



**HAL**  
open science

# Corrosion active/passive de matériaux en présence de mélanges réactifs à très haute température

Mathieu Brisebourg

► **To cite this version:**

Mathieu Brisebourg. Corrosion active/passive de matériaux en présence de mélanges réactifs à très haute température. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2012. Français. NNT: . tel-03603691

**HAL Id: tel-03603691**

**<https://hal.science/tel-03603691>**

Submitted on 10 Mar 2022

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

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

N° ordre : 4325

**THESE**

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Mathieu BRISEBOURG**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

**CORROSION ACTIVE/PASSIVE DE MATERIAUX EN PRESENCE DE  
MELANGES REACTIFS A TRES HAUTE TEMPERATURE**

---

Soutenue le 26 Novembre 2012

Après avis de :

MM.	Jacques POIRIER	Professeur Polytech'Orléans
	Catherine DEVILLE CAVELLIN	Professeur Université de Paris 12

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Francis REBILLAT	Professeur Bordeaux I
	Francis TEYSSANDIER	Directeur de Recherche CNRS
	Sebastien CHEVALLIER	Professeur Université de Bourgogne
	Emilie COURCOT	Ingénieur Herakles

GEDEON : RM12-0259A

## RESUME

Des travaux expérimentaux et théoriques ont été menés afin d'enrichir la connaissance et la compréhension du comportement en corrosion du carbure de silicium en présence de mélanges gazeux complexes à très hautes températures. A cette fin ont été mis au point deux nouvelles méthodes expérimentales basées sur le chauffage par effet Joule pour le suivi in-situ des cinétiques d'oxydation, ainsi qu'un modèle intégrant thermodynamique hétérogène et phénomènes de transport en phase gazeuse.

Dans le domaine des hautes températures et des basses pressions partielles en espèces oxydantes, l'oxydation de SiC est dite « active » et se traduit par la formation de produits gazeux et la dégradation rapide du matériau associée à une cinétique limitée par le transport des espèces en phase gazeuse. Dans le domaine des basses températures et des hautes pressions partielles en espèces oxydantes, l'oxydation est dite « passive » et se traduit par la croissance d'une couche d'oxyde condensé  $\text{SiO}_2$  qui agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes, et dont la croissance fait intervenir une variété de phénomènes physico-chimiques qu'il a été nécessaire de découpler.

Une attention particulière a été portée à l'étude de la transition entre les domaines de conditions correspondant à chacun de ces modes d'oxydation dans des mélanges simples et dans des mélanges complexes comportant deux espèces oxydantes différentes. Une analyse précise de plusieurs modèles de description théorique de cette transition active/passive a pu être réalisée en s'appuyant sur les nouveaux moyens numériques ainsi que sur les nouveaux éclairages relatifs aux mécanismes d'oxydation active et passive issus de cette étude et de la littérature.

# ABSTRACT

## **Active/Passive corrosion of materials under reactive gas mixtures at very high temperatures**

Experimental and theoretical studies have been carried out in order to obtain further knowledge and understanding of the corrosion behavior of silicon carbide under complex gas mixtures at very high temperatures. To that purpose, two original experimental methods based on Joule-heating have been designed for the in-situ following of SiC oxidation kinetics, and a model accounting for both heterogeneous kinetics and gas-phase transport phenomena has been developed thanks to a finite volume method.

At high temperatures and low oxidant partial pressure, oxidation of SiC is « active » and associated with the formation of gaseous products and high degradation rates of the original materials, the reaction being rate-determined by species transport through a gaseous boundary layer. At low temperatures and high oxidant partial pressures, oxidation is « passive » and associated with the growth of a condensed oxide scale acting as a protecting diffusion barrier. An analytical study has been conducted in order to try and isolate the effects of the various physical and chemical phenomena involved during this passive oxidation, such as different growth mechanisms, volatilization or bubble formation, and quantify how temperature and gas composition influence them.

An experimental study of the active/passive transition in the oxidation of SiC has been conducted under gas mixtures including one or two different oxidant species. Numerical simulation tools as well as new insights on oxidation mechanisms were used to analyze different predictive models of the active/passive transition and evaluate and understand the differences between these theoretical results and the ones obtained experimentally.

# REMERCIEMENTS

A travers ces quelques paragraphes, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Francis TEYSSANDIER et Francis REBILLAT pour m'avoir guidé et soutenu tout au long de ce travail, et surtout pour m'avoir écouté et m'avoir donné une chance de tester mes propres idées, y compris celles qui pouvaient sembler les moins conventionnelles de prime abord.

Je remercie Jacques POIRIER et Catherine DEVILLE CAVELLIN pour avoir rapporté ce travail, et Sébastien CHEVALLIER pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie la DGA et SAFRAN Héraklès pour le soutien financier qu'ils ont fourni à cette étude, ainsi que Cédric DESCAMPS et Emilie COURCOT pour avoir suivi ce travail et apporté leur contribution à travers les discussions techniques que nous avons pu avoir ensemble.

Je remercie Christine PICARD, Bruno HUMEZ et Thierry MALARD pour le soutien technique qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail, ainsi que Bernard BOILAIT pour ses quelques mois de contributions au travail expérimental.

Je remercie Gérard VIGNOLES pour ses précieux conseils concernant les outils de simulation, ainsi que Christophe LORETTE pour avoir partagé sa connaissance des dispositifs expérimentaux sans lesquels ce travail n'aurait jamais pu être accompli. Je remercie Masatoshi SUZUKI pour les longues discussions techniques intercontinentales qui ont abouties à la mise en place du four à images d'arcs.

Je remercie Séverine BOYER, George CHOLLON et Hervé PLAISANTIN pour m'avoir encadré, formé et conseillé pendant les stages qui ont précédé ce travail de doctorat, et pour avoir continué de m'encourager par la suite.

Je remercie Laurent SERVANT pour ses conseils avisés sur la vie, l'univers et le reste, ainsi que mes camarades Tatiana, Tiphaine, Laure, Cybille, Martin et Maud pour les avoir patiemment écouté avec moi.

Je remercie la faune diverse du LCTS, permanents comme thésards ou encore stagiaires, que j'ai pu côtoyer, à un moment ou à un autre, à un degré ou à un autre, durant ces trois années dans les murs du laboratoire ; en particulier les mordus de la coinche du midi, dont je ne citerai pas les noms pour ne pas leur attirer d'ennuis, mais qui se reconnaîtront. Bon courage à tous pour la suite.

Je remercie ma famille. C'est-à-dire Bébert, le bon Dr. Karn (qui m'a précédé de quatre jours !), Zali, le Glauque, Geoff, Jhu, Raph, Cécile, Céline, Fanny, Caroline et tous les autres. Parce qu'après tout, pourquoi pas un canard ?

Je remercie mon autre famille. C'est-à-dire Michel, Victorien, Diane, Antoine, Alban, Marie, Aurore, Francis et François (sur France TV !), Elvire, Mathieu, Théo, Cécile, Maud, Emma, et tous les autres. Parce que BON DIEU !

Je remercie mon autre autre famille, c'est-à-dire Maman, Daniel et Simon, pour leur confiance complètement aveugle en ma réussite.

Pour finir, je sais qu'ils ne me connaissent pas, mais je tiens quand même à remercier Neil CICIREGA parce que « Nothing Worth Loving Isn't Askew », et Terry PRATCHETT, parce que « stupid men are often capable of things the clever would not even dare to contemplate ».

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>p.10</b>
<b>CHAPITRE I: ETAT DE L'ART SUR LA CORROSION DU CARBURE DE SILICIUM A HAUTE TEMPERATURE.....</b>	<b>p.13</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>p.14</b>
<b>I) Corrosion active du carbure de silicium.....</b>	<b>p.15</b>
1.1) <i>Corrosion active du carbure de silicium par les gaz oxydants O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.....</i>	<i>p.15</i>
1.2) <i>Corrosion active du carbure de silicium par les gaz chlorés Cl<sub>2</sub>, HCl.....</i>	<i>p.20</i>
<b>II) Corrosion passive du carbure de silicium.....</b>	<b>p.21</b>
2.1) <i>Formation d'oxyde condensé et passivation du carbure de silicium.....</i>	<i>p.21</i>
2.2) <i>Formation et volatilisation subséquente de l'oxyde .....</i>	<i>p.29</i>
<b>III) Transition active/passive dans l'oxydation du carbure de silicium.....</b>	<b>p.36</b>
3.1) <i>Observations expérimentales .....</i>	<i>p.36</i>
3.2) <i>Le modèle de Heuer et Lou et ses dérivés .....</i>	<i>p.39</i>
3.3) <i>Le modèle de Wagner et ses dérivés.....</i>	<i>p.44</i>
<b>Conclusion.....</b>	<b>p.50</b>
<b>CHAPITRE II : NOUVEAUX MOYENS EXPERIMENTAUX POUR L ETUDE DE LA CORROSION DE SiC A TRES HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>p.51</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>p.52</b>
<b>I) Four de corrosion à effet Joule.....</b>	<b>p.53</b>
1.1) <i>Description du dispositif expérimental .....</i>	<i>p.53</i>
1.2) <i>Analyse in-situ de la dégradation de l'échantillon par l'étude de l'évolution des grandeurs électriques .....</i>	<i>p.57</i>
1.3) <i>Analyse in-situ de la vitesse de croissance d'oxyde par une méthode d'interférométrie bichromatique .....</i>	<i>p.65</i>
1.4) <i>Bilan et limites du four de corrosion à effet Joule .....</i>	<i>p.76</i>
<b>II) Four de corrosion à images d'arcs.....</b>	<b>p.78</b>
2.1) <i>Description du dispositif expérimental .....</i>	<i>p.78</i>

2.2) *Mesure de la température au sein du four de corrosion à images d'arcs* .....p.81  
2.3) *Bilan et limites du four de corrosion à images d'arcs*.....p.85

**Conclusion**.....p.87

**CHAPITRE III : MODELISATION DE LA CORROSION DE SiC PAR LES MELANGES GAZEUX A TRES HAUTE TEMPERATURE** .....p.88

**Introduction**.....p.89

**I) Notion de cinétique et de thermodynamique hétérogènes**.....p.90  
1.1) *Notions de cinétique hétérogène* .....p.90  
1.2) *Notions de thermodynamique hétérogène*.....p.91  
**II) Description du modèle**.....p.93  
2.1) *Objectifs et stratégie de simulation*.....p.94  
2.2) *Description physico-chimique du problème considéré* .....p.95  
2.3) *Traitement du modèle, simulation sous FLUENT*.....p.102  
**III) Validation de la description théorique des échanges thermiques**.....p.108  
3.1) *Résultats théoriques*.....p.108  
3.2) *Résultats expérimentaux et discussion*.....p.112  
**IV) Etude théorique du comportement en corrosion de SiC par les mélanges gazeux réactifs et exemples de résultats**.....p.117  
4.1) *Etude de l'oxydation active de SiC à 1800°C sous Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique*.....p.117  
4.2) *Etude de la transition active/passive de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> selon une approche type Wagner*.....p.122  
4.3) *Etude de la volatilisation de SiO<sub>2</sub> à 1800°C sous Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique*.....p.124

**Conclusion**.....p.130

**CHAPITRE IV : CORROSION ACTIVE DE SiC PAR LES MELANGES GAZEUX REACTIFS A TRES HAUTES TEMPERATURES**.....p.131

**Introduction**.....p.132

**I) Corrosion active de SiC par les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O** .....p.133



1.1)	<i>Corrosion active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub></i> .....	p.133
1.2)	<i>Corrosion active de SiC sous Ar/H<sub>2</sub>O et sous Ar/CO<sub>2</sub></i> .....	p.145
<b>II)</b>	<b>Corrosion active de SiC par les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>p.149</b>
2.1)	<i>Corrosion de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> à P= 1 atm</i> p.	149
2.2)	<i>Corrosion de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à P= 1 atm</i> p.	150
2.3)	<i>Bilan</i> .....	p.152
	.	
	<b>Conclusion</b> .....	<b>p.153</b>

**CHAPITRE V : CORROSION PASSIVE DE SiC PAR LES MELANGES GAZEUX REACTIFS A TRES HAUTES TEMPERATURES..... p.154**

**Introduction.....p.155**

<b>I)</b>	<b>Cinétique de formation de SiO<sub>2</sub> dans les systèmes Ar-Si-O-C</b> .....	<b>p.156</b>
1.1)	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	p.156
1.2)	<i>Discussion</i> .....	p.164
1.3)	<i>Bilan et perspectives</i> .....	p.174
<b>II)</b>	<b>Cinétique de formation de SiO<sub>2</sub> dans les systèmes Ar-Si-O-C-H</b> .....	<b>p.175</b>
2.1)	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	p.175
2.2)	<i>Discussion</i> .....	p.182
2.3)	<i>Bilan et perspectives</i> .....	p.192

**Conclusion.....p.194**

**CHAPITRE IV : TRANSITION ACTIVE/PASSIVE DANS LA CORROSION DE SiC PAR LES MELANGES GAZEUX REACTIFS A TRES HAUTES TEMPERATURES .....p.196**

**Introduction.....p.197**

<b>I)</b>	<b>Identification expérimentale de la transition active/passive dans la corrosion de SiC par les mélanges gazeux réactifs à haute température</b> .....	<b>p.198</b>
1.1)	<i>Démarche expérimentale</i> .....	p.198
1.2)	<i>Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges ne contenant qu'une seule espèce oxydante majoritaire</i> .....	p.200

1.3)	<i>Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges contenant deux espèces oxydantes majoritaires à 1750°C.....</i>	<i>p.206</i>
1.4)	<i>Limites de la démarche expérimentale.....</i>	<i>p.208</i>
<b>II)</b>	<b>Discussion sur la description théorique de la transition active/passive</b>	<b>p.209</b>
2.1)	<i>Critère thermodynamique de formation de l'oxyde (modèle type Wagner).....</i>	<i>p.210</i>
2.2)	<i>Critère cinétique de croissance de l'oxyde .....</i>	<i>p.213</i>
2.3)	<i>Compétition entre génération et annihilation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde.....</i>	<i>p.218</i>
2.4)	<i>Autres critères relatifs au rôle protecteur de la silice.....</i>	<i>p.231</i>
	<b>Conclusion.....</b>	<b>p.232</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>p.234</b>
	<b>REFERENCES.....</b>	<b>p.240</b>
	<b>ANNEXE A.....</b>	<b>p.246</b>
	<b>ANNEXE B.....</b>	<b>p.248</b>
	<b>ANNEXE C.....</b>	<b>p.251</b>
	<b>ANNEXE D.....</b>	<b>p.257</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Les récents développements techniques dans les domaines de l'aéronautique, du spatial et de la propulsion entretiennent la demande en matériaux avancés de plus en plus performants en termes de résistance aux milieux sévères. En effet, les matériaux employés pour de telles applications doivent être capables de fonctionner, sous des pressions de l'ordre de la centaine d'atmosphères, à des températures excédant 2000°C, et en présence d'environnements gazeux de grande vélocité dont la composition chimique complexe peut inclure différentes espèces oxydantes ou corrosives telles que  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ou encore  $\text{HCl}(\text{g})$ . Les barrières thermiques et environnementales sont des revêtements de surface à base de céramiques réfractaires dont la fonction est précisément d'assurer au matériau une protection efficace face aux attaques physico-chimiques provoquées par de tels milieux gazeux.

Du fait de son point de fusion élevé et de son excellente résistance à la corrosion à haute température, le carbure de silicium (SiC) est très utilisé comme composant de barrières thermiques environnementales. En effet, en présence d'un environnement fortement oxydant, SiC peut former un oxyde condensé continu  $\text{SiO}_2$  qui agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces corrosives et assure ainsi une certaine protection au matériau. Ce mode de corrosion dit « passif » n'est toutefois pas le seul observé lors de la corrosion de ce matériau, qui peut, sous d'autres conditions, former un oxyde gazeux  $\text{SiO}(\text{g})$  ce qui induit une récession rapide lors du mode de corrosion dit « actif ». La prévision du comportement en corrosion de SiC dans des conditions correspondant à celles rencontrées dans les applications aéronautiques et spatiales est donc une problématique cruciale et constitue l'objectif principal du présent travail.

La sévérité des conditions réelles d'application les rendant très difficiles à reproduire en laboratoire, aborder une telle problématique nécessite d'analyser le comportement en corrosion de SiC dans des conditions expérimentalement accessibles, afin de réunir des données qualitatives et quantitatives sur l'influence des paramètres physico-chimiques de l'environnement (température, composition, vitesse d'écoulement du mélange gazeux) sur ce comportement, développer les modèles théoriques décrivant le plus précisément possible ces données, et finalement être en mesure de les extrapoler aux cas d'application.

L'étude du comportement en corrosion du carbure de silicium à très haute température a déjà fait l'objet de nombreuses études antérieures dont la revue bibliographique est présentée dans le chapitre 1. Une grande majorité des résultats issus de cette littérature ont été obtenus pour des températures inférieures à 1700°C et majoritairement par analyse thermo-gravimétrique (ATG).

Les nouveaux moyens expérimentaux mis au point dans le cadre de ce travail afin d'étudier la corrosion de SiC dans un domaine de plus hautes températures, entre 1600°C et 2200°C sont présentés dans le chapitre 2. Un four de corrosion à images d'arcs a été installé pour permettre le traitement en milieu oxydant d'échantillons massifs à ultra haute température, tandis qu'un moyen fondé sur le chauffage par effet Joule a été développé afin

d'obtenir des données quantitatives in-situ sur les cinétiques de corrosion dans ce domaine de température.

Le chapitre 3 fait état des nouveaux moyens de modélisation et de simulation numérique développés au cours de cette étude. Les phénomènes de transport en phase gazeuse ainsi que les considérations thermodynamiques en rapport avec le fonctionnement du four de corrosion par effet Joule ont été simulés grâce à une méthode de discrétisation aux volumes finis.

Le développement de ces nouveaux outils expérimentaux et théoriques a permis d'obtenir et d'analyser de nombreux résultats relatifs à la cinétique de la corrosion active du carbure de silicium en présence d'une grande variété de mélanges gazeux pouvant contenir deux espèces oxydantes de natures différentes. L'influence des différents paramètres physico-chimiques d'un mélange gazeux complexe sur la vitesse de récession de SiC dans ces milieux réactifs complexes fait l'objet du chapitre 4.

Le chapitre 5 traite de la cinétique de la corrosion passive, et plus particulièrement des mécanismes impliqués dans la croissance d'un oxyde à partir de SiC en présence d'environnements fortement oxydants, ainsi que de l'identification des paramètres ayant le plus d'influence sur celle-ci.

L'identification des domaines de température et de composition de la phase gazeuse correspondant à l'observation de chacun de ces modes de corrosion, c'est-à-dire la détermination de la transition active/passive, fait l'objet du chapitre 6. La discussion et l'analyse critique des modèles de description théorique de cette transition et de leur pertinence vis-à-vis des résultats obtenus sera menée en s'appuyant sur les outils théoriques et les données détaillées dans l'ensemble des chapitres précédents.

Outre les nouveaux moyens expérimentaux développés et leurs performances dans l'obtention de données quantitatives in-situ à des températures supérieures à 1700°C, cette étude se distingue principalement de celles qui lui sont antérieures, par l'accent mis sur la corrosion dans les mélanges gazeux complexes contenant plus d'une espèce oxydante.

**CHAPITRE I**

**ETAT DE L'ART SUR L'ETUDE DE LA  
CORROSION DU CARBURE DE SILICIUM  
A HAUTE TEMPERATURE**

## INTRODUCTION

Certains éléments constitutifs des moteurs à propulsion dans les domaines aéronautique et spatial peuvent être soumis à des conditions thermiques et chimiques extrêmement sévères. En effet, les produits de la combustion des carburants employés pour ces applications constituent un mélange gazeux à très haute température sous des pressions pouvant atteindre la dizaine de MPa et contenant aussi bien des espèces oxydantes telles que  $H_2O$ ,  $CO_2$ , ou  $CO$ , que d'autres types d'espèces corrosives, comme par exemple  $HCl$ . Parmi les différents matériaux envisagés pour ces applications, le carbure de silicium ( $SiC$ ) apparaît comme un très bon candidat. Utilisé comme matériau de matrice pour les composites thermostructuraux, ou comme revêtement de protection environnementale, le  $SiC$  présente en effet l'avantage d'être à la fois réfractaire et résistant à l'oxydation du fait de sa capacité à former, à sa surface, un oxyde condensé  $SiO_2(c)$  qui agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes et induit une diminution significative de la vitesse de dégradation du matériau.

Dans la pratique, il est cependant observé que le carbure de silicium se dégrade significativement en présence des mélanges gazeux réactifs complexes ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ) à très hautes températures correspondant à ceux formés dans les applications aéronautique et spatiale. Le mécanisme prépondérant qui correspond à cette dégradation est encore incomplètement connu. Il est en effet difficile d'isoler les effets de chacune des espèces présentes, et d'en identifier les plus dommageables pour la durée de vie du matériau.

Si la littérature ne fait que très peu état des phénomènes de corrosion du  $SiC$  en présence de mélanges gazeux d'une telle complexité, elle est en revanche assez exhaustive en ce qui concerne le comportement de ce matériau en présence des différents constituants étudiés de manière individuelle. Cette littérature sera abordée à travers cette synthèse, de sorte à lister les différents modes d'oxydation/corrosion susceptibles d'être observés ainsi que les modèles qui les décrivent.

Dans un premier temps seront abordés tous les mécanismes pouvant conduire à une corrosion dite « active », c'est-à-dire à une dégradation rapide de  $SiC$  par formation d'espèces gazeuses volatiles. L'attention sera ensuite portée sur le régime de corrosion dit « passif » conduisant à la formation d'un oxyde condensé, ainsi que sur les différents phénomènes susceptibles de limiter la protection à la corrosion induite par ce régime. Enfin, la dernière partie de cette synthèse portera sur la détermination des domaines de composition gazeuse et de température correspondant à ces deux régimes ainsi qu'aux modèles permettant de prévoir la transition entre ces domaines.

## I) Corrosion active du carbure de silicium

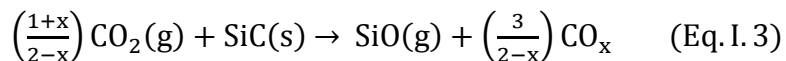
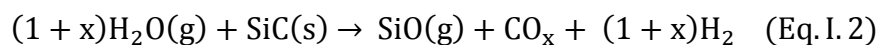
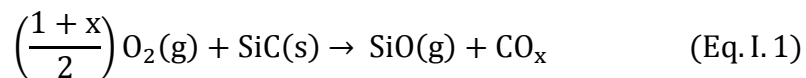
Au contact d'espèces oxydantes telles que le dioxygène, la vapeur d'eau, ou encore le dioxyde de carbone, le carbure de silicium peut, sous certaines conditions, subir une oxydation dite « active », c'est-à-dire une oxydation qui n'implique pas la formation d'une phase solide en surface. Ce mode d'oxydation, favorisé aussi bien par les hautes températures que par les faibles pressions partielles en espèces oxydantes, se traduit par une attaque directe des espèces oxydantes sur la surface du matériau alors laissée à nu et sans protection, et une dégradation rapide de ce dernier.

Les gaz contenant du chlore sont également connus pour attaquer SiC à haute température, en entraînant la formation d'une couche de carbone et de chlorures de silicium gazeux  $\text{SiCl}_x$

### 1.1) **Corrosion active du carbure de silicium par les gaz oxydants : $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$**

#### 1.1.1) Généralités

L'oxydation active du carbure de silicium est favorisée par les basses pressions partielles en espèces oxydantes et les hautes températures. Elle se traduit par la formation de monoxyde de silicium gazeux, ainsi que d'une espèce carbonée ( $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  ou  $\text{C}(\text{s})$ ) dont la nature dépend des paramètres de l'environnement [SIC93,NAR95]. Dans le cas de l'oxydation active par la vapeur d'eau, elle induit également la formation de dihydrogène gazeux [KIM89]. De manière synthétique, ce mode de corrosion peut être résumé par les trois équations de bilan suivantes :



où  $x = 0, 1$  ou  $2$ . Il est généralement observé qu'à très haute température, les réactions conduisant à la formation de  $\text{CO}(\text{g})$  ( $x=1$ ) sont favorisées, bien que Narushima & al. [NAR95] aient mis en évidence la formation de carbone solide ( $x=0$ ) dans le cas de l'oxydation active de SiC par un mélange  $\text{CO}_2$ -CO à  $1600^\circ\text{C}$

Les différents travaux menés sur l'oxydation active du carbure de silicium ont montré que ce régime se caractérisait par une cinétique linéaire en fonction du temps (Fig.I.1), et que les



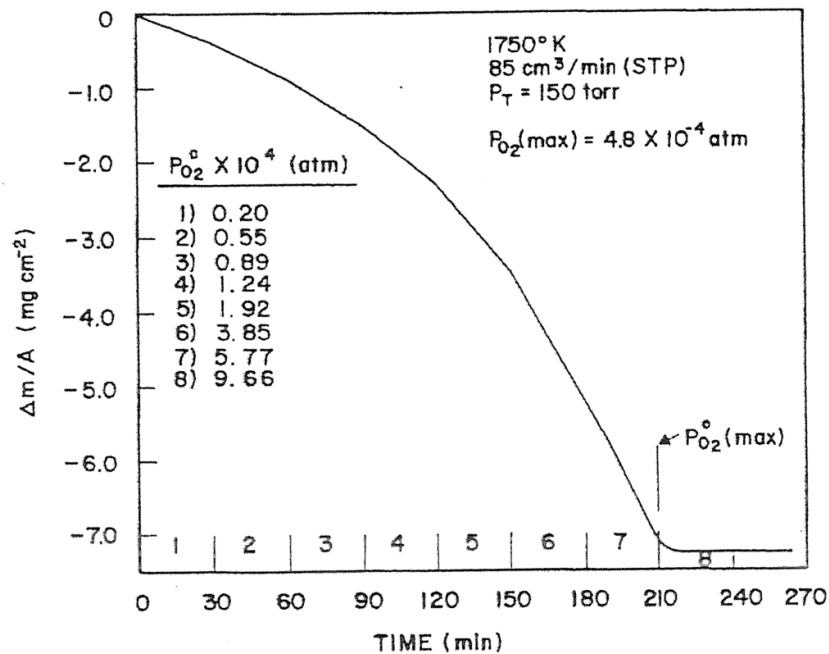
vitesse de dégradation variaient aussi bien avec la température, qu'avec la composition et la vitesse du gaz en volume [ROS70, NAR95, NAR91]. Il en a été conclu que dans la plupart des cas, les cinétiques de ces réactions sont limitées par les phénomènes de transport gazeux. La perte de masse par unité de surface  $\Delta m/A$  (en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) peut ainsi s'écrire :

$$\frac{\Delta m}{A} = v_{\text{deg}} t \quad (\text{Eq. I. 4})$$

où  $t$  est le temps en seconde, et  $v_{\text{deg}}$  est la vitesse de dégradation massique en  $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  qui peut s'écrire selon une relation de type :

$$v_{\text{deg}} = k_{\text{act}} P_{\text{O}_x}^n \quad (\text{Eq. I. 5})$$

où  $k_{\text{act}}$  est la constante associée à la réaction d'oxydation active,  $P_{\text{O}_x}$  est la pression partielle en espèce oxydante considérée, et  $n$  est l'ordre de réaction associé à cette espèce oxydante.



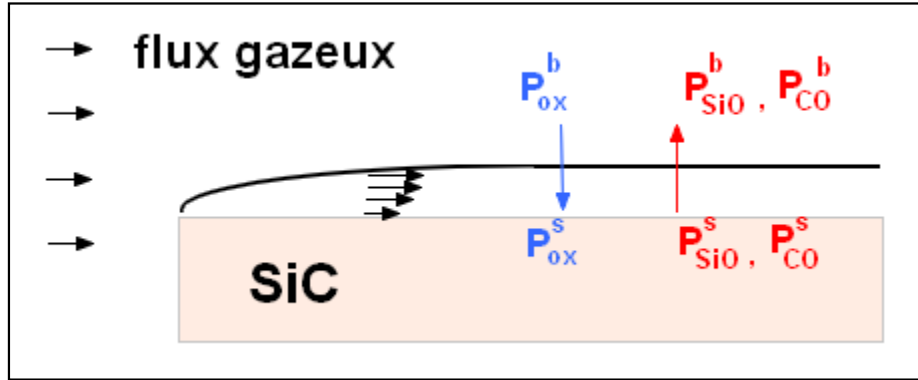
**Fig I.1 :** Evolution de la perte de masse d'un échantillon SiC soumis à des paliers croissants en  $P_{\text{O}_2}$  pour une pression totale de 0.2 atm [ROS70]

### 1.1.2) Approche théorique : Modèle de Wagner

Wagner a développé un modèle permettant de décrire les cinétiques d'oxydation active pour le silicium, et d'exprimer la constante de vitesse linéaire  $k_{\text{act}}$  en fonction des paramètres physiques de l'environnement [WAG58]. Ce modèle a ensuite été adapté au cas de SiC [KIM89, NAR91].

Le modèle de Wagner, schématisé dans la figure I.2, suppose que la réactivité propre de la réaction chimique hétérogène est infiniment grande devant celle des phénomènes de

transfert de masse, et donc que la composition du gaz à l'interface gaz/solide peut être assimilée à un état d'équilibre thermodynamique hétérogène. La vitesse de la réaction d'oxydation active est dans ce cas équivalente, à un facteur de masse et de stoechiométrie près, aux flux de diffusion à travers une couche limite des espèces intervenant dans la réaction.



**Fig I.2 :** Schéma de l'oxydation active telle que décrite par le modèle de Wagner[WAG58]

Dans de telles conditions, la vitesse de dégradation peut alors s'écrire, en fonction de la pression partielle en espèce oxydante dans le gaz en volume  $P_{ox}^b$  (b désignant « bulk gas » en anglais)[NAR91] :

$$v_{deg} = v_{ox} J_{ox} M_{SiC} = v_{ox} M_{SiC} h_{ox} \frac{(P_{ox}^b - P_{ox}^s)}{RT} \quad (\text{Eq. I. 6})$$

où  $J_{ox}$  est le flux de diffusion de l'espèce oxydante dans le milieu gazeux en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $v_{ox}$  est un coefficient relatif à la stœchiométrie de la réaction d'oxydation,  $M_{SiC}$  est la masse molaire de SiC en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $h_{ox}$  est le coefficient de transfert effectif de l'espèce dans la phase gazeuse en  $\text{m.s}^{-1}$ , et  $P_{ox}^s$  est la pression partielle en espèce oxydante à la surface de SiC. Dans la plupart des modèles,  $P_{ox}^s$  est supposée négligeable du fait de la forte prédominance des produits gazeux d'oxydation à l'équilibre thermodynamique à haute température. Il est alors possible d'écrire :

$$v_{deg} = k_{act} P_{ox}^b \quad \text{où } k_{act} = \frac{v_{ox} M_{SiC} h_{ox}}{RT} \quad (\text{Eq. I. 7})$$

Une formule analytique permet d'exprimer le coefficient transfert  $h_{ox}$  en fonction de la température  $T$  en K, et de la vitesse du gaz  $V$  en  $\text{m.s}^{-1}$ , dans le cas d'un écoulement laminaire isotherme contrôlé par la convection forcée [POI94] :

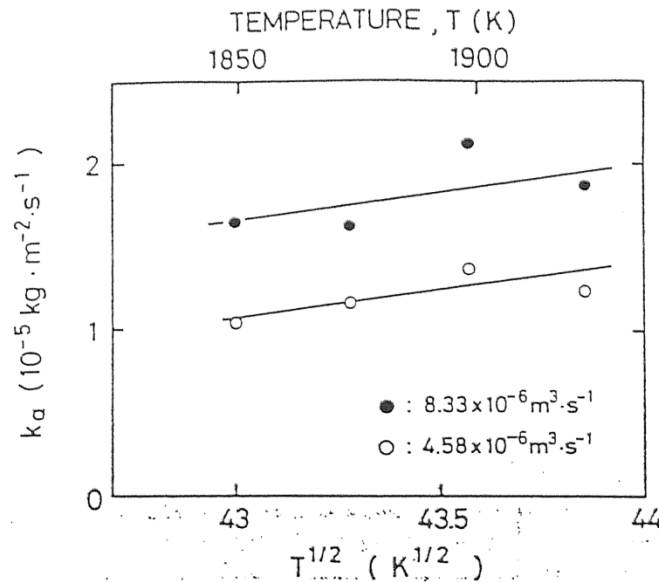
$$h_{ox} = 0.664 \text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \frac{D_{ox}}{L} \quad (\text{Eq. I. 8})$$

où  $Re$  est le nombre de Reynolds lié à l'écoulement,  $Sc$  est le nombre de Schmidt lié à l'espèce oxydante considérée,  $D_{ox}$  est son coefficient de diffusion effectif dans le milieu gazeux en  $m^2s^{-1}$ , et  $L$  est une longueur caractéristique en m.

Selon la formule de Chapman-Enskog,  $D_{ox}$  dépend linéairement de  $T^{3/2}$  [POI94]. En développant l'ensemble des termes des équations 1.7 et 1.8, il est possible d'écrire :

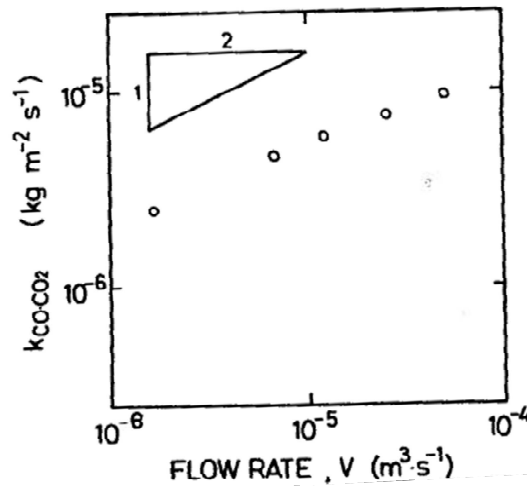
$$k_{act} \propto T^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. I. 9})$$

Ces deux dépendances ont été observées expérimentalement par Narushima & al. dans le cas de l'oxydation du carbure de silicium en présence de dioxygène [NAR91], comme présenté dans la figure 1.3, et de dioxyde de carbone, comme présenté dans la figure 1.4 [NAR95], ainsi que par Kim & al. en présence de vapeur d'eau [KIM89], confortant la pertinence du modèle de Wagner dans la description des cinétiques d'oxydation active de SiC.



**Fig 1.3 :** Evolution de la constante linéaire de vitesse d'oxydation active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> en fonction de la racine carrée de la température pour deux débits gazeux différents [NAR91]

Le modèle de Wagner prévoit un ordre réactionnel associé à l'espèce oxydante égal à 1 (dans l'équation 1.7). Hinze & al. [HIN76] mesurent expérimentalement un ordre de réaction effectivement égal à 1 dans le cas de l'oxydation active de SiC par les mélanges gazeux Ar/O<sub>2</sub>. Kim & al. [KIM89] observent également une dépendance linéaire de la vitesse de dégradation de SiC en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau dans le cas de la corrosion en atmosphère humide.



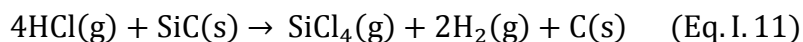
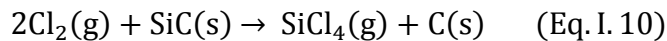
**Fig 1.4 :** Evolution de la constante linéaire de vitesse d'oxydation active de SiC à 1600°C sous Ar/CO<sub>2</sub> en fonction du débit gazeux total. Il existe un facteur 2 entre les logarithmes du débit gazeux et de la constante de vitesse [NAR95]

En revanche, Rosner & al. [ROS70] ainsi que Antill & al. [ANT71] ont mesuré des ordres de réactions quasi-nuls dans des conditions de pressions partielles réduites en oxydants et Jacobson & al. [JAC11] estiment cet ordre égal à 0,72 dans un mélange Ar/O<sub>2</sub> à 1490°C. Ces valeurs d'ordres partiels inférieures à 1 peuvent être dues à une cinétique limitée non plus par la diffusion des espèces en phase gazeuse, mais par la réaction chimique intrinsèque ; ou bien au fait qu'il ne soit plus possible de négliger P<sub>O<sub>2</sub><sup>s</sup></sub> par rapport à P<sub>O<sub>2</sub><sup>b</sup></sub> dans l'équation I.6, lorsque P<sub>O<sub>2</sub><sup>b</sup></sub> est faible.

## 1.2) Corrosion active du carbure de silicium par les gaz chlorés : Cl<sub>2</sub>, HCl

### 1.2.1) Attaque sous dichlore et chlorure d'hydrogène gazeux

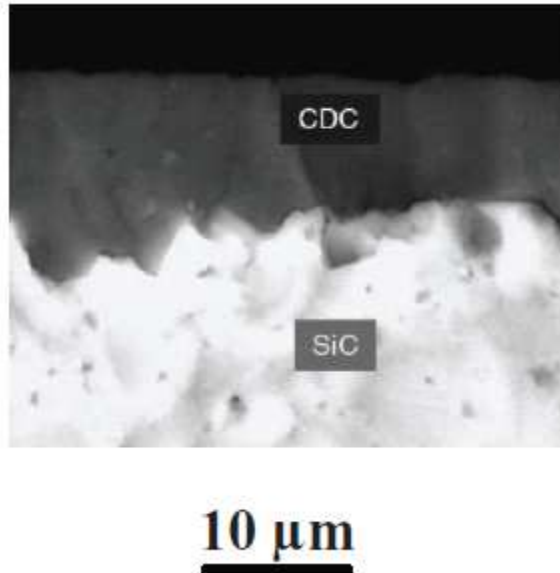
L'attaque du carbure de silicium par les espèces chlorées, et notamment le dichlore gazeux, est observée dès 950°C. Elle donne lieu à la formation de tétrachlorure de silicium gazeux et de carbone solide en surface du matériau, selon des réactions de type [MNA86, MAR88] :



A titre d'exemple, la figure I.5 présente une observation obtenue au microscope électronique à balayage d'un échantillon de SiC α fritté traité dans un mélange Ar/Cl<sub>2</sub> à 1000°C [PRE11].

A de telles températures, la réaction I.11 est beaucoup moins rapide que la réaction I.10. Marra & al. attribuent cette prépondérance de la réaction I.10 à une limitation par la

formation de  $H_2(g)$  [MAR88]. L'analyse thermodynamique menée par McNallan & al. prévoit la formation en plus grande quantité de  $SiCl_3$  et/ou  $SiCl_2$  lorsque les températures augmentent [MNA86].



**Fig 1.5 :** Observation MEB d'un échantillon de SiC  $\alpha$  fritté après traitement de 70h sous Ar/Cl<sub>2</sub> 3.5% à 1000° et pression atmosphérique [PRE11] « CDC » signifie « Carbide-Derived Carbon », du carbone issu de carbures.

A 900°C pour une vitesse de gaz de l'ordre de 1 cm/s, l'étude des vitesses de dégradation de SiC sous Cl<sub>2</sub> (g) met en évidence une cinétique linéaire limitée par la réaction chimique en surface et non par les phénomènes de transport de matière [MNA86].

De manière générale, ces vitesses de réactions sont très sensibles aux impuretés présentes dans le matériau, ainsi qu'à sa microstructure [BRI10].

### 1.2.2) Dégradation du carbure de silicium en milieu mixte d'oxydation/chloruration

Le comportement du carbure de silicium en présence de mélange gazeux type Ar/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> a été étudié par différents auteurs entre 900 et 1200°C [MNA86, MAR88, IP92]. Ces études ont montré que tant qu'il n'y avait pas assez de dioxygène dans la phase gazeuse pour permettre la formation d'une couche de silice, le carbure de silicium était majoritairement consommé pour former SiCl<sub>4</sub> (g) et des oxydes de carbone gazeux, mais pas du monoxyde de silicium gazeux. Ces observations sont en bon accord avec l'étude thermodynamique de McNallan [MNA86] qui prévoit également une augmentation avec la température des pressions partielles en SiCl<sub>3</sub> (g) et SiO(g) à l'interface gaz/solide.

Les vitesses de corrosion décroissent brutalement dès lors que la silice condensée se forme. Cette dernière est en effet peu sensible à l'attaque des espèces chlorées [MAR88].

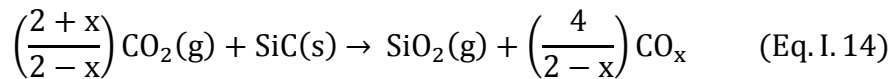
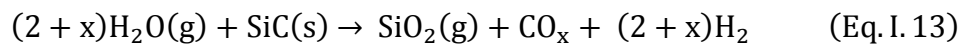
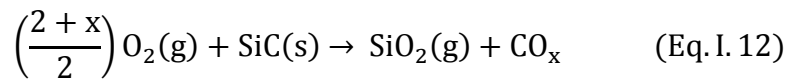
## II) Corrosion passive du carbure de silicium

### 2.1) Formation d'oxyde condensé et passivation du carbure de silicium

#### 2.1.1) Généralités

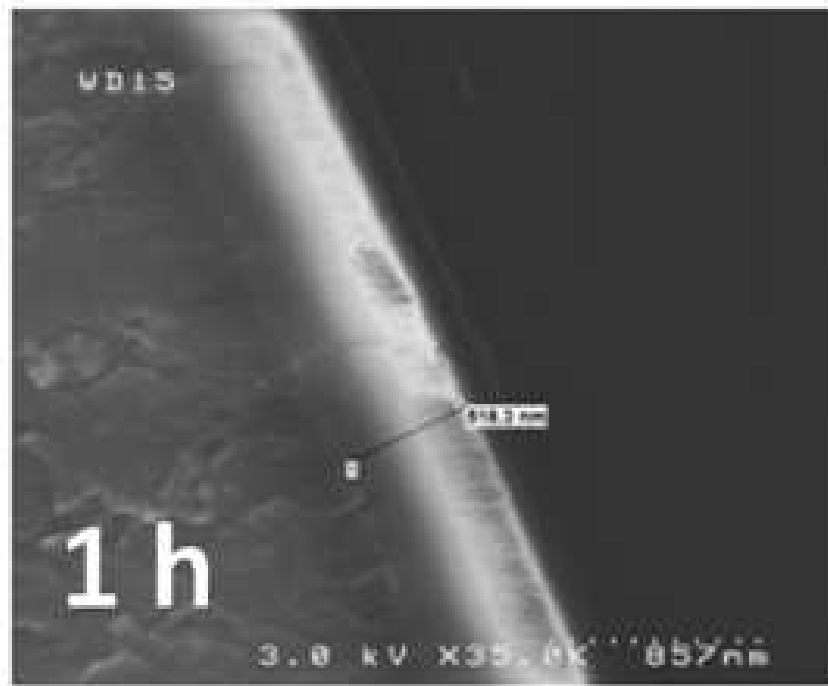
Lorsque la température diminue, ou que les pressions partielles en espèces oxydantes augmentent, le carbure de silicium est susceptible d'être oxydé selon un mode d'oxydation dit mode d'oxydation « passif ». Ce mode se traduit par la formation à la surface du matériau d'une couche condensée de dioxyde de silicium à travers laquelle doivent diffuser les espèces oxydantes avant de pouvoir attaquer la surface de SiC. Un exemple d'observation MEB d'une couche d'oxyde continue à la surface de SiC est présenté dans la figure .I.6. La présence de cette couche de SiO<sub>2</sub> permet ainsi, dans la plupart des cas, de freiner la dégradation du matériau et de lui assurer une relative protection à la corrosion [DEA65].

Les équations-bilans des réactions chimiques associées à ce régime d'oxydation passive sont notées :



où  $x=0, 1$  ou  $2$ .

Typiquement, la cinétique de l'oxydation passive peut être suivie expérimentalement soit par l'évolution au cours du temps du bilan de masse global, soit par celle de l'épaisseur d'oxyde formée



**Fig I.6 :** Observation MEB d'un échantillon de SiC (fibre TEXTRON SCS-6) après traitement d'une heure sous Ar/O<sub>2</sub> 5% à 1700°C et pression atmosphérique

## 2.1.2) Approche théorique : modèle de Deal & Grove

### 2.1.2.1) Modèle de Deal & Grove

En 1965, B.E. Deal et A.S Grove ont développé un modèle décrivant d'un point de vue cinétique l'oxydation « passive » du silicium sous oxygène et sous vapeur d'eau [DEA65]. Ce modèle a ensuite été extrapolé au cas du carbure de silicium [ZHE90-2].

Selon ce modèle, le mécanisme de croissance de la couche de silice se décompose en cinq étapes principales :

- L'adsorption des espèces oxydantes à la surface externe de SiO<sub>2</sub>
- La diffusion de l'oxygène à travers la couche de SiO<sub>2</sub>
- La réaction à l'interface SiC/ SiO<sub>2</sub>
- La diffusion des produits gazeux de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> vers l'extérieur au travers de la couche d'oxyde.
- La désorption des produits gazeux à la surface externe de SiO<sub>2</sub>.

Ce modèle est schématisé dans la figure I.7.

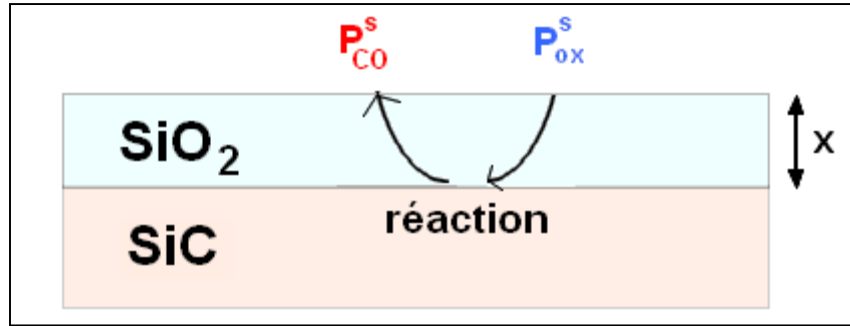


Fig I.7 : Schéma simplifié de l'oxydation passive de SiC selon le modèle de Deal-Grove

En supposant du premier ordre la réaction donnant naissance à la silice à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> et en posant comme hypothèse l'établissement d'un régime pseudo-stationnaire, il est alors possible d'écrire l'évolution de l'épaisseur de la couche de silice en fonction du temps suivant une loi linéaire-parabolique de la forme :

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (\text{Eq. I. 15})$$

où  $x$  est l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> en m,  $t$  le temps en s, et  $\tau$  une constante en s qui rend compte de l'éventuelle existence d'une épaisseur d'oxyde initiale.

Dans les premiers instants de l'oxydation, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est faible, cette relation peut s'écrire :

$$x \approx \frac{B}{A}(t + \tau) \quad (\text{Eq. I. 16})$$

Le terme  $B/A$  est la constante linéaire associée à la croissance de l'oxyde  $k_l$  en (m.s<sup>-1</sup>). Cette relation traduit un régime linéaire pour lequel la réaction hétérogène qui donne naissance à la silice est l'étape limitante, c'est-à-dire l'étape la plus lente du mécanisme qui va, de facto, lui imposer sa cinétique.

En revanche, lorsque la couche d'oxyde devient plus épaisse, l'étape limitante devient alors la diffusion des espèces oxydantes à travers l'épaisseur de SiO<sub>2</sub>, et la relation I.15 prend alors la forme :

$$x^2 \approx Bt \quad (\text{Eq. I. 17})$$

Le deuxième ordre est une conséquence de l'augmentation des temps caractéristiques de diffusion avec l'épaisseur d'oxyde. Plus il y a de silice, et plus sa croissance est ralentie.

La constante  $B$ , que l'on appelle aussi la constante de vitesse parabolique  $k_p$  en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> s'écrit :

$$k_p = \frac{2D_{\text{eff}} C^{\circ}}{N} \quad (\text{Eq. I. 18})$$



où

- $D_{\text{eff}}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce oxydante à travers la silice en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- $N$  est le nombre de moles d'espèce oxydante nécessaire pour former une unité de volume de  $\text{SiO}_2$  en  $\text{mol}.\text{m}^{-3}$
- et  $C^\circ$  est la concentration à l'équilibre à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$  de l'espèce oxydante diffusant dans  $\text{SiO}_2$  au niveau de l'interface avec le gaz en  $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ .

L'espèce oxydante n'existe pas forcément sous la même forme dans le gaz en volume et à l'intérieur de l'oxyde. Il peut en effet se produire, à l'interface gaz/oxyde, des réactions de décomposition donnant naissance à de nouvelles espèces oxydantes qui diffuseront vers l'interface oxyde/SiC.  $C^\circ$  et, par extension  $k_p$ , vont donc dépendre de la composition du gaz en volume selon une loi liée à la nature et au mode de diffusion des espèces oxydantes au sein de la silice.

#### 2.1.2.2) *Limites du modèle de Deal & Grove et autres modèles*

Il a été montré que le modèle de Deal & Grove sous-estime la vitesse de croissance des couches d'oxyde dans le domaine des épaisseurs d'oxyde inférieure à 25 nm [YAM08].

Plusieurs modèles alternatifs ont été proposés afin d'expliquer ces observations. L'un d'entre eux suppose que la cinétique de croissance de l'oxyde n'est jamais limitée par la réaction chimique, et que le régime linéaire initial correspond à une cinétique limitée par la diffusion des espèces au sein d'une couche d'épaisseur constante (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) située à proximité l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> et dans laquelle le coefficient de diffusion de l'oxygène est très faible [JAC93].

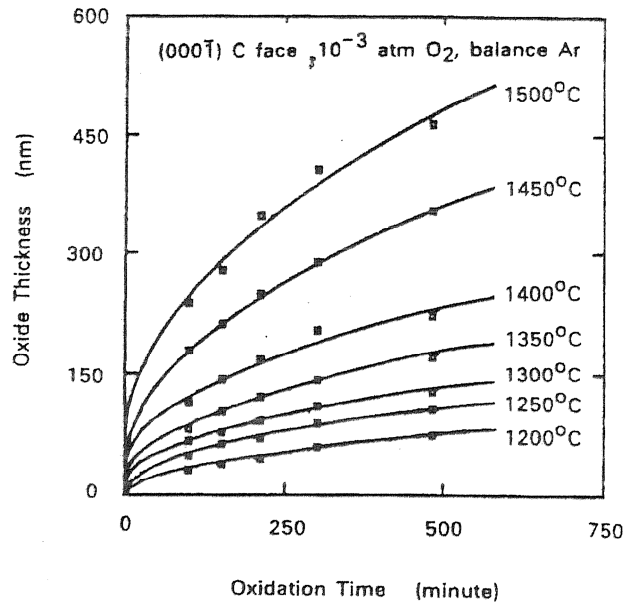
Un autre modèle considère que la réaction chimique n'est pas limitée à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> mais à toute une zone de réaction d'une épaisseur proche de 12nm. [JIM03]. Certains auteurs ont mis en évidence la formation d'un milieu oxycarbure Si-O-C à proximité de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> [RAD02]. Les oxycarbures de silicium sont cependant connus pour se décomposer au-delà de 1500°C [SOR99].

Il existe également un modèle reposant sur la formation, la diffusion et l'oxydation de SiO(g) pour former SiO<sub>2</sub>(c) au sein de la couche de silice [TAK97].

#### 2.1.3) Observations expérimentales

##### 2.1.3.1) *Formation de silice en présence de dioxygène gazeux*

Zheng & al ont étudié expérimentalement l'oxydation passive de SiC par des mélanges argon/dioxygène entre 1200°C et 1500°C [ZHE90-1]. Ces auteurs ont montré que la cinétique de croissance de la couche de silice suivait une loi linéaire-parabolique (Fig.I.8) qui se caractérise par un régime linéaire de relativement courte durée et un régime parabolique gouverné par la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche de silice, et non celle des produits gazeux résultant des réactions d'oxydation à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Ces auteurs sont en effet parvenus à montrer qu'il n'y avait pas de gradient de concentration en carbone dans les oxydes formés lors de la corrosion passive, et donc que le carbone produit était très rapidement évacué vers le gaz, probablement sous forme de CO interstitiel [ZHE90-1].



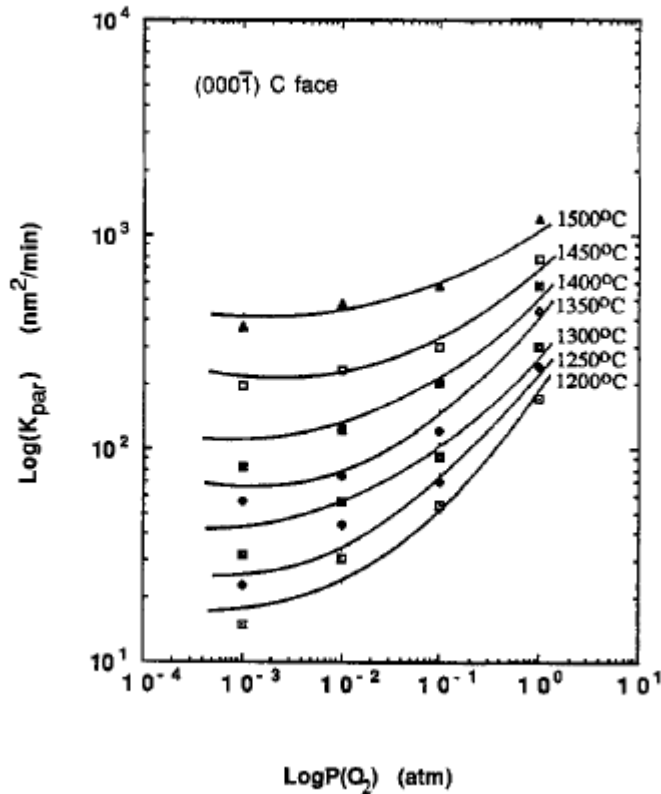
**Fig I.8 :** Evolution de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> formée à partir de SiC  $\alpha$  monocristallin en fonction du temps pour différentes températures d'oxydation [ZHE90-1]

A basse température ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ),  $k_p$  évolue linéairement avec la pression partielle en dioxygène dans le gaz en volume, ce qui suppose que O<sub>2</sub> diffuse dans la silice sous forme moléculaire interstitielle. En revanche, à mesure que la température augmente,  $k_p$  devient de moins en moins dépendant de  $P_{\text{O}_2}^b$  (Fig.I.9) [ZHE90-1]. Goto & al. ont également mesuré des  $k_p$  indépendants de  $P_{\text{O}_2}^b$  à 1900K dans les mêmes mélanges [GOT02]. Ces observations ont été attribuées à l'importance croissante, à mesure que la température augmente, de la diffusion de l'oxygène sous forme de lacune ionique  $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ . En effet, en considérant un tel mode de diffusion, la constante de vitesse parabolique s'écrit [JAC93] :

$$k_p = 3K''D_{V_{\text{O}}}P_{\text{O}_2}^{i^{-1/6}} \quad (\text{Eq. I. 19})$$

où  $D_{V_{\text{O}}}$  est le coefficient de diffusion des lacunes ioniques,  $K''$  est une constante thermodynamique, et  $P_{\text{O}_2}^i$  est la pression partielle en oxygène à l'interface SiC/Silice. Dans ce

modèle,  $k_p$  ne dépend alors plus de  $P_{O_2}$ <sup>b</sup>. L'hypothèse d'une diffusion mixte de l'oxygène sous forme de lacunes ioniques et de dioxygène interstitiel dans la silice a été renforcée grâce à une méthode de traçage isotopique après oxydation sous  $^{18}O$  [ZHE90-1].



**Fig 1.9 :** Evolution de la constante parabolique associée à l'oxydation passive de SiC  $\alpha$  monocristallin en fonction de la pression partielle en dioxygène dans un mélange Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique [ZHE90-2].

Les mêmes auteurs sont également parvenus à montrer que l'énergie d'activation apparente associée à cette oxydation augmentait brusquement aux alentours de 1350°C, passant de 120 kJ.mol<sup>-1</sup> à 260 kJ.mol<sup>-1</sup> [ZHE90-2]. Ils associent ce phénomène à la transition du mode de diffusion de l'oxygène dans SiO<sub>2</sub> d'un mécanisme moléculaire interstitiel à un mécanisme lacunaire ionique.

D'autres auteurs contestent cependant l'idée d'un transport de l'oxygène dans le « réseau » de la silice selon un mécanisme lacunaire en arguant que cette valeur d'énergie d'activation est trop faible pour inclure la rupture des liaisons chimiques Si-O dans l'oxyde qu'un tel mécanisme devrait théoriquement faire intervenir [DOR04]. Ces auteurs attribuent le changement d'énergie d'activation de  $k_p$  à haute température à la prépondérance d'un mécanisme de transport de l'oxygène de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> à la surface de SiO<sub>2</sub> sous forme de molécules interstitielles de SiO [DOR04, SAS90].

Au-delà de 1400°C, l'oxyde amorphe formé devient progressivement de la cristobalite. Cette dévitrification de l'oxyde semble favorisée par les impuretés présentes dans le

système [OPI95,OGB97]. Bien que la dévitrification ne semble pas modifier significativement les propriétés de transport de la molécule d'oxygène dans l'oxyde, le changement de mécanisme de transport prépondérant de l'oxygène mis en évidence par Zheng & al. n'est pas observé quand elle se produit [RAM01].

Goto & al. ainsi que Schiroky & al. ont constaté la formation de bulles de gaz à l'interface SiC/Silice à haute température [GOT02, SHI87]. Ces bulles seraient dues aux très importantes activités du monoxyde de carbone en équilibre avec l'interface SiC/Silice prévues par la thermodynamique au-delà de 1700°C.

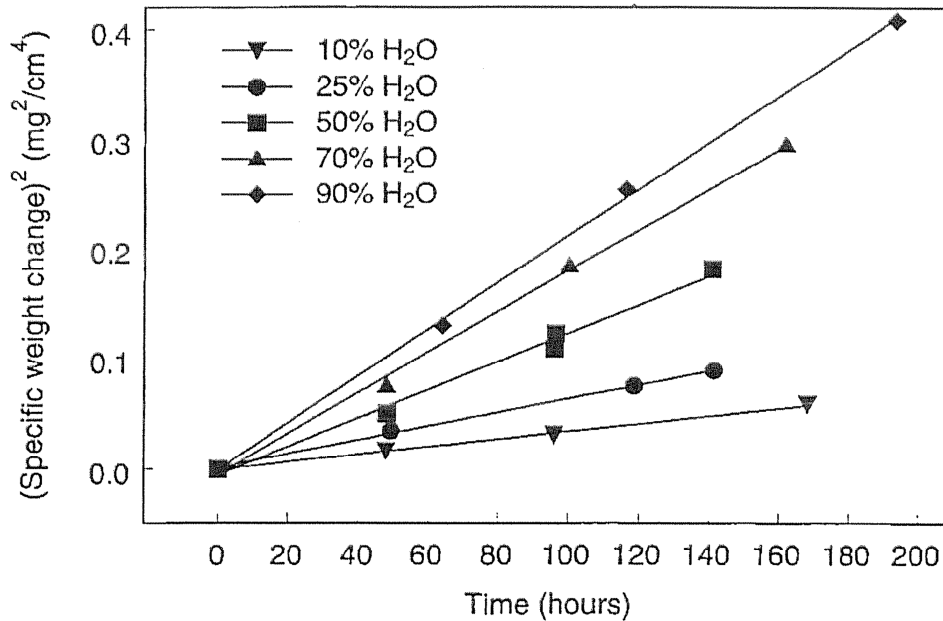
L'ensemble des phénomènes liés à la croissance de SiO<sub>2</sub> à partir de SiC fait l'objet d'une revue générale publiée par Presser & al. [PRE08]

#### 2.1.3.2) Formation de silice en présence de vapeur d'eau

L'oxydation passive du carbure de silicium sous atmosphère humide donne lieu à un régime linéaire-parabolique dont la partie linéaire présente des temps caractéristiques beaucoup plus longs que sous dioxygène [CAP76, NAR90]. La diffusion des espèces oxydantes serait en effet si rapide sous atmosphère humide qu'il est nécessaire de former des couches d'oxyde plus épaisses avant qu'elle ne devienne l'étape limitante de la réaction.

Par rapport à une oxydation sous atmosphère sèche, la présence de vapeur d'eau tend à augmenter les constantes de vitesse parabolique d'environ un ordre de grandeur [OPI99]. Cet effet est attribué à une plus grande solubilité des molécules d'eau dans la silice.

La similitude observée entre les constantes de vitesse parabolique obtenues à 1100°C sous O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O et sous gaz neutre + H<sub>2</sub>O semble montrer que lorsque la vapeur d'eau est présente dans le milieu oxydant, le dioxygène ne joue qu'un rôle secondaire dans les mécanismes d'oxydation de SiC [CAP76]. Opila & al. ont mesuré une évolution de  $k_p$  selon  $P_{H_2O}^{b 0.67}$  à 1100°C et  $P_{H_2O}^{b 0.85}$  à 1200°C dans des mélanges O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique (figure I.10) . Bien qu'il soit supposé dans ce cas que l'élément oxygène diffuse majoritairement dans la silice sous forme d'OH<sup>-</sup> interstitiel, ces résultats ne permettent pas de conclure définitivement sur le mode de diffusion des espèces oxydantes [OPI99].



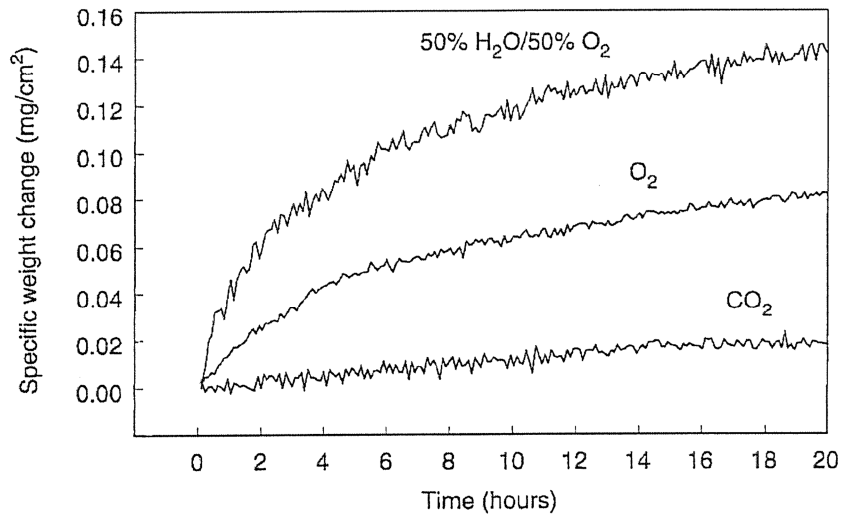
**Fig I.10 :** Carré de l'évolution de masse d'échantillons SiC  $\beta$  à 1100°C et pression atmosphérique en fonction du temps pour des mélanges H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> pour différentes proportions (en % molaire) [OPI99]

L'oxydation « passive » de SiC sous atmosphère humide est d'autant plus rapide que H<sub>2</sub>O modifie la structure atomique de l'oxyde (création de liaisons Si-OH) et entraîne une diminution de sa densité, sa viscosité, et plus généralement de sa capacité à protéger le carbure de silicium des espèces oxydantes [SIN76-2]. L'oxydation « passive » sous atmosphère humide favorise également l'apparition des bulles au sein de l'oxyde dès 1200°C, car la réaction I.13 entraîne la formation de quantités plus élevées de produits gazeux que la réaction I.12 sous dioxygène [OPI99].

### 2.1.3.3) Formation de silice sous dioxyde de carbone

Opila a montré qu'entre 1200 et 1400°C, l'oxydation passive du carbure de silicium sous dioxyde de carbone gazeux n'obéit pas à une loi de type Deal & Grove mais se caractérise par un gain de masse initial selon une loi parabolique, suivi, après plusieurs dizaines d'heures, d'une perte de masse linéaire. Les cinétiques d'oxydation passive sous dioxyde de carbone semblent indépendantes de la température entre 1200 et 1400°C, laissant suggérer que, dans cette gamme de température, la diffusion des espèces dans l'oxyde n'est pas l'étape limitante, qui serait alors la dissociation de la molécule de CO<sub>2</sub> à la surface de l'oxyde [OPI98]. Les vitesses d'oxydation observées sous CO<sub>2</sub> sont négligeables en comparaison de celles observées sous dioxygène ou sous vapeur d'eau (figure I.11) [OPI98, ANT71].

Goto & al. ont montré que dans le cas de l'oxydation passive sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub> entre 1600 et 1700°C,  $k_p$  est fortement dépendant de la température et varie linéairement avec l'activité de l'oxygène ; et ont émis l'hypothèse que l'oxygène diffuse dans l'oxyde sous forme d'ions O<sup>2-</sup> interstitiels [GOT02].



**Fig 1.11** : Evolution de la masse d'un échantillon CVD-SiC oxydé selon le mode passif dans trois mélanges différents : O<sub>2</sub> pur, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en proportions équivalentes, et CO<sub>2</sub> pur [27]

#### 2.1.3.4) Influence du chlore

L'étude de l'oxydation passive du carbure de silicium en présence de mélanges de type dioxygène/dichlore a permis de montrer que le chlore atomique pouvait s'incorporer dans l'oxyde formé et lui conférer une structure plus ouverte via la formation de liaison Si-Cl. Dans de telles conditions, et selon un effet similaire à celui induit par les ions hydroxyde, la silice perd de son imperméabilité et la vitesse d'oxydation augmente [ZHE92].

Il a également été constaté que, bien que la silice soit peu réactive à HCl ou Cl<sub>2</sub>, la présence de silice ne protège pas totalement SiC des espèces chlorées qui diffusent à travers SiO<sub>2</sub> pour l'attaquer à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> [MAR88]. Cet effet est cependant négligeable sous HCl à 950°C.

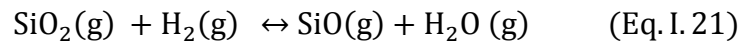
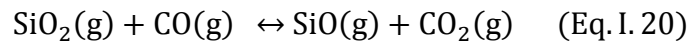
## 2.2) Formation et volatilisation subséquence de l'oxyde

Le régime passif d'oxydation du carbure de silicium est généralement connu pour conduire à une détérioration moins importante du matériau d'origine que le régime actif du fait de la protection relative prodiguée par la couche d'oxyde formée en surface au travers de laquelle les espèces oxydantes doivent diffuser avant d'atteindre la surface réactionnelle. En réalité, dans des conditions de température et d'environnement particulièrement sévères, cette oxydation dite « passive » peut également être associée à une importante perte de masse, du fait de la volatilisation de la couche de silice.

### 2.2.1) *Volatilisation de la silice : modèle para-linéaire*

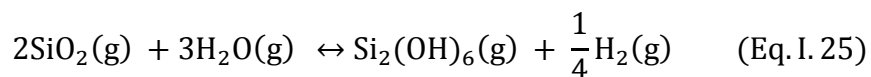
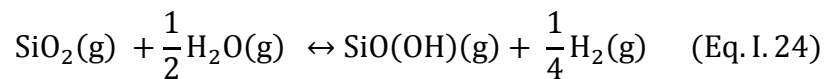
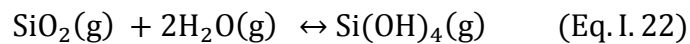
#### 2.2.1.1) *Réactions de volatilisation de la silice*

Il a été montré qu'en présence de mélanges gazeux mixtes oxydants/réducteurs (présence de H<sub>2</sub>(g), CO(g)..), la couche de silice formée par oxydation du carbure de silicium pouvait être réduite sous forme de SiO gazeux à travers des réactions du type [OPI95] :



L'existence de domaines de compositions gazeuses pour lesquels l'oxyde formé ne protège pas l'intégralité de la surface de l'échantillon SiC, qui subit alors une oxydation active partielle sur les zones exposées a été constatée expérimentalement par Narushima & al. sous CO<sub>2</sub>/CO [NAR95] et Kim & al. sous H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> [KIM89]. Ces auteurs ont attribué ce phénomène à la volatilisation de l'oxyde par les réactions I.20 et I.21.

La présence de fortes pressions partielles de vapeur d'eau dans un milieu oxydant à haute température favorise la volatilisation de la silice, cette dernière tendant alors à former des hydroxydes ou oxyhydroxydes gazeux selon les réactions suivantes [HIL94] :



Des travaux menés par Opila & al. entre 1200 et 1400°C ont permis de montrer qu'à ces températures, la réaction I.22 est prépondérante sous une pression partielle en H<sub>2</sub>O de l'ordre de la pression atmosphérique [OPI99-2, OPI97-2]. Les mesures thermochimiques effectuées en cellule d'effusion par Hildenbrand & Lau prévoient une importance croissante des réactions I.23 et I.24 lorsque la température augmente, tandis que la réaction I.22 serait favorisée par les plus basses températures et les plus fortes pressions en vapeur d'eau [HIL94, OPI99-2].

### 2.2.1.2) Modèle para-linéaire d'Opila & Hann.

L'oxydation « passive » du carbure de silicium faisant intervenir une volatilisation élevée de la couche de silice formée donne lieu à un régime dit « para-linéaire ». Le premier régime « parabolique » correspond à une croissance de la couche d'oxyde dont la vitesse décroît à mesure que celle-ci devient épaisse, et devant laquelle la vitesse de volatilisation est négligeable (conditions du modèle de Deal & Grove [DEA65]). Lorsque la couche de  $\text{SiO}_2$  devient suffisamment épaisse, ses vitesses de croissance et de volatilisation tendent vers l'égalité, et le matériau subit alors une perte de masse linéaire en conservant à sa surface une couche d'oxyde d'épaisseur constante [OPI97, OPI95].

Opila & Hann sont parvenus à établir un modèle décrivant cette cinétique para-linéaire [OPI99]. Ce modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- La vitesse de croissance de la couche d'oxyde est supposée proportionnelle à la vitesse de diffusion des espèces oxydantes dans la silice. La vitesse de réaction hétérogène à l'interface  $\text{SiC/SiO}_2$  est supposée infinie, de sorte qu'elle n'a pas de contrôle cinétique sur la réaction.
- La réaction de volatilisation est limitée par les phénomènes de transport des espèces entre le gaz en volume et la surface de l'oxyde au travers d'une couche de diffusion laminaire, elle se caractérise donc par une cinétique linéaire.
- Une conséquence de cette dernière hypothèse est que le système à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$  est proche de l'état d'équilibre thermodynamique hétérogène.

Ces phénomènes sont schématisés dans la figure I.12.

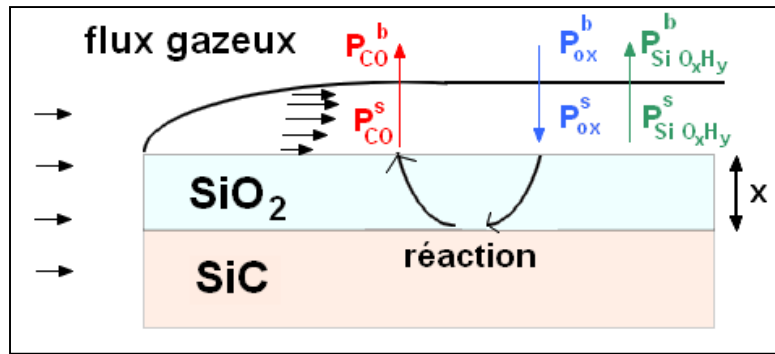
En soustrayant de la vitesse de croissance de l'oxyde, sa vitesse de récession due à la volatilisation, il est possible d'écrire la vitesse de croissance de l'oxyde de la façon suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} - k_{\text{vap}} \quad (\text{Eq. I. 26})$$

où  $k_{\text{vap}}$  est la constante de vitesse linéaire associée à sa volatilisation en  $\text{m.s}^{-1}$ . Intégrer l'équation I.26 permet de décrire l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps :

$$t = \frac{k_p}{2k_{\text{vap}}^2} \left[ -\frac{2k_{\text{vap}}}{k_p} x - \ln\left(1 - \frac{2k_{\text{vap}}}{k_p} x\right) \right] \quad (\text{Eq. I. 27})$$





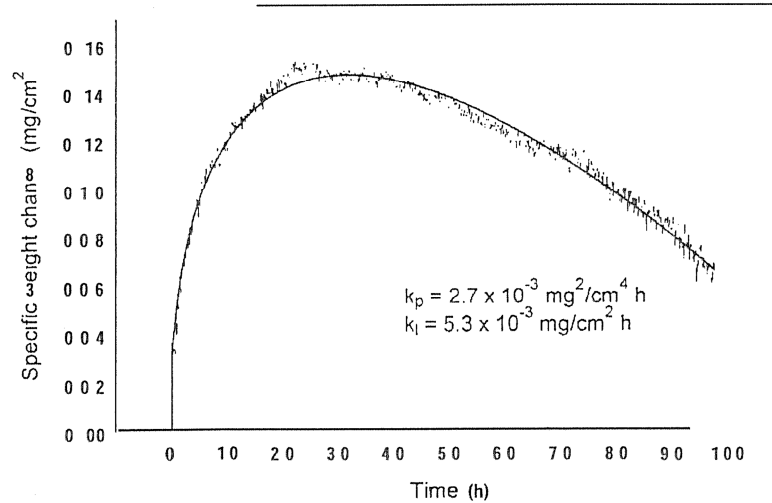
**Fig I.12 :** Schéma simplifié d'un mécanisme impliquant la formation de la silice à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>, et sa volatilisation à l'interface SiO<sub>2</sub>/gaz.

Ces équations mettent en évidence le fait qu'il existe une épaisseur de silice limite notée  $x_{lim}$  pour laquelle la vitesse de croissance est nulle :

$$x_{lim} = \frac{k_p}{2k_1} \quad (\text{Eq. I. 28})$$

Le modèle para-linéaire prévoit en effet que l'oxyde croît selon un régime parabolique similaire à celui décrit en 2.1) dans un premier temps, puis cesse de croître dès lors que son épaisseur atteint  $x_{lim}$ , la corrosion se produit ensuite à épaisseur d'oxyde constante et se caractérise par une perte de masse linéaire due à la formation et la volatilisation simultanée de cet oxyde (Fig I.13) : le bilan massique global équivaut à une « volatilisation directe » de SiC.

L'étude de la cinétique de ce régime linéaire permet donc de déterminer la constante de vitesse linéaire de volatilisation de l'oxyde ( $k_{vap}$ ), mais aussi la constante de vitesse parabolique associée à la formation de l'oxyde ( $k_p$ ) grâce à la détermination expérimentale de l'épaisseur d'oxyde limite  $x_{lim}$ . Opila & Hann ont constaté qu'il existe un bon accord entre les constantes  $k_p$  mesurées de cette manière et celles obtenues par l'étude expérimentale d'un régime parabolique dont la cinétique est décrite par un modèle du type Deal&Grove [OPI03]. Les mécanismes de formation de la silice ne sont à priori pas modifiés lorsque le phénomène de volatilisation de la silice augmente.



**Fig I.13 :** Comparaison entre le modèle para-linéaire (ligne continue) et une série de points expérimentaux obtenus dans l'étude des cinétiques d'oxydation de SiC  $\beta$  à 1200°C sous H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> (50%/50%) circulant à 4.4 cm/s [OPI97]

### 2.2.1.3) Modèle para-linéaire : expression théorique des constantes linéaires de vitesse de volatilisation.

Le modèle para-linéaire s'appuie sur l'hypothèse, déjà décrite pour l'oxydation active (cf. 1.2)) selon laquelle les réactions hétérogènes de volatilisation de la silice à l'interface SiO<sub>2</sub>/gaz sont limitées par la diffusion des espèces gazeuses de la surface de l'oxyde vers le gaz en volume à travers une couche limite de diffusion laminaire. Cette hypothèse suppose que la réactivité de la réaction chimique à l'interface est très grande devant les coefficients de transfert des espèces gazeuses à travers cette couche limite, et donc que leurs activités en surface sont proches de leurs valeurs d'équilibre. Dans de telles conditions, la constante de vitesse  $k_{\text{vap}}$  est considérée proportionnelle au flux de diffusion sortant de l'espèce gazeuse produite et peut s'écrire, dans le cas d'une géométrie de type surface plane parallèle au flux gazeux [OPI97] :

$$k_{\text{vap}} \propto 0.664 \text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \frac{D\rho_v}{L} \quad (\text{Eq. I. 29})$$

où  $\rho_v$  est la concentration massique de cette espèce en équilibre à l'interface oxyde/gaz,  $D$  est le coefficient de diffusion effectif de cette espèce dans le milieu gazeux, et  $L$  est une longueur caractéristique du matériau étudié. En développant les expressions des nombres de Reynolds et de Schmidt, il est alors possible d'écrire :

$$k_{\text{vap}} \propto 0.664 \frac{D^{\frac{2}{3}} \rho_v^{\frac{5}{6}} v^{\frac{1}{2}}}{L^{\frac{1}{2}} \eta^{\frac{1}{6}}} \rho_v \quad (\text{Eq. I. 30})$$

où  $\eta$  est la viscosité du gaz en Pa.s,  $v$  sa vitesse en  $\text{m.s}^{-1}$ , et  $p$  sa concentration totale en  $\text{g.m}^{-3}$ . Il apparaît alors que la constante de vitesse linéaire de volatilisation dépend de la vitesse du gaz, de sa pression totale, mais également de la nature de l'espèce gazeuse formée par cette réaction. En effet, la grandeur  $\rho_v$  est directement proportionnelle à la pression partielle à l'équilibre de cette espèce produite à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$ , qui est-elle-même reliée à la pression partielle en espèce oxydante (ou réductrice) à l'équilibre avec la surface silice/gaz par les lois de la thermodynamique hétérogène. Contrairement à ce qui est observé dans le cas de la corrosion active de SiC, cette grandeur est ici considérée comme étant très proche de la pression partielle en espèce oxydante dans le gaz en volume. La thermodynamique prévoit en effet que les produits gazeux des réactions de volatilisation de la silice sont en général minoritaires à l'équilibre, et donc que le gaz en volume impose sa composition ( $P_{\text{H}_2\text{O}}^b$ ) sur l'interface ( $P_{\text{H}_2\text{O}}^s$ ).

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^s = P_{\text{H}_2\text{O}}^b \quad (\text{Eq. I. 31})$$

L'espèce gazeuse hydroxyde ou oxy-hydroxyde majoritairement formée par la volatilisation de la silice varie en fonction de la température et des paramètres de composition. Selon la nature de l'espèce produite de manière prépondérante,  $k_{\text{vap}}$  dépend des paramètres de composition du gaz en volume selon des lois différentes. A titre d'exemple, la thermodynamique associée à la réaction hétérogène I.22 implique:

$$P_{\text{Si(OH)}_4}^s \propto P_{\text{H}_2\text{O}}^{b2} \quad (\text{Eq. I. 32})$$

Si la réaction de volatilisation I.22 est prépondérante, alors la constante  $k_{\text{vap}}$  est proportionnelle au carré de la pression partielle en vapeur d'eau. C'est en partant de ce raisonnement qu'Opila & al. se proposent d'identifier les réactions de volatilisation prépondérantes et les produits gazeux qui en résultent, aux alentours de  $1600^\circ\text{C}$  et pour différents mélanges sous une pression totale comprise entre 1 et 6,3 atm [OPI03]. En conséquence, si les réactions I.22 et I.23 sont les plus importantes dans la plupart des cas étudiés, la possibilité de la formation de la molécule  $\text{Si}_2(\text{OH})_6$  n'est pas à exclure, principalement à haute pression sous atmosphère réductrice.

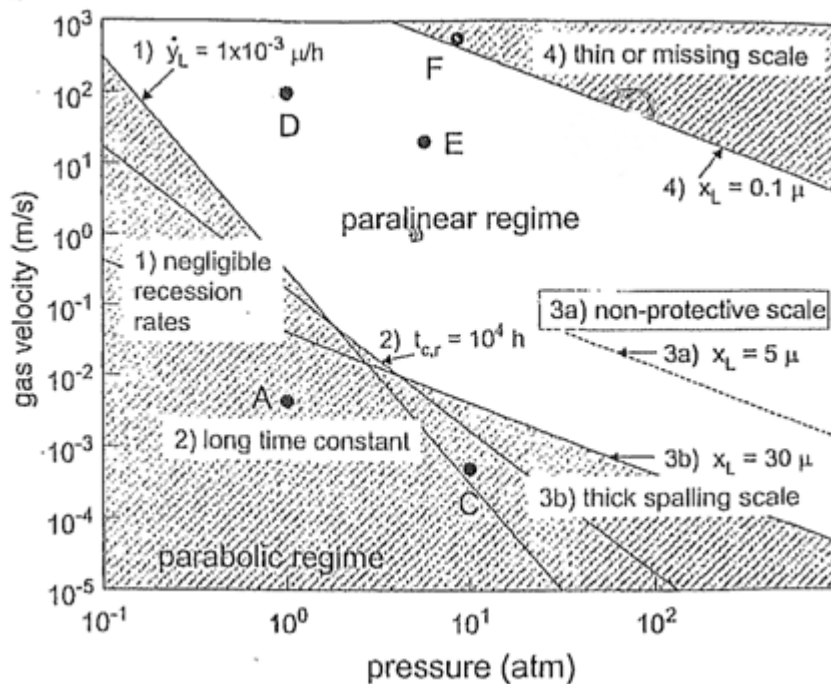
#### 2.2.1.4) Limites du modèle para-linéaire

Les limites de validité du modèle para-linéaire sont la conséquence des hypothèses posées à l'origine de son développement et sont résumées dans la figure I.14 en fonction de la vitesse du gaz et de la pression totale pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10\% P_{\text{tot}}$ . Il va de soi que lorsque la vitesse de volatilisation de l'oxyde reste négligeable devant sa vitesse de croissance, le modèle linéaire-parabolique de Deal & Grove est le plus adapté pour décrire les cinétiques d'oxydation « passive » [OPI99]. Ce cas de figure correspond aux basses pressions et aux basses vitesses de gaz (cas 1 et 2 dans la figure I.14).

Si, au contraire, les pressions totales, les vitesses de gaz et/ou les pressions partielles en vapeur d'eau ou en gaz réducteurs sont élevées, les couches d'oxyde sont tellement fines (voire absentes) qu'il devient difficile de déterminer le mécanisme d'oxydation et son étape limitante (cas 4) [OPI03]. Opiła avance plusieurs hypothèses pouvant décrire ce comportement particulier:

- La vitesse de croissance de la silice n'obéit plus à une loi parabolique, mais à une loi linéaire correspondant à un mécanisme limité par la cinétique de réaction chimique à l'interface SiC/silice. Il s'agirait du régime linéaire décrit dans le modèle de Deal&Grove et négligé dans le modèle para-linéaire.
- Le SiC serait directement volatilisé sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou oxyhydroxydes selon un mode d'oxydation similaire au mode « actif »

En outre, le modèle para-linéaire s'appuie sur des considérations de thermodynamique liées à la prépondérance des hydroxydes ou oxy-hydroxydes produits par la volatilisation de la silice. Or, les données thermodynamiques associées à certaines de ces espèces, notamment  $\text{SiO(OH)} (g)$  sont encore mal connues. Différents auteurs ont entrepris de les déterminer par des méthodes numériques [ALL95], ou expérimentales [KRI70], mais il subsiste encore d'importants écarts entre les différents résultats publiés à ce jour.



**Fig 1.14 :** Cartographie du domaine associé au régime para-linéaire à 1316°C et  $P_{\text{H}_2\text{O}}=10\% P_{\text{tot}}$  dans un plan (pression, vitesse du gaz) [OPI03]

### III) Transition active-passive dans l'oxydation du carbure de silicium

Suivant les conditions de température et de pressions partielles en oxydant à la surface du matériau, l'oxydation du carbure de silicium peut se produire selon les deux modes très différents qui ont été détaillés en I) et en II). Il a été vu que l'oxydation dite « passive » se caractérise par la formation d'une couche de silice en surface du matériau. D'un point de vue thermodynamique, la présence de cette couche de silice modifie totalement les équilibres susceptibles de s'établir à l'interface solide/gaz, la phase solide étant alors d'une nature différente et n'imposant donc plus les mêmes contraintes sur la phase gazeuse. Du point de vue des cinétiques d'oxydation, la prise en compte de la diffusion des espèces au travers de la couche d'oxyde condensée, ainsi que la volatilisation de cette dernière conduit à des mécanismes complexes [DEA65, OPI97] très différents de ceux observés dans le mode d'oxydation active.

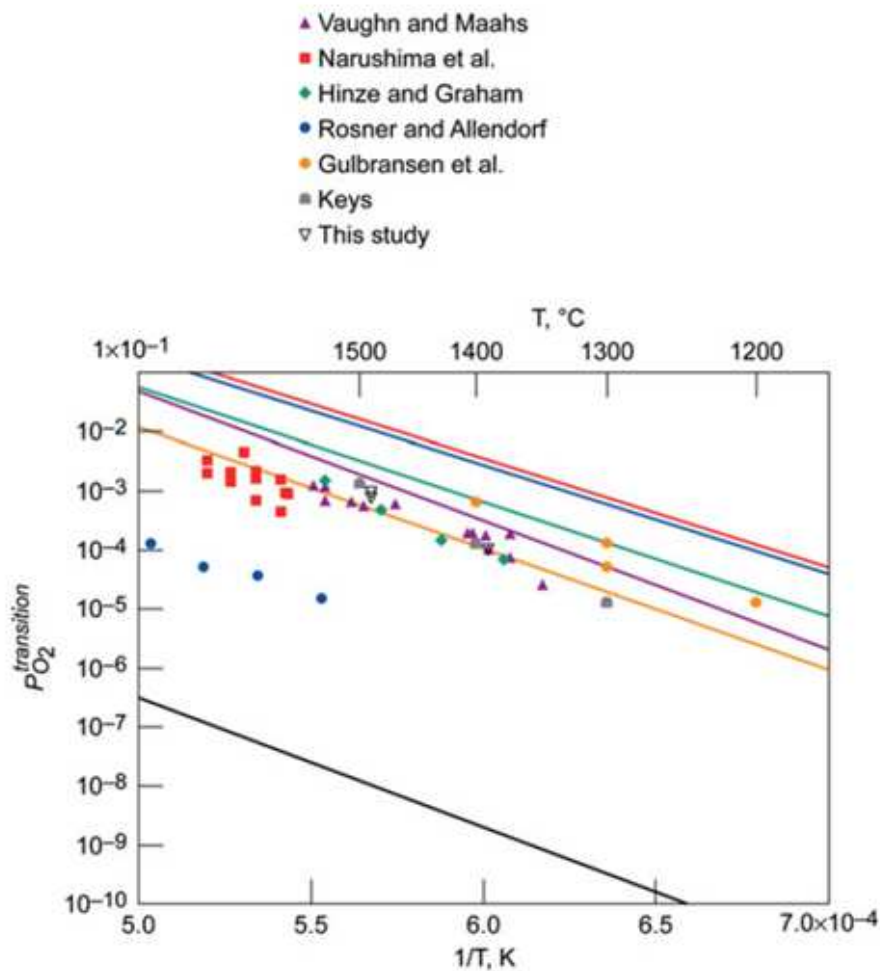
Être en mesure de prévoir selon quel mode s'effectuera l'oxydation en fonction de la composition du gaz en volume, de sa vitesse, de sa température et de sa pression totale semble donc crucial dans l'étude de la corrosion du SiC en milieu de combustion. De nombreux auteurs ont déjà tenté d'établir différents modèles afin de situer théoriquement la transition entre le mode actif et le mode passif, en fonction de la température, de la composition du gaz en volume, et parfois même de sa vitesse. Ces différents modèles, ainsi que leur relative adéquation aux observations expérimentales seront décrits dans cette partie.

