Le ratio de $\Delta L/L_0$ entre les deux matrices est, par contre, un peu plus faible qu'attendu (1,56 %). Il faut noter que les calculs développés ici, sont fondés sur des concepts géométriques modélisant de façon simple l'oxydation des agrégats de SiC, mais ne prenant évidemment pas en compte les faibles effets dilatométriques pouvant par ailleurs résulter du frittage ou de transformations de phases (aluminates de calcium). Des mesures dilatométriques réalisées sous argon donnent ici des informations complémentaires reportées en (Annexe 5). Contenant plus de chaux et moins d'alumine, la matrice M-CV85 peut, sans doute se comporter sensiblement différemment en terme d'expansion en fonction du temps, de la matrice M-SF60.

IV Oxydation du carbure de silicium au sein des bétons

IV.1 Transposition des résultats obtenus sur les matrices au cas des bétons

IV.1.1 Distribution granulométrique du SiC au sein des bétons

Les paragraphes II et III ont permis de mieux appréhender les effets de l'oxydation du carbure de silicium, soit en termes de cinétique sur la poudre seule, soit en termes de gain de masse et de dilatation volumique au sein d'une matrice. Il s'agit maintenant de transposer les résultats, obtenus dans un premier temps sur la poudre et étendus aux matrices, au cas des bétons complets. Compte tenu du rôle joué par la granulométrie, il est important de s'intéresser en premier lieu à cet aspect. La Figure 4. 16 présente la distribution granulométrique des agrégats de SiC contenus dans les bétons B-SF60 et B-CV85 tel qu'évalué au chapitre II, Figure 2. 7.

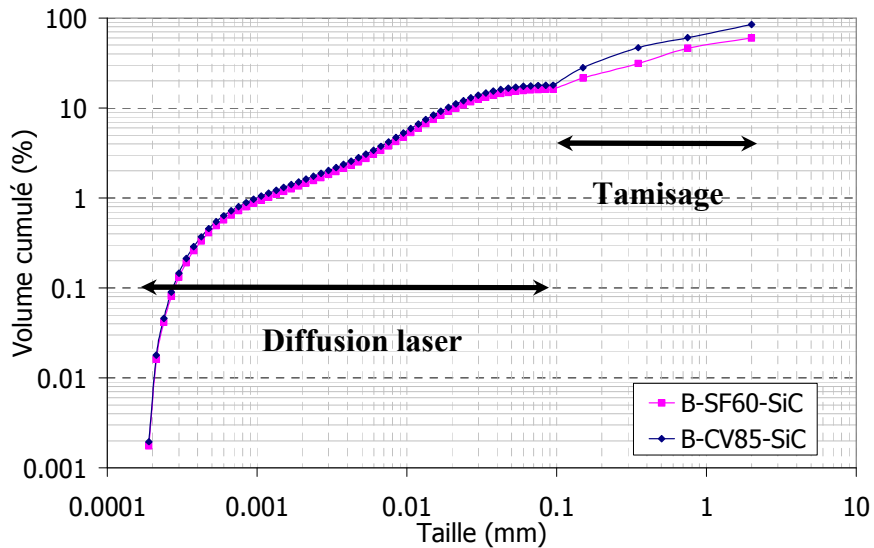


Figure 4. 16 : Granulométries des agrégats de SiC contenus dans les bétons.

Sur ce graphe, on retrouve les particules fines de la matrice jusqu'à 200 μm avec une extension jusqu'à des diamètres de grain beaucoup plus important (3 mm). Le diamètre médian du SiC dans les bétons étudiés ici est situé aux environs de 250 μm .

IV.1.2 Gains de masse et expansions volumiques potentiellement attendus

Le Tableau 4. 6 présente les résultats attendus d'expansion volumique et de gain de masse des grains de SiC pour les tailles extrêmes des agrégats présents au sein des bétons, lors d'un cycle thermique avec un palier de 50 h à 1200°C.

	Diamètre minimal (0,2 μm)	Diamètre médian (250 μm)	Diamètre maximal (3 mm)
$\Delta L/L_0$ (%)	129	0,103	0,008
$\Delta M/M_0$ (%)	50	0,114	0,009

Tableau 4. 6 : Gain de masse et expansion attendus pour des diamètres extrêmes (0,2 μm et 3 mm), ainsi que pour le diamètre médian des agrégats de SiC au sein des bétons.

Comme pour les matrices, ces valeurs constituent un encadrement très large et doivent ensuite être modulées par la teneur en SiC pour obtenir les valeurs extrêmes attendues expérimentalement. Elles montrent un effet marginal de l'oxydation des agrégats les plus gros par rapport aux plus petits. En comparant avec les valeurs données dans le Tableau 4 pour les matrices, un diamètre médian ici 10 fois plus grand conduit à des valeurs de gain de masse et d'expansion 10 fois plus petits.

IV.2 Analyses thermogravimétriques

Les résultats de gain de masse des bétons sont présentés dans la Figure 4. 17 pour des cycles thermiques volontairement limité ici aux deux températures 1000°C et 1200°C sous air avec un palier de 50 h. Une tendance identique à celle constatée dans le cas des matrices est ici observée, à savoir un gain de masse plus important pour le béton contenant le plus fort pourcentage massique de SiC (B-CV85).

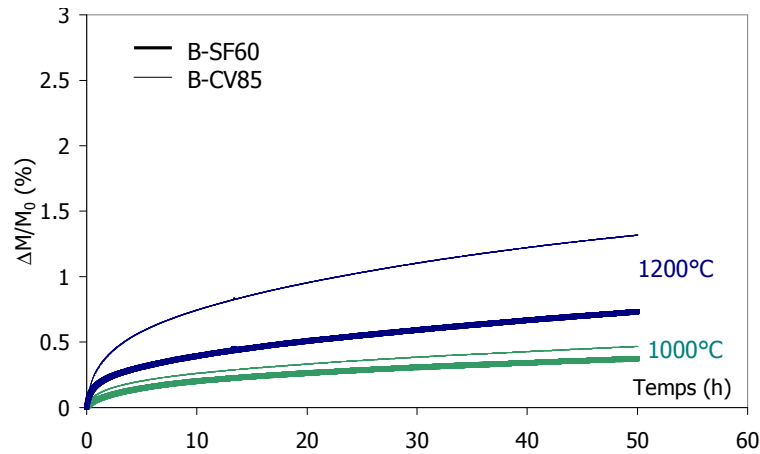


Figure 4. 17 : Gain de masse des bétons B-SF60 et B-CV85 sous air en isotherme (50h)

Comme attendu, les amplitudes de ces gains de masse sont plus faibles que celles mesurées dans le cas des matrices (Figure 4. 13, §III.2).

IV.3 Analyses dilatométriques

La Figure 4. 18 présente les résultats d'expansion linéaire mesurés sur les bétons B-SF60 et B-CV85 en isotherme sous air à différentes températures (50 h).

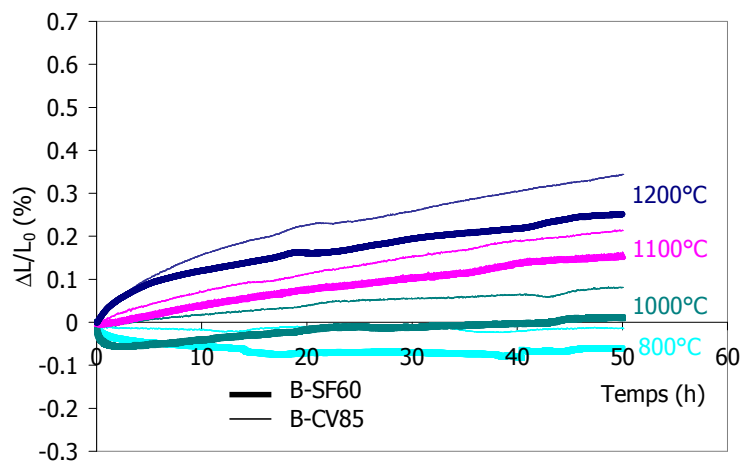


Figure 4. 18 : Dilatation linéaire des bétons B-CV85 et B-SF60 lors des paliers thermiques de 50 h à différentes températures sous air.

Aux vues de ce graphe, plusieurs remarques peuvent être énoncées. En premier lieu, il apparaît que les amplitudes de dilatation des deux bétons sont globalement plus faibles que celle des matrices associées. Ce résultat est en cohérence avec la valeur des diamètres médians. En second lieu, contrairement aux matrices les amplitudes constatées pour B-CV85 sont systématiquement supérieures à celles de B-SF60. Ceci conforte les hypothèses précédentes relatives à la teneur en SiC (pour une distribution granulométrique équivalente). Par ailleurs, une dilatation très faible (voire un retrait léger dans le cas de B-SF60) est de nouveau observée à 800°C.

IV.4 Discussion

A ce stade, il est intéressant de comparer les résultats obtenus sur les bétons avec ceux déjà présentés sur la poudre SiC de 90 μm et sur les matrices, la Figure 4. 19 reprend l'ensemble des résultats obtenus à 1200°C.

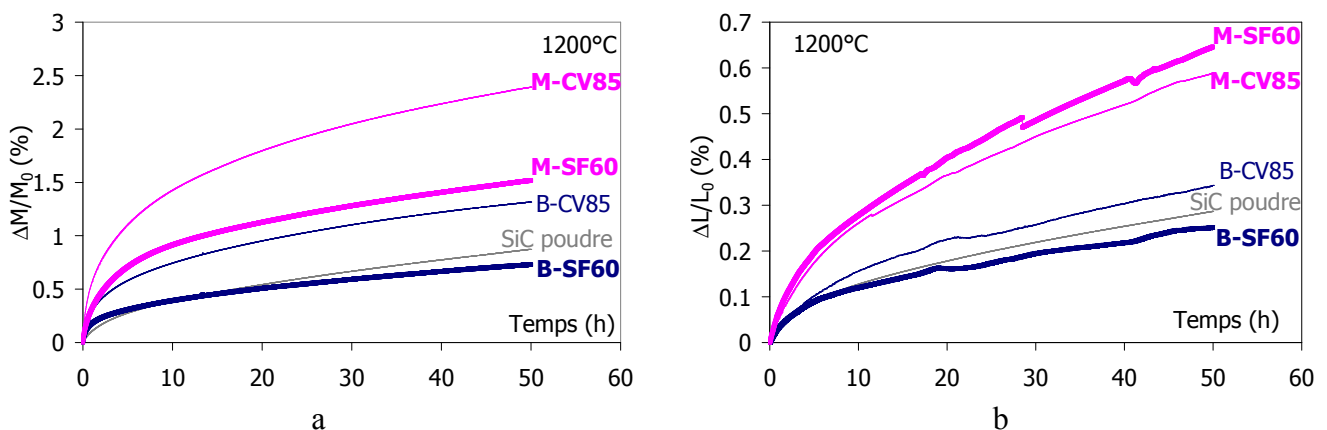


Figure 4. 19 : Comparaison des résultats obtenus à 1200°C sous air sur les bétons B-SF60 et B-CV85 avec ceux obtenus au préalable sur la poudre SiC de 90 μm et sur les matrices : a) gain de masse, b) expansion

Pour résumer, les effets de l'oxydation, en termes de gain de masse et de dilatation ont été caractérisés sur les systèmes suivants :

- sur une poudre de SiC de classe granulométrique contrôlée (80-100 μm) ;
- sur les matrices M-SF60 et M-CV85 des deux bétons contenant des agrégats de SiC de taille inférieure à 200 μm , mais avec une proportion importante de grain fins (diamètre médian d'environ 25 μm) ;
- sur les deux bétons de SiC, B-SF60 et B-CV85, contenant respectivement leur matrice associée et des agrégats de SiC de grande taille.

Pour faciliter la discussion, les différents rapports d'amplitude des effets constatés en fin de palier sont rassemblés dans le Tableau 4. 7.

	B-CV85/ poudre de SiC	B-SF60/ poudre de SiC	B-CV85/ B-SF60	B-CV85/ M-CV85	B-SF60/ M-SF60
Ratio de SiC	0,85	0,6	1,42	1,32	1,46
Proportion de matrice	-	-	-	0,52	0,54
Ratio de $\Delta M/M_0$	1,50	0,83	1,81	0,55	0,48
Ratio de $\Delta L/L_0$	1,23	0,87	1,41	0,58	0,38

Tableau 4. 7 : Teneur comparée en SiC et ratios d'amplitude des effets constatés en fin de palier à 1200°C entre les différents produits étudiés.

L'observation de ce tableau permet de souligner plusieurs points :

- En regardant plus particulièrement les deux premières colonnes, il apparaît que les valeurs des ratios de gain de masse ($\Delta M/M_0$) et de dilatation ($\Delta L/L_0$) ne sont pas corrélés avec les ratios de SiC calculés pour le B-CV85 et le B-SF60. Ceci peut s'expliquer par le fait que les deux milieux considérés ont des distributions granulométriques très différentes et donc ne subissent pas de la même façon les effets de l'oxydation du SiC. Une nouvelle fois, il semble donc que le ratio de SiC (correspondant ici à la teneur) ne puisse être considéré seul comme paramètre pertinent pour l'estimation des gains de masse et des expansions au cours de l'oxydation.
- Par contre, dans le cas de deux matériaux ayant une distribution granulométrique de SiC voisine (cas de la 3^{ème} colonne relative aux 2 bétons), une relative corrélation peut être observée entre le ratio en SiC et le ratio de gain de masse. Celle-ci est cependant moins bonne que dans le cas des matrices seules car les deux bétons présentent néanmoins des distributions granulométriques de SiC légèrement différentes. Par ailleurs, compte tenu de la difficulté d'analyse du ratio d'expansion (par rapport au ratio de SiC) évoqué précédemment dans le cas des matrices, la concordance de ces deux ratios, observée ici dans le cas des bétons, n'est qu'une pure coïncidence.
- Dans le cas des comparaisons entre les bétons et leurs matrices associées (4^{ème} et 5^{ème} colonne), la différence observée entre le ratio de SiC et les ratios de

$\Delta M/M_0$ et de $\Delta L/L_0$ résultent encore une fois de l'importante différence en termes de granulométrie entre les deux systèmes.

- En se focalisant sur les grains de taille inférieure à 200 μm qui contribuent majoritairement aux effets constatés macroscopiquement de l'oxydation, la proportion de matrice dans les deux bétons (deuxième ligne du Tableau 4. 7) est par contre en excellente corrélation avec ces ratios de $\Delta M/M_0$ et de $\Delta L/L_0$.

Encore une fois, les valeurs d'expansions relevées ici au bout de 50 heures d'oxydation pour les bétons peuvent paraître modestes. Toutefois, si ces valeurs sont extrapolées à partir d'une loi parabolique, l'expansion de ces matériaux atteint, après 3 ans, des valeurs de l'ordre de 6 % dans le cas du béton B-SF60 et de 8 % dans le cas du béton B-CV85. Ces expansions donnent des ordres de grandeurs pour la prédiction des gonflements des structures réfractaires en condition industrielle. Il faut cependant rappeler qu'il s'agit d'oxydation à l'air donc de condition notablement différente.

V Conclusion

Plusieurs inspections de structures réfractaires, réalisées dans le cadre d'arrêts de maintenance d'UVEOM conduites par plusieurs partenaires du programme DRuIDe, ont montré que des parois, constituées de tuiles élaborées à base d'agrégats de SiC, pouvaient être fortement dégradées après plusieurs années d'utilisation en raison d'une importante expansion des produits (5 à 7 % constaté sur certaines pièces). Bien qu'aucune donnée chiffrée sur cet aspect ne soit disponible pour les bétons à base de SiC, des arrachements d'ancrages, également constatés lors d'arrêts de maintenance, laissent aussi penser, pour ces produits, à des problèmes du même type. Même si ce point n'est pas souvent mentionné dans la littérature, à haute température en présence d'oxygène, la formation de la couche de silice en surface d'un agrégat de carbure de silicium donne intrinsèquement lieu localement à une très forte dilatation (+130 % linéaire par rapport à l'épaisseur de SiC consommé). En conséquence pour des temps longs d'oxydation (consommation complète des grains) cette valeur de 130 % peut être atteinte macroscopiquement.

Des analyses thermogravimétriques, sur poudre de SiC pur, ont permis, dans un premier temps, de préciser les cinétiques de croissance de la couche de silice sous air dans le domaine de température correspondant aux conditions d'usage des réfractaires en UVEOM. Ces premiers résultats ont, par la suite, pu être utilisés pour interpréter les gains de masse ainsi que les expansions observés à la fois sur les matrices et sur les bétons complets. Les

effets de l'oxydation constatés macroscopiquement (le plus intéressant ici étant l'expansion) ont pu être ainsi corrélés avec l'influence combinée de la teneur et du diamètre médian des grains de SiC présents au sein de la microstructure des produits.

Finalement, les différents résultats présentés mettent en évidence que, bien que la couche de silice reste d'épaisseur faible (de l'ordre du micron), elle peut, dans le cadre de produits poreux contenant des petits grains de SiC, engendrer une expansion très significative. A titre d'exemple, les mesures dilatométriques effectuées pendant 50 heures sous air à 1200°C, ont permis d'estimer des expansions pouvant atteindre 6 % dans le cas du béton B-SF60, et de 8 % dans le cas du béton B-CV85, au bout de 3 ans.

Il convient de rappeler que toutes les valeurs mentionnées dans ce chapitre, résultent d'analyses réalisées en laboratoire sous air sec. Les cinétiques d'oxydation du carbure de silicium sont, en outre, connues pour être fortement accélérées en présence de vapeur d'eau [Opil-99], et la présence d'alcalins est aussi susceptible, par ailleurs, de favoriser les mécanismes de diffusion dans la couche de silice. Ces deux derniers points n'ayant pas été considérés au cours de cette étude, les estimations apportées ici devront donc vraisemblablement être majorées dans les conditions réelles d'utilisation en UVEOM.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [Auvr-03] J. M. Auvray, «Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle», thèse, Université de Limoges, 2003.
- [Anto-05] G. Antonini, «Traitements thermiques des déchets, procédés et technologies associées», Technique de l'Ingénieur, G 2 051-1, 2005, 2-3.
- [Cost-80] J. A. Costello, R. E. Tressler, «Oxidation kinetics of hot-pressed and sintered α -SiC», Journal of the American Ceramic Society, 64-6, 1980, 327-331.
- [Cost-86] J. A. Costello, R. E. Tressler, «Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics : I, in Dry Oxygen», Journal of the American Ceramic Society, 69, 9, 1986, 674-681.
- [Donc-08] A. Doncieux, «Communication privée», réunion d'avancement du programme DRuIDe, Limay, 2008.
- [Donc-09] A. Doncieux, «Communication privée», réunion d'avancement du programme DRuIDe, Albi, 2009.
- [Harr-95] G. L. Harris, «Properties of silicon carbide», materials science research center of excellence Howard University, Washington DC, USA, édition Gary L Harris 1995.
- [Hou-08] X. Hou, G. Zhang, K. C. Chou, «Influence of particule size distribution behavior of SiC powder», Journal of Alloys and Compounds, 477, 1-2, 2008, 166-170.
- [Hou-09] X. M. Hou, K. C. Chou, F. S. Li, «A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide», Ceramics International 35, 2009, 603-607.
- [More-00] K. L. More, P.F. Tortorelli, M. K. Ferber, J. R. Keiser, «Observations of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressures», Journal of the American Ceramic Society, 83 [1], 2000, 211-213.
- [Opil-99] E. J. Opila, «Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure», Journal of the American Ceramic Society, 82, 3, 1999, 625-636.
- [Pena-02] O. Penas, «Etude de composites SiC/SiBC à matrice multiséquencée en fatigue cyclique à hautes températures sous air», thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [Quan-05] J. Quanli, Z. Hainjun, L. Suping, J. Xiaolin, «Effect of particule size on oxidation of silicon carbide powders», Ceramics International, 33, 2007, 309-313.
- [Vaug-90] W. L. Vaughn, H. G. Maahs, «Activate-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air», Journal of the American Ceramic Society, 73, 6, 1990, 1540-1543.

[Vick-07] I. Vickridge, J. Ganem, Y. Hoshino, I Trimaille, «Growth of SiO₂ on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms», Journal of Physics D: Applied physics, 40, 2007, 6254-6263.

Chapitre V : Comportement en traction à haute température
des bétons

I Introduction

La connaissance du comportement mécanique des matériaux réfractaires à base de carbure de silicium dans un large domaine de température est nécessaire à une meilleure compréhension des mécanismes susceptibles de provoquer leur dégradation en service dans les UVEOM. L'objectif de ce chapitre est de présenter le comportement en traction uniaxiale de ces matériaux, ainsi que la méthodologie d'analyse des résultats dont certains, obtenus à température ambiante sur des éprouvettes prétraitées à 110°C, ont déjà été présentés dans le chapitre III § II.1.3. Ce chapitre s'articule autour de deux parties.

La première est consacrée à l'étude du comportement mécanique en traction à température ambiante des deux bétons réfractaires (B-SF60, B-CV85) traités sous atmosphère oxydante (air) à différentes températures (de 110°C à 1200°C), couvrant l'étendue du gradient thermique établi au sein du réfractaire en service. Ces résultats permettront d'évaluer l'influence de ces traitements thermiques préalables sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Une meilleure compréhension du comportement de ces matériaux en service nécessite également une caractérisation à haute température correspondant mieux à leurs conditions réelles d'utilisation. La seconde partie s'intéresse donc au comportement en traction des deux bétons à différentes températures d'essais (800°C et 1200°C). Ces températures ont été choisies par cohérence avec la température moyenne de fonctionnement (900°C) rencontrée dans les UVEOM en utilisation nominale [Bros-08].

Dans ces deux parties, nous présenterons une comparaison qualitative de nos résultats de traction avec des essais de flexion 4 points réalisés par ailleurs au CROMeP [Mich-08] dans le cadre du programme DRuIDe. Ces essais, effectués dans les mêmes conditions de température de traitement et d'essais que les nôtres, viendront appuyer l'interprétation proposée des phénomènes.

II Comportement mécanique à température ambiante après traitements thermiques à l'air

II.1 Résultats expérimentaux

Les essais de traction à température ambiante ont été effectués sur des éprouvettes ayant été traitées préalablement une heure à différentes températures (110°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C) avec une vitesse de montée de 5°C/min. Pour chaque température, au moins

deux essais ont été réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Pour ces essais, un pilotage de la charge a été effectué. Ce type d'asservissement a été validé après confirmation de l'absence de comportement post-pic à température ambiante lors d'un essai réalisé en asservissement de déplacement. On rappelle que la vitesse de sollicitation est de 0,25 MPa/s et que les modules d'Young, notés E_0 à température ambiante, sont estimés à partir du pied de courbe contrainte-déformation (régression linéaire entre 0 et 0,5 MPa) afin de s'affranchir de l'endommagement pouvant intervenir pour des faibles niveaux de contrainte. Pour des raisons de lisibilité un seul essai est représenté sur les figures.

II.1.1 Cas du béton B-SF60

La Figure 5. 1 présente les courbes contrainte-déformation associées au comportement en traction du béton B-SF60 après traitement thermique préalable et précise les valeurs du module d'Young obtenues à partir de la moyenne des deux essais réalisés pour chaque température de traitement.

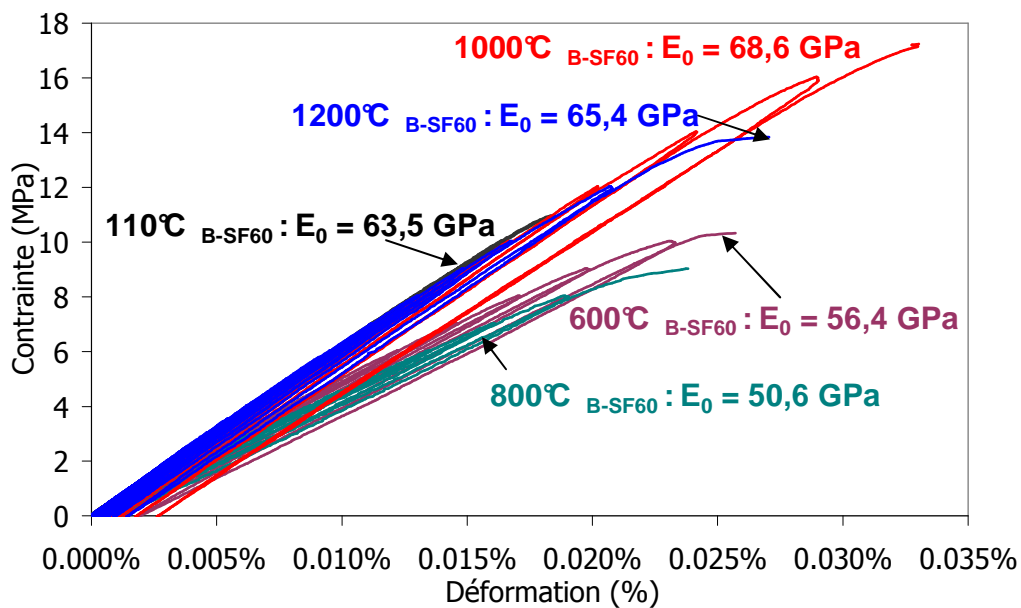


Figure 5. 1 : Courbe contrainte-déformation obtenues pour le béton B-SF60 sollicité en traction à température ambiante après traitement thermique à différentes températures.