#### **3.1) Observations expérimentales**

##### 3.1.1) Etudes de la transition active-passive dans l'oxydation du carbure de silicium sous dioxygène

La transition active-passive dans l'oxydation du carbure de silicium a fait l'objet de nombreuses études expérimentales consistant principalement à oxyder des échantillons dans une gamme variée de température et de pression partielle en oxygène afin de déterminer empiriquement dans un plan ( $P_{O_2}$ , T), la frontière entre le domaine regroupant les échantillons ayant subi une oxydation active, et celui où ils ont subi une oxydation « passive ». Les travaux menés par Hinze et al [HIN8], Narushima et al. [NAR91], Keys [KEY77] et Rosner & Allendorf [ROS70] ont été synthétisés par Vaughn & Maahs [VAU90] puis par Schneider & al. [SCH95] et enfin Jacobson & al. [JAC11] qui y a également intégré les travaux de Gulbransen et al. [GUL72] (Fig I.15). L'ensemble de ces résultats sont très dispersés et ne permettent pas d'établir une frontière claire entre les deux régimes dans le plan ( $P_{O_2}$ , T). Cette dispersion des résultats a conduit les auteurs à suggérer que d'autres paramètres issus des différentes conditions expérimentales intervenaient dans la transition active-passive :

- La nature du substrat SiC de départ. En effet, l'ensemble des résultats expérimentaux décrits ci-dessus n'ont pas été obtenus avec le même matériau. Pour certains, il s'agissait de SiC  $\beta$  obtenu par CVD, pour d'autre de SiC  $\alpha$  hexagonal issu du frittage. Or, il a été montré que le domaine passif est nettement moins étendu dans le cas du SiC  $\alpha$  [CHA10-1, CHA10-2]. En outre, il est supposé que les impuretés présentes dans ces matériaux frittés influent également sur les phénomènes d'oxydation de SiC et donc sur la transition active-passive.
- Il a été montré que la vitesse du gaz influe également sur la transition active-passive [NAR95, SCH95]. En effet, plus cette vitesse est élevée, plus les pressions partielles de l'oxygène en volume pour lesquelles le mode « passif » est observé sont basses.

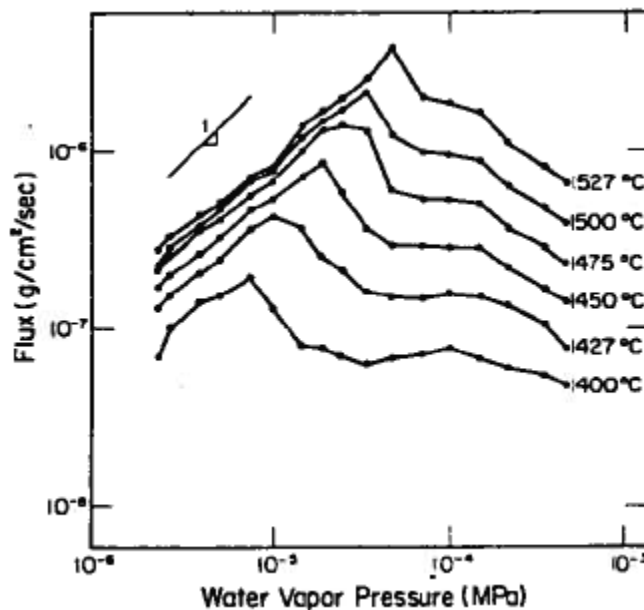


**Fig I.15:** Détermination expérimentale de la transition active/passive pour la corrosion de SiC par le dioxygène dans un plan  $1/T, P_{O_2}$  [JAC11]

### 3.1.2) Etude de la transition active/passive dans l'oxydation du carbure de silicium sous vapeur d'eau ou dioxyde de carbone.

L'étude de l'oxydation de SiC sous une atmosphère de type  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ou  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  a montré que la transition active/passive se produit pour des rapports de pressions partielles  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  ou  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  particuliers qui augmentent avec la température [GOT02, NAR94, KIM89].

Cette étude montre également que sous de telles atmosphères, l'apparition de la silice n'est pas synonyme d'une brutale chute des vitesses de récession du matériau en fonction des pressions partielles en espèces oxydantes, comme elle l'est sous dioxygène, mais d'une diminution continue selon les pressions partielles en oxydant croissantes après un point d'inflexion. En effet, lorsque la silice apparaît, elle ne forme pas immédiatement une couche continue, mais une surface hétérogène constituée d'ilots discontinus [BAL98]. Cet effet a été attribué aux réactions de réduction de la silice par  $\text{CO}(\text{g})$  [NAR94] ou  $\text{H}_2(\text{g})$  [KIM89]. Lorsque le rapport  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  ou  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  augmente, les vitesses d'oxydation diminuent jusqu'à tendre vers les valeurs caractéristiques du mode passif, correspondant à la formation d'une couche d'oxyde continue (Fig I.16).



**Fig I.16:** Vitesse de dégradation de SiC par unité de surface en fonction de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  à proximité de la transition active/passive entre 1400 et 1500°C [KIM89]

En comparant des résultats issus de la bibliographie pour la transition active/passive sous différents gaz oxydants [NAR95, KIM89, NAR91], Opila & al. [OPI95-2] ont constaté de fortes similitudes entre les pressions partielles en espèces oxydantes correspondant à cette

transition, lorsque ces dernières sont exprimées sous la forme d'une pression partielle équivalente en oxygène  $P_{Ox}$  à l'aide d'une normalisation par un facteur de stœchiométrie. (Fig I.17).

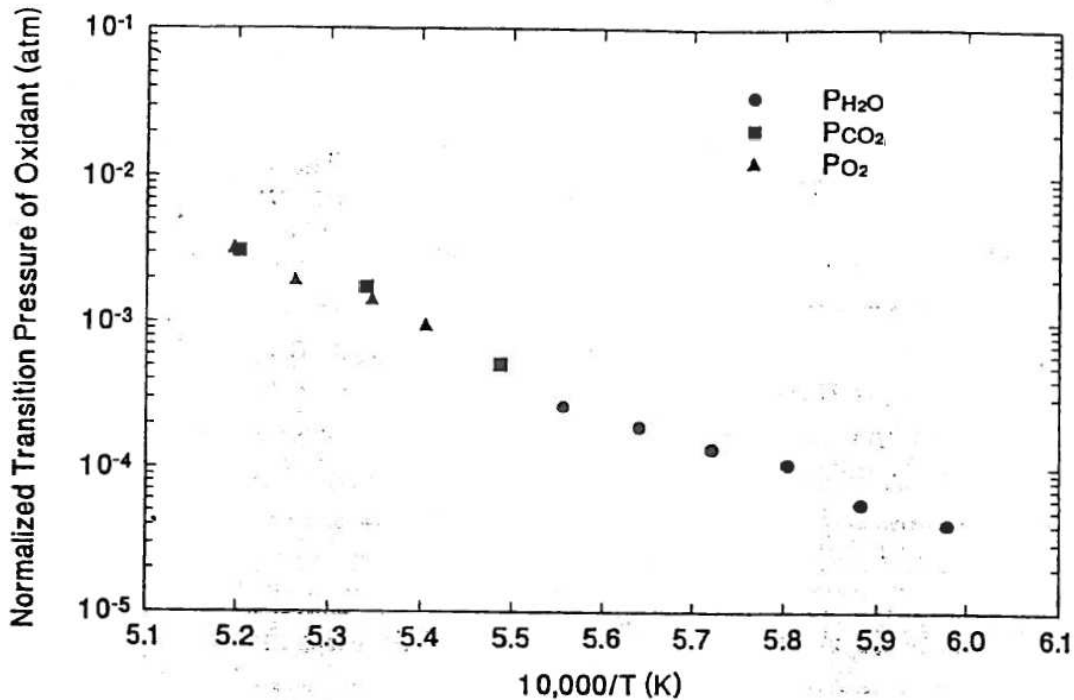


Fig I.17 : Détermination expérimentale de la transition active/passive pour la corrosion de SiC sous trois gaz différents dans un plan  $10000/T, P_{Ox}$  [OPI95-2]

### 3.2) Le modèle de Heuer & Lou et ses dérivés

Afin de pouvoir déterminer analytiquement la frontière entre les deux modes d'oxydation du carbure de silicium en fonction de la température et de la pression partielle en espèces oxydantes, Heuer & Lou [HEU90] ont développé un modèle fondé sur une approche thermodynamique utilisant des diagrammes de volatilité des espèces. Ce modèle, a ensuite été affiné par Schneider [SCH95] de sorte à prendre en compte l'influence de la vitesse des gaz oxydants.

#### 3.2.1) Diagrammes de volatilité des espèces du système Si-C-O et détermination d'un « domaine de transition »

##### 3.2.1.1) Diagramme de volatilité du système Si-C-O

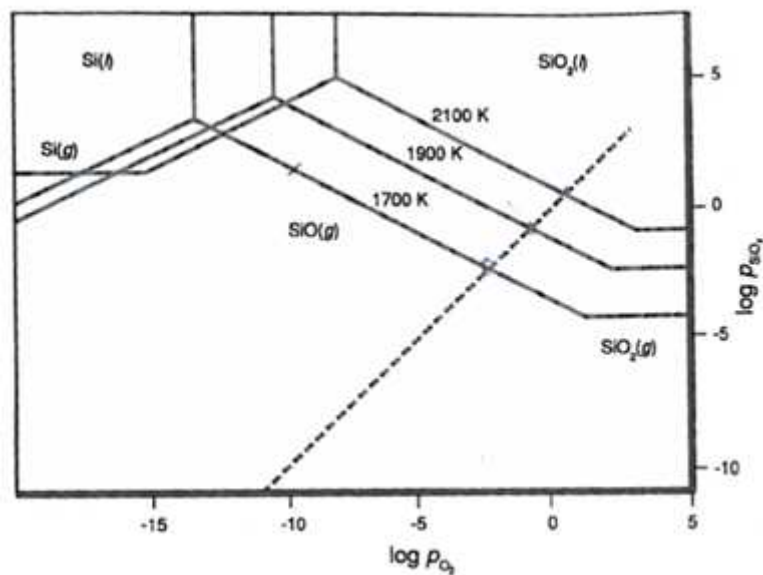
Les diagrammes de volatilité des espèces sont des outils thermodynamiques qui représentent, en fonction de la pression partielle de l'espèce oxydante à la surface à



l'équilibre hétérogène solide/gaz  $P_{O_2}^s$ , les domaines de stabilité des espèces condensées, ainsi que les pressions partielles des produits gazeux aux équilibres correspondants.

En d'autres termes, les diagrammes de volatilité des espèces constituent des cartes des équilibres thermodynamiques susceptibles d'être observés à l'interface gaz/solide à une température donnée.

Heuer & Lou ont tracé plusieurs diagrammes de volatilité des espèces pour le système Si-C-O à différentes températures, en s'appuyant sur les différentes données thermodynamiques des espèces condensées (SiC, Si, C,  $SiO_2$ ) et gazeuses (SiO, CO,  $SiO_2$ ) susceptibles de se former en conditions d'oxydation [HEU90] (Fig I.18)



**Fig I.18 :** Diagramme de volatilité des espèces dans le domaine Si-C-O à 1700, 1900 et 2100K [HEU90]

Sur ces diagrammes, le domaine de stabilité de SiC correspond aux faibles pressions d'oxygène. La pression partielle de monoxyde de silicium à l'équilibre à la surface augmente avec  $P_{O_2}^s$ . Ce domaine correspond typiquement à un mode d'oxydation active, c'est-à-dire à la détérioration d'une surface de SiC laissée à nue et dont la sévérité augmente avec la pression partielle en espèces oxydantes.

Lorsque  $P_{O_2}^s$  devient suffisamment élevée, le SiC n'est plus thermodynamiquement stable vis-à-vis la phase gazeuse, le domaine de stabilité est alors celui de SiO<sub>2</sub>, et la pression partielle en SiO diminue, ce qui correspond à un mode d'oxydation « passif ».

### 3.2.1.2) Application à la transition active/passive

Du point de vue des pressions partielles des espèces en surface, le point de transition entre les deux modes d'oxydation de SiC correspond théoriquement à l'abscisse frontière

SiC/SiO<sub>2</sub>. Toutefois, ces valeurs locales de la composition gazeuse ne constituent pas des données accessibles par l'expérience, contrairement à la composition du gaz en volume. Le modèle de Heuer&Lou propose de relier qualitativement l'interprétation de ces données thermodynamiques impliquant des compositions de la phase gazeuse à la surface gaz/solide, à des critères impliquant la composition du gaz en volume, accessible empiriquement. Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses :

- Toutes les cinétiques apparentes de réaction hétérogène sont supposées limitées par les phénomènes de transfert de matière, de sorte que l'interface gaz/solide est dans un état supposé proche de l'équilibre thermodynamique.
- Les pressions partielles en gaz produits d'oxydation sont supposées nulles dans le gaz en volume. Les pressions partielles en espèces oxydantes dans le gaz en volume sont supposées proportionnelles à celles des espèces oxydantes à la surface [SCH95]
- Les considérations de conservation des éléments interdisent à l'élément oxygène d'être plus abondant dans la totalité des gaz produits que dans la totalité des espèces oxydantes.

En s'appuyant sur cette dernière hypothèse, le modèle parvient à déterminer un « domaine de transition » borné par une  $P_{O_2}^b$  minimale de formation de l'oxyde correspondant au premier équilibre SiO<sub>2</sub>/gaz obéissant aux considérations de conservation évoquées ci-dessus ; et par une  $P_{O_2}^b$  maximale, correspondant à la quantité totale d'oxygène (réactifs et produits inclus) la plus élevée calculée dans le cas d'un équilibre entre la phase gazeuse et la surface de SiC.

### 3.2.2) Comparaison avec les données expérimentales : limites du modèle de Heuer&Lou

Schneider a calculé le « domaine de transition » prévu par le modèle de Heuer&Lou dans un certain intervalle de température, et l'a comparé à un corpus de données expérimentales concernant la transition active/passive dans l'oxydation du SiC [SCH95] (Fig I.19).

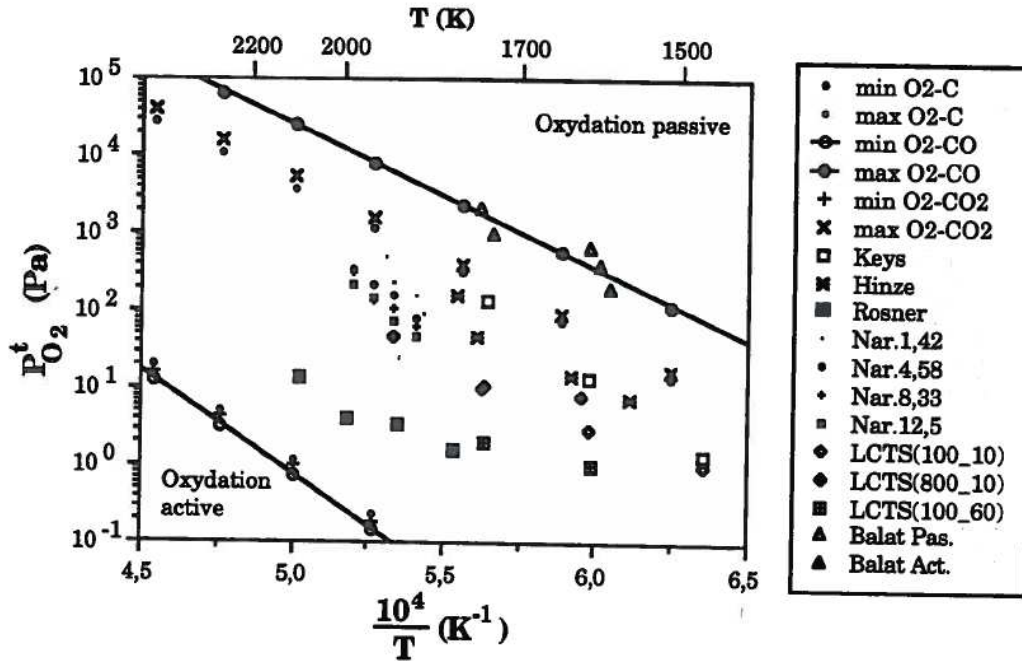


Fig 1.19 : Domaine de transition active/passive dans l'oxydation du SiC déterminé par l'utilisation du modèle de Heuer & Lou, et comparaison avec des données expérimentales [SCH95]

Bien que tous les points expérimentaux se situent en effet dans le « domaine de transition » considéré, ce domaine est lui-même trop large pour permettre de considérer ce modèle comme un outil précis. En effet, l'écart entre « limite haute » et « limite basse » du domaine correspond à plusieurs ordres de grandeur en termes de pression partielle de dioxygène, ce qui ne permet pas une prédiction précise de l'étendue des domaines actif et passif.

Il est important de remarquer que ce modèle ne relie la composition du gaz à l'interface solide/gaz à celle du gaz volumique qu'au travers de considérations simplistes qui ne décrivent pas la réalité du transport des espèces en phase gazeuse de manière suffisamment précise. De plus, l'étude de l'oxydation de SiC, même par un milieu aussi simple que le dioxygène pur, fait intervenir des équilibres thermodynamiques dont la variance dépasse 2. Il est donc nécessaire, lors de la construction de diagrammes de volatilité des espèces, de fixer d'autres grandeurs thermodynamiques que la température, comme par exemple l'activité du carbone ; et d'être particulièrement rigoureux dans l'interprétation de ces calculs, car rien dans le modèle ne permet d'attribuer une valeur précise et sans ambiguïté aux grandeurs qu'il est nécessaire de fixer.

En conclusion, si les diagrammes de volatilité sont de bons outils d'approche purement thermodynamique des équilibres hétérogènes entre la phase gazeuse et la phase condensée, leur interprétation ne peut dépasser ce cadre sans de rigoureuses considérations des phénomènes de transport de masse ou de la cinétique chimique intrinsèque. A eux

seuls, ils ne suffisent donc pas à décrire complètement la transition active/passive dans l'oxydation du carbure de silicium.

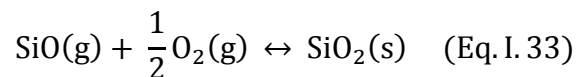
### 3.2.3) Formation de la silice dans la phase gazeuse : modèle de Schneider

#### 3.2.3.1) Principe

En se fondant sur une approche déjà développée par Turkdogan & al. pour l'oxydation de différents métaux [TUR63], Schneider a développé un modèle prenant en compte l'influence des paramètres physiques de l'environnement sur la transition active/passive dans l'oxydation du SiC.

Selon ce modèle, la silice se formerait au sein de la phase gazeuse, à proximité de l'interface SiC/gaz, sous la forme initial d'un nuage colloïdal de particules solides (dit « fumée de silice ») avant de pouvoir, sous certaines conditions liées aux paramètres physiques de l'environnement, se déposer à la surface pour former un film protecteur [SCH95].

Schneider définit une probabilité de formation des grains de silice au sein de la phase gazeuse, en s'appuyant sur l'enthalpie libre de la réaction suivante :

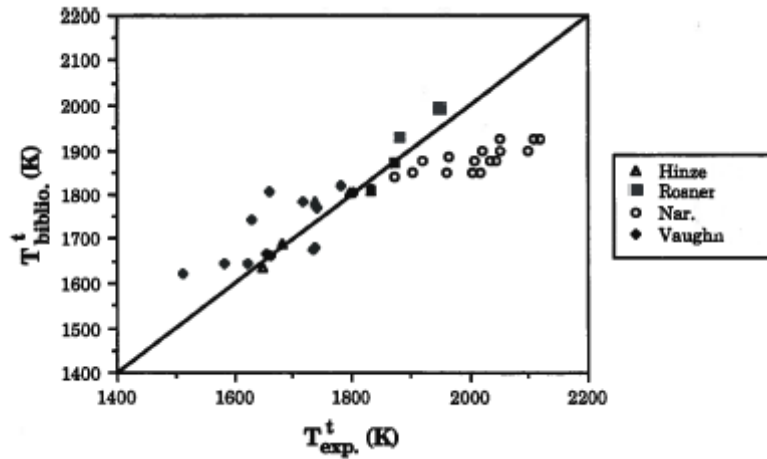


L'évolution de cette grandeur permet de définir une distance par rapport à l'interface pour laquelle la probabilité de formation d'une molécule de silice est optimale. Cette grandeur dépend des épaisseurs de couches limites de diffusion des espèces oxydantes et des produits d'oxydation, et donc implicitement de la vitesse du gaz et de sa pression totale.

Le critère de transition active/passive est définie en fonction de cette distance. Si cette dernière est inférieure à une distance « seuil » correspondant aux observations expérimentales, la silice se forme suffisamment près de la surface pour pouvoir générer une couche continue.

#### 3.2.3.2) Comparaison modèle/expérience et limites du modèle de Schneider

D'un point de vue global, le modèle de Schneider offre une correspondance intéressante entre les points de transition calculés et ceux obtenus expérimentalement par les différents auteurs. Certaines valeurs de température de transition sont cependant surestimées ou sous-estimées de plus de 300K (Fig I.20)



**Fig 1.20 :** Transition active/passive dans l'oxydation de SiC déterminée par le modèle de Schneider et comparaison avec des résultats expérimentaux issus de la bibliographie [SCH95]

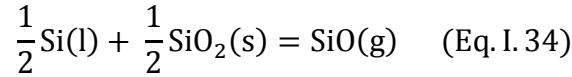
L'imprécision de ce modèle résulte peut-être du fait qu'il s'appuie sur un modèle de germination simpliste qui ne tient compte ni des énergies de surface des grains de silice formés dans la phase gazeuse ni de leur destruction lorsqu'ils se déplacent vers l'interface SiC/gaz où les conditions thermodynamiques nécessaires à leur stabilité ne sont pas remplies. Le phénomène de « fumées de silice » n'a, de plus, jamais été observé expérimentalement en-dessous de 1500°C.

### 3.3) Le modèle de Wagner et ses dérivés

Le modèle de Wagner, établi en 1958, décrit la transition entre les modes d'oxydation de silicium sous dioxygène en utilisant à la fois des considérations thermodynamiques et une description analytiques des phénomènes de transport entre le gaz en volume et l'interface solide/gaz [WAG58]. Le couplage entre ces deux notions permet de relier directement une étude thermodynamique de l'interface solide/gaz avec la composition du gaz volumique, qui est un paramètre observable expérimentalement. Ce modèle a ensuite été adapté au cas du carbure de silicium par différents auteurs.

#### 3.3.1) Transition active-passive dans l'oxydation du silicium : modèle de Wagner

Dans le cas du silicium, Wagner définit le critère de transition entre le mode d'oxydation active et le mode d'oxydation « passive » d'un point de vue thermodynamique. Selon lui, la formation de la silice est attendue lorsque la pression partielle du monoxyde de silicium généré par l'oxydation active dépasse à l'interface une valeur limite  $P_{\text{SiO}}^{\text{S}}(\text{eq})$  définie comme la pression nécessaire pour que la réaction suivante soit thermodynamiquement équilibrée [WAG58] :



Exprimé différemment, ce critère thermodynamique est très similaire à celui défini par Heuer&Lou. A partir de ce critère, le modèle de Wagner est construit à partir des hypothèses suivantes :

- L'étape limitante du mécanisme d'oxydation active est la diffusion des espèces entre le gaz en volume et l'interface solide/gaz au travers une couche limite de diffusion supposée laminaire.
- A tout moment de l'oxydation active, les deux phases solide et gazeuse sont à l'équilibre thermodynamique
- Les espèces gazeuses produites par la réaction de surface ne perturbent pas la composition du gaz en volume.
- Le système est dans un état stationnaire

En définissant les flux de transport des espèces gazeuses oxydantes (ici,  $\text{O}_2$ ) et des espèces gazeuses produites (ici,  $\text{SiO}$ ) et en les reliant par une relation traduisant la conservation de l'élément oxygène à l'état stationnaire, Wagner écrit :

$$\frac{2D_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{\delta_{\text{O}_2}} = \frac{D_{\text{SiO}} P_{\text{SiO}}^{\text{s}}}{\delta_{\text{SiO}}} \quad (\text{Eq. I. 35})$$

où  $D_x$  désigne le coefficient de diffusion effectif de l'espèce  $x$  dans la phase gazeuse,  $\delta_x$  désigne l'épaisseur de la couche de diffusion associé à l'espèce  $x$ , et  $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$  désigne la pression partielle en dioxygène dans le gaz en volume. La transition active-passive est donc attendue lorsque :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{b}} = \frac{D_{\text{SiO}} \delta_{\text{O}_2}}{2D_{\text{O}_2} \delta_{\text{SiO}}} P_{\text{SiO}(\text{eq})}^{\text{s}} \quad (\text{Eq. I. 36})$$

Le rapport entre les épaisseurs de couches limites de diffusion est proportionnel à celui des racines des coefficients de diffusion [POI94], de sorte qu'il est possible d'écrire

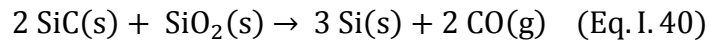
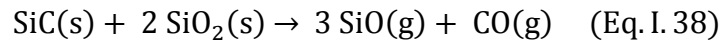
$$P_{\text{O}_2}^{\text{b}} = \frac{1}{2} \left( \frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} P_{\text{SiO}(\text{eq})}^{\text{s}} \quad (\text{Eq. I. 37})$$

$P_{\text{SiO}(\text{eq})}^{\text{s}}$  étant une grandeur thermodynamique se déduisant directement de la loi d'action de masse associée à la réaction I.34, la transition active/passive est ainsi exprimée uniquement en fonction de la pression partielle en oxygène dans le gaz volumique.

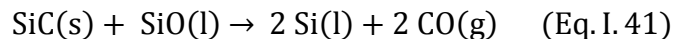
### 3.3.2) Transition active-passive dans l'oxydation du carbure de silicium

#### 3.3.2.1) Critère de transition

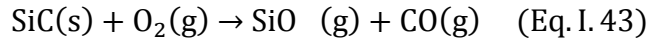
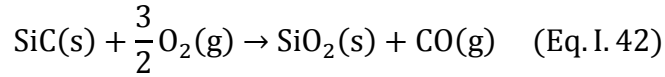
Différents auteurs ont essayé d'adapter le modèle de Wagner à l'étude de l'oxydation du carbure de silicium [GUL72, BAL92, SIN76]. La principale difficulté de cette adaptation est d'ordre thermodynamique et provient de l'augmentation de la variance du système défini par l'interface gaz/solide, du fait de la présence d'un nouvel élément, le carbone. Il devient en effet plus difficile de définir un critère thermodynamique associé à la formation de la phase d'oxyde condensée. D'après Wagner, la transition active/passive avait lieu lorsque la réaction I.34 était à l'équilibre. Dans le cas du carbure de silicium, Gulbransen & al. définissent trois réactions possibles pouvant servir de support à un critère du même type [GUL72] :



Si les travaux expérimentaux de Gulbransen & al les ont conduit à considérer la réaction I.40 comme la réaction de compatibilité oxyde/substrat décrivant le mieux la transition active-passive [GUL72], Balat & al. considèrent quant à eux, que la réaction I.38 est la plus justifiée, n'ayant jamais observé la formation ni de silicium liquide, ni de carbone solide au cours des essais [BAL92, BAL96]. Nickel & al. soulignent que le choix de la réaction ne peut que dépendre de la valeur de l'activité du carbone [NIC92]. De plus l'étude thermodynamique réalisée sur le système Si-C-O met en évidence le fait que dans le cas des hautes températures et de faibles activités du carbone, la formation de la silice pourrait être précédée par celle d'une couche de monoxyde de silicium amorphe [NIC92]. Dans de telles circonstances, le critère de transition s'appliquerait pour une réaction du type



Le modèle de Balat se démarque des précédents modèles évoqués ci-dessus dans le sens où le critère de transition y est défini à partir non pas de réactions de compatibilité entre les deux phases solides, mais de réactions d'interactions entre le carbure de silicium et la phase gazeuse [BAL92]. Selon ce modèle, la transition active-passive se produirait au point de composition correspondant à un équilibre simultané des deux réactions d'oxydation active, et d'oxydation « passive » :



### 3.3.2.2) *Modèle de Balat*

Le modèle de Balat repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Wagner [BAL92] :

- L'étape limitante du mécanisme d'oxydation active est la diffusion des espèces entre le gaz en volume et l'interface solide/gaz par le biais d'une couche limite de diffusion supposée laminaire.
- A tout moment de l'oxydation active, les deux phases solide et gazeuse sont à l'équilibre thermodynamique
- Les espèces gazeuses produites par la réaction de surface ne perturbent pas la composition du gaz en volume.
- Le système est à l'état stationnaire

Les deux principales modifications réalisées sur le modèle afin de tenir compte des différences entre le silicium et le carbure de silicium concernent :

- Le critère de transition actif-passif, défini comme étant le point d'équilibre simultané des réactions I.42 et I.43.
- La prise en compte du flux sortant de monoxyde de carbone gazeux, qui, compte tenu de la stœchiométrie de la réaction I.43, est considéré égal à celui du monoxyde de silicium.

En utilisant les lois d'actions de masse associées aux réactions I.42 et I.43 ainsi que les relations de conservation des éléments oxygène, silicium et carbone en régime stationnaire s'appliquant sur les flux d'espèces gazeuses, Balat définit une pression partielle d'oxygène dans le gaz en volume correspondant à la transition active-passive telle que :

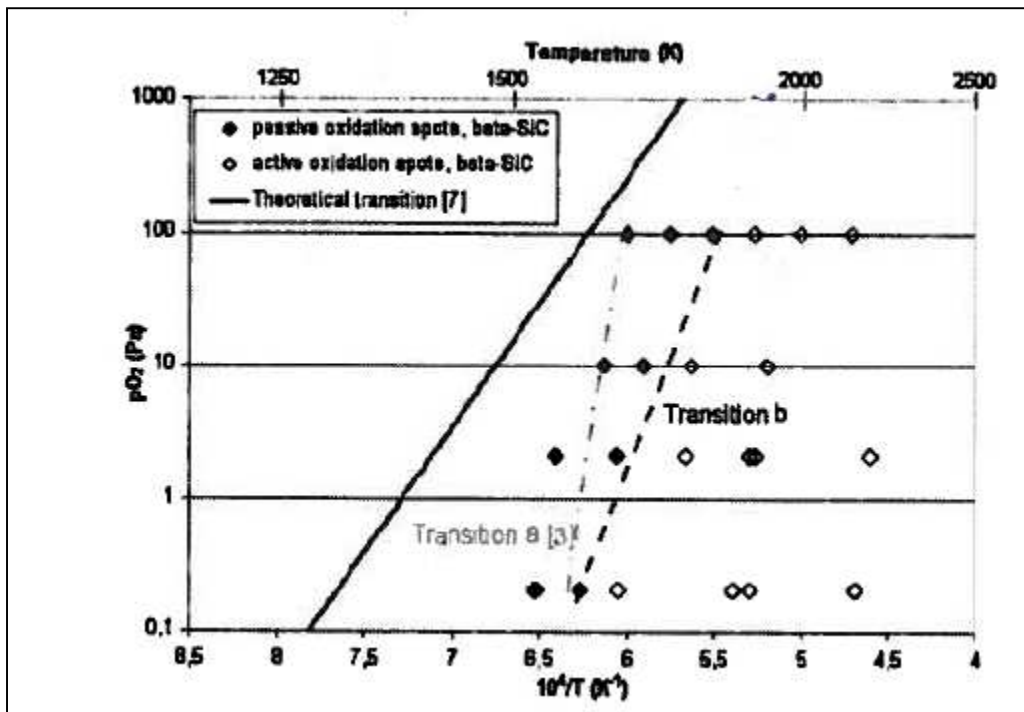
$$P_{\text{O}_2}^b = \left( \frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^{\frac{3}{8}} \left( \frac{D_{\text{CO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^{\frac{1}{8}} K_2^{\frac{3}{4}} K_1^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. I. 44})$$

où  $K_1$  est la constante d'équilibre associée à la réaction I.42, et  $K_2$  est la constante d'équilibre associée à la réaction I.43.



### 3.3.2.3) Comparaison modèle-expérience : limites des modèles de type Wagner

D'une manière générale, la comparaison avec l'expérience a toujours montré que les modèles dérivés de celui de Wagner, tel le modèle de Balat, surestiment systématiquement les pressions partielles en dioxygène pour lesquelles le mode « passif » est observé, et ce quelle que soit la température, ou l'espèce oxydante mise en jeu dans l'oxydation [JAC11, OPI95, ECK08, CHA10-1, CHA10-2]. En outre, le modèle de Balat suppose que la valeur de la pression partielle en dioxygène  $P_{O_{2t}}$  correspondant à la transition active/passive ne dépend pas de la vitesse de gaz mais seulement des rapports entre les coefficients de diffusion effectifs entre des différentes espèces impliquées dans les réactions. Cette théorie est en contradiction avec les travaux expérimentaux [VAU90] qui montrent clairement une diminution de  $P_{O_{2t}}$  lorsque cette vitesse augmente.



**Fig 1.21** : Transition active/passive dans l'oxydation de SiC déterminée par le modèle de Balat et comparaison avec des résultats expérimentaux [CHA10-2]

Balat & al. émettent l'hypothèse selon laquelle les écarts observés entre calculs théoriques et résultats expérimentaux sont dus au fait que les réactions d'oxydation active peuvent se produire suivant des cinétiques partiellement contrôlées par les vitesses de réaction en surface, et non uniquement par les phénomènes de transfert comme cela est postulé dans tous les modèles de type Wagner.

En effet, dans le domaine actif, la thermodynamique permet de montrer que plus la pression partielle d'oxydant à la surface est élevée, plus la pression partielle en SiO en

équilibre est élevée (l'observation des diagrammes de volatilité dans la fig. I.18 permettent de s'en convaincre). En d'autres termes, plus la composition du gaz se rapproche du domaine passif, et plus le flux sortant des produits gazeux de la réaction est élevé. Il est alors possible de supposer que les phénomènes de transport gazeux deviennent suffisamment rapides pour qu'il ne soit plus possible de considérer la réactivité de réaction en surface comme étant infinie par comparaison avec les vitesses de transfert de masse. Dans de telles conditions, le système s'éloigne de l'équilibre thermodynamique, les pressions partielles en espèces oxydantes augmentent à la surface, et la transition active-passive se produit pour des pressions partielles en espèces oxydantes dans le gaz en volume plus faibles que ceux estimés par le modèle de Balat.

En outre, plus les vitesses de gaz sont élevées, et plus les phénomènes de transport gazeux sont rapides. Le régime de limitation réactive, et donc la transition active-passive, sont donc susceptibles d'être observés à plus faible  $P_{Ox}$  lorsque la vitesse du gaz oxydant est plus rapide, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [VAU90].

En introduisant les concepts de degré d'écart à l'équilibre et de nombre de Damköhler, Wang & al. [WAN08] ont élaboré un modèle similaire à celui de Balat rendant partiellement compte de la possibilité d'une limitation réactive. Le bon accord observé entre les calculs issus de ce modèle, et les résultats expérimentaux issus de la littérature peut cependant être remis en question par la démarche d'attribution arbitraire d'un degré d'écart à l'équilibre à chacune des expériences étudiées.

Par ailleurs, Ogura & al. ont proposé un modèle théorique de description de la transition active/passive basé sur l'hypothèse selon laquelle la formation de bulles de CO(g) à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> provoquait la destruction de la couche d'oxyde et l'apparition du mode actif d'oxydation [OGU02]. Ce modèle permet d'expliquer la formation de cratères circulaires lors de la destruction d'une couche d'oxyde initiale en présence d'un milieu faiblement oxydant à haute température [JAC11]. Il ne permet cependant pas une prévision théorique de la position de la transition en accord avec les résultats expérimentaux. Cela peut être dû au fait que le mécanisme de formation de ces bulles n'est pas connu de manière suffisamment précise et peut faire intervenir de manière significative les impuretés initialement présentes sur le matériau d'origine [PRE08].

## CONCLUSION

La corrosion du carbure de silicium à très haute température s'effectue selon deux modes distincts. Le premier, dit « actif » qui est favorisé par les hautes températures et les faibles pressions partielles en espèces oxydantes, conduit à la formation de monoxyde de silicium gazeux volatile, et conduit à une dégradation rapide du matériau. La cinétique de ce régime d'oxydation est linéaire, et limitée par la diffusion des espèces au sein du milieu gazeux. La vitesse de dégradation en mode actif évolue linéairement en fonction des pressions partielles en espèces oxydantes, de la racine carrée de la vitesse du gaz, et de la racine carrée de la température.

Le deuxième mode de corrosion, dit « passif » conduit à la formation d'une couche de silice  $\text{SiO}_2$  condensée qui agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes et assure une certaine protection contre l'oxydation. Les cinétiques d'oxydation passive obéissent généralement à des lois linéaires-paraboliques, et leur dépendance à la composition du milieu gazeux est fonction du mode de diffusion des espèces oxydantes au sein de la silice. S'il a été prouvé que l'oxygène diffuse dans  $\text{SiO}_2$  de façon moléculaire et interstitielle à basse température, et de façon ionique lacunaire à haute température dans le cas d'une oxydation passive sous dioxygène ; ces mécanismes sont encore mal identifiés pour les mélanges gazeux contenant  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ou  $\text{CO}_2(\text{g})$ , bien qu'il ait été montré que la silice tendait à se former plus rapidement en présence de vapeur d'eau, et moins rapidement en présence de dioxyde de carbone. Il a été supposé que l'ion  $\text{OH}^-$  pouvait jouer un rôle significatif dans la cinétique de croissance de l'oxyde, notamment en entraînant une diminution de la perméabilité de ce dernier aux espèces oxydantes.

La formation de silice ne garantit pas une protection totale du matériau contre la corrosion, l'oxyde condensé peut en effet se volatiliser, notamment en présence de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  pour former  $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$  et  $\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{g})$ , et entraîner des régimes de perte de masse par linéaire, pour lesquels l'épaisseur d'oxyde devient constante.

Différents modèles, reposant sur des approches thermodynamiques seules (modèle de Heueur & Lou) ou couplées avec des considérations de transport en phase gazeuse (modèles de type Wagner), ont été conçus afin d'identifier théoriquement les domaines de température et de composition gazeuse correspondant à l'un ou l'autre de ces modes de corrosion. Jusqu'à présent, aucun d'entre eux n'est parvenu à décrire la transition active/passive de manière suffisamment précise en termes d'accord avec les résultats expérimentaux issus de la littérature.

**CHAPITRE II**

**NOUVEAUX MOYENS**

**EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DE LA**

**CORROSION DE SIC A TRES HAUTE**

**TEMPERATURE**

## INTRODUCTION

Les études des cinétiques de corrosion de SiC rapportées dans la littérature sont typiquement réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG), une méthode de caractérisation qui permet de suivre *in-situ* le bilan de masse d'un échantillon lors d'un palier de température sous une atmosphère contrôlée. Cependant, cette technique expérimentale ne permet pas l'obtention de données précises au-delà de 1600°C pour des raisons technologiques, et ne permet pas de suivre les transformations ne mettant en jeu que de très faibles bilans de masse, inférieurs à la limite de sensibilité de l'appareil, comme c'est le cas de la corrosion passive de SiC dans le régime des couches fines de SiO<sub>2</sub>.

La corrosion de SiC peut également être suivie *post-mortem*, en réalisant plusieurs essais de durées différentes à la même température et sous la même atmosphère, de sorte à caractériser par la suite une grandeur (bilan de masse, épaisseur d'oxyde formée...) permettant l'identification d'une cinétique. Ce genre de méthode nécessite que les temps de chauffage et de refroidissement soient les plus courts possibles, de sorte à limiter les effets parasites liés aux phénomènes chimiques mis en jeu durant ces deux laps de temps. Toutefois, dans la pratique, ces phases transitoires sont difficiles à minimiser si l'intégralité du four de corrosion doit être porté à la température d'essai, et refroidi lentement afin d'éviter les contraintes thermomécaniques.

Dans le cadre de ce travail, deux moyens expérimentaux différents ont été développés et utilisés pour porter un échantillon de carbure de silicium à très haute température au sein d'une enceinte étanche dont la température est maintenue proche de l'ambiante, afin d'atteindre des vitesses de chauffage et de refroidissement très élevées :

- Le premier de ces deux moyens expérimentaux est fondé sur le chauffage par effet Joule de mono-filaments à âme carbone et gaine SiC. Doté d'un système de régulation thermique et d'enregistrements des données, ce moyen permet la caractérisation *in-situ* des cinétiques d'oxydation active et passive, y compris au-delà de 1700°C et jusqu'à 2200°C.
- Le second moyen expérimental est un four à images d'arcs permettant le chauffage d'échantillon plus massifs (jusqu'à 1cm de diamètre) jusqu'à 2350°C en quelques dizaines de secondes.

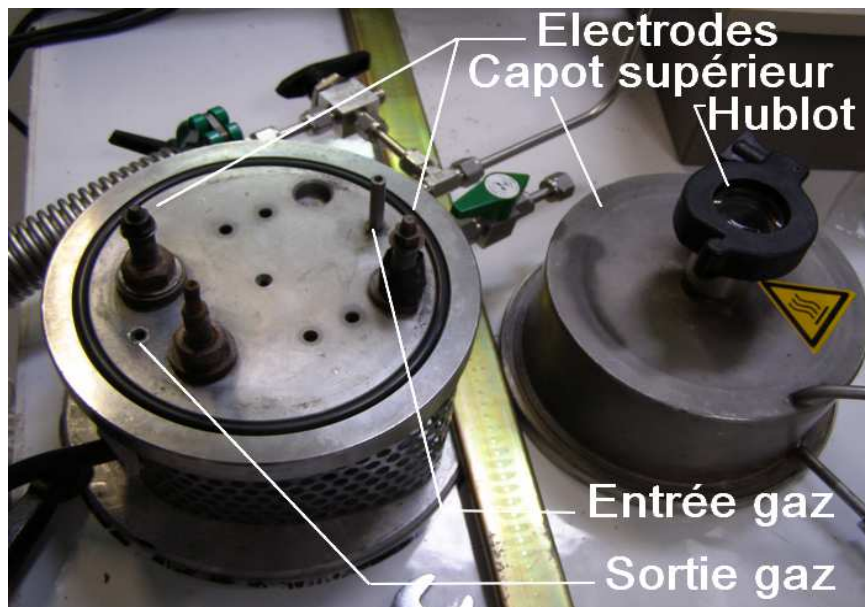
## I) Four de corrosion à effet Joule

Lorsqu'un matériau est parcouru par un courant électrique d'intensité  $I$  pendant un temps  $t$ , l'interaction entre les électrons en mouvement et les atomes composant ce matériau libère une énergie  $E = RI^2t$  où  $R$  est la résistance électrique du matériau. Ce phénomène, appelé « effet Joule », permet de chauffer un matériau conducteur de manière quasi-instantanée par simple application d'une différence de potentiel. Le four de corrosion à effet Joule met à profit cette technique pour porter des échantillons de carbure de silicium à très haute température sous atmosphère contrôlée dans une enceinte étanche dont les parois demeurent à température ambiante. Le système expérimental est également constitué d'éléments de régulation et d'enregistrement qui permettent un suivi in-situ des propriétés de l'échantillon.

### 1.1) *Description du dispositif expérimental*

#### 1.1.1) Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental d'oxydation par chauffage par effet Joule est représenté en figure II.1.



**Fig.II..1** : Photographie de l'enceinte du dispositif expérimental par chauffage par Effet Joule

L'intérieur de l'enceinte est constituée d'une entrée et d'une sortie de gaz, ainsi que de trois électrodes, dont seules les deux les plus éloignées l'une de l'autre seront utiles pour nos applications. Ces deux électrodes sont reliées à un montage électrique extérieur qui traverse le capot inférieur de l'enceinte à l'aide de joints en polymère rigide qui garantissent aussi bien l'étanchéité du système que l'isolation électrique de l'enceinte. Deux fins mors

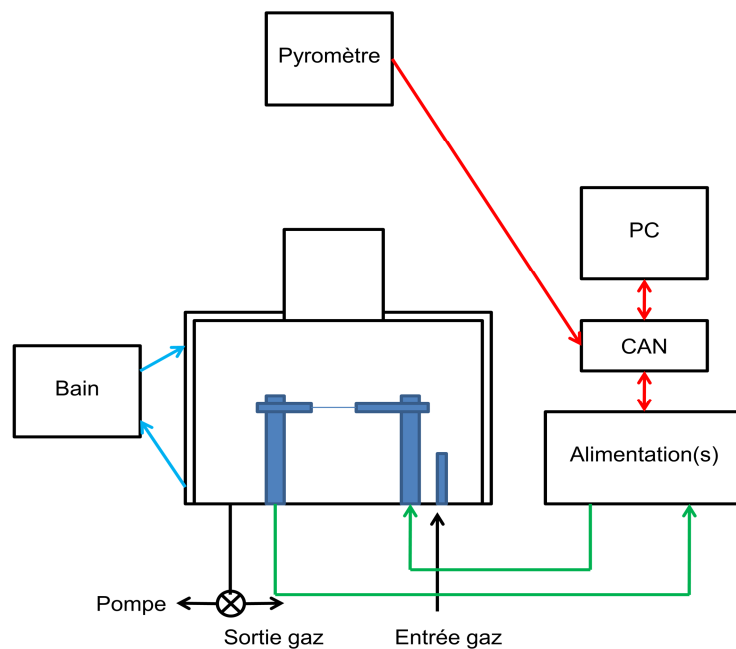
horizontaux en carbone de grande pureté sont fixés aux électrodes. Ils sont disposés en vis-à-vis en laissant entre eux un espace de 2,6 cm dans l'axe central du dispositif. La fibre de carbure de silicium est disposée dans cet intervalle et collée sur les mors par une laque argent.

L'enceinte elle-même est recouverte d'un cordon chauffant permettant de porter l'ensemble des parois intérieures jusqu'à 75°C.

La sortie de gaz est reliée par le biais d'une vanne à trois voies à un système de pompage permettant d'opérer un vide primaire à l'intérieur de l'enceinte.

### 1.1.2) Energie, mesure et système de contrôle et d'enregistrement

L'ensemble du système extérieur de contrôle et d'enregistrement est schématisé en figure II.2.



**Fig.II.2 :** Schéma du système expérimental. En vert : circuit du courant électrique. En rouge : signaux analogiques. En bleu : circuit d'eau. En noir : circuit de gaz.

La mesure en température est effectuée grâce à un pyromètre bichromatique permettant de viser l'échantillon dans l'axe central du dispositif, au travers d'un hublot en quartz dont les propriétés optiques ont été choisies afin de limiter les interférences avec la mesure.

L'énergie électrique est fournie par une alimentation à tension continue réglable entre 0 et 360 V, pilotée à distance.

Une carte d'acquisition analogique/numérique permet l'acquisition des données de la mesure pyrométrique, tandis qu'une interface USB relie directement un PC équipé d'un programme LABVIEW à l'alimentation électrique. Ce logiciel permet ainsi aussi bien l'enregistrement de toutes les données électriques (tension, intensité) et thermiques que l'asservissement en température par contrôle de la tension délivrée par l'alimentation.

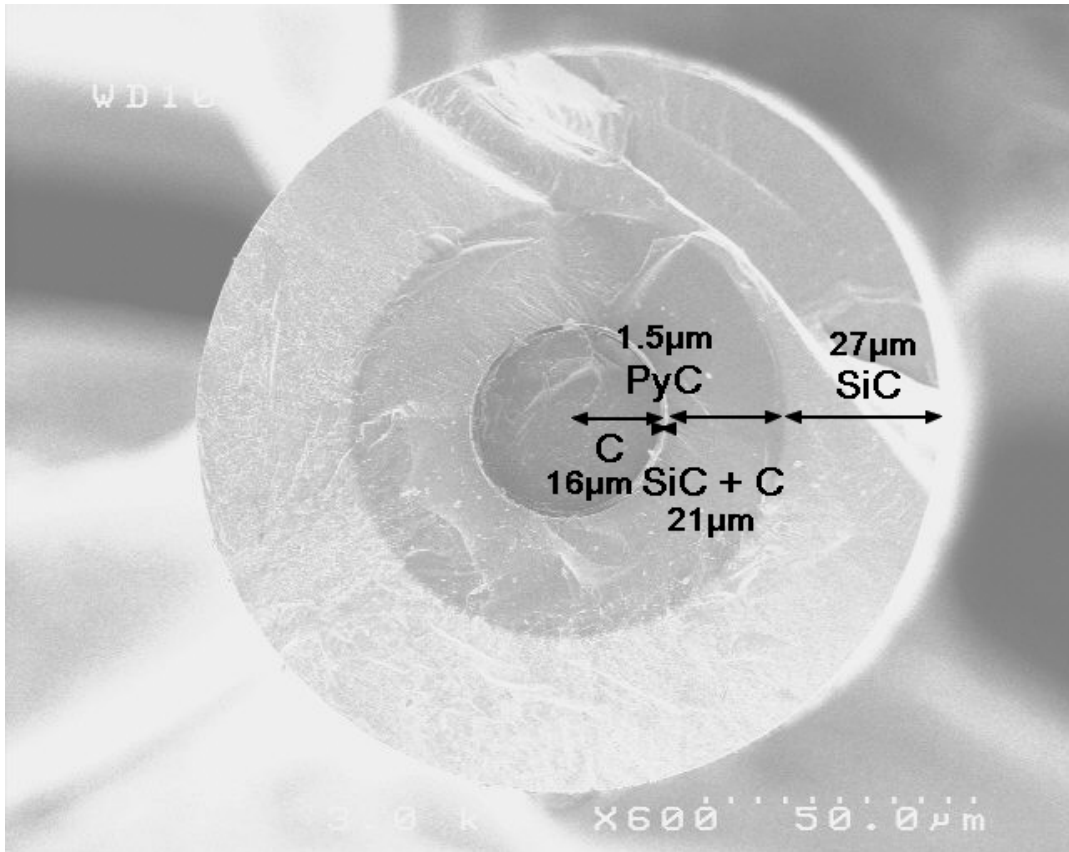
L'entrée de gaz est située en aval d'un système de régulation comprenant plusieurs débit-mètres massiques permettant la génération de mélanges comprenant de l'argon, de l'azote, de l'oxygène et du dioxyde de carbone de composition contrôlée et pouvant s'écouler jusqu'à 2000 sccm. La génération de vapeur d'eau est permise par un système associant un contrôleur de débit liquide et un vaporisateur.

### 1.1.3) Echantillons

Les échantillons étudiés dans le cadre du dispositif expérimental sont des fibres TEXTRON SCS-6 dont une observation MEB en coupe est présentée dans la figure II.3. Ils sont constitués de différentes couches concentriques [NIN91] :

- Une âme conductrice en carbone de 16 $\mu$ m de rayon. C'est elle qui assure la majeure partie de la conductivité électrique dans la fibre et qui fournit la puissance nécessaire pour chauffer cette dernière par effet Joule.
- Une couche interne de carbone pyrolytique d'environ 1,5  $\mu$ m de rayon.
- Une succession de plusieurs couches biphasées SiC+C comportant différentes proportions de carbone sur une épaisseur totale de 21 $\mu$ m. Le détail de la composition de ces différentes couches ne fait pas l'objet de cette étude.
- Une couche de 27 $\mu$ m d'épaisseur de SiC pur en longs grains radiaux. Cette couche constitue le matériau dont le comportement en oxydation est étudié.
- Un revêtement externe complexe de 3 $\mu$ m d'épaisseur. En général, les fibres sont traitées avant chaque essai afin d'ôter ce revêtement. Ce traitement consiste en 5h d'oxydation sous air, suivis de 15 min de traitement à l'acide fluorhydrique.





**Fig.II.3 :** Cliché MEB d'une vue en coupe de la SCS-6 après le prétraitement visant à éliminer le revêtement externe.

#### 1.1.4) Démarche expérimentale

L'échantillon est fixé aux supports en carbone par de la colle argent. L'enceinte est ensuite scellée, et un vide primaire y est établi pendant environ dix minutes. L'atmosphère est ensuite établie par circulation des différents gaz jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. La vanne de sortie est alors ouverte, et le mélange gazeux s'écoule à travers l'enceinte durant une demi-heure.

Le logiciel LABVIEW est ensuite lancé. La première étape du cycle thermique est un palier de dix secondes à 1100°C afin de fournir au pyromètre et donc au système de régulation associé, une valeur de température initiale appartenant à son domaine de mesure. L'échantillon est ensuite porté à la température de consigne en suivant une rampe linéaire de dix secondes. La température est alors maintenue à consigne jusqu'à la rupture de l'échantillon, où jusqu'à la fin programmée de l'essai. Dans certains cas, notamment lors de l'utilisation de la méthode d'interférométrie décrite en 2), les essais sont réalisés à intensité électrique constante, sans régulation thermique.

## 1.2) Analyse in-situ de la dégradation de l'échantillon par l'étude de l'évolution des grandeurs électriques

L'oxydation des échantillons au sein du dispositif de chauffage par Effet Joule est réalisée sous atmosphère contrôlée en maintenant l'échantillon à une température constante grâce à la régulation opérée par le système associant d'une part la lecture effectuée par le pyromètre, et d'autre part la tension délivrée par l'alimentation électrique, par le biais du PC équipé d'un dispositif LABVIEW. Le système permet, au cours de l'expérimentation, l'enregistrement de deux grandeurs électriques indépendantes : l'intensité et la résistance électrique dont sont déduites la tension et la puissance.

Ces enregistrements fournissent donc deux informations obtenues *in-situ* et dont l'interprétation, bien que nécessitant certaines précautions, permet d'analyser les phénomènes d'oxydation qui ont lieu en cours d'essai, particulièrement dans des cas où le carbure de silicium est consommé de manière rapide (oxydation active, décomposition).

### 1.2.1) Exploitation des enregistrements d'intensité électrique

#### 1.2.1.1) Principe

La puissance  $P_{\text{fibre}}$  (en W) générée au sein de la fibre par effet Joule est supposée égale à

$$P_{\text{fibre}} = R_{\text{fibre}} I^2 \quad (\text{Eq. II. 1})$$

où  $R_{\text{fibre}}$  est la résistance de la fibre en ohm, et  $I$  est l'intensité électrique en A.

En régime stationnaire, la conservation de l'énergie associée au système composé de la fibre et de son environnement permet de considérer que cette puissance totale est égale à la somme des puissances de pertes par les différents modes d'échanges thermiques :

- Les pertes énergétiques par radiation à la surface de la fibre,
- Les pertes énergétiques par convection ou diffusion de la chaleur à travers la phase gazeuse, également à la surface de la fibre
- Les pertes énergétiques par conduction de la chaleur vers les mors aux deux extrémités de la fibre.

L'équation II.2 est alors respectée :

$$P_{\text{rad}} + P_{\text{cond}} + P_{\text{diff/conv}} = R_{\text{fibre}} I^2 \quad (\text{Eq. II. 2})$$

A très haute température, le mode de pertes par conduction à travers les éléments solides du système est supposé négligeable devant les deux autres, ce qui revient à écrire :

$$P_{\text{rad}} + P_{\text{diff/conv}} = R_{\text{fibre}} I^2 \quad (\text{Eq. II. 3})$$

Les deux termes restants sont donc des termes d'échanges surfaciques directement liés à la surface extérieur de la fibre, qu'il est possible d'approximer par un cylindre de rayon  $r$  (en m), de longueur  $l$  (en m) et d'aire extérieure  $S = 2\pi rl$  (en  $m^2$ ). En développant les deux termes de puissance de pertes par leurs expressions analytiques simplifiées (loi de Stefan et loi de Newton), il devient possible d'écrire :

$$I^2 = \frac{2\pi rl (\sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0))}{R_{\text{fibre}}} \quad (\text{Eq. II. 4})$$

où  $\sigma$  est la constante de Stefan- Boltzmann,  $\sigma = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ,  $T_0$  est la température au niveau des parois de l'enceinte, c'est-à-dire la température ambiante en K, et  $\varepsilon$  est le coefficient d'émissivité de la fibre.

La fibre SCS-6 étant composée de plusieurs couches de propriétés différentes, il est possible de modéliser son comportement électrique par un montage en dérivation de différentes résistances correspondant chacune aux différentes couches concentriques (Fig 4). Selon cette représentation en dérivation, la résistance totale de la fibre s'écrit :

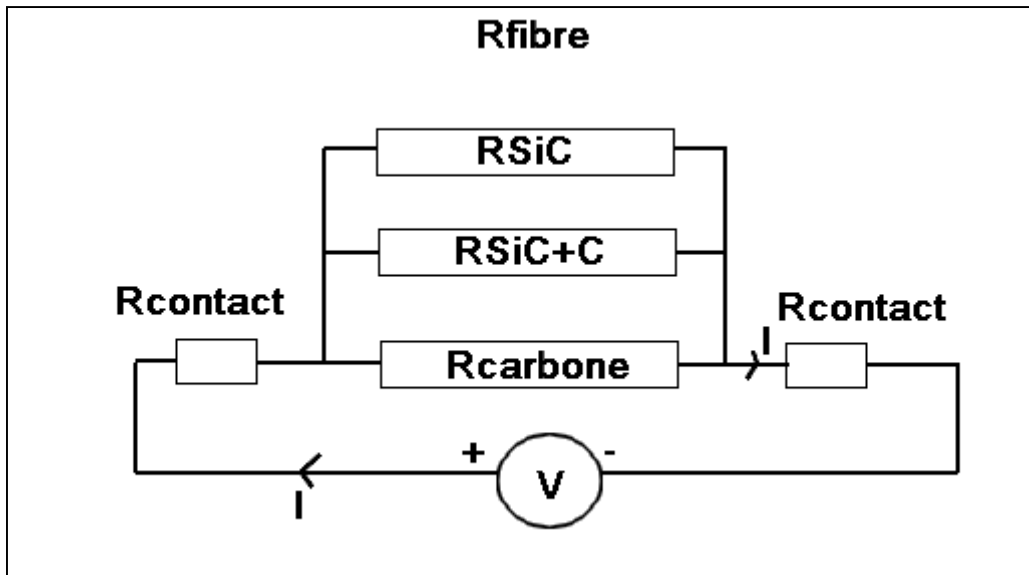
$$R_{\text{fibre}} = \left( \frac{1}{R_{\text{Carbone}}} + \frac{1}{R_{\text{SiC+C}}} + \frac{1}{R_{\text{SiC}}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. II. 5})$$

soit :

$$R_{\text{fibre}} = \frac{R_{\text{int}}}{1 + \frac{R_{\text{int}}}{R_{\text{SiC}}}} \quad (\text{Eq. II. 6})$$

où

$$R_{\text{int}} = \left( \frac{1}{R_{\text{Carbone}}} + \frac{1}{R_{\text{SiC+C}}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. II. 7})$$



**Fig II.4 :** Représentation schématique du système électrique composé de la fibre, de l'alimentation, et des contacts

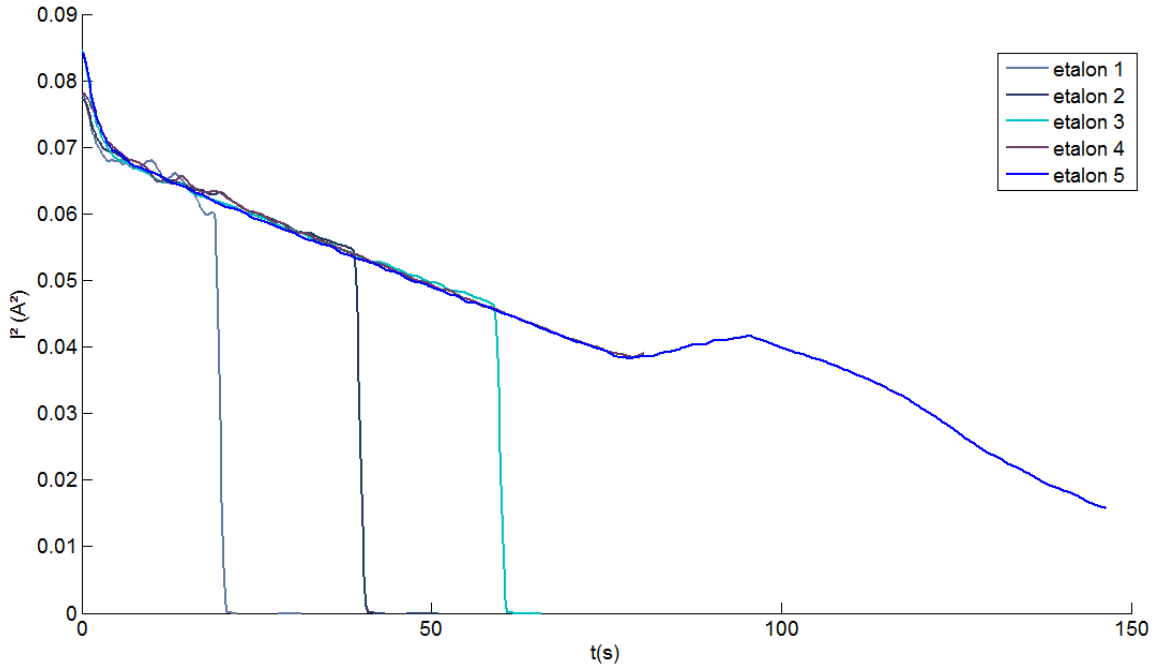
La conductivité de la couche de SiC étant très inférieure à celle de l'âme en carbone, il est déduit que  $R_{\text{SiC}} \gg R_{\text{int}}$ , et donc  $R_{\text{fibre}} \approx R_{\text{int}}$ . La résistance électrique de la fibre dans son ensemble ne dépend donc pas de la résistance de la couche de carbure de silicium externe et ne dépend donc pas du rayon de la fibre tant que la couche de SiC n'est pas entièrement consommée.

Lorsque la couche externe de SiC est sujette à une dégradation à température constante, la théorie prévoit que le carré de l'intensité électrique dépend linéairement du rayon de la fibre  $r$ , selon l'équation II.4. Etudier l'évolution de cette grandeur permet donc de connaître *in-situ* l'évolution de  $r$  et donc la vitesse de dégradation de la couche externe de SiC.

#### 1.2.1.2) Vérification expérimentale et étalonnage

Associer des valeurs de carré d'intensité électrique à des valeurs de rayon de fibre pour une température donnée nécessite un étalonnage préalable pour chaque température d'étude. Cet étalonnage est réalisé en effectuant différents essais à la température souhaitée, sous atmosphère contrôlée et en interrompant ces essais à différentes valeurs de l'intensité électrique en décroissance.

La figure II.5 présente l'évolution du carré de l'intensité en fonction du temps pour des essais d'étalonnage réalisés à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> à  $P=1$  atm et  $P_{\text{O}_2}=300$  Pa pendant des durées différentes.

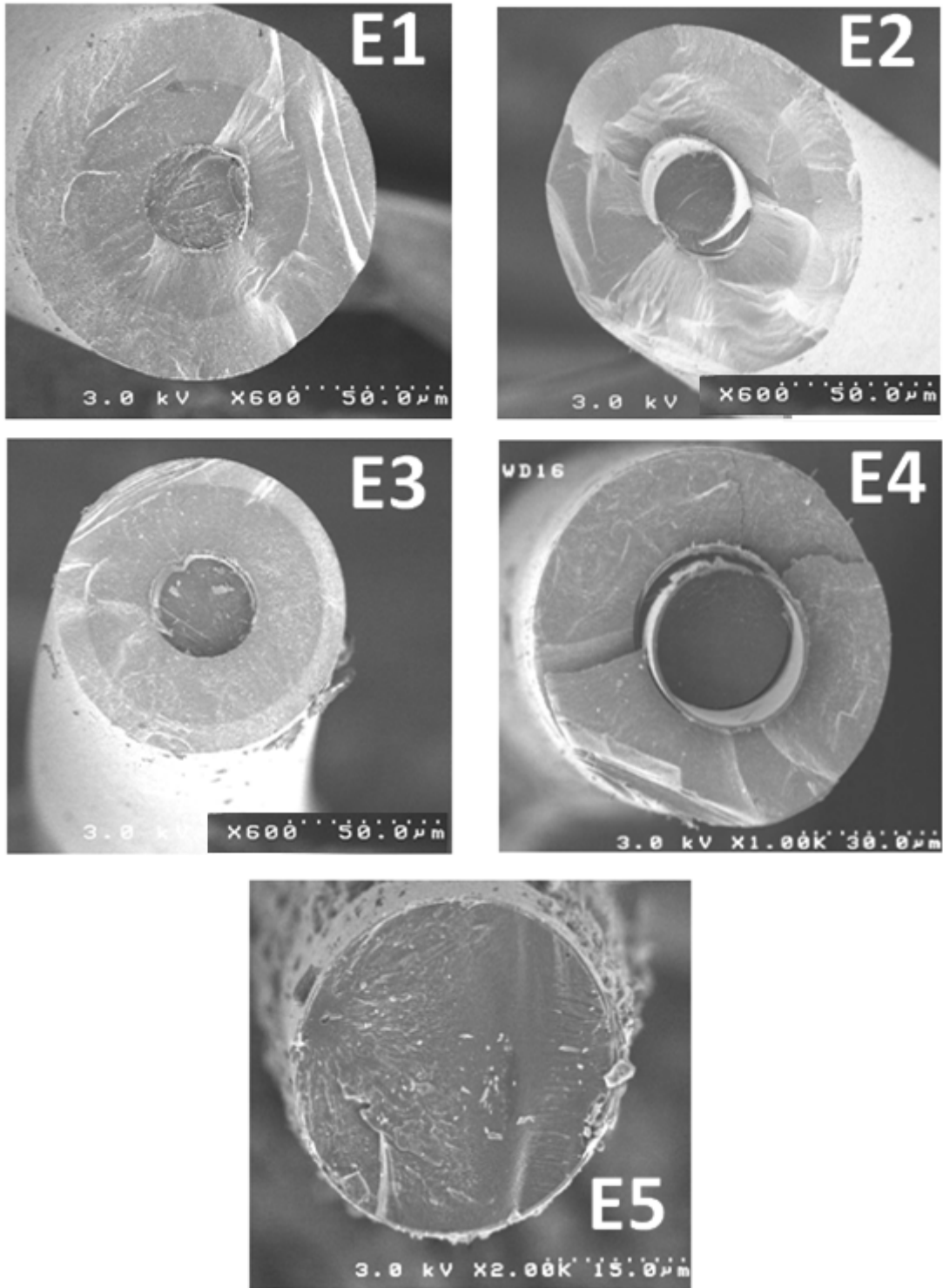


**Fig II.5 :** Evolution du carré de l'intensité électrique en fonction du temps pour 5 essais d'étalonnage effectués à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> avec P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa.

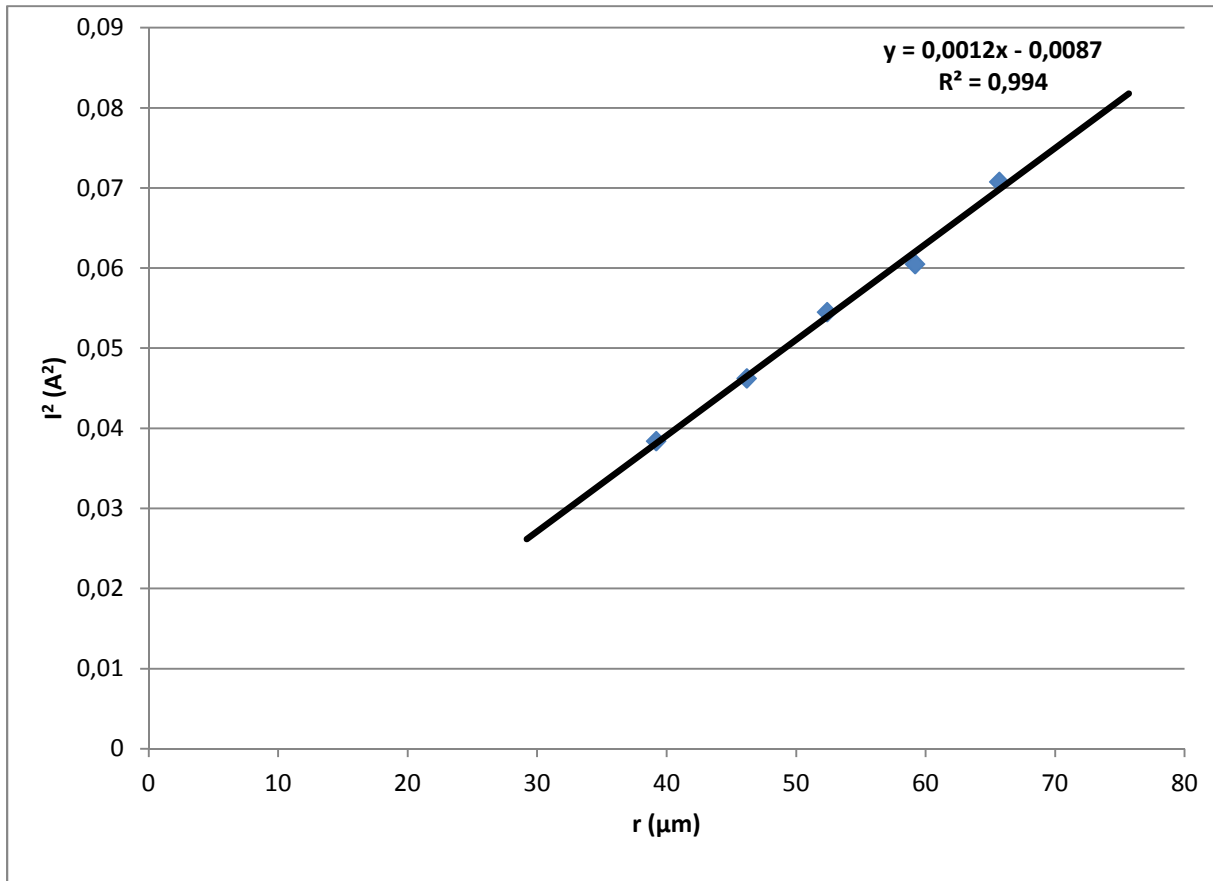
Les échantillons ainsi traités sont ensuite observés en coupe transverse au microscope électronique à balayage (MEB) afin de déterminer leur rayon après traitement. Les observations associées aux essais décrits ci-dessus sont présentées en figure II.6.

La courbe du carré de l'intensité électrique présente une évolution linéaire jusqu'à une rupture de pente correspondant à une valeur de  $I^2$  proche de 0,04 A<sup>2</sup>. Les observations réalisées au MEB permettent de vérifier que cette rupture de pente correspond à la dégradation totale de la couche externe de SiC (27 μm – étalon E4). La courbe suit ensuite une évolution erratique avant de décroître à nouveau de façon linéaire lorsque  $I^2 = 0,03$  A<sup>2</sup>. Les observations réalisées au MEB permettent de montrer que cette évolution correspond à la dégradation de l'âme de carbone (étalon E5).

Dans le domaine correspondant aux valeurs de  $I^2$  comprises entre 0,04 et 0,07 A<sup>2</sup>, il est possible de tracer une courbe d'étalonnage représentant le rayon  $r$  de la fibre mesuré à l'aide du MEB en fonction du carré de l'intensité électrique à la fin de l'essai correspondant. La figure II.7 présente la courbe d'étalonnage ainsi obtenue à 1800°C.



**Fig II.6 :** Clichés MEB en coupe des échantillons obtenus après les 5 essais d'étalonnage effectués à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> avec P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa.



**Fig II.7:** Courbe d'étalonnage obtenue à 1800°C C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> avec P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa représentant le carré de l'intensité électrique en fonction du rayon total de la fibre

La courbe d'étalonnage obtenue présente un aspect linéaire, confirmant la relation établie théoriquement dans l'équation II.4. Il est donc possible de relier le carré de l'intensité au rayon total de la fibre *via* une relation de linéarité dépendante de la température dans le domaine correspondant à la couche externe de SiC. De plus, la rupture de pente caractéristique de la dégradation totale de cette couche peut servir de repère pour le calcul des vitesses de dégradation, puisqu'elle correspond à une consommation de 27 $\mu\text{m}$  de SiC (épaisseur totale de la couche externe de SiC).

### 1.2.2) Exploitation des enregistrements de résistance électrique

#### 1.2.2.1) Principe

La résistance électrique enregistrée par le système est la résistance électrique totale du circuit électrique, et comprend donc, en plus de la résistance de la fibre, les contributions de celles des mors, des électrodes, ainsi que des contacts. La valeur de ces dernières n'étant pas reproductible d'un échantillon à l'autre, l'étude des enregistrements de la variation de résistance électrique ne permet pas d'obtenir des informations quantitatives sur les phénomènes d'oxydation.

L'information fournie par l'évolution de la résistance électrique est une information qualitative principalement relative à l'état de l'âme de carbone de la fibre SCS-6. En effet, si l'on suppose que la résistance électrique du carbone est très inférieure à celle des couches de SiC, l'équation II.5 permet d'écrire  $R_{\text{fibre}} \approx R_{\text{Carbone}}$ . Une variation de la résistance de la fibre peut donc traduire :

- Une variation de la température de l'âme de carbone. Si le système expérimental permet une mesure et une régulation de la température de surface de l'échantillon, celle au sein de l'âme de carbone est inconnue du fait de l'existence d'un gradient thermique radial au sein de la fibre. Le carbone se comportant comme un semi-conducteur, une augmentation de la température de l'âme entraînerait une diminution de la résistance et vice-versa.
- Une dégradation de l'âme de carbone. Ce phénomène se traduit par une augmentation très importante de la résistance électrique, cette dernière étant inversement proportionnelle à la section de l'âme, et donc au carré du rayon.
- La formation d'une autre espèce conductrice au sein ou en surface de l'échantillon. Ce phénomène se traduit par une diminution de la résistance.

L'étude des enregistrements de résistance électrique requiert donc de la prudence dans l'interprétation afin de s'assurer auquel de ces différents phénomènes sont imputables d'éventuelles variations observées.

#### 1.2.2.2) Analyse expérimentale

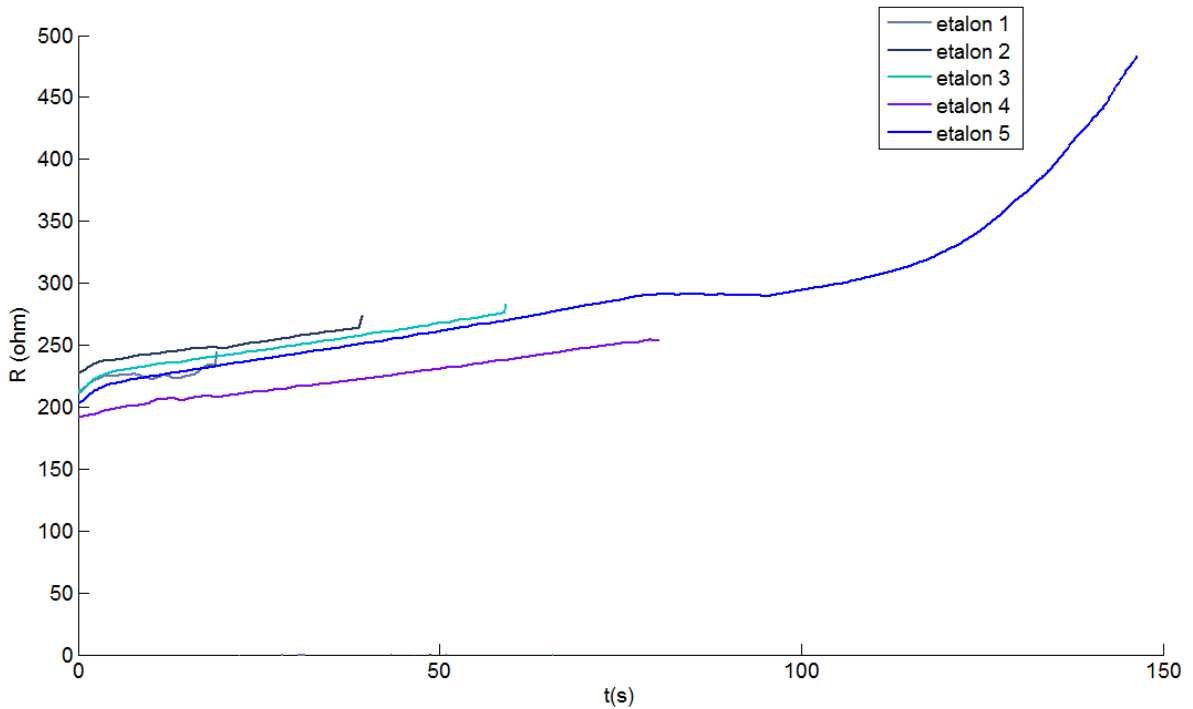
La figure II.8 présente l'évolution de la résistance électrique en fonction du temps pour des essais d'étalonnage réalisés à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub> à P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa.

Il apparaît que ces courbes sont toutes légèrement décalées les unes par rapport aux autres selon l'axe des ordonnées. Il s'agit là essentiellement de l'expression du terme de résistance de contact qui varie d'essai en essai.

La résistance électrique augmente très faiblement et de façon linéaire sur tout le domaine correspondant à la dégradation de la couche de SiC externe. Ce phénomène peut s'expliquer par un léger refroidissement continu de l'âme en carbone lié à une modification du gradient thermique radial au sein de la fibre à mesure que le rayon de celle-ci diminue et que la puissance de chauffe décroît.

Après 100s, la résistance électrique augmente très fortement en raison de l'attaque du carbone par le milieu oxydant.





**Fig II.8 :** Evolution de la résistance électrique en fonction du temps pour 5 essais d'étalonnage effectués à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> avec P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa.

### 1.2.3) Bilan et limites de la méthode

Cette étude permet de montrer que le carré de l'intensité électrique délivrée par l'alimentation est, dans certains cas, proportionnelle au rayon de la fibre dans le domaine correspondant à la couche de SiC externe. Il existe, pour chaque température, une valeur caractéristique du carré de l'intensité électrique pour laquelle une rupture de pente est observée, qui correspond à la dégradation totale de la couche externe de 27  $\mu\text{m}$  de SiC, et qui peut être utilisée comme repère pour la détermination expérimentale de vitesses de dégradation du carbure de silicium.

L'évolution de la résistance électrique fournit quant à elle une information qualitative sur l'état de l'âme en carbone, et permet de mettre en évidence sa dégradation.

Il est cependant important de noter que cette démarche n'est plus valable dès lors qu'il se forme une nouvelle phase conductrice au sein ou à la surface de la fibre. En effet, une diminution de la résistance électrique trop importante entraîne une augmentation de l'intensité électrique qui n'est pas la conséquence d'une augmentation du rayon total  $r$ . Cette approche ne permet en outre pas de quantifier des vitesses de dégradation supérieures à  $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , pour lesquelles l'échantillon serait détruit trop rapidement pour permettre à la régulation d'être effective.

### 1.3) Analyse in-situ de la vitesse de croissance d'oxyde par une méthode d'interférométrie bichromatique

L'oxydation du carbure de silicium peut, dans le cas du mode passif de corrosion, entraîner la croissance à la surface du matériau d'une couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> transparente dans le domaine de longueur d'onde du pyromètre utilisé. La présence de cette couche d'oxyde perturbe la mesure pyrométrique de la température du fait du phénomène d'interférences optiques auquel le rayonnement thermique émis par le matériau est assujéti. Si, lors d'un essai de corrosion, le choix est fait de réguler l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon plutôt que la température à la surface de ce dernier, le pyromètre peut alors fonctionner comme un interféromètre, et enregistrer un signal dont les oscillations sont directement liées à l'épaisseur d'oxyde formée.

#### 1.3.1) Principe de la méthode d'interférométrie

##### 1.3.1.1) Rappels sur le fonctionnement du pyromètre bichromatique

Un pyromètre est un instrument de mesure qui permet de déduire la température d'une surface de la mesure de l'intensité lumineuse du rayonnement thermique émis par cette dernière. Un pyromètre est dit monochromatique lorsqu'il déduit la température de la mesure de l'intensité d'une portion du rayonnement thermique correspondant à une seule longueur d'onde  $\lambda$  (ou plus précisément une bande spectrale la plus étroite possible autour de cette longueur d'onde) grâce à la relation de Planck [CHA10]:

$$T_{\lambda} = \frac{C_2}{\lambda \left( \ln \left( \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\varepsilon_{\lambda} L^{\circ}(\lambda, T)} \right) + 1 \right)} \quad (\text{Eq. II. 8})$$

où  $L^{\circ}$  est la luminance monochromatique en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes positives et  $\varepsilon_{\lambda}$  est l'émissivité du matériau à la longueur d'onde  $\lambda$ . L'utilisation de la pyrométrie monochromatique nécessite la connaissance de cette dernière grandeur.

La pyrométrie bichromatique permet de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité du matériau par la mesure de la luminance correspondant à deux longueurs d'onde différentes  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , à condition que le matériau se comporte comme un « corps gris », c'est-à-dire que son émissivité soit indépendante de la longueur d'onde. La température se déduit alors des deux luminances  $L^{\circ}_1$  et  $L^{\circ}_2$  par la formule suivante :

$$T_{\text{Bi}} = \frac{1}{\alpha + \beta \ln \left( \frac{L^{\circ}_1}{L^{\circ}_2} \right)} \quad (\text{Eq. II. 9})$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes qui ne dépendent que des longueurs d'onde utilisées par le pyromètre.

Le pyromètre intégré au dispositif expérimental est un KELLER PZ-40 qui mesure les luminances pour deux longueurs d'ondes  $\lambda_1 = 950$  nm et  $\lambda_2 = 1050$  nm ; et permet le calcul de la température de trois manières différentes :

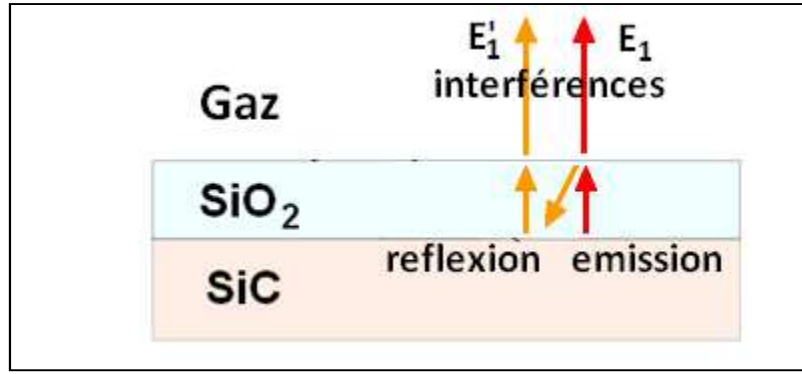
- Grâce à une lecture bichromatique  $T_{Bi}$  en appliquant la relation II.9 sur les deux luminances.
- Grâce à deux lectures monochromatiques indépendantes  $T_{\lambda_1}$  et  $T_{\lambda_2}$  en appliquant la relation II.8 pour les luminances de chacune des deux longueurs d'onde.

Il est important de remarquer que la lecture de la température en mode monochromatique dépend de la valeur absolue de la luminance mesurée sur l'ensemble de la surface du capteur du pyromètre. Si cette surface est plus large que l'échantillon, la température affichée correspondra à une moyenne entre la valeur réelle et une température d'arrière-plan largement inférieure, et sera fortement sous-estimée. La lecture en mode bichromatique dépend d'un rapport de deux luminances affectées de manière équivalente par cet effet et ne dépend *a priori* pas du recouvrement du capteur par l'image de l'échantillon étudié.

#### 1.3.1.2) Interférences optiques dues à une fine épaisseur d'oxyde

Lorsqu'une couche d'oxyde translucide d'épaisseur submicronique croît à la surface d'un échantillon de SiC, le rayonnement thermique capté par le pyromètre est principalement celui émis par la surface du carbure de silicium [PIG98]. L'effet principal de la couche d'oxyde sur ce rayonnement est la génération de son image optique par réflexions successives à l'interface silice/gaz et à l'interface SiC/silice, comme illustré dans la figure II.9.

Le phénomène d'interférences optiques est la conséquence de l'interaction entre deux ondes électromagnétiques cohérentes mais légèrement déphasées l'une par rapport à l'autre. C'est le cas du rayonnement thermique directement émis et de son image optique qui sont toutes deux déphasées d'un déphasage  $\phi$  dû au chemin optique parcouru par l'image au sein de l'oxyde.



**Fig II.9 :** Schéma de la création de l'image par la couche d'oxyde du rayonnement thermique émis par SiC

Le rayonnement thermique émis par le carbure de silicium à une température donnée dans l'axe normal à sa surface (axe  $z$ ) se caractérise par un spectre complexe pouvant couvrir un large domaine de longueurs d'onde. Il peut être modélisé par un paquet d'ondes planes monochromatiques dont les champs électriques s'expriment par l'équation :

$$\vec{E}_\lambda = \vec{E}_{\lambda 0} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} z + i\omega t\right) \quad (\text{Eq. II. 10})$$

où  $\omega$  est la pulsation en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{\lambda 0}$  est l'amplitude du champ électrique.

En négligeant l'absorption du rayonnement dans la couche de silice,  $E_\lambda$  et son image générée par la couche d'oxyde  $E'_\lambda$  peuvent s'écrire dans le milieu gazeux :

$$\vec{E}_\lambda = t_{\text{ext}} \vec{E}_{\lambda 0} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} z + i\omega t\right) \quad (\text{Eq. II. 11})$$

$$\vec{E}'_\lambda = r_{\text{ext}} r_{\text{int}} t_{\text{ext}} \vec{E}_{\lambda 0} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} z + i\omega t + i\phi\right) \quad (\text{Eq. II. 12})$$

où  $t_{\text{ext}}$  est le coefficient de transmission à l'interface silice/gaz, et  $r_{\text{ext}}$  et  $r_{\text{int}}$  sont les coefficients de réflexions respectivement à l'interface silice/gaz et à l'interface SiC/silice.