Si l'on examine ces courbes dans leur ensemble, on constate que le comportement non-linéaire est très peu développé. Nous sommes ici en présence d'un comportement que l'on peut qualifier de quasi-élastique linéaire. Le Tableau 5. 1 rassemble les propriétés mécaniques obtenues sur le béton B-SF60 en fonction de la température de traitement préalable.

Température de traitement	E_0 (GPa)		Traction			
	Traction	Echographie ultrasonore	σ_{Max} (MPa)		ϵ_{Max} (%)	
			1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai	1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai
110°C	63,5 ± 1,4	65,0	5,1	10,9	0,008	0,018
600°C	56,4 ± 2,5	43,1	10,3	11,6	0,027	0,002
800°C	50,6 ± 1,4	44,9	9,0	11,3	0,023	0,030
1000°C	68,6 ± 2,1	71,8	17,2	10,0	0,035	0,018
1200°C	66,4 ± 3,3	69,1	13,8	10,0	0,028	0,022

Tableau 5. 1 : Evolution des propriétés mécaniques du B-SF60 obtenues par les deux techniques (traction et échographie ultrasonore) en fonction de la température de traitement thermique.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux valeurs de E_0 extraites des courbes de la Figure 5. 1 et résumées dans le tableau 5. 1, une décroissance significative de ce paramètre est observée de 110°C jusqu'à 800°C (chute d'environ 25%). Cette perte de rigidité est associée à une augmentation de la déformation maximale (Fig. 5. 2) passant en moyenne d'environ 0,013% après traitement à 110°C à 0,026% après traitement à 800°C et à une légère non-linéarité du comportement, probablement attribuable à des modifications de la microstructure intervenant dans cet intervalle de température.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre III-§ II-2.1, le béton passe par une phase de déshydratation (vers 250°C-300°C) entraînant une augmentation de la porosité (cf. Chapitre III, § II-4.1) et se traduisant également par le développement d'un endommagement au sein de la matrice.

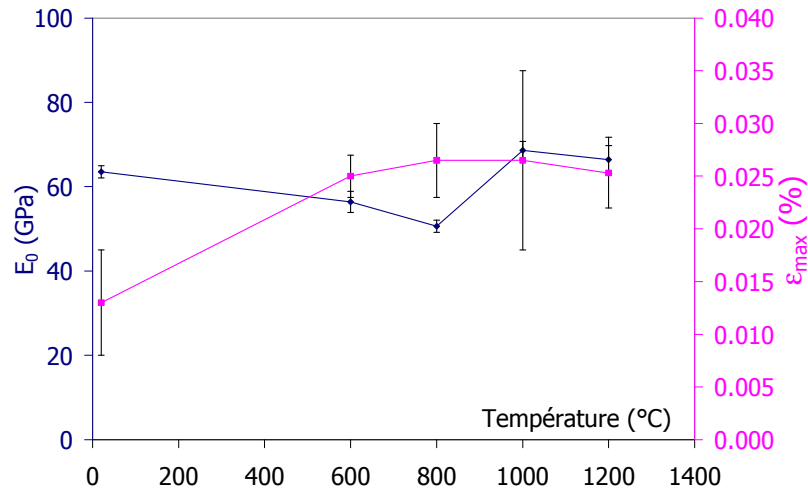


Figure 5. 2 : Evolution du module d'élasticité (E_0) et de la déformation maximale (ϵ_{max}) mesurés à 20°C en fonction de la température de traitement préalable pour le béton B-SF60.

Pour des traitements supérieurs à 800°C, les modules d'élasticité ont tendance à augmenter sensiblement, passant de 50 GPa après cuisson à 800°C, à environ 69 GPa après traitement à 1000°C. La présence en quantité importante de phases silico-alumineuses dans la composition du béton B-SF60 (environ 36 %) permet de penser à la formation à haute température d'une phase vitreuse de faible viscosité facilitant le frittage et la guérison des microfissures présentes initialement au sein du matériau.

On remarque également que les valeurs de σ_{Max} rapportées dans le Tableau 5. 1 sont relativement dispersées. Ceci est caractéristique d'un comportement fragile.

II.1.2 Cas du béton B-CV85

La Figure 5. 3 présente les courbes contrainte-déformation obtenues en traction à température ambiante pour le B-CV85 traité aux mêmes températures. Un comportement élastique linéaire fragile identique à celui de B-SF60 est également observé. Toutefois, les valeurs du module d'Young sont significativement plus élevées pour B-CV85 que pour B-SF60, en relation avec la teneur en masse de SiC contenue dans les deux bétons (85 % de SiC pour B-CV85 ; 60 % de SiC pour B-SF60).

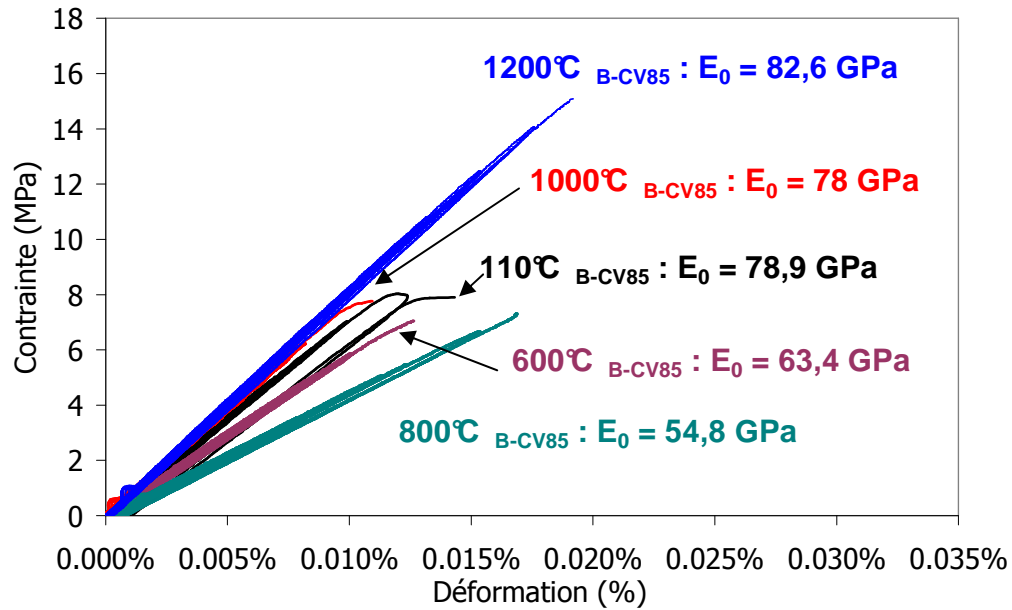


Figure 5. 3 : Courbe contrainte-déformation obtenues pour le béton B-CV85 sollicité en traction à température ambiante après traitement thermique à différentes températures.

Le Tableau 5. 2 rassemble les propriétés mécaniques obtenues sur le béton B-CV85 en fonction de la température de traitement préalable.

Température de traitement	E_0 (GPa)		Traction			
	Traction	Echographie ultrasonore	σ_{Max} (MPa)		ϵ_{Max} (%)	
			1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai	1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai
110°C	78,9 ± 3,3	84,5	5	7,9	0,006	0,014
600°C	63,4 ± 1,2	54,1	3,7	7	0,006	0,012
800°C	54,8 ± 7,4	52,6	5	7,3	0,008	0,016
1000°C	78,0 ± 4,6	79,2	7,7	6,8	0,008	0,016
1200°C	88,4 ± 5,8	89	15	14,8	0,019	0,018

Tableau 5. 2 : Evolution des propriétés mécaniques du B-CV85 obtenues par les deux techniques (traction et échographie ultrasonore) en fonction de la température de traitement thermique.

L'observation des courbes de la Figure 5. 3 et l'analyse des données du Tableau 5. 2 montrent que les résultats associés aux bétons B-CV85 présentent une tendance similaire à celle observée précédemment sur le béton B-SF60. Cependant, la chute du module d'Young à 800°C semble ici plus marquée (perte de plus de 40 % de la rigidité entre 110°C et 800°C). Par ailleurs, pour ce matériau, il semble que l'augmentation de la déformation maximale

associée à cette chute de rigidité soit plus modérée (cf. Figure 5. 4), de l'ordre de 20 % en moyenne alors qu'elle atteignait pratiquement 100 % pour le béton B-SF60 dans la même gamme de température.

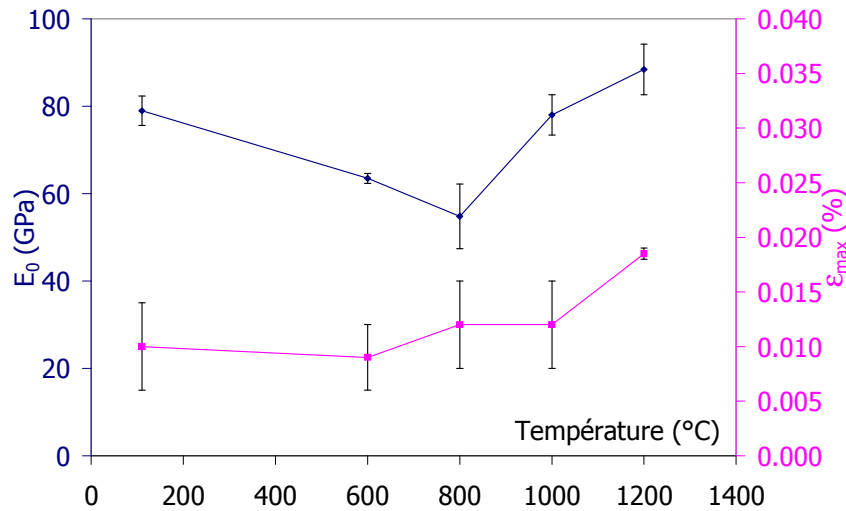


Figure 5. 4 : Evolution du module d'élasticité (E_0) et de la déformation maximale (ϵ_{max}) en fonction de la température de traitement préalable pour le béton B-CV85.

Au delà de la température de traitement de 800°C, le module d'élasticité (E_0) augmente à nouveau ainsi que la déformation maximale (ϵ_{max}). Ce comportement est cohérent avec l'analyse du chapitre III traitant de l'évolution des propriétés d'élasticité (voir § II.2.1, Tableau 3. 12). Une légère augmentation de ϵ_{max} entre les températures de traitement de 800°C et de 1200°C est observée.

Il apparaît que les valeurs de σ_{max} sont dispersées comme dans le cas du béton B-SF60.

II.2 Analyse des résultats

II.2.1 Module d'élasticité (E_0)

L'évolution du module d'Young, en fonction de la température de traitement préalable, est présentée dans la Figure 5. 5 pour les deux bétons. Il a déjà été observé que, après traitement à 110°C, le matériau B-CV85 est beaucoup plus rigide (≈ 79 GPa) que le matériau B-SF60 (≈ 64 GPa), du fait de la plus grande proportion de SiC contenue dans sa formulation.

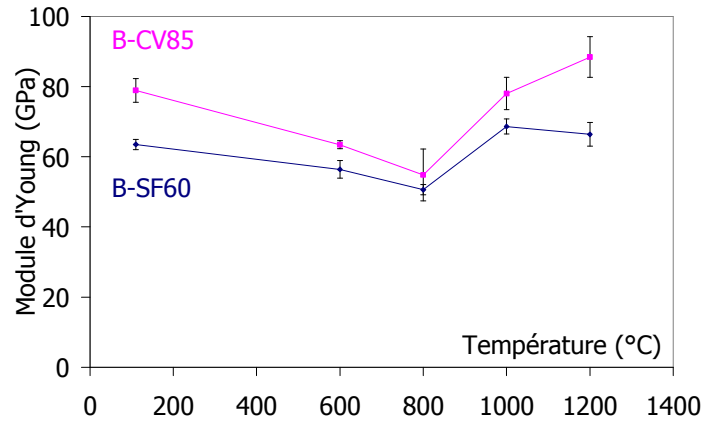


Figure 5. 5 : Evolution du module d'élasticité (E_0) mesuré en traction en fonction de la température de traitement préalable pour les deux bétons étudiés.

Lors du premier cycle thermique, des transformations microstructurales significatives ont lieu dans la matrice cimentaire des bétons réfractaires. La déshydratation du ciment entraîne une chute du module d'élasticité (accroissement de la porosité) des bétons. Cette chute du module d'Young, observée après traitement réalisé entre 110°C et 600°C, peut atteindre 20 % dans le cas du béton B-CV85 et se limite à 12 % dans le cas du béton B-SF60.

Les deux produits présentent une évolution physico-chimique des phases cimentaires assez similaire entre 600°C et 800°C. Ceci se traduit par une faible décroissance du module d'Young de manière identique pour les deux bétons.