Le champ électrique total de l'onde plane lumineuse dans le gaz est égal à la somme de ceux de l'onde directement émise et de son image. L'intensité lumineuse totale (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$ ) pour la longueur d'onde  $\lambda$  correspond au produit de ce champ électrique total et de son complexe conjugué et s'écrit, tous calculs faits :

$$I_\lambda = 2E_{\lambda 0}^2 t_{\text{ext}}^2 [1 + r_{\text{ext}} r_{\text{int}} \cos(\phi)] \quad (\text{Eq. II. 13})$$

Le déphasage  $\phi$  est directement lié au chemin optique parcouru par l'image de l'onde dans la couche d'oxyde et s'écrit, en incidence normale :

$$\phi = \frac{4\pi x}{\lambda} \quad (\text{Eq. II. 14})$$

où  $x$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde en m. A température constante, l'intensité lumineuse associée à chaque longueur d'onde  $\lambda$  s'exprime donc comme la somme d'une ligne de base et d'un terme de perturbation sinusoïdale qui dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de  $\lambda$ .

Il est important de remarquer que cette théorie est établie pour une surface plane de SiC. Dans le cas d'une surface cylindrique, l'équation II.13 peut comprendre des termes liés à la géométrie du système, qui ne modifient pas l'expression du terme de perturbation en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

### 1.3.1.3) Influence des interférences optiques sur la mesure pyrométrique en mode monochromatique.

Lorsque le pyromètre est placé en incidence normale vis-à-vis de la surface de l'échantillon, il mesure des luminances  $L_1^0$  et  $L_2^0$  qui sont directement proportionnelles à  $I_{\lambda_1}$  et  $I_{\lambda_2}$  moyennant le même facteur lié aux considérations d'angle solide. A température réelle supposée constante, et lorsque l'épaisseur d'oxyde  $e$  augmente, les deux signaux  $L_1^0$  et  $L_2^0$  sont l'objet de perturbations sinusoïdales de périodes différentes, puisqu'ils correspondent à une longueur d'onde différente. Les températures  $T_{\lambda_1}$  et  $T_{\lambda_2}$  calculées par le pyromètre en mode monochromatique sont également perturbées et donc erronées. En dérivant l'équation II.7 par rapport à  $x$ , il est possible d'écrire :

$$\frac{\delta T_{\lambda}}{\delta x} = \frac{C_1 C_2}{\varepsilon_{\lambda} \lambda^6 L^0{}^2 \left( \frac{C_1}{\varepsilon_{\lambda} \lambda^5 L^0} + 1 \right) \left[ \ln \left( \frac{C_1}{\varepsilon_{\lambda} \lambda^5 L^0} + 1 \right) \right]^2} \frac{\delta L_{\lambda}^0}{\delta x} \quad (\text{Eq. II. 15})$$

Le facteur reliant les deux grandeurs étant toujours positif, il est possible de déduire que la température « erronée » calculée par le pyromètre par une méthode de pyrométrie monochromatique présente les mêmes extrema locaux que la luminance associée à la longueur d'onde correspondante.

En d'autres termes, les deux températures  $T_{\lambda_1}$  et  $T_{\lambda_2}$  calculées et affichées par le pyromètre par les méthodes de pyrométrie monochromatique associées aux deux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  présentent elles aussi des perturbations dépendantes de l'épaisseur d'oxyde, et dont les extrema locaux sont respectivement les mêmes que ceux des fonctions  $1 + r_{\text{ext}} r_{\text{int}} \cos\left(\frac{4\pi x}{\lambda_1}\right)$  et  $1 + r_{\text{ext}} r_{\text{int}} \cos\left(\frac{4\pi x}{\lambda_2}\right)$ .

En réalisant un essai à température réelle fixe, il est alors possible de déduire des enregistrements des températures mesurées en mode monochromatique, les durées de formation d'épaisseurs particulières d'oxyde correspondant aux extrema de ces deux fonctions (Table II.1)

Extremum	Epaisseur	
	$T_{\lambda_1}$	$T_{\lambda_2}$
Premier Minimum	237nm	262nm
Premier Maximum	475nm	525nm
Deuxieme Minimum	712,5nm	787,5nm
Deuxième Maximum	950nm	1050nm

**Table II.1 :** Valeurs théoriques des épaisseurs d'oxyde correspondant aux premiers extrema locaux des températures lues par chacune des voies monochromatiques ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ) du pyromètre.

1.3.1.4) Influence des interférences optiques sur la mesure pyrométrique en mode bichromatique.

A température supposée constante, et lorsque l'épaisseur d'oxyde  $x$  augmente, la température calculée et affichée en mode bichromatique est également sujette à des perturbations et des erreurs dues au phénomène d'interférence optique. Dériver l'équation II.8 par rapport à  $x$  permet d'écrire :

$$\frac{\delta T_{Bi}}{\delta x} = \frac{-\beta}{\frac{L_1^0}{L_2^0} (\alpha + \beta \ln(\frac{L_1^0}{L_2^0}))^2} \frac{\delta \frac{L_1^0}{L_2^0}}{\delta x} \quad (\text{Eq. II. 16})$$

or  $\beta$  est toujours négatif si  $\lambda_1 < \lambda_2$  [CHA10]

Les extrema locaux de  $T_{Bi}$  seront donc les mêmes que ceux de la fonction  $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ . La dérivée de cette dernière fonction par rapport à  $e$  est nulle si et seulement si :

$$\frac{\sin\left(\frac{4\pi e}{\lambda_2}\right)}{\lambda_2} \left(1 + r_{ext} r_{int} \cos\left(\frac{4\pi e}{\lambda_1}\right)\right) = \frac{\sin\left(\frac{4\pi e}{\lambda_1}\right)}{\lambda_1} \left(1 + r_{ext} r_{int} \cos\left(\frac{4\pi e}{\lambda_2}\right)\right) \quad (\text{Eq. II. 17})$$

Les coefficients de réflexion étant par définition inférieurs à 1, il est possible, en première approximation, de ramener la relation 17 à l'écriture suivante :

$$\frac{\sin\left(\frac{4\pi e}{\lambda_2}\right)}{\lambda_2} = \frac{\sin\left(\frac{4\pi e}{\lambda_1}\right)}{\lambda_1} \quad (\text{Eq. II. 18})$$

La résolution numérique de l'équation II.18 permet d'obtenir les épaisseurs d'oxyde théoriques correspondant aux extrema locaux de la fonction  $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$  et donc de la température affichée en mode bichromatique (Table II.2). En réalisant un essai à température réelle fixe, il est alors possible de déduire de l'enregistrement de la température mesurée en mode bichromatique, les durées de formation d'épaisseurs particulières d'oxyde correspondant à ces extrema.

Extremum	Epaisseur $T_{Bi}$
Premier Minimum	161nm
Premier Maximum	390nm
Deuxième Minimum	633nm
Deuxième Maximum	879nm

**Table II.2 :** Valeurs théoriques des épaisseurs d'oxyde correspondant aux extrema locaux de la température lue par le mode bichromatique du pyromètre

### 1.3.2) Vérification expérimentale et étalonnage

#### 1.3.2.1) Démarche expérimentale

La méthode d'interférométrie est utilisée pour l'étude des cas de corrosion donnant lieu à la formation d'un oxyde condensé à la surface du carbure de silicium. Elle consiste en la réalisation d'essais à température réelle supposée fixe et en l'utilisation des enregistrements en température perturbés par les interférences optiques  $T_{\lambda_1}$  et  $T_{\lambda_2}$  et  $T_{Bi}$  et de leurs extrema locaux pour déduire l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde et donc les cinétiques d'oxydation.

La principale difficulté inhérente à cette démarche consiste à maintenir la température réelle fixe dans des conditions où le système de régulation décrit en 1.1.2) est inutilisable du fait de l'erreur commise sur la lecture en température. Le choix est fait de réaliser les essais en chauffant l'échantillon à intensité électrique constante, en supposant que la croissance de la couche d'oxyde ne modifie pas de manière significative les mécanismes d'échanges thermiques de l'échantillon, et donc que les variations de la température réelle sont négligeables.

#### 1.3.2.2) Vérification expérimentale de la méthode d'interférométrie

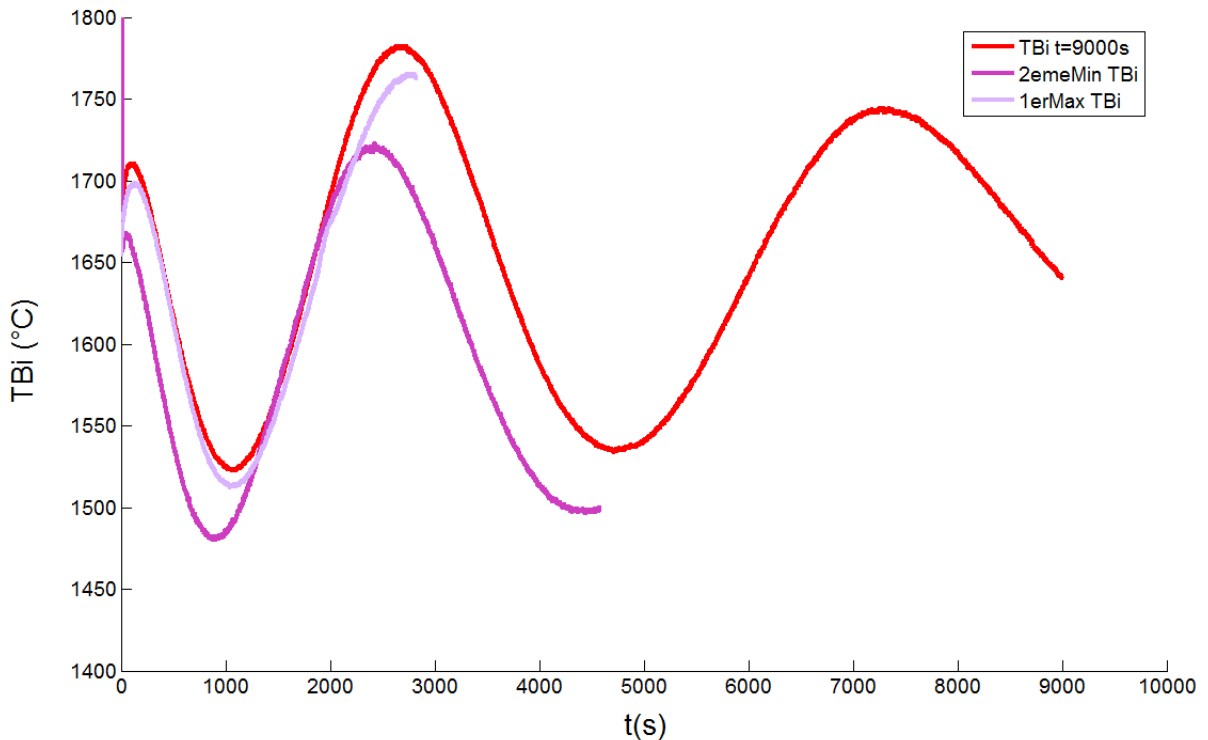
La méthode d'interférométrie a été vérifiée expérimentalement en réalisant deux séries d'essais par chauffage à intensité électrique constante sous deux atmosphères différentes. Chaque essai est arrêté lorsque l'un des extrema des trois courbes  $T_{\lambda_1}$  et  $T_{\lambda_2}$  et  $T_{Bi}$  est atteint. L'échantillon ainsi traité est alors observé au microscopique électronique à balayage afin de

mesurer l'épaisseur d'oxyde formé et de la comparer avec l'épaisseur d'oxyde théorique prévue par la méthode d'interférométrie.

La première série d'essais de vérification a été réalisée à intensité fixée à 240 mA, sous un mélange Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à 1 atm, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 Pa, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5 kPa et Q = 500 sccm. Les courbes T<sub>λ1</sub> et T<sub>λ2</sub> et T<sub>Bi</sub> obtenues sont présentées en figure II.10 et II.11. Ces courbes mettent en évidence le fait que les températures mesurées par les deux voies monochromatiques sont très inférieures à celle mesurée par la voie bichromatique. Cet effet est une conséquence de la dépendance de ces lectures au recouvrement du capteur du pyromètre par l'image de la fibre. Il est également possible de constater que les résultats ne sont pas parfaitement reproductibles d'un essai à un autre. Cela est dû à l'existence d'écart en température entre les tests qui sont probablement liés à de légères différences de dimensions entre les échantillons utilisés.

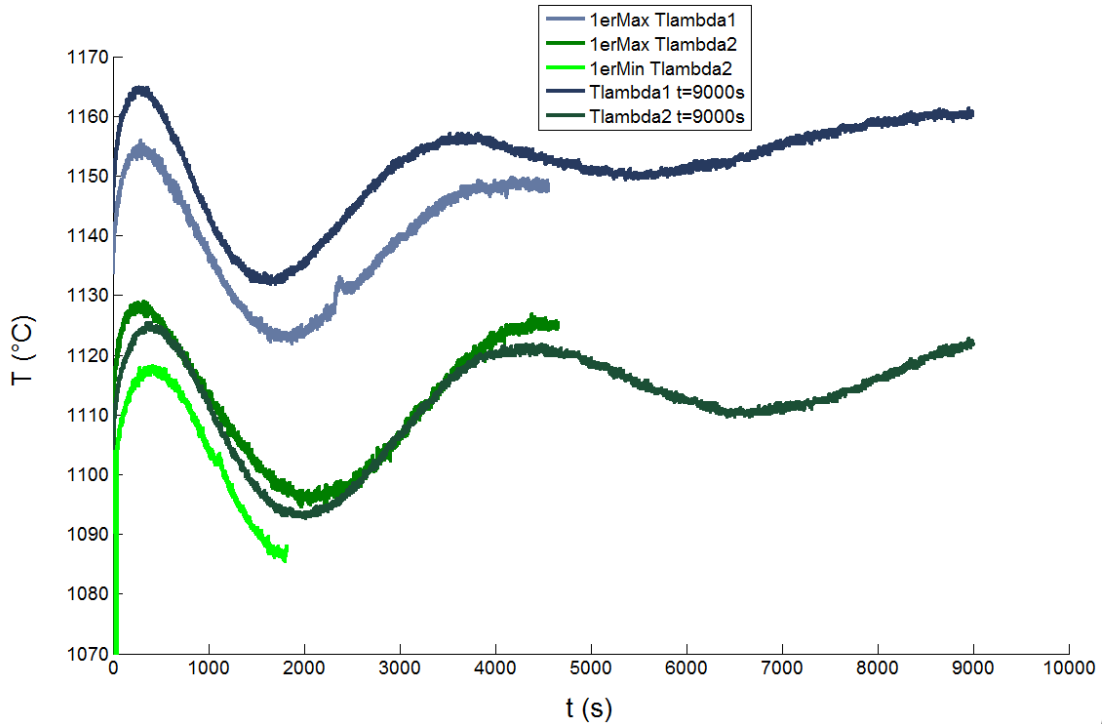
Les extrema des courbes T<sub>λ1</sub> et T<sub>λ2</sub> deviennent difficiles à distinguer au-delà de 5000s.

La figure II.12 représente les observations au MEB de la vue en coupe des couches de silice formées après chacun des essais de vérification.



**Fig II.10 :** Courbes de températures T<sub>Bi</sub> mesurées par le pyromètre lors d'un essai de 9000s, et de deux essais stoppés pour les extrema locaux de la courbe, à I=0.24A sous un mélange Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à 1 atm, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 Pa, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5 kPa et D = 500 sccm.





Fig

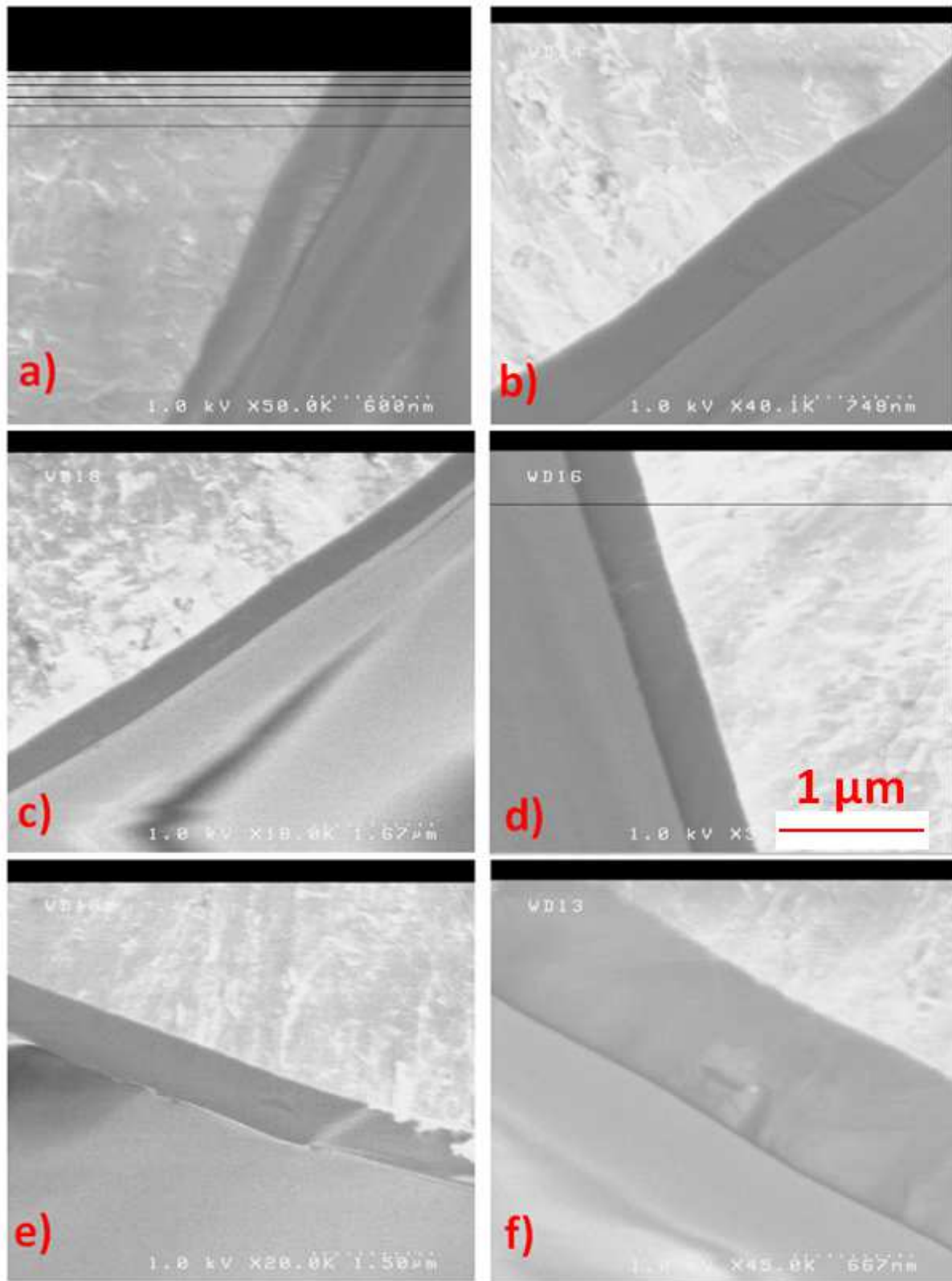
**II.11** : Courbes de températures  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$  mesurées par le pyromètre lors d'un essai de 9000s, et de trois essais stoppés pour les extrema locaux de la courbe, à  $I=0.24A$  sous un mélange  $Ar/O_2/H_2O$  à 1 atm,  $P_{O_2} = 200 Pa$ ,  $P_{H_2O} = 5 kPa$  et  $D = 500 sccm$ .

La comparaison des valeurs théoriques des épaisseurs de silice à différents extrema identifiables parmi ceux déterminés en 1.3.1) et des valeurs obtenues expérimentalement par mesure au microscope électronique à balayage est présentée dans la table II.3. La même démarche a été effectuée pour l'oxydation de SiC sous  $Ar/O_2$ ,  $P_{O_2} = 2 kPa$  et  $I = 0,255A$  (table II.4).

Les écarts très faibles constatés entre les valeurs théoriques et expérimentales permettent de valider la méthode pour les extrema des courbes  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$ . En revanche les épaisseurs d'oxyde mesurées pour les extrema de la courbe  $T_{Bi}$  correspondent à une épaisseur de silice très inférieure à celle prévue par la théorie, à l'exception du premier minimum.

Extremum	Epaisseur théorique	Epaisseur mesurée
<b>1<sup>er</sup> minimum <math>T_{\lambda 2}</math></b>	262 nm	272,8 nm $\pm$ 7,7
<b>1<sup>er</sup> maximum <math>T_{Bi}</math></b>	390 nm	387,4 nm $\pm$ 5,9
<b>1<sup>er</sup> maximum <math>T_{\lambda 1}</math></b>	475 nm	468,3 nm $\pm$ 6,6
<b>1<sup>er</sup> maximum <math>T_{\lambda 2}</math></b>	525 nm	529,6 nm $\pm$ 17,8
<b>2<sup>ème</sup> minimum <math>T_{Bi}</math></b>	633 nm	610,2 nm $\pm$ 39,9
<b>2<sup>ème</sup> maximum <math>T_{Bi}</math></b>	879 nm	676,4 nm $\pm$ 39,9

**Table II.3**: Comparaison entre valeurs théoriques et valeurs obtenues expérimentalement pour les épaisseurs de silice correspondant aux extrema des courbes de températures mesurées par le pyromètre lors d'essais de corrosion à  $I=0,24A$  sous un mélange  $Ar/O_2/H_2O$  à 1 atm,  $P_{O_2} = 200 Pa$ ,  $P_{H_2O} = 5 kPa$  et  $D = 500 SCCM$



**Fig II.12 :** Observations MEB en coupe des épaisseurs de silice formées a) au 1<sup>er</sup> minimum de  $T_{\lambda 2}$ , b) au 1<sup>er</sup> maximum de  $T_{Bi}$ , c) au 1<sup>er</sup> maximum de  $T_{\lambda 1}$ , d) au 1<sup>er</sup> maximum de  $T_{\lambda 2}$ , e) au 2<sup>ème</sup> minimum de  $T_{Bi}$  et f) au 2<sup>ème</sup> maximum de  $T_{Bi}$

Extremum	Épaisseur théorique	Épaisseur mesurée
1 <sup>er</sup> minimum $T_{Bi}$	161 nm	178 nm $\pm$ 18
1 <sup>er</sup> minimum $T_{\lambda 1}$	237 nm	242 nm $\pm$ 13
1 <sup>er</sup> maximum $T_{Bi}$	390 nm	315 nm $\pm$ 15
2 <sup>ème</sup> maximum $T_{\lambda 1}$	950 nm	935 nm $\pm$ 35
2 <sup>ème</sup> maximum $T_{\lambda 2}$	1050 nm	1028 nm $\pm$ 46

*Table II.4 : Comparaison entre valeurs théoriques et valeurs obtenues expérimentalement pour les épaisseurs de silice correspondant aux extrema des courbes de températures mesurées par le pyromètre lors d'essais de corrosion à  $I=0,255$  A sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> à 1 atm,  $P_{O_2} = 2$  kPa, et  $D = 100$  SCCM*

Ces séries d'essais permettent de valider la méthode pour l'analyse des courbes  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$ . En revanche, elle met en évidence les limites de cette dernière sur celle de  $T_{Bi}$ . Ces erreurs peuvent être dues à une limite de validité des approximations faites dans l'approche théorique.

### 1.3.2.3) Estimation de la température réelle à la surface de l'échantillon

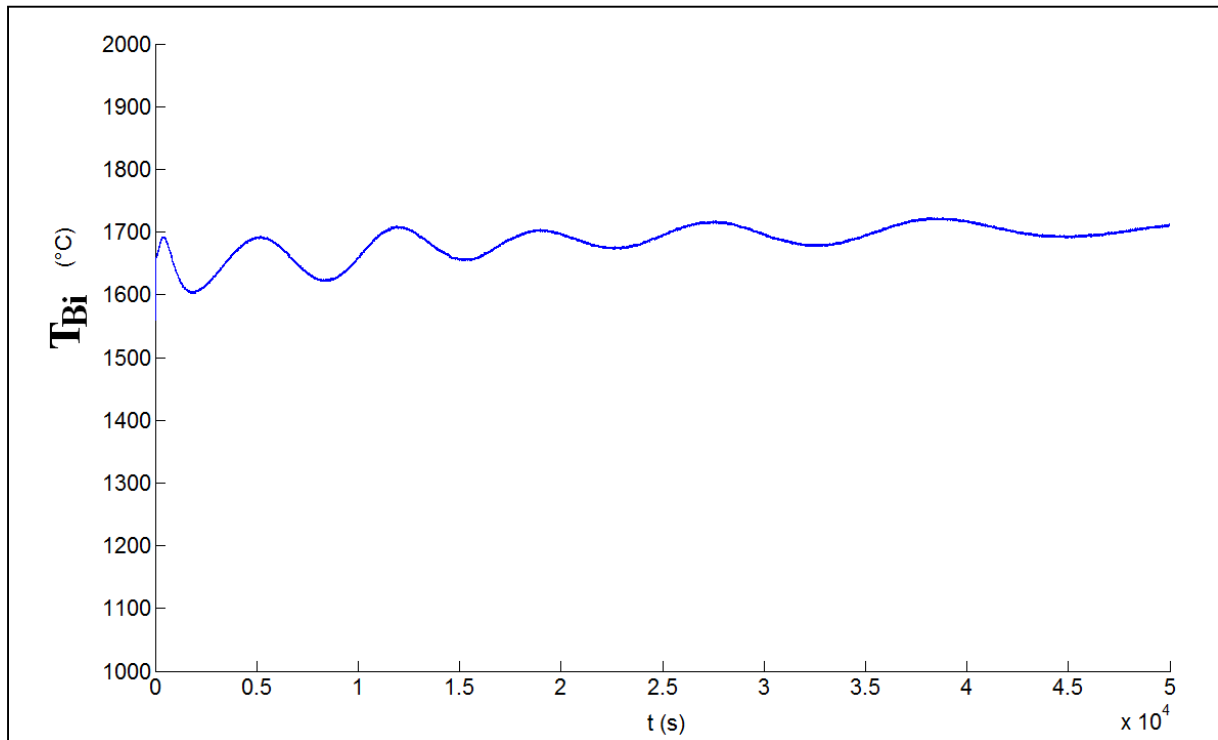
L'hypothèse a été faite qu'un travail à intensité électrique constante, et donc à puissance de chauffe constante, permet de réaliser des essais expérimentaux pour lesquels les variations de la température réelle à la surface de l'échantillon sont négligeable. Pigeat & al. ont montré que lors de la croissance d'un oxyde transparent à la surface d'un matériau apparenté à un corps gris à haute température, la température réelle de l'échantillon pouvait être mesurée par un pyromètre bi-chromatique à deux moments différents [PIG98] :

- dans les premiers instants de l'essai lorsque la couche d'oxyde est trop fine pour générer des interférences optiques sur le rayonnement thermique aux longueurs d'ondes traitées par le pyromètre
- lorsque la couche d'oxyde est suffisamment épaisse pour que ces interférences soient atténuées.

A titre d'exemple, la figure II.13 représente l'évolution du signal de température mesurée par la voie bichromatique du pyromètre lors d'un essai de 50 000s réalisé à 260 mA sous CO<sub>2</sub> pur à pression atmosphérique. Il est possible de remarquer que l'amplitude des perturbations sur le signal  $T_{Bi}$  dues au phénomène d'interférences optiques tend à s'atténuer avec le temps, et la température mesurée tend alors vers  $1707 \pm 13^\circ\text{C}$ . La température initiale, après établissement du régime stationnaire est mesurée à  $1692^\circ\text{C}$ .

Ces résultats permettent de confirmer que la dérive de la température réelle est relativement faible (environ  $20^\circ\text{C}$ ) et très similaire à l'erreur intrinsèque de la lecture pyrométrique, y compris pour la plus longue durée d'essai étudiée dans le cadre de ce travail (50 000s).

Ces résultats valident l'hypothèse selon laquelle la température réelle peut être supposée constante et égale à la valeur initiale de  $T_{Bi}$  lors d'un essai réalisé à intensité constante.



**Fig II.13** : Evolution de  $T_{Bi}$  mesurée lors d'un essai de 50 000s à 260mA sous  $CO_2$  pur à pression atmosphérique.

### 1.3.3) Bilan et limites de la méthode d'interférométrie

Lors d'essais de corrosions sur échantillons chauffés par effet Joule à intensité électrique constante, la méthode d'interférométrie permet d'exploiter les erreurs commises sur la température par les trois sorties du pyromètre, de manière à déterminer le temps d'oxydation nécessaires pour former certaines épaisseurs d'oxyde correspondant aux extrema locaux de chaque signal. Cette méthode permet ainsi de déterminer *in situ* l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps dès la formation de 161 nm d'oxyde.

La principale limite de cette méthode réside dans le fait que la température à la surface de l'échantillon n'est pas régulée, puisque la mesure pyrométrique n'est pas fiable du fait même de la génération d'interférences optiques sur le rayonnement thermique par la couche d'oxyde. Bien qu'il ne soit pas rigoureusement possible de détecter une éventuelle fluctuation de la température réelle, il a cependant été possible de remarquer que pour les essais de longue durée (50 000s), la dérive de la température réelle était inférieure à l'erreur de mesure du pyromètre ( $\approx 20^\circ C$ ).

Une deuxième limite de la méthode est liée au fait que les épaisseurs d'oxydes identifiables grâce aux extrema des courbes n'excèdent pas 2  $\mu\text{m}$ , puisque les extrema locaux des signaux  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$  deviennent alors difficiles à identifier. En cela, la méthode est complémentaire des méthodes de détermination de cinétiques d'oxydation *in-situ* par pesée puisqu'elle opère dans un domaine d'épaisseurs de silice pour lequel les bilans de masse sont typiquement inférieurs à la sensibilité des microbalances.

Enfin, la méthode d'interférométrie n'est utilisable que lorsque les couches d'oxydes formées présentent des interfaces planes et parallèles ; ce qui n'est pas le cas, par exemple, lorsque la corrosion passive fait intervenir une formation importante de bulles de gaz à l'interface SiC/oxyde ou au sein même de la silice [GOT02, SHI87].

## **1.4) Bilan et limites du four de corrosion à effet Joule**

### **1.4.1) Bilan et limites de l'appareillage**

Le four de corrosion à effet Joule permet d'étudier le comportement en corrosion d'échantillons de carbure de silicium pouvant atteindre jusqu'à 2200°C en moins de quinze secondes. Le système de régulation et d'enregistrement des données électriques et thermiques associées à ce dispositif rend possible une approche *in-situ* du comportement en corrosion de l'échantillon. L'étude de la dégradation active du carbure de silicium est effectuée à température constante grâce au suivi de l'évolution géométrique de l'échantillon à travers l'analyse des variations du carré de l'intensité et de la résistance électrique. La croissance de couches d'oxydes sub-micrométriques est étudiée lors d'essais à intensité électrique constante grâce à l'étude des interférences optiques générée sur le rayonnement thermique émis par la surface de SiC.

Outre les limites inhérentes à ces deux approches, la principale limite du four de corrosion à effet Joule réside dans le choix étroit des échantillons qu'il est possible de traiter, puisque ces derniers doivent satisfaire certaines conditions spécifiques, notamment en termes de conductivité électrique. Etudier un matériau différent et électriquement résistant à l'aide de ce moyen expérimental nécessiterait de le déposer préalablement sur une fibre conductrice. Le système dans son état actuel n'est en outre pas prévu pour fonctionner avec une pression totale supérieure à 0.25 MPa. La géométrie de l'intérieur de l'enceinte, ainsi que les limites du système de contrôle du mélange gazeux ne permettent pas un travail dans des configurations d'écoulement qui se rapprocheraient davantage de celles qui sont d'intérêt pour les applications visées.

Compte tenu de toutes ces observations, le four de corrosion à effet Joule est un dispositif expérimental prometteur dont les principaux points d'amélioration pour l'avenir consistent en une modification de l'enceinte et du système de support, de sorte à pouvoir

traiter des échantillons de dimension plus importante, sous une plus grande pression et sous un flux gazeux orienté et plus important.

#### 1.4.2) Incertitudes

Les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette étude étant nouvelles, il est difficile d'estimer précisément les incertitudes sur les différentes grandeurs mesurées :

- L'incertitude de mesure sur la température correspond à l'incertitude intrinsèque relative à l'utilisation du pyromètre KELLER HCW PZ40 soit environ  $\pm 20^\circ\text{C}$  dans le domaine considérée. Cette incertitude est équivalente à la dérive thermique constatée lors de l'utilisation de la méthode d'interférométrie pour le chauffage à intensité électrique constante pendant 12h.
- Les incertitudes sur les pressions partielles des différentes espèces gazeuses sont liées à la précision relative des débitmètres par rapport au débit total. Cette précision correspond à moins d'1% de la pression partielle en  $\text{O}_2$  et en  $\text{CO}_2$  dans le domaine étudié, et à environ  $\pm 50$  Pa pour  $\text{H}_2\text{O}$  (pour un débit total de 1000 sccm).
- L'incertitude relative sur la vitesse de dégradation d'un échantillon en mode actif de corrosion est liée à l'utilisation de la méthode  $I^2$  et peut être approximée comme la somme des incertitudes relatives sur l'épaisseur initiale de la couche de SiC externe ( $\approx 1 \mu\text{m} / 27 \mu\text{m} = 3.5\%$ ) et sur la lecture du temps correspondant à sa consommation totale, qui ne devient significative que lorsque celui-ci devient inférieure à 10s.
- L'incertitude sur l'épaisseur d'oxyde mesurée à l'aide de la méthode d'interférométrie correspond à l'erreur liée à l'utilisation de cette méthode. La vérification expérimentale de la méthode présentée en 1.3.2) permet de supposer que cette erreur est inférieure à  $20 \mu\text{m}$  pour les plus faibles épaisseurs d'oxyde (incertitude relative d'environ 10%), et entre 40 et  $50 \mu\text{m}$  pour les plus grandes (incertitude relative d'environ 5%).

## II) Four de corrosion à images d'arcs

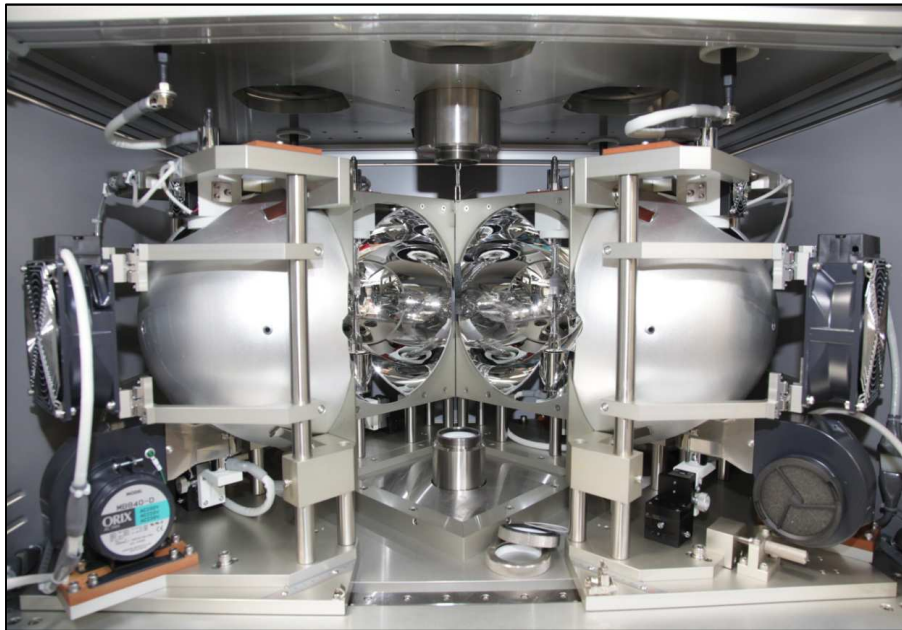
Le four de corrosion à images d'arcs est un dispositif expérimental permettant le chauffage rapide d'échantillons massifs (dimensions proches du cm) jusqu'à  $2300^\circ\text{C}$  à l'aide du rayonnement thermique fourni par des lampes au xénon. Bien que ce dispositif permette de dépasser la limite du four de corrosion à effet Joule en termes de dimension de

l'échantillon étudié, il ne permet pas la même précision dans l'étude des cinétiques de corrosion. La principale problématique technique liée à l'emploi du four de corrosion à images d'arcs réside dans la mesure de la température à la surface de l'échantillon puisque cette dernière peut être perturbée par le rayonnement émis par les lampes.

## 2.1) Description du dispositif expérimental

### 2.1.1) Description de l'appareillage

Le four de corrosion à images d'arcs est représenté en figure II.14. La zone étanche est constituée d'un tube en quartz vertical fixé entre deux supports métalliques scellés par des brides à vis. Autour du tube se trouve un bâti de chauffage, constitué de quatre lampes à décharge au xénon de 3kW, disposées en croix dans le même plan horizontal. Chacune des lampes est placée devant un miroir ellipsoïdal, de sorte à ce que le premier foyer de ce dernier coïncide avec l'arc formé entre les deux électrodes de la lampe. Le second foyer est commun à tous les miroirs et se situe au centre du bâti, à l'intérieur du tube en quartz, et donc de la zone étanche.



**Fig II.14 :** Photographie de l'intérieur du bâti du four de corrosion à images d'arcs

L'échantillon est suspendu dans le sens vertical au centre du tube en quartz par un système composé d'un fil en métal réfractaire (Fecralloy) et d'une chaînette en acier inoxydable maintenue à un crochet situé au niveau de la bride métallique supérieure.

Lorsque les lampes sont mises en route, les miroirs génèrent les images optiques des quatre arcs qui se superposent au centre du tube, au niveau de la zone dite « utile », et assurent localement le chauffage de l'échantillon par absorption du rayonnement.

L'échantillon est positionné de sorte à ce que son extrémité inférieure soit située dans la zone utile.

Un système de refroidissement composé de plusieurs ventilateurs ainsi que d'un circuit d'eau assure le refroidissement continu des miroirs et des parties structurales de l'appareillage.

### 2.1.2) Energie, mesure, système de contrôle et d'enregistrement

L'ensemble du système de génération et de contrôle du four de corrosion à images d'arcs est schématisé en figure II.15. Un bloc d'alimentation permet de fournir les lampes en puissance électrique. Une puissance minimale est nécessaire pour permettre l'amorce de l'arc. La puissance est ensuite modulable entre cette valeur et la puissance maximale des lampes par le biais d'un signal analogique.

La mesure en température est effectuée par un pyromètre bichromatique KELLER PZ-40, positionné sous le support inférieur du tube et aligné selon l'axe vertical central de sorte à pouvoir viser l'extrémité inférieure de l'échantillon en gardant la cible entièrement recouverte. Ce pyromètre est doté d'un module vidéo permettant d'obtenir une image noir & blanc de la section inférieure de l'échantillon au cours de l'essai.

Un instrument virtuel programmé sous LABVIEW permet le pilotage du bloc d'alimentation et du pyromètre, de sorte à enregistrer les trois lectures en températures,  $T_{\lambda 1}$ ,  $T_{\lambda 2}$  et  $T_{Bi}$  et à contrôler la puissance des lampes sur la gamme permise. Ce logiciel rend également possible l'arrêt net des lampes, ainsi que l'acquisition d'images à intervalle de temps régulier.

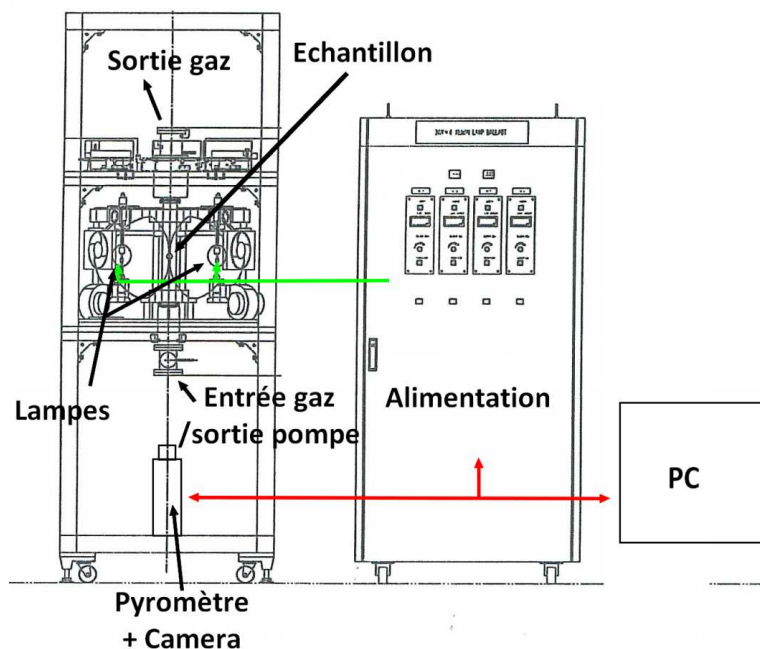


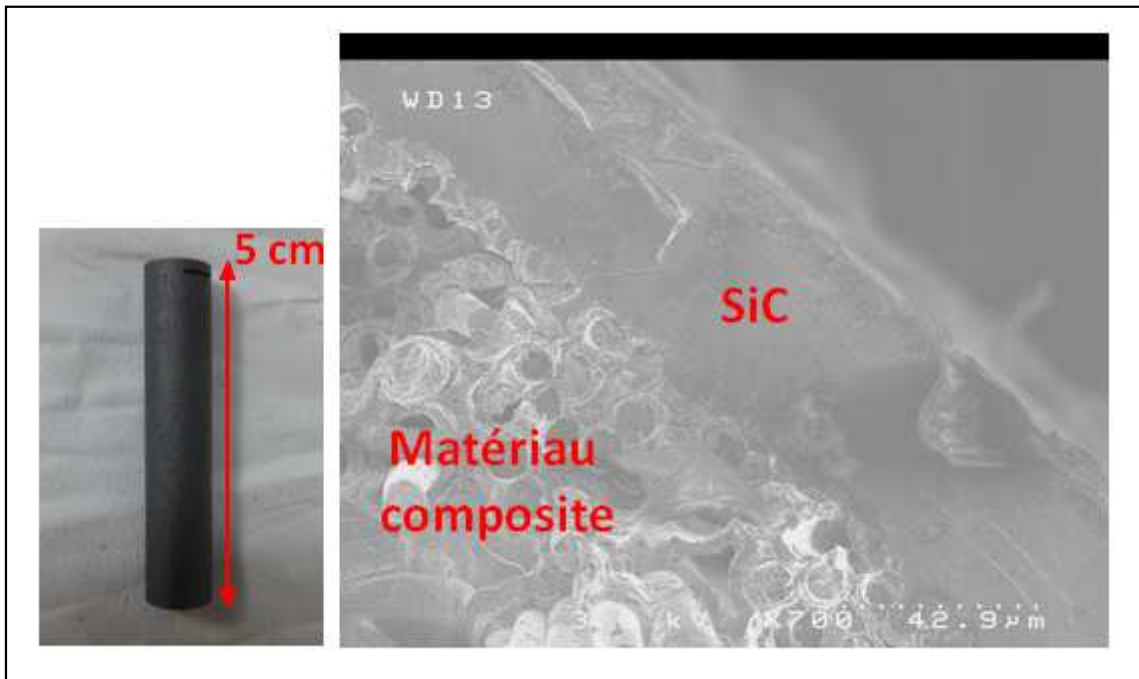
Fig II.15 : Schéma du système du four de corrosion à images d'arcs



La zone étanche du dispositif est alimentée par une entrée de gaz située sur la base métallique inférieure. La sortie du flux gazeux est placée sur la partie supérieure, et dispose d'un système de régulation de pression. Le système de contrôle des mélanges gazeux est le même que celui décrit en 1.1.2).

### 2.1.3) Echantillons

Les échantillons traités par le four de corrosion à images d'arcs sont des cylindres massifs de 1cm de diamètre et de 5cm de hauteur, en matériau composite carbone/SiC revêtu d'une couche d'environ 45-50  $\mu\text{m}$  de SiC  $\beta$  CVD qui constitue le matériau d'intérêt de cette étude, et dont une observation MEB en coupe est présentée en figure II.16.



**Fig II.16 :** Photographie (à gauche) et observation MEB en coupe (à droite) d'un échantillon pour les essais au four de corrosion à images d'arcs

### 2.1.4) Démarche expérimentale

L'échantillon est suspendu au système de fixation. L'enceinte est ensuite scellée, et un vide primaire y est établi pendant environ dix minutes. L'atmosphère est ensuite établie par circulation des différents gaz jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. La vanne de sortie est alors ouverte, et le mélange gazeux s'écoule à travers l'enceinte durant une demi-heure.

Le logiciel LABVIEW est ensuite lancé. L'échantillon est, dans la plupart des cas, chauffé à puissance constante pendant toute la durée de l'essai, bien que le logiciel permette également d'effectuer des rampes continues en puissance.

## 2.2) Mesure de la température au sein du four de corrosion à images d'arcs

La mesure de la température au sein du four de corrosion à images d'arcs est la principale problématique associée à l'utilisation de ce moyen expérimental. En effet, si la mesure pyrométrique est typiquement la méthode la plus employée dans le domaine des températures supérieures à 2000°C, son usage est rendu délicat par le rayonnement intense émis par les lampes. Le photo-détecteur du pyromètre mesure, en plus du rayonnement thermique provenant de l'échantillon, une contribution parasite due à différentes réflexions successives du rayonnement des lampes, et mesure ainsi une température systématiquement supérieure à la température réelle.

### 2.2.1) Effet du rayonnement issu des lampes sur la mesure de température

Un essai expérimental a été réalisé afin d'étudier l'effet du rayonnement issu des lampes sur la mesure de température. Un échantillon a été porté à très haute température sous argon pur circulant à 1000 sccm pendant quelques minutes, après lesquelles les lampes ont été subitement éteintes. La figure II.17 représente l'évolution des valeurs associées aux trois lectures en température  $T_{\lambda 1}$ ,  $T_{\lambda 2}$  et  $T_{Bi}$  avant et après l'interruption des lampes (à  $t = 212s$ ).

Il apparaît qu'après extinction des lampes, et donc suppression de l'erreur sur la mesure qui leur est due, les deux températures mesurées par les deux voies monochromatiques sont égales. Le comportement de l'échantillon est donc bien celui d'un « corps gris ». En revanche, la voie bichromatique affiche une température légèrement supérieure aux deux autres, mettant en évidence la nécessité d'une correction sur les voies monochromatiques du fait d'un facteur d'émissivité inférieur à 1.

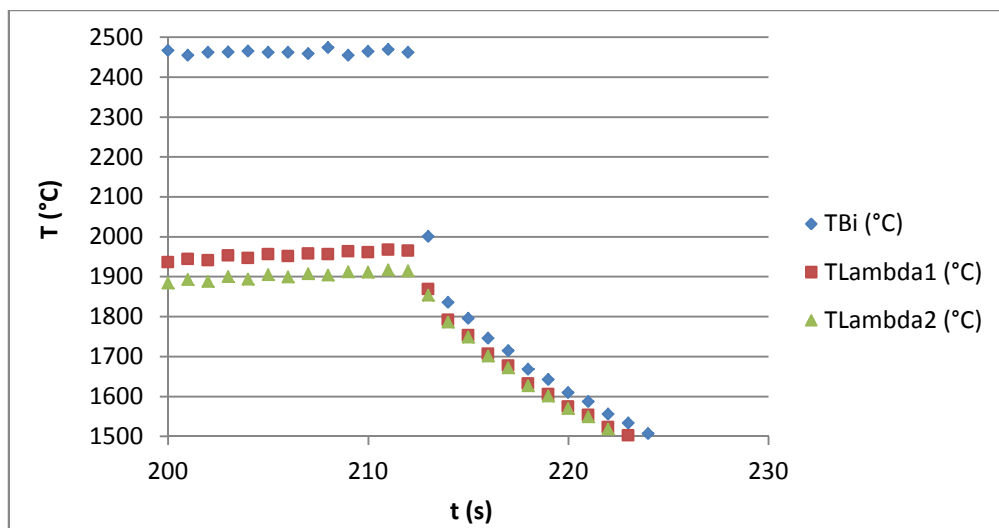
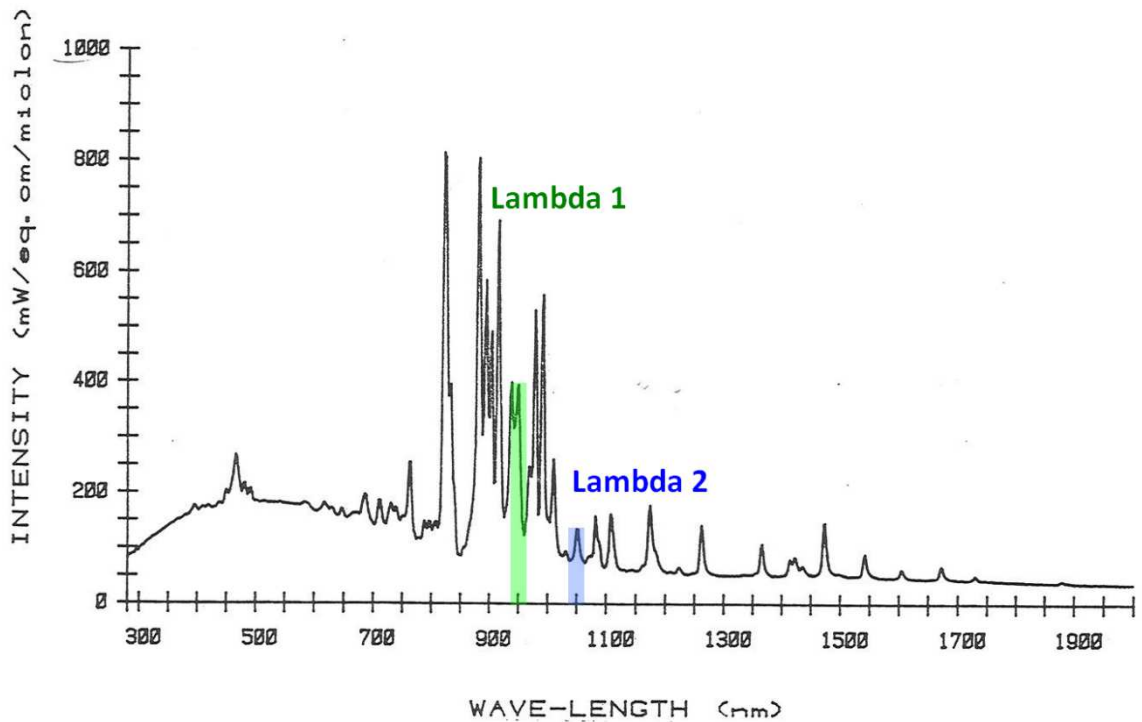


Fig II.17 : Evolution de  $T_{\lambda 1}$ ,  $T_{\lambda 2}$  et  $T_{Bi}$  avant et après extinction des lampes lors d'un essai sous argon pur

En revanche, avant extinction des lampes,  $T_{Bi}$  est très supérieure à  $T_{\lambda 1}$ , elle-même supérieure à  $T_{\lambda 2}$ . L'extinction soudaine des lampes entraîne une discontinuité dans l'évolution de  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{Bi}$ , mais pas dans celle de  $T_{\lambda 2}$  qui entame une diminution sans rupture de continuité apparente, correspondant au refroidissement de l'échantillon. Il est alors possible de supposer que le rayonnement des lampes ne perturbe que le signal mesuré pour la première longueur d'onde entraînant ainsi des erreurs sur  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{Bi}$ , et que  $T_{\lambda 2}$  n'est pas affectée de manière significative par le fonctionnement des lampes.

La figure II.18 représente l'intensité lumineuse émise par une lampe au Xenon en fonction de la longueur d'onde dans un domaine spectral situé entre 300 et 2000 nm. Il apparaît que les lampes émettent un rayonnement trois fois moins intense autour de la longueur d'onde utilisée par la seconde voie monochromatique ( $\lambda_2 = 1050$  nm) que dans la bande spectrale proche de celle utilisée par la première voie ( $\lambda_1 = 950$  nm). Il est alors possible de penser qu'à la longueur d'onde  $\lambda_2$ , la perturbation due aux réflexions du rayonnement des lampes est faible devant le rayonnement thermique provenant de l'échantillon, et donc que  $T_{\lambda 2}$  peut permettre une mesure proche de la température réelle y compris lors du fonctionnement des lampes.



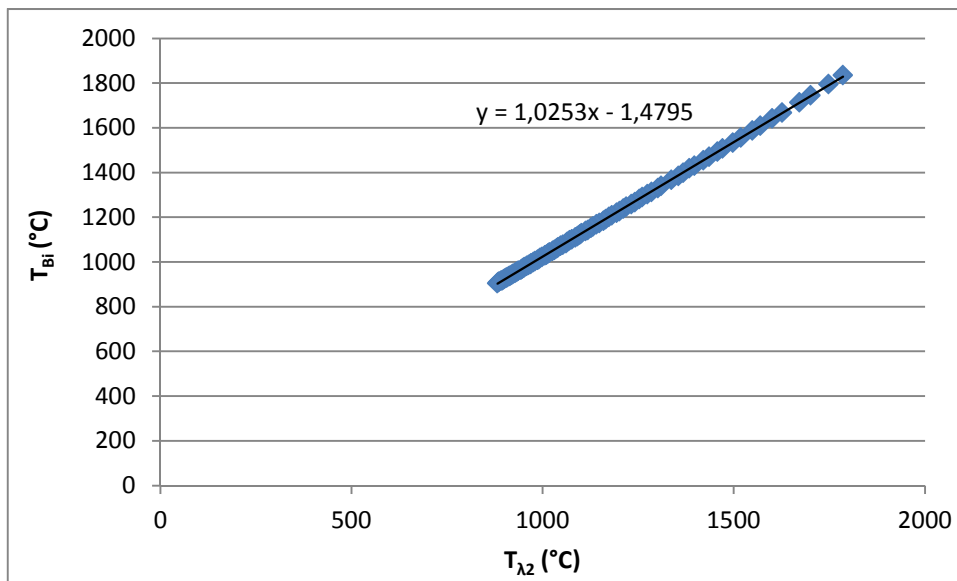
**Fig II.18:** Intensité lumineuse émise par une lampe au Xenon en fonction de la longueur d'onde. La position des deux longueurs d'onde utilisées par le pyromètre est indiquée.

### 2.2.2) Etalonnage et vérification de la lecture en température

La température au niveau de la surface de l'extrémité inférieure de l'échantillon est mesurée en cours d'essai par la seconde lecture monochromatique du pyromètre  $T_{\lambda 2}$ . Puisqu'il s'agit d'une lecture monochromatique, il est nécessaire de connaître le facteur de correction du à l'émissivité. Ce facteur peut être déterminé sur une large gamme de température grâce aux courbes  $T_{\lambda 1}$ ,  $T_{\lambda 2}$  et  $T_{Bi}$  enregistrées après extinction des lampes lors du refroidissement de l'échantillon.

Lorsque les lampes sont éteintes, les erreurs sur  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{Bi}$  dues à leur rayonnement sont supprimées, et il est alors possible de supposer que la voie bichromatique  $T_{Bi}$  mesure la température réelle de l'échantillon, indépendamment de toute considération de facteur d'émissivité, puisqu'il a été vu que celui-ci se comportait comme un « corps gris ». La connaissance de la valeur de  $T_{\lambda 2}$  pour chaque valeur de  $T_{Bi}$  permet donc de déterminer la correction liée à l'émissivité pour cette lecture monochromatique.

La figure II.19 représente la variation de  $T_{\lambda 2}$  en fonction de  $T_{Bi}$  lors du refroidissement d'un échantillon précédemment chauffé à plus de 2000°C. Cette courbe montre que le facteur correctif entre la mesure et la température réelle est indépendant de la température et vaut 0.98, ce qui correspond à un facteur d'émissivité proche de 0.9.

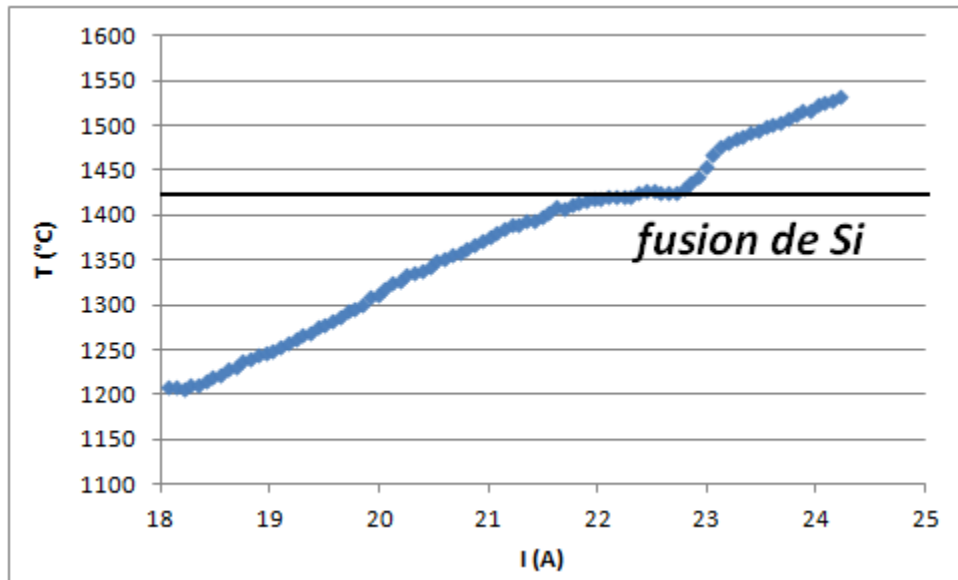


**Fig II.19:** Evolution de  $T_{\lambda 2}$  en fonction de la température réelle lors du refroidissement d'un échantillon après extinction des lampes

La fiabilité de la mesure de température par la seconde voie monochromatique lors du fonctionnement des lampes a été vérifiée expérimentalement au cours d'un essai consistant à chauffer un échantillon particulier de SiC  $\alpha$  imprégné de silicium métallique avec une puissance en augmentation continue, et à enregistrer les variations de température à la

surface de l'échantillon afin d'identifier le point de fusion du silicium et de la comparer à sa valeur théorique. La variation de la température de l'échantillon en fonction de l'intensité électrique dans les lampes est représentée en figure II.20.

La température de fusion du silicium déterminée expérimentalement par cette méthode est de 1420°C et est très proche de la valeur théorique 1414°C. Cet essai permet donc de valider la méthode utilisée pour estimer la température de l'échantillon au sein du four de corrosion à images d'arcs.



**Fig II.20:** Evolution de la température corrigée mesurée à la surface du matériau imprégné de silicium en fonction de l'intensité des lampes du four à images d'arc

### 2.3) Bilan et limites du four de corrosion à images d'arcs

Le four de corrosion à images d'arcs permet à des échantillons massifs d'atteindre de très hautes températures à des vitesses très importantes. Le dispositif expérimental présente l'avantage de fournir un suivi visuel de la partie inférieure de l'échantillon, permettant, dans certains cas, le suivi *in-situ* de la vitesse de récession de l'échantillon.

Cependant, il ne permet pas une connaissance très précise de la température d'essai, en raison de l'erreur induite par le rayonnement issu des lampes sur la mesure pyrométrique. Il est possible de supposer que la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon est susceptible d'aggraver davantage l'erreur commise sur la lecture en température, du fait des interférences optiques générées sur le rayonnement thermique (voir 1.3.1.2)). La présence d'une couche d'oxyde est également susceptible d'augmenter significativement la puissance brute nécessaire pour maintenir un échantillon à haute température, du fait de la réflexion du rayonnement issu des lampes à la surface de l'oxyde.

Une corrosion très rapide de l'échantillon peut entraîner la formation d'importantes quantités de monoxyde de silicium gazeux qui peut alors se recombinaison au sein de la phase gazeuse et entraîner la formation de fumées de silice qui se déposent sur les parois froides du tube et augmentent ainsi l'opacité de ce dernier vis-à-vis du rayonnement des lampes. Ce phénomène peut se traduire par une diminution de la rentabilité du système de chauffage, ou par un échauffement du tube pouvant éventuellement mener à sa rupture. Ces fumées de silice peuvent également obstruer le hublot et dégrader l'acquisition des images et de la température.

Le four à images d'arcs dans sa conception actuelle ne permet pas un contrôle précis de l'homogénéité de la température sur l'ensemble de la surface étudiée.

Enfin, le four de corrosion à images d'arcs est également limité en termes de composition du mélange gazeux réactif qu'il est possible d'y introduire. Les parois de l'enceinte étant dépourvues de système de chauffage, le dispositif n'est pas prévu pour supporter des pressions partielles en vapeur d'eau supérieures à 3 kPa sans risquer que ne se produisent des phénomènes de recondensation sur les zones froides. Le constructeur déconseille également l'emploi de gaz contenant du chlore.

## CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude sur la corrosion de SiC à très hautes températures, deux moyens d'essais expérimentaux ont été développés. Ces deux moyens d'essais présentent la particularité de permettre à des échantillons de carbure de silicium d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C en quelques secondes.

Basé sur un système de chauffage par effet Joule, le premier dispositif permet, dans son état actuel, un suivi *in-situ* des phénomènes de corrosion impliquant une récession rapide d'un monofilament conducteur, ou bien la croissance d'un oxyde translucide à sa surface. Ses limites en termes de température et de conditions maximales de fonctionnement sont moins liées au dispositif en lui-même qu'à l'échantillon et à sa capacité à supporter les environnements agressifs.

Le four de corrosion à images d'arcs, quant à lui, permet l'étude d'échantillons plus massifs, mais ne permet ni une connaissance très précise de la température de l'échantillon en cours d'essai, ni un travail sous des mélanges gazeux comportant des quantités importantes d'eau ou de chlore, ni l'étude de la croissance de couches d'oxydes superficielles. En raison de ces nombreuses limites, le choix a été fait de réaliser la plus grande partie du travail expérimental sur le dispositif à effet Joule.

Un dispositif expérimental prometteur pour l'étude de la corrosion des matériaux à très hautes températures pourrait être développé sur le modèle du four de corrosion à effet Joule ; de sorte à pouvoir traiter des échantillons de dimensions plus importantes et sous des pressions plus élevées. Doté d'une infrastructure de sécurité adaptée, un tel dispositif pourrait également permettre l'étude de cas de corrosion plus variés, et impliquant des gaz tels que le chlore ou le dioxyde de soufre.

**CHAPITRE III**

**MODELISATION DE LA CORROSION DE**  
**SiC PAR LES MELANGES GAZEUX A**  
**TRES HAUTE TEMPERATURE**



## INTRODUCTION

Les modèles les plus utilisés dans la bibliographie pour décrire le régime actif ainsi que la transition active/passive dans la corrosion du carbure de silicium sont les modèles dérivés de celui de Wagner [WAG58, BAL92, SIN76, NAR91], qui considère une cinétique de corrosion active de SiC limitée par la diffusion des espèces (corrosives ou produites) au sein de la phase gazeuse. Si l'on considère que les autres phénomènes ont des vitesses infinies (ou comparativement très grandes), cette description suppose que le mécanisme global de cette corrosion obéit à un mode limitant pur qui est dans ce cas linéaire [SOU06]. En mode pur, il est possible de prouver qu'à toutes les étapes élémentaires constituant le mécanisme de la réaction, à l'exception de l'étape limitante, correspond un état qui est proche de l'équilibre. Dans le cas d'une cinétique limitée par la diffusion des espèces en phase gazeuse, cette notion revient à considérer, entre autres, que la composition du gaz au niveau de l'interface SiC/gaz correspond à un état infiniment proche de l'état d'équilibre thermodynamique hétérogène. Les modèles dérivés de celui de Wagner utilisent cette notion d'équilibre thermodynamique hétérogène pour calculer des valeurs de vitesse de dégradation en régime actif, et pour déduire la transition active/passive identifiée par une composition du gaz à l'interface correspondant à l'équilibre triple SiC/SiO<sub>2</sub>/gaz.

Les considérations de thermodynamique seules ne permettent une description des phénomènes qu'en fonction des paramètres de composition du gaz à l'interface gaz/solide. Or ces données ne constituent pas des grandeurs expérimentalement accessibles. Les modèles de Wagner opèrent donc un couplage entre thermodynamique hétérogène et traitement des phénomènes de transport des espèces, afin de décrire la corrosion en fonction de la composition du gaz en volume, et de calculer des flux de diffusion dont la connaissance est primordiale dans la quantification des vitesses de corrosion. S'il existe des formules analytiques pour calculer les coefficients de transfert apparent associés à la diffusion des espèces du gaz en volume à l'interface gaz/solide [POI94, SIN76], ces dernières reposent sur de nombreuses approximations et ne sont pas applicables à l'ensemble des configurations d'écoulement susceptibles d'être observées aussi bien à l'échelle des essais expérimentaux, qu'à celle des applications industrielles.

Un traitement plus précis et plus rigoureux des phénomènes de transport nécessite la résolution de systèmes d'équations complexes, rendue possible par les méthodes numériques aux volumes finis [KUB10, THA09]. L'objectif de cette partie est l'emploi de ces outils numériques pour l'amélioration des modèles de type Wagner afin de prendre la mesure des améliorations qu'ils sont susceptibles d'apporter dans la précision de la description de la transition active/passive et de la cinétique de la corrosion active. Après un rappel des notions fondamentales de thermodynamique et de cinétique hétérogène, le modèle utilisé sera décrit en détail, puis quelques exemples d'application seront traités.

## ***l) Notions de cinétique et de thermodynamique hétérogène***

### ***1.1) Notions de cinétique hétérogène***

#### ***1.1.1) Régime pseudo-stationnaire linéaire***

Une réaction chimique hétérogène, c'est-à-dire, impliquant plusieurs phases de natures différentes, est une réaction qui peut faire intervenir un certain nombre d'étapes élémentaires, chimiques ou quasi-chimiques, successives ou parallèles, pouvant donner lieu localement à des produits intermédiaires. A titre d'exemples, les réactions hétérogènes mises en jeu dans l'étude de la corrosion de SiC sont typiquement la diffusion des espèces (dans la phase gazeuse ou au sein d'un oxyde), les réactions des espèces, ou encore leur adsorption ou leur désorption au niveau d'une interface [SOU06].

Le régime est dit pseudo-stationnaire dès lors que les concentrations des espèces impliquées dans la réaction sont quasi-indépendantes du temps en tout point de l'espace considéré. Une des conséquences les plus importantes de l'établissement d'un régime pseudo-stationnaire, est qu'en l'absence d'accumulation ou de perte locale des espèces, leur conservation se traduit par des relations respectant la stœchiométrie des espèces, entre les vitesses de toutes les étapes intermédiaires.

Le régime est dit linéaire s'il n'existe aucun parallélisme dans le mécanisme, c'est-à-dire si le résultat d'une étape intermédiaire ne peut être obtenu que par cette étape et aucune autre. En régime pseudo-stationnaire linéaire, les vitesses de toutes les étapes intermédiaires sont égales à certains facteurs de stœchiométrie près.

#### ***1.1.2) Vitesse et réactivité des étapes intermédiaires***

Quantitativement, la vitesse d'une étape intermédiaire peut être décrite comme le produit de trois grandeurs distinctes :

- La « force motrice » à l'origine de l'étape réactionnelle considérée. Par exemple, dans le cas de la diffusion, la force motrice est le gradient de potentiel chimique au sein du milieu concerné. Cette « force motrice » peut généralement être considérée comme un écart vis-à-vis d'un équilibre. Dans le cas de la diffusion, cet équilibre correspond par exemple à un gradient nul de potentiel chimique.
- Une fonction d'espace qui regroupe les termes liés à la géométrie considérée.

- Une constante de vitesse caractéristique de l'étape considérée. Dans le cas de la diffusion, il s'agit par exemple du coefficient de diffusion. Le produit de ce facteur et de la force motrice est appelé « réactivité »

### 1.1.3) Mode pur et étape limitante

Un mode est considéré comme pur si le régime pseudo-stationnaire est établi, que le mécanisme est linéaire, et qu'il comprend une étape élémentaire dont la constante de vitesse est très faible devant toutes les autres qui peuvent être considérées comme infinies. Cette étape est alors dite limitante, et la vitesse globale de la réaction peut s'exprimer à partir de la vitesse de cette étape à un facteur stœchiométrique près.

La loi de conservation des espèces implique que toutes les autres étapes, correspondant à des constantes de vitesse supposées infinies devant celle de l'étape limitante, ont une force motrice proche de zéro afin de respecter l'égalité des vitesses. Cela signifie que les étapes qui ne sont pas limitantes doivent être très proches de l'équilibre.

Au cours d'une réaction, un mode pur peut évoluer, de sorte à ce qu'il apparaisse un changement d'étape limitante, macroscopiquement identifiable à une modification de la cinétique globale de la réaction. C'est ce qui se passe notamment lors du passage du domaine linéaire au domaine parabolique dans le modèle de Deal & Grove pour la formation d'une couche homogène et continue d'oxyde [DEA65] : en début de réaction, l'étape limitante est la réaction interfaciale intrinsèque, puis, lorsque la couche d'oxyde devient suffisamment épaisse, c'est la diffusion dans l'oxyde, qui devient l'étape limitante, entraînant le basculement vers le régime parabolique.

## 1.2) **Notions de thermodynamique hétérogène**

### 1.2.1) Lois d'actions de masse

L'état d'équilibre thermodynamique sous pression totale constante correspond à l'état du système qui minimise la grandeur d'enthalpie libre qui lui est associée en tenant compte des contraintes qui lui sont imposées.

Il est possible de démontrer mathématiquement que cet état correspond également à celui pour lequel chaque transformation chimique possible « r » au sein du système implique une relation entre les activités des espèces réactives et produites qui est du type :

$$K_r = \frac{\prod_{i=1}^{n_p} a_i^{v_i}}{\prod_{j=1}^{n_r} a_j^{v_j}} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

où  $n_p$  est le nombre de produits de la réaction « r »,  $n_r$  le nombre de réactifs,  $a_i$  l'activité de l'espèce produite  $i$ ,  $\nu_i$  son coefficient stœchiométrique,  $a_j$  l'activité de l'espèce réactive  $j$  et  $\nu_j$  son coefficient stœchiométrique.  $K_r$  est la constante de la réaction  $r$  qui s'écrit :

$$K_r = e^{\frac{-\Delta G_0}{RT}} \quad (\text{Eq. III. 2})$$

où  $\Delta G_0$  est la différence d'enthalpie libre standard associée à la réaction  $r$ .

Pour les espèces gazeuses dans l'approximation des gaz parfaits, l'activité est égale au rapport entre la pression partielle et la pression atmosphérique. Les espèces condensées pures ont une activité égale à 1.

En considérant les lois d'action de masse associées à la formation de chaque espèce du mélange à partir des éléments simples dans leur état de référence, il est possible d'exprimer les pressions partielles  $P_X$  de chaque espèce gazeuse  $X(g)$  du mélange par une relation du type :

$$P_X = K_X \prod_i^n a_i^{\delta_i} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

où  $K_X$  est la constante de la réaction de formation de  $X(g)$  à partir des éléments simples,  $n$  est le nombre d'éléments simples  $i$  constituant  $X(g)$ ,  $a_i$  l'activité de l'élément simple  $i$ , et  $\delta_i$  le nombre d'atome de  $i$  contenu dans  $X(g)$ . En d'autres termes, quel que soit le nombre d'espèces présentes dans le système, le système à l'équilibre peut être entièrement décrit à partir des  $N$  variables que sont les activités  $a_i$  des éléments simples, où  $N$  est le nombre d'éléments simples présents dans le système.

Les règles de l'équilibre thermodynamique hétérogène imposent que les activités des éléments soient les mêmes dans toutes les phases qui coexistent à l'équilibre. Dans le cas de phases solides  $Y$ , les relations de type 3 s'écrivent :

$$1 = K_Y \prod_i^n a_i^{\delta_i} \quad (\text{Eq. III. 4})$$

En d'autres termes, chaque phase solide  $Y$  thermodynamiquement stable impose une contrainte reliant entre elles les activités des éléments simples qui la compose.

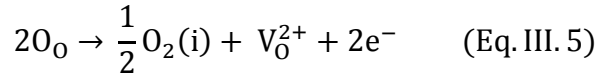
La variance du système est le nombre de variable qu'il est nécessaire de connaître afin d'être en mesure de définir l'intégralité du système à l'équilibre thermodynamique. A température constante, puisque la présence de phases condensées permet de relier entre elles les activités des éléments simples par des relations similaires à l'équation III.4, la variance est égale au nombre d'éléments différents présents dans le système moins le

nombre de phases condensées à l'équilibre plus 1. En effet, la connaissance des activités de ces éléments permet de déduire celles des autres via l'équation III.4, puis de connaître les pressions partielles de tous les gaz considérés via l'équation III.3.

### 1.2.2) Lois d'action de masse pour les réactions quasi-chimiques

Les lois d'actions de masse peuvent également s'appliquer pour des réactions quasi-chimiques dans un état d'équilibre thermodynamique. Ces lois d'action de masse permettent par exemple d'exprimer la concentration de défauts au sein d'un solide réel à l'équilibre en fonction des activités des éléments.

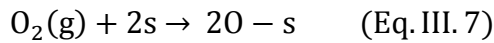
La réaction de formation d'une lacune ionique d'oxygène  $V_O^{2+}$  dans le réseau de la silice peut s'écrire :



La loi d'action de masse associée à la réaction 5 permet d'écrire :

$$[V_O^{2+}][e^-]^2 a_O = K_{V_O^{2+}} \quad (\text{Eq. III. 6})$$

Le même type de raisonnement peut également s'appliquer à l'adsorption au niveau d'une interface solide/gaz en équilibre. La réaction d'adsorption dissociative de l'oxygène à la surface de la silice peut s'écrire :



La loi d'action de masse associée à la réaction 7 permet d'écrire :

$$\theta_O = \sqrt{K_{\theta_O} \theta_f a_O} \quad (\text{Eq. III. 8})$$

où  $\theta_O$  est la fraction des sites occupés par l'oxygène, et  $\theta_f$  est la fraction des sites libres.

## II) Description du modèle

Le dispositif expérimental d'oxydation par chauffage par effet Joule a été modélisé de sorte à permettre l'étude des phénomènes de transport de quantité de mouvement, d'énergie, et d'espèces chimiques. A l'instar des modèles dérivés de celui de Wagner [WAG58, SIN76, BAL92], le traitement des réactions chimiques de surface par le modèle repose sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique hétérogène à l'interface gaz/solide. Les deux principales différences de notre modèle consistent en une prise en compte plus

rigoureuse de tous les phénomènes de transport, ainsi que du traitement des réactions chimiques en phase gazeuse dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique homogène local en tout point du mélange [PON00].

## **2.1) Objectifs et stratégie de simulation**

### **2.1.1) Objectifs**

L'objectif final de ce modèle est d'étudier le comportement en corrosion de SiC par des mélanges réactifs à très haute température au sein du dispositif expérimental d'oxydation par chauffage par effet Joule décrit dans le chapitre 2.1), afin de pouvoir valider expérimentalement une description des phénomènes mis en jeu dans la corrosion active, la volatilisation de l'oxyde condensé en mode passif, et la transition active/passive, et l'influence des différents paramètres de composition et de vitesse du gaz en volume.

Il s'agit d'améliorer les modèles analytiques simplifiés en introduisant un traitement plus précis des phénomènes de transport.

### **2.1.2) Hypothèses**

Le modèle est établi dans l'hypothèse du système dans l'état stationnaire.

Les échantillons traités au sein du four de corrosion à effet Joule sont des segments de fibre SCS-6 disposant d'une âme en carbone et d'une couche externe en carbure de silicium, dont la corrosion est l'objet de ce travail. En toute rigueur, la chaleur n'est générée par effet Joule qu'au sein de la partie conductrice de l'échantillon, c'est-à-dire son âme en carbone. Il est alors possible de supposer qu'il apparaît un gradient thermique dans le sens radial de la fibre, au sein de la couche de SiC. La distribution interne de la température au sein de la fibre n'étant pas connue, ce gradient a été négligé. En outre, le montage électronique du dispositif expérimental fonctionnant intégralement en série, l'intensité électrique doit donc être uniforme en tout point du fil supposé homogène en composition et structure. Puisque la résistance de la fibre dépend de la température, et que cette dernière n'est pas totalement homogène sur toute la longueur chauffée en raison des pertes par conduction au contact avec les supports, la puissance localement délivrée par effet Joule  $P=RI^2$  n'est donc pas strictement uniforme sur cette longueur. Cependant, dans le cadre de cette étude, la puissance délivrée par effet Joule a été modélisée sous la forme d'une source d'énergie homogène sur tout le volume de fibre chauffé.

Le modèle assimile les électrodes à des cylindres de cuivre de 5mm de diamètre. Il a été également supposé que l'influence de la troisième électrode dans les phénomènes de transport est négligeable. La diffusion des espèces au sein des matériaux solides n'est pas prise en compte.

L'écoulement gazeux est supposé laminaire. Les effets énergétiques induits par le transport de masse et les réactions chimiques à la surface de l'échantillon sont supposés négligeables dans notre cas.

Il est également supposé que les vitesses des réactions se produisant aussi bien à l'interface gaz/échantillon que dans le milieu gazeux lui-même sont si élevées qu'il est possible de considérer qu'un équilibre thermodynamique local est atteint en tout point du milieu fluide.

### 2.1.3) Paramètres pertinents

Cette étude a pour objectif d'étudier l'influence de la température, de la composition du milieu gazeux oxydant et de la vitesse des gaz sur l'oxydation de SiC. Les paramètres pertinents d'entrée du modèle sont donc :

- La puissance fournie par effet Joule au sein de l'échantillon. C'est à travers cette grandeur qu'il est possible de contrôler la température de surface de l'échantillon.
- La composition du gaz à l'entrée du dispositif
- Le débit du gaz à l'entrée du dispositif

Les paramètres de sortie qui permettront l'étude des phénomènes d'oxydation à l'interface gaz/solide sont :

- La vitesse de dégradation du matériau
- La composition du gaz au voisinage de cette interface, permettant d'identifier d'éventuelles transformations de la phase condensée, ainsi que la transition active/passive selon une approche similaire à celle de Wagner [WAG58].

## 2.2) **Description physico-chimique du problème considéré**

### 2.2.1) Equations de transport

Dans ce modèle, l'influence de la gravité sur l'écoulement ne peut être considérée comme négligeable, compte tenu de son rôle dans le phénomène de convection naturelle. L'équation de Navier-Stokes, s'écrit alors :

$$\vec{\nabla}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) = -\vec{\nabla}p + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho\vec{g} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

où  $\rho$  est la densité du gaz en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\vec{v}$  est sa vitesse en  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $p$  est la pression en Pascal,  $\vec{\tau}$  est le tenseur des contraintes visqueuses, et  $\vec{g}$  l'accélération de la pesanteur.

L'équation de conservation de la masse, dite aussi « équation de continuité » s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}) = 0 \quad (\text{Eq. III. 10})$$

L'équation de conservation de l'énergie prend en compte un terme de frottement visqueux :

$$\vec{\nabla} \cdot \left( \vec{v} \left( \rho h + \frac{\rho v^2}{2} \right) \right) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T + \bar{\tau} \vec{v}) \quad (\text{Eq. III. 11})$$

où  $h$  est l'enthalpie par unité de masse en  $\text{J.kg}^{-1}$ , et  $k$  est la conductivité thermique en  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

Le transport des espèces est décrit par les équations de Fick en milieu fluide. Dans un milieu contenant  $N$  espèces,  $N-1$  des fractions massiques de ces espèces sont calculées à l'aide des équations III.12 et III.13, la dernière étant calculée par complément à l'unité :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (\text{Eq. III. 12})$$

où  $Y_i$  est la fraction massique de l'espèce  $i$ ,  $R_i$  est le bilan massique par unité de temps et de volume de création de l'espèce  $i$  par l'ensemble des réactions homogènes en  $\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ , et  $J_i$  est le flux massique diffusif en  $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  de l'espèce  $i$  tel que :

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \vec{\nabla} Y_i - D_{T,i} \frac{\vec{\nabla} T}{T} \quad (\text{Eq. III. 13})$$

où  $D_{i,m}$  est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce  $i$  dans le mélange en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $D_{T,i}$  est de le coefficient de thermo-diffusion de l'espèce  $i$  en  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

### 2.2.2) Rayonnement thermique

Le modèle choisi pour les phénomènes de pertes thermiques par rayonnement est un modèle simplifié fondé sur la loi de Stefan-Boltzmann. Les surfaces impliquées dans le traitement du rayonnement thermique émettent une puissance  $P_{\text{ray}}$  en W, telle que :

$$P_{\text{ray}} = \epsilon \sigma \int (T^4 - T_{\infty}^4) dS \quad (\text{Eq. III. 14})$$

où  $\epsilon$  est le facteur d'émissivité du matériau considéré,  $\sigma$  est la constante de Stefan, et  $T_{\infty}$  est la température du milieu lointain en K.

Les trois seules surfaces considérées comme participant à ces phénomènes de radiation sont la surface extérieure de l'échantillon (zone chaude) et la paroi interne du capot de l'enceinte, ainsi que du hublot (zone froide).

### 2.2.3) Propriétés des milieux

#### 2.2.3.1) Propriétés des espèces



Les propriétés physiques intrinsèques de chaque espèce, comme par exemple leur coefficient de transport, n'existent pas toutes dans la littérature, particulièrement dans les domaines de température qui nous intéressent ; le choix a été fait de les évaluer à partir de formules usuelles issues de la théorie cinétique des gaz [REI86].

La viscosité et la conductivité thermique de chaque espèce gazeuse sont évaluées à l'aide de relations qui font appel à des notions issues de la théorie cinétique des gaz. Dans ce contexte, la viscosité  $\mu$  en  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  s'écrit :

$$\mu = 2.67 * 10^{-6} \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega} \quad (\text{Eq. III. 15})$$

où  $T$  est la température en Kelvin,  $M$  la masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $\sigma$  est le diamètre de collision de Lennard-Jones (en Angströms), et  $\Omega$  est l'intégrale de collision, qui dépend de  $T$  et du paramètre énergétique de Lennard-Jones  $\varepsilon$  (en Joule).

La conductivité thermique  $k$  en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , quant à elle, s'écrit :

$$k = \frac{15 R}{4 M} \mu \left[ \frac{4 C_p M}{15 R} + \frac{1}{3} \right] \quad (\text{Eq. III. 16})$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $C_p$  est la capacité calorifique massique en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

Les paramètres de Lennard-Jones  $\sigma$  et  $\varepsilon$  sont connus et accessibles dans la littérature [REI86] pour la plupart des gaz étudiés, notamment les plus usuels. En revanche, pour des gaz tels que  $\text{SiO}$  ou  $\text{SiCl}_2$ , ceux-ci doivent être approximés grâce à des méthodes de contributions de groupes [REI86, COR02].

La capacité calorifique est définie pour chaque espèce gazeuse par des polynômes de degré 5 en fonction de la température. Les six coefficients de chaque polynôme ont été définis à l'aide d'un lissage de données issues de la base de données THERMODYNAMIC [THE].

### 2.2.3.2) Propriétés du mélange gazeux

Il est considéré que les propriétés physiques du mélange gazeux en mouvement, telles que la viscosité, la capacité calorifique, et la conductivité thermique obéissent à des lois de mélange simples qui dépendent des propriétés individuelles des espèces présentes, ainsi que de leur fraction massique au sein du mélange.

La masse volumique du mélange (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) est calculée à partir de la composition, de la température et de la pression, grâce à la loi des gaz parfaits. La pression absolue est fixée à 1 atm, soit  $1,0135.10^5 \text{ Pa}$ .

En ce qui concerne la diffusion des espèces, les coefficients  $D_{i,m}$  utilisés dans l'équation III.13 sont calculés grâce aux coefficients de diffusion binaires des espèces les unes vis-à-vis des autres  $D_{ij}$ . A l'instar des viscosités et des conductivités thermiques, ces derniers peuvent être estimés grâce à la théorie cinétique des gaz, suivant l'équation :

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[ T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega} \quad (\text{Eq. III. 17})$$

où  $\sigma_{ij}$  est la moyenne arithmétique de  $\sigma_i$  et  $\sigma_j$ , et  $\Omega$  dépend de  $\varepsilon_{ij}$  qui est la moyenne géométrique de  $\varepsilon_i$  et de  $\varepsilon_j$ .

### 2.2.3.3) Propriétés des milieux solides

Les milieux solides considérés dans cette étude sont la fibre, les deux mors en carbone, et les deux électrodes en cuivre. La conductivité thermique et la capacité calorifique sont supposées constantes au sein de ces milieux. Il en va de même pour le facteur d'émissivité de la fibre. Les valeurs choisies pour ces propriétés sont résumées dans la table III.1.

	K (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ε
Mors (Carbone)	95 [MUT09]	-
Electrode (Cuivre)	380 [PER93]	-
Fibre (SiC/C)	17,8 [OKS97]	0,83 [PID05]

**Table III.1** : Propriétés physiques choisies pour les milieux solides constituant le dispositif.

La zone correspondant à la portion de l'échantillon laissée au contact direct de l'environnement gazeux contient une source de chaleur volumique homogène modélisant la puissance fournie par effet Joule. La valeur de cette source est choisie tout simplement égale à la puissance totale considérée divisée par le volume effectif de la fibre, et constitue l'un des paramètres d'entrée.

### 2.2.4) Thermodynamique et conservation des éléments

La description thermodynamique du système à l'équilibre est réalisée en utilisant des lois d'action de masse plutôt qu'une approche de minimisation directe de l'enthalpie libre. Cette description permet l'expression des relations thermodynamiques directement en fonction des activités des espèces considérées.

#### 2.2.4.1) Thermodynamique hétérogène

Dans ce modèle, comme dans les modèles analytiques tels que proposés par Wagner, la thermodynamique hétérogène s'exprime sous la forme de conditions aux limites imposées à l'interface gaz/solide et reliant entre elles les pressions partielles des différentes espèces par

des lois d'action de masse. Ces conditions dépendent de la nature de la phase condensée considérée et de la température locale.

Selon le nombre d'espèces considérées et la variance du problème, un certain nombre de relations indépendantes doivent être identifiées afin que l'équilibre soit entièrement défini.