Au delà d'une température de traitement de 800°C et jusqu'à 1000°C, les deux bétons présentent une augmentation du module d'Young significative (gain d'environ 40 %) liée à une évolution physico-chimique assez semblable pour les deux matériaux (frittage résultant du passage à haute température, transformations de phase, etc.). Toutefois, pour une température de traitement de 1200°C, les valeurs de leur module d'Young, après retour à l'ambiante, suivent une tendance opposée. Dans le cas du béton B-CV85, l'augmentation de E_0 persiste (+ 13 %) alors que pour le béton B-SF60, la relative stagnation (voire la légère diminution) du module peut s'expliquer par des phénomènes d'endommagement au refroidissement issus du différentiel de dilatation existant entre les agrégats de SiC et la matrice qui, nous le rappelons ici, contient une plus grande quantité de phases silico-alumineuse que celle du B-CV85 (cf. chapitre III).

La Figure 5. 6 présente la comparaison des mesures de module réalisées en traction et celles obtenues par échographie ultrasonore.

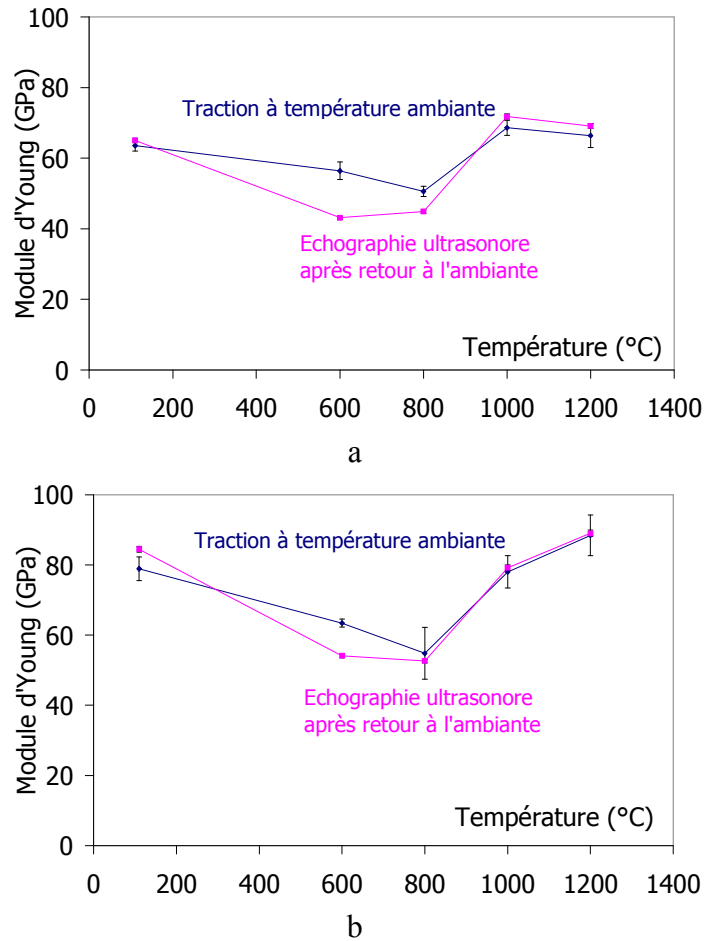


Figure 5. 6 : Comparaison des mesures de module effectuées à température ambiante en traction avec celles obtenues par échographie ultrasonore : a) B-SF60, b) B-CV85.

Une bonne corrélation entre les résultats est obtenue pour les deux matériaux confirmant ainsi la bonne fiabilité des deux techniques de mesure.

II.2.2 Contrainte maximale (σ_{\max})

La Figure 5. 7 présente l'évolution de la contrainte maximale (σ_{\max}) en fonction de la température de traitement préalable pour les deux bétons étudiés. Les barres de dispersion correspondent aux valeurs de deux essais. Les valeurs obtenues pour le béton B-CV85 sont significativement plus faibles que celles mesurées pour le béton B-SF60. Une dispersion des mesures parfois importante est notée. Elle apparaît élevée après traitement thermique à 1000°C du béton B-SF60, ce qui semble dénoter un comportement plus fragile, probablement dû au frittage favorisé par la proportion importante de phase silico-alumineuse dans ce matériau. Il faut cependant rappeler que cette dispersion n'est évaluée que sur deux essais. En outre, une tendance à l'augmentation de la contrainte maximale est observée au delà de 800°C

particulièrement dans le cas du béton B-CV85 et est très probablement liée à la densification de la microstructure (frittage et transformation de phase).

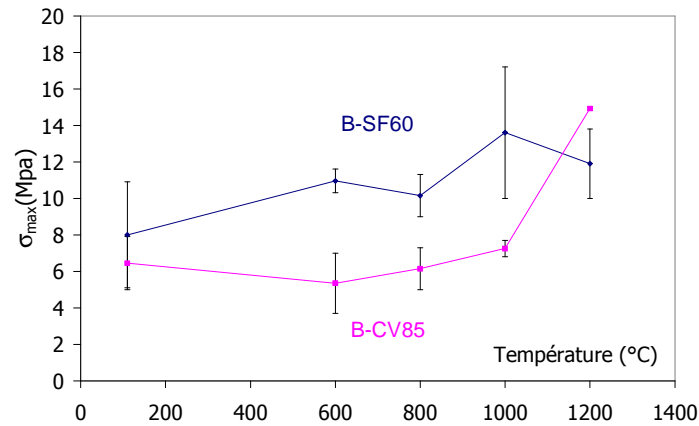


Figure 5. 7 : Evolution de la contrainte max (σ_{\max}) en traction en fonction de la température de traitement préalable pour les deux bétons étudiés.

II.2.3 Déformation maximale (ϵ_{\max})

La Figure 5. 8 présente l'évolution de ϵ_{\max} pour les deux bétons étudiés en fonction de la température de traitement préalable. La plus forte rigidité de B-CV85 conduit à des déformations maximales plus faibles comparées à celles de B-SF60. Pour ce matériau, on observe une évolution importante de max ϵ_{\max} , passant de 0,013 % pour un traitement à 110°C à 0,025 % pour un traitement effectué à 1200°C. En outre, une dispersion importante est obtenue après traitement à 1000°C ce qui est cohérent avec le commentaire précédent à propos de la contrainte maximale.

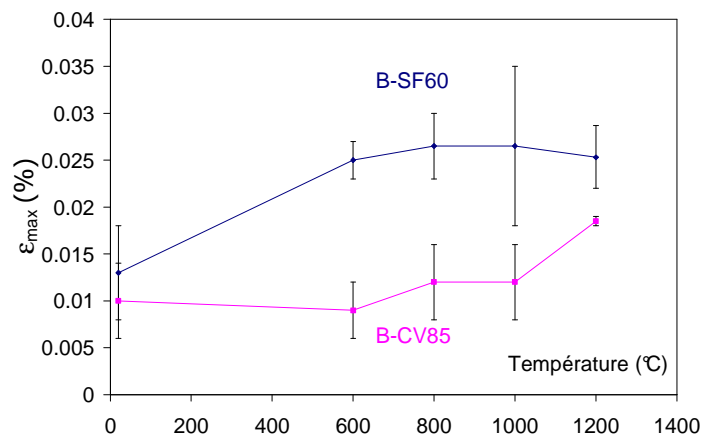


Figure 5. 8 : Evolution de la déformation max (ϵ_{\max}) en fonction de la température de prétraitement pour les deux bétons étudiés.

Les résultats obtenus montrent que l'endommagement initial généré au sein des bétons après traitement thermique préalable (notamment pour le béton B-SF60), augmente leur capacité à supporter des niveaux plus élevés de déformation avant rupture.

II.2.4 Comparaison avec les résultats de flexion 4 points

Les essais de flexion 4 points ont été conduits au CROMeP sur une machine décrite dans l'Annexe 6. La géométrie des éprouvettes testées est de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ [Naza-05, Mich-08].

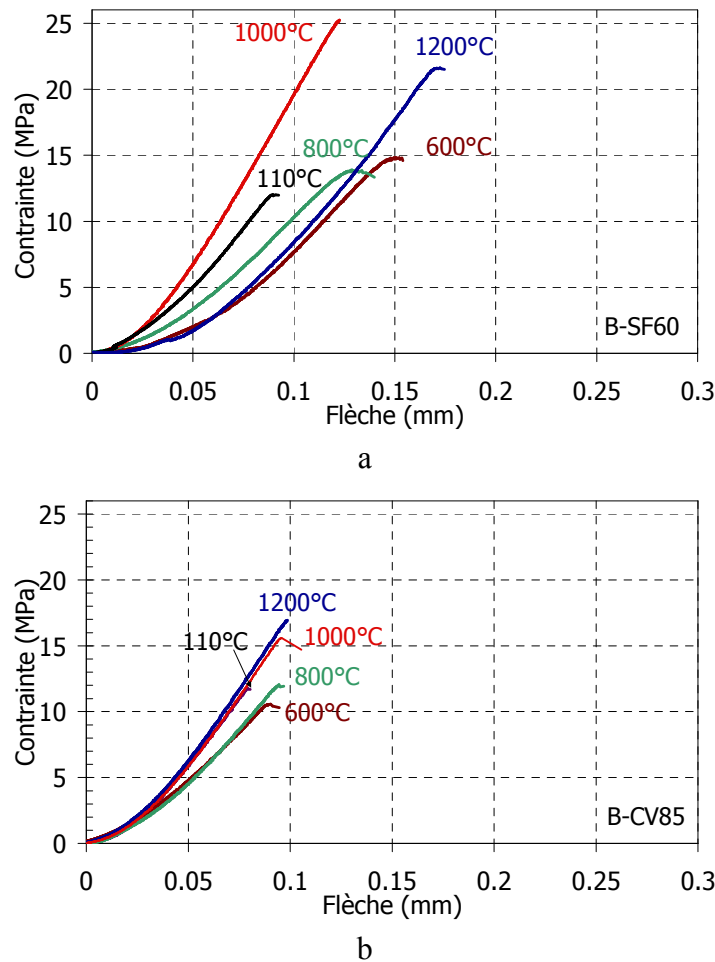


Figure 5. 9 : Comportement des bétons en flexion 4 point à température ambiante après traitement thermique préalable : a) B-SF60, b) B-CV85.

La Figure 5. 9 illustre l'évolution de la contrainte en fonction de la flèche pour les deux bétons. La comparaison des résultats de traction et de flexion dans les mêmes conditions de traitement thermique nous a permis de noter quelques remarques importantes. Hormis la courbure des pieds de courbe inhérente à la mise en place des éprouvettes, un comportement similaire à celui obtenu en traction (quasi-élastique linéaire) est constaté pour chaque température de traitement en flexion 4 points. Comme cela est observé classiquement, les

contraintes à rupture en flexion sont plus importantes que celles trouvées en traction uniaxiale. La Figure 5. 10 présente l'évolution de la contrainte à rupture en flexion 4 points en fonction de la température de traitement préalable, comparée à celle de la contrainte en traction uniaxiale.

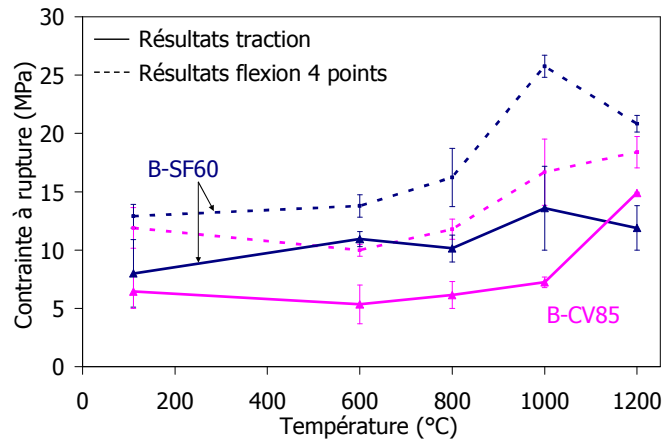


Figure 5. 10 : Evolution de la contrainte à rupture en flexion 4 points et en traction uniaxiale à température ambiante après traitement thermique à différente température pour les deux bétons étudiés.

On constate une bonne cohérence qualitative entre les deux évolutions.

III Comportement mécanique en fonction de la température

Le paragraphe précédent a permis de mieux appréhender le comportement en traction des deux bétons à température ambiante après un traitement thermique préalable. Toutefois, une meilleure compréhension du comportement thermomécanique de ces matériaux nécessite également une caractérisation à haute température correspondant plus à leurs conditions réelles d'utilisation. Cette partie permet d'obtenir les courbes de comportement en traction des deux bétons pour les températures 800°C et 1200°C après un palier isotherme d'une heure. Compte tenu du caractère visco-plastique attendu à haute température et donc de l'existence d'une partie post-pic sur les courbes contrainte-déformation, les essais de traction en température ont, cette fois ci, été pilotés en déplacement.

III.1 Résultats expérimentaux

Comme à température ambiante, deux essais ont été effectués pour chaque température et la valeur donnée pour le module d'Young correspond à la moyenne de celles évaluées en pied de courbe pour les deux essais. Les courbes présentées concernent un seul essai.

III.1.1 Cas du béton B-SF60

La Figure 5. 11 illustre le comportement mécanique du B-SF60 en température et présente les valeurs obtenues du module Young.

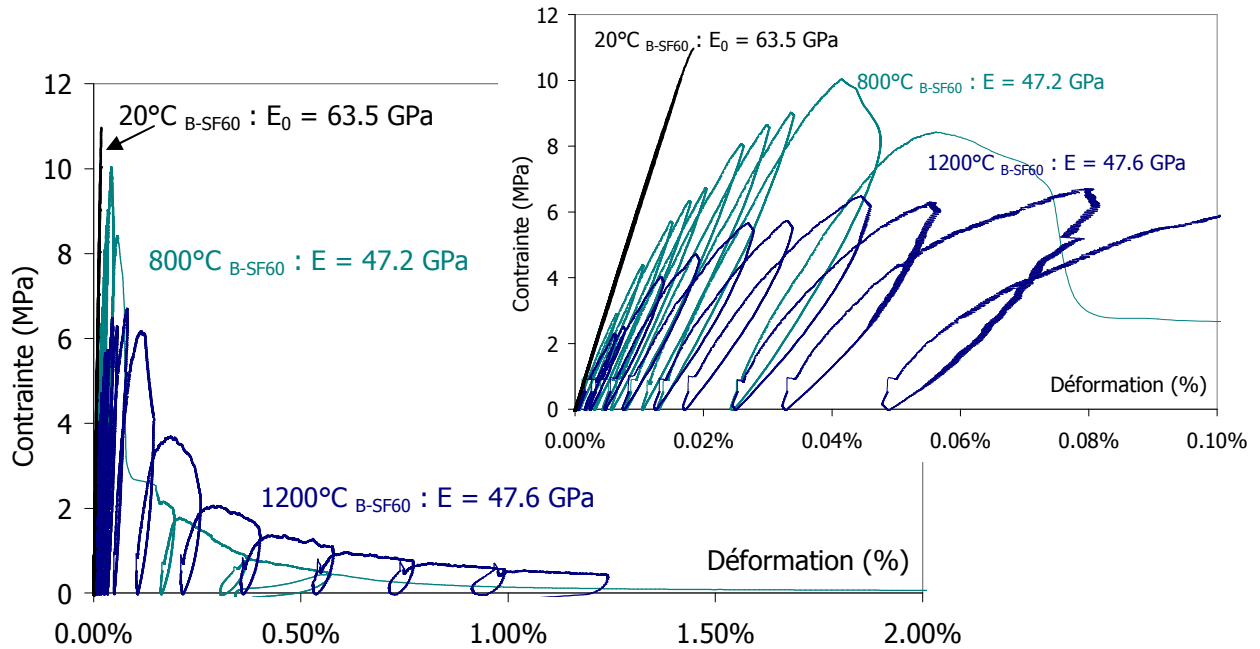


Figure 5. 11 : Courbes contrainte-déformation illustrant le comportement mécanique du B-SF60 en traction à différentes températures.

On observe un comportement élasto-visco-plastique avec apparition d'un épisode post-pic pour les essais réalisés à 800°C et à 1200°C, contrairement à l'essai à 20°C qui montre un comportement quasi-élastique linéaire fragile. Notons aussi que le module d'Young diminue de 63,5 GPa à 20°C jusqu'à ≈ 47 GPa à haute température (Tableau 5. 3).

Température de traitement	E (GPa)		Traction			
	Traction	Echographie ultrasonore	σ_{Max} (MPa)		ϵ_{Max} (%)	
			1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai	1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai
20°C	63,5 ± 1,4	65	5,10	10,90	0,008	0,018
800°C	47,2 ± 2,8	55	8,11	10,04	0,100	0,041
1200°C	47,6 ± 0,3	95	6,81	8,08	0,080	0,047

Tableau 5. 3 : Evolution des propriétés mécaniques du B-SF60 obtenues par traction et échographie ultrasonore en fonction de la température d'essai.

On remarque que les valeurs du module d'Young mesurées par traction et échographie ultrasonore sont identiques à température ambiante mais que le module évalué à haute température par traction est plus faible que celui évalué par échographie ultrasonore.

III.1.2 Cas du béton B-CV85

La Figure 5. 12 illustre le comportement mécanique du B-CV85 en température et présente les valeurs obtenues du module Young. Comme dans le cas du béton B-SF60, le B-CV85 présente un comportement à caractère élasto-visco-plastique (avec post-pic) à haute température qui implique une croissance importante de la déformation avec la température. Les modules d'Young à haute température sont plus faibles que celui mesuré à 20°C.

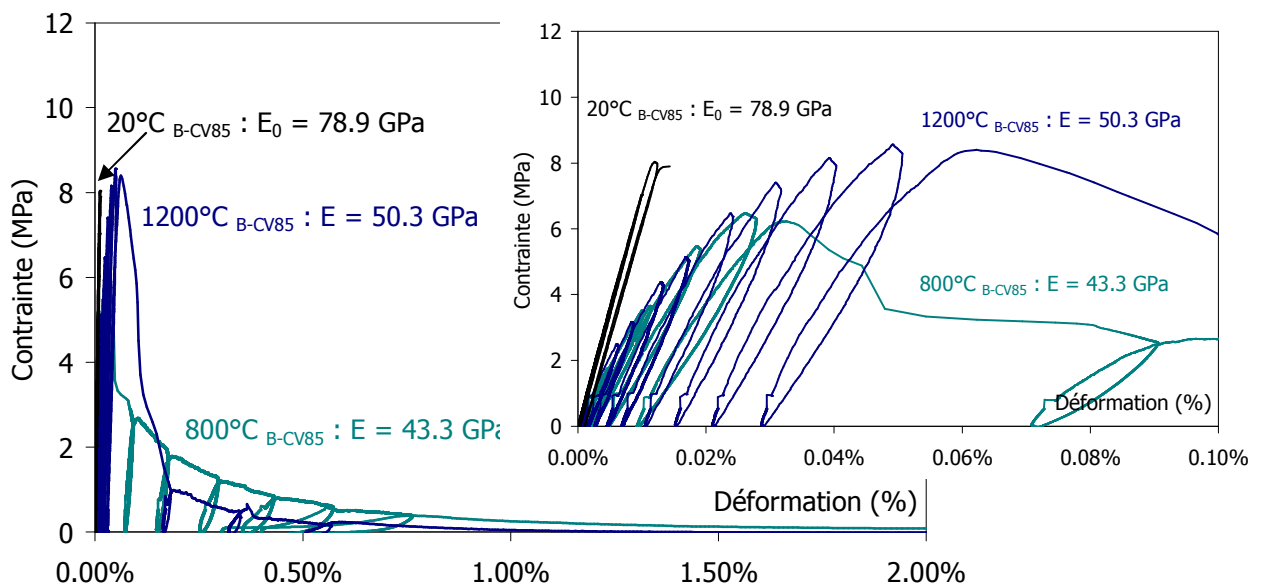


Figure 5. 12 : Courbes contrainte-déformation illustrant le comportement mécanique du B-CV85 en traction à différentes températures.

Le Tableau 5. 4 présente les propriétés mécaniques obtenues en traction et par échographie ultrasonore, en fonction de la température d'essai pour le béton B-CV85.

On retrouve comme dans le cas du béton B-SF60 que le module d'Young à haute température est plus élevé en échographie ultrasonore qu'en traction.

Température de traitement	E (GPa)		Traction			
	Traction	Echographie ultrasonore	σ_{Max} (MPa)		ϵ_{Max} (%)	
			1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai	1 ^{er} essai	2 ^{eme} essai
20°C	78,9 ± 3,3	84,5	5,0	7,90	0,006	0,014
800°C	37,6 ± 5,6	58,0	4,7	6,47	0,063	0,026
1200°C	50,8 ± 0,5	90,0	6,0	8,55	0,035	0,049

Tableau 5. 5 : Evolution des propriétés mécaniques du B-CV85 obtenues par traction et échographie ultrasonore en fonction de la température d'essai.

III.2 Analyse des résultats

III.2.1 Module d'élasticité (E)

La Figure 5. 13 compare les évolutions du module d'Young en fonction de la température à la montée obtenues, soit de manière continue par technique ultrasonore, soit de manière discrète grâce aux essais de traction.

Une légère divergence est constatée à partir de 800°C et devient plus importante à 1200°C. La forte sensibilité à la vitesse de sollicitation traduit l'existence d'une contribution croissante de la viscosité dans le comportement du matériau, rendant la mesure de E dépendante de la vitesse de sollicitation. En d'autres termes, la vitesse de sollicitation élevée, correspondant aux mesures ultrasonores, induit naturellement des valeurs de E plus importantes qu'en traction, même si une légère différence entre les résultats issus des deux techniques est déjà observable à 20°C [Kakr-07]. De plus, cette différence peut-être également liée à la méthode d'évaluation du module d'Young au pied de courbe qui correspond à une déformation de l'ordre de $0,3 \cdot 10^{-5}$ % en échographie ultrasonore alors quelle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ % en traction [Lero-08].

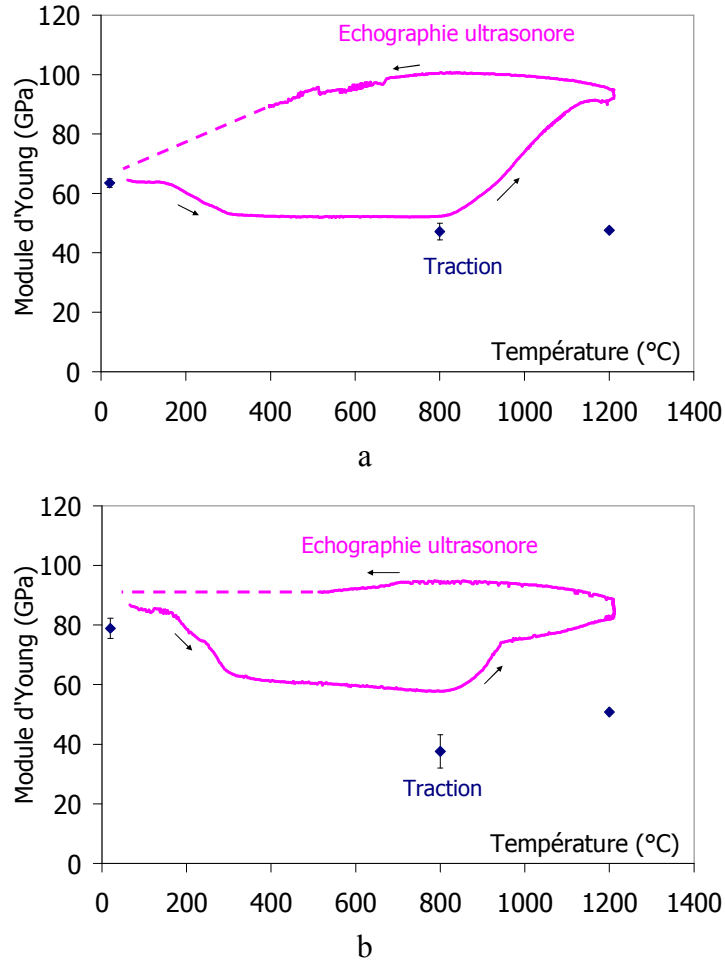


Figure 5. 13 : Comparaison de l'évolution du module d'Young en fonction de la température obtenue par échographie ultrasonore et par essai de traction : a) B-SF60, b) B-CV85.

III.2.2 Contrainte maximale (σ_{\max})

L'évolution de la contrainte maximale en fonction de la température d'essai ($\sigma_{\max}=f(T)$) pour les deux bétons est présentée dans la Figure 5. 14

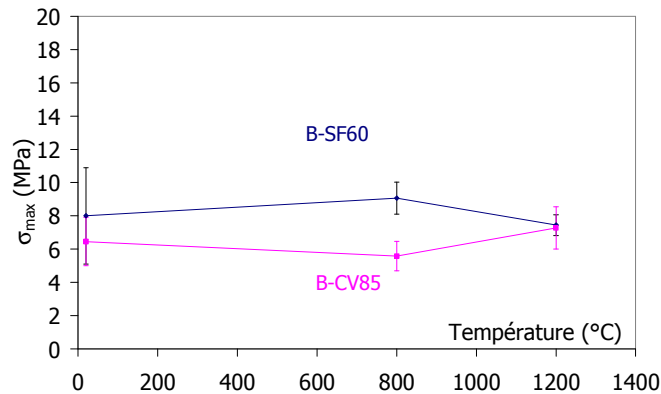


Figure 5. 14 : Evolution de la contrainte maximale (σ_{\max}) mesurée en traction pour les deux bétons en fonction de la température d'essai.