Le détail du traitement de la thermodynamique hétérogène est donné en 2.3.2.2).

#### 2.2.4.2) Thermodynamique homogène

Le modèle s'appuie sur une hypothèse d'équilibre thermodynamique local en tout point du milieu gazeux. Là encore, il s'agit de conditions sur les différentes pressions partielles des espèces gazeuses qui correspondent à des lois d'actions de masse dépendantes de la température.

#### 2.2.4.3) Conservation des éléments

Les transformations chimiques se déroulant aussi bien dans la phase gazeuse qu'à l'interface avec la phase condensée doivent respecter la conservation des éléments qui composent chacune des espèces qu'elles font intervenir.

Dans le cas des réactions hétérogènes, la conservation des éléments est une condition aux limites imposée à l'interface gaz/phase condensée sur les flux  $\phi$  des espèces, qui vérifie l'équation :

$$\sum_{j=1}^N n_{ij} \phi_j = 0 \quad \forall i \quad (\text{Eq. III. 18})$$

où  $n_{ij}$  est le nombre d'atomes de l'élément  $i$  contenu dans l'espèce  $j$ , et  $N$  est le nombre d'espèces présentes dans le mélange.

Dans le cas des réactions homogènes, la conservation des éléments est une contrainte sur les termes sources d'espèces chimiques  $R_i$  définis dans l'équation III.12, de sorte à ce qu'ils vérifient l'équation :

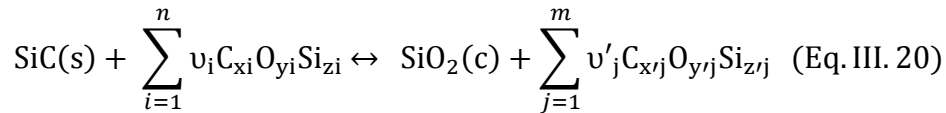
$$\sum_{j=1}^N n_{ij} R_j = 0 \quad \forall i \quad (\text{Eq. III. 19})$$

#### 2.2.4.4) Transformation de la phase condensée

Le modèle ne traite pas directement les transformations d'une phase condensée en une autre. En revanche, il permet de prévoir si une phase condensée est stable au contact de la phase gazeuse, et dans le cas contraire, quelle transformation elle est susceptible de subir.

Cette étude est effectuée dès lors que la composition du gaz en équilibre thermodynamique à l'interface entre la phase condensée et le mélange gazeux a été déterminée par le calcul. Elle s'appuie sur les différentes lois d'action de masse associées aux réactions de transformation de la phase condensée, ainsi que sur les valeurs d'activité déterminées pour les différents éléments mis en jeu. Il est possible de démontrer qu'à chacune des transformations de la phase condensée considérées dans le cadre de cette étude, il est possible d'associer un critère théorique unique quant à sa faisabilité, et ce, quelques soient les espèces gazeuses impliquées.

Soit une réaction chimique hétérogène ayant pour réactifs SiC(s) et n espèces gazeuses de formule  $C_{x_i}O_{y_i}Si_{z_i}$ , et pour produit  $SiO_2(c)$  et m espèces gazeuses de formule  $C_{x'_j}O_{y'_j}Si_{z'_j}$  :



Les lois de conservation des éléments C, O et Si associées à cette réaction sont alors respectivement:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n v_i x_i = \sum_{j=1}^m v'_j x'_j - 1 \quad (\text{C}) \quad (\text{Eq. III. 21}) \\ \sum_{i=1}^n v_i y_i = \sum_{j=1}^m v'_j y'_j + 2 \quad (\text{O}) \quad (\text{Eq. III. 22}) \\ \sum_{i=1}^n v_i z_i = \sum_{j=1}^m v'_j z'_j \quad (\text{Si}) \quad (\text{Eq. III. 23}) \end{array} \right.$$

et la constante de réaction associée s'écrit alors:

$$K = \frac{K_{SiO_2} \prod_{j=1}^m K_{C_{x'_j}O_{y'_j}Si_{z'_j}}^{v'_j}}{K_{SiC} \prod_{i=1}^n K_{C_{x_i}O_{y_i}Si_{z_i}}^{v_i}} \quad (\text{Eq. III. 24})$$

où  $K_{C_{x_i}O_{y_i}Si_{z_i}}$  et  $K_{C_{x'_j}O_{y'_j}Si_{z'_j}}$  sont les constantes associées aux réactions de formation à partir des éléments simples des réactifs et des produits, respectivement. S'il est considéré que le système est à l'équilibre thermodynamique, la loi d'action de masse peut alors s'écrire :

$$\frac{K_{\text{SiO}_2} \prod_{j=1}^m K_{\text{C}_{x'j}\text{O}_{y'j}\text{Si}_{z'j}}^{v'j}}{K_{\text{SiC}} \prod_{i=1}^n K_{\text{C}_{xi}\text{O}_{yi}\text{Si}_{zi}}^{v_i}} = \frac{1 * \prod_{j=1}^m a_{\text{C}_{x'j}\text{O}_{y'j}\text{Si}_{z'j}}^{v'j}}{1 * \prod_{i=1}^n a_{\text{C}_{xi}\text{O}_{yi}\text{Si}_{zi}}^{v_i}} \quad (\text{Eq III. 25})$$

où  $a_{\text{C}_{xi}\text{O}_{yi}\text{Si}_{zi}}$  et  $a_{\text{C}_{x'j}\text{O}_{y'j}\text{Si}_{z'j}}$  sont les activités des réactifs et des produits gazeux, respectivement. En utilisant les lois d'actions de masse associées aux réactions de formation de ces réactifs et de ces produits en fonction des éléments simples, il est alors possible d'exprimer ces activités de sorte que l'équation III.25 s'écrive :

$$\frac{K_{\text{SiO}_2} \prod_{j=1}^m K_{\text{C}_{x'j}\text{O}_{y'j}\text{Si}_{z'j}}^{v'j}}{K_{\text{SiC}} \prod_{i=1}^n K_{\text{C}_{xi}\text{O}_{yi}\text{Si}_{zi}}^{v_i}} = \frac{1 * \prod_{j=1}^m K_{\text{C}_{x'j}\text{O}_{y'j}\text{Si}_{z'j}}^{v'j} a_{\text{C}}^{v'j x'j} a_{\text{O}}^{v'j y'j} a_{\text{Si}}^{v'j z'j}}{1 * \prod_{i=1}^n K_{\text{C}_{xi}\text{O}_{yi}\text{Si}_{zi}}^{v_i} a_{\text{C}}^{v_i x_i} a_{\text{O}}^{v_i y_i} a_{\text{Si}}^{v_i z_i}} \quad (\text{Eq III. 26})$$

ce qui, en vertu des lois de conservation des éléments exprimées dans les équations III.21, III.22 et III.23, peut être ramené à :

$$1 = \frac{K_{\text{SiC}} a_{\text{C}}}{K_{\text{SiO}_2} a_{\text{O}}^2} \quad (\text{Eq. III. 27})$$

Cette démonstration générale est illustrée par deux exemples en Annexe B. Si la composition du gaz calculée à l'interface SiC/gaz obéit à cette égalité, SiC(s) et SiO<sub>2</sub>(c) sont tous deux stables dans les conditions étudiées. En revanche, si le terme de droite est inférieur à l'unité, la réaction III.20 va dans le sens de la formation de SiO<sub>2</sub>(c) quels que soient les réactifs gazeux considérés, et la composition obtenue par le calcul ne peut donc être un équilibre thermodynamique réel puisque SiC(s) n'est pas stable.

En s'appuyant sur le même raisonnement pour les transformations impliquant Si(l), il est possible de définir trois déterminants, indiqués en table III.2, dont les signes permettent de connaître le sens des transformations possibles des phases condensées considérées (qui auront lieu en sens direct s'il est négatif, et inverse s'il est positif) et donc de vérifier la stabilité de ces dernières. Si chacune de ces transformations va dans le sens de la formation de la phase condensée étudiée, cette dernière est supposée stable, et la composition déterminée par le calcul correspond à un équilibre thermodynamique réel.

SiC(s) -> SiO <sub>2</sub> (c)	SiC(s) -> Si(l)	SiO <sub>2</sub> (c) -> Si(l)
$\frac{K_{\text{SiC}} a_{\text{C}}}{K_{\text{SiO}_2} a_{\text{O}}^2} - 1$	$K_{\text{SiC}} a_{\text{C}} - 1$	$K_{\text{SiO}_2} a_{\text{O}}^2 - 1$

**Table III.2 :** Déterminants associés aux trois transformations possibles des phases condensées considérées.

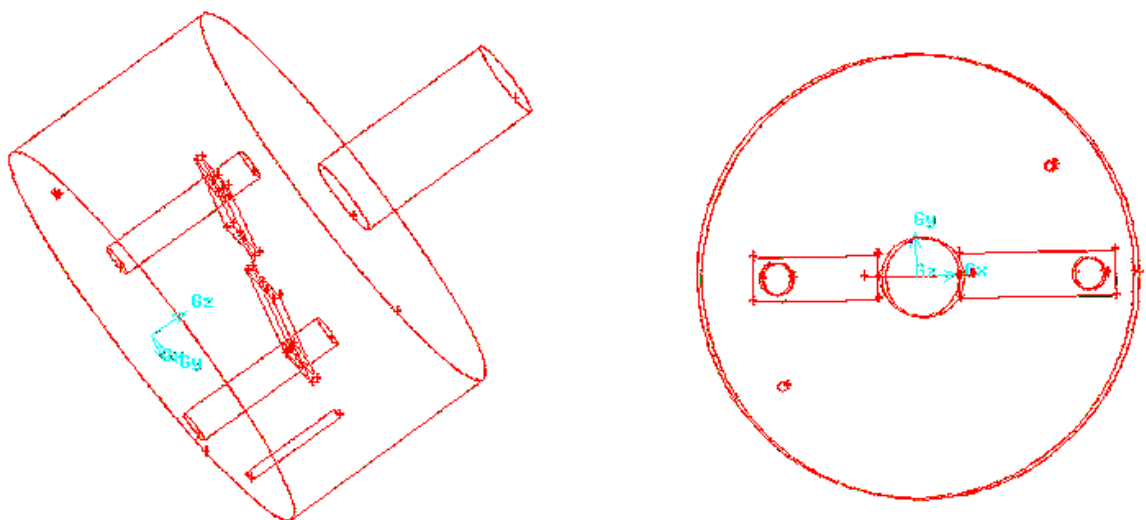
Il est important de remarquer que pour des conditions identiques de puissance de chauffage et de propriétés de gaz en entrée, différentes phases condensées peuvent être stables vis-à-vis du mélange gazeux. En effet, chacune des phases étudiées impose ses propres contraintes thermodynamiques à l'interface avec le gaz, et la composition du gaz en surface peut donc être très différente selon que l'on considère l'une ou l'autre de ces phases, et permettre à chacune d'être à l'équilibre thermodynamique dans leur environnement local respectif.

### 2.3) *Traitement du modèle, simulation sous FLUENT*

Le choix a été fait de résoudre les équations décrites en 1.2) par des méthodes numériques aux volumes finis telles que celles proposées par le logiciel FLUENT 12.0.

#### 2.3.1) Géométrie et maillage du problème

Le dessin du dispositif expérimental de chauffage par effet Joule a été réalisé en trois dimensions grâce au logiciel GAMBIT compatible avec FLUENT (Fig. III.1). La plupart des éléments constitutifs de l'appareillage ont été reconstitués à l'échelle, à l'exception des électrodes de cuivre, représentées ici par des cylindres de 0,5 cm de diamètre. L'approximation a également été faite que la colle carbone utilisée pour fixer l'échantillon sur les mors, ne constituait qu'un seul et même milieu avec ces derniers. Les extrémités de l'échantillon ont donc été représentées comme implantées directement au cœur des mors.



**Figure III.1 :** Dessin 3D du dispositif réalisé sous GAMBIT, à gauche, vue en perspective, à droite, vue de dessus

L'ensemble de l'intérieur de l'enceinte, y compris l'intérieur des mors et des électrodes a été maillé. Ce choix a été fait afin de prendre en compte, d'une part les phénomènes de pertes d'énergie de la fibre par conduction à travers le système mors/électrodes, et d'autre part la température de surface des parties solides qu'il aurait fallu fixer en tant que conditions aux limites si l'intérieur de ces dernières n'avaient pas été maillées.

L'ensemble des phénomènes significatifs étudiés dans le cadre de l'élaboration de ce modèle étant attendus dans la phase gazeuse à proximité de l'échantillon, le souci de précision exige que le maillage soit plus resserré dans cette région. Les outils intrinsèques au logiciel FLUENT ont également permis d'affiner davantage le maillage dans le voisinage immédiat de la fibre.

### 2.3.2) Conditions aux limites

#### 2.3.2.1) *Conditions aux limites usuelles*

L'ensemble de l'intérieur de l'enceinte étant maillé, il n'est nécessaire de définir que trois types de conditions aux limites :

- Les conditions aux limites imposées sur les bords extérieurs de la zone d'écoulement, ainsi que sur la surface inférieure des électrodes correspondent à des conditions de non-glissement, avec la vitesse du gaz fixée à 0 à la surface. Concernant les échanges thermiques, l'enceinte est supposée maintenue à température constante et homogène par le système de refroidissement. Il s'agit donc de conditions de Dirichlet avec une température imposée sur l'ensemble des frontières du domaine maillé. Les conditions aux limites sur la composition du gaz représentent un cas particulier discuté en 2.3.2.3)
- Les conditions aux limites imposées sur l'entrée et la sortie du gaz sont des conditions sur la valeur du débit massique normal aux surfaces considérées. La loi des gaz parfaits est utilisée pour convertir les valeurs des débits gazeux en sccm en valeurs de débit massique en  $g.s^{-1}$ . Les conditions imposées sur la température sont également des conditions de Dirichlet similaires à celles imposées sur le reste des frontières extérieures du domaine d'écoulement. Les conditions imposées sur les espèces chimiques sont les paramètres d'entrée imposés sous la forme de fractions molaires.
- Les conditions aux limites imposées sur les frontières intérieures de la zone d'écoulement correspondent à des conditions d'interface gaz/matière condensée. En ce qui concerne la quantité de mouvement, les conditions appliquées sont des conditions de non-glissement, avec la vitesse du gaz fixée à 0 sur la surface. D'un point de vue énergétique, ces conditions concernent principalement la continuité avec le milieu solide et la prise en compte d'un flux

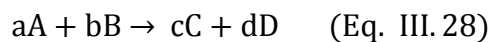
de chaleur supplémentaire lié au rayonnement. En ce qui concerne les espèces chimiques, les conditions aux limites définies sont liées aussi bien à la thermodynamique hétérogène qu'à la conservation des éléments et s'appliquent aux flux et aux concentrations des espèces qui obéissent alors aux lois d'actions de masses.

### 2.3.2.2) Considérations de thermodynamique hétérogène et de conservation des éléments

FLUENT 12.0 ne permet pas intrinsèquement d'imposer de conditions aux limites complexes liées à des lois d'action de masse. En revanche, il dispose d'un module de chimie de surface qui permet de définir des mécanismes réactionnels qui fonctionnent comme des conditions aux limites imposées sur les flux de diffusion des espèces qui dépendent alors les uns des autres en fonction de la stœchiométrie des réactions définies, ainsi que sur leurs vitesses.

Il est alors possible de faire tendre la composition à l'interface gaz/solide vers un état d'équilibre thermodynamique en définissant des pseudo-mécanismes réactionnels comprenant des réactions correspondant au sens de la formation des produits et celui de la formation des réactifs.

Soit une réaction du type :



Il est possible d'associer à cette réaction une vitesse  $r_+$  en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , telle que :

$$r_+ = k_+[A]^a[B]^b \quad (\text{Eq. III. 29})$$

où  $[A]$  est la concentration molaire de l'espèce A en  $\text{kmol.m}^{-3}$  (unité standard dans FLUENT 12.0), et  $k_+$  est une constante dont l'unité dépend de a et de b. Les ordres réactionnels associés aux réactifs sont ici choisis égaux à leurs coefficients stœchiométriques a et b s'ils sont gazeux, et nuls s'ils sont solides. Il est également possible de définir la réaction inverse de cette réaction et de lui associer de la même façon une vitesse  $r_-$  telle que :

$$r_- = k_-[C]^c[D]^d \quad (\text{Eq. III. 30})$$

Dans le cas où les constantes de ces deux réactions sont très grandes devant les coefficients de transfert associés à la diffusion molaire des espèces impliquées dans les réactions, il est possible de considérer qu'à l'état stationnaire, ces deux vitesses de réaction tendent vers l'égalité, et donc que :

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_+}{k_-} \quad (\text{Eq. III. 31})$$



L'équation III.31 peut s'apparenter à la loi d'action de masse associée à la réaction III.28, à ceci près que cette dernière s'exprime sur les pressions partielles  $P_i$  et non sur les concentrations molaires :

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} P_0^\delta = K(T) \quad (\text{Eq. III. 32})$$

où  $K(T)$  est la constante d'équilibre associée à la réaction III.28,  $P_0$  est la pression atmosphérique en Pa choisie comme référence, et  $\delta$  est la différence des coefficients stœchiométriques associés aux espèces gazeuses formées et consommées ( $\delta = c + d - a - b$ ). Dans l'hypothèse de la loi des gaz parfaits, il est possible d'écrire, pour toute espèce I :

$$[I] = \frac{P_i}{1000RT} \quad (\text{Eq. III. 33})$$

et les relations III.31 et III.32 sont donc équivalentes, dès lors que :

$$k_- = k_+ \frac{1}{K(T)} \left( \frac{P_0}{1000RT} \right)^{-\delta} \quad (\text{Eq. III. 34})$$

et ce, quelle que soit la valeur attribuée à  $k_+$ .

En définissant sous FLUENT un couple de réactions de surface directe et inverse, il est donc possible d'imposer une condition aux limites reliant entre elles différentes pressions partielles selon une loi d'action de masse. L'équilibre thermodynamique peut donc être imposé à l'interface gaz/matière condensée, dès lors qu'est défini un pseudo-mécanisme constitué de plusieurs couples de réactions respectant les conditions suivantes :

- Pour chaque couple de réactions, la relation III.34 est respectée. Il est à noter que puisque  $K$  dépend de  $T$ , il est important de faire en sorte que  $k_-/k_+$  dépende également de  $T$  de telle sorte que la relation III.34 soit respectée, quelle que soit la température. Pour des raisons pratiques liées au fonctionnement du logiciel FLUENT 12.0, le choix a été fait de définir  $k_+$  comme une constante et  $k_-$  selon une relation de type Arrhenius, de sorte que :

$$k_- = k_+ A T^B e^{\left(\frac{-C}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. III. 35})$$

Un lissage réalisé à l'aide d'un programme MATLAB permet de déterminer les coefficients  $A$ ,  $B$  et  $C$  de telle sorte que :

$$A T^B e^{\left(\frac{-C}{RT}\right)} \sim \frac{1}{K(T)} \left( \frac{p_0}{1000RT} \right)^{-\delta} \quad \forall T \quad (\text{Eq. III. 36})$$

où  $K(T)$  est déterminé sur un large domaine de température grâce aux valeurs fournies par la base de données THERMODYNAMIC [THE]

- Les  $k_+$  pour chaque couple sont suffisamment élevés pour que les flux de diffusion des espèces soient négligeables devant les vitesses de réaction quelle que soit la température. Dès lors que cette condition est respectée, la valeur exacte de  $k_+$  a une influence négligeable sur les résultats, ce qui justifie l'approximation consistant à définir cette grandeur comme constante avec la température.
- L'ordre réactionnel associé aux réactifs solides est fixé à 0.
- Suffisamment de couples de réactions, et donc de lois d'action de masse, sont définis pour que l'ensemble du système en équilibre thermodynamique soit défini conformément à la variance. Il est donc nécessaire de définir un nombre de couples de réactions égal à la différence entre le nombre de gaz définis dans le mélange et la variance.

L'ensemble des couples de réaction utilisés au cours de cette étude ainsi que les coefficients A, B et C qui leur sont associés sont présentés en Annexe A.

Il est important de remarquer que cette méthode de définition de l'équilibre thermodynamique hétérogène permet également d'imposer implicitement une condition de conservation pour chaque élément sur les flux de diffusion des espèces (équation 10), puisque ce type de condition est intrinsèquement géré par FLUENT dans le cadre du module de chimie de surface.

Le système de couples de réactions défini, ainsi que les  $k_+$  et  $k_-$  associés dépendent de la nature de la phase condensée au contact du gaz. C'est à travers leur définition qu'il est possible de définir la phase condensée étudiée.

### *2.3.2.3) Cas particulier : conditions aux limites sur la composition du gaz au niveau de la paroi de l'enceinte*

Les calculs ont été effectués pour deux variantes différentes (1 et 2) du modèle. Ces variantes se différencient par les conditions aux limites imposées à la composition du gaz sur l'ensemble de la paroi de l'enceinte :

- Dans la variante 1, ces conditions aux limites correspondent à des conditions de diffusion nulle pour chaque espèce à travers la paroi d'acier inoxydable
- Dans la variante 2, ces conditions aux limites correspondent à des conditions de type Dirichlet où la composition du gaz est égale à la composition imposée à l'entrée du système. L'emploi de telles conditions aux limites revient à effectuer

l'approximation selon laquelle les réactions chimiques se produisant à la surface de l'échantillon ne modifient pas la composition du gaz sur les limites externes du domaine d'écoulement. Cette approximation sera d'autant plus justifiée que la vitesse de formation des gaz produits par la réaction sera faible devant le flux molaire total du gaz à l'entrée du système.

### 2.3.3) Post-processing

Le post-processing a pour objectif de calculer l'ensemble des grandeurs d'intérêt pour la problématique considérée, c'est-à-dire, les différents flux d'énergie provenant de la fibre. Le logiciel FLUENT dispose d'un outil permettant le calcul intégral des flux d'énergie à travers une surface considérée. Cet outil est utilisé afin de calculer :

- Le flux de chaleur allant de la fibre vers le mors par conduction thermique
- Le flux de chaleur perdu par la fibre par rayonnement.
- Le flux total de chaleur allant de la fibre vers l'environnement gazeux.

La différence entre ces deux dernières grandeurs permet ainsi le calcul du flux de chaleur échangé par la fibre par diffusion et convection vers l'environnement gazeux. Le calcul du flux total d'énergie s'échappant de la fibre permet quant à lui de s'assurer que le principe de conservation de l'énergie est bien respecté dans le système. En effet, cette grandeur doit, en régime stationnaire, être égale à la puissance totale de la source de chaleur introduite en paramètre d'entrée, puisqu'il n'y a aucune perte ou source d'énergie au sein du matériau.

Dans le cadre de l'étude de la corrosion de la fibre, le post-processing a pour objectif de s'assurer que la composition de la phase gazeuse calculée en surface par le modèle correspond bien à un équilibre thermodynamique à la température considérée, et que la phase condensée étudiée est bien thermodynamiquement stable sous de telles conditions.

La première étape de ce post-processing consiste à calculer les valeurs des différents déterminants présentés en table 2 à partir de la composition obtenue à l'interface gaz/solide. La phase condensée est stable si les deux déterminants qui lui sont associés sont positifs. Cette analyse permet de prévoir les transformations des phases condensées, et notamment la transition active/passive selon une approche équivalente à celle de Wagner [WAG58]

La deuxième phase du post-processing consiste à tester la composition de la phase gazeuse obtenue par le calcul, à l'aide du logiciel de minimisation d'enthalpie libre GEMINI 2. Si la composition donnée par GEMINI 2 s'avère très différente de la composition obtenue par le calcul FLUENT, cette dernière ne correspond pas à un équilibre thermodynamique. Il convient alors de refaire le calcul, en augmentant les  $k_+$  des réactions définies dans le

pseudo-mécanisme ou, le cas échéant, en intégrant dans le modèle de nouvelles espèces gazeuses, dont la possibilité de formation avait été négligée à tort.

### III) **Validation de la description théorique des échanges thermiques**

Dans un premier temps, des calculs numériques ont été effectués sous FLUENT en modifiant la valeur de la source de chaleur volumique au sein de la fibre en accord avec la puissance totale considérée (de 3 à 11W par incréments de 1W) et en relevant les données d'intérêt (température et flux de puissance selon les différents modes de perte), sans incorporer au modèle les considérations liées au transport des espèces ou à la thermodynamique. Ces résultats théoriques ont été comparés à des résultats expérimentaux obtenus avec le four de corrosion à effet Joule dans les conditions correspondantes.

#### **3.1) Résultats théoriques**

##### **3.1.1) Bilan énergétique en système fermé**

Les calculs ont été menés dans un premier temps sous une pression atmosphérique d'argon pur en système fermé.

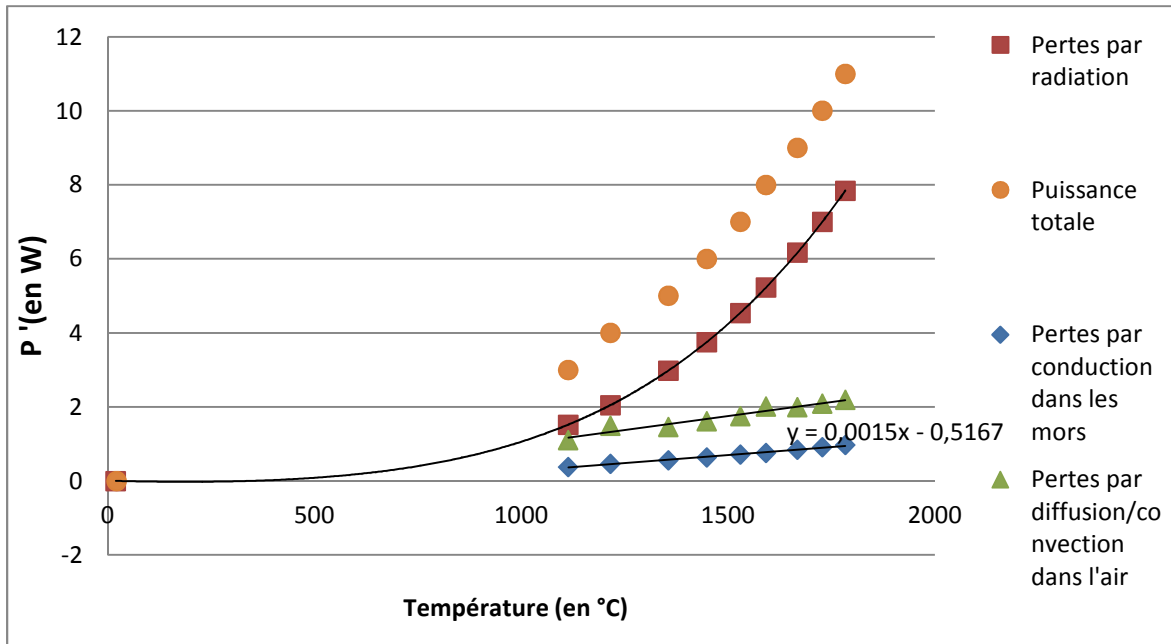
Les différents flux d'énergie sortant de la fibre ont été tracés en figure III.2 en fonction de la température maximale calculée par le modèle à la surface de cette dernière pour chacune des puissances totales considérées.

Dans le domaine de température considéré, l'énergie est principalement perdue par la fibre sous forme de rayonnement. Le modèle estime les pertes par conduction à travers les éléments solides du dispositif comme étant relativement faibles (moins de 10% de la puissance totale).

Le coefficient directeur « a » de la régression linéaire associée à l'évolution de la puissance perdue par diffusion et convection à travers l'environnement gazeux permet de déterminer un coefficient de transfert h, tel que :

$$h = \frac{a}{S} = 139 \text{ W.m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ (Eq. III. 37)}$$

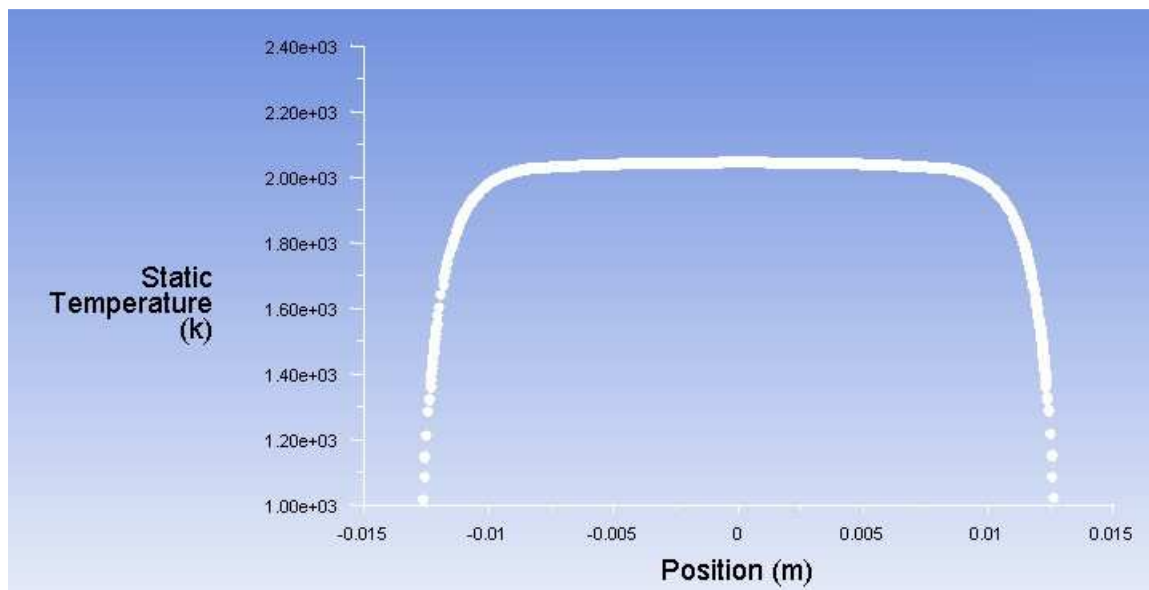
où S est la surface totale de l'échantillon en m<sup>2</sup>. Cette valeur de coefficient de transfert associée à la convection naturelle sous argon à pression atmosphérique semble toutefois très élevée.



**Figure III.2 :** Bilan des pertes énergétiques de la fibre en fonction de la température maximale à la surface de cette dernière

### 3.1.1) Profils thermique et cinétique

La figure III.3 représente la température à la surface de l'échantillon calculée par le modèle sous argon pur statique avec une puissance de chauffage de 14W en fonction de la position le long de la fibre. Le modèle prévoit que la température en surface de l'échantillon est homogène sur l'ensemble d'une zone utile d'environ 2 cm. Les bords de l'échantillon sont sujets à un fort gradient thermique jusqu'aux contacts dont la température ne dépasse pas 100°C

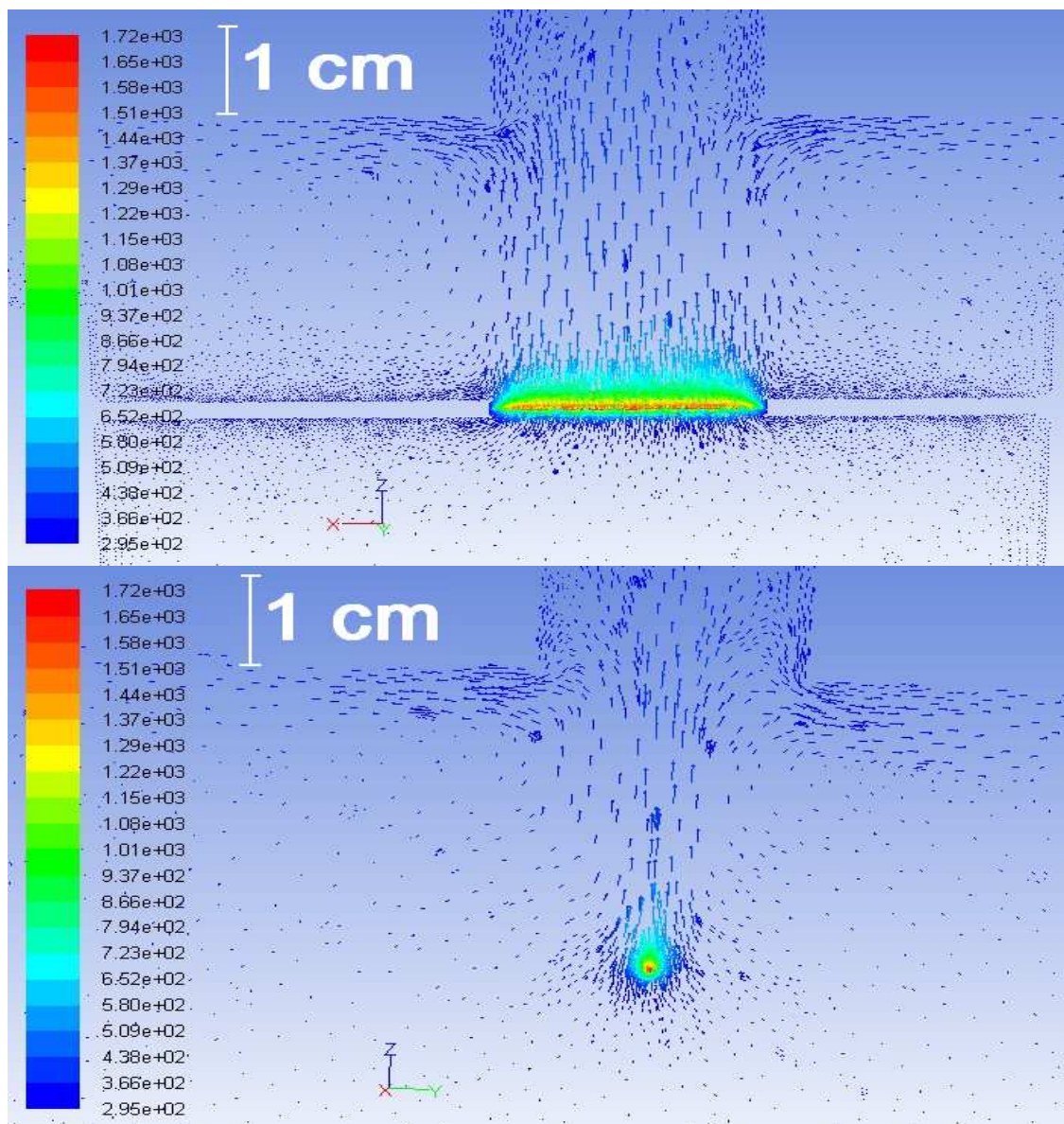


**Figure III.3 :** Profil de température de surface de l'échantillon en fonction de la position suivant sa longueur obtenu par le calcul pour une fibre chauffée à 14W sous argon statique

La figure III.4 présente les profils thermiques et cinétiques calculés par FLUENT au sein de l'enceinte dans les plans  $yOz$  et  $xOz$  où l'axe  $x$  est celui de la fibre et l'axe  $z$  est l'axe central vertical de l'enceinte.

Le calcul estime que la température du gaz est très proche de la température ambiante pour tout point au-delà de 5 mm de la fibre selon les  $z$  positifs, et de 1 mm selon les  $z$  négatifs.

Selon le modèle, le flux gazeux issu des forces de convection est dirigé selon les  $z$  positifs, et peut atteindre des valeurs de l'ordre de la dizaine de centimètres par seconde. Il apparaît alors des zones de tourbillons entre les mors et le capot supérieur de l'enceinte. Il s'agit typiquement d'un profil d'écoulement régi par les phénomènes de convection naturelle.



**Figure III.4 :** Profils thermiques et de dynamique des fluides calculés à proximité de l'échantillon chauffé à 10W sous argon, dans le plan  $yOz$  (en haut) et  $xOz$  (en bas). Les couleurs sont reliées à la température par l'échelle à gauche, l'échelle de vitesse est égale à dix fois celle de longueur.

### 3.2) Résultats expérimentaux et discussion

Les résultats obtenus par simulation sous FLUENT 12.0 ont été comparés avec des résultats expérimentaux obtenus grâce au dispositif expérimental de chauffage par effet Joule. La procédure expérimentale consiste à effectuer différents paliers durant lesquels la température au centre de l'échantillon est asservie à une valeur constante par le système de régulation, tandis que le système enregistre les valeurs de la tension et de l'intensité délivrées afin d'en déduire la puissance totale nécessaire pour maintenir l'échantillon à chaque température étudiée sous vide primaire ou sous argon statique.

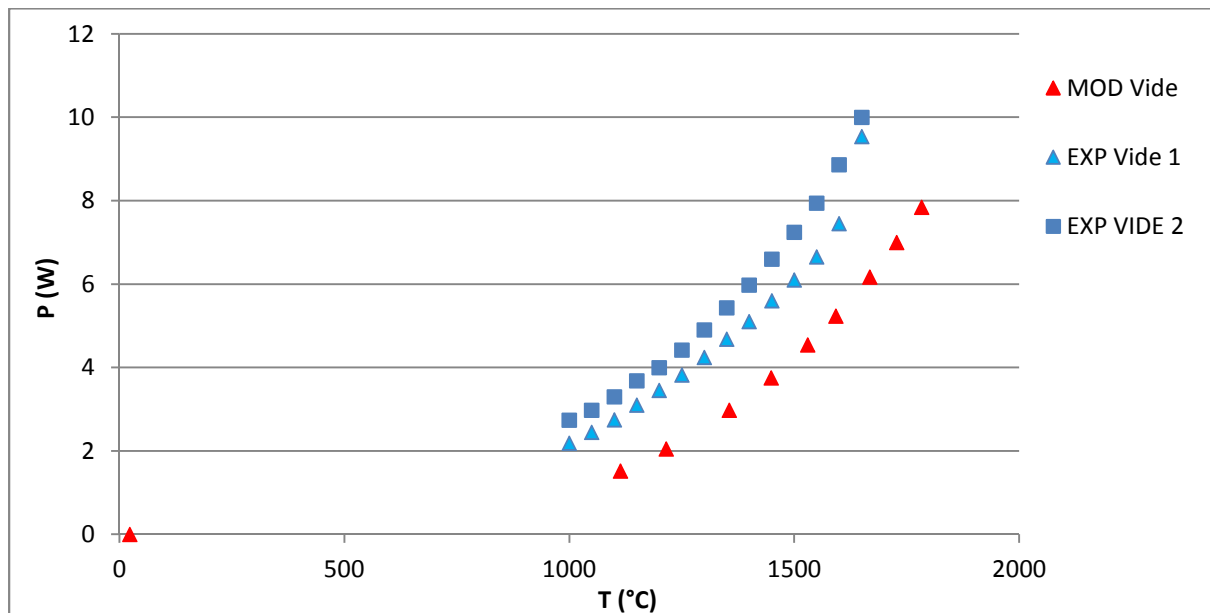
#### 3.2.1) Résultats sous vide primaire

Dans un premier temps, la procédure expérimentale a été suivie pour deux fibres différentes tandis que l'intérieur de l'enceinte était maintenu sous vide primaire.

##### 3.2.1.1) Résultats

La figure III.5 présente la puissance délivrée par l'alimentation en fonction de la température de consigne pour deux fibres différentes sous vide, ainsi que le résultat obtenu par le calcul pour les pertes par radiation. Il apparaît tout d'abord que ces résultats expérimentaux fournissent une très bonne reproductibilité car les deux courbes obtenues sont très similaires.

En revanche la comparaison avec les valeurs des pertes par radiation calculées par le modèle fait apparaître des écarts importants qui augmentent avec la température.



**Figure III.5 :** Puissance électrique fournie au dispositif en fonction de la température de consigne pour deux essais sous vide primaire. Comparaison avec les valeurs de puissance dissipée par radiation calculées par le modèle.

### 3.2.1.2) Discussion

Si l'on considère le système comme fonctionnant en régime stationnaire, le principe de conservation de l'énergie implique que la puissance totale fournie au système doit être égale à la somme des puissances perdues par le système selon les différents modes de pertes. En ce qui concerne une fibre portée à haute température par effet Joule, ces modes de pertes sont les pertes par rayonnement, par convection/diffusion dans le gaz, et par conduction vers les mors. Sous vide primaire, ces deux derniers modes de pertes sont supposés négligeables devant le rayonnement thermique, et le bilan énergétique peut donc s'écrire :

$$P_{\text{fibre}} = P_{\text{rad}} \quad (\text{Eq. III. 38})$$

où  $P_{\text{fibre}}$  est la puissance délivrée par la fibre par effet Joule en W, et  $P_{\text{rad}}$  est la puissance perdue par la fibre par rayonnement en W.

Or les résultats présentés en figure III.5 montrent qu'il existe un écart conséquent entre les résultats expérimentaux obtenus sous vide primaire pour la puissance totale délivrée par l'alimentation, et la puissance perdue par la fibre par radiation calculée par le modèle. Cet écart peut être attribué à un mode de perte qui n'est pas pris en compte dans le modèle, les pertes  $P_{\text{ext}}$  du système extérieur à la fibre, c'est-à-dire principalement les pertes liées aux résistances de contact. Le bilan énergétique de l'ensemble du système peut ainsi s'écrire :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{fibre}} + P_{\text{ext}} = P_{\text{rad}} + P_{\text{ext}} \quad (\text{Eq. III. 39})$$

où  $P_{\text{tot}}$  est la puissance totale fournie par l'alimentation en W.

Puisque l'ensemble du système est monté en série, l'intensité électrique  $I$  est homogène, et les deux composantes de la puissance totale peuvent s'écrire

$$\begin{cases} P_{\text{fibre}} = P_{\text{rad}} = R_{\text{fibre}} I^2 & (\text{Eq. III. 40}) \\ P_{\text{ext}} = R_{\text{contact}} I^2 & (\text{Eq. III. 41}) \end{cases}$$

Bien que la résistance totale du système soit connue, les données à disposition ne permettent pas d'en dissocier les deux composantes,  $R_{\text{fibre}}$  et  $R_{\text{contact}}$ , et donc d'estimer  $P_{\text{ext}}$  de manière directe, puisque la résistance de la fibre dépend de la température.

### 3.2.1.3) Estimation de l'évolution de la résistance de la fibre en fonction de la température

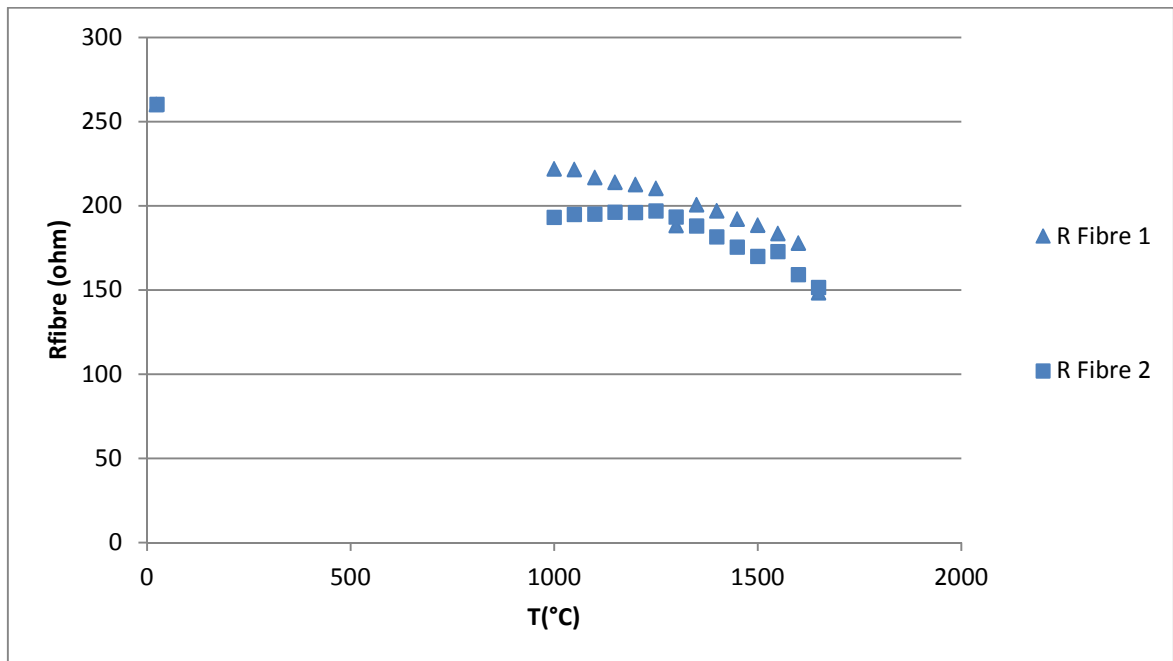
Le choix est fait d'estimer la résistance de la fibre ainsi que la résistance des contacts par référence aux données obtenues par simulation pour les pertes d'énergie par radiation. En s'appuyant sur cette hypothèse, il devient possible d'écrire :

$$\begin{cases} R_{\text{fibre}} = \frac{P_{\text{rad}}}{I^2} & (\text{Eq. III. 42}) \\ R_{\text{contact}} = R_{\text{tot}} - R_{\text{fibre}} & (\text{Eq. III. 43}) \end{cases}$$



$P_{rad}$  est interpolée pour toutes les températures balayées expérimentalement grâce à une régression polynomiale d'ordre 4 sur toutes les données obtenues par simulation. La résistance de la fibre est alors estimée pour chaque température grâce à la relation III.40. La figure III.6 représente l'évolution ainsi calculée de la résistance de deux fibres en fonction de la température dans le domaine couvert par les calculs numériques.

Bien que les résultats restent très proches dans les deux cas, il subsiste de légères différences entre les résistances de deux échantillons ayant pourtant supposément les mêmes caractéristiques physiques. Cet écart peut être expliqué par un manque de précision dans la mesure des grandeurs expérimentales, par des inhomogénéités au sein de la fibre, ou par de légers écarts de longueurs entre les différents échantillons.



**Figure III.6 :** Estimation de la résistance de deux fibres en fonction de la température

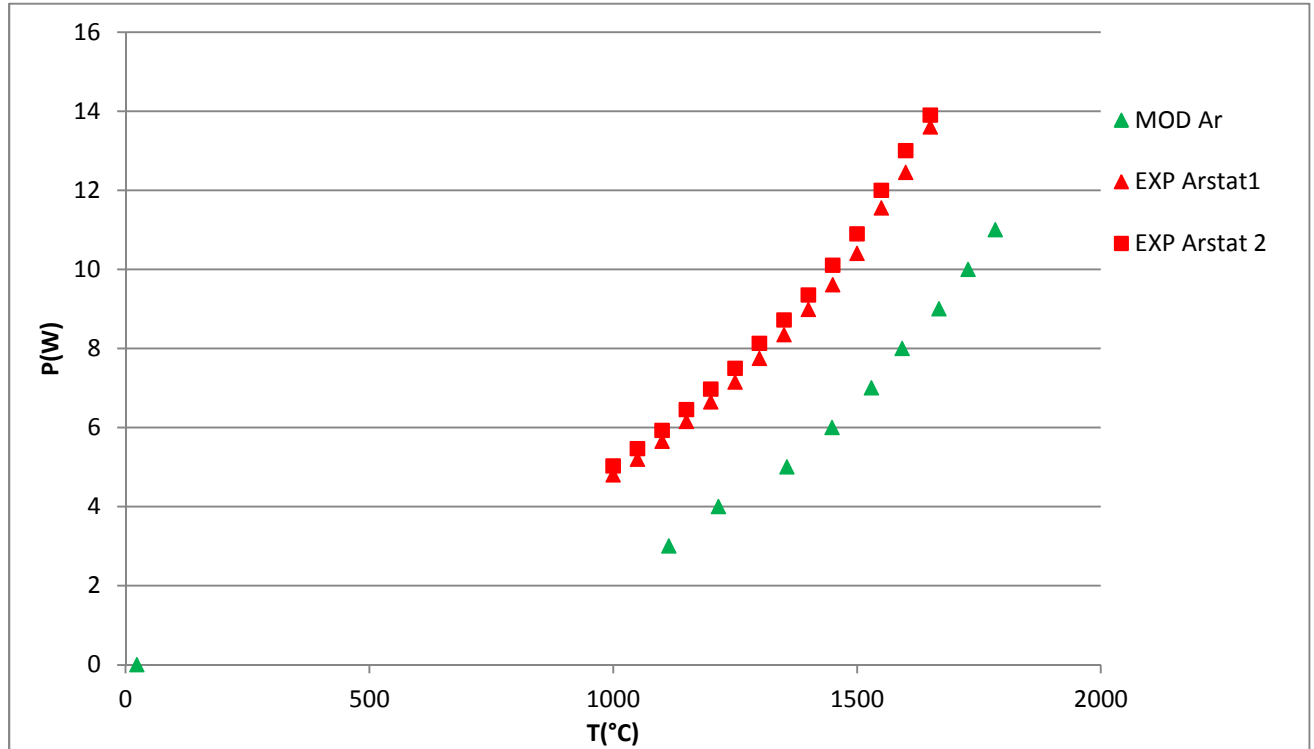
### 3.2.2) Résultats sous argon statique

La procédure expérimentale a été répétée pour les mêmes fibres sous argon statique dans l'enceinte fermée.

#### 3.2.2.1) Résultats

La figure III.7 présente la puissance délivrée par l'alimentation en fonction de la température de consigne pour les deux fibres ainsi que la comparaison avec les résultats obtenus par le modèle pour la puissance fournie à la fibre en fonction de la température à sa surface.

Là encore, la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le calcul révèle de larges écarts qu'il est possible d'associer à la présence de pertes énergétiques aux contacts.



**Figure III.7 :** Puissance totale fournie en fonction de la température de consigne pour deux essais sous argon statique. Comparaison avec les résultats obtenus par le calcul pour la puissance totale fournie à la fibre en fonction de la température à sa surface.

### 3.2.2.2) Discussion : puissance réelle fournie à la fibre

Dans le système sous argon statique en régime stationnaire, les pertes thermiques par diffusion/convection dans le gaz ne sont plus négligeables, et le bilan énergétique de l'ensemble du système peut s'écrire :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{fibre}} + P_{\text{ext}} = P_{\text{rad}} + P_{\text{cond}} + P_{\text{diff/conv}} + P_{\text{ext}} \quad (\text{Eq. III. 44})$$

Il devient alors possible d'écrire  $P_{\text{fibre}}$  en fonction des trois termes de puissances de pertes réellement pris en compte dans le modèle :

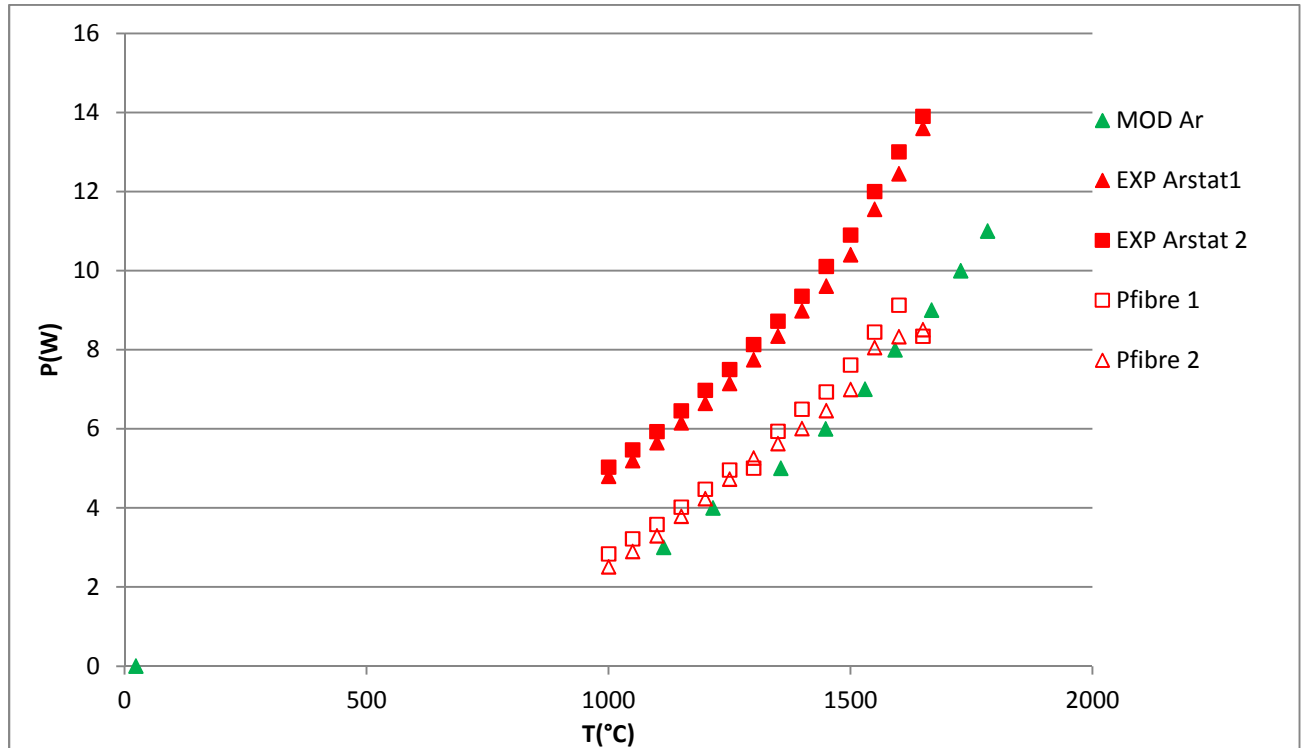
$$P_{\text{fibre}} = P_{\text{rad}} + P_{\text{cond}} + P_{\text{diff/conv}} \quad (\text{Eq. III. 45})$$

Les relations III.45 et III.40 permettent alors de relier ces termes à une grandeur mesurable expérimentalement : l'intensité électrique du système.

$$P_{\text{rad}} + P_{\text{cond}} + P_{\text{diff/conv}} = R_{\text{fibre}} I^2 \quad (\text{Eq III. 46})$$

A priori, la résistance électrique de la fibre ne dépend pas de la pression de l'environnement gazeux qui l'entoure. Il est alors possible d'utiliser l'estimation de  $R_{\text{fibre}}$  réalisée grâce aux résultats obtenus sous vide primaire ainsi que l'enregistrement expérimental de l'intensité  $I$  sous argon statique pour en déduire la puissance  $P_{\text{fibre}}$  réellement fournie à la fibre sous argon statique.

La figure III.8 représente la comparaison entre l'évolution de  $P_{\text{fibre}}$  ainsi calculée pour les deux fibres et les résultats obtenus par le calcul numérique.



**Figure III.8 :** Puissance totale délivrée par l'alimentation et puissance réellement fournie à la fibre en fonction de la température de consigne pour deux essais sous argon statique. Comparaison avec les résultats obtenus par le calcul pour la puissance totale fournie à la fibre en fonction de la température à sa surface.

L'estimation de  $P_{\text{fibre}}$  pour les quatre échantillons étudiés permet d'obtenir un bon accord avec les résultats obtenus par le calcul réalisé sous FLUENT 12.0. L'estimation de la résistance de la fibre réalisée à l'aide des résultats obtenus sous vide est donc cohérente avec les résultats obtenus sous argon statique.

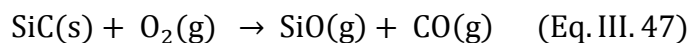
Les résultats expérimentaux permettent de valider l'approche théorique des phénomènes thermiques se déroulant au sein du dispositif expérimental.

#### IV) **Etude théorique du comportement en corrosion de SiC par les mélanges gazeux réactifs et exemples de résultats**

Le modèle décrit précédemment a été utilisé dans l'étude du comportement en corrosion de SiC en présence de nombreux mélanges gazeux réactifs différents correspondant à ceux qui ont fait l'objet des études expérimentales décrites dans les chapitres suivants. L'ensemble des résultats obtenus seront présentés à cette occasion afin d'illustrer la comparaison avec ceux qui ont été obtenus expérimentalement. L'objectif de cette partie est de fournir, à travers l'exemple des mélanges argon/dioxygène, une description plus détaillée des résultats types obtenus grâce à l'étude de simulation, pour la cinétique d'oxydation en régime actif, celle de la volatilisation de la silice, et enfin l'identification théorique de la transition active/passive à travers une approche dérivée de celle de Wagner [WAG58]. Il s'agit également de discuter les résultats obtenus grâce aux différentes variantes du modèle, et de sélectionner la plus adaptée à cette étude.

##### **4.1) Etude de l'oxydation active de SiC à 1800°C sous Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique**

L'oxydation active de SiC par le dioxygène gazeux conduit à une dégradation rapide du matériau selon la réaction :



A haute température, la réactivité intrinsèque de la réaction est si élevée que la cinétique est généralement contrôlée par les phénomènes de transport en phase gazeuse [NAR91]. Le modèle décrit précédemment est donc particulièrement adapté à l'étude de ce mode d'oxydation et permet le calcul de coefficients de transferts effectifs des espèces entre le gaz en volume et la surface de l'échantillon. Une étude théorique de l'oxydation active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> à 1800°C au sein du four de corrosion à effet Joule a été menée par simulation en 3-D des écoulements au sein du dispositif grâce à trois variantes différentes du modèle.

###### **4.1.1) Résultats obtenus avec les deux premières variantes du modèle**

Plusieurs calculs ont été menés en considérant SiC comme la phase condensée et en fixant la puissance totale générée au sein de la fibre à 12,59 W, la pression totale au sein du système à 1 atm, et le débit massique du gaz en entrée à 2.74 mg.s<sup>-1</sup> (ce qui correspond à 100 sccm d'argon pur, l'écart de masse dû à la présence du dioxygène ayant été négligé du fait de la faible fraction molaire de ce dernier), et en balayant différentes valeurs de pression partielle en dioxygène comprises entre 100 et 1000 Pa en entrée du système, afin de calculer la vitesse de dégradation de SiC.

Les espèces gazeuses prises en compte par le modèle sont  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SiO$ ,  $SiO_2$ ,  $Ar$  et  $Si_2O_2$ . Les pressions partielles de toutes les autres espèces du système  $Si,C,O$  ont été supposées négligeables devant celles de ces six gaz.

Les résultats obtenus avec les deux variantes du modèle décrites en 2.3.2.3) pour la vitesse de dégradation massique de  $SiC$  sont présentés dans la table III.3.

$P_{O_2}^b$ (Pa)	Variante 1		Variante 2	
	T(°C)	$V_{deg}$ (g/m <sup>2</sup> s)	T(°C)	$V_{deg}$ (g/m <sup>2</sup> s)
100	1801	0,13	1802	0,35
300	1802	0,4	1806	1,04
500	1802	0,68	1810	1,72
700	1803	0,95	1814	2,4
1000	1804	1,35	1820	3,45

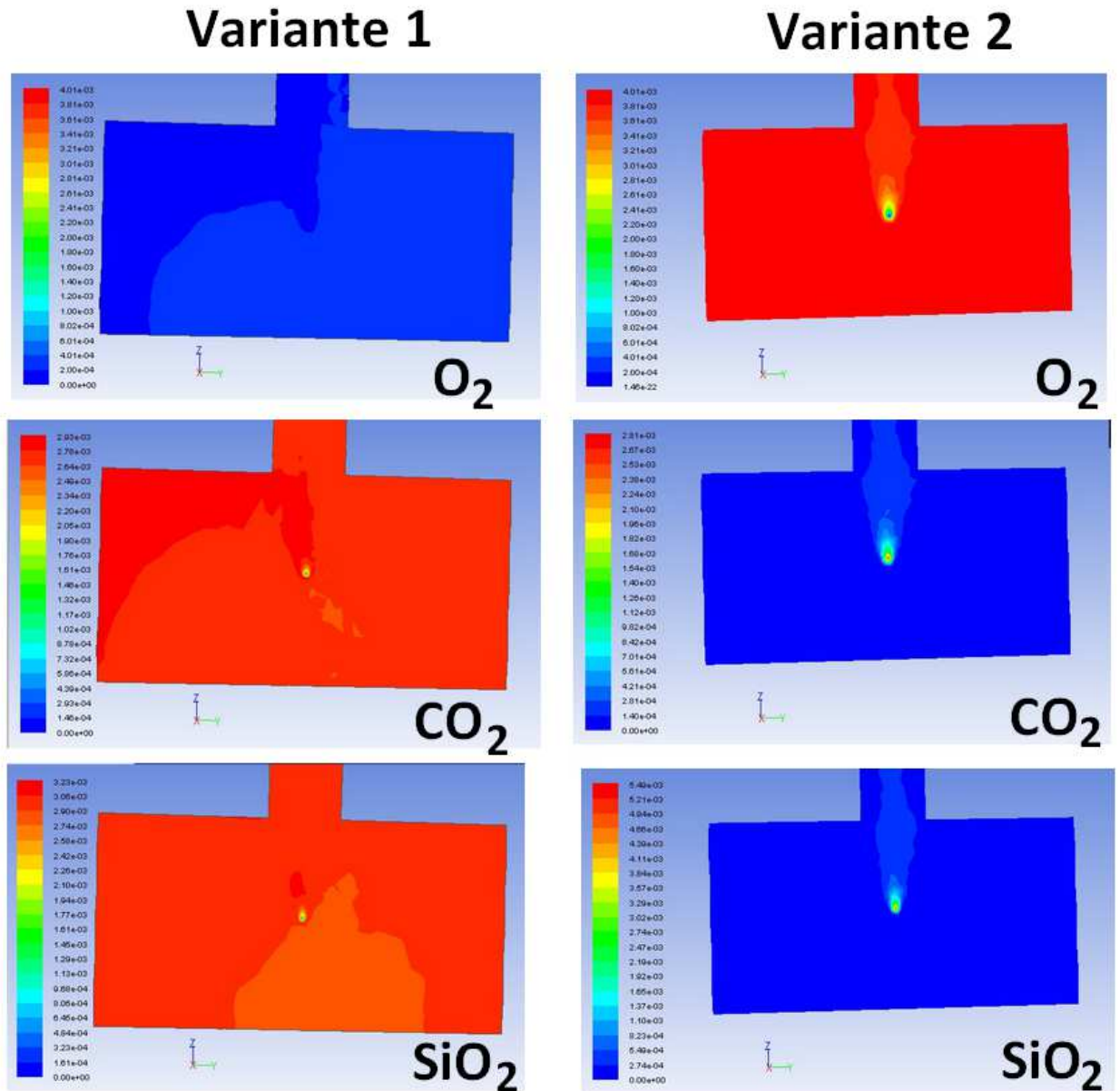
**Table III.3:** Résultats de stabilité et de vitesse de dégradation obtenus par le calcul avec les deux variantes du modèle sous  $Ar/O_2 - 1atm$ , pour une puissance de chauffage de 12,59W

Les températures calculées à la surface de la fibre pour une puissance de chauffage de 12,59 W sont toutes très proches de 1800°C. A cette température, les compositions gazeuses calculées à l'interface  $SiC/gaz$  correspondent à des équilibres thermodynamiques pour lesquels  $SiC$  est stable, et les produits des réactions d'oxydation  $SiO(g)$  et  $CO(g)$  sont prépondérants devant des pressions partielles en dioxygène quasi-nulles. Il est donc possible de considérer ces réactions comme totales.

Les deux variantes du modèle prévoient une évolution de la vitesse de dégradation de  $SiC$  qui est linéaire en fonction de la pression partielle en dioxygène en entrée du système. Cependant, la variante 2 prévoit des vitesses de dégradation 2,5 fois supérieures à celles prévues par la variante 1.

La figure III.9 présente une comparaison des profils de fractions molaires d' $O_2$ ,  $SiO_2$  et  $CO_2$  calculés par les deux variantes dans le plan orthogonal à la fibre pour  $P_{O_2} = 500$  Pa en entrée.

La première variante du modèle, pour laquelle aucune hypothèse n'a été émise concernant la composition du gaz sur les frontières externes du domaine d'écoulement, prévoit en effet qu'à l'état stationnaire, les gaz  $SiO_2$  et  $CO_2$ , issus de la recombinaison en phase homogène des produits de la réaction d'oxydation, sont présents en quantités élevées sur une grande partie du domaine de la phase gazeuse, tandis que le dioxygène est fortement appauvri. Ces profils sont caractéristiques d'un régime cinétique limité en partie par l'apport global en dioxygène en entrée du système.



**Figure III.9 :** Profils de fraction massique dans le mélange gazeux obtenu avec les deux variantes du modèle pour  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $SiO_2$  à  $1800^\circ C$  sous un mélange  $Ar/O_2$ ,  $P_{O_2} = 500 Pa$ .

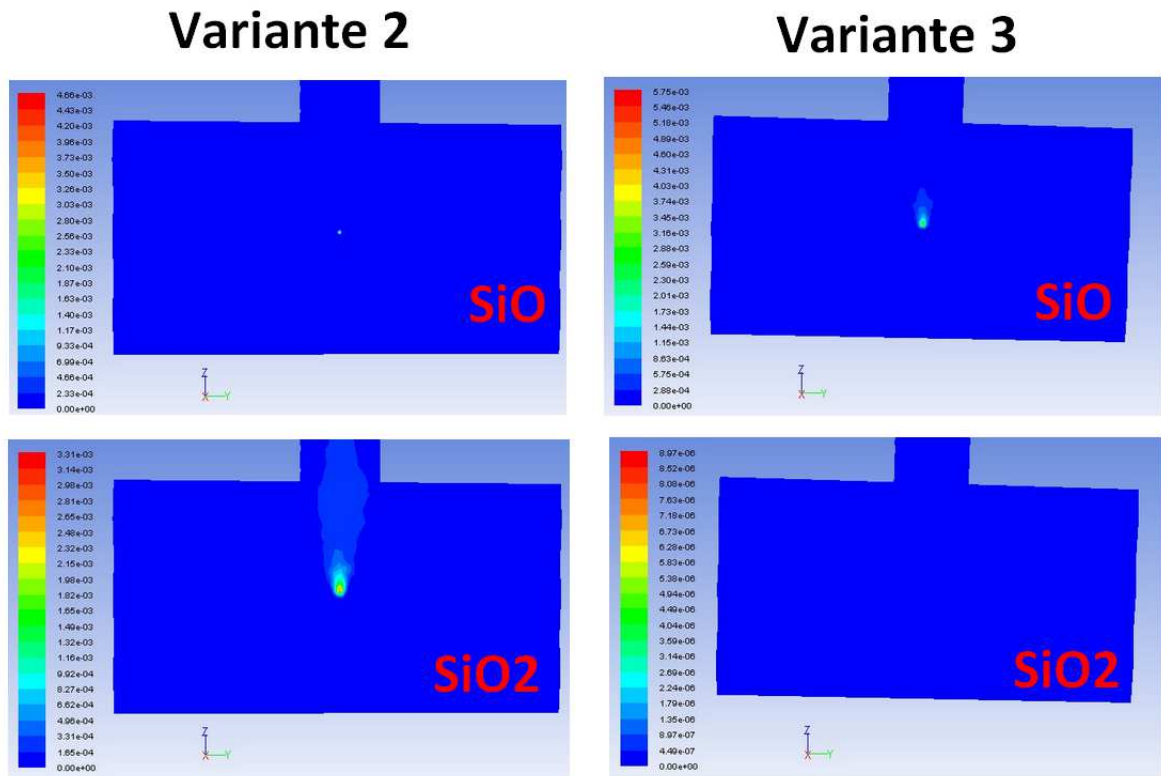
La deuxième variante, repose quant à elle sur l'hypothèse selon laquelle l'oxydation n'affecte pas la composition du gaz sur la frontière du domaine d'écoulement, qui est donc fixée égale à celle en entrée du système. Elle prévoit quant à elle la formation de gradients de concentration en  $SiO_2$  et  $CO_2$  s'apparentant à des couches limite de diffusion en phase gazeuse, tandis que la composition du gaz reste globalement constante partout ailleurs. Ces profils sont caractéristiques d'un régime cinétique contrôlé uniquement par la diffusion des espèces gazeuses au sein du mélange. Les vitesses de dégradation plus élevées calculées grâce à cette variante s'expliquent donc par le fait que cette dernière considère que la

vitesse de consommation du dioxygène est négligeable devant celle de son apport dans le système, alors que ce phénomène se révèle être limitant dans le cas de la variante 1.

#### 4.1.2) Troisième variante du modèle : rôle des réactions en phase homogène dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique

Une troisième variante du modèle a été développée afin d'étudier l'influence de la prise en compte des réactions en phase homogène dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique sur les résultats obtenus. Cette troisième variante consiste en une légère modification de la deuxième dans laquelle toutes les réactions chimiques en phase homogène ont été supprimées.

La figure III.10 présente une comparaison des profils de fraction molaire de SiO et SiO<sub>2</sub> calculés par ces deux variantes dans le plan orthogonal à la fibre pour P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 500 Pa en entrée. La variante 3 du modèle prévoit la formation d'un gradient de concentration en SiO s'apparentant à une couche limite de diffusion en phase gazeuse. La variante 2 ne prévoit la présence de SiO que dans un espace très réduit autour de la surface de l'échantillon, puisqu'elle prévoit l'oxydation de ce gaz en SiO<sub>2</sub> lorsque la température diminue.



**Figure III.10 :** Profils de fraction massique dans le mélange gazeux obtenus avec les variantes 2 et 3 du modèle pour SiO et SiO<sub>2</sub> à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub>, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 500 Pa.

La table III.4 présente une comparaison entre les résultats obtenus avec la deuxième et la troisième variante du modèle pour la vitesse de dégradation de SiC ainsi que les activités en oxygène et en silicium à l'interface SiC/gaz calculées lors d'une étude sous Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique avec une puissance de chauffage de 12.59W.

P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>b</sup> (Pa)	Variante 2			Variante 3		
	V <sub>deg</sub> (g/m <sup>2</sup> s)	a <sub>O</sub> <sup>s</sup>	a <sub>Si</sub> <sup>s</sup>	V <sub>deg</sub> (g/m <sup>2</sup> s)	a <sub>O</sub> <sup>s</sup>	a <sub>Si</sub> <sup>s</sup>
100	0,35	5,22E-10	0,923	0,38	6,15E-10	0,910
300	1,04	1,58E-09	0,923	1,14	1,84E-09	0,910
500	1,72	2,56E-09	0,921	1,9	3,06E-09	0,910
700	2,4	3,57E-09	0,923	2,65	4,27E-09	0,910

**Table III.4** : Résultats obtenus pour la vitesse de dégradation et les activités de Si et O par le calcul avec les variantes 2 et 3 du modèle sous Ar/O<sub>2</sub> – 1atm, pour une puissance de chauffage de 12.59W

Il apparaît que les résultats obtenus pour ces deux variantes du modèle sont très similaires, aussi bien en termes de vitesse de dégradation qu'en termes de composition du gaz à l'interface SiC/gaz. Il est possible d'en déduire que la prise en compte de la thermodynamique homogène dans le modèle ne contribue pas de manière significative à la description des phénomènes qui font l'objet de cette étude.

#### 4.1.3) Discussion

La comparaison entre les valeurs obtenues avec les deux premières variantes du modèle pour la vitesse de récession de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> à 100 sccm et 1800°C fait apparaître de larges écarts.

La deuxième variante du modèle prévoit que la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion des espèces au sein de la phase gazeuse. Cependant, les résultats calculés par cette deuxième variante ne correspondent pas à un état stationnaire physiquement possible puisque le dioxygène est consommé plus vite qu'il n'est renouvelé dans le système.

La première variante révèle qu'à l'état stationnaire, l'atmosphère au sein du système est très appauvrie en dioxygène, et que la cinétique de la réaction d'oxydation est contrôlée par l'apport global en dioxygène dans le système. Les résultats obtenus par la deuxième variante du modèle peuvent être considérés comme correspondant à un état transitoire débouchant potentiellement sur l'état stationnaire décrit par la variante 1.

La destruction totale de la couche externe de SiC correspond à la consommation d'environ 16 μmoles de dioxygène, ce qui représente 3 % de la quantité présente dans le volume de l'enceinte pour la plus petite P<sub>O<sub>2</sub></sub> considérée (100 Pa). Sans prendre en compte le renouvellement de la phase gazeuse, il est possible de considérer que le phénomène d'appauvrissement global en dioxygène dans l'enceinte n'est pas significatif à l'échelle de temps considérée dans cette étude. Il est donc possible de supposer que la variante 2 offre



une meilleure description des phénomènes de transport que la variante 1 dans le cadre de cette étude.

L'étude des résultats issus de la variante 3 a montré que la prise en compte ou non des réactions chimiques en phase homogène dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'avait pas une influence significative sur les résultats obtenus.

Dans tous les cas, la composition du gaz à l'interface SiC/gaz est très différente de la composition du gaz en volume, et les espèces SiO(g) et CO(g) produites par la réaction III.52 y sont prépondérantes. Il est possible de considérer la réaction d'oxydation active comme totale.

#### **4.2) Etude de la transition active/passive de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> selon une approche de type Wagner**

Dans les modèles de type Wagner, la frontière entre les domaines actif et passif dans la corrosion de SiC est identifiée dans un plan ( $P_{Ox}^b$ , T) comme correspondant aux conditions pour lesquelles la composition du gaz à l'interface solide/gaz correspond à un équilibre triphasé SiC/SiO<sub>2</sub>/gaz. Par le biais du calcul de la composition du gaz à l'interface SiC/gaz et celui des déterminants définis en table III.2, le modèle précédemment décrit permet de prévoir, selon une approche de même type et en fonction de la température et de la composition du gaz en volume, la stabilité de SiC ou au contraire sa transformation en une autre phase condensée, en l'occurrence, la silice.

##### **4.2.1) Résultats obtenus**

Les calculs ont été menés en utilisant la variante 3 du modèle, et en considérant SiC dans des mélanges Ar/O<sub>2</sub> sous pression atmosphérique de trois compositions de gaz en volume différentes ( $P_{O_2}^b = 1\text{kPa}, 10\text{kPa}, \text{et } 90\text{kPa}$ ). Pour chacune de ces compositions, différents calculs ont été menés à des puissances de chauffage différentes afin de faire varier la température de surface de l'échantillon. Pour chaque calcul, la composition à l'interface SiC/gaz est relevée, et les activités de chaque élément sont déduites des lois d'action de masse. Le calcul des déterminants définis dans la table III.2 permet ensuite de déterminer si SiO<sub>2</sub>(c) se forme dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique à l'interface gaz/solide.

La table III.5 présente les résultats obtenus pour les trois compositions de gaz en volume étudiées. Pour chacune des trois compositions étudiées, le déterminant correspondant à la transformation de SiC vers SiO<sub>2</sub> change de signe entre les deux températures indiquées, permettant ainsi de situer la température de transition active/passive entre ces deux valeurs.

	T(K)	a <sub>o</sub>	a <sub>si</sub>	a <sub>c</sub>	$\frac{K_{SiCaC}}{K_{SiO_2} a_O^2} - 1$
<b>P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup> = 90 kPa</b>	2073,15	1,9526E-07	0,82060805	0,06321454	0,068440028
	2062,15	1,904E-07	0,80062174	0,06280713	-0,14041175
<b>P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup> = 10 kPa</b>	1973,15	4,0019E-08	0,70103493	0,05469305	0,84362926
	1943,15	3,7048E-08	0,64713424	0,05363383	-0,04414921
<b>P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup> = 1 kPa</b>	1777,15	2,8648E-09	0,41424911	0,04442375	0,039571392
	1763,15	2,7497E-09	0,39634891	0,0436997	-0,29180701

**Table III.5 :** Température et activités des éléments déterminés par le calcul à l'interface SiC/gaz pour différentes composition du gaz en volume Ar/O<sub>2</sub> sous pression atmosphérique

#### 4.2.2) Discussion

Pour chaque P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup> étudiée, la température correspondant à la transition active/passive a été définie comme la valeur moyenne entre celle correspondant au régime actif de plus basse température, et celle correspondant au régime passif de plus haute température. La figure III.11 représente, selon un plan [10 000/T, log(P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>)] une comparaison entre la transition active/passive déterminée dans cette étude et celle prévue par le modèle analytique de Balat [BAL92] dérivé du modèle de Wagner.

Il apparaît que la transition active/passive identifiée grâce à cette méthode numérique est très proche de celle déterminée grâce à la formule analytique de Balat, qui repose sur le même type d'approche. Le principal avantage de la méthode numérique est qu'elle peut être utilisée pour une large variété de mélanges gazeux complexes pour lesquels les méthodes analytiques deviennent très complexes.

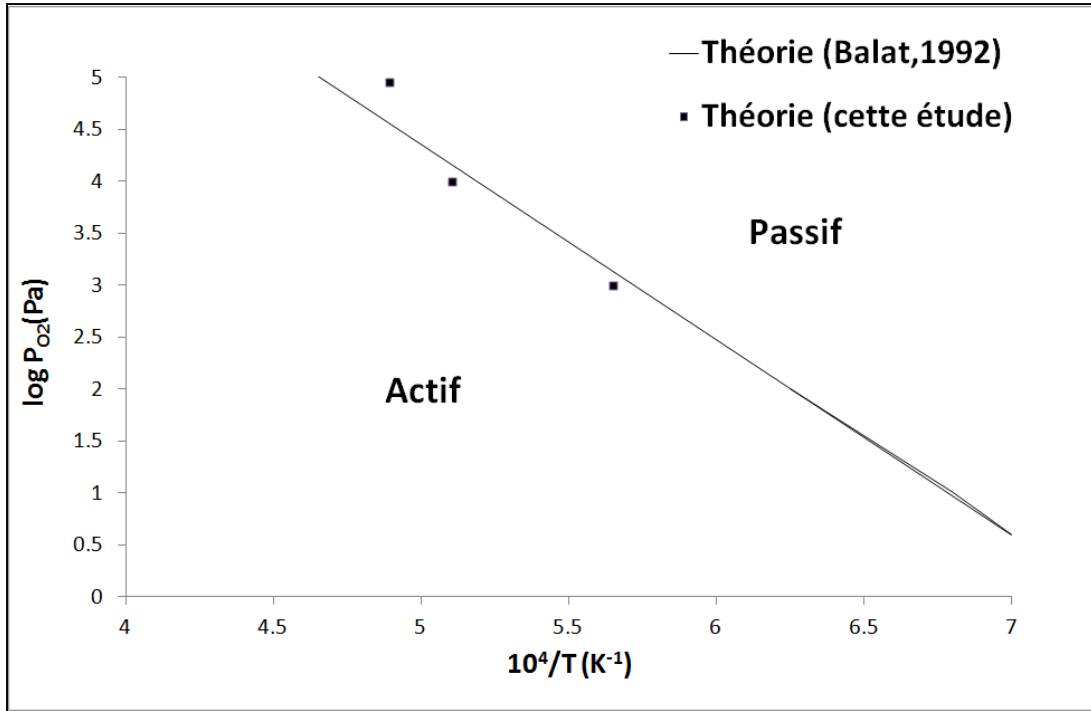
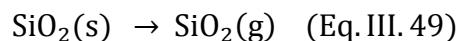
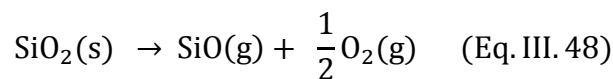


Figure III.11 : Transition active/passive déterminée théoriquement selon l'approche numérique développée dans le cadre de cette étude, et selon la formule analytique de Balat[16]

#### 4.3) Etude de la volatilisation de $\text{SiO}_2$ à $1800^\circ\text{C}$ sous $\text{Ar}/\text{O}_2$ sous pression atmosphérique

La volatilisation de la silice est un phénomène significatif dans l'étude du comportement en mode passif de corrosion du carbure de silicium à très haute température. Elle intervient notamment dans le modèle para-linéaire d'Opila & Hann [OPI97]. La thermodynamique prévoit en effet la présence d'espèces gazeuses contenant du silicium (telles que  $\text{SiO}(\text{g})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{g})$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$ ) à l'interface silice/gaz à l'équilibre thermodynamique, dans des proportions qui dépendent des activités des différents éléments. La volatilisation de la silice est provoquée par la diffusion de ces espèces vers le gaz en volume, ainsi que leur renouvellement continu selon des réactions telles que les deux suivantes :

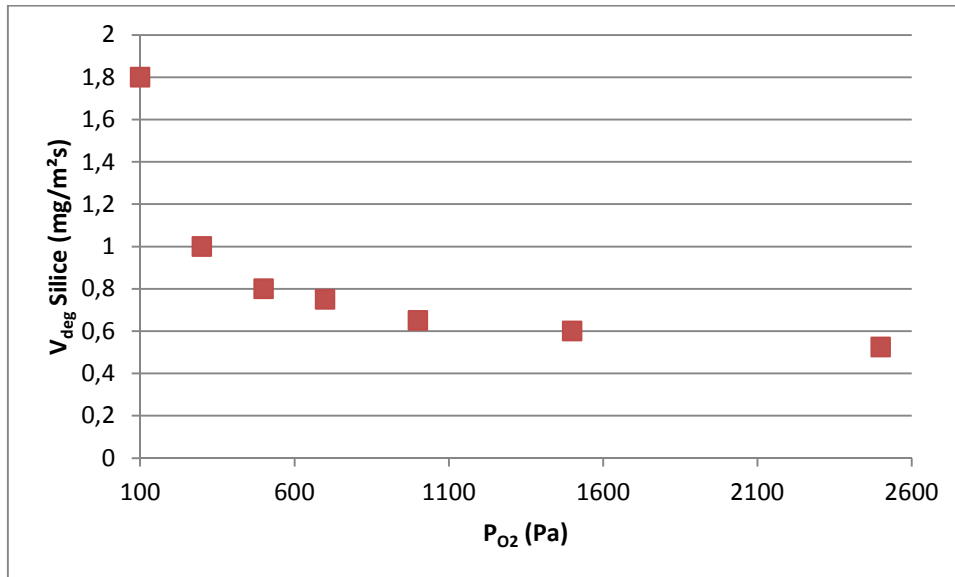


Le modèle décrit précédemment permet donc une étude théorique de la cinétique de volatilisation de la silice en fonction de la composition du gaz en volume.

#### 4.3.1) Résultats obtenus

Plusieurs calculs ont été menés avec la troisième variante du modèle en considérant  $\text{SiO}_2$  comme la phase condensée et en fixant la puissance totale générée au sein de la fibre à 12,59W, la pression totale au sein du système à 1 atm, et le débit volumique du gaz en entrée à 100 sccm et en balayant différentes valeurs de pression partielle en dioxygène comprises entre 100 et 2500 Pa en entrée du système, afin de calculer la vitesse de disparition de  $\text{SiO}_2$ .

Les résultats obtenus pour la vitesse de récession de l'oxyde sont présentés en figure III.12. L'ordre de grandeur de ces vitesses de disparition se situe autour du  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit mille fois inférieures à celles calculées pour l'oxydation active de  $\text{SiC(s)}$  à une puissance de chauffage égale. Il apparaît que ces vitesses de dégradation décroissent fortement avec la pression partielle en dioxygène ; jusqu'à  $P_{\text{O}_2} = 700$  Pa, valeur au-dessus de laquelle elles restent globalement invariantes.



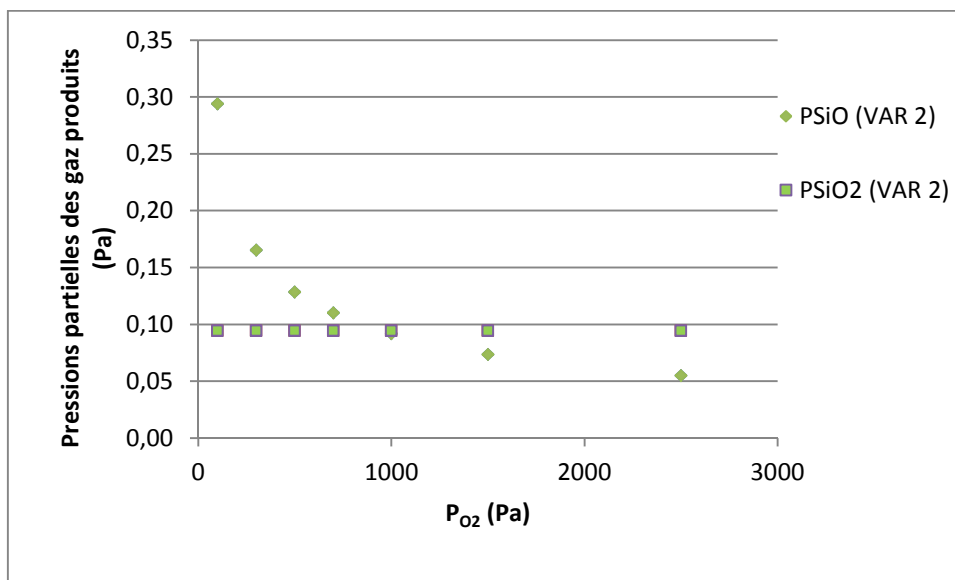
**Figure III.12 :** Vitesses de disparition de la silice en fonction de la pression partielle en dioxygène calculées avec la deuxième variante du modèle pour des mélanges  $\text{Ar}/\text{O}_2$ ,  $P=1\text{atm}$  et  $T=1800^\circ\text{C}$

La table III.6 représente les activités des éléments simples calculées à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$  ainsi que les déterminants correspondant aux transformations de phase condensée impliquant la silice ( $a_c$  n'étant pas connue, une valeur maximale a été calculée pour  $\frac{K_{\text{SiC}a_c}}{K_{\text{SiO}_2}a_{\text{O}}^2} - 1$  en supposant  $a_c = 1$ ). Le signe de chacun de ces déterminants indique que toutes les transformations de phase condensée vont dans le sens de la formation de  $\text{SiO}_2$ , qui est donc thermodynamiquement stable vis-à-vis de la phase gazeuse sur l'ensemble du domaine considéré.

$P_{O_2}^b$	$a_{O_2}^s$	$a_{Si}^s$	$K_{SiO_2} a_{O_2}^2 - 1$	$\frac{K_{SiO_2} a_{O_2}^2}{K_{SiO_2} a_{O_2}^2} - 1$
300	0.05	1.08E-11	8.97E+10	-1
500	0.07	6.49E-12	1.50E+11	-1
700	0.08	4.70E-12	2.09E+11	-1
1000	0.10	3.28E-12	2.99E+11	-1
1500	0.12	2.14E-12	4.49E+11	-1
2500	0.16	1.24E-12	7.48E+11	-1

**Table III.6 :** Activités des éléments déterminés par le calcul à l'interface  $SiO_2$ /gaz pour différentes composition du gaz en volume Ar/ $O_2$  sous pression atmosphérique à 1800°C

Les pressions partielles en dioxygène calculées à l'interface silice/gaz sont sensiblement identiques à celles imposées à l'entrée du système. La figure III.13 présente l'évolution des pressions partielles de  $SiO(g)$  et de  $SiO_2(g)$  calculée à l'interface silice/gaz à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la pression partielle en dioxygène en entrée du système. L'augmentation de  $P_{O_2}$  entraîne une diminution de  $P_{SiO(g)}$  tandis que  $P_{SiO_2(g)}$  reste constante. Les évolutions de vitesses de disparition présentées en figure III.12 peuvent donc s'expliquer par l'existence d'un domaine de prédominance de  $SiO(g)$  jusqu'à  $P_{O_2} = 700$  Pa puis de celui de  $SiO_2(g)$  correspondant à une dégradation indépendante de  $P_{O_2}$  lorsque cette dernière est supérieure à 700 Pa.



**Figure III.13 :** Pressions partielles en  $SiO(g)$  et  $SiO_2(g)$  calculées à l'interface silice/gaz par les deux variantes du modèle en fonction de la pression partielle en dioxygène en entrée du système.

#### 4.3.2) Discussion

En admettant la cinétique de la volatilisation de l'oxyde contrôlée par la diffusion des espèces en phase gazeuse, les vitesses de récession peuvent s'écrire analytiquement :

$$v_{\text{deg}} = M_{\text{Silice}}(J_{\text{SiO}_2} + J_{\text{SiO}}) \\ = \frac{M_{\text{Silice}}}{R} \left[ h_{\text{SiO}_2} \left( \frac{P_{\text{SiO}_2}^s}{T_s} - \frac{P_{\text{SiO}_2}^b}{T_b} \right) + h_{\text{SiO}} \left( \frac{P_{\text{SiO}}^s}{T_s} - \frac{P_{\text{SiO}}^b}{T_b} \right) \right] \quad (\text{Eq. III. 50})$$

où  $J_{\text{SiO}_2}$  et  $J_{\text{SiO}}$  sont les flux molaires des espèces  $\text{SiO}_2(\text{s})$  et  $\text{SiO}(\text{s})$  de l'interface vers le gaz en volume en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $P^s$  et  $P^b$  sont les pressions partielles des gaz en Pa à la surface de l'échantillon et dans le gaz en volume respectivement, et  $M_{\text{Silice}}$  est la masse molaire de la silice. Puisque les pressions partielles des espèces produites sont nulles dans le gaz volume, l'expression devient :

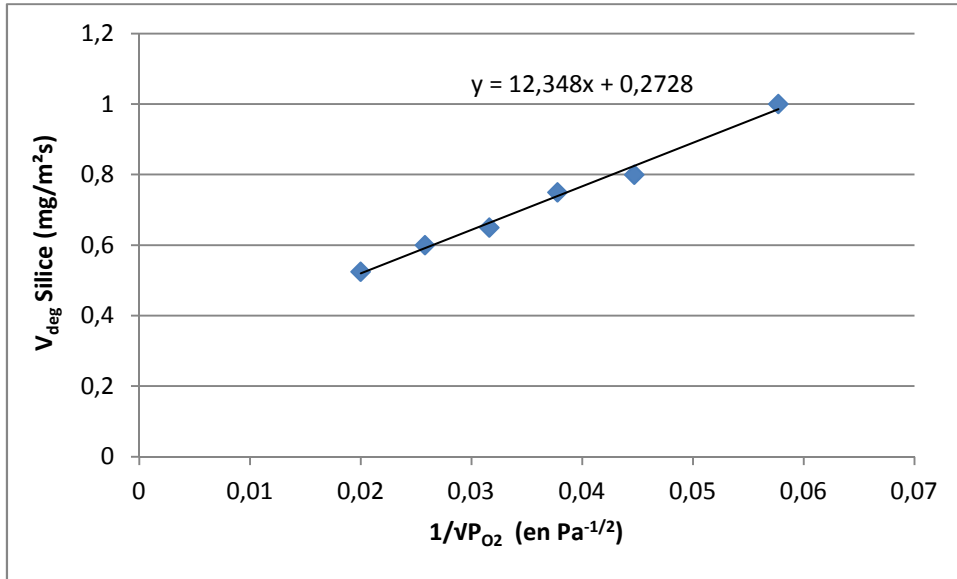
$$v_{\text{deg}} = \frac{M_{\text{Silice}}}{RT_s} (h_{\text{SiO}_2} P_{\text{SiO}_2}^s + h_{\text{SiO}} P_{\text{SiO}}^s) \quad (\text{Eq. III. 51})$$

Le calcul ayant montré que  $P_{\text{O}_2}^s \approx P_{\text{O}_2}^b$ , les vitesses de disparition de la silice se déduisent directement des lois d'action de masse associées à l'équilibre thermodynamique hétérogène, de sorte que :

$$v_{\text{deg}} = \frac{M_{\text{Silice}} P_0}{RT_s} \left( h_{\text{SiO}_2} \frac{K_{\text{SiO}_2}}{K_{\text{Silice}}} + h_{\text{SiO}} \frac{K_{\text{SiO}}}{K_{\text{Silice}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}^b}{P_0}}} \right) \quad (\text{Eq. III. 52})$$

La figure III.14 présente l'évolution de la vitesse de dégradation de la silice obtenue par le calcul en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pression partielle en oxygène en entrée du système. Cette courbe est linéaire sur le domaine considéré. L'identification de ces résultats avec l'équation III.52 permet de déterminer des valeurs théoriques pour les coefficients de transfert  $h_{\text{SiO}_2}$  et  $h_{\text{SiO}}$  respectivement évaluées à 0,8 et 1,17 m.s<sup>-1</sup>.

Il est intéressant de remarquer que le modèle ne prévoit aucune transformation de phase condensée pour la silice, dans des conditions pour lesquelles ils n'en prévoient pas non plus pour SiC (cf.4.2). Autrement dit, pour une même composition et une même température de surface le modèle prévoit que SiC(s) et SiO<sub>2</sub>(c) peuvent séparément être thermodynamiquement stables vis-à-vis de la phase gazeuse. Cette observation s'explique par les importantes différences entre les compositions gazeuses proches de l'équilibre à l'interface solide/gaz, dues au fait que les lois d'action de masse résultant de l'équilibre à l'interface gaz/solide ne sont pas les mêmes.



**Figure III.14 :** Vitesses de disparition de la silice en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pression partielle en dioxygène pour des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1atm et T= 1800°C

La présence de SiC induit en effet des équilibres thermodynamiques hétérogènes pour lesquels la composition du gaz à l'interface est très différente de celle du gaz en volume, avec des pressions partielles en dioxygène très faibles, tandis que celles en SiO(g) et CO(g) sont élevées. La présence de silice induit des équilibres thermodynamiques hétérogènes pour lesquels la composition du gaz à l'interface est similaire à celle du gaz en volumique, avec des pressions partielles en SiO(g) très faibles. A une température donnée, une même composition du gaz en volume peut donc conduire à deux systèmes thermodynamiquement stables à la surface : l'un correspondant à l'équilibre avec SiC(s), et l'autre avec SiO<sub>2</sub>(c), comme il est illustré par le diagramme de volatilité des espèces à 1700 K présenté en figure III.15. Une même composition du gaz en volume V ( $P_{O_2} \approx 0,1$  atm) peut correspondre à l'équilibre hétérogène en surface A situé dans le domaine actif avec conversion quasi-totale en SiO(g) ( $P_{SiO} \approx 0,1$  atm) ou bien à l'équilibre hétérogène en surface P situé dans le domaine passif avec une conversion très faible en SiO ( $P_{SiO} \approx 0,001$  atm  $\ll 0,1$  atm).

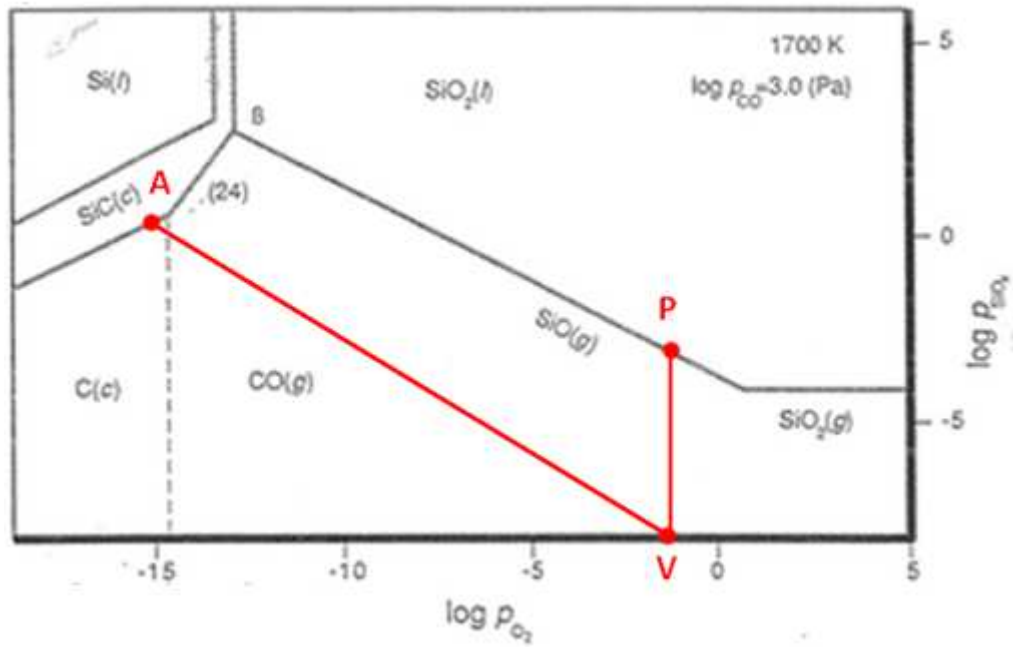


Figure III.15 : Diagramme de volatilisatation des espèces dans le système Si-O-C à 1700K [15]



## CONCLUSION

Un modèle intégrant des notions de thermodynamique et de transport en phase gazeuse a été développé et adapté au cas particulier du four de corrosion à effet Joule grâce à une méthode de résolution aux volumes finis. Ce modèle permet le calcul théorique de la vitesse de récession de SiC en régime actif et de la vitesse de volatilisation de l'oxyde en régime passif, ainsi que l'identification de la transition active/passive selon une approche de type Wagner.

Dans le cas du mode actif d'oxydation de SiC par les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, le modèle prévoit qu'il est possible de considérer la réaction  $\text{SiC(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$  comme une réaction totale. Si la cinétique est contrôlée par le transport des espèces en phase gazeuse, la vitesse de consommation de l'oxygène est alors plus rapide que son approvisionnement en entrée du système, et le modèle prévoit alors un appauvrissement de l'atmosphère en dioxygène. Deux variantes différentes ont été développées de façon à traiter le cas où cet appauvrissement est significatif, et celui où il est négligeable. La prise en compte des réactions en phase homogène dans l'approximation de l'équilibre thermodynamique est apparue comme sans conséquences sur les paramètres de sortie du calcul.

La volatilisation de l'oxyde dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> est le résultat de deux contributions : l'une due à la réaction  $\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SiO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  dont la vitesse décroît selon  $P_{\text{O}_2}^{b-1/2}$  et l'autre selon la réaction  $\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{g})$  qui est indépendante de la composition du gaz.

La transition active/passive identifiée grâce au modèle s'est avérée très proche des valeurs prévues par le modèle analytique de Balat reposant sur le même type d'approche. Il a cependant été montré que la silice pouvait être thermodynamiquement stable vis-à-vis de la phase gazeuse dans des conditions que le modèle identifie pourtant comme correspondant au régime actif. L'utilisation d'un critère de stabilité de la phase condensée liée à l'activité des éléments au niveau de l'interface SiC/gaz conduit à deux solutions selon la nature de la phase initialement présente.

Les différents résultats présentés dans ce chapitre, complétés par des résultats obtenus en considérant différents types de mélanges gazeux seront comparés aux résultats expérimentaux et discutés plus en détails dans les trois chapitres suivant.

**CHAPITRE IV**

**CORROSION ACTIVE DE SiC PAR LES  
MELANGES GAZEUX REACTIFS A TRES  
HAUTES TEMPERATURES**

## INTRODUCTION

Le mode actif de corrosion de SiC est favorisé par les hautes températures et les faibles pressions partielles en espèces oxydantes. Il correspond à une attaque directe de SiC par les espèces oxydantes conduisant à la formation d'espèces gazeuses telles que SiO(g) et CO(g) sans apparition d'un oxyde condensé à la surface du matériau. Ce régime se traduit donc par une dégradation rapide de SiC.

L'étude de la cinétique associée au mode actif de corrosion de SiC en présence de mélanges gazeux ne contenant qu'une seule espèce oxydante à basse température (< 1700°C) a déjà fait l'objet de nombreuses études [SIC93, NAR95, KIM89, NAR91]. L'objectif du présent travail est d'exploiter les possibilités ouvertes par les nouveaux dispositifs expérimentaux décrits au chapitre 2 afin d'étendre cette étude aux cas des très hautes températures et des atmosphères pouvant contenir différentes espèces oxydantes.

La stratégie d'expérimentation choisie dans le cadre de cette étude consiste à étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques du système sur la vitesse de récession du matériau en réalisant plusieurs séries d'essais lors desquelles un seul de ces paramètres est modifié d'un essai sur l'autre. La corrosion active de SiC a dans un premier temps été étudiée en présence de mélanges gazeux ne contenant qu'une seule espèce oxydante majoritaire (Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O) afin de quantifier l'influence de chacune des pressions partielles en espèces oxydantes, du débit gazeux total et de la température à l'interface SiC/gaz. Puis une étude de la corrosion active en présence de mélanges gazeux plus complexes a été réalisée afin d'identifier d'éventuels phénomènes de couplages liés à la présence d'espèces oxydantes de différentes natures au sein de la phase gazeuse.

Tous les résultats expérimentaux obtenus ont été confrontés à des résultats théoriques obtenus à travers l'exploitation du modèle décrit au chapitre 3.

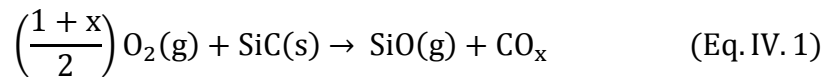
## **I) Corrosion active de SiC par les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O**

La corrosion active de SiC a été étudiée expérimentalement grâce au four de corrosion à effet Joule utilisé dans son mode de fonctionnement en température régulée. Le cycle thermique suivi par les échantillons de fibre TEXTRON SCS-6 comprend un premier palier de dix secondes à 1100°C (afin d'initialiser la lecture pyrométrique), d'une rampe linéaire de dix secondes jusqu'à la température d'essai, puis d'un palier à température constante jusqu'à la consommation totale du matériau ou de toutes ses couches contenant du carbure de silicium.

Les enregistrements des données électriques ont ensuite été exploités de sorte à quantifier l'évolution du rayon total de l'échantillon et donc les cinétiques de corrosion active, qui ont été ensuite comparées aux résultats théoriques.

### **1.1) Corrosion active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub>**

La corrosion active de SiC en présence de dioxygène est le cas le plus couramment décrit dans la littérature et correspond généralement à l'équation de bilan IV.1 où  $x = 0,1$  ou  $2$ .



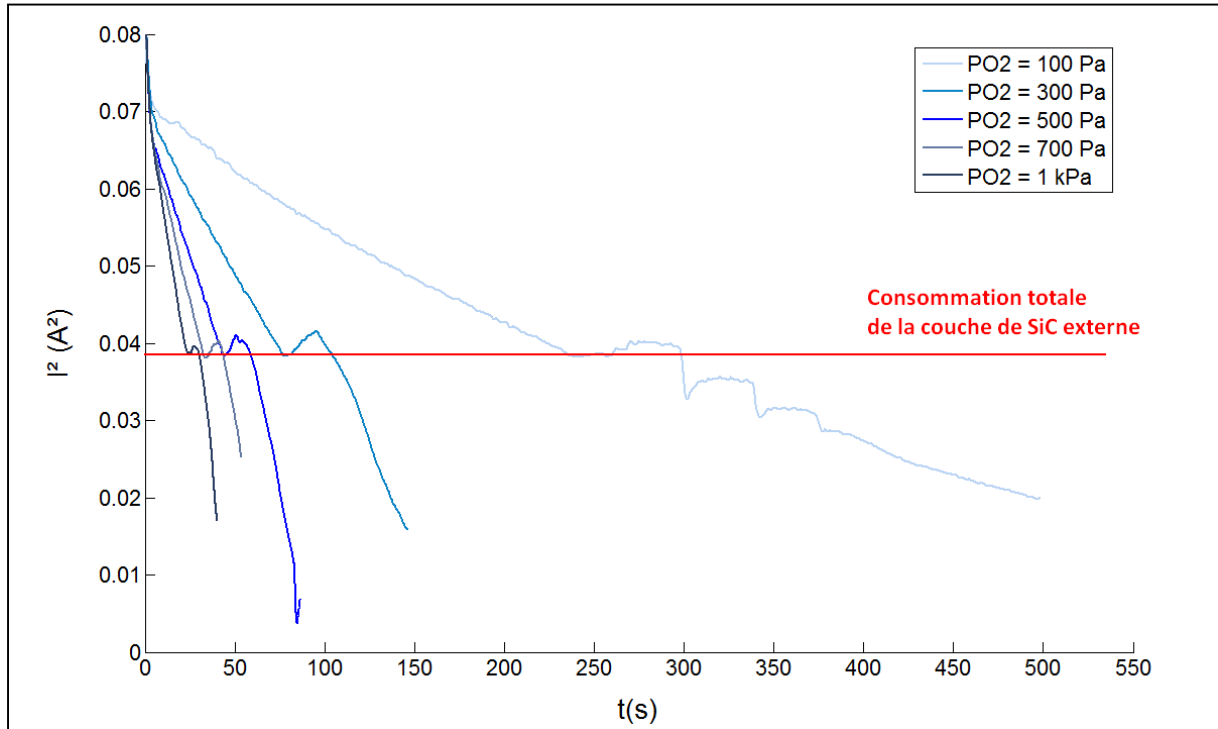
Le mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>,  $P = 1 \text{ atm}$  et  $P_{O_2} = 300 \text{ Pa}$  a été choisi comme mélange de composition de référence afin d'étudier l'influence du débit gazeux et de la température sur la vitesse de récession de SiC en mode actif de corrosion.

#### **1.1.1) Oxydation de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/O<sub>2</sub> à P=1atm : influence de la pression partielle en dioxygène.**

Différents essais expérimentaux ont été conduits en asservissant la température de surface du fil à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub> sous pression atmosphérique, et circulant avec un débit total égal à 100 sccm, avec différentes pressions partielles en dioxygène comprises entre 100 Pa et 1 kPa. Les différents enregistrements du carré de l'intensité électrique obtenus lors de ces essais sont présentés en figure IV.1.

Il apparaît que pour ces pressions partielles en dioxygène, le carré de l'intensité électrique décroît linéairement jusqu'à un point d'inflexion observé à  $I^2 = 0,04A^2$ . Il a été vu dans le chapitre 2 que cette évolution correspond à une décroissance linéaire du rayon de la fibre jusqu'à la consommation totale de la couche externe de carbure de silicium. La

modification de la courbe qui suit correspond au début de l'oxydation des couches SiC + C. Ces courbes sont donc caractéristiques d'un régime d'oxydation actif.



**Fig IV.1:** Evolution du carré de l'intensité électrique au cours du temps pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P= 1 atm, D<sub>v</sub>=100 sccm

Les courbes du carré de l'intensité obtenues à 1800°C pour P<sub>O<sub>2</sub></sub> compris entre 100 et 1000 Pa permettent de déterminer directement les vitesses de récession de SiC  $v_{\text{deg}}$  (en g.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) associées, de sorte que

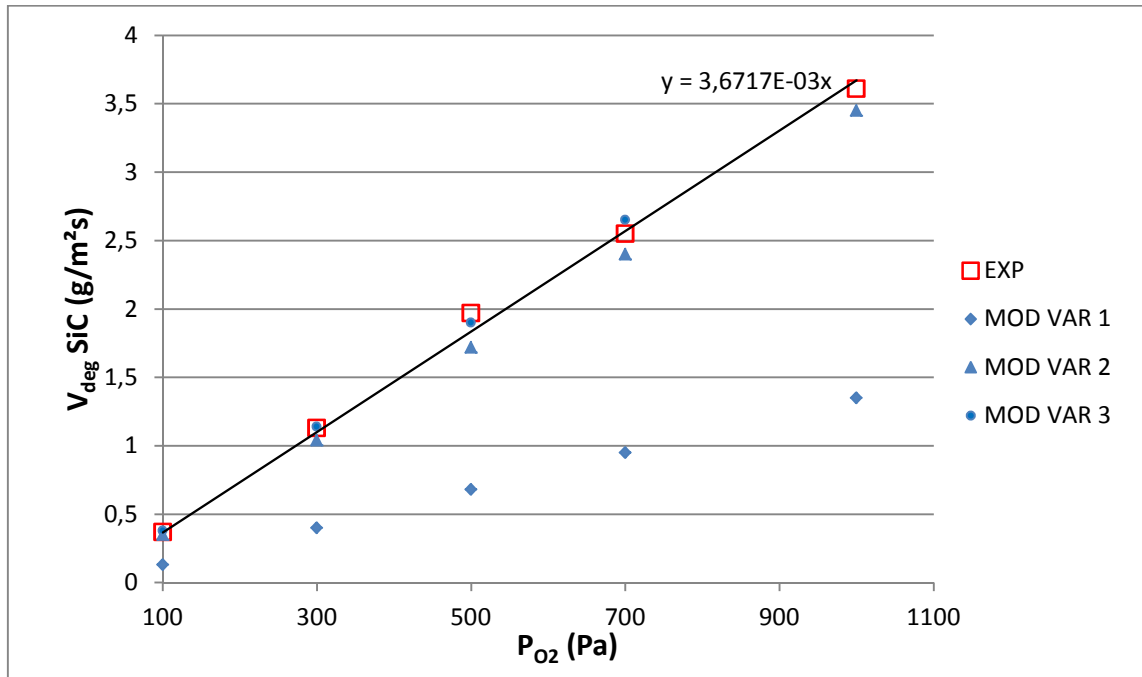
$$v_{\text{deg}} = \rho_{\text{SiC}} \frac{e_{\text{SiC}}}{\tau} \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

où  $\rho_{\text{SiC}}$  est la masse volumique du SiC considérée égale à 3,21.10<sup>3</sup> kg.m<sup>-3</sup>,  $e_{\text{SiC}}$  est l'épaisseur de la couche externe de SiC de la fibre SCS-6 égale à 27μm et  $\tau$  est le temps en s au bout duquel est observée la rupture de pente caractéristique de la consommation totale de cette couche de SiC.

La figure IV.2 représente l'évolution des vitesses de dégradation ainsi extraites des courbes d'intensité électrique ainsi que celles calculées grâce aux trois variantes du modèle, en fonction de P<sub>O<sub>2</sub></sub>.

Il apparaît que la vitesse de dégradation de SiC varie linéairement avec P<sub>O<sub>2</sub></sub>. Si la première variante du modèle sous-estime ces vitesses de dégradation, les valeurs prévues par les deux autres variantes présentent un très bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces résultats confirment l'hypothèse émise dans le chapitre 3) selon laquelle la cinétique de l'oxydation active au sein du four de corrosion à effet Joule est contrôlée par la diffusion des

espèces au sein de la phase gazeuse et non par l'apport général en quantité d'oxygène dans le système sur l'échelle de temps considérée.



**Fig IV.2 :** Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement comparée aux résultats des trois variantes du modèle pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1 atm, D<sub>v</sub> = 100 sccm

**1.1.2) Oxydation de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/O<sub>2</sub> à P=1atm, P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 300 Pa : influence du débit gazeux total**

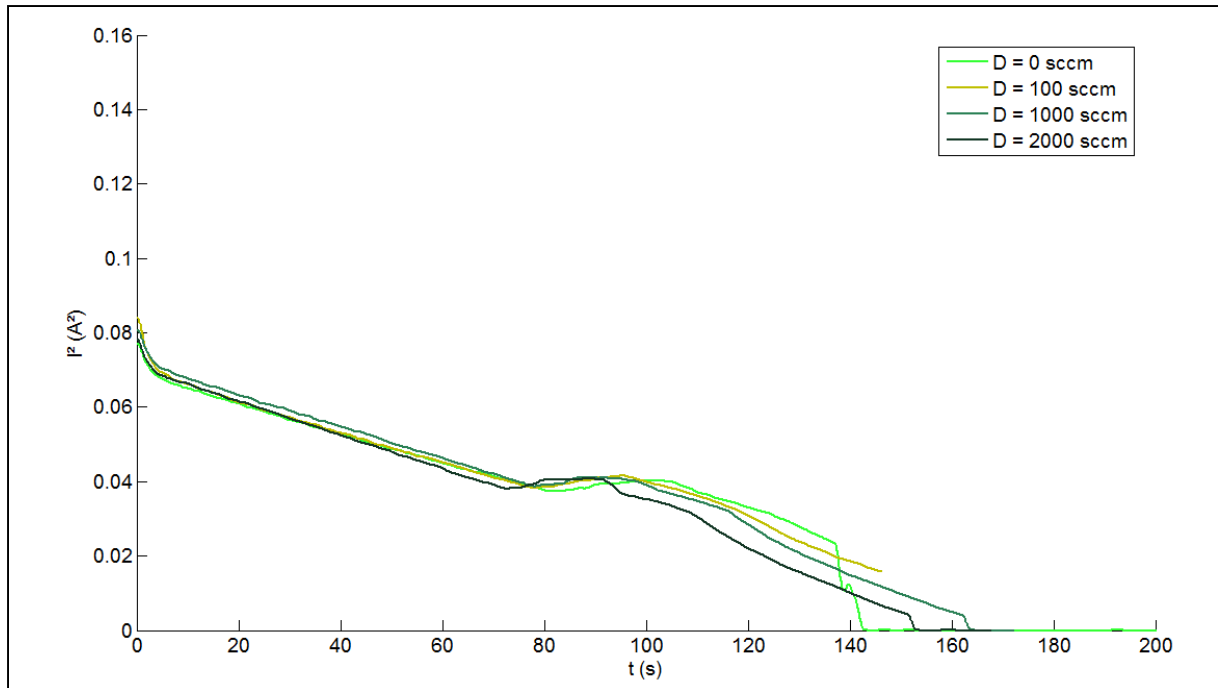
L'influence du débit gazeux total D<sub>v</sub> sur les vitesses de dégradation de SiC a été étudiée expérimentalement en traitant des échantillons de fibres SCS-6 à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub> à P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa, pour différents débits compris entre 0 et 2000 sccm.

Les courbes obtenues pour l'intensité au carré sont présentées dans la figure IV.3. Il apparaît que ces quatre courbes sont quasiment confondues, hormis celle obtenue pour le débit gazeux maximal et pour laquelle la valeur caractéristique du carré de l'intensité est atteinte quelques secondes plus tôt. Cette insensibilité de la vitesse de consommation de la couche de SiC au débit du gaz pourrait laisser supposer que le processus de dégradation est contrôlé par la vitesse de réaction hétérogène solide/gaz qui serait alors limitante. Comme cela sera montré dans la figure IV.5 et commenté dans le paragraphe qui suit, cela traduit en fait la prépondérance de la convection naturelle sur la convection forcée dans une très large gamme des débits étudiés.

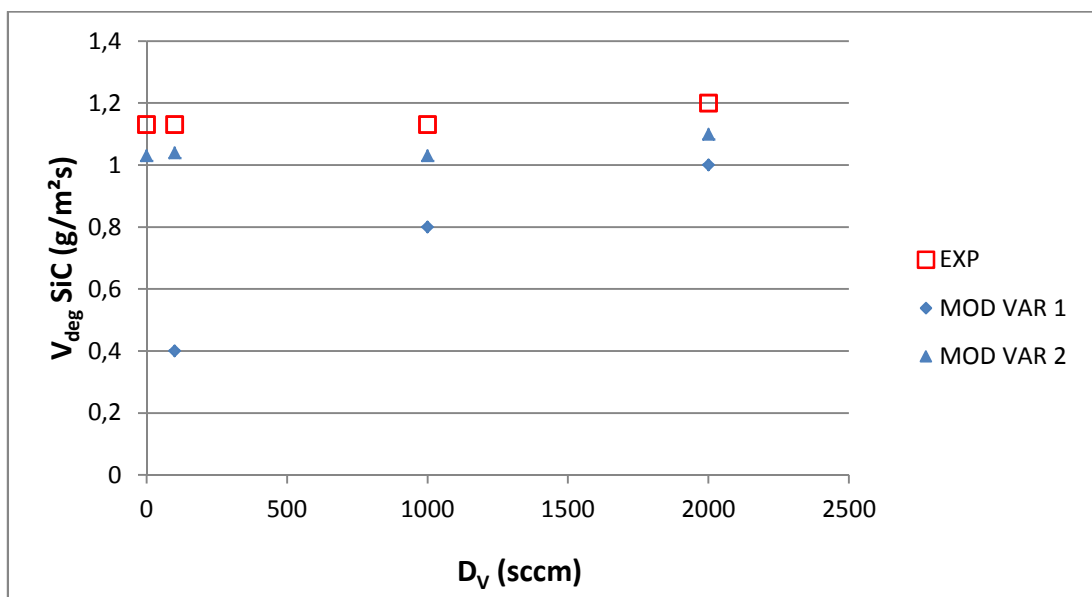
La figure IV.4 présente l'influence de la vitesse de dégradation de SiC en fonction du débit gazeux total obtenu expérimentalement ainsi qu'avec les deux premières variantes du modèle. La vitesse de dégradation de SiC ne dépend pas significativement du débit gazeux dans la gamme étudiée ( $v_{deg} \approx 1,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), et reste la même en système fermé. Cette

observation est en accord avec les résultats théoriques obtenus avec la deuxième variante du modèle.

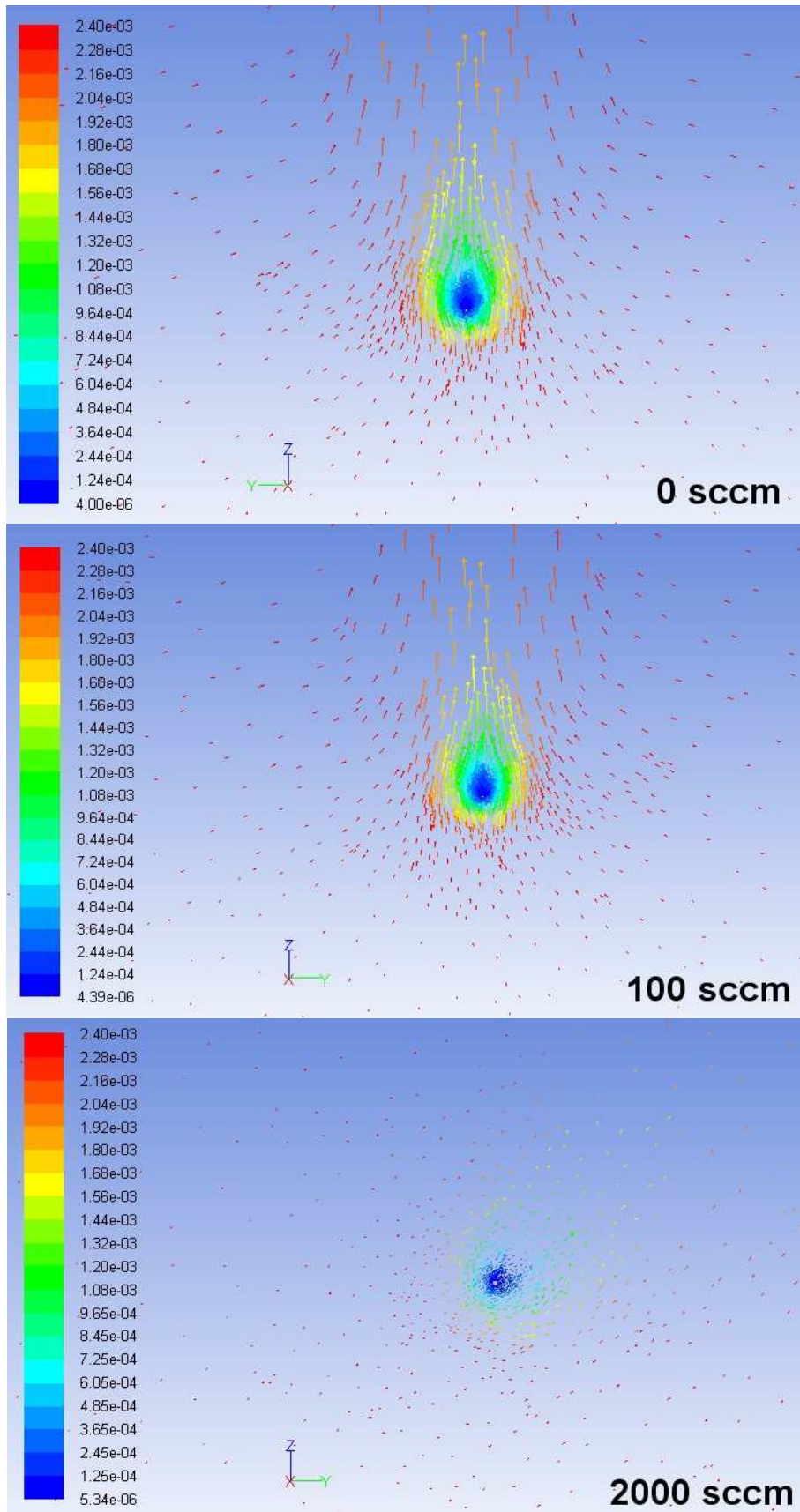
La figure IV.5 représente les profils d'écoulement et de fraction molaire en dioxygène au sein du four de corrosion, calculés dans le plan orthogonal à l'axe de l'échantillon par la deuxième variante du modèle sous Ar/O<sub>2</sub> à P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa pour différent débits gazeux.



**Fig IV.3:** Evolution du carré de l'intensité électrique au cours du temps pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 300 Pa



**Fig IV.4:** Influence du débit gazeux sur  $v_{deg}$  pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 300 Pa, comparaisons entre résultats théoriques et expérimentaux



**Fig IV.5:** Profils de vitesse (vecteurs) et de fraction massique en  $O_2$  (couleurs) dans le plan orthogonal au fil calculés par la deuxième variante du modèle à  $1800^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{O_2} = 300 \text{ Pa}$



Le profil d'écoulement observé en système fermé à proximité de l'échantillon est très similaire à celui observé pour un débit gazeux total en entrée du système égal à 100 sccm. Il est dans ces cas orienté dans la direction des  $z$  positifs (haut du réacteur en raison de la prédominance de la convection naturelle). En revanche, un profil différent est calculé lorsque  $D_V = 2000$  sccm, puisque les vecteurs vitesses acquièrent dans ce cas des composantes significatives selon les  $x$  et  $y$  positifs en raison d'une contribution significative de la convection forcée.

Il est alors possible de supposer que le régime d'écoulement est contrôlé par la convection naturelle jusqu'à  $D_V = 1000$  sccm. Entre 1000 et 2000 sccm, le flux gazeux en entrée devient suffisamment fort pour que la convection forcée devienne le moteur principal de l'écoulement. Cette hypothèse explique la légère augmentation de  $v_{deg}$  observée expérimentalement et prévue par la variante 2 du modèle lorsque  $D_V = 2000$  sccm.

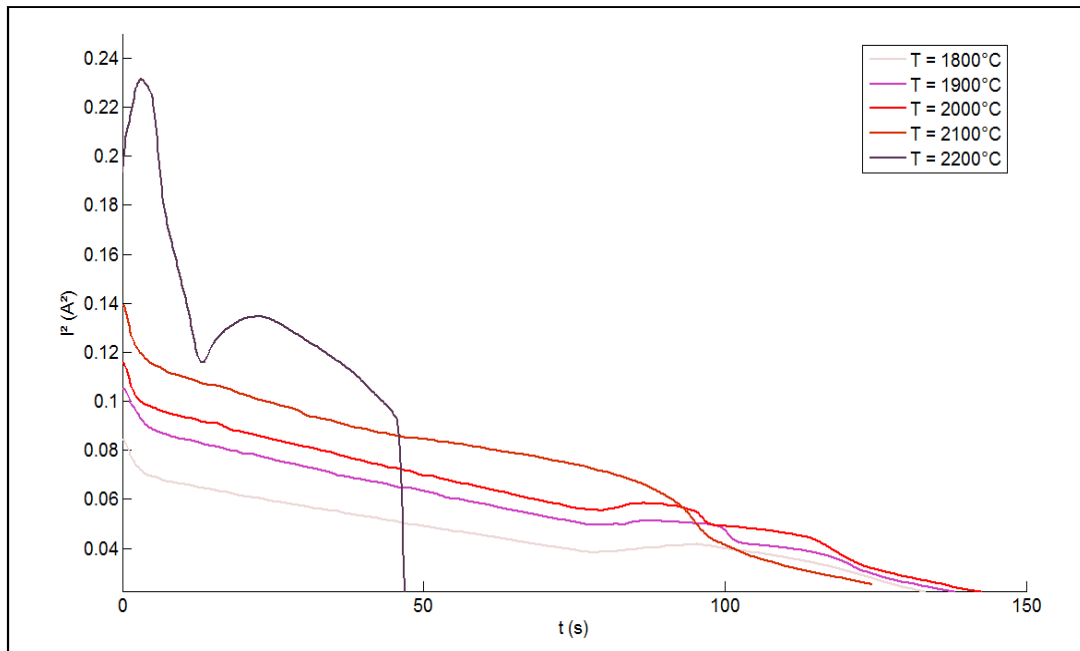
### 1.1.3) Oxydation de SiC par des mélanges Ar/O<sub>2</sub> à P=1atm, P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 300 Pa, D<sub>V</sub>= 100 sccm : influence de la température

L'influence de la température sur les vitesses de dégradation de SiC a été étudiée expérimentalement en traitant des échantillons de fibres SCS-6 sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub> à P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa et D<sub>V</sub>=100 sccm pour différentes températures comprises entre 1800 et 2200°C.

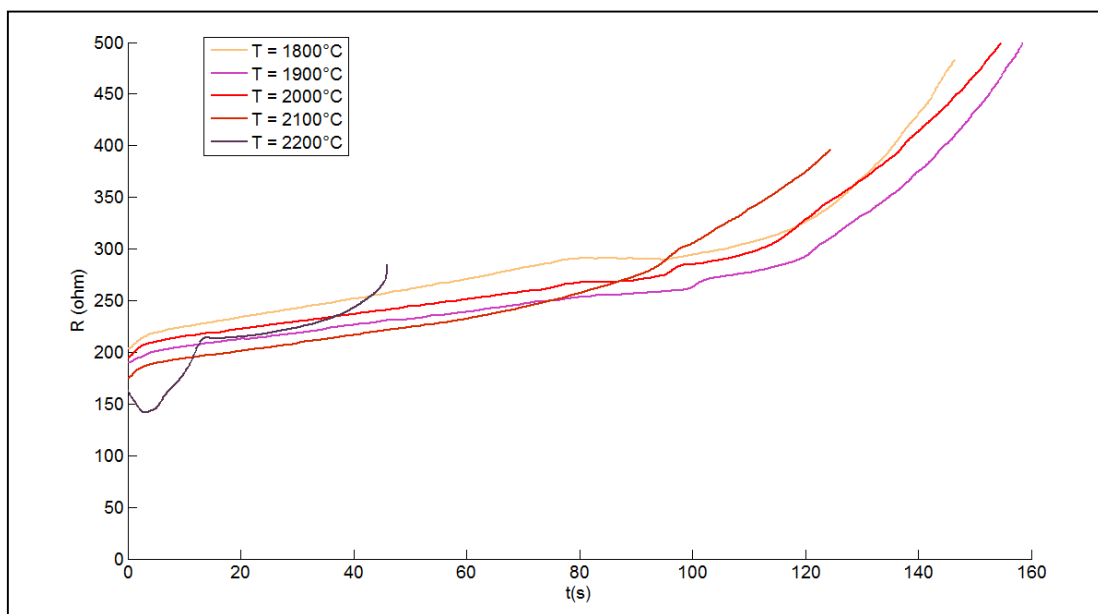
#### *1.1.3.1) Cinétiques d'oxydation*

Les courbes du carré de l'intensité enregistrées lors de ces traitements sont représentées dans la figure IV.6. Les trois courbes obtenues pour des températures de consigne fixées à 1800°C, 1900°C et 2000°C ont des allures caractéristiques du régime actif. Les différentes valeurs de l'intensité au carré correspondant à la dégradation totale de l'échantillon (pour lesquelles une rupture de pente est observée) sont atteintes pour des temps très voisins ( $\approx 75$  s). Ces résultats permettent de supposer que la vitesse de l'oxydation active est quasiment indépendante de la température jusqu'à 2000°C ( $v_{deg} \approx 1,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ce qui confirme que la vitesse de consommation de SiC est contrôlée par le transfert en phase gazeuse dans une configuration de convection naturelle qui est faiblement dépendant de la température à la surface de l'échantillon.

En revanche, les courbes obtenues pour 2100°C et 2200°C présentent un aspect différent qui ne permet plus l'emploi direct de cette méthode expérimentale pour la déduction de l'évolution du rayon en fonction du temps. A 2200°C,  $I^2$  augmente jusqu'à des valeurs très élevées, puis décroît brusquement jusqu'à destruction totale de l'échantillon avant 50 s.



**Fig IV.6 :** Evolution du carré de l'intensité électrique au cours du temps pour des échantillons traités sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 300 Pa



**Fig IV.7 :** Evolution de la résistance électrique au cours du temps pour des échantillons traités sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 300 Pa

Les courbes d'enregistrement de la résistance électrique obtenues pour ces cinq mêmes essais sont présentées dans la figure IV.7. Les trois courbes obtenues pour des températures

de consigne fixées à 1800°C, 1900°C et 2000°C sont toutes trois très similaires: elles présentent une très faible évolution de la résistance électrique jusqu'à 100s, suivie d'une augmentation très rapide, correspondant à la dégradation de l'âme de carbone. A 2100°C, cette augmentation rapide de la résistance électrique survient légèrement plus tôt ( $\approx 80$  s), laissant supposer que la dégradation de l'échantillon est plus rapide à cette température. A 2200°C en revanche, la résistance électrique décroît légèrement dans les 5 premières secondes de test avant d'augmenter rapidement jusqu'à 15 s pour finir par un profil plus caractéristique de la dégradation de l'âme de carbone.

Bien qu'il soit délicat d'interpréter quantitativement la signification de ces courbes, celles-ci indiquent que la dégradation de SiC augmente fortement avec la température au-dessus de 2100°C, et qu'elle fait intervenir des phénomènes qui modifient l'évolution de la résistance électrique. La table IV.1 présente l'influence de la température sur les vitesses de dégradation de SiC obtenues expérimentalement et théoriquement grâce à la deuxième variante du modèle. Les temps correspondant à la destruction totale de la couche externe de SiC à 2100°C et à 2200°C n'ayant pu être déterminés aussi précisément que les autres, ils ont été supposés supérieurs aux temps correspondant aux points d'inflexion observés sur les deux courbes  $I^2$  et R soit environ 50s à 2100°C et 13s à 2200°C.

MOD Variante 2						EXP	
P (W)	T(°C)	$P_{CO}^s$ (Pa)	$P_{SiO}^s$ (Pa)	$a_{Si}^s$	Vdeg (g/m <sup>2</sup> s)	T(°C)	Vdeg (g/m <sup>2</sup> s)
12,59	1806	270	400	0,923	1,04	1800	1,13
14,7	1905	270	400	1,16	1,05	1900	1,13
17,76	2029	270	400	1,48	1,08	2000	1,13
20,31	2121	270	400	1,74	1,1	2100	> 1,44
23,2	2214	270	400	2,03	1,13	2200	> 5

**Table IV.1:** Influence de la température pour des échantillons traités sous des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, P=1 atm et P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Pa, D<sub>v</sub> = 100 sccm, comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux

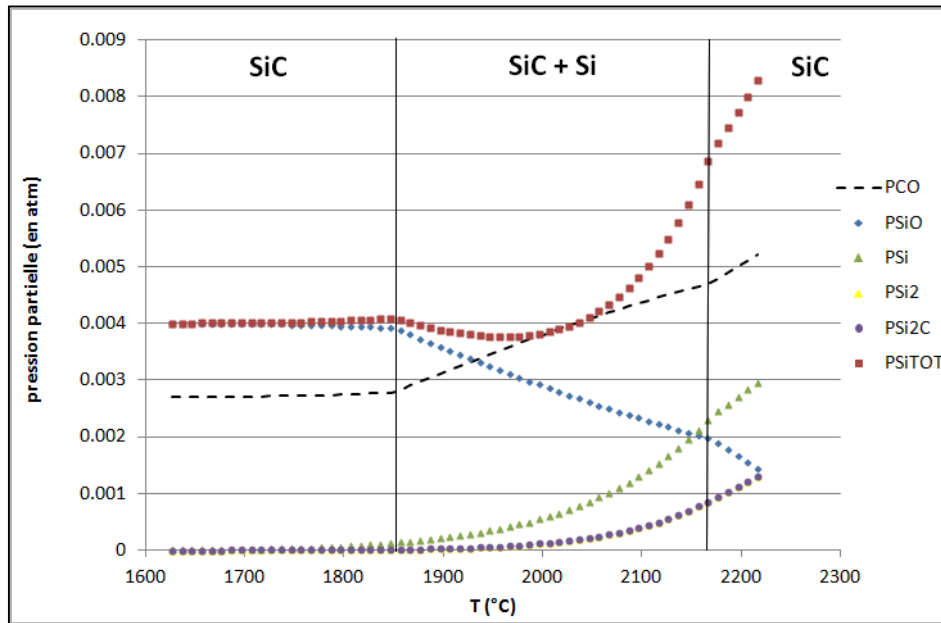
Il est possible de constater que la variante 2 du modèle prévoit la faible dépendance de  $v_{deg}$  vis-à-vis de la température observée expérimentalement jusqu'à 2000°C. En revanche, le modèle ne prévoit pas l'augmentation significative de la vitesse de dégradation de l'échantillon à partir de 2100°C.

### 1.1.3.2) Composition de la phase gazeuse à l'interface SiC/gaz

L'analyse des résultats obtenus par les calculs pour la composition de la phase gazeuse à l'interface SiC/gaz présentée en table IV.1 révèle que pour les températures supérieures à 1905°C, les valeurs théoriques de l'activité du silicium deviennent supérieures à 1. Ces compositions ne correspondent donc pas à des équilibres thermodynamiques corrects, malgré le bon accord observé entre les valeurs théoriques et expérimentales pour la vitesse de consommation de SiC à 1900°C et à 2000°C.

Des calculs d'équilibres ont été conduits à l'aide de GEMINI 2 à pression atmosphérique pour  $T$  comprise entre 1600°C et 2200°C en définissant en paramètres d'entrée des quantités de matière correspondant à dix moles de SiC et une mole de phase gazeuse de composition égale à celle à l'interface SiC/gaz déterminée sous FLUENT. La figure IV.8 représente les résultats obtenus par ces calculs pour les valeurs des pressions partielles des espèces gazeuses principales, ainsi que la pression équivalente en quantité de silicium présent dans le gaz  $P_{Si,tot}$ .

Il apparaît que la composition du gaz à l'interface SiC/gaz, indépendante de la température, et déterminée par les calculs sous FLUENT correspond à un état d'équilibre thermodynamique correct pour des températures inférieures à 1850°C. Lorsque la température dépasse 1850°C, la pression partielle à l'équilibre de SiO(g) diminue tandis que celles en CO(g) et en Si(g) augmentent. La quantité totale en silicium dans le gaz reste quasiment constante jusqu'à 2050°C, puis augmente significativement. Ces calculs prévoient également la stabilité du silicium liquide à l'équilibre entre 1850°C et 2070°C.



**Fig IV. 8:** Variation des pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec le solide avec la température déterminées avec GEMINI 2, pour  $P = 1$  atm et une composition d'entrée similaire à celle déterminée par les calculs sous FLUENT 12.0

Bien que GEMINI 2 ne tienne pas compte des phénomènes de transport en phase gazeuse, un raisonnement qualitatif permet de supposer que si  $P_{Si,tot}$  reste globalement constante tandis que  $P_{CO}$  augmente, le départ du carbone deviendra plus rapide que celui du silicium, ce qui ne correspond pas à l'hypothèse d'une consommation stœchiométrique du carbure de silicium, et suppose la formation de silicium liquide.

La tendance qualitative de l'évolution de  $P_{Si,tot}$  en fonction de la température est similaire à celle de la vitesse de dégradation de SiC déterminée expérimentalement en fonction de la

température. Il est possible de supposer que l'oxydation active de SiC au-delà de 1850°C est limitée par le départ du silicium dans la phase gazeuse, et que la composition de la phase gazeuse à l'interface SiC/gaz correspond à un état éloigné de l'équilibre thermodynamique du fait de l'impossibilité cinétique de la formation du silicium liquide.

### 1.1.3.3) Transformation de phases condensées

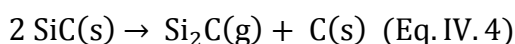
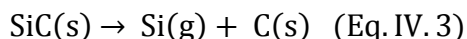
Une série d'essais a été menée sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 Pa et différentes températures. Chacun de ces essais a été interrompu durant la phase de consommation de la couche externe de SiC. Les échantillons ainsi traités ont été analysés en surface par spectrométrie RAMAN. Les spectres obtenus sont présentés en figure IV.9. Ils révèlent la présence de SiC et de silicium libre pour les échantillons traités à 1800°C et 2000°C. Ces graphes sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour la fibre TEXTRON SCS-6 n'ayant subi aucun traitement d'oxydation mais un traitement thermique sous atmosphère neutre [CHO07], et permettent de supposer que la phase condensée n'a pas subi de transformation significative au cours de l'oxydation.

Les spectres RAMAN mettent en évidence la formation en surface des échantillons d'un carbone désorganisé à 2100°C et très organisé à 2200°C.

La figure IV.10 présente des observations au microscope électronique à balayage sur des coupes d'échantillons traités à 2100°C et 2200°C. Il est possible de constater qu'à 2100°C, la couche externe de SiC β n'est plus continue, mais constituée de larges grains. A 2200°C, la couche externe de SiC β est continue et une épaisse couche de carbone poreux peut-être observée sur sa surface.

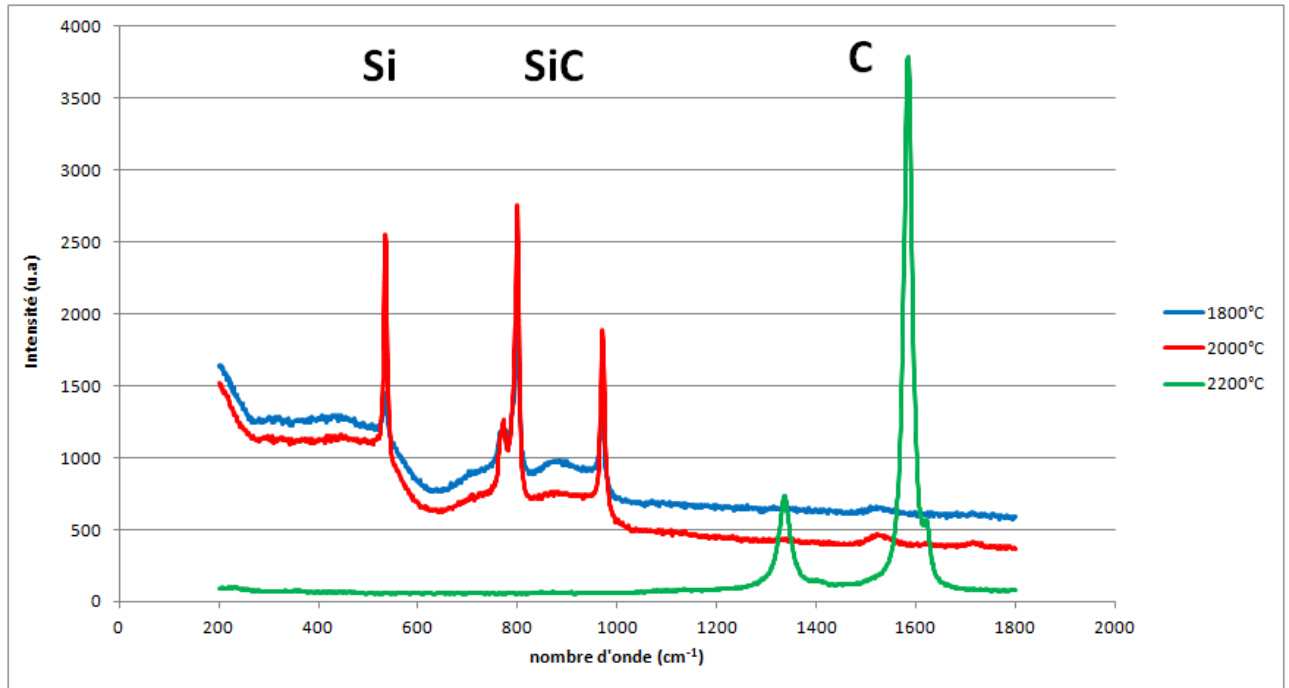
Ces résultats permettent de supposer que deux phénomènes distincts contribuent à l'augmentation de la vitesse de consommation du SiC au-dessus de 2000°C :

- Une réorganisation structurale de la couche de SiC externe se traduisant par la formation de larges grains de SiC avec présence de carbone libre [NIN91].
- La décomposition de SiC donnant lieu à la formation d'une couche de carbone par les réactions [CHA10-2] :

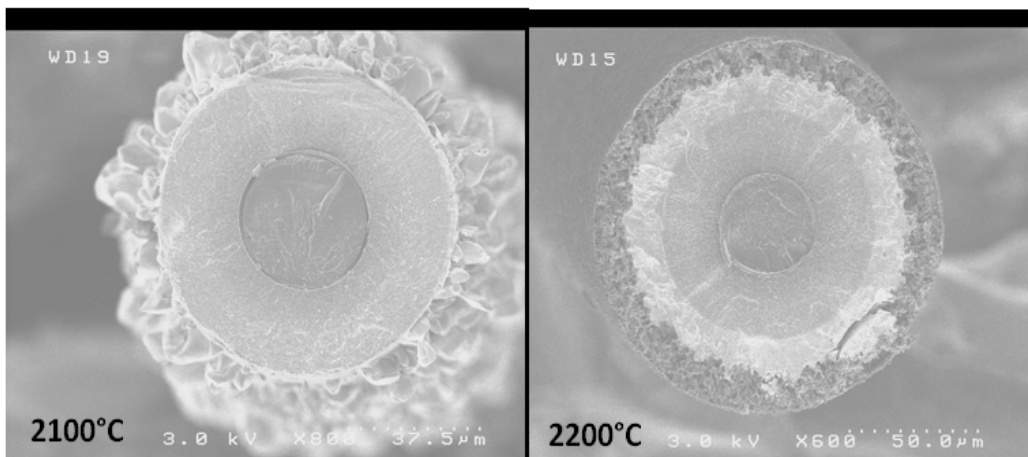


La formation du carbone peut expliquer la diminution de la résistance électrique de la fibre observée lors du traitement à 2200°C. Les résultats obtenus sous GEMINI 2 et présentés en figure IV.8 montrent en effet que les pressions partielles de P<sub>Si</sub> et P<sub>Si<sub>2</sub>C</sub> à l'équilibre thermodynamique augmentent significativement avec la température, et

entraînent une nette augmentation de la quantité totale de silicium dans le gaz au-delà de 2100°C.



**Fig IV.9:** Spectres RAMAN de la surface d'échantillons traités quelques secondes sous Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 Pa à différentes températures



**Fig IV.10:** Observation MEB en coupe d'échantillons traités quelques secondes sous Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 Pa à 2100°C et 2200°C

#### 1.1.4) Bilan de l'étude de la corrosion active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub>

L'étude expérimentale de la corrosion active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> au sein du four de corrosion à effet Joule a révélé des vitesses de récession du carbure de silicium globalement

très proches de celles déterminées par les variantes 2 et 3 du modèle. Cette observation confirme l'hypothèse selon laquelle, dans les échelles de temps considérées, la cinétique de la réaction IV.1 est contrôlée par la diffusion des espèces au sein de la phase gazeuse. Dans un tel cas, il est possible d'exprimer analytiquement la vitesse de dégradation de la façon suivante :

$$v_{\text{deg}} = \frac{M_{\text{SiC}} h_{\text{O}_2} \left( \frac{P_{\text{O}_2}^b}{T^b} - \frac{P_{\text{O}_2}^s}{T^s} \right)}{v_{\text{O}_2} R} \quad (\text{Eq. IV.5})$$

où  $M_{\text{SiC}}$  est la masse molaire de SiC en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $v_{\text{O}_2}$  est un facteur stœchiométrique associé à la réaction IV.1 égal à 1 lorsque CO(g) est le produit carboné formé majoritairement, R est la constante des gaz parfaits, soit  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , et  $h_{\text{O}_2}$  est le coefficient de transfert effectif associé au transport du dioxygène au sein de la phase gazeuse en  $\text{m.s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus par la simulation permettent de supposer que les valeurs d'équilibre de  $P_{\text{O}_2}^s$  sont de l'ordre de  $\approx 10^{-18} - 10^{-15}$  atm et dans tous les cas négligeables devant celles de  $P_{\text{O}_2}^b$ . L'équation IV.5 peut alors s'écrire :

$$v_{\text{deg}} = \frac{M_{\text{SiC}} h_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}^b}{v_{\text{O}_2} R T^b} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

La valeur du coefficient directeur de la droite  $v_{\text{deg}} = f(P_{\text{O}_2})$  présentée dans la figure IV.2 ( $3.7 \text{ mg.N}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) permet d'estimer  $h_{\text{O}_2}$  à  $0,23 \text{ m.s}^{-1}$ . Ce coefficient de transfert est globalement indépendant de la température, ainsi que de la vitesse des gaz à l'entrée du système, puisque l'écoulement gazeux est principalement régi par la convection naturelle. Les résultats obtenus permettent cependant de supposer que pour des débits volumiques supérieurs à 2000 sccm, la convection forcée deviendra prépondérante et que  $h_{\text{O}_2}$  sera susceptible d'augmenter avec la vitesse du gaz.

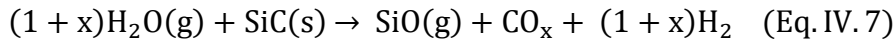
Lorsque la température est supérieure à  $2000^\circ\text{C}$ , des phénomènes de réorganisation de la microstructure de SiC et sa décomposition, entraînent une forte augmentation de la vitesse de consommation de l'échantillon qui n'est pas prévue par le modèle puisque ce dernier ne prend pas en compte ces phénomènes.

La décomposition de SiC se traduit par la formation d'une couche de carbone graphitique poreux et provoque une diminution de la résistance électrique de la fibre. Dans de telles conditions, la méthode expérimentale fondée sur le suivi in-situ de l'évolution d' $I^2$  ne peut pas être utilisée avec précision. Ces observations sont en accord avec celle de Charpentier & al. [CHA10-2].

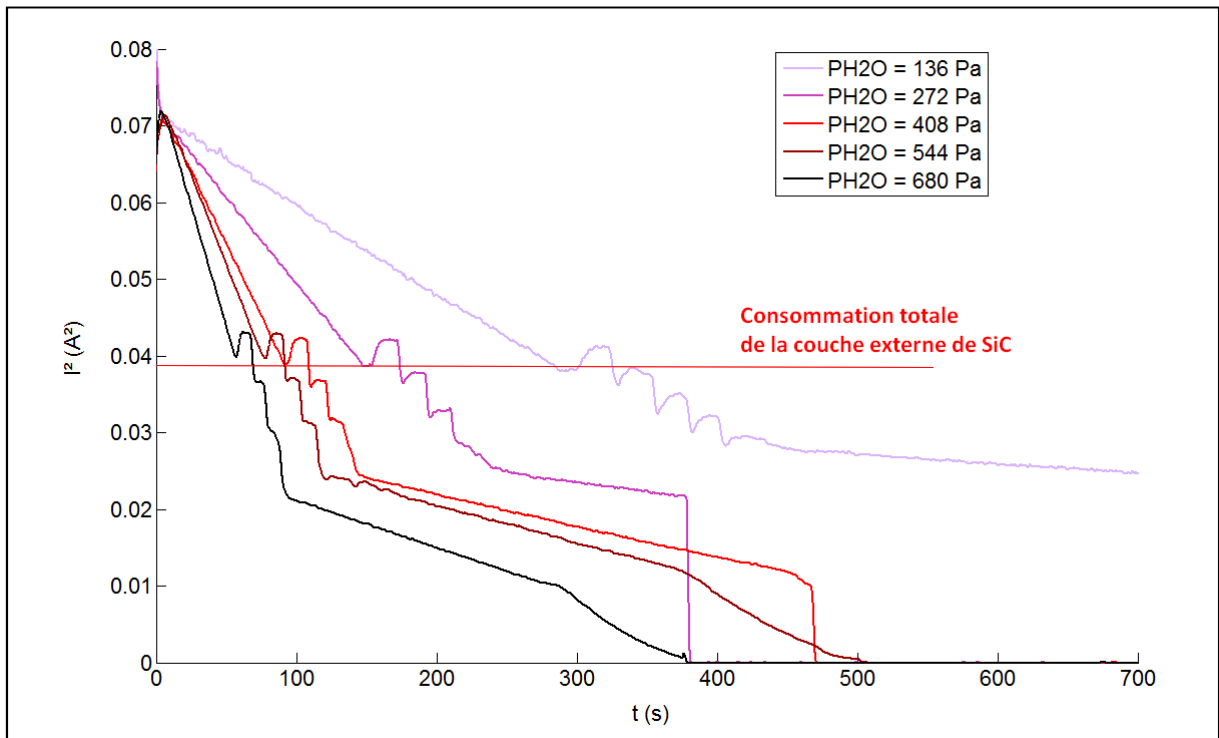
## 1.2) Corrosion active de SiC sous Ar/H<sub>2</sub>O et sous Ar/CO<sub>2</sub>

### 1.2.1) Corrosion de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à P=1atm : influence de la pression partielle en vapeur d'eau.

La corrosion active de SiC en présence de vapeur d'eau correspond à la réaction IV.7 où  $x = 0,1$  ou  $2$  [KIM89].



Différents essais expérimentaux ont été conduits en asservissant la température à la surface extérieure de l'échantillon à 1800°C sous des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique, et circulant avec un débit total égal à 1000 sccm, avec différentes pressions partielles en vapeur d'eau comprises entre 136 Pa et 681Pa. Les différents enregistrements de  $I^2$  obtenus lors de ces essais sont présentés dans la figure IV.11.



**Fig IV.11:** Evolution du carré de l'intensité électrique au cours du temps pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O, P= 1 atm, D<sub>v</sub>=100 sccm

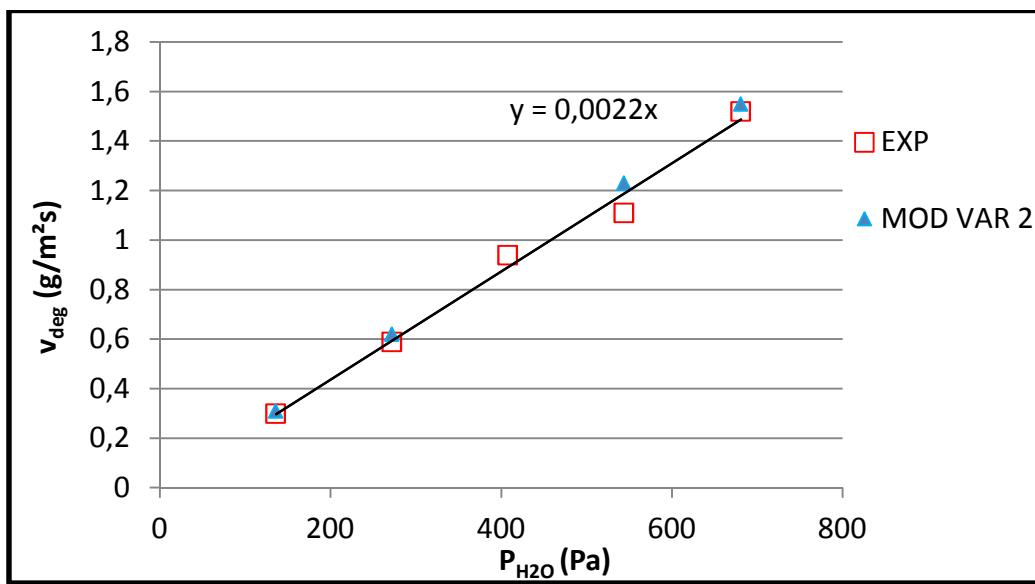
Ces courbes permettent de constater que le rayon total diminue de façon linéaire au cours de temps jusqu'à la consommation de l'intégralité de la couche de SiC externe. La corrosion active de SiC sous Ar/H<sub>2</sub>O s'effectue donc à vitesse constante. Il est possible de constater qu'il existe de légères disparités dans les valeurs d' $I^2$  correspondant à la



consommation totale de la couche de SiC externe d'un échantillon à un autre. Ces disparités peuvent être expliquées par l'existence de légères inhomogénéités entre les échantillons de TEXTRON SCS-6, en termes de résistance électrique ou d'épaisseur des couches internes.

Dans le domaine des  $I^2$  inférieurs à environ  $0,04 \text{ A}^2$ , les courbes suivent des tendances très différentes de celles observées sous  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , laissant ainsi supposer que le comportement en corrosion des couches les plus internes (âme de carbone incluse) de la SCS-6 est très différent sous  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ .

La figure IV.12 représente l'influence de la pression partielle en vapeur d'eau sur les vitesses de dégradation obtenues expérimentalement ainsi qu'avec la deuxième variante du modèle.

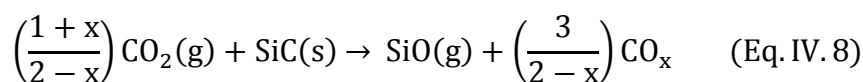


**Fig IV.12 :** Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement comparée aux résultats de la deuxième variante du modèle pour des échantillons traités à  $1800^\circ\text{C}$  sous des mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $P=1 \text{ atm}$ ,  $D_v = 1000 \text{ sccm}$

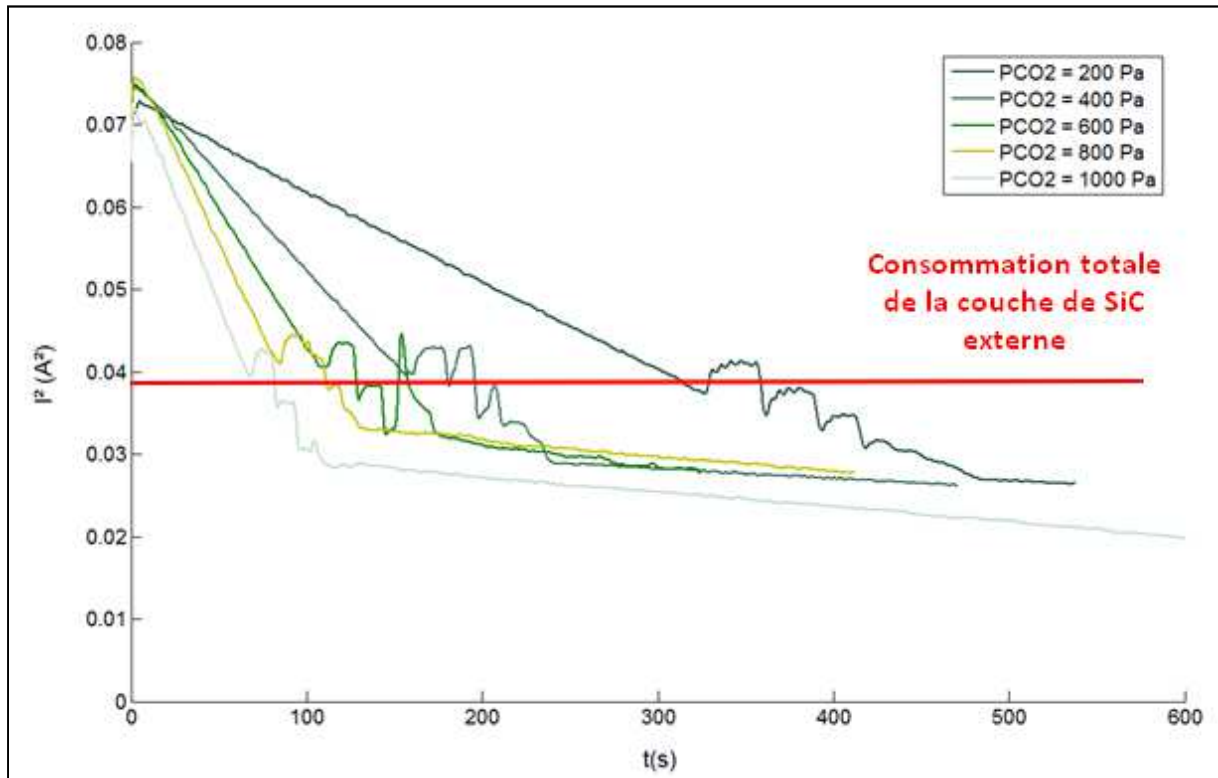
Il apparaît que la vitesse de récession de SiC varie linéairement avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Les résultats de simulation obtenus par la deuxième variante du modèle présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

### 1.2.2) Corrosion de SiC à $1800^\circ\text{C}$ par des mélanges $\text{Ar}/\text{CO}_2$ à $P=1\text{atm}$ : influence de la pression partielle en dioxyde de carbone

La corrosion active de SiC en présence de dioxyde de carbone correspond à la réaction IV.8 où  $x = 0$  ou  $1$ .



Différents essais expérimentaux ont été conduits en asservissant la température à la surface de la fibre à 1800°C sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique, et circulant avec un débit total égal à 1000 sccm, avec différentes pressions partielles en dioxyde de carbone comprises entre 200 Pa et 1 kPa. Les différents enregistrements d' $I^2$  obtenus lors de ces essais sont présentés dans la figure IV.13.

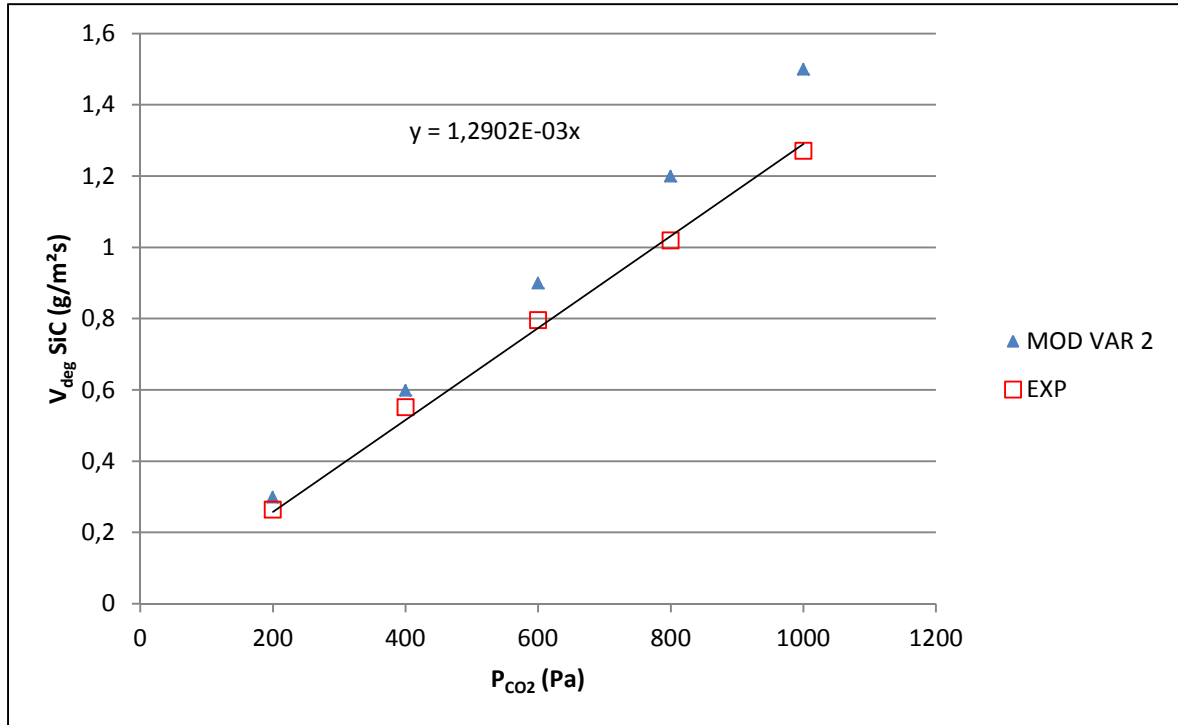


**Fig IV.13:** Evolution du carré de l'intensité électrique au cours du temps pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $D_v = 1000 \text{ sccm}$

Ces courbes permettent de constater que le rayon total diminue de façon linéaire au cours de temps jusqu'à la consommation de l'intégralité de la couche de SiC externe. La corrosion active de SiC sous Ar/CO<sub>2</sub> s'effectue donc à vitesse constante.

La figure IV.14 représente l'influence de la pression partielle de CO<sub>2</sub> sur les vitesses de dégradation obtenues expérimentalement ainsi qu'avec la deuxième variante du modèle.

Il apparaît que la vitesse de récession de SiC varie linéairement avec  $P_{CO_2}$ . Les résultats de simulation obtenus par la deuxième variante du modèle présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux, bien qu'un écart plus fort que dans le cas de deux autres types de mélanges soit constaté.



**Fig IV.14 :** Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement comparée aux résultats de la deuxième variante du modèle pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>, P=1 atm, D<sub>V</sub>= 1000 sccm

### 1.2.3) Bilan

La cinétique de la corrosion active de SiC en présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone à haute température est contrôlée dans notre expérimentation par la diffusion des espèces au sein de la phase gazeuse dans un régime de convection naturelle. L'étude des compositions gazeuses à l'interface SiC/gaz révèle que le monoxyde de carbone est l'espèce carbonée prépondérante à l'équilibre thermodynamique dans la totalité des cas étudiés, permettant ainsi de supposer que  $x=1$  dans les relations IV.7 et IV.8.

La vitesse de dégradation de SiC en présence des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>O et Ar/CO<sub>2</sub> peut s'exprimer analytiquement à l'aide d'une forme généralisée de la relation IV.6, soit :

$$v_{\text{deg}} = \frac{M_{\text{SiC}} h_{\text{Ox}} P_{\text{Ox}}^b}{v_{\text{Ox}} RT^b} \quad (\text{Eq. IV. 9})$$

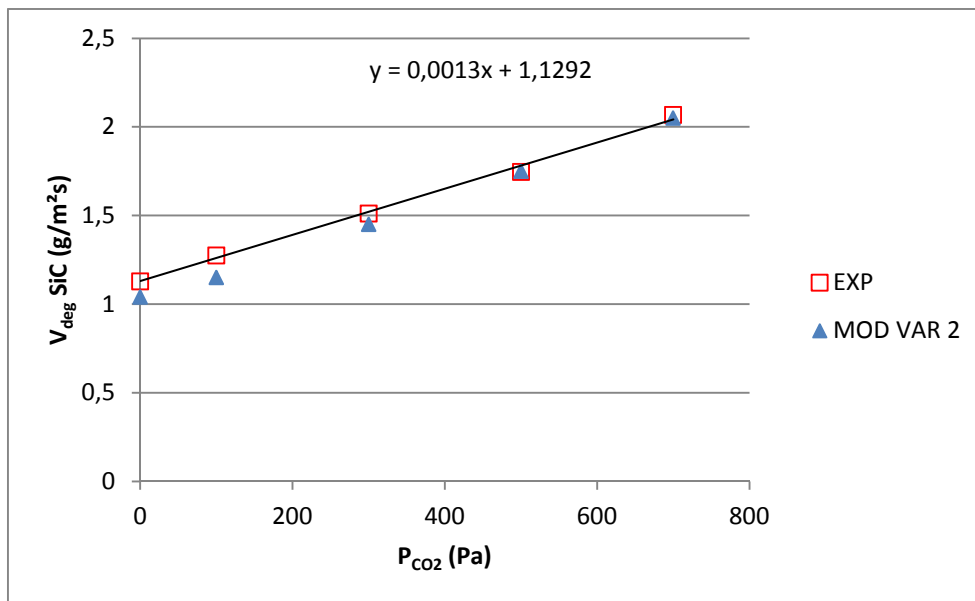
où  $v_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $v_{\text{CO}_2}$  se déduisent des équations IV.7 et IV.8 et valent 2. Les coefficients de transferts  $h_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $h_{\text{CO}_2}$  se déduisent de l'équation IV.9 et des coefficients directeurs des droites  $v_{\text{deg}} = f(P_{\text{H}_2\text{O}})$  et  $v_{\text{deg}} = f(P_{\text{CO}_2})$  et valent 0,27 m.s<sup>-1</sup> et 0,16 m.s<sup>-1</sup> respectivement.

## II) Corrosion active de SiC par les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

La corrosion active de SiC dans les mélanges contenant deux espèces oxydantes différentes a été étudiée expérimentalement afin d'analyser l'éventualité de phénomènes de couplage entre les gaz oxydants.

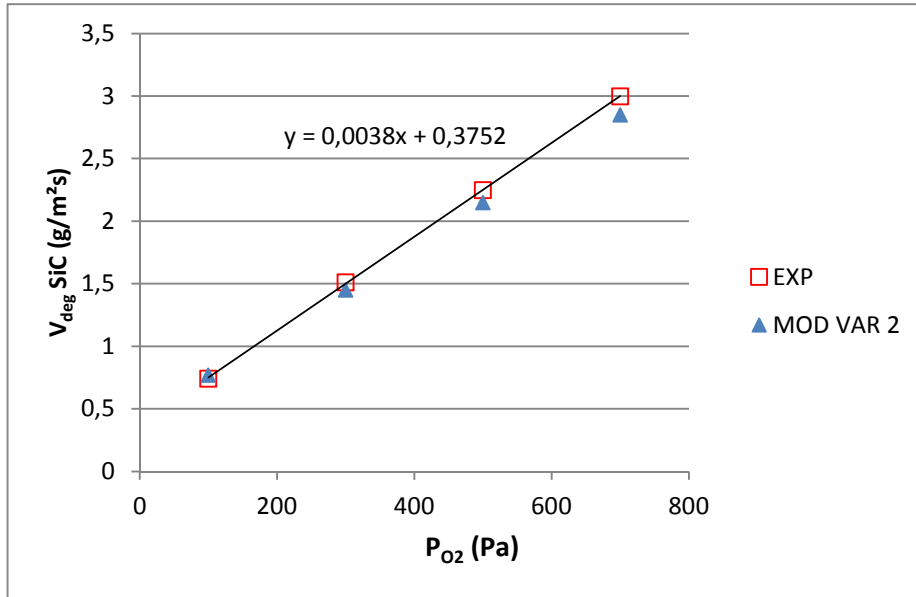
### 2.1) **Corrosion de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> à P=1atm**

Différents essais de corrosion ont été réalisés à 1800°C et pression atmosphérique sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> circulant avec un débit total de 1000 sccm. Une première série d'essais a été menée en fixant la pression partielle en dioxygène dans le gaz en volume à 300 Pa, et en faisant varier la pression partielle en dioxyde de carbone de 0 à 700 Pa. L'influence de  $P_{CO_2}^b$  sur la vitesse de récession de SiC est présentée dans la figure IV.15. Il apparaît que la vitesse de récession varie linéairement avec  $P_{CO_2}^b$ , suivant un coefficient directeur de 1,3 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> égal à celui déterminé durant l'étude de la corrosion active de SiC sous Ar/CO<sub>2</sub> (1,29 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>).



**Fig IV.15 :** Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement en fonction de  $P_{CO_2}$  comparée aux résultats issus de la seconde variante du modèle pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>  $P=P_{atm}$ ,  $P_{O_2} = 300$  Pa et  $D_V=1000$  sccm

Une seconde série d'essais a été réalisée en fixant la pression partielle CO<sub>2</sub> à 300 Pa, et en faisant varier la pression partielle en dioxygène de 300 à 700 Pa. L'influence de  $P_{O_2}^b$  sur la vitesse de récession de SiC est présentée dans la figure IV.16. Il apparaît que la vitesse de récession varie linéairement avec  $P_{O_2}^b$ , suivant un coefficient directeur de 3,8 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> proche de celui déterminé durant l'étude de la corrosion active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub>. (3,7 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)



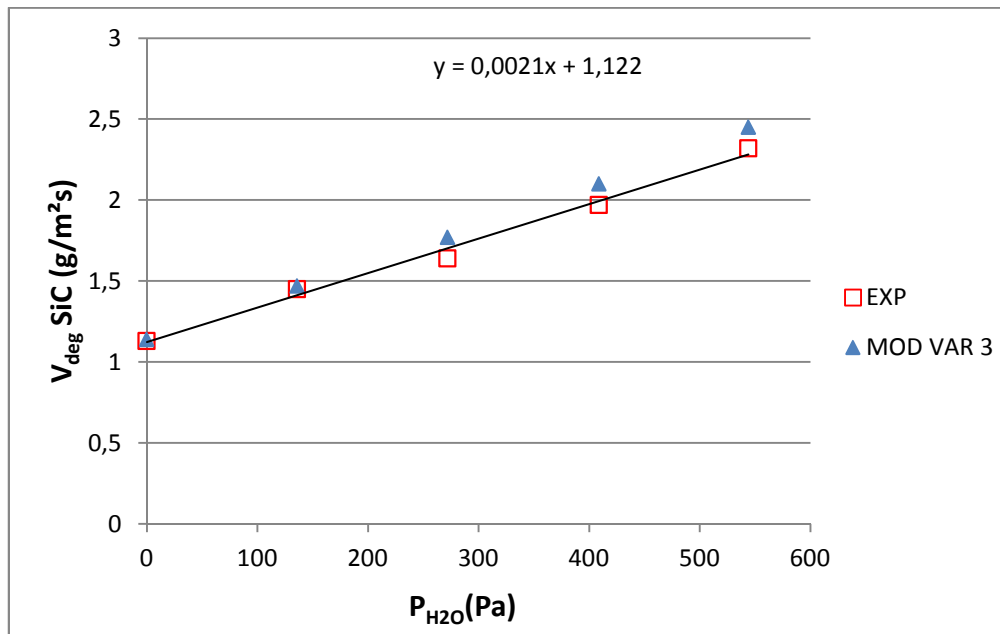
**Fig IV.16** : Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement en fonction de  $P_{O_2}$  comparée aux résultats issus de la seconde variante du modèle pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>  $P=P_{atm}$ ,  $P_{CO_2} = 300 Pa$  et  $D_V=1000 sccm$

Ces deux séries d'essais expérimentaux mettent en évidence le fait qu'il existe une relation d'additivité entre les vitesses de corrosion induites par les des deux gaz O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sur la vitesse de récession du SiC dans le domaine étudié. Les réactions IV.1 et IV.8 opèrent simultanément, sans effet de couplage. Les résultats théoriques obtenus grâce à la deuxième variante du modèle pour la vitesse de récession de SiC dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

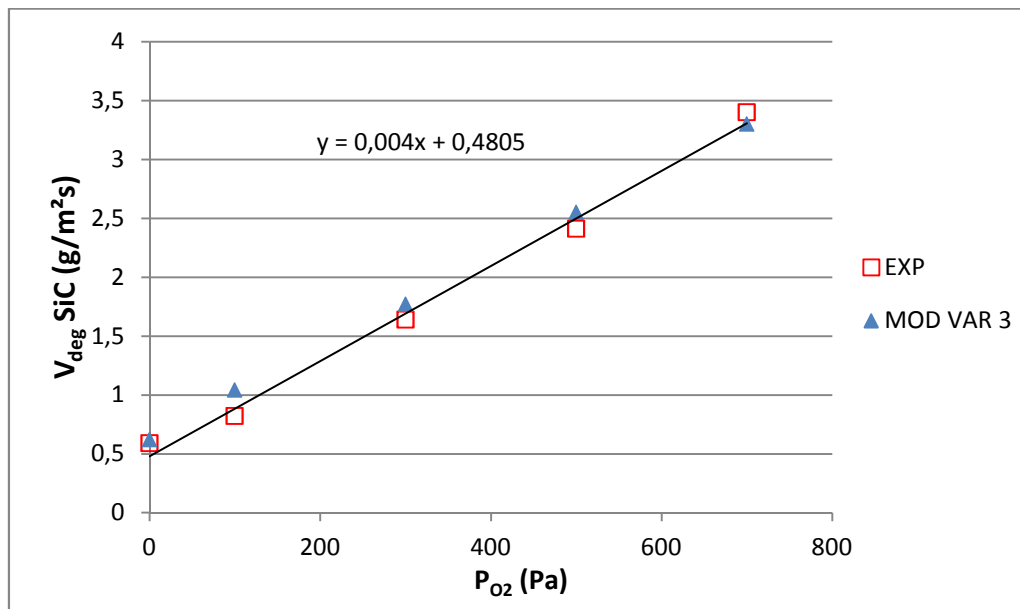
## 2.2) Corrosion de SiC à 1800°C par des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à P=1atm

Différents essais de corrosion ont été réalisés à 1800°C et pression atmosphérique sous des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> circulant avec un débit total de 1000 sccm. Une première série d'essais a été réalisée en fixant la pression partielle en dioxygène dans le gaz en volume à 300 Pa, et en faisant varier la pression partielle en vapeur d'eau de 0 à 544 Pa. L'influence de  $P_{H_2O}^b$  sur la vitesse de récession de SiC est présentée dans la figure IV.17. Il apparaît que la vitesse de récession varie linéairement avec  $P_{H_2O}^b$ , suivant un coefficient directeur de 2,1 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> voisin de celui déterminé durant l'étude de la corrosion active de SiC sous Ar/H<sub>2</sub>O (2,2 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>).