Si l'on analyse globalement ces courbes, on constate une variation très modeste de cette caractéristique avec la température d'essai, et ceci pour les deux matériaux. Les valeurs assez faibles de σ_{\max} obtenues en température (notamment à haute température) pour les deux bétons comparées à celles mesurées à température ambiante après traitement à ces mêmes températures, sont probablement la conséquence d'une faible cohésion entre la phase liante et les granulats favorisée par la présence d'une phase de faible viscosité [Kakr-07, Yeug-06]

III.2.3 Déformation maximale (ϵ_{\max})

Comme à température ambiante la Figure 5. 15 représente l'évolution de la déformation maximale en fonction de la température d'essai ($\epsilon_{\max}=f(T)$). Les résultats de ϵ_{\max} obtenus pour chaque température d'essai et principalement pour les hautes températures font apparaître une augmentation significative de ce paramètre par rapport aux valeurs mesurées lors d'essais à température ambiante après traitement préalable. La raison invoquée dans le paragraphe précédent et relative à la présence d'une phase de faible viscosité contribuant au développement d'une plasticité à partir de 800°C jusqu'à 1200°C trouve ici une nouvelle confirmation.

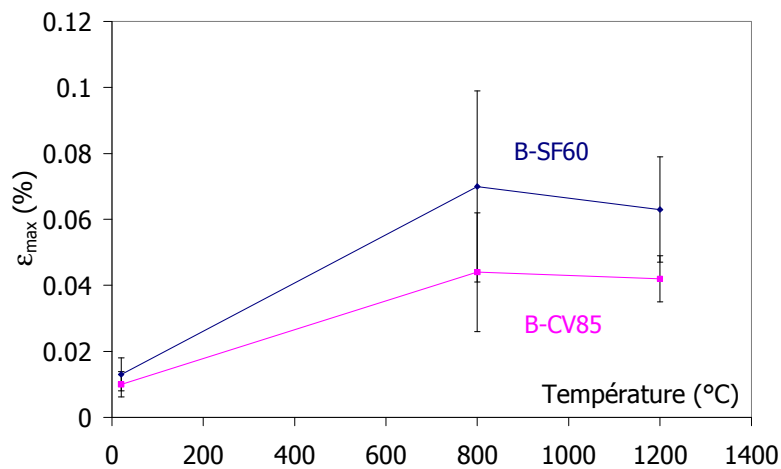


Figure 5. 15 : Evolution de la déformation maximale (ϵ_{\max}) mesurée en traction pour les deux bétons en fonction de la température d'essai.

III.2.4 Comparaison avec les résultats de flexion 4 points

Comme à température ambiante, les résultats obtenus en traction uniaxiale en température peuvent être comparés à ceux obtenus en flexion 4 points au CROMeP aux mêmes températures. La Figure 5. 16 présente les différents comportements à 20°C, 800°C et 1200°C.

Comme vu précédemment, on observe pour les deux bétons un comportement plutôt linéaire élastique pour les essais à 20°C. A 800°C apparaît le début d'un comportement visco-plastique pour finalement évoluer vers un caractère fortement visco-plastique à 1200°C. Ce comportement est fortement prononcé particulièrement dans le cas du béton B-SF60. Ces constatations sont cohérentes avec le comportement observé en traction uniaxiale (cf. Figure 5. 11).

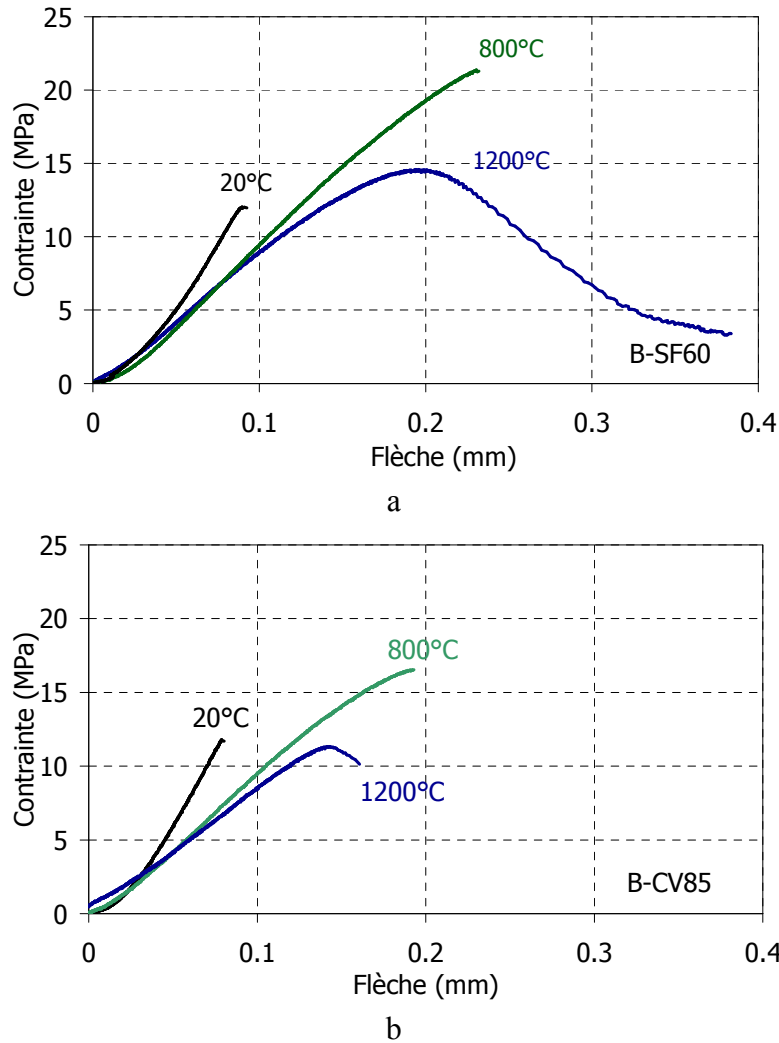


Figure 5. 16 : Comportement en température des bétons en flexion 4 point:
a) B-SF60, b) B-CV85

Pour confronter les résultats issus des deux types d'essais, la Figure 5. 17 représente l'évolution en fonction de la température d'essai des valeurs du module d'Young obtenues en traction et des valeurs de la pente (P_f) calculées à partir de la partie linéaire des courbes de la Figure 5. 16 et appelée ici rigidité apparente.

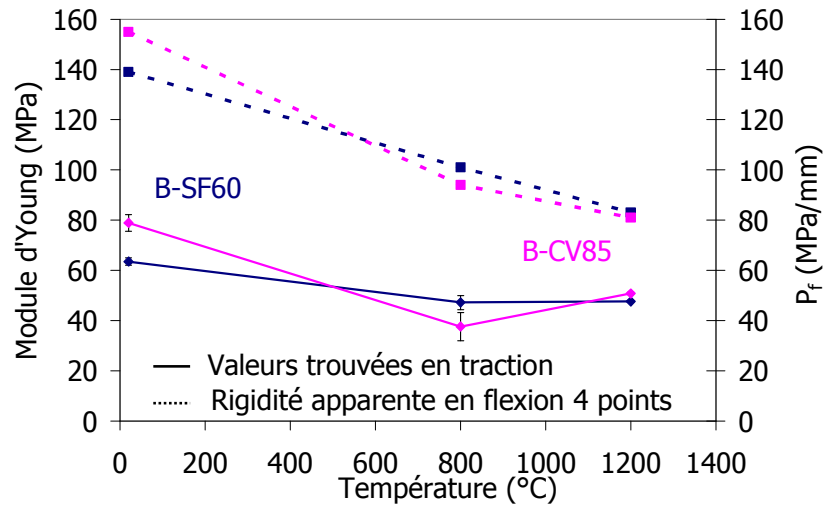


Figure 5. 17 : Evolution du module d'Young obtenu en traction et de la pente P_f calculée en flexion 4 points en fonction de la température d'essai pour les deux bétons étudiés.

L'évolution de ces deux caractéristiques semble être analogue pour les deux bétons, avec un maximum à 20°C et une chute importante à haute température.

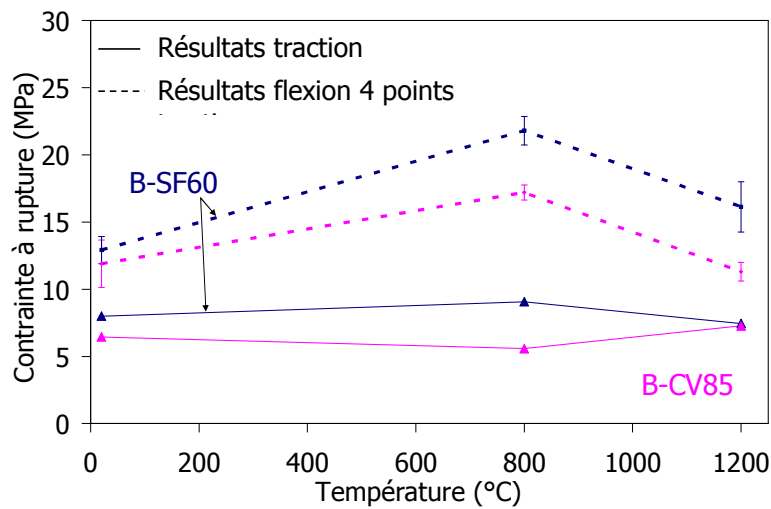


Figure 5. 18 : Contraintes à rupture des deux bétons en température obtenus par traction et flexion 4 points.

De la même manière, l'évolution des contraintes maximales issues de la traction et de la flexion semble suivre une tendance analogue avec des valeurs de contrainte à rupture plus importantes en flexion 4 points qu'en traction.

IV Conclusion

L'étude du comportement mécanique des deux bétons en traction uniaxiale a permis de dégager des conclusions importantes sur l'évolution du type de comportement suivant la température d'essai et le type de traitement thermique préalable.

- 1- A température ambiante et quelque soit le type de traitement thermique préalable, les deux bétons présentent un comportement sensiblement élastique linéaire avec une fragilité accentuée après traitement à 1000°C à l'air. Les modules d'élasticité mesurés à partir des courbes de traction sont très proches de ceux évalués par échographie ultrasonore et montrent dans les deux cas une rigidification après traitement thermique à haute température.
- 2- Les essais de traction effectués à 800°C et 1200°C mettent en évidence un comportement visco-plastique surtout à 1200°C où, par ailleurs, une valeur plus faible du module d'Young mesuré en traction par rapport à celle mesurée en échographie ultrasonore est observée. Cet effet, déjà constaté dans d'autres réfractaires dont le comportement devient visco-plastique à haute température, s'explique par les vitesses et les amplitudes très différentes en ultrasons et en traction uniaxiale.

La comparaison des résultats d'essais de traction uniaxiale et ceux obtenus par ailleurs sur les mêmes matériaux et avec des conditions expérimentales similaires, fait apparaître des comportements semblables et conforte ces conclusions.

Références bibliographiques du chapitre V

- [Bros-08] J. M. Brossard, «Communication privée», réunion d'avancement du programme DRuIDe», 2008.
- [Naza-05] F. Nazaret, «Durabilité de matériaux céramiques pour outillages SPF», thèse Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [Kakr-07] M. G. Kakroudi, «Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique», thèse, Université de Limoges, 2007.
- [Lero-08] C. Le Roux, Engineer research project, ENSCI de Limoges, 2008.
- [Mich-08] C. Michel, «Communication interne », réunion d'avancement du programme DRuIDe, CREE Saint-Gobain, juin 2008.
- [Yeug-06] E. Y. Fogaing, «Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et bétons réfractaires», thèse, Université de Limoges, 2006.

Conclusion générale

Les bétons réfractaires à liaison hydraulique à base de carbure de silicium font partie de la classe des réfractaires utilisables dans les structures de chaudières d'UVEOM à cause de leur conductivité thermique exceptionnelle pour des céramiques, allée à une réputation de bonne résistance aux contraintes thermomécaniques et une bonne tenue à la corrosion. Cependant, peu de résultats étaient disponibles jusqu'alors dans la littérature, d'une part sur l'évolution de leur comportement mécanique et, d'autre part sur les évolutions dimensionnelles liées aux changements de phases ou aux phénomènes de corrosion, dans des ambiances d'UVEOM, c'est à dire à haute température et en ambiance corrosive.