Une seconde série d'essais a été réalisée en fixant la pression partielle en vapeur d'eau à 272 Pa, et en faisant varier la pression partielle en dioxygène de 100 à 700 Pa. L'influence de  $P_{O_2}^b$  sur la vitesse de récession de SiC est présentée dans la figure IV.18. Il apparaît que la vitesse de récession varie linéairement avec  $P_{O_2}^b$ , suivant un coefficient directeur de 4 mg.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> voisin de celui déterminé durant l'étude de la corrosion active de SiC sous Ar/O<sub>2</sub>. (3,7.10<sup>-3</sup> g.N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)



**Fig IV.17:** Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement en fonction de  $P_{H_2O}$  comparée aux résultats issus de la troisième variante du modèle pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>  $P=P_{atm}$ ,  $P_{O_2} = 300 Pa$  et  $D_V=1000 sccm$



**Fig IV.18 :** Evolution de la vitesse de dégradation obtenue expérimentalement en fonction de  $P_{O_2}$  comparée aux résultats issus de la seconde variante du modèle pour des échantillons traités à 1800°C sous des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>  $P=P_{atm}$ ,  $P_{H_2O} = 272 Pa$  et  $D_V=1000 sccm$

Ces deux séries d'essais expérimentaux à 1800°C mettent en évidence le fait qu'il existe une relation d'additivité entre les effets des deux gaz O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sur la vitesse de récession du SiC dans le domaine étudié. Les réactions IV.1 et IV.7 opèrent simultanément, sans effet de couplage. Les résultats théoriques obtenus grâce à la deuxième variante du modèle pour la vitesse de récession de SiC dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

### 2.3) Bilan

L'étude de la corrosion active dans les mélanges complexes a permis de mettre en évidence l'additivité des contributions à l'oxydation d'O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle décrit au chapitre 3) permet de supposer que la cinétique de l'oxydation active est contrôlée par la diffusion des espèces au sein de la phase gazeuse, et que la vitesse totale de consommation de SiC peut être exprimée selon la formule analytique générale IV.10 comme proportionnelle à la somme des flux de diffusion des trois espèces pondérés par des facteurs stœchiométriques issus des relations IV.1 à IV.3.

$$v_{\text{deg}} = \sum_i^N \frac{M_{\text{SiC}} h_{\text{OX},i} P_{\text{OX},i}^b}{v_{\text{OX},i} RT^b} \quad (\text{Eq. IV. 10})$$

où N est le nombre d'espèces oxydantes différentes présentes au sein de la phase gazeuse. Les coefficients de transfert effectifs associés à la diffusion des espèces oxydantes au sein de la phase gazeuse sont estimés à  $0,23 \pm 0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour O<sub>2</sub>,  $0,27 \pm 0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour H<sub>2</sub>O et  $0,16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour CO<sub>2</sub>.

## CONCLUSION

L'étude du mode actif de corrosion du carbure de silicium a été réalisée entre 1800 et 2200°C à l'aide de la méthode de suivi du carré de l'intensité électrique rendu possible par le dispositif expérimental de corrosion à effet Joule. La vitesse de consommation de SiC est dans notre réacteur peu dépendante de la température et du débit gazeux dans la gamme étudiée, et varie linéairement avec les pressions partielles de chaque espèce oxydante selon la formule générale :

$$v_{\text{deg}} = \sum_i^N \frac{M_{\text{SiC}} h_{\text{OX},i} P_{\text{OX},i}^b}{v_{\text{OX},i} RT^b} \quad (\text{Eq. IV. 10})$$

Le bon accord constaté entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus avec les variantes 2 et 3 du modèle indique que la cinétique associée au mode actif de corrosion de SiC est contrôlée par la diffusion des espèces au sein de la phase gazeuse dans une configuration d'écoulement régi par la convection naturelle. Il est possible de conclure que le modèle décrit en chapitre 3) permet une estimation précise de la vitesse de consommation du matériau lorsque cette dernière est régie par les phénomènes de transport en phase gazeuse, y compris en présence de mélanges gazeux complexes.

Au-delà de 2000°C, la vitesse de consommation du matériau augmente significativement du fait de l'influence d'une réorganisation de la microstructure du SiC, et, à plus haute température, de la décomposition de SiC par formation des gaz Si(g) et Si<sub>2</sub>C(g) et d'une couche de carbone poreux. Une étude plus détaillée dans ce domaine de température est cependant nécessaire afin d'obtenir davantage de données quantitatives concernant ces deux phénomènes.

Une nouvelle version du dispositif expérimental est actuellement à l'étude afin de permettre l'étude de la corrosion active de SiC sous des configurations d'écoulement régi par la convection forcée.

Une amélioration du modèle est également nécessaire afin de permettre une description plus précise des phénomènes observés pour les températures supérieures à 2000°C, notamment à travers la prise en compte de gaz tels que Si(g) et Si<sub>2</sub>C(g).



**CHAPITRE V**

**CORROSION PASSIVE DE SiC PAR LES  
MELANGES GAZEUX REACTIFS A TRES  
HAUTES TEMPERATURES**

## INTRODUCTION

Le mode passif de corrosion de SiC est favorisé par les basses températures et les fortes pressions partielles en espèces oxydantes. Il se caractérise par la formation d'une couche continue d'oxyde condensé à la surface du matériau. Idéalement, cette couche d'oxyde agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes, conduisant à une dégradation du matériau beaucoup plus lente que dans le cas du mode actif. L'étude des cinétiques de corrosion passive et la compréhension des mécanismes qu'elle implique est donc importante pour tenter de prévoir le niveau de résistance à la corrosion du carbure de silicium en atmosphère hautement oxydante en fonction de la température et de la composition de l'atmosphère d'application.

L'étude de la cinétique associée au mode passif de corrosion de SiC en présence de mélanges gazeux oxydants à plus basse température ( $> 1700^{\circ}\text{C}$ ) a déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales [OPI99, GOT02, ZHE90-1, RAM01], la plupart fondées sur des méthodes d'analyse thermogravimétrique (ATG). Dans la majorité des cas, l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps suit une loi linéaire-parabolique telle que décrite dans le modèle de Deal et Grove [DEA65]. Cependant, de nombreuses données restent encore à établir afin d'identifier et quantifier l'ensemble des mécanismes mis en jeu dans la corrosion passive en présence de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{O}_2$ . Les méthodes ATG ne permettent en effet pas une approche précise du régime linéaire initial de croissance d'oxyde (du fait des faibles bilans de masse mis en jeu) ou de la corrosion au-delà de  $1600^{\circ}\text{C}$  pour des raisons technologiques. L'objectif de cette étude est d'exploiter les possibilités de la méthode d'interférométrie décrite dans le chapitre 2 de façon à mesurer les constantes de vitesse associées aux régimes linéaires et paraboliques entre  $1550^{\circ}\text{C}$  et  $1850^{\circ}\text{C}$  et de comprendre leurs variations en fonction de la composition du gaz, afin de modéliser les phénomènes mis en jeu dans la corrosion passive.

La cinétique de la croissance de  $\text{SiO}_2$ , ainsi que les mécanismes associés, seront tout d'abord abordés pour les mélanges gazeux secs (système Ar-Si-O-C) puis dans les mélanges gazeux humides (système Ar-Si-O-C-H), afin de permettre une meilleure identification des différents effets liés à la présence de l'hydrogène dans le système.

Une attention particulière sera également apportée aux phénomènes de volatilisation de la couche d'oxyde, mis en jeu dans le modèle paralinéaire d'Opila & Hann [OPI97], et dont la compréhension reste limitée, notamment en raison d'incertitudes sur les grandeurs thermodynamiques des oxy-hydroxydes de silicium. Le modèle décrit dans le chapitre 3 est utilisé pour calculer l'influence des vitesses théoriques de volatilisation de l'oxyde sur le comportement en corrosion du matériau. La comparaison avec les observations expérimentales doit contribuer à la compréhension de ces phénomènes.

## **I) Cinétique de formation de SiO<sub>2</sub> dans les systèmes Ar-Si-O-C**

La corrosion passive de SiC a été étudiée expérimentalement grâce au four de corrosion à effet Joule utilisé dans son mode de fonctionnement en intensité constante. Les échantillons de fibre TEXTRON SCS-6 sont systématiquement prétraités pendant environ 100s en condition active à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=50 Pa de sorte à retirer environ 2µm de SiC, et limiter les impuretés et inhomogénéités de surface. L'existence d'une très fine couche de silice native à la surface du carbure de silicium est en effet observée dans la plupart des cas. L'essai en lui-même consiste à chauffer la fibre par effet Joule à intensité électrique constante pendant la durée souhaitée.

Les enregistrements des trois signaux du pyromètre sont ensuite exploités de façon à estimer la température réelle de l'échantillon en cours de test, et à identifier les temps d'oxydation correspondant à la formation des épaisseurs d'oxyde caractéristiques des différents extrema des courbes de température apparente, selon le principe de la méthode d'interférométrie décrite dans le chapitre 2.

Certains essais réalisés à très haute température sous atmosphère faiblement oxydante n'ont pas permis la quantification de la croissance d'une couche d'oxyde, mais ont conduit à une destruction très rapide de l'échantillon selon le mode actif d'oxydation. Ces résultats ne seront pas discutés dans ce chapitre car la transition active/passive dans l'oxydation de SiC fait l'objet du chapitre 6.

### **1.1) Résultats expérimentaux**

#### **1.1.1) Formation de SiO<sub>2</sub> dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>**

Des essais de corrosion de différentes durées ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques de croissance d'oxyde dans les mélanges argon/dioxyde de carbone entre 1600 et 1850°C. Les figures V.1 et V.2 représentent la variation de l'épaisseur de silice formée respectivement en fonction du temps et en fonction de la racine du temps pour des essais réalisés sous CO<sub>2</sub> pur à différentes températures.

Il apparaît que l'épaisseur d'oxyde croît linéairement avec le temps dans le domaine des faibles épaisseurs, puis linéairement avec la racine du temps lorsque l'épaisseur atteint une certaine valeur critique  $x_c$  comprise entre 700 et 1100nm. La transition entre ces deux régimes apparaît de manière plus évidente sur la représentation  $x = f(\sqrt{t})$  de la figure V.2. La croissance de la couche de silice suit donc une loi linéaire-parabolique telle que celle décrite dans le modèle de Deal & Grove [DEA65]. Si le régime linéaire a pu être identifié et quantifié dans la totalité des essais expérimentaux, le régime parabolique n'a pu l'être que dans le cas des essais suffisamment longs pour permettre sa caractérisation.

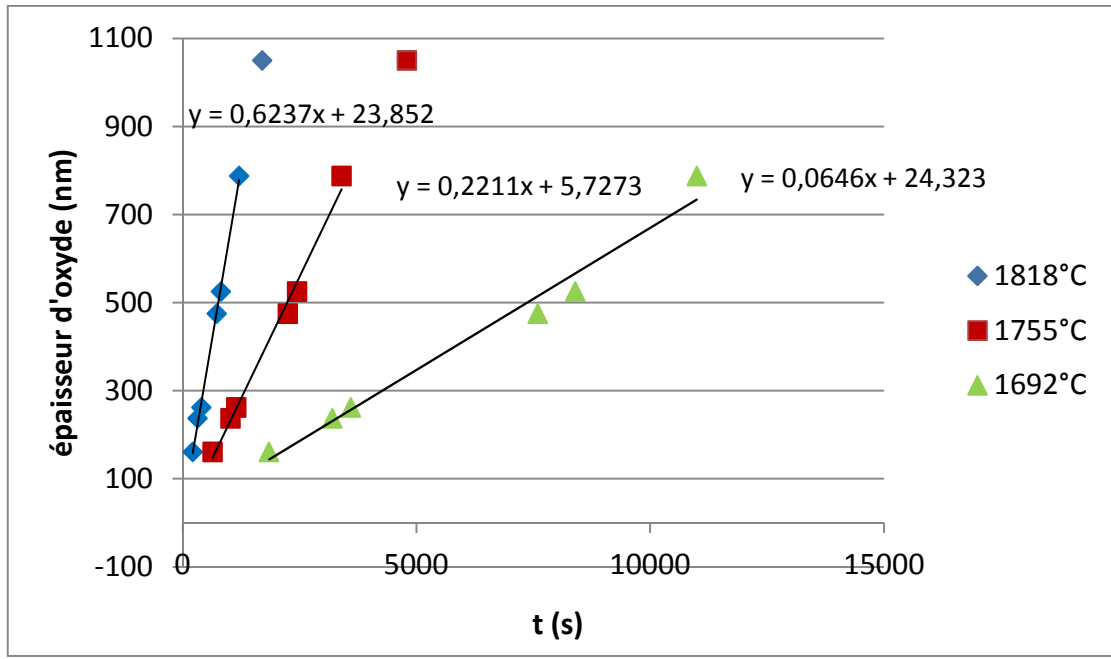


Fig V.1 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction du temps pour des essais de corrosion réalisés sous  $\text{CO}_2$  pur à pression atmosphérique entre 1700 et 1850°C

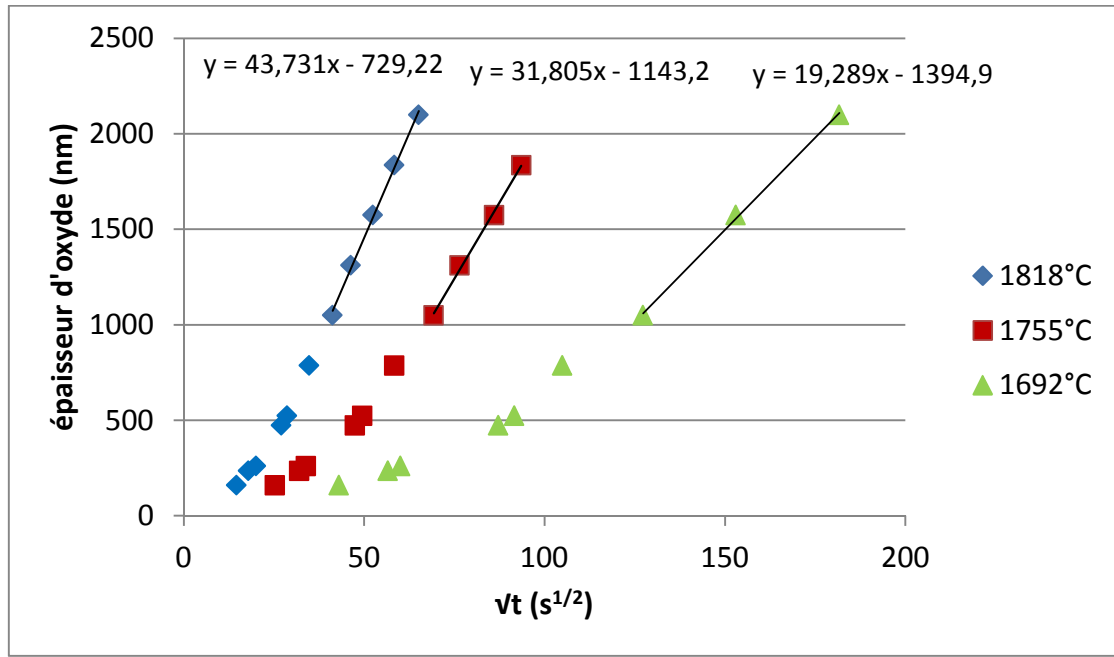
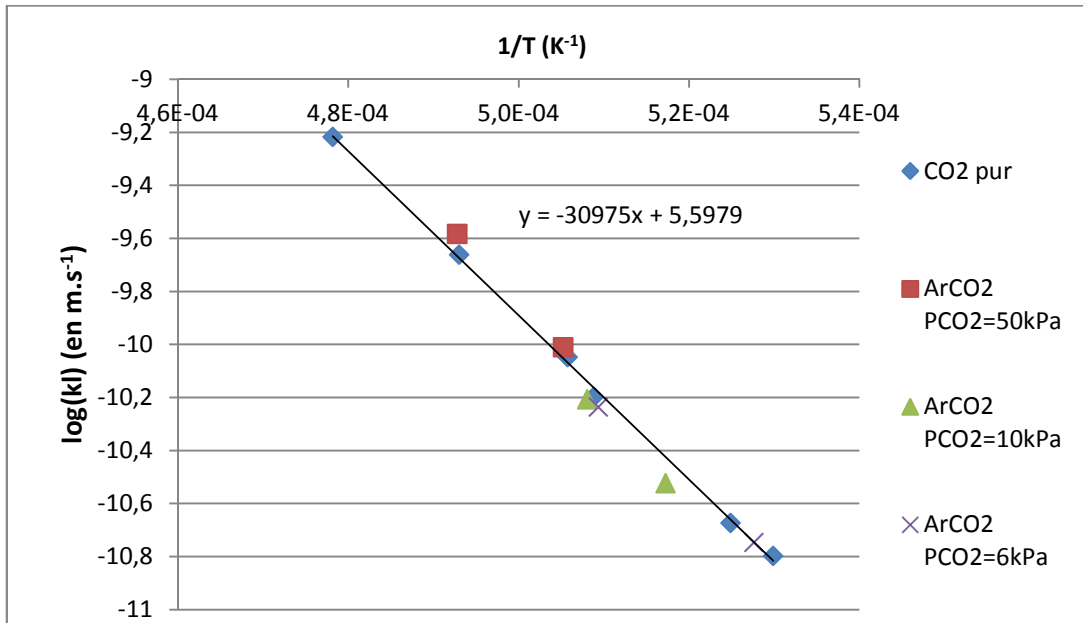


Fig V.2 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction de la racine carrée du temps pour des essais de corrosion mené sous  $\text{CO}_2$  pur à pression atmosphérique entre 1700 et 1850°C

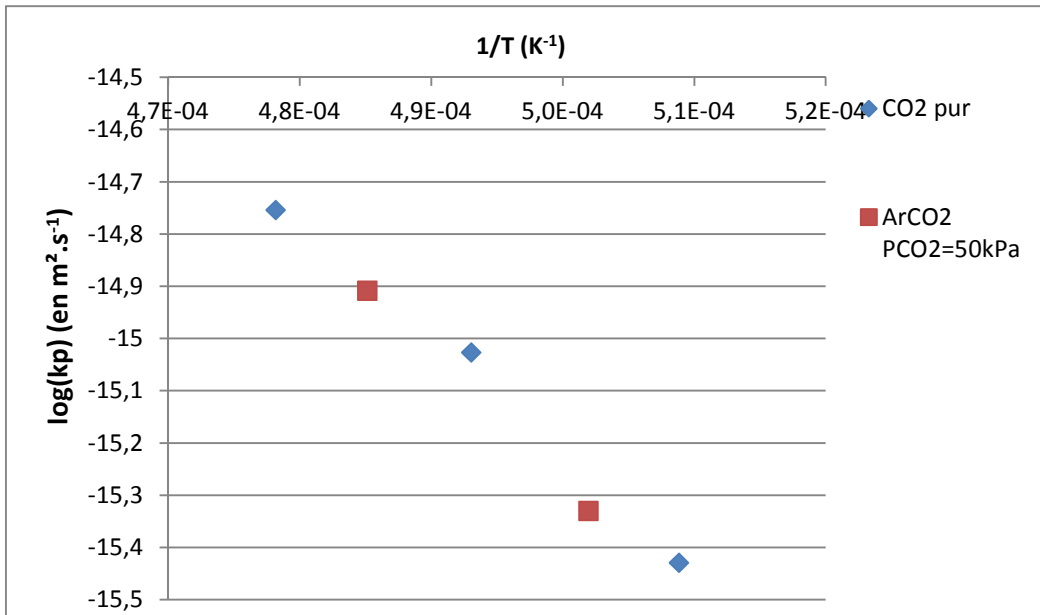
La figure V.3 représente la variation de la constante de vitesse linéaire de croissance de l'oxyde  $k_l$  (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température absolue en ( $\text{K}^{-1}$ ) obtenue lors d'essais réalisés sous des mélanges  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  à pression atmosphérique pour une débit de 100 sccm avec différentes  $P_{\text{CO}_2}$ . Il apparaît que  $k_l$  semble indépendante de la pression partielle en

dioxyde de carbone et obéit à une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est évaluée à  $593 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Fig V.3 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante linéaire de vitesse de corrosion passive pour des mélanges  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  de différentes compositions

La figure V.4 représente la variation de la constante de vitesse parabolique de croissance de l'oxyde  $k_p$  (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température absolue en ( $\text{K}^{-1}$ ) obtenue lors d'essais réalisés sous  $\text{CO}_2$  pur et  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}=50 \text{ kPa}$ ) à pression atmosphérique pour une débit de  $100 \text{ sccm}$ . Il apparaît que  $k_p$  semble également peu dépendante de la pression partielle en dioxyde de carbone et obéit à une loi d'Arrhenius. Les données ne sont cependant pas suffisamment nombreuses pour valider cette hypothèse ou estimer précisément une valeur d'énergie d'activation (elle serait, d'après ces quelques points, de l'ordre de  $400\text{-}500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

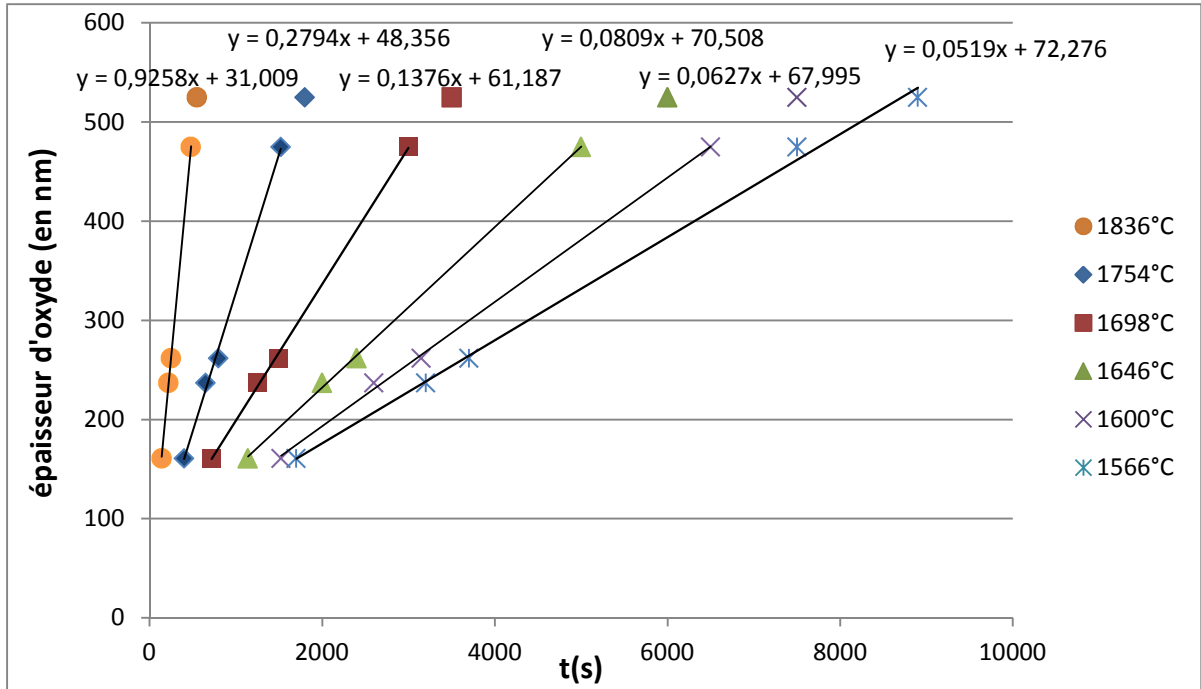


**Fig V.4 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/CO<sub>2</sub> de différentes compositions

### 1.1.2) Formation de SiO<sub>2</sub> dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>

Différents essais de corrosion de différentes durées ont été réalisés afin de déterminer les cinétiques de croissance d'oxyde dans les mélanges argon/dioxygène entre 1600 et 1850°C. Les figures V.5 et V.6 représentent la variation de l'épaisseur de silice formée en fonction du temps et en fonction de la racine du temps respectivement pour des essais réalisés sous O<sub>2</sub> pur à différentes températures.

Il apparaît que la croissance de la couche de silice suit également une loi linéaire-parabolique, avec une épaisseur critique plus faible comprise entre 400 et 800 nm. Si le régime linéaire a pu être identifié et quantifié dans la totalité des essais expérimentaux, le régime parabolique n'a pu l'être que dans le cas des essais suffisamment longs pour permettre son établissement.



**Fig V.5:** Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction du temps pour des essais de corrosion réalisés sous  $O_2$  pur à pression atmosphérique entre 1550°C et 1850°C

Les figures V.7 et V.8 représentent la variation de  $k_i$  et  $k_p$  respectivement en fonction de l'inverse de la température absolue en ( $K^{-1}$ ) obtenue lors d'essais réalisés sous des mélanges Ar/ $O_2$  à pression atmosphérique pour un débit de 100 sccm avec différents  $P_{O_2}$ . Il apparaît qu'à haute température, les deux constantes semblent indépendantes de la pression partielle en dioxygène et obéissent à la même loi d'Arrhenius identifiée avec les mélanges Ar/ $CO_2$  ( $E_a = 593 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $k_i$ ).

A plus basse température, et pour les  $P_{O_2}$  les plus élevées, il est cependant possible de constater que les résultats s'écartent de ces courbes uniques, et que cet écart augmente avec  $P_{O_2}$ .

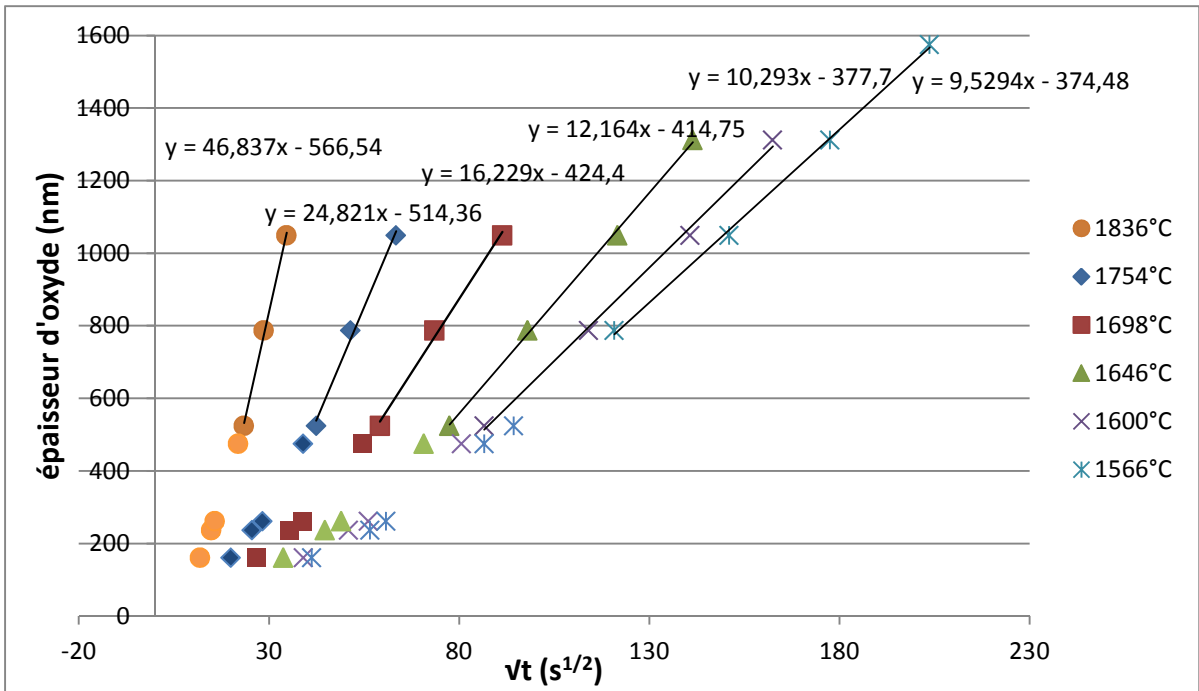


Fig V.6: Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction de la racine carrée du temps pour des essais de corrosion réalisés sous  $O_2$  pur à pression atmosphérique entre 1550°C et 1850°C

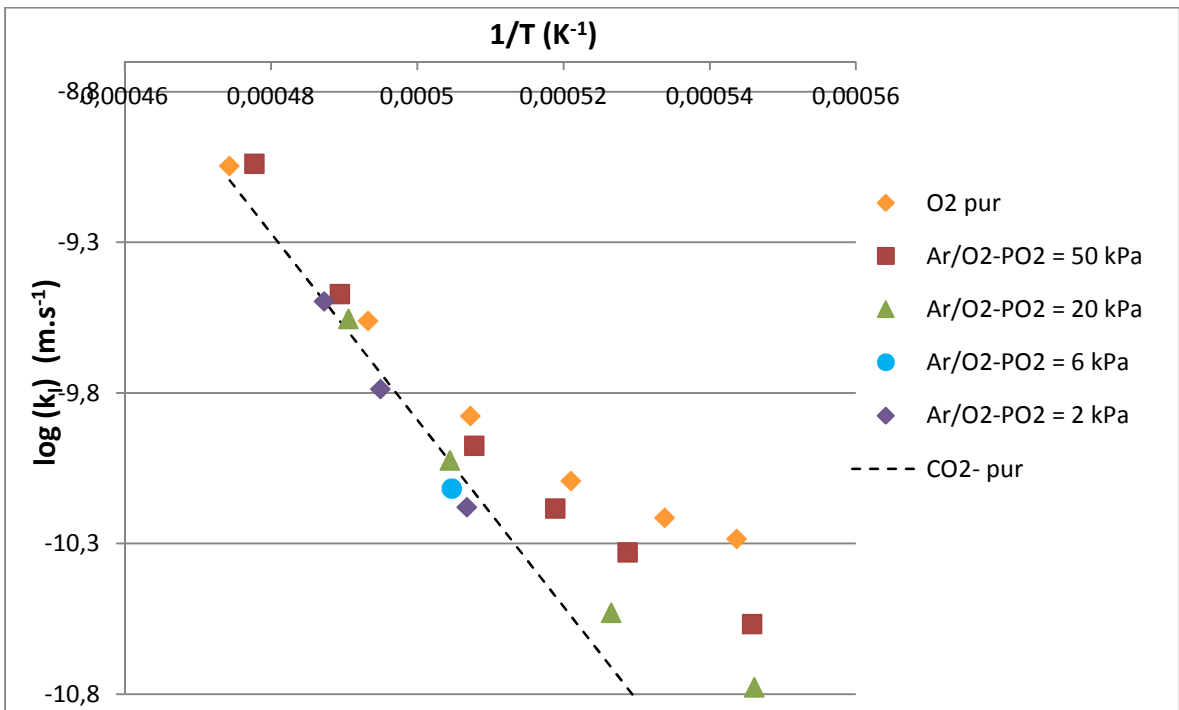
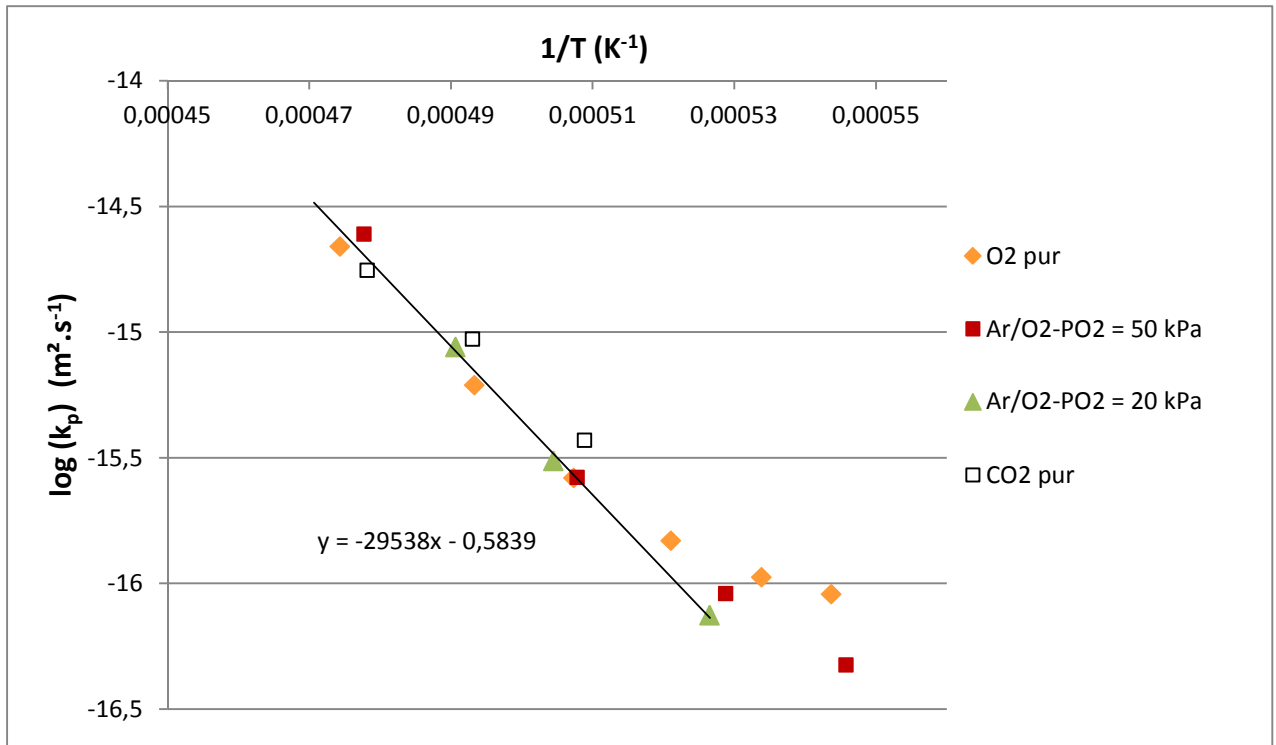


Fig V.7: Diagramme d'Arrhenius de la constante linéaire de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/ $O_2$  de différentes compositions



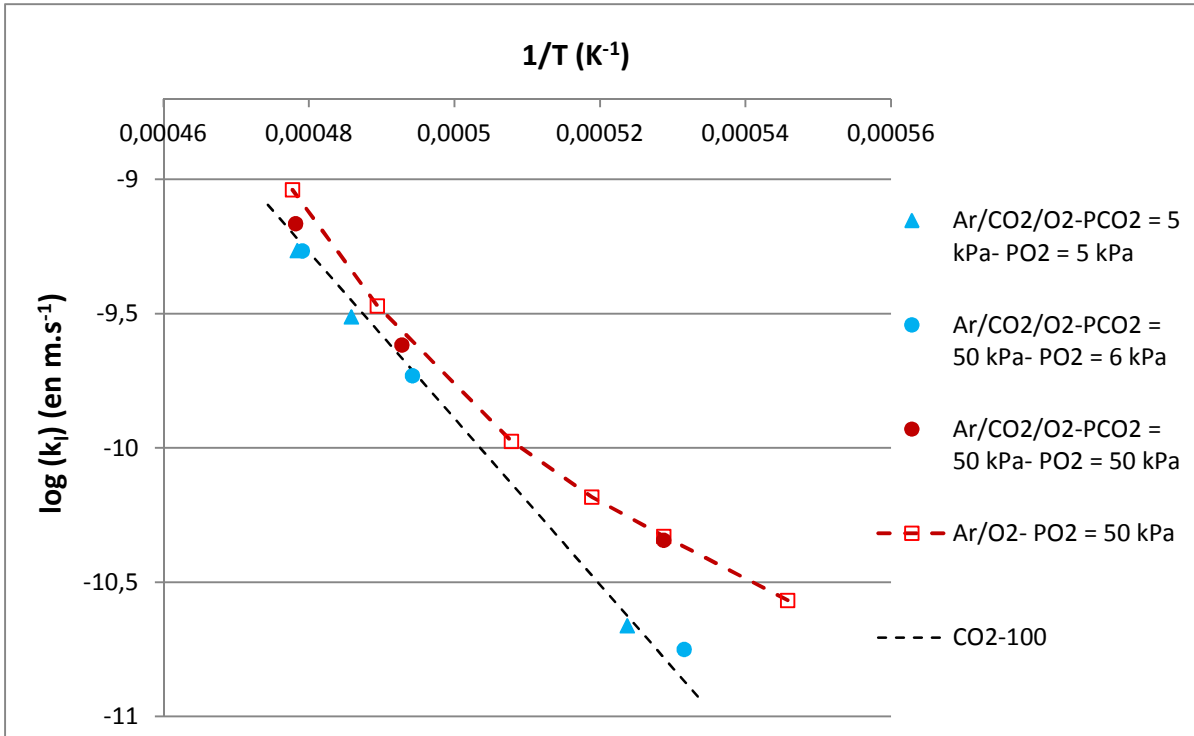


**Fig V.8:** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/O<sub>2</sub> de différentes compositions

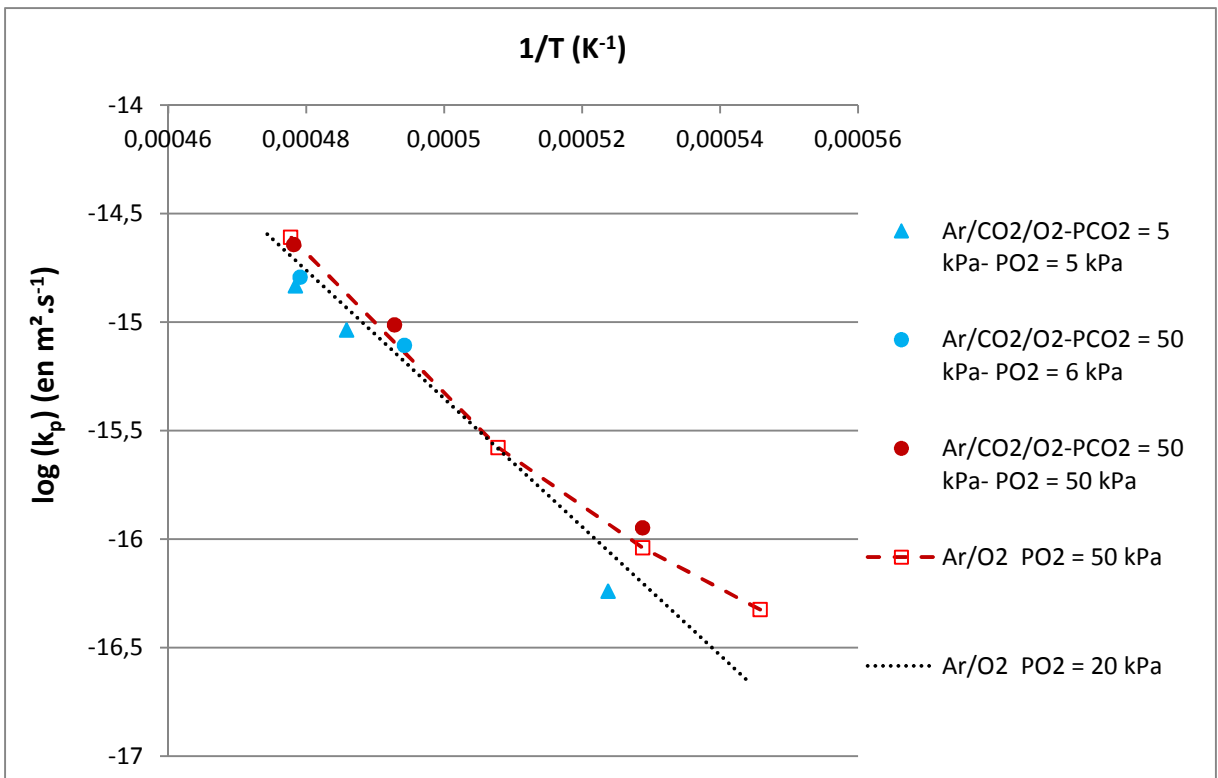
### 1.1.3) Formation de SiO<sub>2</sub> dans les mélanges CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Différents essais de corrosion de différentes durées ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques de croissance d'oxyde dans trois mélanges argon/dioxygène/dioxyde de carbone entre 1600 et 1850°C, afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de couplage entre les effets induits par chacune des deux espèces oxydantes. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps suit une loi linéaire-parabolique dont les constantes linéaires et paraboliques sont représentées en fonction de 1/T dans les figures V.9 et V.10 respectivement.

Il apparaît que les constantes linéaires et paraboliques de formation de l'oxyde mesurées dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sont quasiment égales à celles mesurées dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> présentant des pressions partielles en dioxygène équivalentes. P<sub>CO2</sub> ne semble pas avoir d'influence significative sur k<sub>l</sub> et k<sub>p</sub> dans tout le domaine étudié.



**Fig V.9 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante linéaire de vitesse de corrosion passive pour des mélanges  $\text{Ar}/\text{CO}_2/\text{O}_2$  de différentes compositions à pression atmosphérique, comparaison avec les résultats obtenus dans les mélanges  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (pointillés)



**Fig V.10 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive pour des mélanges  $\text{Ar}/\text{CO}_2/\text{O}_2$  de différentes compositions à pression atmosphérique, comparaison avec les résultats obtenus dans les mélanges  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (pointillés)

## 1.2) Discussion

### 1.2.1) Mécanismes de croissance de la silice dans le système Ar-Si-O-C

La croissance de  $\text{SiO}_2$  lors de la corrosion passive de SiC en présence d' $\text{O}_2$  et/ou  $\text{CO}_2$  à très haute température suit une loi linéaire-parabolique telle que décrite dans le modèle de Deal & Grove [DEA65]. Selon ce modèle :

- Le régime linéaire initial correspond à une cinétique contrôlée par les réactions chimiques à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Les vitesses de croissance de l'oxyde déterminées au cours de cette étude correspondent à des vitesses de consommations de SiC comprises entre 0.5 et 50  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , c'est-à-dire très inférieures aux valeurs caractéristiques des flux de diffusion dans la phase gazeuse déterminés pour les espèces gazeuses dans le mode d'oxydation active (de l'ordre de 10  $\text{mmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Il est donc possible d'exclure la possibilité d'un contrôle cinétique par les phénomènes de transport en phase gazeuse.
- Le régime parabolique correspond à une cinétique contrôlée par la diffusion des espèces au sein de la couche d'oxyde lorsque cette dernière est suffisamment épaisse.

L'analyse de l'évolution des constantes linéaires et paraboliques en fonction de la température et de la composition du mélange gazeux permet d'approximer  $k_l$  et  $k_p$  comme la somme de deux termes dans le système Ar-Si-O-C :

- Le premier est prédominant à haute température et faible  $P_{\text{O}_2}$ , et indépendant de la composition du gaz.
- Le second est prédominant à basse température et forte  $P_{\text{O}_2}$ , et augmente avec  $P_{\text{O}_2}$

Ce comportement est très similaire à celui observé à plus basse température et plus faible  $P_{\text{O}_2}$  par Goto & al. (SiC  $\beta$  CVD) [GOT02] et Zheng & al. [ZHE90-1] (SiC  $\alpha$  fritté) dans les mélanges Ar/ $\text{O}_2$ . Ces auteurs en ont déduit que la croissance de l'oxyde faisait intervenir deux mécanismes en parallèle : le premier impliquant des lacunes d'oxygène  $\text{V}_{\text{O}}^{2+}$  dans l'oxyde (où, de la même façon, d'ion  $\text{O}^{2-}$  par échange dans le « réseau ») et le second impliquant une espèce oxydante dissoute dans la couche d'oxyde [ZHE90-2].

#### 1.2.1.1) Mécanisme lacunaire

Le mécanisme lacunaire de croissance de  $\text{SiO}_2$  lors de la corrosion passive de SiC correspond au comportement observé à haute température et  $P_{\text{O}_2}^b$  faible. Il est résumé dans

la figure V.11. Il suppose la présence d'une couche d'oxyde initiale de très faible épaisseur et se déroule selon les trois étapes suivantes :

- 1) Une réaction chimique à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> donnant lieu à la formation de silice. Si cette étape est limitante dans le régime linéaire correspondant aux fines épaisseurs d'oxyde, il est possible d'écrire la vitesse de croissance de la façon suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 = \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} r_{\text{lac}} \quad (\text{Eq. V. 1})$$

où  $r_{\text{lac}}$  est la vitesse molaire de formation de SiO<sub>2</sub> par unité de surface en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que la vitesse de cette réaction était indépendante de la composition de la phase gazeuse, et de la nature des espèces oxydantes qu'elle contient (O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>). L'énergie d'activation apparente associée à cette réaction est estimée à une valeur très élevée (593 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Ces deux observations peuvent indiquer qu'il s'agit d'une réaction chimique entre phases condensées. Cette réaction n'est pas discutée dans le modèle de Zheng & al. qui se limite à la description du régime parabolique. Dans la continuité de ce modèle, il est possible de supposer que cette réaction est également à l'origine de la génération des lacunes d'oxygène au sein de l'oxyde. Une analyse approfondie est cependant nécessaire pour définir la nature exacte de cette réaction.

Les résultats obtenus permettent d'associer des valeurs numériques à la constante de vitesse linéaire, de sorte que :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 = 3,9619 \times 10^5 \exp\left(-\frac{593 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. V. 2})$$

**Remarque :** L'interprétation faite par le modèle de Deal-Grove du régime linéaire comme correspondant à une limitation de la cinétique de croissance par une réaction à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> est contestée par plusieurs auteurs [WAT06, WAN10] qui l'associent plutôt à une cinétique limitée par un phénomène de diffusion à travers une couche d'épaisseur fine et constante située à proximité de l'interface, et pour laquelle les coefficients de diffusion sont très faibles. Selon cette hypothèse, le régime linéaire associé à un  $k_1$  indépendant de la composition du gaz identifié lors de cette étude correspondrait alors à une cinétique limitée par la diffusion des lacunes à travers cette fine couche intermédiaire.

- 2) La diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons au sein de l'oxyde de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> vers la surface SiO<sub>2</sub>/gaz. Cette étape est limitante dans le régime parabolique correspondant aux fortes épaisseurs de silice pour lequel la vitesse de croissance de l'oxyde peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} = \frac{1}{3} \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} J_{V_0^{2+}} \quad (\text{Eq. V. 3})$$

où  $J_{V_0^{2+}}$  est le flux molaire des lacunes d'oxygène dans l'oxyde en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  qui peut s'écrire [JAC93] :

$$J_{V_0^{2+}} = \frac{D_{V_0^{2+}} \left( [V_0^{2+}]^i - [V_0^{2+}]^s \right)}{x} = \frac{D_{V_0^{2+}} K_{V_0^{2+}} \left( P_{O_2}^i{}^{-\frac{1}{6}} - P_{O_2}^s{}^{-\frac{1}{6}} \right)}{\frac{1}{4^{\frac{1}{3}} x}} \quad (\text{Eq. V. 4})$$

où  $D_{V_0^{2+}}$  est le coefficient de diffusion des lacunes dans l'oxyde en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $K_{V_0^{2+}}$  est la constante d'équilibre associée à la réaction de formation des lacunes à partir des éléments simples,  $[V_0^{2+}]^i$  et  $P_{O_2}^i$  sont respectivement la concentration en lacunes (en  $\text{mol.m}^{-3}$ ) et la pression partielle en dioxygène (en atm) à l'interface SiC/oxyde et  $[V_0^{2+}]^s$  et  $P_{O_2}^s$  sont les mêmes grandeurs mais à l'interface oxyde/gaz. La thermodynamique permet de montrer que dans le domaine étudié,  $P_{O_2}^i$  (comprise entre  $10^{-18}$  et  $10^{-16}$  atm) est toujours très inférieure à  $P_{O_2}^s$  qui est voisine de la pression partielle en dioxygène dans le gaz en volume  $P_{O_2}^b$  (entre 0,01 et 1 atm). Il est donc possible de négliger  $P_{O_2}^s{}^{-1/6}$  devant  $P_{O_2}^i{}^{-1/6}$  et donc d'écrire :

$$\frac{k_p}{2x} = \frac{1}{3} \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} \frac{D_{V_0^{2+}} K_{V_0^{2+}} \left( P_{O_2}^i{}^{-\frac{1}{6}} \right)}{\frac{1}{4^{\frac{1}{3}} x}} \quad (\text{Eq. V. 5})$$

Soit :

$$k_p = \frac{2^{\frac{1}{3}}}{3} \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} D_{V_0^{2+}} K_{V_0^{2+}} \left( P_{O_2}^i{}^{-\frac{1}{6}} \right) \quad (\text{Eq. V. 6})$$

La constante parabolique associée au mécanisme lacunaire ne dépend pas directement de la composition du gaz. L'énergie d'activation apparente estimée à  $565 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspond à la somme de l'énergie d'activation associée à  $D_{V_0^{2+}}$  et à l'enthalpie associée à  $K_{V_0^{2+}}$ . Il est intéressant de constater que les énergies d'activation de  $k_p$  et de  $k_l$  sont très voisines. Cela signifie que l'épaisseur d'oxyde critique correspondant à la transition entre le régime linéaire et le régime parabolique ( $x_c = k_p/2k_l$ ) est quasiment indépendante de la température et de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ .

**Remarque :** Certains auteurs interprètent l'indépendance de  $k_p$  vis-à-vis de la composition de la phase gazeuse à une cinétique limitée par la diffusion des molécules de CO interstitiel de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> vers la surface de l'oxyde [WAN10]. Dans le cadre de cette étude, il est possible de montrer que cette interprétation n'est pas cohérente avec les résultats expérimentaux puisqu'à une température donnée,  $k_p$  est susceptible d'atteindre des valeurs supérieures à la valeur commune correspondant au mécanisme lacunaire, notamment lorsque  $P_{O_2}$  augmente

(cf. figure V.8). Cela signifierait que CO est susceptible de diffuser plus vite lorsque  $P_{O_2}$  augmente, ce qui est difficile à justifier physiquement.

- 3) Les échanges à la surface de l'oxyde, comprenant la désorption de CO(g), et l'annihilation des lacunes selon une réaction du type :

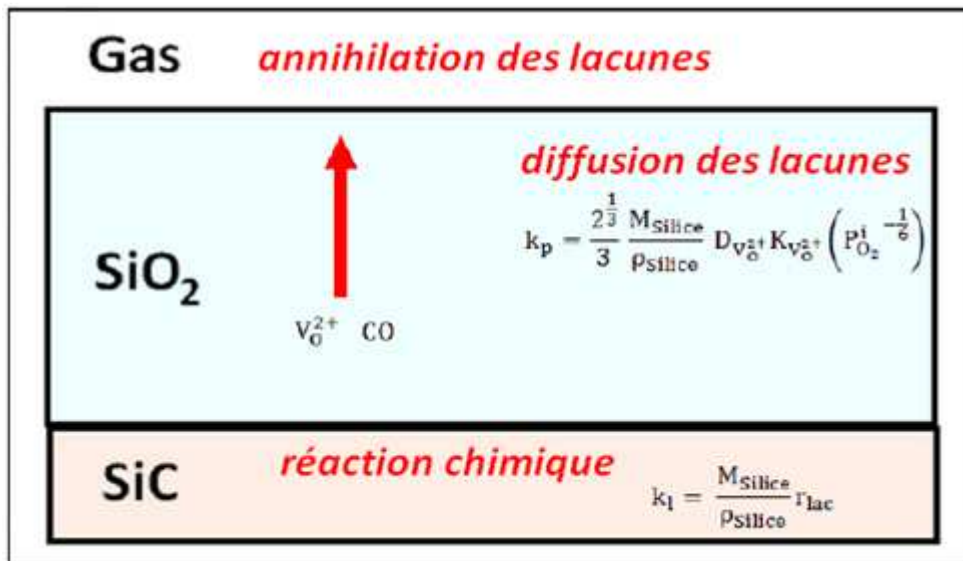
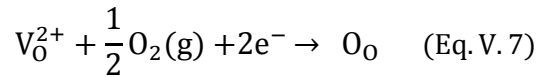


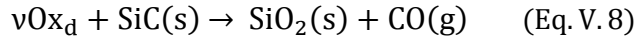
Fig V.11 : Description schématique du mécanisme lacunaire de croissance de  $SiO_2$

**Remarque:** selon Doremus, l'énergie d'activation correspondant au régime parabolique associé à ce mécanisme ( $565 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans notre cas) est trop faible pour correspondre au déplacement des lacunes d'oxygène au sein de l'oxyde d'un point de vue théorique [DOR04]. Plusieurs auteurs ont proposé un modèle selon lequel SiO (g) est formé à l'interface SiC/ $SiO_2$ , diffuse dans l'oxyde et est oxydé par des molécules d'oxydant dissoutes pour former  $SiO_2$  [TAK97]. Cependant, dans le cadre de cette étude, le modèle de Zheng a été préféré à ce dernier modèle, car l'énergie d'activation associée à la diffusion de SiO (g) ( $307 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [SAS90]) dans la silice est presque deux fois inférieure à celle que nous avons déterminée.

#### 1.2.1.2) Mécanisme impliquant une espèce oxydante dissoute

Le mécanisme de croissance de  $SiO_2$  impliquant une espèce oxydante dissoute correspond au comportement observé à basse température et  $P_{O_2}^b$  élevée. Il est schématisé dans la figure V.12 et se déroule selon les trois étapes suivantes :

- 1) La réaction d'oxydation SiC à son interface avec l'oxyde par l'espèce oxydante dissoute  $Ox_d$ .



où  $v$  est un coefficient stœchiométrique. Cette étape est limitante dans le régime linéaire correspondant aux fines épaisseurs d'oxyde, et il est alors possible d'écrire la vitesse de croissance de la façon suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k_l = \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} r_{\text{Ox}_d} \quad (\text{Eq. V. 9})$$

où  $r_{\text{Ox}_d}$  est la vitesse de la réaction V.8 par unité de surface en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse dépend de la concentration de l'espèce dissoute, et donc indirectement de  $P_{\text{O}_2}^b$  selon un ordre partiel apparent. Le fait que le mécanisme lacunaire soit prépondérant dans la majorité du domaine étudié rend délicate l'isolation de la contribution de ce mécanisme et donc la quantification de cet ordre partiel apparent, et de l'énergie d'activation correspondant à cette réaction.

- 2) La diffusion de l'espèce oxydante dissoute. Cette étape est limitante dans le régime parabolique correspondant aux fortes épaisseurs de silice pour lequel la vitesse de croissance de l'oxyde peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} = v \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} J_{\text{Ox}_d} \quad (\text{Eq. V. 10})$$

où  $J_{\text{Ox}_d}$  est le flux molaire de l'espèce oxydante dissoute en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et peut s'écrire :

$$J_{\text{Ox}_d} = \frac{D_{\text{Ox}_d}([\text{Ox}_d]^s - [\text{Ox}_d]^i)}{x} \approx \frac{D_{\text{Ox}_d} K_{\text{Ox}_d} (P_{\text{O}_2}^{s\ n} - P_{\text{O}_2}^{i\ n})}{x} \quad (\text{Eq. V. 11})$$

où  $D_{\text{Ox}_d}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce dissoute dans l'oxyde en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $K_{\text{Ox}_d}$  est la constante d'équilibre associée à la réaction de formation de l'espèce dissoute à partir du dioxygène gazeux (loi de Henry),  $n$  est un indice dépendant de la nature de l'espèce dissoute, et  $[\text{Ox}_d]^i$  et  $[\text{Ox}_d]^s$  sont les concentrations en espèce dissoute (en  $\text{mol.m}^{-3}$ ) à l'interface SiC/oxyde et à la surface oxyde/gaz respectivement. La thermodynamique permet de montrer que dans le domaine étudié,  $P_{\text{O}_2}^i$  (comprise entre  $10^{-18}$  et  $10^{-16}$  atm) est toujours très inférieure à  $P_{\text{O}_2}^s$  qui s'apparente à la pression partielle en dioxygène dans le gaz en volume  $P_{\text{O}_2}^b$  (entre 0,01 et 1 atm). Il est donc possible de négliger  $(P_{\text{O}_2}^i)^n$  devant  $(P_{\text{O}_2}^s)^n$  et donc d'écrire :

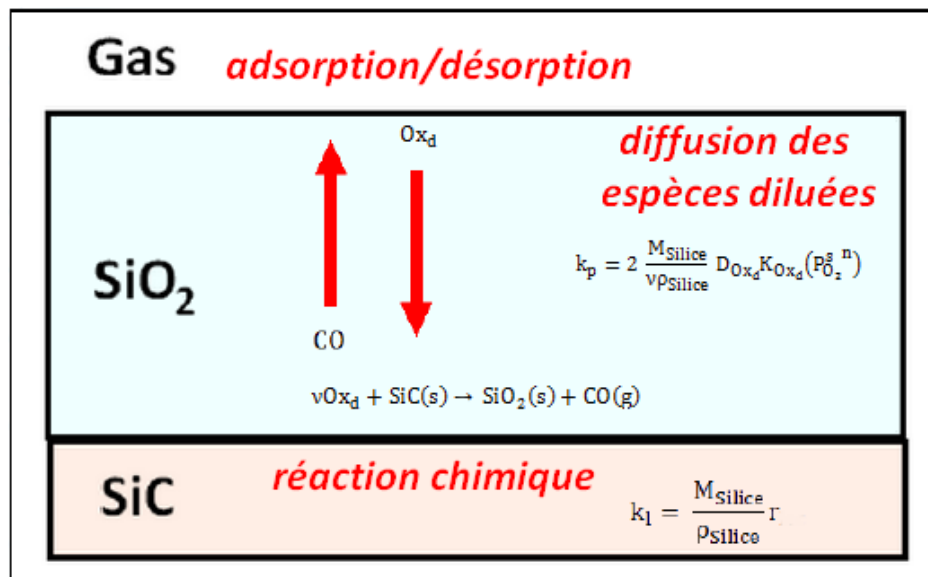
$$\frac{k_p}{2x} = \frac{1}{v} \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} \frac{D_{\text{Ox}_d} K_{\text{Ox}_d} (P_{\text{O}_2}^{b\ n})}{x} \quad (\text{Eq. V. 12})$$

Soit :

$$k_p = 2 \frac{M_{\text{Silice}}}{\nu \rho_{\text{Silice}}} D_{\text{O}_{x_d}} K_{\text{O}_{x_d}} \left( P_{\text{O}_2}^{b_n} \right) \quad (\text{Eq. V. 13})$$

La constante parabolique associée à ce mécanisme dépend de  $P_{\text{O}_2}^b$  selon un ordre apparent  $n$  qui permet en théorie d'identifier la nature de l'espèce dissoute dans l'oxyde [SOU06].

- 3) L'adsorption de l'espèce oxydante dissoute et la désorption de  $\text{CO}(\text{g})$  à la surface oxyde/gaz



**Fig V.12 :** Description schématique du mécanisme de croissance de  $\text{SiO}_2$  impliquant une espèce dissoute

Ces étapes sont toujours supposées très rapides devant celles décrites précédemment et ne sont donc pas traitées par le modèle de Deal & Grove.

### 1.2.1.3) Limites du modèle de Deal & Grove

Le modèle de Deal-Grove décrit la croissance de silice selon un mécanisme linéaire unique, et non selon deux mécanismes différents fonctionnant en parallèle. En théorie, il est possible de supposer que dans le domaine de température correspondant à la transition entre les domaines de prédominance des deux mécanismes (entre 1600 et 1700°C sous  $\text{O}_2$  pur par exemple), il ne soit pas possible de découpler simplement les effets de ces derniers. En effet, le modèle de Deal-Grove n'est plus valable s'il existe un phénomène significatif d'annihilation des lacunes par l'espèce oxydante dissoute au sein de l'oxyde.

Il a été montré que le modèle de Deal & Grove n'est pas valable pour les couches de silice de très faibles épaisseurs (de l'ordre de 10nm) dont la croissance est quasi-instantanée [WOL98]. L'extrapolation en  $t = 0$  des courbes  $x = f(t)$  obtenues expérimentalement selon

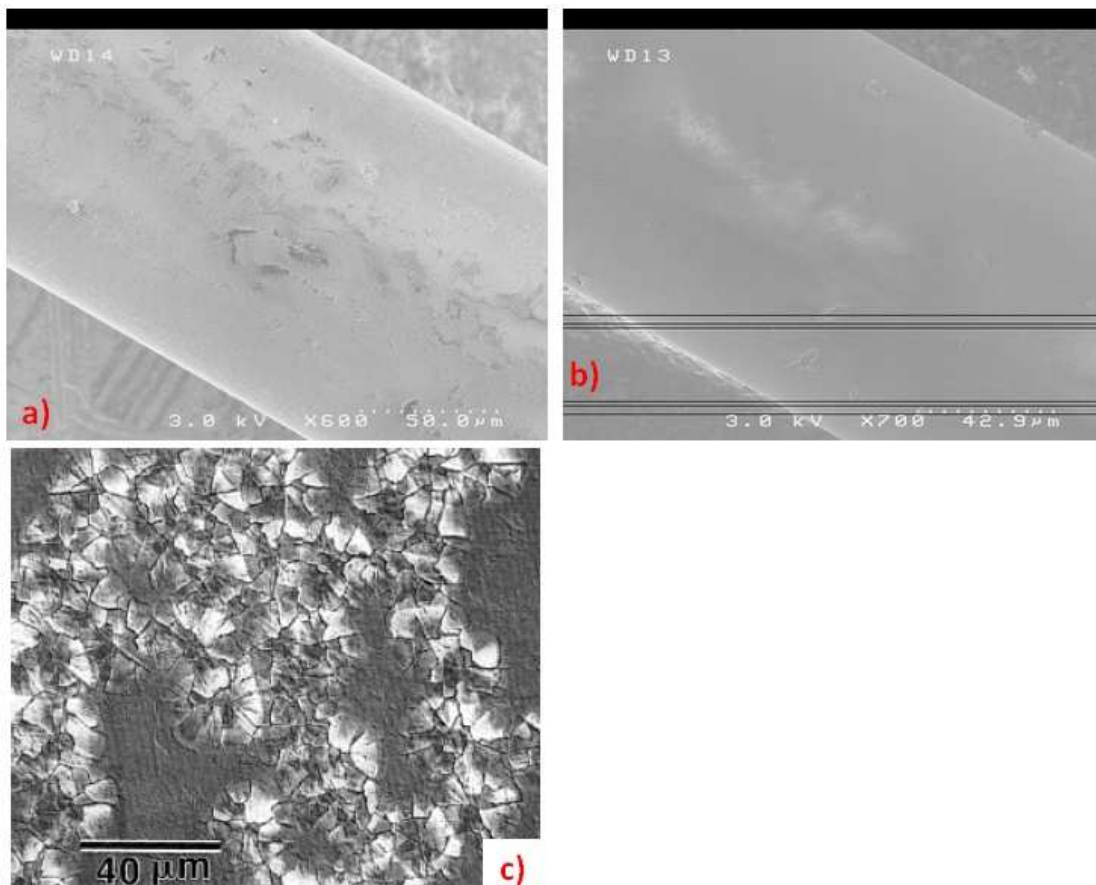


une loi linéaire-parabolique (figures V.1 et V.5) indique l'existence d'une épaisseur à l'origine comprise entre 20 et 80 nm qui peut être assimilée à l'épaisseur de silice native toujours présente à la surface du carbure de silicium.

### 1.2.2) Caractérisation de l'oxyde formé

Il a été rapporté dans la littérature que la cristallisation de l'oxyde  $\text{SiO}_2$  formé par oxydation de SiC pouvait devenir significative au-dessus de  $1300^\circ\text{C}$  [JAC93, COS81]. Cette cristallisation se traduit par la formation de sphérulites de cristobalite et serait à l'origine d'un ralentissement du transport des espèces oxydantes dans l'oxyde, et donc d'une diminution de  $k_p$  [OGB97, COS81].

Des observations au microscope électronique à balayage de la surface des échantillons traités à  $1634^\circ\text{C}$  pendant 50 000s sous  $\text{CO}_2$  pur et à  $1654^\circ\text{C}$  pendant 10 000s sous  $\text{Ar/O}_2$ ,  $P_{\text{O}_2} = 50$  kPa à pression atmosphérique sont présentées en figure V.13 et comparées à celles rapportées par Ogbuji pour un échantillon de SiC traité air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 50h. La morphologie caractéristique d'une cristallisation, même partielle, de la couche d'oxyde n'a pu être mise en évidence dans le cas des échantillons obtenus après traitement au cours de cette étude.



**Fig V.13:** Observations au microscope électronique à balayage de la surface des échantillons SCS-6 traités à pression atmosphérique à  $1654^\circ\text{C}$  pendant 10 000s sous  $\text{Ar/O}_2$ ,  $P_{\text{O}_2} = 50$  kPa (a), à  $1634^\circ\text{C}$  pendant 50 000s sous  $\text{CO}_2$  pur (b) et pour un échantillon de SiC traité air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 50h par Ogbuji (c) [OGB97].

Il est possible de supposer que l'oxyde formé lors des essais réalisés au cours de cette étude est principalement amorphe, et que le court traitement en oxydation active réalisé avant chaque essai a permis l'élimination des impuretés pour accélérer significativement la dévitrification de la silice à très haute température [OPI95].

Cette hypothèse est en accord avec les observations de Ramberg & al. selon lesquelles le changement de mécanisme prépondérant à haute température n'est pas observé dans le cas où l'oxyde formé est cristallin [RAM01].

Bien que cette transition s'étende sur un domaine de température, le passage à l'état liquide de l'oxyde est donné à 1725°C dans le diagramme de phase binaire Si-O, c'est-à-dire dans le domaine de température étudié (1550°C – 1800°C) [SCH04]. La méthode expérimentale employée pour cette étude ne permet cependant pas de différencier in-situ un oxyde vitreux d'un oxyde liquide, et ne permet pas de conclure précisément sur l'état de la silice. Il est cependant possible de remarquer que si ce passage à l'état liquide se produit dans le domaine considéré, il ne semble pas avoir de conséquence significative sur les cinétiques de croissance de l'oxyde, comme l'illustre la figure V.3 dans laquelle il est possible de constater que les constantes de vitesse linéaires mesurées sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub> suivent la même loi d'Arrhenius de 1550°C à 1800°C sans rupture de pente visible.

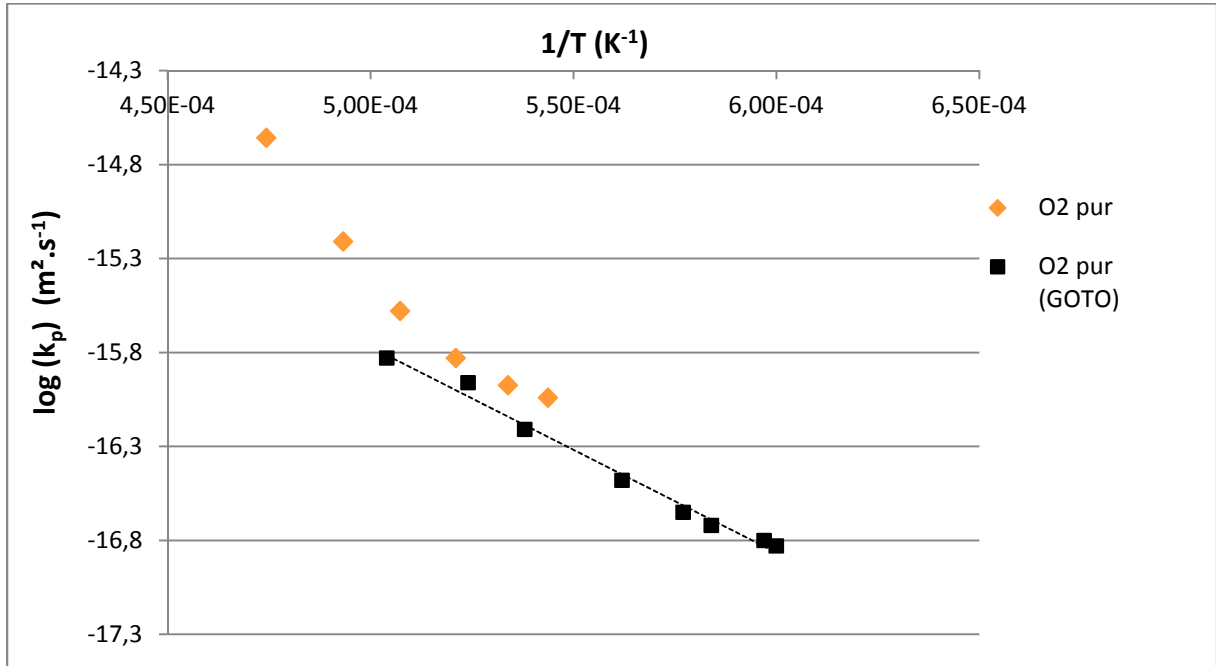
### 1.2.3) Comparaison avec la bibliographie

Goto & al. [GOT02] ont étudié la corrosion passive de SiC  $\beta$  en présence de mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et CO/CO<sub>2</sub>, entre 1400°C et 1700°C par thermogravimétrie. Les valeurs obtenues par ces auteurs pour les constantes linéaires et paraboliques en termes de bilans de masse ont été converties respectivement en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  en considérant la densité de la silice amorphe égale à 2180  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et en supposant la conversion idéale de tout le SiC réactif en SiO<sub>2</sub> condensée.

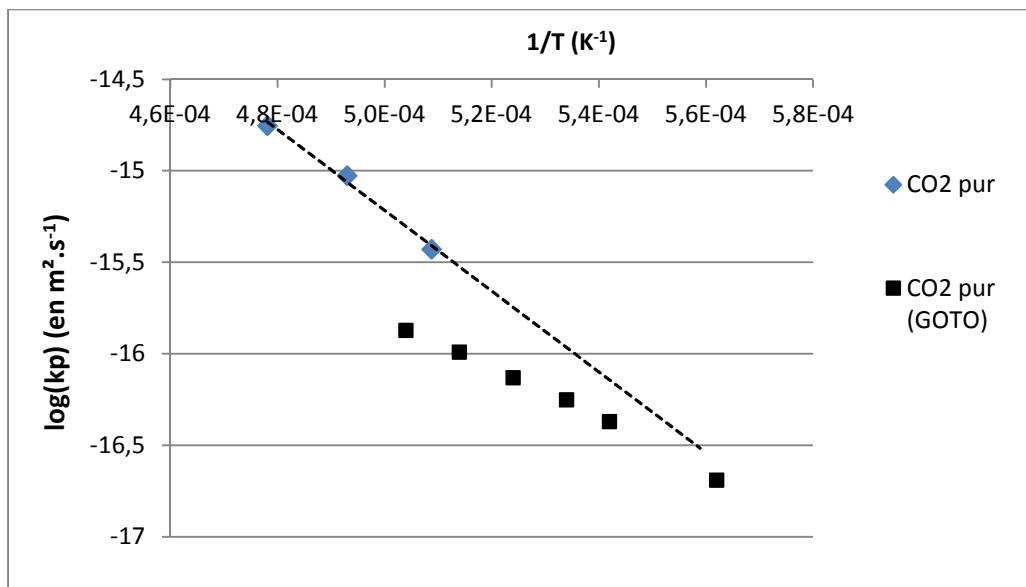
Goto & al. ont mis en évidence le mécanisme lacunaire de formation de l'oxyde en constatant des  $k_l$  indépendantes de  $P_{\text{O}_2}$  et des  $k_p$  indépendantes de la composition du gaz pour les faibles pressions partielles en dioxygène. En revanche, ils attribuent à ces constantes de réaction des énergies d'activation (94-164  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $k_l$  et 210  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $k_p$ ) qui sont très inférieures à celles que nous avons déterminées (593  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $k_l$  et 565  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $k_p$ ). De même, notre estimation de l'énergie d'activation correspondant au  $k_p$  (565  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour le mécanisme lacunaire est également très supérieure à celle de 230-400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  déterminée par différents auteurs à basse température avec le SiC  $\alpha$  [RAM01, NAR90, ZHE90-1].

Les figures V.13 et V.14 représentent la comparaison des résultats de Goto & al. avec les nôtres pour les constantes paraboliques obtenues sous O<sub>2</sub> pur et CO<sub>2</sub> pur respectivement. Il apparaît que ces valeurs présentent un bon accord dans le domaine de prédominance du

mécanisme impliquant des espèces dissoutes, mais pas aux plus hautes températures, dans le domaine de prédominance du mécanisme lacunaire.



**Fig V.13:** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive sous  $\text{O}_2$  pur à pression atmosphérique, comparaison avec la littérature [BIBLIO]



**Fig V.14 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive sous  $\text{CO}_2$  pur à pression atmosphérique, comparaison avec la littérature [BIBLIO]

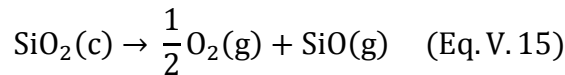
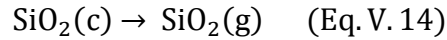
L'écart entre ces résultats peut provenir :

- d'une influence du traitement préalable en conditions d'oxydation active sur la vitesse associée au mécanisme lacunaire

- de la non vérification de l'hypothèse de conversion idéale de SiC(s) en SiO<sub>2</sub>(c). C'est le cas s'il existe des mécanismes en concurrence avec la formation de la silice, susceptibles d'influencer le bilan de masse mesuré par ATG, comme par exemple la formation de SiO(g) à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4) Influence de la volatilisation de l'oxyde

La thermodynamique prévoit que la volatilisation de la silice dans le système Ar-Si-O-C est principalement la conséquence des réactions V.14 et V.15.



La vitesse théorique de volatilisation de l'oxyde au sein du four de corrosion à effet Joule  $k_{\text{vap}}$  (en m.s<sup>-1</sup>) a été calculée entre 1700°C et 1800°C en présence de différentes compositions du mélange gazeux correspondant au domaine de prédominance du mécanisme lacunaire, en utilisant la méthode aux volumes finis décrite dans le chapitre 2 et en supposant les réactions V.14 et V.15 limitées par la diffusion des espèces produites au sein de la phase gazeuse. La table V.1 représente les résultats obtenus.

Théoriquement, la constante linéaire nette de vitesse de formation de l'oxyde dans le domaine de prédominance du mécanisme lacunaire déterminée expérimentalement peut s'exprimer comme la différence entre une constante de vitesse brute  $k_{\text{l,lac}}$  (en m.s<sup>-1</sup>) et la vitesse de volatilisation  $k_{\text{vap}}$  selon l'équation V.16

$$k_1 = k_{\text{l,lac}} - k_{\text{vap}} \quad (\text{Eq. V. 16})$$

<b>Mélange</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>k_1 \text{ net (m.s}^{-1}\text{)}</math></b>	<b><math>k_{\text{vap}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}</math></b>	<b><math>k_{\text{l,lac}} \text{ brut (m.s}^{-1}\text{)}</math></b>
Ar/CO <sub>2</sub> P <sub>CO2</sub> = 6kPa	1690	5.79E-11	6.19E-11	1.20E-10
Ar/CO <sub>2</sub> P <sub>CO2</sub> = 50kPa	1706	9.74E-11	4.36E-11	1.41E-10
CO <sub>2</sub> pur	1692	6.34E-11	2.84E-11	9.18E-11
Ar/O <sub>2</sub> P <sub>O2</sub> = 2kPa	1700	6.62E-11	3.39E-11	1.00E-10
Ar/CO <sub>2</sub> P <sub>CO2</sub> = 50kPa	1788	3.86E-10	2.39E-10	6.24E-10
CO <sub>2</sub> pur	1818	6.05E-10	3.12E-10	9.17E-10
O <sub>2</sub> pur	1835	8.99E-10	3.12E-10	1.21E-09

**Table V.1** : Résultats obtenus lors des calculs de la vitesse de volatilisation de l'oxyde et de la vitesse brute de croissance dans certains mélanges du système Ar-Si-O-C à pression atmosphérique

Le modèle prévoit des valeurs de vitesse de volatilisation de l'oxyde qui représentent entre 30% et 100% de la vitesse linéaire nette de croissance de l'oxyde, et met ainsi en évidence la possibilité d'une influence significative des réactions V.14 et V.15 sur les phénomènes observés lors de la corrosion passive de SiC

Une étude expérimentale de l'influence du débit gazeux sur la constante linéaire nette de vitesse de croissance de l'oxyde en régime d'écoulement régi par la convection forcée est nécessaire pour quantifier cette influence et vérifier ces conclusions théoriques.

### 1.3) Bilan et perspectives

La croissance de SiO<sub>2</sub> lors de la corrosion passive de SiC dans le système Ar-Si-C-O suit une loi linéaire-parabolique et fait intervenir deux mécanismes concurrents :

- Un mécanisme lacunaire, prépondérant à haute température, qui est associé à une cinétique quasiment indépendante de la composition du mélange gazeux.
- Un mécanisme faisant intervenir une espèce oxydante dissoute, prépondérant à basse température et P<sub>O<sub>2</sub></sub> élevée. Ce mécanisme n'est plus mis en évidence au-delà de 1750°C, y compris lorsque P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 atm. Des essais supplémentaires, à plus basse température, où sous des pressions en dioxygène supérieures à la pression atmosphérique pourraient permettre d'obtenir des données quantitatives plus précises sur ce mécanisme

La complexité des phénomènes mis en évidence dans l'étude expérimentale de la croissance de l'oxyde lors de la corrosion passive de SiC à très haute température souligne la nécessité de développer de nouveaux modèles plus détaillés que le modèle analytique proposé par Deal & Grove [DEA65], et intégrant en particulier les phénomènes de diffusion et de réaction chimique des espèces dissoutes et des lacunes au sein de l'oxyde.

Une étude théorique *ab initio* est également nécessaire afin de mieux comprendre le mécanisme lacunaire et notamment les réactions chimiques à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> qu'il fait intervenir. Expérimentalement, une meilleure compréhension de ces mécanismes à l'échelle microscopique pourrait être obtenue grâce à des essais utilisant le marquage isotopique, et plus particulièrement celui de l'élément silicium [VIC07].

Les résultats théoriques obtenus par le modèle fondé sur l'hypothèse d'une cinétique de volatilisation de l'oxyde limitée par la diffusion de SiO(g) et SiO<sub>2</sub>(g) permettent de supposer que cette volatilisation est susceptible de jouer un rôle significatif sur le comportement en corrosion du matériau, même en l'absence de vapeur d'eau. Une étude expérimentale de l'influence de la vitesse du gaz ou de la pression totale sur la constante linéaire nette de formation de l'oxyde dans un régime d'écoulement régi par la convection forcée pourrait permettre une analyse quantitative plus détaillée de ces phénomènes, et vérifier la validité

des hypothèses de départ du modèle : notamment celle de la limitation cinétique des réactions de volatilisation par les phénomènes de transport en phase gazeuse.

## II) Cinétique de formation de $\text{SiO}_2$ dans les systèmes Ar-Si-O-C-H

La présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux est connue pour exercer une influence significative sur les cinétiques de formation de l'oxyde lors de la corrosion passive de SiC [OPI99]. Une étude expérimentale similaire à celle décrite en I) a été menée avec les mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$ , Ar/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  et Ar/ $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de sorte à identifier les phénomènes liés à la présence de  $\text{H}_2\text{O}$ , en comparant les résultats obtenus avec ceux décrits ci-dessus pour le système Ar-Si-O-C.

### 2.1) Résultats expérimentaux

#### 2.1.1) Formation de $\text{SiO}_2$ dans les mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$

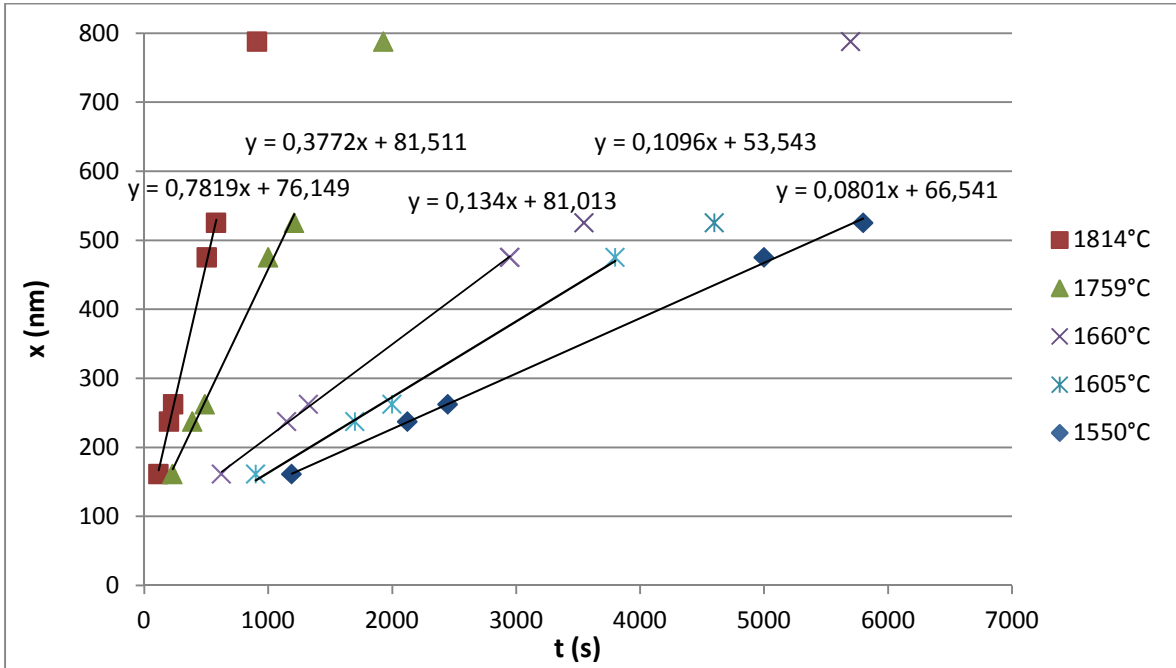
Différents essais de corrosion de différentes durées ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques de croissance d'oxyde dans les mélanges argon/vapeur d'eau entre 1600 et 1850°C. Les figures V.15 et V.16 représentent la variation de l'épaisseur de silice formée en fonction du temps et en fonction de la racine du temps, pour des essais réalisés à différentes températures sous Ar/ $\text{H}_2\text{O}$  à pression atmosphérique,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  kPa.

Il apparaît que l'épaisseur d'oxyde croît linéairement avec le temps dans le domaine des faibles épaisseurs d'oxyde, puis linéairement avec la racine du temps lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint une certaine valeur critique  $x_c$  comprise entre 700 et 1100nm. La croissance de la couche de silice suit donc une loi linéaire-parabolique telle que celle décrite dans le modèle de Deal & Grove [DEA65].

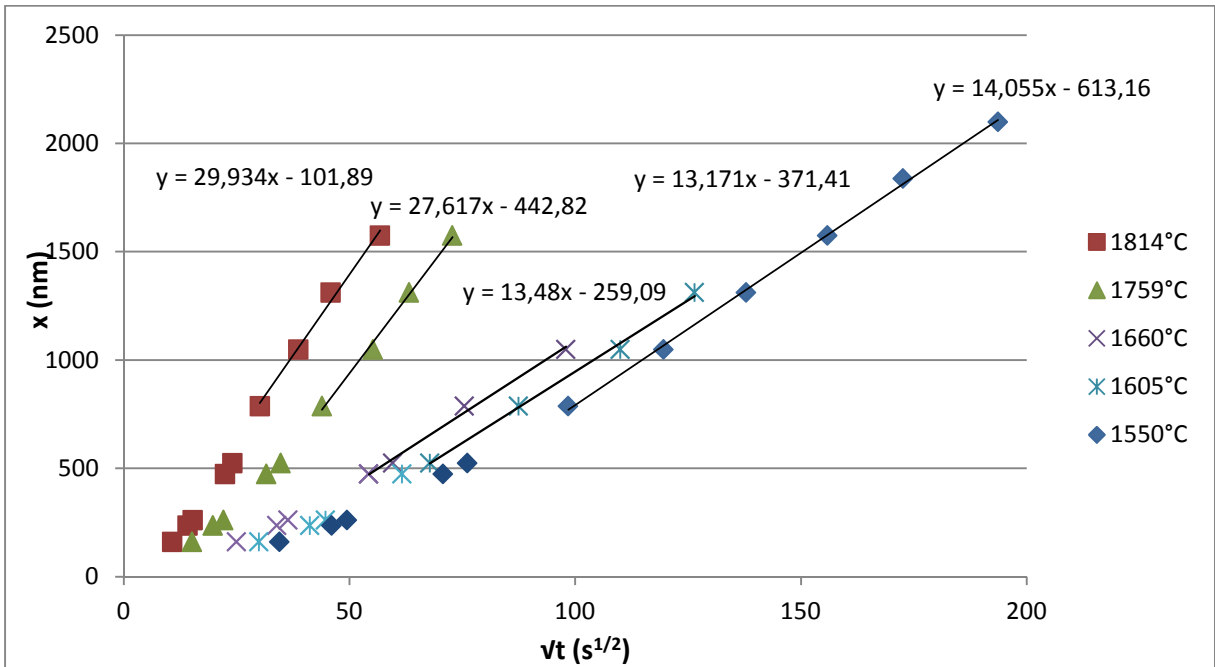
A très hautes températures et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  élevée, les résultats s'écartent du comportement parabolique, ce qui se traduit par un fort ralentissement de la vitesse de croissance de l'oxyde lorsque  $t$  augmente. Ce comportement est illustré par deux exemples (Ar/ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  kPa, et Ar/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  kPa et  $P_{\text{O}_2} = 20$  kPa) en figure V.17.

La figure V.18 représente la variation de la constante de vitesse linéaire de croissance nette globale de l'oxyde  $k_l$  (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) directement extraite des résultats expérimentaux en fonction de l'inverse de la température absolue (en  $\text{K}^{-1}$ ) obtenue lors d'essais réalisés sous des mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$  sous pression atmosphérique, avec un débit de 200 sccm et pour différentes  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Il apparaît qu'à haute température,  $k_l$  semble indépendante de la pression partielle en vapeur d'eau et obéit à la même loi d'Arrhenius que celle déterminée avec les mélanges Ar/ $\text{CO}_2$  ( $E_a = 593$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

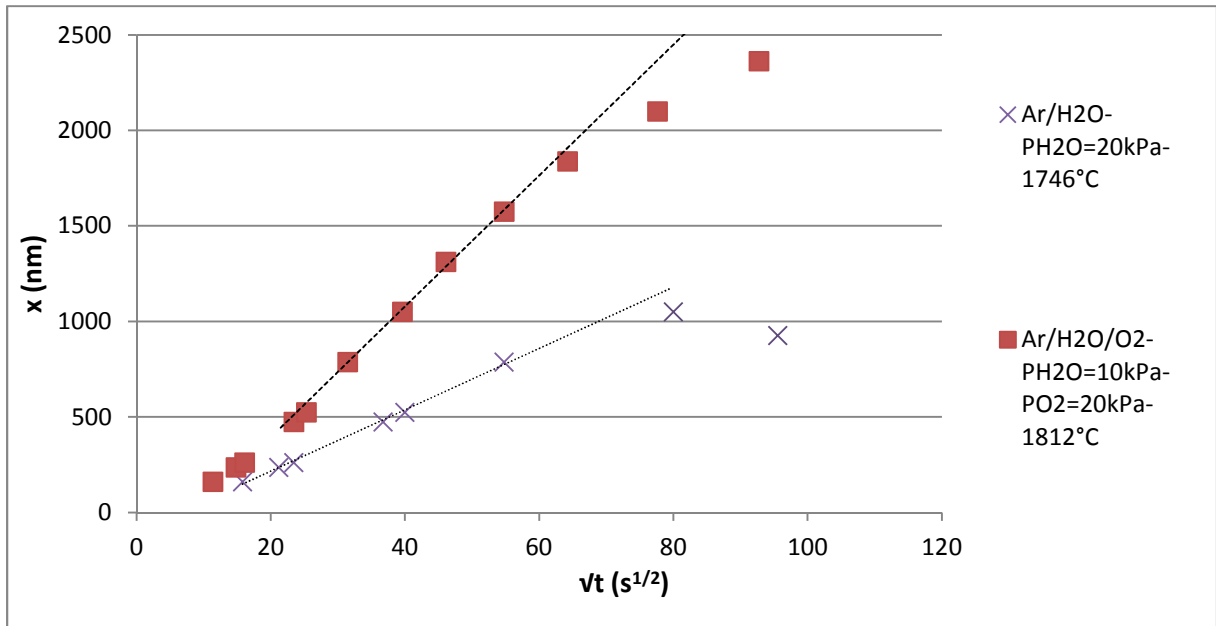
A plus basse température, et pour les  $P_{H_2O}$  les plus élevées, il est cependant possible de constater que les résultats s'écartent de cette courbe unique, et que les valeurs de  $k_1$  sont plus élevées à mesure que  $P_{H_2O}$  augmente.



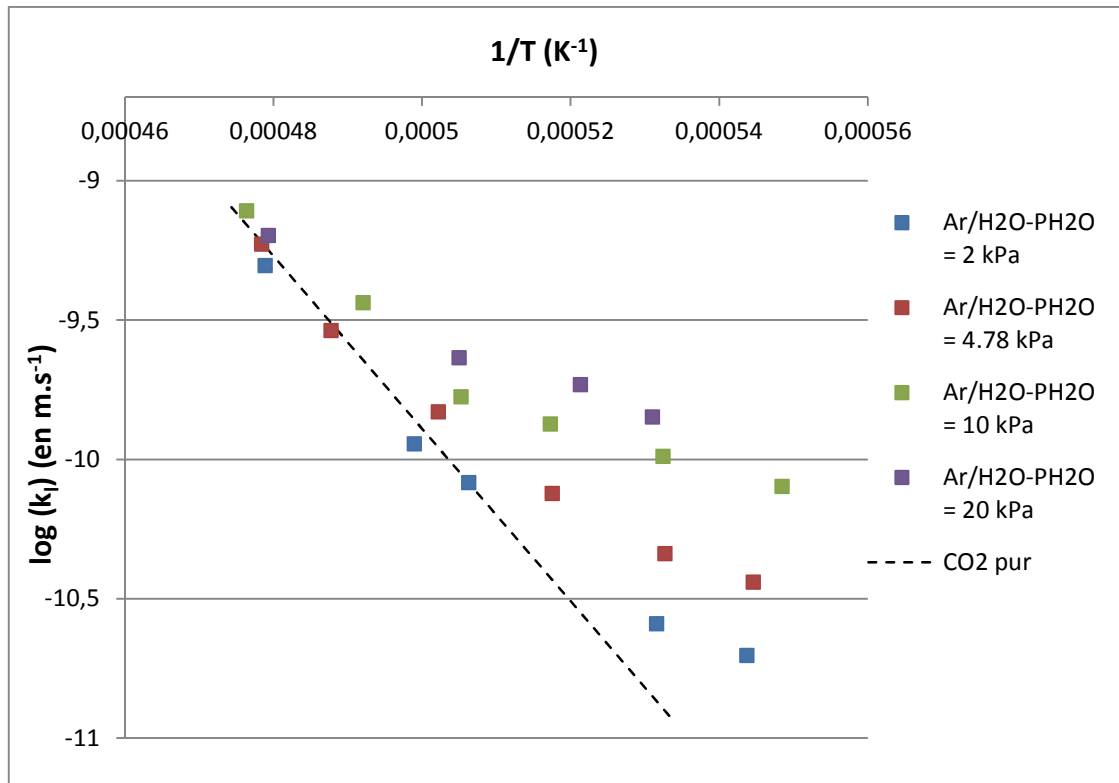
**Fig V.15:** Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction du temps pour des essais de corrosion réalisés sous Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique,  $P_{H_2O} = 10\text{kPa}$ , entre 1550°C et 1850°C



**Fig V.16:** Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction de la racine du temps pour des essais de corrosion réalisés sous Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique,  $P_{H_2O} = 10\text{kPa}$ , entre 1550°C et 1850°C

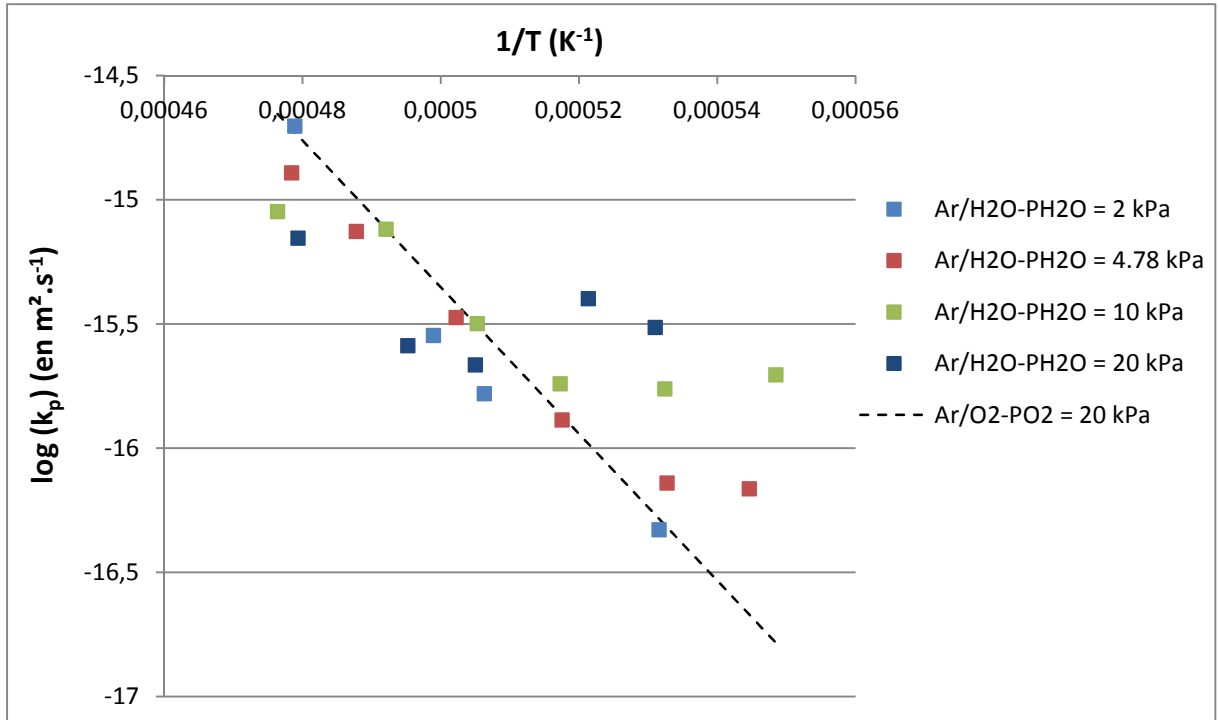


**Fig V.17:** Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction de la racine du temps pour des essais de corrosion réalisés à pression atmosphérique sous Ar/H<sub>2</sub>O, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 20kPa, à 1746°C et Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10 kPa, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 kPa, à 1812°C.



**Fig V.18 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante linéaire de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O de différentes compositions



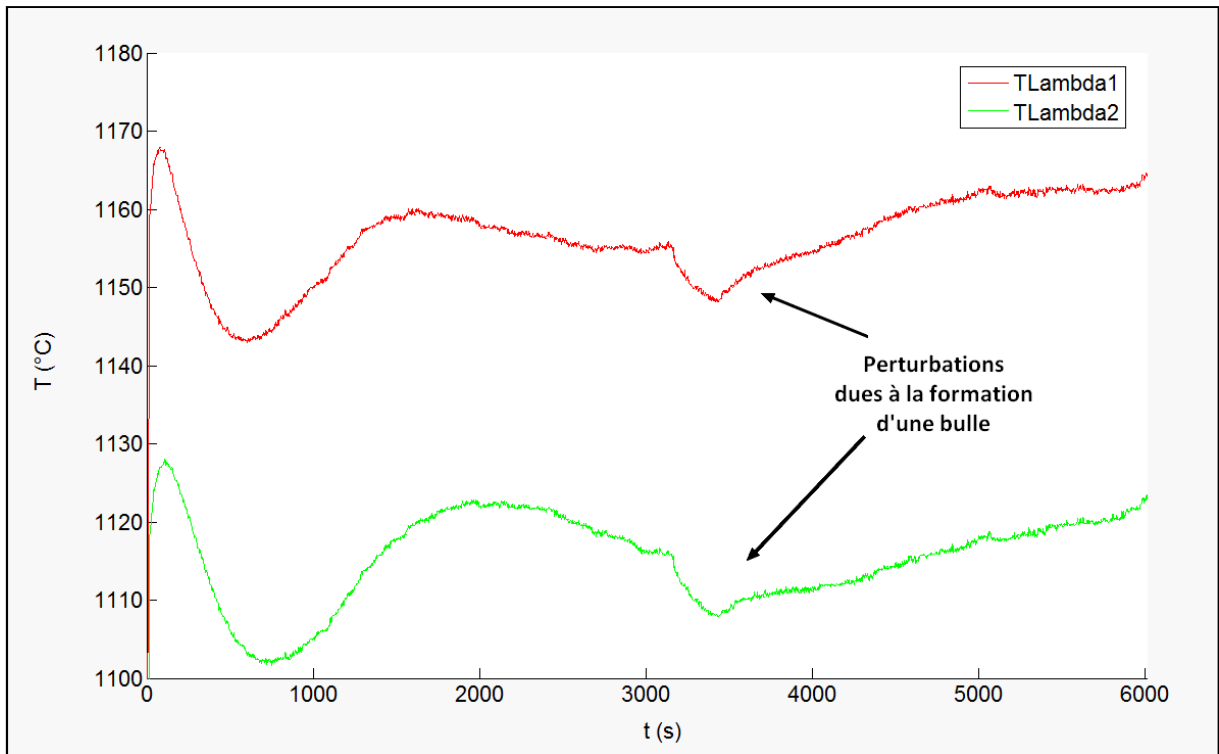


**Fig V.19 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O de différentes compositions

La figure V.19 représente l'évolution de la constante parabolique  $k_p$  en fonction de l'inverse de la température (en  $\text{K}^{-1}$ ) pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique et pour différentes  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Il apparaît qu'à haute température, les  $k_p$  mesurées pour les plus basses pressions partielles en vapeur d'eau (2kPa et 4.78kPa) tendent à suivre la même loi d'Arrhenius que celle identifiée sous un mélange Ar/O<sub>2</sub>,  $P_{\text{O}_2} = 20$  kPa.

Il est possible de constater que dans le domaine des basses températures,  $k_p$  augmente avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  tandis qu'à haute température, une augmentation de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  semble à l'inverse entraîner une diminution de  $k_p$ . Les constantes paraboliques observées pour une pression partielle en vapeur d'eau supérieure à 10 kPa suivent une loi complexe en fonction de la température.

La formation de larges bulles de silice a été constatée à la surface de l'échantillon pour tous les essais réalisées avec  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  kPa. Elle entraîne des perturbations sporadiques des signaux de température apparente, dont un exemple est représenté en figure V.20. Ces perturbations rendent plus délicate l'utilisation de la méthode d'interférométrie, et notamment l'identification des extrema locaux.

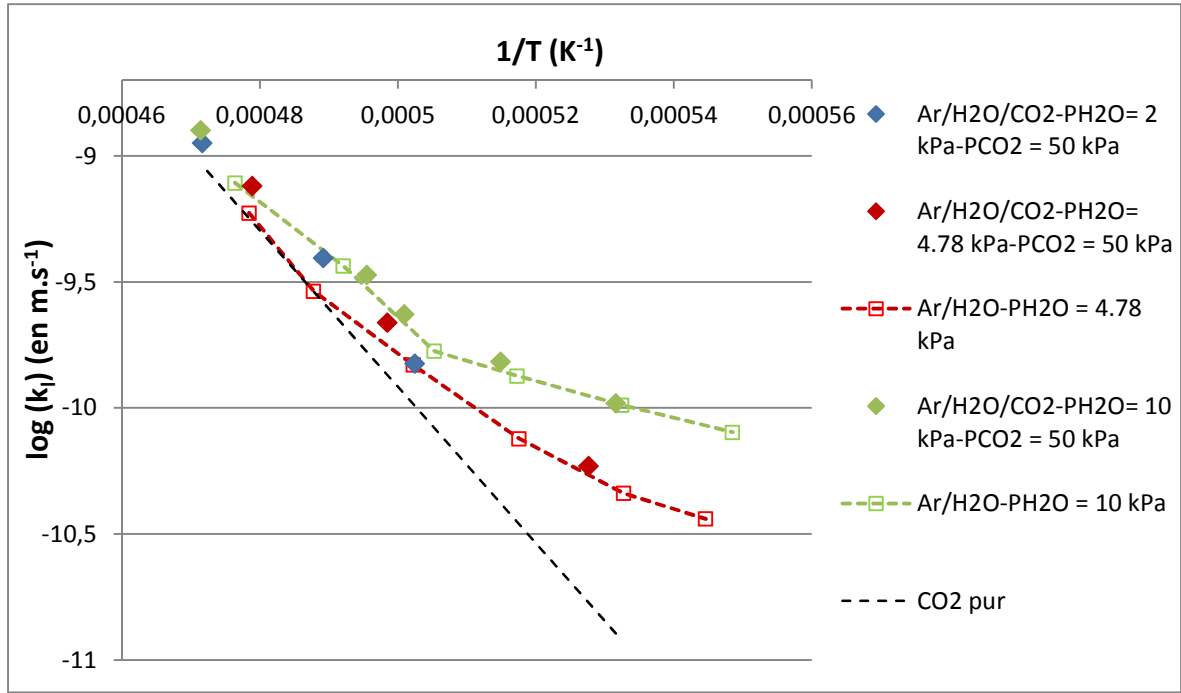


**Fig V.20 :** Evolution de  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$  enregistrées lors d'un essai réalisé sous Ar/H<sub>2</sub>O,  $P = 1$  atm,  $P_{H_2O} = 20$  kPa,  $T \approx 1707^\circ\text{C}$

### 2.1.2) Formation de SiO<sub>2</sub> dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>

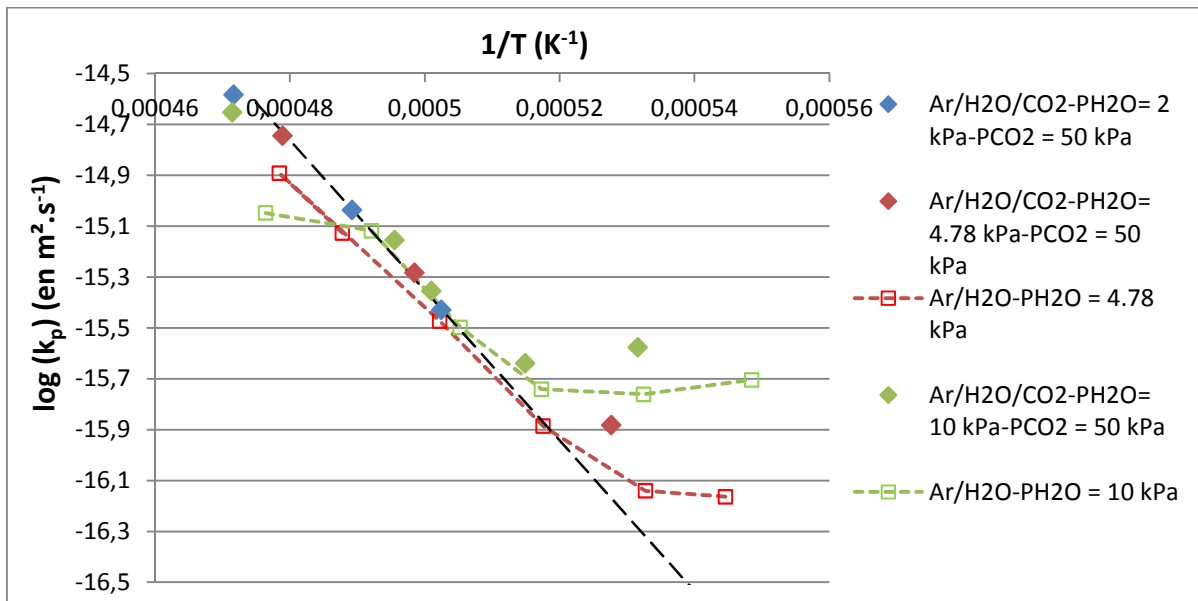
Différents essais de corrosion de différentes durées ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques de croissance d'oxyde dans des mélanges argon/vapeur d'eau/dioxyde de carbone à pression atmosphérique et  $P_{CO_2} = 50$  kPa entre 1600 et 1850°C, afin d'étudier l'influence d'une quantité élevée de CO<sub>2</sub> sur le comportement en corrosion. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps suit une loi linéaire-parabolique dont les constantes linéaires et paraboliques sont représentées en fonction de  $1/T$  dans les figures V.21 et V.22 respectivement.

Il apparaît que les constantes linéaires de formation de l'oxyde mesurées dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> sont très voisines de celles mesurées dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à pression partielle en vapeur d'eau équivalente. Il est possible de supposer que la présence de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux n'a aucune influence significative sur  $k_l$  dans le domaine étudié.



**Fig V.21** : Diagramme d'Arrhenius de la constante linéaire de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique et  $P_{\text{CO}_2} = 50$  kPa, comparaison avec les résultats obtenus dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O (pointillés)

En revanche, ces résultats permettent de constater que la présence de CO<sub>2</sub> entraîne une augmentation significative de  $k_p$ , notamment dans le domaine des hautes températures et des hautes  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Les valeurs mesurées au-delà de 1800°C dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> sont voisines de celles mesurées dans les systèmes Ar-Si-O-C et la diminution de  $k_p$  avec les  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  croissantes observée dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O n'est plus observée en présence de CO<sub>2</sub>.

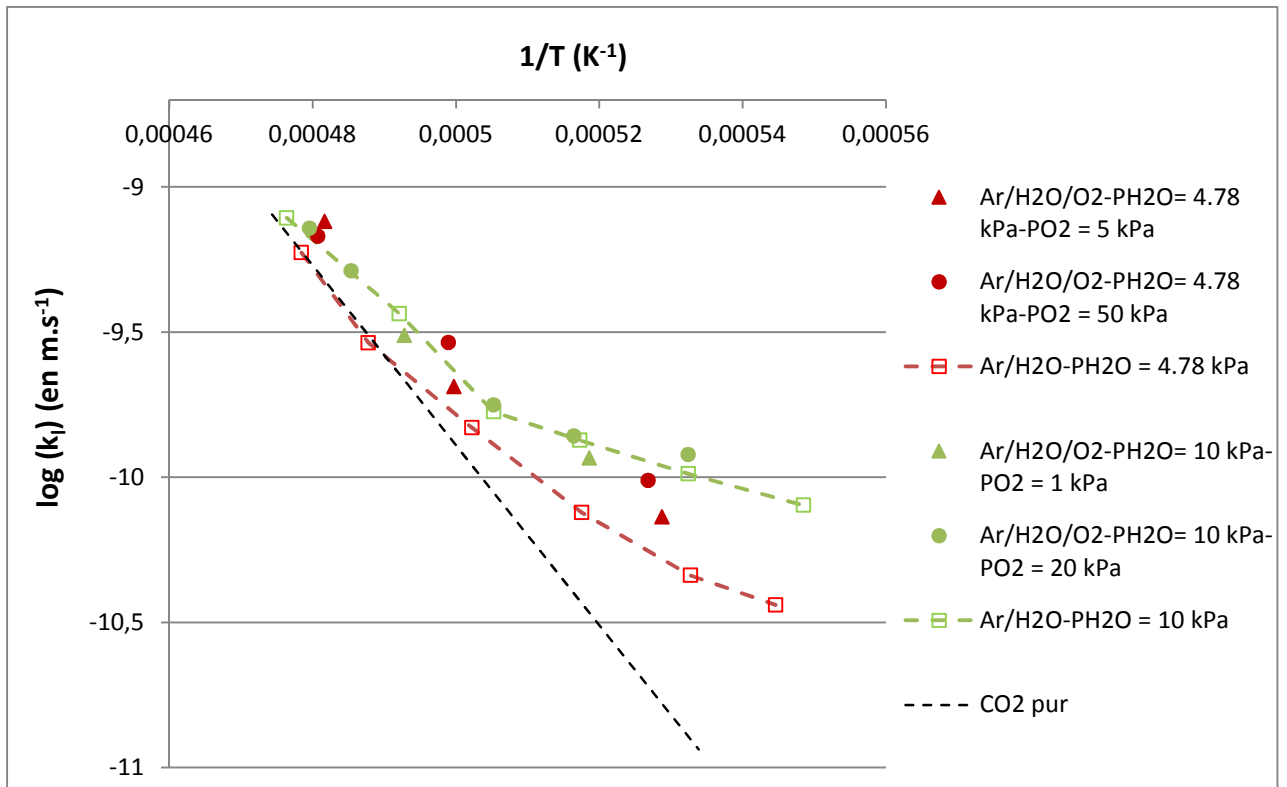


**Fig V.22** : Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique et  $P_{\text{CO}_2} = 50$  kPa, comparaison avec les résultats obtenus dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O (pointillés)

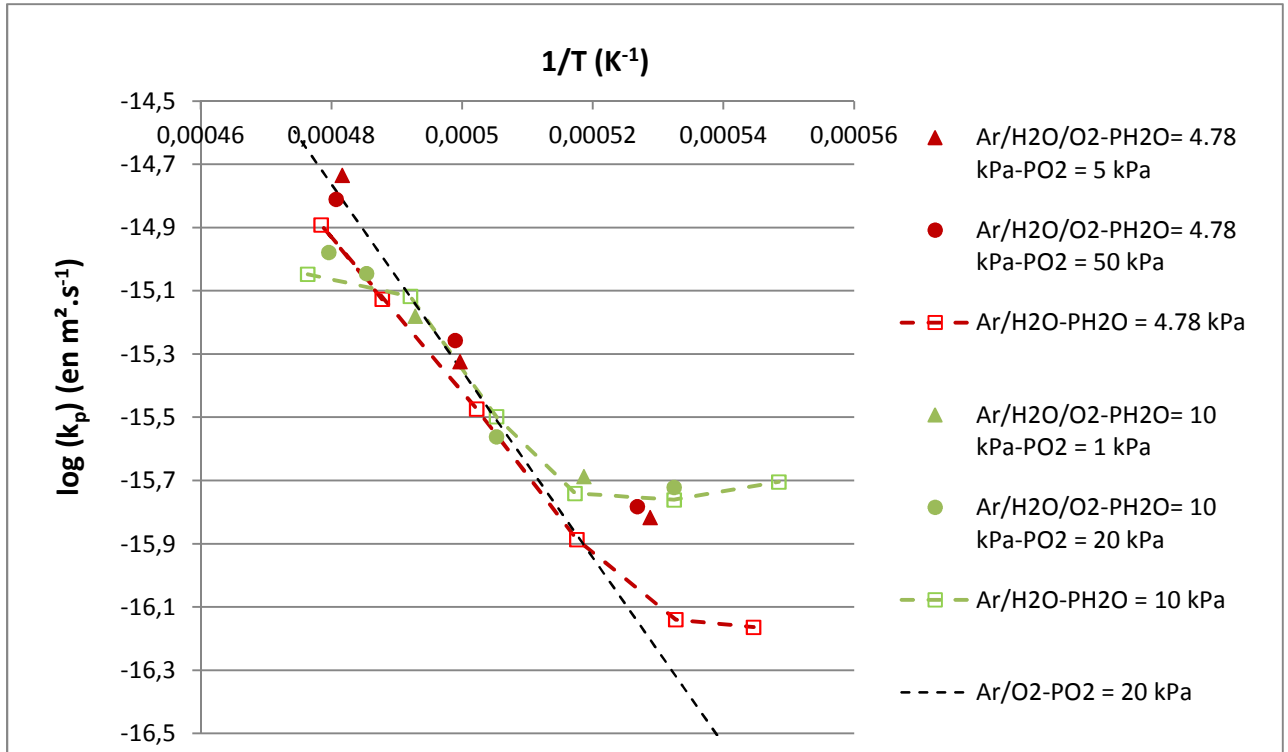
### 2.1.3) Formation de $\text{SiO}_2$ dans les mélanges $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$

Différents essais de corrosion de différentes durées ont été réalisés afin de quantifier les cinétiques de croissance d'oxyde dans quatre mélanges argon/vapeur d'eau/dioxygène entre 1600 et 1850°C, afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de couplage entre les espèces oxydantes. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps suit une loi linéaire-parabolique dont les constantes linéaires et paraboliques sont représentées en fonction de  $1/T$  dans les figures V.23 et V.24 respectivement.

Il apparaît que les constantes  $k_p$  et  $k_l$  déterminées pour les mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ,  $P = 1$  atm et  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  kPa sont très proches de celles mesurées dans les mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$  à pression partielle en vapeur d'eau équivalente. La présence de dioxygène entraîne une légère augmentation de la constante parabolique à très haute température, similaire à celle mise en évidence en présence de  $\text{CO}_2$ , mais de moindre ampleur.



**Fig V.23** : Diagramme d'Arrhenius de la constante linéaire de vitesse de corrosion passive pour des mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  de différentes compositions à pression atmosphérique, comparaison avec les résultats obtenus dans les mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$  (pointillés)



**Fig V.24 :** Diagramme d'Arrhenius de la constante parabolique de vitesse de corrosion passive pour des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> de différentes compositions à pression atmosphérique, comparaison avec les résultats obtenus dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O (pointillés)

Dans le cas des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>,  $P = 1 \text{ atm}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ kPa}$ , la présence de dioxygène entraîne une augmentation des deux constantes de vitesses. Dans le cas de la constante linéaire, cette augmentation est légèrement plus élevée lorsque  $P_{\text{O}_2} = 50 \text{ kPa}$  que lorsque  $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ kPa}$ . Dans le cas de la constante parabolique, cette augmentation n'est pas dépendante de façon significative de la pression partielle en dioxygène.

## 2.2) Discussion

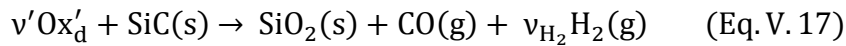
La croissance de SiO<sub>2</sub> lors de la corrosion passive de SiC en présence de vapeur d'eau à très haute température suit une loi linéaire-parabolique de type Deal & Grove. L'analyse de l'évolution des constantes linéaires et paraboliques en fonction de la température et de la composition du mélange gazeux et la comparaison avec les résultats obtenus dans le système Ar-Si-O-C permet de constater qu'en plus des deux contributions déjà identifiées,  $k_l$  et  $k_p$  comprennent un troisième terme directement lié à la pression partielle en vapeur d'eau. L'étude réalisée dans le cas des mélanges ternaires Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> a permis de mettre en évidence plusieurs effets de couplages qui sont discutés en 2.2.3).

### 2.2.1) Mécanismes de croissance de SiO<sub>2</sub> dans les mélanges Ar-Si-O-C-H

L'étude de l'évolution des constantes de vitesses linéaire et parabolique en fonction de la température montre que lorsque celle-ci augmente,  $k_p$  et  $k_l$  tendent à suivre une loi d'Arrhenius peu dépendante de la composition du gaz, et similaire à celle identifiée lors de l'étude de la corrosion de SiC dans le système Ar-Si-O-C. Ce comportement correspond au mécanisme lacunaire de formation de l'oxyde déjà décrit en 1.2.1.1)

Les résultats expérimentaux mettent en évidence l'existence d'un troisième mécanisme impliquant la corrosion de SiC par une espèce oxydante dissoute dans l'oxyde et propre au système Ar-Si-O-C-H. Ce mécanisme est prépondérant aux plus basses températures et se déroule selon les trois étapes suivantes :

- 1) La réaction d'oxydation de SiC à l'interface avec l'oxyde par cette espèce oxydante dissoute  $Ox_d'$ . Cette espèce qui est différente de l'espèce  $Ox_d$  mentionnée au paragraphe 1.2.1.2 et propre au système Ar-Si-O-C-H, contient probablement de l'hydrogène.



où  $v'$  et  $v_{H_2}$  sont des coefficients stœchiométriques. Cette étape est limitante dans le régime linéaire correspondant aux fines épaisseurs d'oxyde, et il est possible d'écrire la vitesse de croissance de la façon suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k_l = \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} r'_{Ox_d} \quad (\text{Eq. V. 18})$$

où  $r'_{Ox_d}$  est la vitesse de la réaction V.17 par unité de surface en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse dépend de la concentration de l'espèce dissoute, qui dépend elle-même des pressions partielles des espèces dans la phase gazeuse.

La figure V.18 montre cependant que  $k_l$  varie de façon irrégulière avec  $P_{H_2O}$  dans le domaine pour lequel ce mécanisme est prépondérant. Cette observation peut être expliquée par la compétition entre plusieurs phénomènes dont les cinétiques dépendent de cette pression partielle, et notamment la volatilisation linéaire de l'oxyde, qui sera discutée en 2.2.2).

- 2) La diffusion de l'espèce dissoute vers l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Cette étape est limitante dans le régime parabolique correspondant aux fortes épaisseurs de silice pour lequel la vitesse de croissance de l'oxyde peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} \quad (\text{Eq. V. 19})$$

En suivant le même raisonnement qu'en 1.2.1.2), il est possible d'écrire :

$$k_p = \frac{2}{3} \frac{M_{\text{Silice}}}{\rho_{\text{Silice}}} D_{\text{Ox}_d'} [\text{Ox}_d']^s \quad (\text{Eq. V. 20})$$

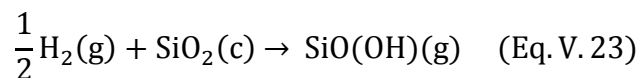
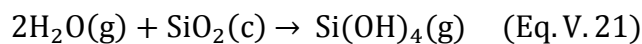
où  $D_{\text{Ox}_d'}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce dissoute dans l'oxyde en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et  $[\text{Ox}_d']^s$  est la concentration en espèce dissoute (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) à l'interface oxyde/gaz. Ce modèle prévoit que  $k_p$  dépend des paramètres de composition du gaz selon la loi d'action de masse liant ces paramètres à  $[\text{Ox}_d']^s$  à l'équilibre thermodynamique. Les résultats obtenus ne permettent cependant pas d'établir une relation quantitative précise entre  $k_p$  et les pressions partielles des différentes espèces gazeuses, ni donc d'identifier précisément  $\text{Ox}_d'$  ou la valeur de l'énergie d'activation.

### 3) L'adsorption de la vapeur d'eau et la désorption de $\text{CO}(\text{g})$ à la surface oxyde/gaz

La croissance de  $\text{SiO}_2$  dans le système Ar-Si-O-H fait intervenir un nombre élevé de phénomènes, de sorte que les résultats ne permettent pas d'évaluer de façon précise les ordres partiels et les énergies d'activation associés aux constantes paraboliques et linéaires correspondant au mécanisme impliquant  $\text{Ox}_d'$ , même dans le domaine des basses températures. Il est nécessaire pour cela de découpler les contributions liées à d'autres phénomènes, et notamment la volatilisation de l'oxyde.

#### 2.2.2) Influence de la volatilisation de l'oxyde

La volatilisation de la silice en présence de vapeur d'eau est connue pour être plus élevée que sous dioxygène, notamment du fait des réactions V.21 à V.23 [OPI97]:



La vitesse théorique de volatilisation de l'oxyde au sein du four de corrosion à effet Joule  $k_{\text{vap}}$  (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a pu être estimée à différentes températures et en présence de différentes compositions du mélange gazeux, en utilisant la méthode aux volumes finis décrite dans le chapitre 2 et en supposant les réactions V.21 à V.23 limitées par la diffusion des espèces produites au sein de la phase gazeuse, ce qui revient supposer le système défini par l'interface oxyde/gaz dans un état proche de l'équilibre thermodynamique local. Les résultats obtenus ont permis l'estimation des épaisseurs limites théoriques d'oxyde en régime para-linéaire ainsi que de constantes de vitesse brutes de croissance en régime linéaire.

### 2.2.2.1) Influence de la volatilisation de l'oxyde dans le régime parabolique de croissance

L'écart au comportement parabolique observé dans le régime des couches épaisses d'oxyde pour les hautes  $P_{H_2O}$  et illustré dans la figure V.20 peut traduire l'établissement d'un régime para-linéaire tel que celui décrit par Opila & Hann [OPI97]. Dans un tel régime, la vitesse de croissance de l'oxyde s'exprime par :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} - k_{vap} \quad (\text{Eq. V. 24})$$

La diminution des vitesses nettes de croissance de l'oxyde pour les grandes épaisseurs est due au fait que la vitesse de volatilisation de l'oxyde devient progressivement comparable à sa vitesse de croissance brute :

$$\frac{dx}{dt} \approx 0 \Rightarrow \frac{k_p}{2x} \approx k_{vap} \quad (\text{Eq. V. 25})$$

et l'épaisseur d'oxyde tend alors vers une valeur limite  $x_{lim}$  telle que :

$$x_{lim} = \frac{k_p}{2k_{vap}} \quad (\text{Eq. V. 26})$$

Des calculs ont été conduits afin de déterminer les valeurs théoriques de  $k_{vap}$ , et de  $x_{lim}$  pour des conditions correspondant à celles pour lesquelles un écart au régime parabolique a été expérimentalement constaté, à  $T \approx 1746^\circ\text{C}$  sous Ar/ $H_2O$  à pression atmosphérique et  $P_{H_2O} = 20$  kPa. La bonne correspondance entre la valeur théorique de  $x_{lim}$  et la valeur mesurée expérimentalement a ainsi pu être montrée.

Il est important de remarquer qu'il existe certaines divergences dans la littérature quant aux données thermodynamiques des oxy-hydroxydes  $\text{SiO}(\text{OH})$  et  $\text{SiO}(\text{OH})_2$ . Les calculs ont donc été effectués en utilisant deux groupes de données différents : celui proposé par Allendorf & al. [ALL95] sur la base de calculs *ab initio* et celui proposé par Krikorian [KRI70] sur la base de données empiriques.

Les résultats obtenus sont présentés dans la table V.2. Il apparaît que la valeur de  $x_{lim}$  déterminée en utilisant les données proposées par Krikorian & al. est inférieure d'environ deux ordres de grandeur à la plus grande épaisseur d'oxyde mesurée expérimentalement dans les conditions considérées. La valeur de  $x_{lim}$  déterminée en utilisant les données proposées par Allendorf & al. (911 nm) est très proche de la valeur obtenue expérimentalement.



<i>Données</i>	<i>T (°C)</i>	<i>k<sub>p</sub> (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</i>	<i>k<sub>vap</sub> (m.s<sup>-1</sup>)</i>	<i>x<sub>lim</sub> (nm)</i>
KRIKORIAN	1750	2,59E-16	1,19E-08	11
ALLENDORF	1749	2,59E-16	1,42E-10	911

**Table V.2 :** Résultats obtenus lors des calculs de la vitesse de volatilisation et de l'épaisseur limite de l'oxyde pour le mélange Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 20 kPa pour T ≈ 1746°C

Ces résultats permettent de supposer que les données thermodynamiques proposées par Krikorian & al. conduisent à une surestimation de la vitesse de volatilisation de l'oxyde, et notamment de la contribution des réactions V.22 et V.23. Les données proposées par Allendorf & al. permettent une description davantage en accord avec nos observations expérimentales de volatilisation de l'oxyde en milieu humide et seront donc utilisées pour tous les calculs suivants.

### 2.2.2.2) Influence de la volatilisation de l'oxyde dans le régime linéaire de croissance de l'oxyde et estimation des constantes de vitesses linéaires brutes.

La volatilisation de l'oxyde peut expliquer les variations irrégulières des constantes linéaires nettes de croissance constatées dans le domaine de prédominance du mécanisme impliquant l'espèce Ox'<sub>d</sub>. En effet la constante linéaire nette de vitesse de croissance de l'oxyde mesurée expérimentalement peut s'exprimer comme la somme des contribution des différents mécanismes de croissance diminuée de la vitesse de volatilisation de l'oxyde :

$$k_l = k_{l,lac} + k_{l,Ox'_d} - k_{vap} \quad (\text{Eq. V. 27})$$

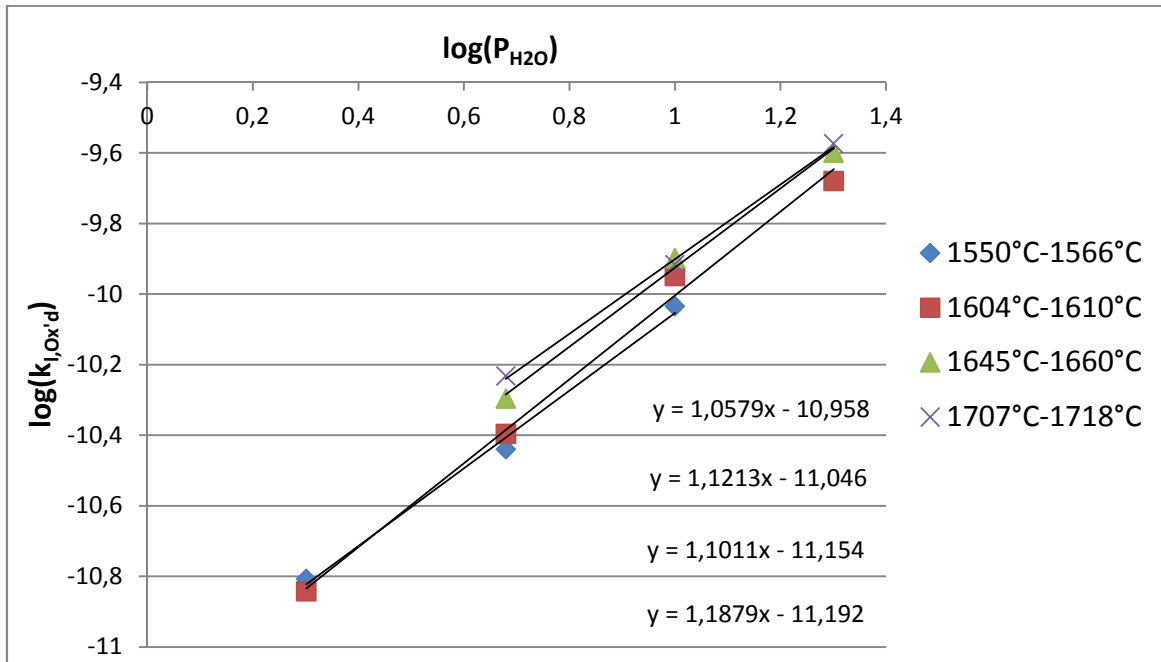
où  $k_{l,lac}$  et  $k_{l,Ox'_d}$  sont les contributions brutes respectivement du mécanisme lacunaire et du mécanisme impliquant l'espèce dissoute Ox'<sub>d</sub>.

Une série de calculs a été réalisée en utilisant les données thermodynamiques d'Allendorf, afin de déterminer des valeurs théoriques de  $k_{vap}$  uniquement pour des conditions correspondant au domaine de prédominance du mécanisme impliquant l'espèce dissoute Ox'<sub>d</sub>. En effet, l'hypothèse a été faite que la volatilisation n'influe pas de façon significative sur les valeurs de  $k_l$  dans le domaine de prépondérance du mécanisme lacunaire, du fait des grandes valeurs de  $k_{l,lac}$  à haute température. Cette hypothèse a été vérifiée en comparant la valeur théorique de  $k_{vap}$  à la valeur nette de  $k_l$  obtenue expérimentalement à 1813°C sous Ar/H<sub>2</sub>O, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 20 kPa, c'est-à-dire dans les conditions du domaine de prépondérance du mécanisme lacunaire pour lesquelles la volatilisation de l'oxyde est la plus rapide.  $k_{vap}$  a été estimée à 0.072 nm.s<sup>-1</sup> tandis que  $k_l$  a été mesurée à 0.64 nm.s<sup>-1</sup>, soit environ un ordre de grandeur supérieure à  $k_{vap}$ , ce qui permet de valider cette hypothèse.

Les résultats sont présentés dans la table V.3. Il apparaît que les valeurs de P<sub>Si(OH)<sub>4</sub></sub> et P<sub>SiO(OH)<sub>2</sub></sub> sont voisines dans l'ensemble des cas étudiés. Le modèle prévoit que les deux réactions V.21 et V.22 contribuent de manière équivalente à la volatilisation de l'oxyde, bien

que la réaction V.21 tende à devenir prépondérante lorsque T diminue et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  augmente. Par exemple, dans un mélange Ar/ $\text{H}_2\text{O}$  à pression atmosphérique,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ kPa}$  et  $T = 1610^\circ\text{C}$ , le modèle prévoit que  $P_{\text{Si(OH)}_4}$  est supérieure à  $P_{\text{SiO(OH)}_2}$  de près d'un ordre de grandeur.

Ces résultats ont permis l'estimation de la constante linéaire de croissance brute  $k_{l,\text{Ox}'_d}$  correspondant à ce mécanisme à partir de la relation V.27 et des  $k_l$  et  $k_{l,\text{lac}}$  déterminées expérimentalement. La figure V.25 présente la variation de  $\log(k_{l,\text{Ox}'_d})$  en fonction de  $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})$  pour quatre domaines de température différents. Il apparaît que pour chacun de ces domaines de température, l'ordre partiel associé à la vapeur d'eau est proche de 1.



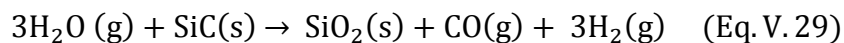
**Fig V.25 :** Variation de  $\log(k_{l,\text{Ox}'_d})$  en fonction de  $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})$  pour des mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$  à pression atmosphérique pour quatre domaines de température différents (pointillés)

L'évolution des  $k_{l,\text{Ox}'_d}$  ainsi estimées en fonction de la température est représentée dans la figure V.26 pour 4 valeurs différentes de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . La variation de  $k_{l,\text{Ox}'_d}$  est correctement décrite par une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est proche de  $97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec un ordre partiel associé à la vapeur d'eau approximé à 1 :

$$k_{l,\text{Ox}'_d} = k_{l,\text{Ox}'_d}^0 \exp\left(-\frac{97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{O}}^b \quad (\text{Eq. V. 28})$$

où  $k_{l,\text{Ox}'_d}^0$  est un facteur pré-exponentiel en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ .

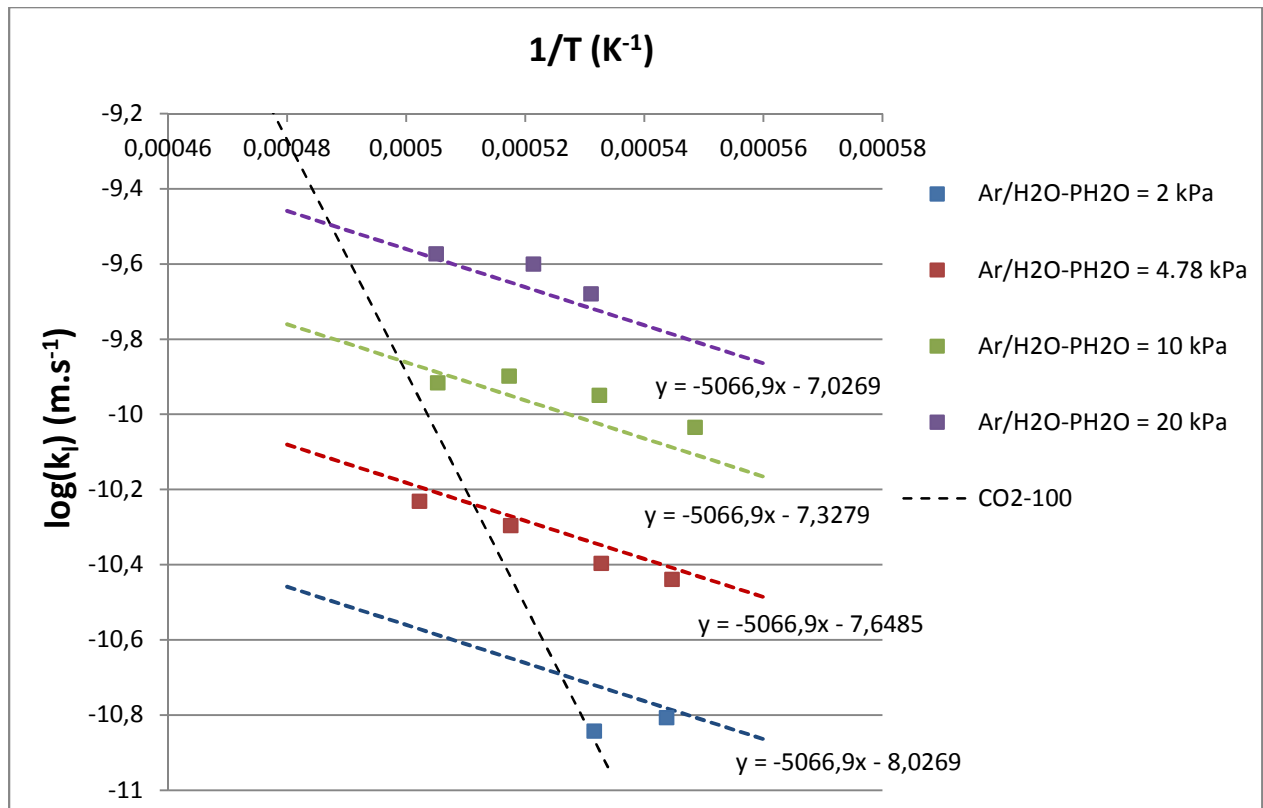
Ces résultats permettent de supposer que l'espèce  $\text{Ox}'_d$  est la molécule d'eau dissoute dans l'oxyde ( $\text{H}_2\text{O}_d$ ) et que la réaction V.17 peut s'écrire :



Notre estimation de l'énergie d'activation apparente de cette réaction est de  $97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est proche de la limite inférieure des énergies d'activation rapportées dans la littérature pour  $k_i$  en présence d' $\text{O}_2$  et d'humidité (entre  $109$  et  $210 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [OPI97-2]

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (kPa)	T (°C)	$P_{\text{SiO(OH)}_2}$ (Pa)	$P_{\text{Si(OH)}_4}$ (Pa)	$k_{\text{vap}}$ (m/s)
2	1608	6,07E-04	4,11E-04	1,38E-12
	1566	4,05E-04	3,70E-04	1,15E-12
4,78	1718	4,73E-03	3,12E-03	1,38E-11
	1659	2,49E-03	2,75E-03	9,63E-12
	1604	1,39E-03	2,43E-03	5,96E-12
	1563	8,96E-04	2,31E-03	5,05E-12
10	1706	8,94E-03	1,32E-02	3,62E-11
	1660	5,32E-03	1,18E-02	2,75E-11
	1605	2,85E-03	1,06E-02	2,16E-11
	1550	1,59E-03	9,43E-03	1,61E-11
20	1707	1,82E-02	5,18E-02	1,19E-10
	1645	9,29E-03	4,55E-02	9,17E-11
	1610	6,28E-03	4,22E-02	8,03E-11

**Table V.3 :** Résultats obtenus lors des calculs de la vitesse de volatilisation de l'oxyde dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique, en supposant une cinétique limitée par la diffusion de Si(OH)<sub>4</sub> et SiO(OH)<sub>2</sub>



**Fig V.26 :** Diagramme d'Arrhenius de  $k_{i,ox'd}$  pour des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O de différentes compositions à pression atmosphérique, comparaison avec les résultats obtenus par l'équation V.27 (pointillés)

Remarque: De la même façon qu'elle influe sur les valeurs de  $k_l$  mesurées expérimentalement, la prise en compte de la volatilisation de l'oxyde peut jouer un rôle significatif dans la détermination des valeurs brutes des constantes de vitesse paraboliques à partir des courbes  $x=f(t)$  obtenues expérimentalement. Le calcul permet cependant de montrer que pour  $P_{H_2O} < 20$  kPa, la valeur de l'épaisseur d'oxyde limite  $x_{lim}$  est toujours supérieure à 4  $\mu m$  soit plus de deux fois l'épaisseur d'oxyde maximale mesurable avec la méthode d'interférométrie. Il est donc possible d'admettre qu'une loi linéaire-parabolique, est suffisante pour décrire le comportement en oxydation dans le domaine d'épaisseur d'oxyde étudié. C'est effet ce qui est constaté lors de l'étude des courbes  $x=f(\sqrt{t})$ , à l'exception des cas présentés dans la figure V.17.

### 2.2.3) Phénomènes en compétition

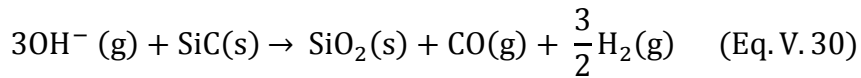
Les résultats expérimentaux, et plus particulièrement ceux obtenus dans les mélanges ternaires contenant de la vapeur d'eau ont permis de mettre en évidence l'influence de la composition de la phase gazeuse sur les cinétiques de croissance de l'oxyde que les modèles existants de la corrosion passive de SiC ne permettent pas d'expliquer.

*2.2.3.1) Augmentation de la constante linéaire de vitesse de formation de l'oxyde dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> dans le domaine de prépondérance du mécanisme impliquant H<sub>2</sub>O<sub>d</sub>*

La détermination expérimentale de  $k_l$  dans les mélanges ternaires contenant de la vapeur d'eau a permis de constater que, de manière générale, les valeurs de la constante linéaire de vitesse de formation de l'oxyde sont voisines de celles mesurées dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à  $P_{H_2O}$  équivalente, et donc que  $k_l$  ne dépend que de  $P_{H_2O}$  hors du domaine de prépondérance du mécanisme lacunaire. Cette observation conforte l'hypothèse selon laquelle  $Ox_d'$  est la molécule d'eau dissoute H<sub>2</sub>O<sub>d</sub>.

Deux exceptions à cette observation peuvent cependant être constatées :

- Dans le mélange Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>,  $P_{H_2O} = 4,78$  kPa et  $P_{O_2} = 50$  kPa à 1625°C, la présence d'oxygène entraîne une augmentation de  $k_l$ , qui peut être attribuée à une contribution significative du mécanisme impliquant  $Ox_d$  puisque ce domaine de température et de  $P_{O_2}$  correspond à son domaine de prépondérance dans le système Ar-Si-O-C (voir figure V.7).
- Dans le mélange Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>,  $P_{H_2O} = 4,78$  kPa et  $P_{O_2} = 5$  kPa à 1618°C, la présence d'oxygène entraîne une augmentation de  $k_l$ , qui ne peut pas être attribuée au même phénomène du fait de la faible valeur de  $P_{O_2}$ . Il est possible de supposer que la présence d'oxygène induit une augmentation de l'activité de l'ion OH<sup>-</sup> dilué qui contribue également à la corrosion de SiC selon la réaction :



Si la contribution de l'ion  $\text{OH}^-$  à la formation de l'oxyde peut être considérée comme négligeable devant celle de  $\text{H}_2\text{O}$  dans la plupart des cas étudiés, il est possible de supposer qu'elle peut devenir significative dans des mélanges gazeux particuliers, notamment lorsque  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  est faible et l'activité de l'oxygène relativement élevée. Cette hypothèse est en accord avec les conclusions des travaux d'Opila & al. à plus basse température [OPI99].

D'autres auteurs ont également avancé l'hypothèse selon laquelle la présence des ions  $\text{OH}^-$  pouvait entraîner une diminution de la perméabilité de la couche d'oxyde vis-à-vis des espèces oxydantes, et donc une augmentation des constantes de vitesse associées à la croissance de l'oxyde [SIN76-2]. Les résultats obtenus ne permettent pas d'identifier lequel des deux effets décrits ci-dessus explique les effets de couplage observés dans le mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,78 \text{ kPa}$  et  $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ kPa}$ .

#### *2.2.3.2) Diminution de la constante parabolique de vitesse de formation de l'oxyde dans les mélanges $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ dans le domaine de prépondérance du mécanisme lacunaire*

Les constantes paraboliques mesurées à haute température dans les mélanges  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$  montrent qu'une augmentation de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  entraîne une diminution de  $k_p$ . Cet effet est atténué dans les mélanges ternaires contenant des quantités élevées de dioxygène ou de dioxyde de carbone, pour lesquels  $k_p$  tend vers les valeurs caractéristiques du mécanisme lacunaire, indépendamment de la composition du gaz.

La table V.4 synthétise les valeurs de  $k_p$  mesurées au-delà de  $1800^\circ\text{C}$  ainsi que les activités de Si, O et H déterminées à l'aide du logiciel GEMINI 2 pour différents mélanges contenant de la vapeur d'eau. Il apparaît que la diminution de  $k_p$  est corrélée à une activité de l'hydrogène  $a_{\text{H}}$  élevée dans le mélange gazeux.

Les résultats expérimentaux ne permettent pas d'expliquer précisément ces observations, et notamment de vérifier si elles résultent de la volatilisation de l'oxyde, ou d'un ralentissement de la diffusion des lacunes induit par la présence d'hydrogène dans le système.

Mélange	T(°C)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kPa)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (kPa)	a <sub>H</sub>	k <sub>p</sub> (nm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ar/H <sub>2</sub> O - 2kPa	1815	1.92	0.0267	0.0254	1980
Ar/H <sub>2</sub> O - 4.78kPa	1817	4.63	0.0482	0.0343	1280
Ar/H <sub>2</sub> O - 10kPa	1826	9.74	0.0799	0.0449	896
Ar/H <sub>2</sub> O - 20kPa	1813	19.59	0.118	0.055	702
Ar/H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> - 10kPa/50kPa	1848	9.75	0.867	0.0268	2220
Ar/H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> - 4.78kPa/50kPa	1815	4.66	0.735	0.0173	1800
Ar/H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> - 4.78kPa/5kPa	1803	4.7	5	0.0103	1840
Ar/H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> - 4.78kPa/50kPa	1807	4.64	49.9	0.00585	1550
Ar/H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> - 10kPa/20kPa	1812	9.83	19.9	0.0109	1050

**Table V.4:** Résultats obtenus lors de calcul d'équilibres sous GEMINI 2 pour la composition réelle à l'équilibre des mélanges gazeux étudiés lors de l'étude de la croissance de la silice au-delà de 1800°C

2.2.3.3) Augmentation de la constante parabolique de vitesse de formation de l'oxyde dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> dans le domaine de prépondérance du mécanisme impliquant H<sub>2</sub>O<sub>d</sub>

La détermination expérimentale de k<sub>p</sub> dans les mélanges complexes contenant de la vapeur d'eau a permis de constater que de manière générale, les valeurs de la constante parabolique de vitesse de formation de l'oxyde sont supérieures à celles mesurées dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> équivalente, et donc que k<sub>p</sub> augmente en présence de grandes quantités de O<sub>2</sub> ou de CO<sub>2</sub>.

Ces observations peuvent être la manifestation d'effets déjà mentionnés, et notamment l'influence de P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> et P<sub>CO<sub>2</sub></sub> sur la diffusion des lacunes, qui, bien que le mécanisme lacunaire ne soit pas prépondérant dans ce domaine, peuvent toutefois jouer un rôle significatif. Il a déjà été rapporté dans la littérature que la présence d'ion OH<sup>-</sup> pouvait entraîner une augmentation de k<sub>p</sub> en rendant la silice plus perméable [SIN76-2].

#### 2.2.3.4) Diffusion du monoxyde de carbone et formation de bulles

Plusieurs auteurs ont avancé l'hypothèse selon laquelle la diffusion du monoxyde de carbone gazeux produit lors de la corrosion passive de SiC pouvait devenir l'étape limitante des mécanismes à très haute température [GOT02, WAN10].

La formation de bulles au sein de la silice a été observée pour les essais de corrosion passive sous Ar/H<sub>2</sub>O avec P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 20 kPa, c'est-à-dire dans les conditions pour lesquelles, à une température donnée, les constantes de vitesse nettes k<sub>i</sub> et k<sub>p</sub> sont les plus élevées dans

le domaine considéré. Cette observation est en accord avec des résultats rapportés dans la littérature pour les plus basses températures [OPI99] et peut être due à une accumulation de dihydrogène et/ou de monoxyde de carbone à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> lorsque la réaction V.29 devient très rapide devant les flux de diffusion de H<sub>2</sub>(g) et/ou CO(g) dans la silice.

Réaliser des essais expérimentaux dans d'autres types de mélanges, notamment O<sub>2</sub> pur à P > 4 atm, ce qui correspondant également en théorie à des vitesses très élevées de formation de l'oxyde permettrait de vérifier si la formation de ces bulles résulte d'une accumulation du CO(g) et d'une compétition entre la production et l'évacuation de ce gaz.

## 2.3) *Bilan et perspectives*

### 2.3.1) *Bilan*

La croissance de SiO<sub>2</sub> lors de la corrosion passive de SiC dans le système Ar-Si-C-O-H à haute température suit une loi linéaire-parabolique et fait intervenir trois mécanismes principaux :

- Le mécanisme lacunaire et le mécanisme faisant intervenir Ox<sub>d</sub>, tous deux décrits en 1.2)
- Un mécanisme faisant intervenir la molécule d'eau dissoute dans l'oxyde, ce mécanisme étant prépondérant à basse température et P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> élevée. L'énergie d'activation associée à la réaction chimique de formation de la silice à l'interface avec SiC a été estimée à 97 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent qu'un autre mécanisme, faisant intervenir l'ion OH<sup>-</sup> dilué dans l'oxyde, peut également apporter une contribution significative à la formation de la silice, lorsque P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> est relativement faible et que P<sub>O<sub>2</sub></sub> est relativement élevée.

Cette étude a permis la mise en évidence de deux phénomènes intervenant au cours de cette corrosion en parallèle de ces trois mécanismes :

- La volatilisation de l'oxyde par formation de Si(OH)<sub>4</sub> (g) et de SiO(OH)<sub>2</sub> (g) qui conduit à une diminution des vitesses nettes de croissance, et, pour les grandes épaisseurs d'oxyde, à l'établissement d'un régime paralinéaire tel que celui décrit par Opila & al. [OPI97]
- La diminution de k<sub>p</sub> en présence de quantités élevées de vapeur d'eau dans le domaine de prépondérance du mécanisme lacunaire.

### 2.3.2) Perspectives

Acquérir une meilleure connaissance de la corrosion passive de SiC dans le système Ar-Si-C-O-H nécessite une étude découplée de tous ces phénomènes :

- Etudier l'influence du débit gazeux sur les constantes linéaires nettes de vitesse de croissance de l'oxyde pourrait contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de volatilisation.
- Déterminer la variation de  $k_p$  en fonction de la composition du gaz au-delà de 1800°C dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> pour une gamme plus précise de pressions partielles pourrait permettre de mieux comprendre et de quantifier l'influence de la vapeur d'eau (ou de l'hydrogène) sur la diffusion des lacunes d'oxygène dans la silice.
- Déterminer la variation de  $k_p$  et de  $k_i$  en fonction de la composition du gaz en dessous de 1700°C dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> pour une gamme plus précise de pressions partielles pourrait permettre de mieux comprendre et de quantifier la contribution de l'ion OH<sup>-</sup> à la croissance de la silice.

L'intervention d'un nombre élevé de mécanismes en compétition et d'effets de couplage requiert un modèle plus complet que celui de Deal-Grove notamment prenant en compte toutes les réactions de formation et de volatilisation de l'oxyde, la diffusion des espèces, les éventuelles réactions d'annihilation des lacunes d'oxygène au sein de l'oxyde ou à sa surface ainsi que les effets acido-basiques.



## CONCLUSION

L'étude des cinétiques de croissance d'oxyde lors de la corrosion passive de SiC à très hautes températures et en présence de mélanges gazeux complexes contenant O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>O a été réalisée à l'aide de la méthode d'interférométrie décrite dans le chapitre 2. Dans la quasi-totalité des cas, l'évolution de l'épaisseur d'oxyde formée suit une loi linéaire-parabolique en fonction du temps, comme prévu par le modèle de Deal & Grove [DEA65].

Cette étude a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes de croissance de SiO<sub>2</sub> :

- Un mécanisme impliquant le transport de lacunes d'oxygène au sein de l'oxyde, similaire à celui décrit par Zheng & al. [ZHE90-2]. Les énergies d'activation associées à  $k_l$  et  $k_p$  sont respectivement de 593 kJ.mol<sup>-1</sup> et de 565 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce mécanisme est prépondérant à très haute température et la cinétique des régimes linéaires et paraboliques associés ne dépend pas de la composition du gaz. Les résultats obtenus ne permettent pas d'identifier précisément le mécanisme intervenant dans la réaction chimique à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> à l'échelle atomique.

Certains paramètres du milieu gazeux semblent influencer la valeur de la constante de vitesse parabolique, qui est moins élevée en présence de quantités importantes de H<sub>2</sub>O. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer si cet effet est lié à la volatilisation de l'oxyde, ou à un ralentissement de la diffusion des lacunes généré par la présence d'hydrogène dans le système.

- Plusieurs mécanismes correspondant à l'oxydation de SiC par des espèces oxydantes dissoutes dans la silice. Cette étude a permis de supposer que les espèces les plus significativement impliquées dans ces mécanismes étaient la molécule d'eau ( $E_a \approx 97$  kJ.mol<sup>-1</sup>) et au moins une espèce composée d'oxygène (O<sup>2</sup> ou O<sup>2-</sup>). Il n'est pas exclu qu'OH<sup>-</sup> joue également un rôle significatif dans cette corrosion lorsque son activité est élevée dans la phase gazeuse. Ces mécanismes sont prépondérants à plus basse température et en présence de mélanges gazeux très fortement oxydants.

La complexité des phénomènes mis en jeu dans la corrosion passive de SiC à très haute température souligne la nécessité du développement de nouveaux modèles décrivant de manière plus précise les mécanismes de réaction chimique à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>, de diffusion au sein de l'oxyde, et d'annihilation des lacunes.

Une meilleure compréhension du mécanisme lacunaire, et notamment des réactions chimiques qui le constituent nécessite une étude théorique *ab initio* de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> ainsi qu'une étude expérimentale basée sur le marquage isotopique.

L'étude de l'influence du débit gazeux ou de la pression totale sur la vitesse d'oxydation dans un régime de convection forcée pourrait permettre d'acquérir une connaissance plus précise et quantitative des phénomènes de volatilisation de l'oxyde. Conduire des essais expérimentaux dans des gammes ciblées de composition du mélange gazeux pourrait également permettre de découpler et de quantifier les différents effets qui ont été mis en évidence au cours de cette étude.

**CHAPITRE VI**

**TRANSITION ACTIVE/PASSIVE DANS  
LA CORROSION DE SiC PAR LES  
MELANGES GAZEUX REACTIFS A TRES  
HAUTES TEMPERATURES**

## INTRODUCTION

Les deux principaux modes de corrosion du carbure de silicium, qui ont fait l'objet des deux derniers chapitres, se manifestent par des comportements très différents. Le mode actif, favorisé par les hautes températures et les faibles pressions partielles en espèces oxydantes, se caractérise par une consommation très rapide du matériau d'origine (de l'ordre du  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $1800^\circ\text{C}$ ); tandis que le mode passif, favorisé par les basses températures et les hautes pressions partielles en espèces oxydantes, correspond à une consommation du matériau environ 1000 fois plus lente, du fait de la formation d'une couche d'oxyde condensé, qui agit comme une barrière de diffusion. Afin de pouvoir prédire le comportement en corrosion du carbure de silicium en présence de mélanges gazeux complexes, il est donc crucial d'être en mesure d'identifier les domaines correspondant à chacun de ces deux modes de corrosion en termes de température et de composition de la phase gazeuse.

L'étude de cette transition active/passive a fait l'objet de nombreux travaux dans les mélanges contenant  $\text{O}_2$  [JAC11, NAR91, CHA10-2],  $\text{H}_2\text{O}$  [KIM89] ou  $\text{CO}_2$  [NAR95] à basses températures. Cependant, très peu de données sont accessibles en ce qui concerne la transition active/passive dans les mélanges contenant plus d'une espèce oxydante, ou pour des températures supérieures à  $1650^\circ\text{C}$ . L'étude expérimentale de cette transition au-delà de  $1650^\circ\text{C}$ , ainsi que son identification dans des mélanges gazeux ternaires constitue ainsi le premier objectif du présent travail.

Si plusieurs modèles ont été conçus de sorte à apporter une justification théorique à la position de la transition active passive dans un plan [ $P_{\text{Ox}}$ , T] [BAL92, OGU02, HEU90, SCH98], aucun d'entre eux n'a pu être validé de façon satisfaisante au regard des observations expérimentales [JAC11]. Le second objectif de ce travail consiste à considérer différents critères de stabilité de l'oxyde condensé, aussi bien du point de vue de la thermodynamique que de celui de la cinétique hétérogène; et à discuter de leur pertinence vis-à-vis de la littérature, et des données expérimentales obtenues lors de cette étude.

## **I) Identification expérimentale de la transition active/passive dans la corrosion de SiC par les mélanges gazeux réactifs à haute température**

### **1.1) Démarche expérimentale**

Les études expérimentales de la transition active/passive dans la corrosion de SiC rapportées dans la littérature ont été réalisées grâce à des démarches de natures différentes. Il a été supposé que le choix de la démarche pouvait avoir une influence sur les résultats obtenus [JAC11]. Certains auteurs ont choisi d'identifier la transition active/passive en suivant l'évolution du bilan de masse d'un échantillon lors d'essais expérimentaux au cours desquels les paramètres du gaz étaient amenés à varier [JAC11]. La plupart des auteurs identifient la transition active/passive en maintenant l'ensemble des paramètres constants lors d'un même essai, puis en réalisant une cartographie d'essais dans un plan [ $P_{O_2}$ , T]. La transition active/passive est alors identifiée en s'appuyant sur un critère expérimental particulier, qui peut être l'observation d'un maximum de perte de masse [KIM89, NAR95], ou encore la présence ou non de l'oxyde après observation post-mortem des échantillons [CHA10-2].

La démarche qui a été choisie pour cette étude s'appuie sur une variante de cette dernière.

Cette étude expérimentale a été conduite entre 1650°C et 1800°C dans le four de corrosion à effet Joule, utilisé dans son mode de fonctionnement en régulation de température.

Différents essais de corrosion ont été menés lors desquels des échantillons de fibre TEXTRON SCS-6 ont été maintenus à 1100°C pendant dix secondes, puis portés à la température de consigne lors d'une rampe linéaire de 10 s, et enfin maintenus pendant 30 minutes à cette température régulée sous des mélanges gazeux de compositions variées, sous pression atmosphérique et circulant avec un débit total de 1000 sccm. La méthode de travail et le cycle thermique que subissent les échantillons sont donc identiques à ceux utilisés lors de l'étude du régime actif présentée dans le chapitre 4.

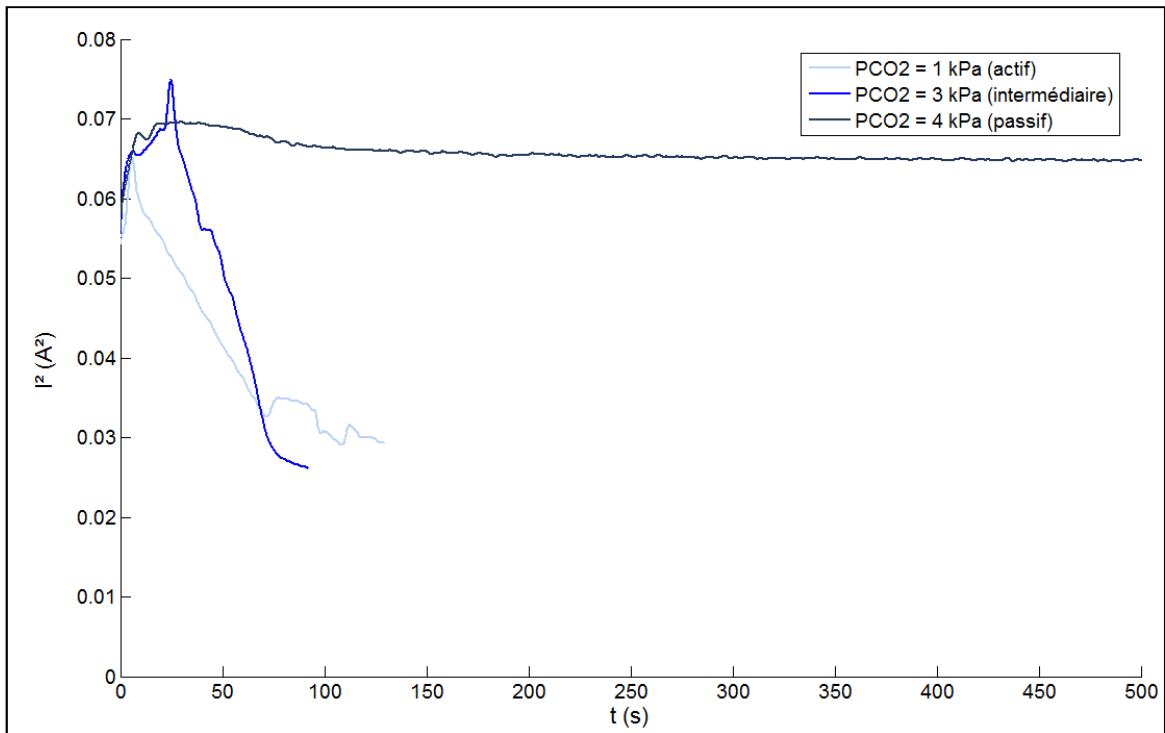
Les résultats obtenus lors de ces essais ont été classés en trois catégories :

- Le régime actif est identifiable à la forme caractéristique des courbes de carré de l'intensité électrique, impliquant une décroissance linéaire immédiate du fait de la diminution du rayon total de la fibre (voir chapitre 4) ; ainsi qu'au fait qu'il entraîne à terme une destruction rapide et totale de l'échantillon.
- Le régime passif se caractérise par des courbes de carré de l'intensité électrique globalement constantes, résultant d'une évolution extrêmement lente des dimensions de l'échantillon ; due à la formation d'une couche d'oxyde

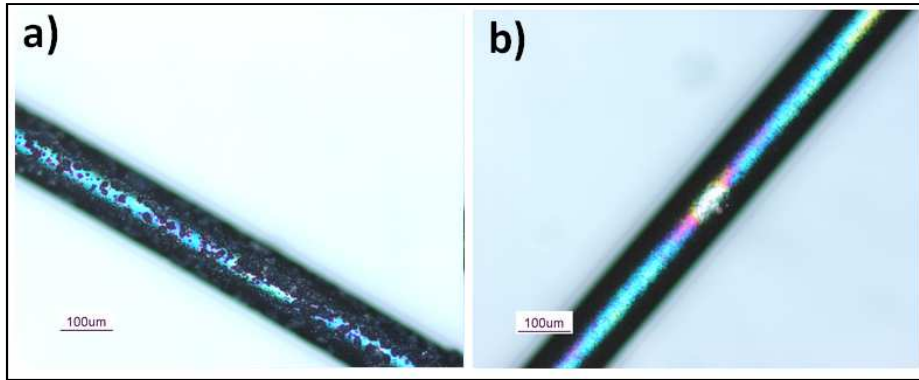
protectrice identifiable au microscope optique, à l'instar de l'exemple présenté dans la figure VI.2.b). Ce régime s'accompagne souvent d'une rupture locale de l'échantillon avant la fin du pallier en température, vraisemblablement due à la formation de bulles dans la silice.

- Un régime intermédiaire est observé dans un domaine proche de celui correspondant à la transition. Ce régime se caractérise par une évolution du carré de l'intensité électrique similaire à celle observée en régime actif, mais précédée dans le temps par un court délai de l'ordre de la dizaine de secondes, durant lequel  $I^2$  ne diminue pas. Puisque ce régime conduit à une destruction de la quasi-totalité de l'échantillon sans observation d'une couche de silice protectrice continue, le choix a été fait de l'assimiler au régime actif. Il est important de remarquer cependant que dans quelques cas, il a été possible d'observer à la surface de l'échantillon, et notamment à proximité des contacts, quelques traces discontinues d'oxyde parsemé de cratères circulaires, à l'instar de l'exemple présenté en figure VI.2.a).

La figure VI.1 représente des exemples d'évolution d' $I^2$  correspondant à chacun de ces trois régimes, obtenus à 1700°C.



**Fig VI.1:** Evolution du carré de l'intensité électrique au cours du temps pour des échantillons traités à 1700°C sous des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>,  $P=P_{atm}$  et DV=1000 sccm



**Fig VI.2:** Exemples d'échantillons TEXTRON SCS-6 après traitement à 1700°C sous des mélanges gazeux Ar/O<sub>2</sub> circulant à 1000 sccm a) à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 400 Pa, b) à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 800 Pa

Pour chacun des mélanges gazeux étudiés ne contenant qu'une seule espèce oxydante majoritaire, les différents essais réalisés ont été classés selon le mode de corrosion identifié à l'aide des courbes  $I^2$ , de la présence ou non de l'oxyde, et de la localisation ou non de la rupture ; permettant ainsi de tracer une cartographie des domaines actif et passif dans un plan  $[P_{Ox}, T]$ . A chaque température étudiée, la pression partielle en espèce oxydante correspondant à la transition a été identifiée comme la valeur moyenne entre la P<sub>Ox</sub> maximale pour laquelle un régime intermédiaire a été observé, et la P<sub>Ox</sub> minimale pour laquelle un régime passif a été mis en évidence.

La même démarche a été utilisée pour les mélanges plus complexes, à la différence près que tous les essais ont été réalisés à 1750°C et que les domaines correspondant aux modes actif et passif ont été identifiés dans un plan  $[P_{Ox1}, P_{Ox2}]$ .

Il est important de remarquer que la définition qui a été choisie pour le mode « passif » de corrosion n'est pas rigoureuse d'un point de vue terminologique puisqu'elle peut inclure un mode de protection discontinu ou peu pérenne du matériau et non pas uniquement une protection uniforme par une couche continue de silice. Ce choix a été fait afin d'étudier les conditions dans lesquelles l'oxyde pouvait se former, indépendamment de la qualité de la protection qu'il permet vis-à-vis de l'environnement extérieur.

### **1.2) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges ne contenant qu'une seule espèce oxydante majoritaire**

La transition active/passive dans la corrosion de SiC a été étudiée à l'aide du four de corrosion à effet Joule pour les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O entre 1650°C et 1800°C.

Les résultats ont été comparés avec des résultats rapportés dans la littérature et obtenus dans les conditions les plus proches possibles de celles utilisées dans le cadre de ce travail, c'est-à-dire en étudiant le même type de matériau (SiC  $\beta$  CVD), et le même gaz vecteur (argon).

### 1.2.1) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>

Une série d'essais sur fibre TEXTRON SCS-6 a été réalisée dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> sous pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm, à différentes températures (entre 1650°C et 1800°C) et pour différentes pressions partielles en dioxygène. Le mode de corrosion a été identifié pour chaque essai à partir de la forme de la courbe  $I^2$  associée, et de l'observation post-mortem de l'échantillon au microscope optique. La figure VI.3 représente la cartographie des essais réalisés et le mode de corrosion associé dans un plan [ $\log(P_{O_2})$ ,  $1/T$ ], la délimitation entre les régimes actifs et passifs varie logiquement avec une diminution de la  $P_{O_2}$  de transition lorsque la température diminue. La figure VI.4 représente la transition active/passive identifiée dans le cadre de cette étude ainsi qu'une comparaison avec des données issues de la littérature et obtenues dans des conditions similaires (SiC  $\beta$  CVD sous Ar/O<sub>2</sub> à faible débit) [JAC11, NAR91, CHA10-2].

Il apparaît que les résultats obtenus présentent un bon accord avec ceux de la littérature. La transition active/passive peut être décrite à une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation apparente est estimée à 420 kJ.mol<sup>-1</sup> à haute température ; et 600 kJ.mol<sup>-1</sup> à basse température.

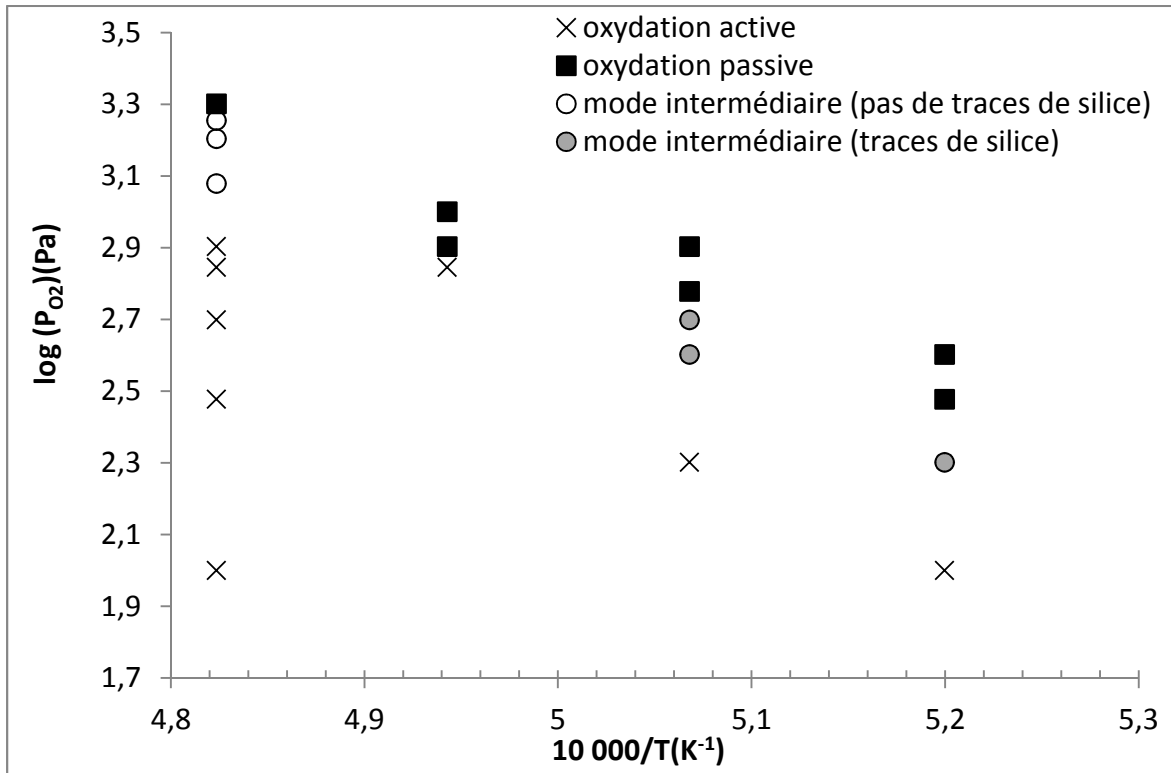
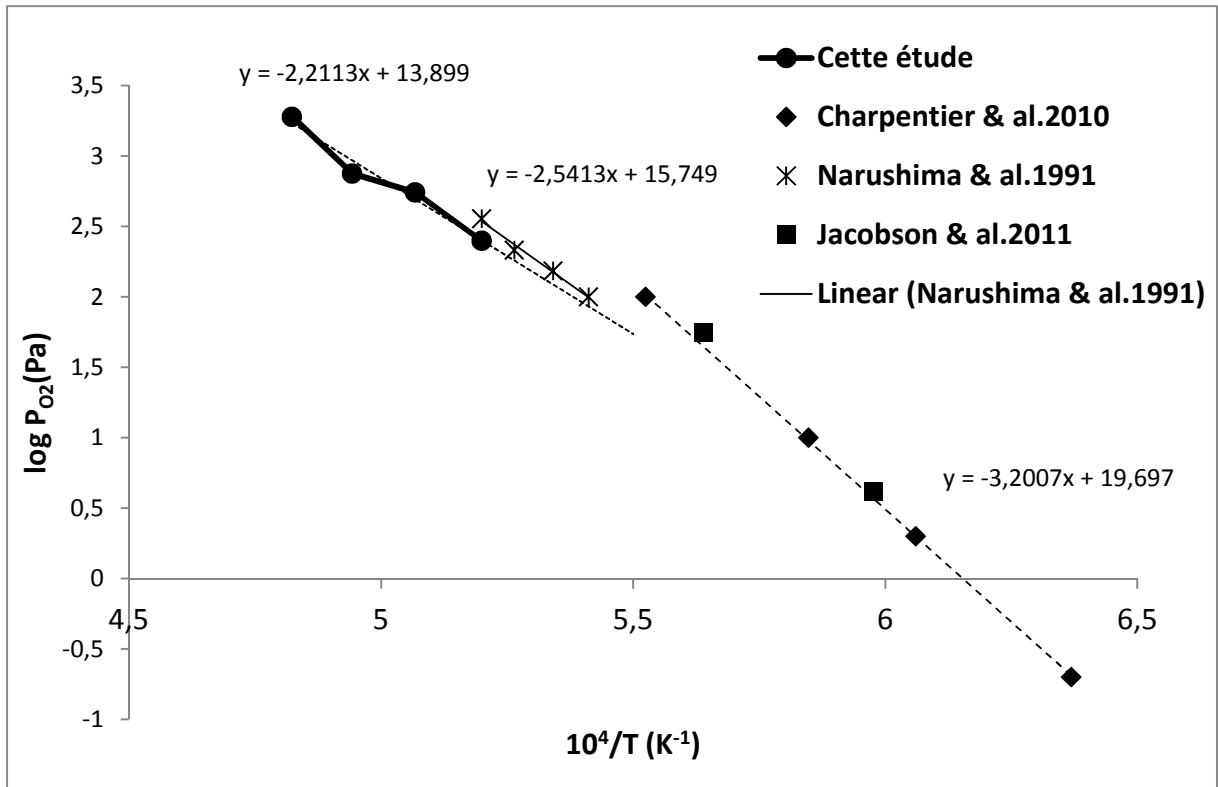


Fig VI.3: Cartographie des essais effectués et modes de corrosion identifiés dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm





**Fig VI.4:** Position de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> à P=1atm et D<sub>v</sub>=1000 sccm : comparaison avec des données bibliographiques [1-3]

### 1.2.2) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>

Une série d'essais a été réalisée dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub> sous pression atmosphérique, D<sub>v</sub>= 1000 sccm, à différentes températures (entre 1600°C et 1750°C) et pour différentes pressions partielles en dioxyde de carbone. Le mode de corrosion a été identifié pour chaque essai à partir de la forme de la courbe I<sup>2</sup> associée, et de l'observation post-mortem de l'échantillon au microscope optique. La figure VI.5 représente la cartographie des essais réalisés et le mode de corrosion associé dans un plan [log(P<sub>CO2</sub>), 1/T], la délimitation entre les régimes actifs et passifs varie logiquement avec une diminution de la P<sub>CO2</sub> de transition lorsque la température diminue. La figure VI.6 représente la transition active/passive identifiée dans le cadre de cette étude ainsi qu'une comparaison avec les données obtenues par Narushima & al. lors d'une étude de la transition active/passive dans l'oxydation du SiC β CVD par les mélanges CO/CO<sub>2</sub> ; et celles obtenues par Balat sous CO<sub>2</sub> pur à basse pression totale [BAL98].

Il apparaît que la transition active/passive peut être décrite par une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation apparente est estimée à 400 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Narushima & al. qui prévoient un domaine passif plus large, et des pressions partielles en CO<sub>2</sub> correspond à la transition 10 fois moins élevées que celles déterminées

dans notre étude. Ce désaccord peut s'expliquer par un éventuel effet du monoxyde de carbone sur la transition active/passive.