Le travail présenté dans ce mémoire n'avait pas la prétention de combler de façon exhaustive ce manque de connaissance, qui implique une démarche scientifique longue pour être capable de reproduire à l'échelle du laboratoire des expériences représentatives du couplage de sollicitations mécaniques – thermiques – chimiques très complexes (sur des durées pouvant atteindre plusieurs mois, voire plusieurs années). L'objectif était plus modestement de contribuer à améliorer la connaissance du comportement thermomécanique de ces matériaux en atmosphère oxydante ou non, tout en étant capable de fournir des éléments chiffrés utilisables dans les calculs de structure et de proposer des interprétations des évolutions de propriétés observées en s'appuyant sur des caractérisations microstructurales.

Tout d'abord, les corrélations entre comportement thermomécanique et évolution microstructurale des matériaux ont été étudiées grâce à l'échographie ultrasonore à haute température (permettant le suivi de l'évolution de module d'Young) et grâce à des expériences de dilatométrie. La majorité des mécanismes responsables de ces évolutions se produisant au sein des constituants de la matrice (partie fine du béton), des matériaux simplifiés, à coupure granulométrique inférieure à 200 μm , ont fait l'objet d'une étude spécifique. Le béton réel étant considéré comme un composite matrice + agrégats, les résultats de caractérisation thermomécanique obtenus sur ces matrices ont ensuite été transposés aux bétons et ont ainsi permis d'étayer nos interprétations.

Comme dans tous les bétons réfractaires à liaison hydraulique, la première mise en température ("première chauffe") est une étape cruciale où le matériau subit des transformations irréversibles. Dans un premier temps, afin de déterminer les domaines de température les plus caractéristiques et de s'affranchir des effets d'oxydation du carbure de silicium, des mesures au cours de cycles allant jusqu'à 1400°C sous argon ont été effectuées, permettant de distinguer trois domaines.

- 1- A "basse" température, entre TA et 800°C, les mécanismes de déshydratation de la matrice cimentaire intervenant entre 200°C et 400°C conduisent, comme dans tous les matériaux à liaison hydraulique, à une perte de rigidité et à un retrait irréversibles, plus importants pour B-CV85 que pour B-SF60, conformément aux proportions de ciment dans les deux matériaux.
- 2- Dans un domaine de température "intermédiaire", à partir de 800°C jusqu'à environ 1250°C, les variations de module et dilatométriques sont le résultat de plusieurs phénomènes irréversibles souvent concomitants et contradictoires :
 - d'une part, des phénomènes de retrait provenant du frittage de phases silico-alumineuses (plus important pour B-SF60 que pour B-CV85, compte tenu des proportions de phases silico-alumineuses), mais également de la cristallisation de CA à partir de 900°C qui induit une contraction ;
 - d'autre part, la transformation de CA en CA₂ entre 1000 et 1200°C qui induit une expansion contribuant à la diminution du retrait, et le blocage par le squelette granulaire du retrait de la matrice, qui induit une accommodation partielle des variations de volume dues au frittage et aux changements de phase et dont la conséquence est la fin du retrait dilatométrique et l'augmentation de rigidité jusqu'à 1240°C pour B-SF60 et 1280°C pour B-CV85.
- 3- A "haute" température, à partir de 1240°C (B-SF60) et 1280°C (B-CV85), les propriétés d'élasticité des deux bétons s'effondrent, avec un retrait au-dessus de 1300°C, plus important pour B-SF60. Ces phénomènes sont attribués à la diminution de viscosité des phases vitreuses dans la matrice qui induit un comportement visco-plastique et favorise le frittage.

Au cours du refroidissement, les modules d'Young augmentent régulièrement pour les deux matériaux, d'abord de façon importante avec l'augmentation de viscosité des phases vitreuses jusqu'à 1100°C, puis de façon linéaire, ce qui dénote un comportement de matériau fritté à microstructure stable. On observe également un retrait sensiblement linéaire jusqu'à la température ambiante avec un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 5.10^{-6} K^{-1} , qui correspond sensiblement à celui du SiC. Par ailleurs, une chute significative de module au refroidissement dans B-SF60 est due aux désaccords dilatométriques entre constituants, qui créent des contraintes internes suffisantes pour générer un endommagement. Cet effet

n'apparaît pas dans B-CV85, sans doute à cause de la proportion plus faible de phases silico-alumineuses.

Ces premiers résultats ont mis en évidence la problématique des bétons utilisés comme réfractaires en UVEOM : la température atteinte en paroi "chaude" se situe dans le domaine 2 où le matériau subit des transformations structurales ayant chacune leurs cinétiques propres et ne peut atteindre un état stable (donc des propriétés thermomécaniques stables) que si les conditions d'utilisation (température, temps) le permettent. C'est pourquoi notre étude s'est focalisée ensuite sur les évolutions de module et la dilatométrie au cours de cycles effectués à des températures intermédiaires entre 600°C et 1200°C et sur l'influence d'une atmosphère oxydante (air libre).

Les résultats dans ce domaine de température intermédiaire ont confirmé que des évolutions de module d'élasticité, mais surtout des variations dimensionnelles sont observées en isotherme même pour des paliers courts. Les essais à l'air ont en particulier mis en évidence une relativement faible influence de l'oxydation du SiC sur l'évolution de module d'élasticité en fonction de la température, mais un effet plus marqué en dilatométrie : expansion importante à 1000°C et 1200°C. Cette expansion, plus importante dans le cas des matrices suggère le rôle majeur des particules fines de SiC dans l'effet macroscopique observé sous air sur les bétons.

C'est pour cela qu'une attention particulière a été portée sur l'étude de l'expansion volumique due à l'oxydation du carbure de silicium au sein de ces bétons. Elle s'est appuyée sur des analyses thermogravimétriques et dilatométriques de poudres de SiC seul, de matrices et de bétons, au cours de vieillissements isothermes allant jusqu'à 50 heures, entre 800°C et 1200°C sous air. Les cinétiques de croissance de la couche de silice nous ont permis d'interpréter les gains de masse ainsi que les expansions observés à la fois sur les matrices et sur les bétons complets. Ainsi, les effets d'oxydation constatés macroscopiquement ont pu être corrélés avec l'influence combinée de la teneur et du diamètre médian des grains de SiC présents au sein de la microstructure des produits. En supposant une oxydation à l'air (ce qui encore une fois ne correspond pas à la réalité d'un fonctionnement d'UVEOM, mais est purement indicatif), il est possible d'estimer des expansions pouvant atteindre 6 % dans le cas du béton B-SF60, et 8 % dans le cas du béton B-CV85, au bout de 3 ans à 1200°C.

Les modules d'élasticité n'ayant pas montré de grande sensibilité à l'oxydation pour des temps courts dans la gamme de température considérée, la caractérisation du

comportement mécanique en traction pure a été effectuée après ou au cours de traitements thermiques à l'air. Il a été mis en évidence un comportement élastique linéaire des deux bétons à température ambiante après prétraitements allant de 110°C jusqu'à 1200°C. Les modules d'Young évalués à température ambiante en traction sont en excellente concordance avec ceux évalués par ultrasons. Par ailleurs, les courbes contrainte-déformation des essais en température (800°C et 1200°C) révèlent un comportement élasto-visco-plastique à cause de la présence de phases vitreuses (issues de la composition initiale des matériaux et peut-être aussi de la couche silice produite par oxydation des agrégats de SiC). Ce type de comportement induit un désaccord entre les valeurs de module d'Young évaluées à partir des courbes de traction et celles mesurées en ultrasons.

En définitive, ce travail montre que les réfractaires non façonnés à liaison hydraulique et à base de carbure de silicium ont un comportement thermomécanique de bon niveau pour des réfractaires industriels, mais que, comme tous les matériaux de ce type, ils ne peuvent atteindre leur stabilité microstructurales dans le domaine de température "intermédiaire" (celui des UVEOM), qu'au bout d'un temps très long. Ces mécanismes de "stabilisation" dépendent fortement de la teneur en phase silico-alumineuse de la phase liante. Par ailleurs nous avons mis en évidence l'expansion volumique importante induite par l'oxydation des particules fines de SiC, qui joue un rôle primordial dans les mécanismes de dégradation en service. Il serait souhaitable de pouvoir étudier les mêmes phénomènes dans des ambiances plus proches de celles réellement rencontrées dans un incinérateur. Néanmoins les résultats obtenus contribuent à une meilleure connaissance des paramètres matériaux et fournissent des pistes d'optimisation pour ce type d'application : composition de la phase liante silico-alumineuse, fraction volumique et répartition granulométrique des particules de SiC, etc. Un compromis doit être recherché entre la nécessaire conductivité thermique pour que le réfractaire joue son rôle en tant qu'échangeur thermique et sa résistance à la dégradation par les sollicitations mécaniques – thermiques – chimiques.

Annexes

Annexe 1 : Protocole de polissage

Le mode de préparation d'un échantillon de microscopie électronique à balayage dépend de l'information recherchée, topographie, microstructure ou composition et bien sûr de la nature de l'échantillon et de la forme dans laquelle il se présente : échantillon dur et massif, échantillon biologique, poudre, etc....

Les observations ont été faites sur des poudres et des massifs. Après imprégnation sous vide par une résine et polymérisation, les échantillons sont découpés, puis polis suivant plusieurs étapes : le polissage grossier, le polissage fin et la finition. Toutes ces opérations ont en commun le fait de mettre en contact des particules abrasives avec l'échantillon en présence d'un lubrifiant qui assure simultanément le transport des copeaux et le refroidissement de l'échantillon et de l'abrasif. En détail, le protocole de polissage utilisé dans notre étude est le suivant :

- un polissage partiel pour enlever la résine en surface avec un disque abrasif à base de SiC ;
- ensuite, polissage en utilisant des disques abrasifs type diamant 125, 76, 46, 26, 15 μm successivement en lubrifiant à l'eau ;
- enfin, en utilisant des draps de polissage, avec de la pate diamantée de granulométrie 15, 9, 6, 3, 1 μm dans un diluant comme lubrifiant.

Après polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons puis étuvés à 110°C pendant 48 h.

Annexe 2 : Protocole de traitement thermique des échantillons de mesure de masse volumique et de porosité.

En préalable aux mesures par la technique de poussée hydrostatique, détaillée dans le Chap. II, § III.3, chaque éprouvette subit des traitements thermiques successifs à différentes températures 110, 400, 600, 800, 1000 et 1200°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/min et un palier d'une heure au maximum des températures. . Entre chaque traitement thermique et avant la mesure, l'éprouvette est maintenue en étuve à 110°C pendant 48 h pour éliminer toute trace d'humidité résiduelle pour la détermination de la masse sèche..

Annexe 3 : Détermination de la surface spécifique

La méthode la plus courante pour la détermination de la surface spécifique est la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte à température constante, généralement l'azote [Page-78].

Le schéma de laFigure 1 illustre simplement le principe de la mesure d'une aire spécifique. Lorsque la surface A du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de celle-ci se calcule facilement si l'on connaît :

- la quantité d'adsorbable n_m^a nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire (appelée aussi capacité monomoléculaire) ;
- l'aire σ_m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire.

On peut alors écrire :
$$a = \frac{A}{m^s} = \left(\frac{n_m^a}{m^s}\right) \cdot N_A \cdot \sigma_m$$

avec m^s : Masse de l'adsorbant,

N_A : Constante d'Avogadro.

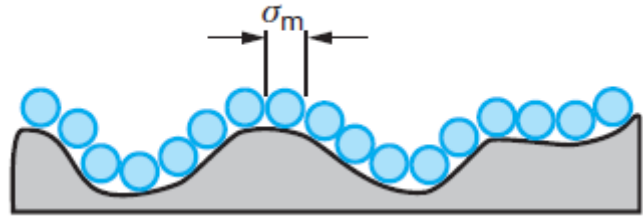


Figure 1: Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant

Pour des raisons de commodité, l'azote est choisi comme adsorbable de référence pour les mesures de routine. Dans le cas où les surfaces spécifiques à mesurer sont très faibles (inférieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$), on est amené à diminuer l'erreur commise sur l'évaluation de la quantité adsorbée, en diminuant la quantité de gaz restant dans la cellule après adsorption, de façon que toute la quantité de gaz mesurée soit presque totalement adsorbée. Cela est réalisable dans le cas du krypton adsorbé à 77 K , température à laquelle la pression de vapeur saturante est considérablement abaissée ($2,32 \text{ mbar}$) [Rouq-03]. Cette solution est utilisée dans le cas de notre poudre de carbure de silicium qui possède une surface spécifique égale à $0,0548 \pm 0,0002 \text{ m}^2/\text{g}$.

Annexe 4 : Mise en évidence de la couche oxydée d'un grain de SiC par MEB

Une tentative de visualisation et de chiffrage de l'épaisseur de la couche de silice formée par oxydation d'un grain de SiC a été menée en microscopie électronique à balayage couplée à une analyse EDS.

La Figure 3 montre une illustration de la couche de silice autour d'un grain de SiC, identifiée par superposition des clichés effectués en EDS avec les éléments Si et O. A noter que le béton avait été fritté sous atmosphère réductrice, avant oxydation pendant 175 h à 1200°C : il s'agit donc d'une procédure différente de celle utilisée dans notre travail où l'oxydation s'est toujours effectuée sur des bétons étuvés à 110°C.

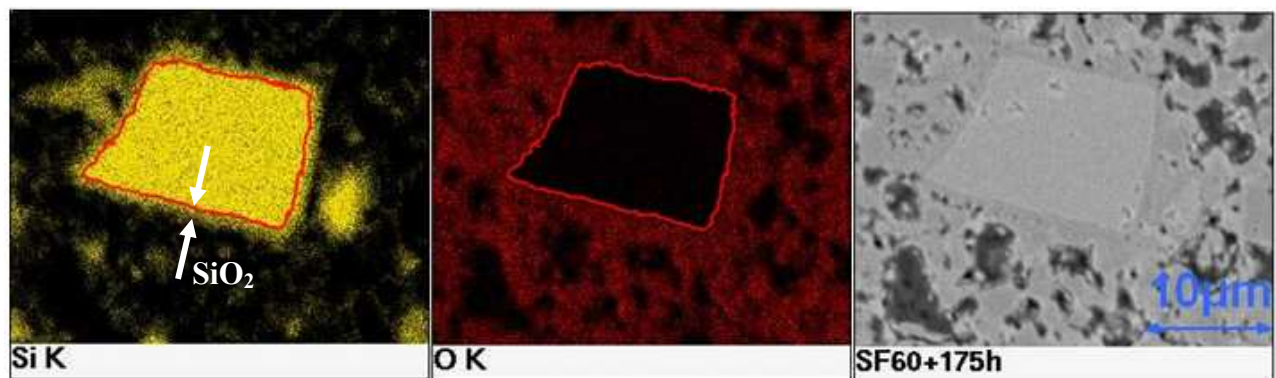


Figure 2 : Microscopie du B-SF60 précuit sous atmosphère réductrice et cuit 175 h sous air à 1200°C [Donc-08].

Néanmoins, l'épaisseur de la couche de SiO₂ sur les clichés de la Figure 2, estimée à 0,8 µm (mesurée en pixels sur 10 points), peut être comparée avec celle (0,43 µm) extrapolée à 175 h (Figure 9 du chapitre IV) à la même température de traitement, 1200°C. Les deux valeurs sont de même ordre de grandeur, ce qui est cohérent si l'on tient compte des différences de conditions d'oxydation déjà mentionnées et de l'erreur due à l'angle de polissage de l'échantillon.

Annexe 5 : Influence de l'atmosphère sur l'expansion

L'impact d'atmosphères plus au moins oxydantes sur l'expansion mesurée aux cours de vieillissements isothermes à 1200°C a également été étudié. La Figure 3 présente l'expansion relative, normalisée par rapport à la valeur en début de palier, mesurée au cours de traitements isothermes à 1200°C pendant 50 h à l'air et sous balayage d'argon.

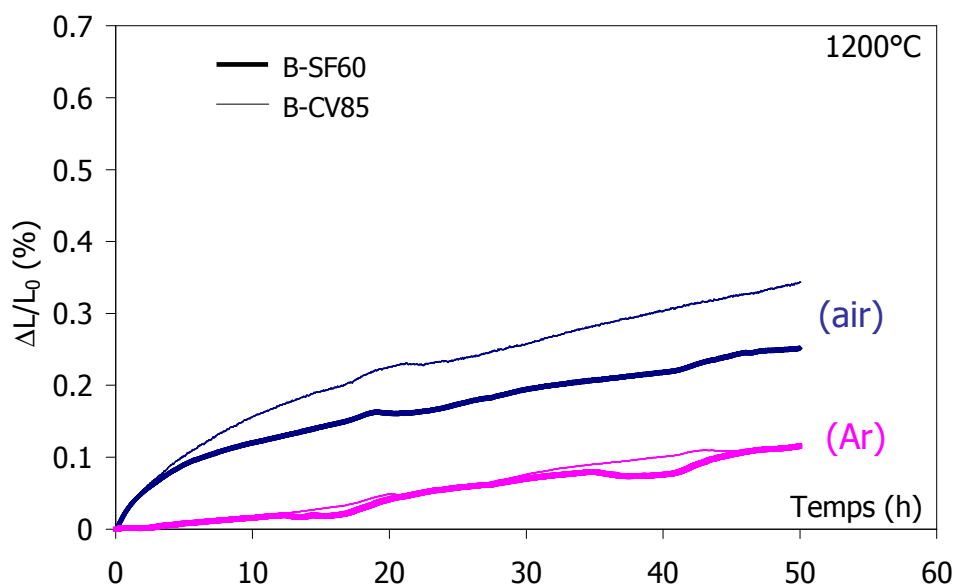


Figure 3 : Expansions dilatométriques de B-SF60 et B-CV85.

De manière surprenante, les résultats révèlent l'existence d'une dilatation, certes de faible amplitude mais significative, sous argon. Deux hypothèses peuvent être proposées. La plus probable est associée à des phénomènes expansifs existant même sous atmosphère neutre et traduisant la formation de phases expansives comme la cristobalite et le di-aluminate de calcium (CA_2). L'amplitude similaire observée pour les deux bétons tend à appuyer cette possibilité. Une seconde hypothèse, qui ne peut être écartée, concerne la présence d'une faible quantité d'oxygène dans l'argon utilisé, suffisante pour induire une faible oxydation conduisant à une faible dilatation.

Annexe 6 : Essai de flexion 4 points (CROMeP)

Les essais de flexion 4 points effectués au CROMeP de 'Ecole des Mines d'Albi, ont été réalisés sur une machine hydraulique MTS 810-50 kN. Les caractéristiques géométriques de l'essai sont : des dimensions de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ pour les éprouvettes, une distance l entre appuis supérieurs de 45 mm et une distance L entre appuis inférieurs de 125 mm (Figure 4). Ces caractéristiques géométriques sont conformes à la norme ISO5013 pour des essais de flexion à haute température sur des bétons réfractaires. Les pièces de chargement mécanique du montage sont en alumine, afin de pouvoir supporter les hautes températures (Figure 5).

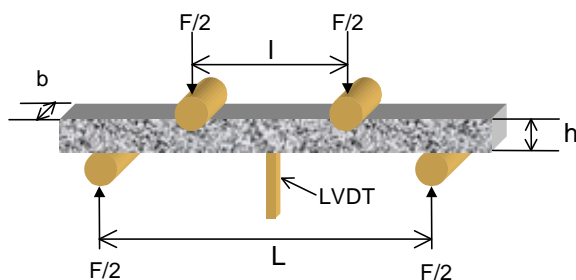


Figure 4 : Schématisation de l'essai de flexion 4 points

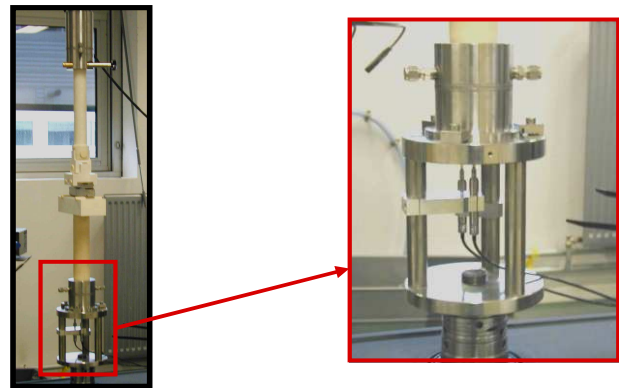


Figure 5 : Dispositif de mesure de flèche en flexion 4 points

Le chargement est imposé par des rouleaux, eux aussi en alumine. Le support des deux rouleaux supérieurs est relié à la ligne de chargement par un cardan. Il permet une rotation libre de ces pièces et assure que la charge est bien appliquée à l'éprouvette par l'ensemble des deux rouleaux supérieurs. Cette conception permet de compenser les défauts de parallélisme et de planéité qui peuvent subsister malgré la rectification préalable des faces inférieures et supérieures de l'éprouvette. Les essais sont pilotés par le déplacement de la traverse à la vitesse de 0,2 mm/min.

Pour les essais à haute température, l'ensemble du montage est placé dans un four radiatif d'une capacité de 1600°C . Le chauffage s'effectue suivant une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. L'essai mécanique est démarré après un palier isotherme d'une heure à la température d'essai. La flèche de l'éprouvette est mesurée par le biais d'une tige en alumine en contact avec la face inférieure de l'éprouvette et qui repose sur un capteur LVDT placé en zone froide.

L'ensemble du banc d'essais en configuration haute température est présenté en Figure 6.



Figure 6 : Machine d'essai flexion 4 points à haute température utilisée au CROMeP

Références bibliographiques des annexes

[Naza-05] F. Nazaret, «Durabilité de matériaux céramiques pour outillages SPF», thèse Ecole des Mines de Paris, 2005.

[Page-78] J. F. Page, «Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels», Institut Français du Pétrole, édition Technip, 1978, 248-250.

[Rouq-03] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, «Texture des matériaux pulvérulents ou poreux», P 1 050, 2003,11-13.

[Donc-08] A. Doncieux, «Communication privée», réunion d'avancement du programme DRuIDe, Limay, 2008.

Résumé

Ce mémoire de thèse est réalisé dans le cadre du Programme National de Recherche (DRuIDe), et a été menée sur deux types de bétons réfractaires à base de carbure de silicium (SiC) et à basse teneur en ciment utilisées dans la protection des parois internes des fours d'incinérateurs dans les Unités de Valorisation Energétique des Ordures Ménagères (UVEOM). Le B-SF60 est un béton non façonné autocoulable contenant environ 60 % massique de SiC et le B-CV85, également non façonné, mais coulé vibré avec environ 85 % massique de SiC. Une étude détaillée de l'évolution des propriétés thermomécaniques sous atmosphère oxydante et neutre des bétons et de leurs matrices associées a permis d'identifier les différentes transformations microstructurales. Les résultats montrent qu'au cours du premier chauffage, après la phase de déshydratation qui diminue les propriétés mécaniques et provoque un retrait, les matériaux subissent d'importantes modifications microstructurales au dessus de 800°C qui engendrent une forte rigidification et des effets dilatométriques. Ainsi, à température ambiante après traitement préalable à 110, 600, 800, 1000, 1200°C les bétons présentent un comportement élastique linéaire fragile sous une charge uniaxiale avec un module d'Young plus élevé pour B-CV85 en lien avec la teneur de SiC. Par contre, les lois de contrainte-déformation en température (800°C-1200°C) évoluent vers un comportement type élasto-visco-plastique en lien avec la viscosité de la phase vitreuse présente. Par ailleurs, ces matériaux réfractaires, possédant une forte porosité ouverte de l'ordre de 16 % sont également sujet des phénomènes expansifs résultant de l'oxydation des agrégats de SiC. Une étude détaillée sur le comportement à l'oxydation de ces agrégats a permis d'établir des corrélations entre l'avancement de l'oxydation et les expansions volumiques constatées sur les bétons.

Mots-clés : Béton réfractaire à base de SiC, propriétés thermomécaniques, oxydation du SiC au sein des matériaux, comportement en traction.

Abstract

The thesis work was part of the framework of the National Research Program (DRuIDe), and was carried out on two types of silicon carbide refractory castable containing (SiC) with a low content of cement. The application is for waste-to-energy plants (WTE) especially in boilers. The B-SF60 is a monolithic self castable refractory containing approximately 60 wt. % of SiC and the B-CV85, also monolithic, is vibration casted with approximately 85 wt. % of SiC. Detailed studies of the evolution of the thermomechanical properties in oxidizing and neutral atmospheres on these refractories and their associated matrices have been carried out in order to identify the microstructural transformations. The results show that during the first heating cycle, after dehydration which decreases the measured value of Young's modulus and causes shrinkage, the materials undergo significant microstructural modifications above 800°C. There is a strong rigidification and dilatometric effects. Thus, at room temperature after preliminary treatments at 110, 600, 800, 1000, 1200°C the refractories on the other hand present a brittle linear elastic behaviour when subjected to uniaxial load with a higher value of Young's modulus for B-CV85 in relationship with the content of SiC. The stress-strain behaviour laws at high temperature (800°C-1200°C) become elasto-visco-plastic in close relations to the viscosity of a vitreous phase which is formed. In addition, these refractory materials, having an open porosity of about 16 % are also prone to expansion phenomena resulting from the oxidation of the aggregates of SiC. A detailed study of the behaviour with oxidation of these aggregates has established correlations between the advance of oxidation and the volume expansions observed in these concretes.

Keywords: Refractory castable containing SiC, Thermomechanical properties, Oxidation of SiC within materials, Tensile test.