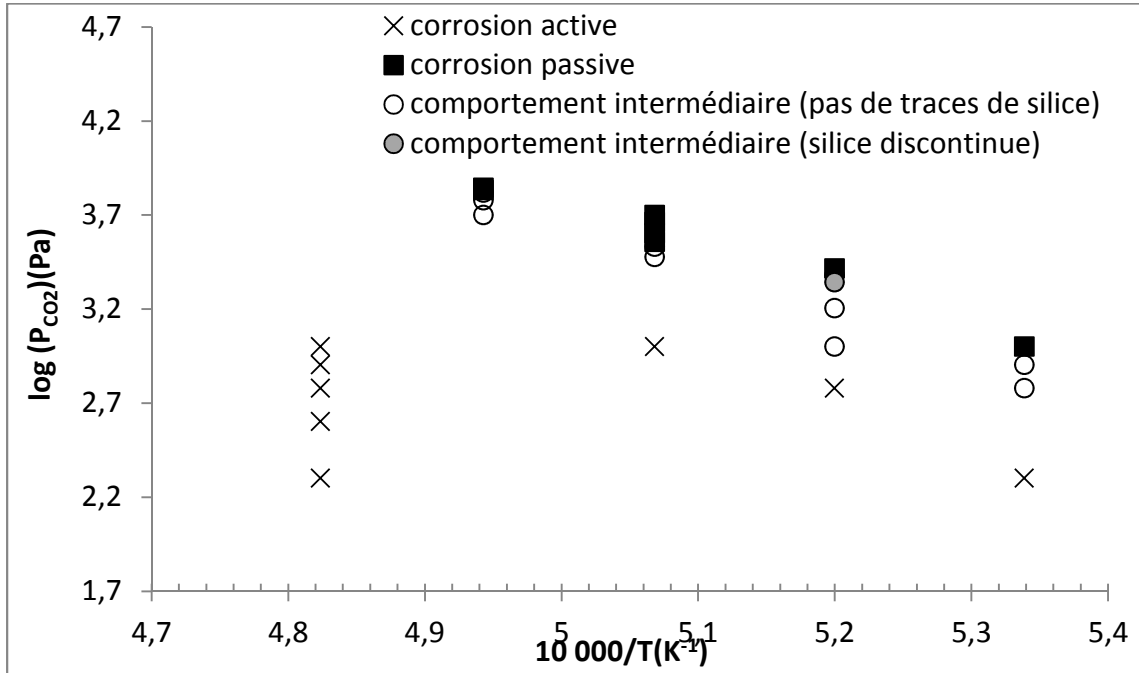


Fig VI.5: Cartographie des essais effectués et modes de corrosion identifiés dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique, D<sub>v</sub> = 1000 sccm

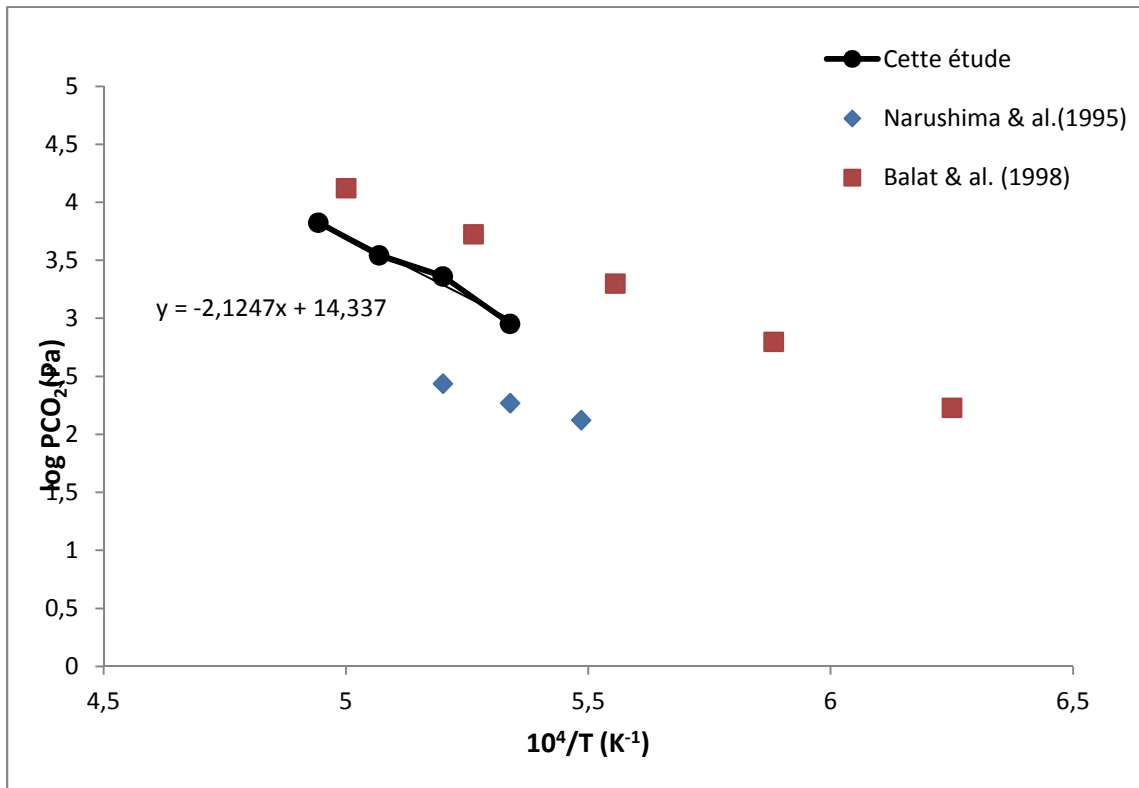


Fig VI.6: Position de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC sous Ar/CO<sub>2</sub> à P=1atm et D<sub>v</sub>=1000 sccm : comparaison avec des données de Narushima & al. obtenues dans les mélanges CO/CO<sub>2</sub> [BIBLIO] et celles de Balat & al. obtenues avec du SiC α sous CO<sub>2</sub> pur à basse pression totale [JAC11, NAR91, CHA10-2].

La transition active/passive que nous observons est obtenue pour des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  plus faibles que les valeurs mesurées par Balat & al. qui prévoient un domaine actif plus large [BAL98]. Ce désaccord peut être lié au fait que les résultats de Balat & al. ont été obtenus pour du SiC  $\alpha$ . En effet, par analogie, il peut être attendu, comme il a été observé expérimentalement dans le cas des mélanges Ar/ $\text{O}_2$  [CHA10-2], un domaine actif plus large pour ce matériau que pour le SiC  $\beta$ .

### 1.2.3) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$

Une série d'essais a été réalisée dans les mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$  sous pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm, pour différentes températures (entre  $1650^\circ\text{C}$  et  $1800^\circ\text{C}$ ) et à différentes pressions partielles en vapeur d'eau. Le mode de corrosion a été identifié pour chaque essai à partir de la forme de la courbe  $I^2$  associée, et de l'observation post-mortem de l'échantillon au microscope optique. La figure VI.7 représente la cartographie des essais réalisés et le mode de corrosion associé dans un plan [ $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})$ ,  $1/T$ ], la délimitation entre les régimes actifs et passifs varie logiquement avec une diminution de la  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  de transition lorsque la température diminue. La figure VI.8 représente la transition active/passive identifiée dans le cadre de cette étude ainsi qu'une comparaison avec les données obtenues par Kim & al. lors d'une étude de la transition active/passive dans l'oxydation du SiC  $\alpha$  polycristallin par les mélanges  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  [KIM89].

La transition active/passive peut être décrite par une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation apparente est estimée à  $490 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le comportement intermédiaire en oxydation a été très peu observé sous des mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}$ . Ces résultats présentent un bon accord avec l'extrapolation de ceux de Kim & al. bien que le matériau et le gaz vecteur soient tous deux différents. Il est possible de supposer que la présence de dihydrogène gazeux n'a aucun effet sur la position de la transition active/passive.

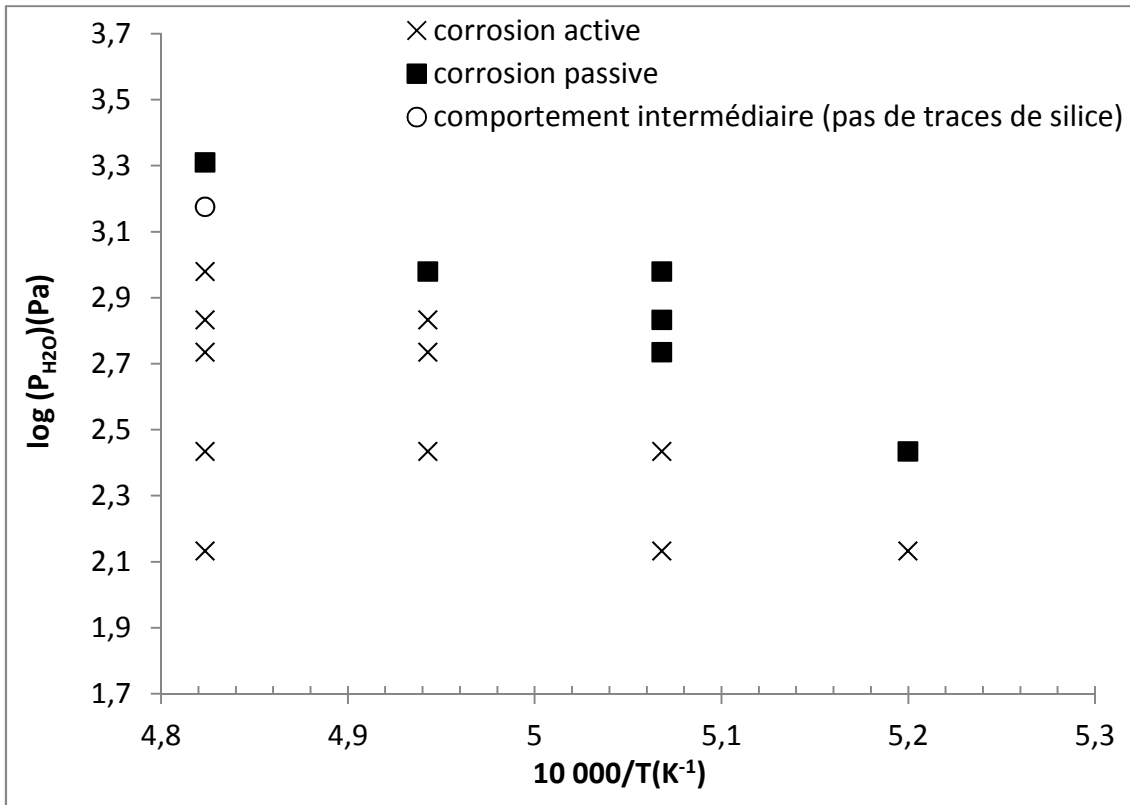


Fig VI.7: Cartographie des essais effectués et modes de corrosion identifiés dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à pression atmosphérique, D<sub>v</sub> = 1000 sccm

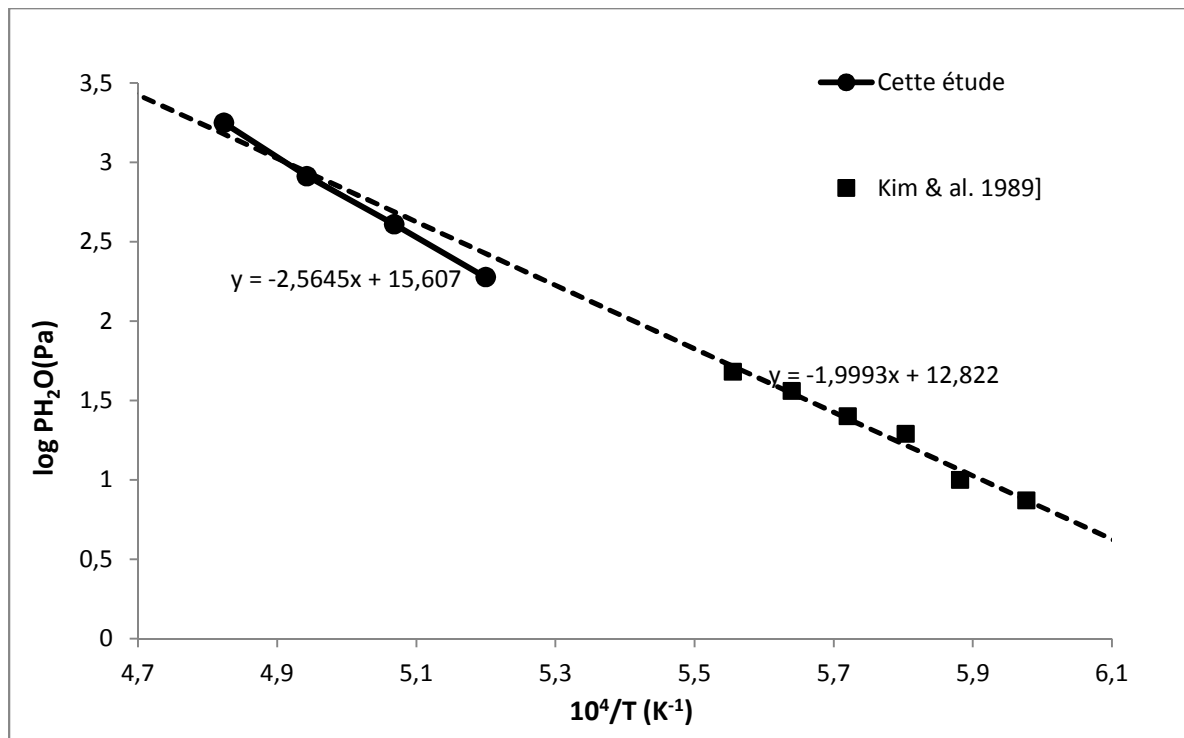


Fig VI.8: Position de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC sous Ar/H<sub>2</sub>O à P=1atm et D<sub>v</sub>=1000 sccm : comparaison avec des données Kim & al. obtenues dans les mélanges H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O [KIM89]

### 1.2.4) Bilan

Une comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans les trois mélanges gazeux étudiés permet de mettre en évidence le fait que les trois « énergies d'activation apparent » liées à la transition active/passive ont des valeurs similaires comprises entre 400 et 500  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

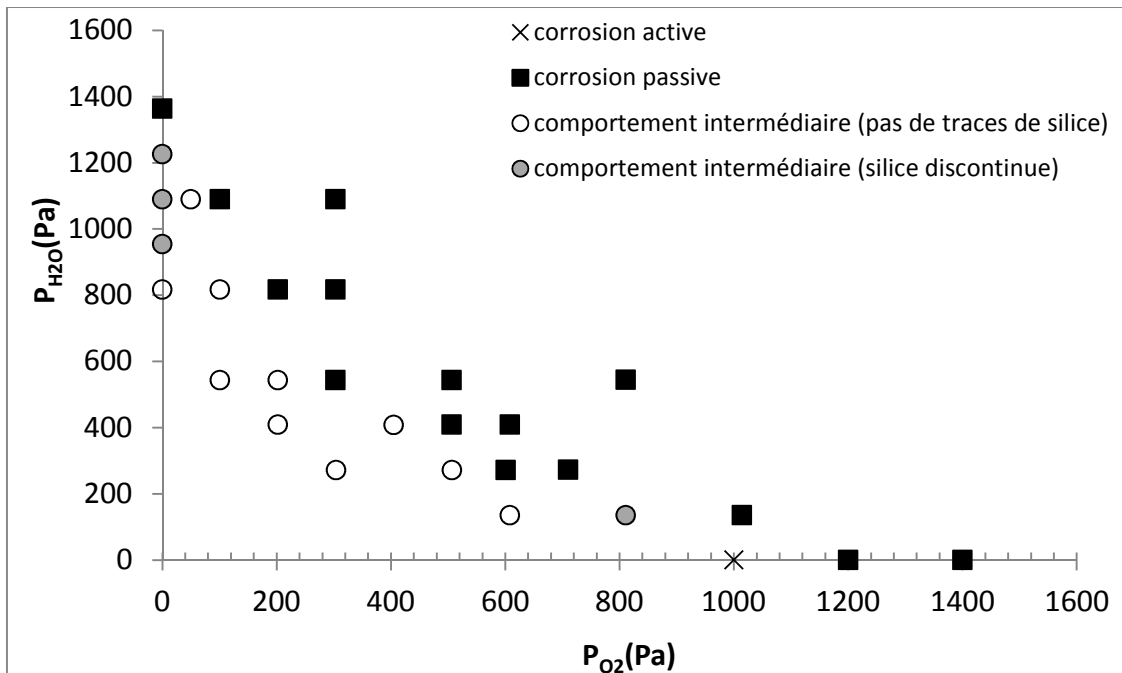
Si les valeurs des pressions partielles en dioxygène et en vapeur d'eau correspondant à la transition active/passive sont similaires à une température donnée, celles des pressions partielles en dioxyde de carbone sont supérieures d'environ un ordre de grandeur.

### 1.3) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges contenant deux espèces oxydantes majoritaires à 1750°C

La transition active/passive dans la corrosion de SiC a été étudiée expérimentalement à l'aide du four de corrosion à effet Joule dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à 1750°C.

#### 1.3.1) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>

Une série d'essais a été réalisée dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> sous pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm, à 1750°C et à différentes pressions partielles en vapeur d'eau et en dioxygène. Le mode de corrosion a été identifié pour chaque essai à partir de la forme de la courbe  $I^2$  associée, et de l'observation post-mortem de l'échantillon au microscope optique. La figure VI.9 représente la cartographie des essais réalisés et le mode de corrosion associé dans un plan  $[P_{O_2}, P_{H_2O}]$ .



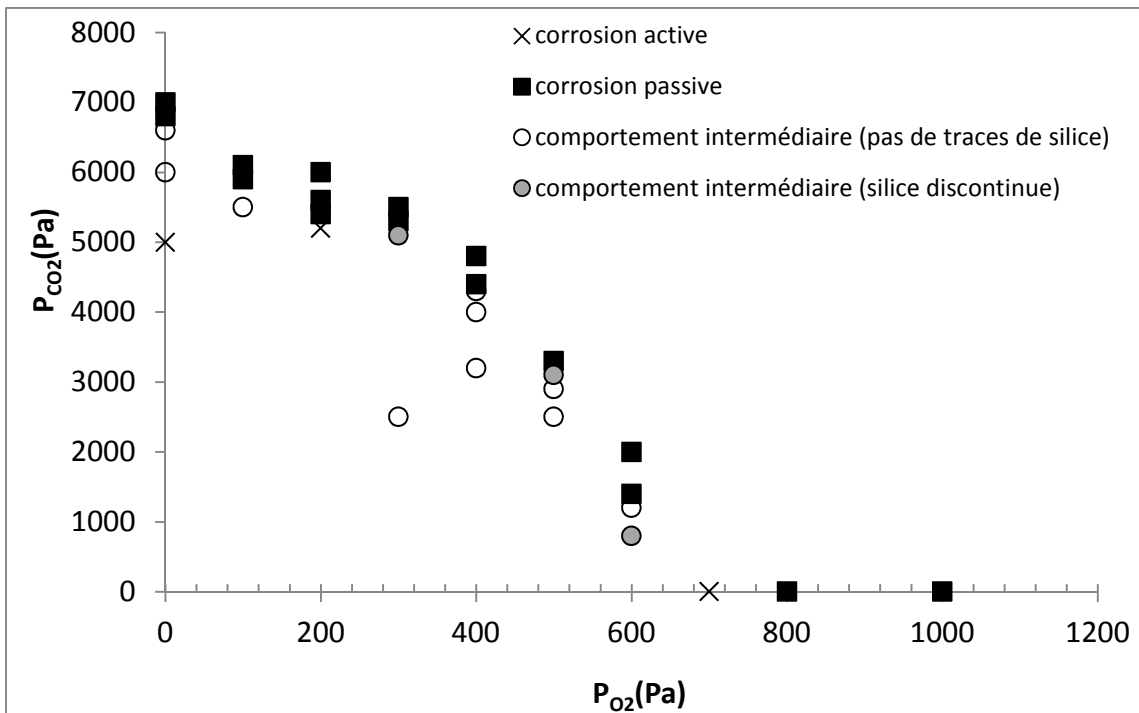
**Fig VI.9:** Cartographie des essais effectués et modes de corrosion identifiés dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à 1750°C, pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm

Une réduction du domaine actif est mise en évidence sitôt qu' $O_2$  est ajouté à  $H_2O$  et vice versa. A  $1750^\circ C$ , la relation entre les  $P_{H_2O}$  et les  $P_{O_2}$  correspondant à la transition active/passive suit une loi complexe.

### 1.3.2) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges $Ar/CO_2/O_2$

Une série d'essais a été réalisée dans les mélanges  $Ar/CO_2/O_2$  à pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm, à  $1750^\circ C$  et à différentes pressions partielles en dioxyde de carbone et en dioxygène. Le mode de corrosion a été identifié pour chaque essai à partir de la forme de la courbe  $I^2$  associée, et de l'observation post-mortem de l'échantillon au microscope optique. La figure VI.10 représente la cartographie des essais réalisés et le mode de corrosion associé dans un plan  $[P_{O_2}, P_{CO_2}]$ .

Une réduction du domaine actif est mise en évidence sitôt qu' $O_2$  est ajouté à  $CO_2$  et vice versa. A  $1750^\circ C$ , la relation entre les  $P_{CO_2}$  et les  $P_{O_2}$  correspondant à la transition active/passive suit une loi complexe. Il est possible de constater que cette loi se distingue de celle observée dans les mélanges  $Ar/H_2O/O_2$  ; notamment par le fait que le domaine associé au régime actif est d'allure « concave » tandis qu'il était d'allure « convexe » dans le cas précédent.

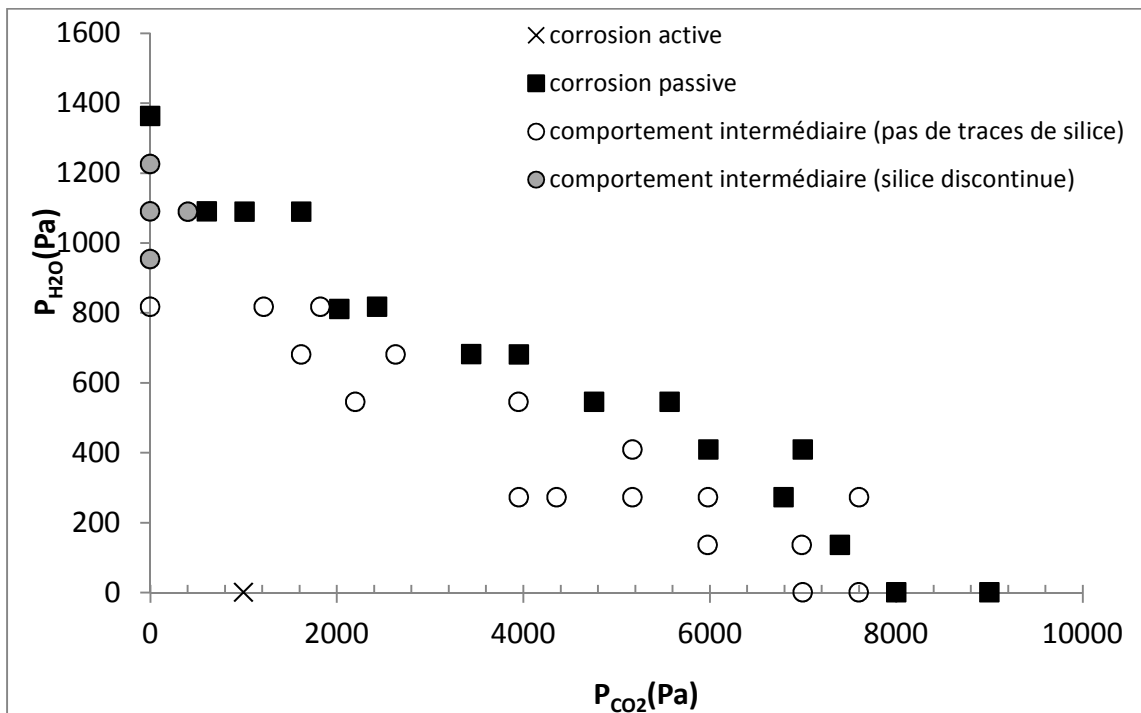


**Fig VI.10:** Cartographie des essais effectués et modes de corrosion identifiés dans les mélanges  $Ar/CO_2/O_2$  à  $1750^\circ C$ , pression atmosphérique,  $D_v = 1000$  sccm

### 1.3.3) Résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

La même procédure est utilisée dans des conditions similaires pour identifier la transition active/passive dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à 1750°C. La figure VI.11 représente la cartographie des essais réalisés et le mode de corrosion associé dans un plan [P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>].

Une réduction du domaine actif est mise en évidence sitôt que CO<sub>2</sub> est ajouté à H<sub>2</sub>O et vice versa. A 1750°C, la relation entre les P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> et les P<sub>CO<sub>2</sub></sub> correspondant à la transition active/passive suit une loi complexe, avec respectivement une légère extension du domaine passif pour les mélanges riches en H<sub>2</sub>O et une faible réduction de ce domaine pour les mélanges riches en CO<sub>2</sub>.



**FigVI. 11:** Cartographie des essais effectués et modes de corrosion identifiés dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à 1750°C, pression atmosphérique, D<sub>v</sub> = 1000 sccm

### 1.4) Limites de la démarche expérimentale

Avant un essai expérimental, les échantillons de TEXTRON SCS-6 utilisés lors de cette étude subissent un traitement qui comprend une étape d'oxydation à 750°C sous air dans un four à mouffles ainsi qu'un traitement à l'acide fluorhydrique dilué au dixième dans l'eau. Ce traitement est effectué pour des ensembles pouvant inclure entre 100 et 300 échantillons. Les échantillons utilisés pour l'identification de la transition active/passive dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>O et Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> étaient issus d'un même lot tandis que les échantillons utilisés pour l'identification de la transition active/passive dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et Ar/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O étaient issus d'un autre lot. Il est possible de constater que les valeurs des pressions partielles en espèces oxydantes correspondant à la transition active/passive dans

les mélanges ne contenant qu'une seule espèce oxydante à 1750°C diffèrent de façon significative selon que l'échantillon est issu d'un lot ou de l'autre. Cette observation remet en cause la précision de la reproductibilité des essais et pose la question de l'influence de l'état de surface initial du matériau sur la stabilité de l'oxyde.

Il a été montré dans le chapitre 2 que la croissance d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon entraînait une perturbation dans la mesure, et donc dans la régulation en température du système. Il est donc possible de supposer que la température réelle des échantillons peut augmenter lorsque l'oxyde est formé, et entraîner la formation de bulles et la rupture locale des échantillons, qui est fréquemment observée lors de cette étude après quelques minutes d'essai dans des conditions proches de la transition active/passive.

Pour ces raisons, une démarche expérimentale plus rigoureuse pour l'identification de la transition active/passive consisterait à faire précéder de manière systématique chaque essai d'un court traitement en conditions d'oxydation active, à l'instar de celui qui est effectué dans le cas de l'étude des cinétiques de corrosion passive. Il serait également intéressant de vérifier si le fait de travailler en mode de régulation d'intensité plutôt que de température influencerait significativement sur les résultats finaux.

## ***II) Discussion sur la description théorique de la transition active/passive***

Si la justification théorique de la position de la transition active/passive dans la corrosion de SiC en fonction des différents paramètres physico-chimiques du système a fait l'objet de nombreuses études depuis les années 70, aucun modèle n'est parvenu à ce jour à fournir à la fois une prédiction de cette transition suffisamment proche des valeurs expérimentales et une description satisfaisante des différents phénomènes rapportés lors des observations in-situ des matériaux [JAC11].

Tout modèle de description théorique de la transition active/passive s'appuie sur un critère de stabilité de l'oxyde condensé vis-à-vis des paramètres de la phase gazeuse. La démarche choisie dans ce travail consiste à analyser un éventail de critères de stabilité de l'oxyde, aussi bien de nature thermodynamique que cinétique, et de discuter de leur pertinence vis-à-vis des valeurs et des observations expérimentales rapportées ci-dessus, en s'appuyant sur les outils de modélisation décrits dans le chapitre 3, les analyses cinétiques rapportées dans les chapitres 4 et 5 ainsi que les données bibliographiques.



## **2.1) Critère thermodynamique de formation de l'oxyde (modèle type Wagner)**

Le critère thermodynamique de stabilité de l'oxyde sert de base à la plupart des modèles de description théorique de la transition active/passive décrits dans la littérature [WAG58, BAL92]. Ces critères sont exprimés en fonction des paramètres thermodynamiques du système à l'interface solide/gaz, qui ne sont pas des paramètres expérimentalement accessibles. La résolution des équations de transport en phase gazeuse est donc utilisée pour relier ces paramètres à la composition du gaz en volume, et tenter ainsi de prévoir la transition active/passive en fonction de cette dernière, selon une approche similaire à celle décrite par Wagner.

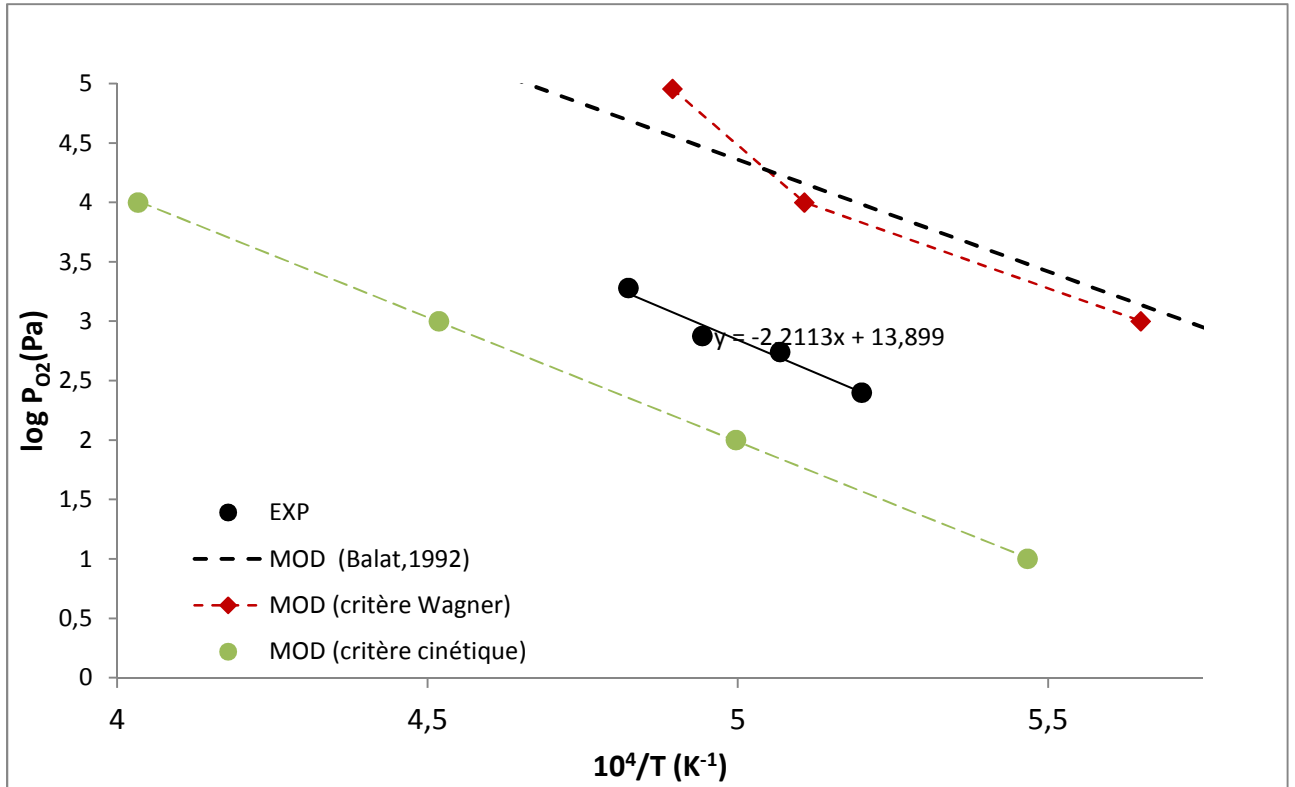
Dans la littérature, ces équations sont résolues à l'aide de formules analytiques s'appuyant sur un certain nombre d'approximations. Les méthodes numériques décrites dans le chapitre 3 permettent de les résoudre de manière plus précise et de définir les domaines théoriques de validité des critères thermodynamiques de stabilité de l'oxyde en fonction de la composition du gaz en volume.

### 2.1.1) Résultats obtenus par le calcul numérique pour une approche de type Wagner

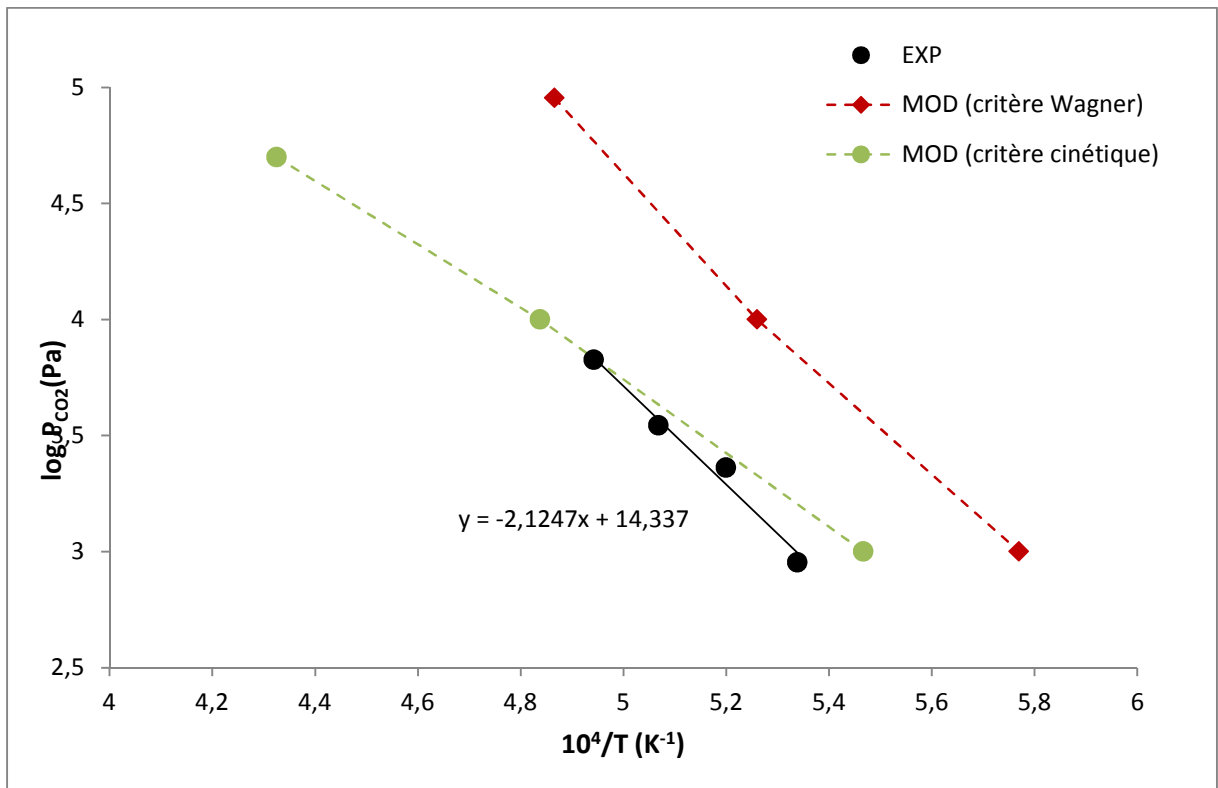
Les modèles fondés sur celui de Wagner [WAG58, BAL92] supposent que l'oxyde est initialement absent de la surface du matériau, et qu'il existe une interface SiC/gaz. Le critère thermodynamique de transition consiste à considérer que le régime passif est observé lorsque la composition du gaz au niveau de cette interface SiC/gaz correspond au point triple d'équilibre gaz/SiC/SiO<sub>2</sub>.

La démarche de détermination de la validité théorique de ce critère en fonction des paramètres physico-chimiques du gaz à l'aide des outils de résolution numérique est décrite dans le chapitre 3 partie 4.2. Cette démarche a été appliquée pour déterminer les températures théoriques de transition dans les trois mélanges gazeux Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O, pour P<sub>Ox</sub> = 1 kPa, 10 kPa et 90 kPa. Les figures VI.12, VI.13 et VI.14 représentent la comparaison des résultats obtenus expérimentalement et par ce calcul pour Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O respectivement.

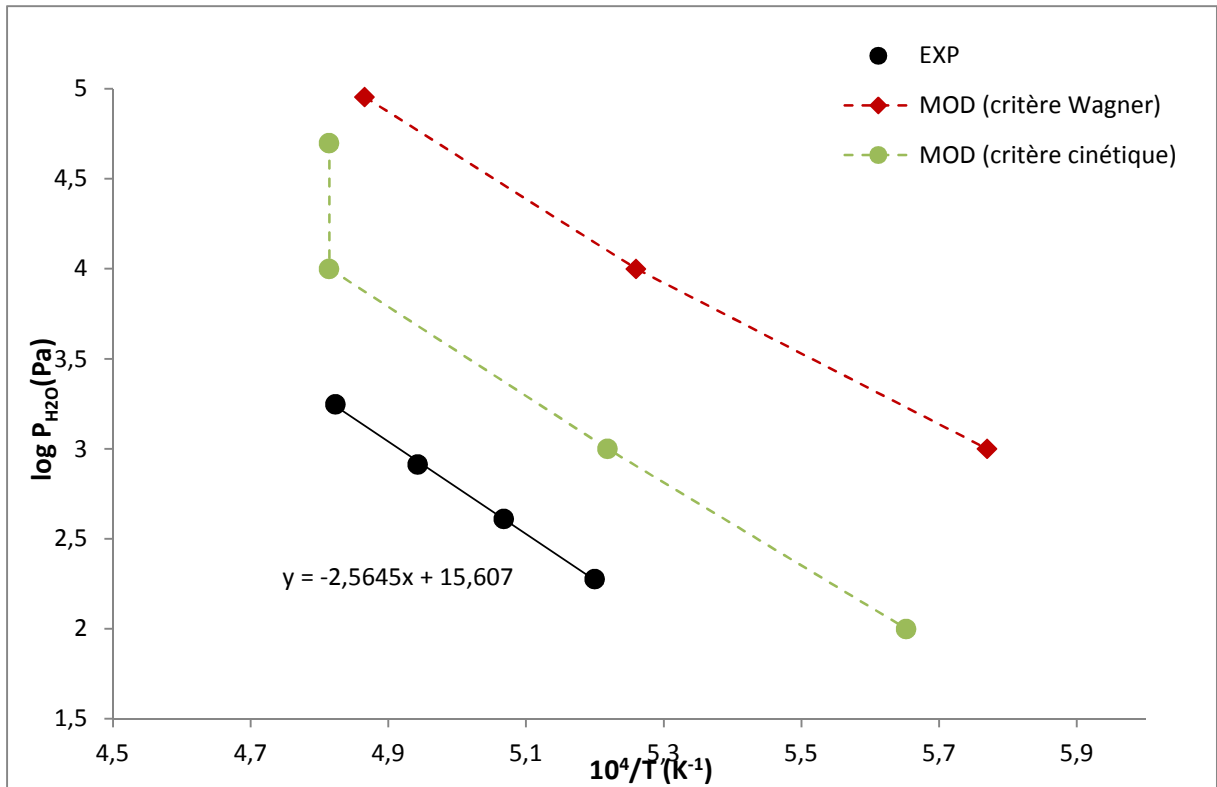
Il apparaît que dans les trois cas étudiés, l'utilisation de ce critère thermodynamique conduit à surestimer les pressions partielles en espèces oxydantes correspondant à la transition active/passive d'environ 2 ordres de grandeur. Cette conclusion est similaire à celle déjà formulée par les auteurs ayant employé des méthodes de résolution analytiques pour les équations de transport en phase gazeuse [JAC11, CHA10-2, BAL92]. Dans le cas des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, il est d'ailleurs possible de constater que les calculs conduits à l'aide de la méthode numérique fournissent des résultats très proches de ceux obtenus par extrapolation de la courbe analytique de Balat [BAL92].



**Fig VI.12 :** Position de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC sous Ar/O<sub>2</sub> à P=1atm et D<sub>v</sub>=1000 sccm : comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques



**Fig VI.13 :** Position de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC sous Ar/CO<sub>2</sub> à P=1atm et D<sub>v</sub>=1000 sccm : comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques



**Fig VI.14 :** Position de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC sous Ar/H<sub>2</sub>O à P=1atm et D<sub>v</sub>=1000 sccm : comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques

### 2.1.2) Discussion

L'utilisation d'outils numériques dans la résolution des calculs ne permet pas d'obtenir une prévision théorique de la transition active/passive dans la corrosion de SiC plus précise que celle obtenue par la résolution analytique. Les modèles fondés sur ce critère thermodynamique de formation de l'oxyde conduisent à surestimer significativement l'étendue du domaine correspondant au mode actif, quel que soit le gaz oxydant considéré. La vérification de ce critère n'est donc pas une condition nécessaire à la stabilité de l'oxyde.

Balat & al. puis Wang & al. ont logiquement suggéré que les écarts observés entre les résultats expérimentaux et ceux prévus par les modèles de type Wagner étaient dus au fait que l'équilibre thermodynamique n'était pas atteint à l'interface SiC/gaz du fait d'une limitation partiellement réactive des cinétiques d'oxydation active [WAN08].

Dans le cas de la démarche expérimentale choisie dans le cadre de la présente étude, il est possible de supposer que les écarts observés entre les résultats théoriques et expérimentaux sont principalement dus au fait que l'hypothèse d'une interface SiC/gaz initialement présente à la surface du matériau ne correspond pas à la réalité pratique. Il est raisonnable de considérer qu'une couche initiale d'oxyde de très fine épaisseur est toujours

présente à la surface du matériau, principalement après la montée en température précédant chaque essai.

De plus, l'observation au cours de cette étude d'un régime intermédiaire dans le domaine de transition pour lequel la dégradation en mode actif est retardé, permet plutôt de suggérer que contrairement à ce que supposent les modèles de type Wagner, une couche de silice est initialement présente à la surface du matériau et que c'est la destruction de cette couche de silice en début d'essai qui entraîne la dégradation de SiC en mode actif.

Les résultats théoriques obtenus dans le chapitre 3) (parties 4.2) et 4.3)) ont permis de montrer qu'il existait théoriquement des compositions de gaz en volume (loin de la surface de l'échantillon) pour lesquelles aussi bien SiC que SiO<sub>2</sub> pouvaient être chacune individuellement stable vis-à-vis de la phase gazeuse, puisque la composition de cette dernière à la surface du matériau pouvait être très différente selon que SiC ou bien SiO<sub>2</sub> y était présents. Il est alors possible de considérer un autre critère thermodynamique de stabilité de l'oxyde, similaire à celui décrit en 2.1.1) mais s'appuyant cette fois sur l'hypothèse d'un oxyde initialement présent à la surface du matériau.

## **2.2) Critère cinétique de croissance de l'oxyde**

### 2.2.1) Principe et stratégie de calculs

Les observations expérimentales permettent de supposer que dans le cadre de la démarche expérimentale employée au cours de cette étude, la récession en mode actif est précédée d'une destruction quasi-instantanée d'une couche de silice initiale de très faible épaisseur. Cette hypothèse explique en effet le délai précédant la récession observée lors de la corrosion en « mode intermédiaire », qui correspondrait alors à une destruction suffisamment lente de cet oxyde pour être observable, du fait de la proximité de ces conditions intermédiaires avec celles correspondant à la transition active/passive. Les modèles décrits en 2.2) est ainsi fondé sur l'hypothèse d'une présence initiale de cette couche d'oxyde, et définit le critère de transition comme correspondant aux conditions dans lesquelles cette dernière est détruite, donnant lieu au mode de corrosion actif. D'un point de vue terminologique, certains auteurs opèrent une distinction entre la transition dite « passive-active », et celle dite « active-passive » selon que cette hypothèse est faite ou non. Pour cette raison, le terme plus général de « transition active/passive » est employé dans la présente étude.

Les résultats obtenus lors de l'étude des cinétiques de croissance de l'oxyde en corrosion passive de SiC (chapitre 5) ont permis de montrer que cette croissance était initialement linéaire et contrôlée par la réaction chimique à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Parallèlement à cette croissance, la couche d'oxyde peut également subir une volatilisation du fait de la formation à sa surface de gaz tels que SiO(g), SiO<sub>2</sub>(g), Si(OH)<sub>4</sub>(g) et SiO(OH)<sub>2</sub>(g). En supposant que la

cinétique de cette volatilisation est également linéaire et limitée par le transport des espèces produites au sein de la phase gazeuse, il est possible de décrire la vitesse nette de formation de l'oxyde par l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(T) - k_{\text{vap}}(P_{\text{O}_2}^b, P_{\text{H}_2\text{O}}^b, T) \quad (\text{Eq. VI. 1})$$

Un critère pour la formation de l'oxyde condensé consiste à considérer que  $\text{SiO}_2$  est stable si la vitesse nette de sa formation est positive et que la transition active/passive correspond aux points pour lesquels  $k_1 = k_{\text{vap}}$  (vitesse nette nulle)

Des calculs ont été effectués en utilisant la troisième variante de la méthode numérique décrite dans le chapitre 3 en considérant  $\text{SiO}_2(\text{c})$  comme la phase condensée présente à l'interface solide/gaz, en supposant la cinétique de volatilisation de l'oxyde limitée par les phénomènes de transport en phase gazeuse, et donc l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$  dans un état proche de l'équilibre thermodynamique. Les données thermodynamiques d'Allendorf & al. [ALL95] ont été utilisées pour les hydroxydes et oxy-hydroxydes de silicium.

La transition active/passive se trouve par définition au niveau de la limite des plus faibles pressions partielles d'espèce oxydante pour lesquelles un mode passif de corrosion peut être observé à une température donnée. Les conclusions de l'étude présentée dans le chapitre 5 permettent de considérer que dans de telles conditions, seuls deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir dans la croissance de la silice : le mécanisme lacunaire, dont la constante de vitesse linéaire est indépendante de la composition du gaz et le mécanisme impliquant la molécule d'eau dissoute. Ces deux réactions de croissance de l'oxyde ont été modélisées comme des réactions hétérogènes totales au niveau de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$  en utilisant les paramètres déterminés expérimentalement dans le chapitre 5 et présentés dans la table VI.1. Seul le régime linéaire a été modélisé, puisqu'il correspond au domaine des faibles épaisseurs d'oxyde.

Les phénomènes se déroulant au sein de l'oxyde ont été négligés en première approximation, en superposant les deux interfaces  $\text{SiC}/\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$ . Cette approximation est cohérente avec l'hypothèse de l'existence d'une couche d'oxyde initiale d'épaisseur très faible.

<b>Mécanisme de croissance</b>	<b>Equation bilan</b>	<b>Expression de <math>k_1</math> (en <math>\text{kmol.s}^{-1}</math>)</b>
lacunaire	$\text{SiC}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + \text{CO}(\text{g})$	$1.438 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-593\text{kJ/mol}}{RT}\right)$
$\text{H}_2\text{O}$ dissout	$\text{SiC}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$1.418 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-97\text{kJ/mol}}{RT}\right) T[\text{H}_2\text{O}]$

**Table VI.1:** Paramètres utilisés dans les calculs pour définir les réactions de croissance de l'oxyde.

La vitesse nette théorique de croissance de l'oxyde a été calculée dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O pour trois pressions partielles en espèce oxydante différentes, afin de déterminer, pour chacune d'entre elles, la température pour laquelle elle est nulle afin de l'identifier à la température de transition entre les deux modes de corrosion.

### 2.2.2) Résultats pour les mélanges Ar/O<sub>2</sub> et Ar/CO<sub>2</sub>

La position théorique de la transition active/passive déterminée en considérant le critère cinétique de croissance de l'oxyde est représentée pour les mélanges Ar/O<sub>2</sub> et Ar/CO<sub>2</sub> dans les figures VI.12 et VI.13 respectivement.

Dans le cas des mélanges Ar/O<sub>2</sub>, il apparaît que ces courbes théoriques de transition sous-estiment les pressions partielles en dioxygène correspondant à la transition active/passive d'environ un ordre de grandeur pour une température donnée, et conduisent donc à définir un domaine de corrosion passive plus large que celui identifié expérimentalement.

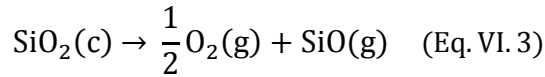
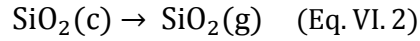
Dans le cas des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>, les résultats obtenus avec le modèle fondé sur le critère cinétique de croissance de l'oxyde présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux, sauf à 1600°C, température à laquelle ils surestiment l'étendue du domaine actif.

La table VI.2 représente les pressions partielles en SiO(g), SiO<sub>2</sub>(g) et CO(g) déterminées par le calcul à l'interface SiO<sub>2</sub>/gaz pour les conditions correspondant aux points de transition théoriques ainsi que le déterminant associé au critère de stabilité thermodynamique de la silice.

$P_{O_2} (Pa)$	$T(^{\circ}C)$	$P_{SiO}(atm)$	$P_{CO}(atm)$	$P_{SiO_2}(atm)$	$\frac{K_{SiCaC}}{K_{SiO_2} a_O^2} - 1$
10	1556	1.79E-08	1.83E-08	1.12E-08	-1
100	1728	5.20E-07	5.22E-07	2.68E-07	-1
1000	1940	1.49E-05	1.51E-05	7.61E-06	-1
10000	2206	4.50E-04	4.57E-04	2.27E-04	-1
$P_{CO_2} (Pa)$	$T(^{\circ}C)$	$P_{SiO}(atm)$	$P_{CO}(atm)$	$P_{SiO_2}(atm)$	$\frac{K_{SiCaC}}{K_{SiO_2} a_O^2} - 1$
1000	1566	2.42E-08	2.50E-04	1.32E-08	-1
10000	1794	1.60E-06	4.32E-03	8.04E-07	-1
50000	2039	6.48E-05	3.75E-02	2.82E-05	-1

**Table VI.2:** Composition de la phase gazeuse à l'interface SiO<sub>2</sub>/gaz déterminée par le modèle pour les conditions correspondant aux points théoriques de transition actif/passif dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> et Ar/CO<sub>2</sub>

Il est possible de constater que  $P_{SiO}^s$  est supérieure à  $P_{SiO_2}^s$  dans tous les cas, mais que les deux valeurs sont du même ordre de grandeur. L'oxyde se volatiliserait suivant les deux réactions suivantes :



La valeur négative du déterminant considéré met en évidence le fait que le modèle ne prévoit aucune transformation de phase condensée pour  $\text{SiO}_2(\text{c})$  dans les conditions correspondant à la limite de validité du critère cinétique de croissance de l'oxyde.

### 2.2.3) Résultats pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O

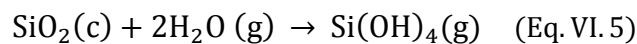
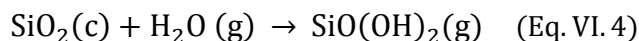
La position théorique de la transition active/passive déterminée en considérant le critère cinétique de croissance de l'oxyde est représentée pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O sur la figure VI.14.

Il apparaît que cette nouvelle courbe théorique de transition surestime les pressions partielles en espèces oxydantes correspondant à la transition active/passive d'environ un ordre de grandeur pour une température donnée, et conduisent donc à définir un domaine de corrosion active plus large que celui identifié expérimentalement.

Il est possible de remarquer que les températures de transition déterminées par le modèle pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ kPa}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ kPa}$  sont identiques. Le modèle fondé sur le critère cinétique de croissance de l'oxyde prévoit donc que la formation de  $\text{SiO}_2(\text{c})$  n'est pas possible au-dessus de 1810°C, quelle que soit la pression partielle en vapeur d'eau dans le gaz en volume. Or, le mode passif de corrosion a été observé sous Ar/H<sub>2</sub>O à des températures supérieures à 1810°C lors de l'étude expérimentale rapportée dans le chapitre 5.

La table VI.3 représente les pressions partielles en  $\text{SiO}(\text{g})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{g})$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{g})$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$  et  $\text{CO}(\text{g})$  déterminées par le calcul à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{gaz}$  pour les conditions correspondant aux points de transition théoriques, ainsi que le déterminant associé au critère de stabilité thermodynamique de la silice.

Pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100, 1000$  ou  $10000 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{SiO}(\text{OH})_2}$  et  $P_{\text{Si}(\text{OH})_4}$  sont négligeables devant  $P_{\text{SiO}}$  et  $P_{\text{SiO}_2}$ . Pour ces trois points de transition théoriques, le modèle prévoit que la volatilisation de la silice résulte principalement des réactions VI.2 et VI.3. En revanche, pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ kPa}$ , les valeurs de  $P_{\text{SiO}(\text{OH})_2}$  et  $P_{\text{Si}(\text{OH})_4}$  deviennent comparables à  $P_{\text{SiO}}$  et  $P_{\text{SiO}_2}$ . Pour ce point de transition théorique, la volatilisation de la silice est due aux réactions VI.2 et VI.3 ainsi qu'aux réactions VI.4 et VI.5 telles que :



La similarité des températures de transition théoriques pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O à P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10 kPa et P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 50 kPa peut alors s'expliquer par le fait que dans ce domaine de température, l'augmentation de P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> entraîne théoriquement une augmentation plus forte de la vitesse de volatilisation de l'oxyde (par formation de Si(OH)<sub>4</sub> et SiO(OH)<sub>2</sub>) que de sa vitesse de croissance. Le modèle prévoit donc qu'une couche d'oxyde ne peut être formée lors des essais sur le four de corrosion à effet Joule dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O au-delà de 1810°C, quel que soit P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, puisque si P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> est faible (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 10 kPa), la volatilisation de l'oxyde par les réactions VI.2 et VI.3 sera plus rapide que sa croissance, et si P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> > 10 kPa) est élevée, la volatilisation de l'oxyde par les réactions VI.4 et VI.5 sera plus rapide que sa croissance.

$P_{H_2O} (Pa)$	$T(^{\circ}C)$	$P_{SiO} (atm)$	$P_{SiO_2} (atm)$	$P_{SiO(OH)_2} (atm)$	$P_{Si(OH)_4} (atm)$	$P_{CO} (atm)$	$\frac{K_{SiCaC}}{K_{SiO_2} a_O^2} - 1$
100	1496	8.96E-09	2.63E-09	≈0	≈0	7.05E-09	-1
1000	1643	1.73E-07	5.88E-08	4.53E-09	1.23E-09	5.19E-07	-1
10000	1804	2.41E-06	9.70E-07	2.26E-07	1.48E-07	1.43E-05	-1
50000	1804	1.50E-06	7.47E-07	1.12E-06	3.50E-06	3.39E-04	-1

**Table VI.3:** Composition de la phase gazeuse à l'interface SiO<sub>2</sub>/gaz déterminée par le modèle pour les conditions correspondant aux points théoriques de transition actif/passif dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O

La valeur négative du déterminant considéré met en évidence le fait que le modèle ne prévoit aucune transformation de phase condensée pour SiO<sub>2</sub>(c) dans les conditions correspondant à la limite de validité du critère cinétique de croissance de l'oxyde.

#### 2.2.4) Discussion

L'utilisation du modèle fondé sur le critère cinétique de croissance de l'oxyde permet de définir une position théorique de la transition active/passive montrant globalement un meilleur accord avec les résultats obtenus expérimentalement que le modèle fondé sur l'approche de Wagner, particulièrement dans le cas des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>. En revanche il surestime significativement l'étendue du domaine correspondant au mode actif de corrosion sous Ar/H<sub>2</sub>O et celle du domaine correspondant au mode passif sous Ar/O<sub>2</sub>.

Le modèle ne prévoit aucune transformation de la phase condensée pour tous les points de transition théoriques déterminés lors de cette étude. Il est possible d'en déduire que le critère thermodynamique de stabilité d'une couche d'oxyde initialement présente est rempli pour tous les cas où le critère cinétique de croissance de l'oxyde est lui aussi théoriquement validé.

Les écarts entre résultats théoriques et expérimentaux constatés dans le cas des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O permettent de supposer que le modèle surestime la vitesse de volatilisation due à la formation de SiO(g). Le modèle suppose que le système défini par l'interface oxyde/gaz est dans un état très proche de l'équilibre thermodynamique, du fait



d'une limitation de la volatilisation de l'oxyde par les phénomènes de transfert en phase gazeuse. Or, il est possible de supposer que cette hypothèse n'est pas valide, c'est-à-dire que la volatilisation est en réalité limitée par la réaction de surface, que la valeur de  $P_{SiO^s}$  est en réalité éloignée de sa valeur d'équilibre et donc que la volatilisation est moins rapide que ne le prévoit le modèle.

Cette hypothèse ne permet cependant pas d'expliquer les écarts entre résultats théoriques et expérimentaux constatés dans le cas des mélanges Ar/O<sub>2</sub> puisqu'il s'agit là d'une surestimation de l'étendue du domaine passif. La considération unique de ce critère cinétique ne permet pas non plus d'expliquer les phénomènes observés lors de l'étude expérimentale de la destruction en milieu faiblement oxydant d'une couche de silice déjà formée en milieu fortement oxydant (Annexe C), et notamment la formation des cratères, également observée dans le mode intermédiaire de corrosion de SiC sur la figure VI.2.a).

Ces observations permettent de supposer que la validité du critère défini en 2.2.1) n'est pas suffisante pour assurer la croissance de l'oxyde, au moins dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> et qu'il existe un autre critère de stabilité déterminant dans la description théorique de la transition active/passive.

Il est en revanche possible de supposer que ce critère cinétique de croissance de l'oxyde peut devenir déterminant dans les conditions correspondant à de très fortes vitesses de gaz et/ou de très fortes  $P_{H_2O}$ , où la volatilisation due aux réactions VI.4 et VI.5 risque d'être plus élevée.

Cette étude souligne la nécessité d'une étude expérimentale plus précise de la volatilisation de l'oxyde, et notamment de l'influence de la vitesse du gaz sur la constante linéaire nette de formation de l'oxyde dans un mode d'écoulement régi par la convection forcée.

### **2.3) *Compétition entre génération et annihilation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde***

Les limites des différents modèles décrits en 2.1) et 2.2) soulignent la nécessité de proposer de nouveaux modèles fondés sur d'autres types de critères de stabilité de l'oxyde et capables d'expliquer le plus grand nombre possible d'observations expérimentales relatives à l'étude de la transition active/passive dans la corrosion du SiC. L'objectif de cette partie est de rechercher une nouvelle approche pour le développement de futurs modèles de description de la transition active/passive fondés sur la compétition entre la génération et l'annihilation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde lors de la croissance de l'oxyde selon le mécanisme lacunaire.

### 2.3.1) Hypothèse d'un appauvrissement en oxygène dans la silice

L'étude des cinétiques de corrosion passive a mis en évidence la prédominance, dans le domaine des hautes températures et des faibles pressions partielles en espèce oxydante, d'un mécanisme de croissance de l'oxyde caractérisé par une cinétique indépendante de la composition de la phase gazeuse et des énergies d'activation très élevées. Ce mécanisme a été identifié à celui décrit par Zheng & al. [ZHE90-2] et impliquant la diffusion de lacunes d'oxygène dans SiO<sub>2</sub>.

La transition active/passive correspond par définition aux conditions de plus hautes températures et de plus faibles pressions partielles en espèce oxydante pour lesquelles un mode passif de corrosion est encore observable ; c'est-à dire aux conditions les plus favorables à une forte prédominance du mécanisme lacunaire de croissance de l'oxyde par rapport aux mécanismes impliquant des espèces oxydantes dissoutes.

Le mécanisme lacunaire de croissance de SiO<sub>2</sub> peut être décrit comme la succession de trois types d'étapes intermédiaires :

- Une réaction chimique à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> à l'origine de la formation de SiO<sub>2</sub> et de CO et de la génération des lacunes d'oxygène. Selon le modèle de Deal & Grove [DEA65], cette étape est limitante dans le régime linéaire correspondant aux fines épaisseurs d'oxyde, et la vitesse molaire de la réaction chimique est proportionnelle à la constante linéaire de formation de l'oxyde déterminée dans le chapitre 5. La vitesse de cette réaction est donc indépendante de la composition de la phase gazeuse et peut donc s'écrire :

$$r_{\text{gen}} = A k_{\text{l,lac}} = A k_{\text{l,lac}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{lac}}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. VI. 6})$$

où  $k_{\text{l,lac}}^0$  est le facteur pré-exponentiel égal à 396,19 km.s<sup>-1</sup>,  $E_{\text{lac}}$  est l'énergie d'activation associée à  $k_{\text{l,lac}}$  et déterminée à 593 kJ.mol<sup>-1</sup> et A est une constante en mol.m<sup>-1</sup>.

- La diffusion des lacunes d'oxygène et de CO de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> vers la surface SiO<sub>2</sub>/gaz. Cette étape n'est déterminante que dans le régime parabolique correspondant aux grandes épaisseurs d'oxyde.
- La désorption de CO et l'annihilation des lacunes d'oxygène. Ces étapes ne sont pas discutées dans le modèle de Deal & Grove car elles sont supposées très rapides devant les autres et ne pas avoir d'influence sur la cinétique de croissance de l'oxyde, notamment à T<1400°C et lorsque P<sub>O<sub>2</sub></sub> est élevée. Il est néanmoins possible de supposer que l'annihilation des lacunes d'oxygène par une espèce oxydante dissoute Ox<sub>d</sub> se produit au sein de l'oxyde [BAK02] et que

sa vitesse  $r_{\text{ann}}$  (en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est proportionnelle à la concentration en  $\text{Ox}_d$  de sorte que :

$$r_{\text{ann}} = r_{\text{Ox}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{annOx}}}{RT}\right) [\text{Ox}_d] \quad (\text{Eq. VI. 7})$$

où  $r_{\text{Ox}}^0$  est une constante en  $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $[\text{Ox}_d]$  est la concentration molaire en  $\text{Ox}_d$  dans l'oxyde en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $E_{\text{annOx}}$  est l'énergie d'activation associée à l'annihilation des lacunes par  $\text{Ox}_d$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Parmi ces étapes, l'annihilation des lacunes d'oxygène est la seule dans ce modèle dont la vitesse peut être affectée par une diminution des pressions partielles en espèces oxydantes. Le choix a donc été fait de proposer une explication théorique de la transition active/passive à partir de l'hypothèse selon laquelle une diminution de la vitesse d'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice pourrait être à l'origine de la destruction de  $\text{SiO}_2$  en milieu faiblement oxydant et donc de l'apparition du mode actif de corrosion. En effet, si la vitesse d'annihilation des lacunes d'oxygène devient inférieure à celle de leur génération, il est possible de supposer que l'oxyde va s'appauvrir en oxygène, et que cet appauvrissement peut provoquer directement ou indirectement la destruction de l'oxyde.

Le cas limite correspondant à une égalité des vitesses de génération  $r_{\text{gen}}$  et d'annihilation  $r_{\text{ann}}$  des lacunes par une espèce oxydante dissoute est atteint si :

$$[\text{Ox}_d] = A_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{E_{\text{lac}} - E_{\text{annOx}}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. VI. 8})$$

où  $A_{\text{Ox}}$  est une constante en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  caractéristique de l'espèce oxydante impliquée dans l'annihilation des lacunes d'oxygène telle que :

$$A_{\text{Ox}} = A \frac{k_{\text{I,lac}}^0}{r_{\text{Ox}}^0} \quad (\text{Eq. VI. 9})$$

Cette équation constitue un critère théorique d'appauvrissement de l'oxygène dans la silice sous la forme d'une concentration minimale d'oxygène dissous dans la silice, qui peut alors être exprimé en fonction de la composition du gaz en volume à partir de l'équation VI.8 et de la loi de Henry associée à  $\text{Ox}^d$ . La résolution de l'équation VI.8 requiert des données quantitatives concernant la cinétique d'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice qui ne sont pas disponibles dans la littérature. Un travail de réflexion a cependant été mené afin de comparer qualitativement (ou semi-quantitativement) ce critère théorique d'appauvrissement en oxygène de l'oxyde à la transition active/passive déterminée expérimentalement, en termes de variations en fonction de la température dans les mélanges binaires, et en fonction de la composition dans les mélanges ternaires.

### 2.3.2) Argumentation dans les mélanges ne contenant qu'une seule espèce réactive majoritaire

Si l'espèce principalement responsable de l'annihilation des lacunes dans l'oxyde est le dioxygène dilué (présent sous forme interstitielle), l'hypothèse décrite en 2.3.1) prévoit un appauvrissement en oxygène dans l'oxyde pour :

$$P_{O_2}^s = K_{O_2} A_{O_2} \exp\left(-\frac{E_{lac} - E_{annO_2}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. VI. 10})$$

où  $K_{O_2}$  est la constante de Henry associée à la molécule de dioxygène diluée dans la silice. Puisque les phénomènes de transport en phase gazeuse ne limitent aucune des réactions considérées, il est possible d'écrire  $P_{O_2}^s \approx P_{O_2}^b$ , et la relation VI.10 devient :

$$P_{O_2}^b = K_{O_2} A_{O_2} \exp\left(-\frac{E_{lac} - E_{annO_2}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. VI. 11})$$

Dans le cas où la réaction d'annihilation par la molécule d'eau diluée est prépondérante, cette relation s'écrit :

$$P_{H_2O}^b = K_{H_2O} A_{H_2O} \exp\left(-\frac{E_{lac} - E_{annH_2O}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. VI. 12})$$

Si les valeurs de  $A_{O_2}$  et  $A_{H_2O}$  ne sont pas données dans la littérature, Bakos & al. sont en revanche parvenus à déterminer par calculs *ab initio* les énergies d'activation associées à l'annihilation dans la silice amorphe des lacunes ioniques d'oxygène par les molécules d'eau et de dioxygène diluées [BAK02] telles que  $E_{annO_2} \approx 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $E_{annH_2O} \approx 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En supposant la faible dépendance en température des constantes de Henry devant celle du terme exponentiel, le modèle prévoit alors que les équations VI.11 et VI.12 peuvent être assimilées à des lois d'Arrhenius dont les énergies d'activation apparentes sont égales à  $E_{lac} - E_{annO_2} \approx 593 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas d'une annihilation par  $O_2$  prépondérante, et à  $E_{lac} - E_{annH_2O} \approx 468 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas d'une annihilation par  $H_2O$  prépondérante.

Cette dernière valeur est très proche de celle déterminée expérimentalement dans les mélanges Ar/ $H_2O$  entre 1650°C et 1800°C au cours de cette étude (490 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Dans le cas des mélanges Ar/ $O_2$ , l'énergie d'activation apparente théorique de 593 kJ.mol<sup>-1</sup> est très proche de celle déterminée en-dessous de 1550°C à partir des données de Charpentier & al. et Jacobson & al. ( $\approx 612 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [JAC11, CHA10-2]. Elle est en revanche éloignée de l'énergie d'activation apparente déterminé pour des températures supérieures à 1550°C au cours de cette étude (423 kJ.mol<sup>-1</sup>) et dans celle de Narushima & al. (486 kJ.mol<sup>-1</sup>) [NAR91].

La diminution de cette énergie d'activation apparente pour les mélanges Ar/ $O_2$  à des températures supérieures à 1550°C peut être attribuée à un changement de mécanisme prépondérant d'annihilation des lacunes d'oxygène, impliquant l'augmentation de l'énergie

d'activation de la réaction d'annihilation des lacunes. Il est possible de supposer que cette réaction implique dans ces conditions l'oxygène atomique O (ou l'ion  $O^{2-}$ ) de manière prépondérante dans le domaine des hautes températures. Cette hypothèse peut être vérifiée par l'étude expérimentale de la position de la transition active/passive dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O dans un diagramme [P<sub>O</sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>] à température fixée.

### 2.3.3) Argumentation dans les mélanges contenant deux espèces réactives majoritaires

Dans le cas des mélanges ternaires, il est possible de supposer que l'annihilation des lacunes peut impliquer simultanément des espèces oxydantes diluées  $Ox_i^d$  de natures différentes. L'équation VI.7 peut alors prendre la forme générale suivante :

$$r_{\text{ann}} = \sum_i r_{Ox_i}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ann}Ox_i}}{RT}\right) [Ox_{i,d}] \quad (\text{Eq. VI. 13})$$

et le critère d'appauvrissement en oxygène dans l'oxyde peut alors s'écrire :

$$\sum_i r_{Ox_i}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ann}Ox_i}}{RT}\right) [Ox_{i,d}] = A k_{l,lac}^0 \exp\left(-\frac{E_{lac}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. VI. 14})$$

$$\sum_i \frac{[Ox_{i,d}]}{A_{Ox_i} \exp\left(-\frac{E_{lac} - E_{\text{ann}Ox_i}}{RT}\right)} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 15})$$

En combinant les équations VI.8 et VI.15, ce critère théorique à T donnée en fonction de la composition d'un mélange gazeux complexe peut s'écrire :

$$\sum_i \frac{[Ox_{i,d}]}{[Ox_i^d]^*(T)} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 16})$$

soit, en utilisant la loi de Henry :

$$\sum_i \frac{P_{Ox_i}^b}{P_{Ox_i}^{b*}(T)} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 17})$$

où  $[Ox_i^d]^*$  et  $P_{Ox_i}^{b*}$  sont respectivement la concentration molaire en  $Ox_i^d$  dans la silice et la pression partielle en  $Ox_i$  dans le gaz en volume correspondant à la transition à T dans une configuration où  $Ox_i^d$  est la seule espèce impliquée dans l'annihilation des lacunes.

#### *2.3.3.1) Mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>*

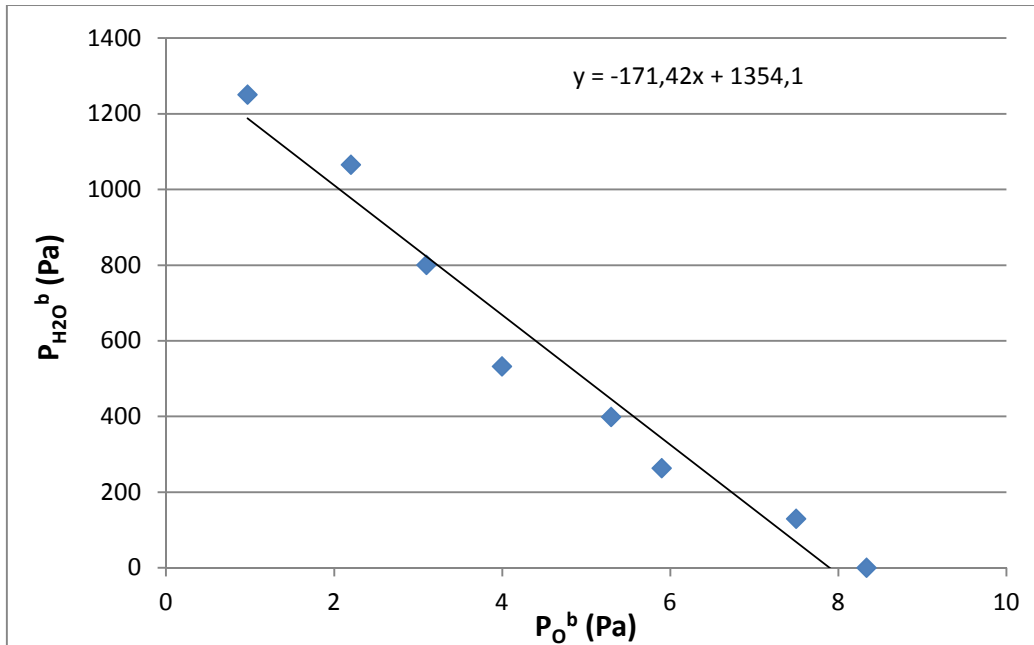
L'analyse effectuée dans les cas des mélanges binaires Ar/O<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O a permis d'émettre l'hypothèse selon laquelle, à 1750°C, l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice implique les espèces O<sub>d</sub> (ou O<sub>2-d</sub>) et H<sub>2</sub>O<sub>d</sub> de manière prépondérante. Cela suppose, que dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à 1750°C, l'équation générale VI.17 peut s'écrire :

$$\frac{P_{O^b}}{P_{O^b}^*(1750^\circ\text{C})} + \frac{P_{H_2O^b}}{P_{H_2O^b}^*(1750^\circ\text{C})} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 18})$$

L'équation théorique VI.18 se traduit graphiquement dans un plan  $[P_{O^b}; P_{H_2O^b}]$  par une droite reliant  $P_{O^b}^*(1750^\circ\text{C})$  sur l'axe des abscisses et  $P_{H_2O^b}^*(1750^\circ\text{C})$  sur l'axe des ordonnées, telle que :

$$P_{H_2O^b} = P_{H_2O^b}^*(1750^\circ\text{C}) - \frac{P_{H_2O^b}^*(1750^\circ\text{C})}{P_{O^b}^*(1750^\circ\text{C})} P_{O^b} \quad (\text{Eq. VI. 18bis})$$

Afin de pouvoir vérifier l'accord de ce modèle avec les résultats expérimentaux obtenus pour la transition active/passive, le logiciel GEMINI 2 a été utilisé afin de déterminer les valeurs réelles de ces pressions partielles à proximité de la surface de l'échantillon pour tous les points de transition identifiés expérimentalement dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à 1750°C (en supposant  $P_{O_2^b} \propto P_{O^b}$ ). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI.15.



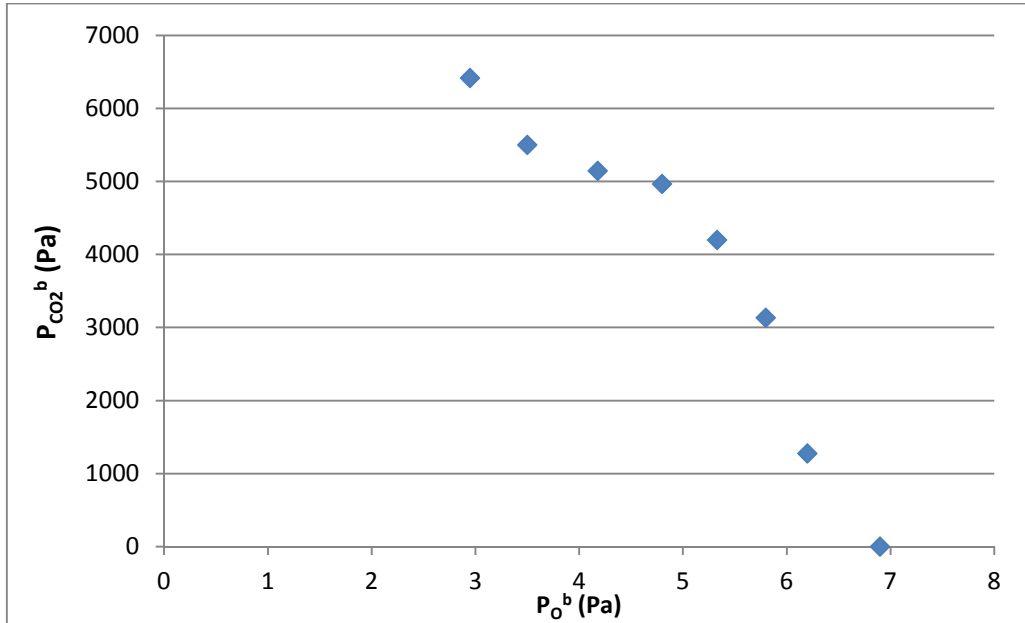
**Fig VI.15 :** Transition active/passive identifiée expérimentalement dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à 1750°C exprimée dans un plan  $[P_{O^b}; P_{H_2O^b}]$

Il apparaît que la transition active/passive déterminée expérimentalement dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à 1750°C peut être représentée approximativement par une droite dans le plan  $[P_{O^b}; P_{H_2O^b}]$ . Cette tendance est similaire à celle prévue théoriquement pour le critère d'appauvrissement en oxygène dans l'oxyde dans le cas où O<sub>d</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>d</sub> sont impliqués de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde.

### 2.3.3.2) Mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Le même type de calcul a été effectué avec GEMINI 2 afin de déterminer la composition réelle des mélanges gazeux correspondant aux points de transition active/passive identifiés

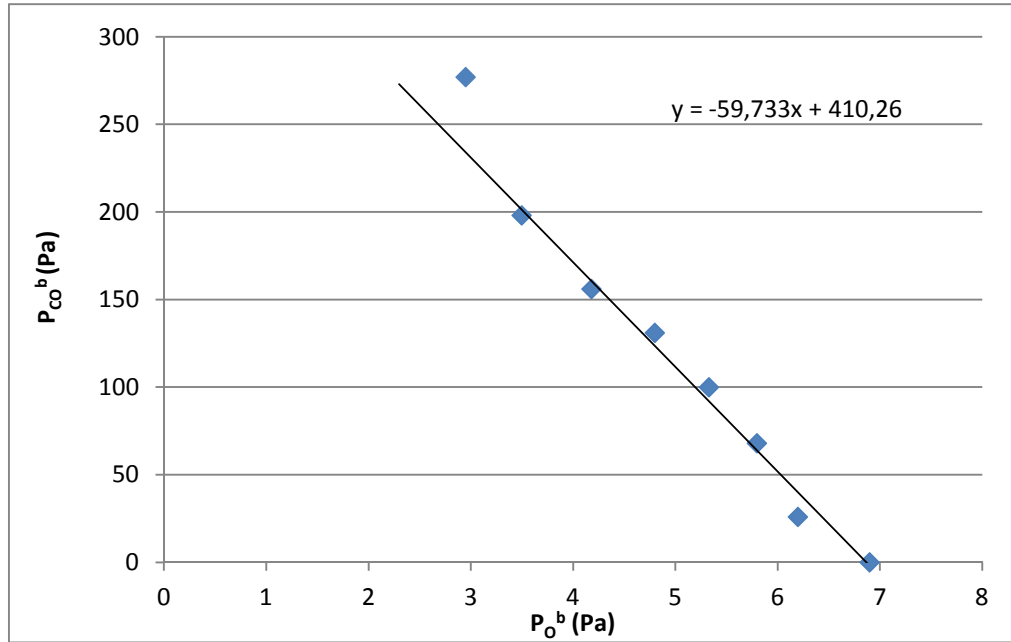
expérimentalement dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Les figures VI.16 et VI.17 représentent la position de cette transition dans un plan [P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>; P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>] et dans un plan [P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>; P<sub>CO</sub><sup>b</sup>] respectivement. Il apparaît que parmi les deux courbes tracées, seule la représentation de la transition dans le plan [P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>; P<sub>CO</sub><sup>b</sup>] peut être approximée par une relation linéaire similaire à l'équation VI.17.



**Fig VI.16 :** Transition active/passive identifiée expérimentalement dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 1750°C exprimée dans un plan [P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>; P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>b</sup>]

Ces observations suggèrent que les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la transition active/passive dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 1750°C présentent une tendance similaire à celle prévue théoriquement pour le critère d'appauvrissement en oxygène dans l'oxyde seulement s'il est supposé que O<sub>d</sub> et le monoxyde de carbone dissout CO<sub>d</sub> sont impliqués de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde, de telle sorte que la relation VI.17 s'écrive :

$$\frac{P_{O_2}^b}{P_{O_2}^{b*}(1750^\circ\text{C})} + \frac{P_{CO}^b}{P_{CO}^{b*}(1750^\circ\text{C})} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 19})$$



**Fig VI.17 :** Transition active/passive identifiée expérimentalement dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 1750°C exprimée dans un plan [ $P_{O_2}^b$ ;  $P_{CO_2}^b$ ]

Si la position de la transition active/passive dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 1750°C suit une loi qui peut être approximée par la relation VI.19 sur une grande partie du domaine étudié, il est possible de constater qu'elle s'en écarte dans le cas des mélanges de très faible  $P_{O_2}$ .

### 2.3.3.3) Mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>

L'analyse effectuée dans le cas des mélanges ne contenant qu'une seule espèce oxydante majoritaire, ainsi que dans les mélanges complexes Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> a permis de supposer que la variation de la transition active/passive en fonction de la composition du gaz à 1750°C présentait des tendances similaires à celles théoriquement prévues pour un critère d'appauvrissement de l'oxygène dans l'oxyde, à condition de supposer que O<sub>d</sub> (ou O<sup>2-</sup><sub>d</sub>), CO<sub>d</sub>, et H<sub>2</sub>O<sub>d</sub> soient les espèces oxydantes dissoutes dans l'oxyde impliquées de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice à 1750°C. Dans le cas des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, pour lesquels ces trois espèces sont présentes en quantités non-négligeables, la relation VI.17 s'écrit :

$$\frac{P_{O_2}^b}{P_{O_2}^{b*}(1750^\circ\text{C})} + \frac{P_{CO_2}^b}{P_{CO_2}^{b*}(1750^\circ\text{C})} + \frac{P_{H_2O}^b}{P_{H_2O}^{b*}(1750^\circ\text{C})} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 20})$$

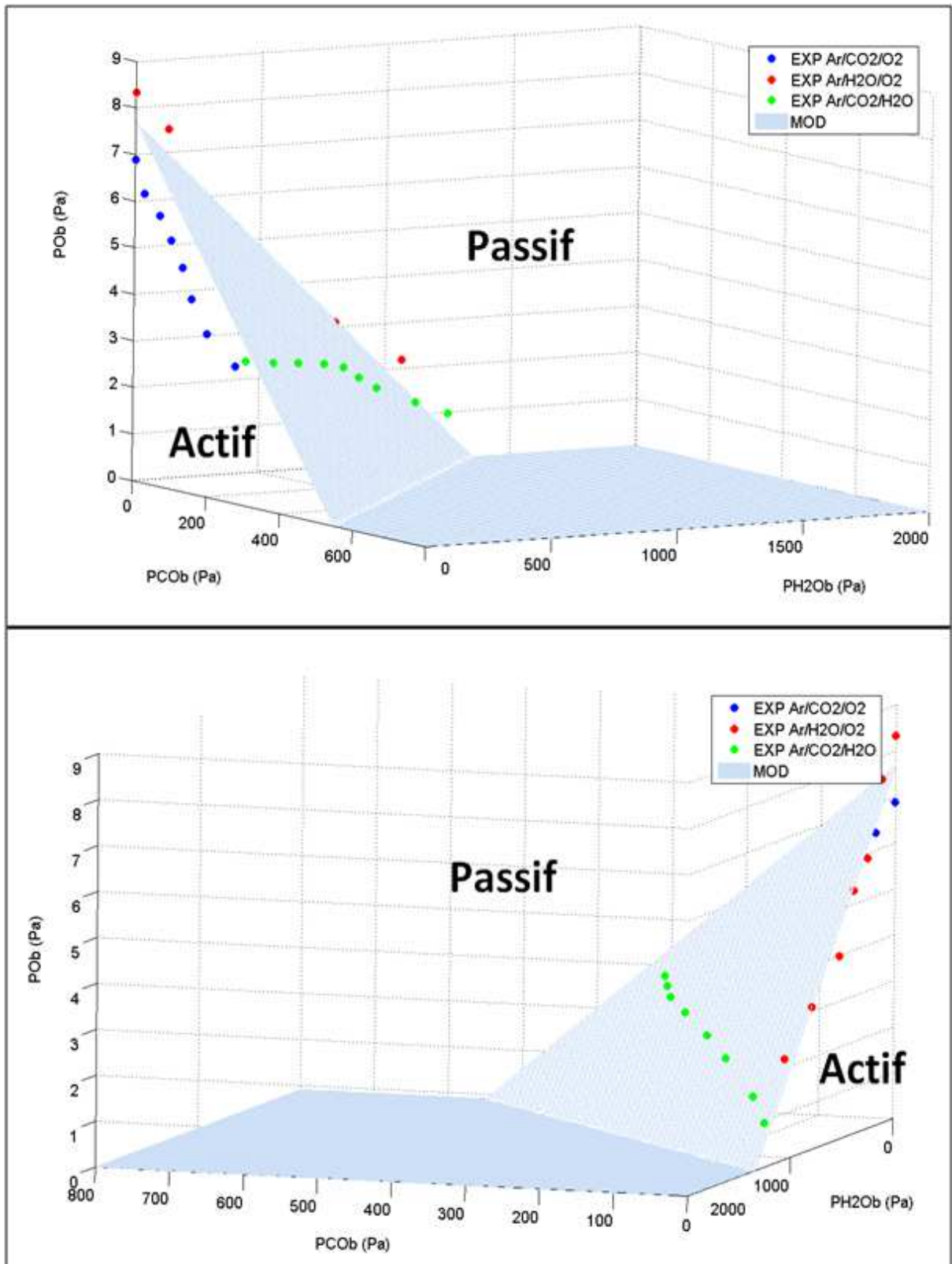
L'équation théorique VI.20 se traduit graphiquement dans un espace [ $P_{CO_2}^b$ ;  $P_{H_2O}^b$ ;  $P_{O_2}^b$ ] par un plan contenant les points  $P_{CO_2}^{b*}(1750^\circ\text{C})$  sur l'axe des abscisses,  $P_{H_2O}^{b*}(1750^\circ\text{C})$  sur l'axe des ordonnées, et  $P_{O_2}^{b*}(1750^\circ\text{C})$  sur l'axe des côtes.

Le logiciel GEMINI 2 a été utilisé afin de déterminer les valeurs réelles des pressions partielles de ces trois espèces pour tous les points de transition identifiés



expérimentalement dans les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à 1750°C. Les résultats obtenus dans l'ensemble des mélanges ternaires sont représentés dans un espace [ $P_{CO}^b$  ;  $P_{H_2O}^b$  ;  $P_O^b$ ] dans la figure VI.18 (selon deux perspectives différentes).

Il est possible de constater que dans cet espace, l'ensemble des points de transition active/passive identifiés dans les mélanges complexes, y compris les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> sont proches du plan défini par l'équation VI.20 en prenant  $P_{CO}^{b*}(1750^\circ C) \approx 550$  Pa,  $P_{H_2O}^{b*}(1750^\circ C) \approx 1350$  Pa et  $P_O^{b*}(1750^\circ C) \approx 7,5$  Pa. Ces observations permettent de conclure que pour une température fixée, les tendances de variation de la transition active/passive en fonction de la composition des mélanges réactifs complexes sont similaires à celles prévues théoriquement pour un critère d'appauvrissement de l'oxygène de l'oxyde, à condition de supposer que O<sub>d</sub> (ou O<sup>2-</sup><sub>d</sub>), CO<sub>d</sub>, et H<sub>2</sub>O<sub>d</sub> soient les espèces impliquées de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice à 1750°C.



**Fig VI.18 :** Transition active/passive identifiée expérimentalement dans les mélanges ternaires à 1750°C représentée dans un espace  $[P_{CO}^b; P_{H_2O}^b; P_{O_2}^b]$  selon deux perspectives différentes, permettant de rendre lisibles les points expérimentaux des plans  $[P_{O_2}^b, P_{CO}^b]$  et  $[P_{O_2}^b, P_{H_2O}^b]$

2.3.4) Bilan du modèle de compétition génération/annihilation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde pour représenter la transition active/passive

2.3.4.1) Bilan

Une étude théorique a été menée en se fondant sur l'hypothèse selon laquelle une diminution de la vitesse d'annihilation des lacunes d'oxygène au sein de l'oxyde peut entraîner un appauvrissement en oxygène dans la silice. D'après cette étude, le critère théorique d'appauvrissement en oxygène dans l'oxyde peut s'écrire :

$$\sum_i \frac{P_{Ox_i}^b}{A_{Ox_i} K_{Ox_i} \exp\left(-\frac{E_{lac} - E_{annOx_i}}{RT}\right)} = 1 \quad (\text{Eq. VI. 21})$$

où  $Ox_i$  est une des espèces oxydantes intervenant de manière significative dans l'annihilation de ces lacunes, soit  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $O_2$  (à basse température) ou  $O^{2-}$  (à haute température, au-dessus de  $1550^\circ\text{C}$ ).

Il apparaît que les tendances prévues théoriquement à partir de ce critère d'appauvrissement en oxygène dans la silice sont similaires à celles observées expérimentalement pour la transition active/passive dans la corrosion de SiC :

- D'un point de vue semi-quantitatif, les valeurs des « énergies d'activation apparentes » associées à la transition active/passive dans la corrosion de SiC  $\beta$  sous Ar/ $H_2O$ , et sous Ar/ $O_2$  (en dessous de  $1550^\circ\text{C}$ ) sont proches des valeurs théoriques des énergies d'activation apparentes associées au critère d'appauvrissement en oxygène dans l'oxyde, à condition de supposer que  $O_{2d}$  et  $H_2O_d$  soient les espèces impliquées de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice à basse température. Le changement d'énergie d'activation apparente observé expérimentalement pour la transition active/passive dans les mélanges Ar/ $O_2$  au-delà de  $1550^\circ\text{C}$  permet de supposer que  $O_d$  intervient de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène à haute température.
- D'un point de vue qualitatif, la variation de la transition active/passive en fonction de la composition d'un mélange gazeux complexe à une température donnée ( $1750^\circ\text{C}$ ) suit des tendances similaires à celles prévues théoriquement pour le critère d'appauvrissement en oxygène dans la silice, à condition de supposer que  $O_d$  (ou  $O^{2-}_d$ ),  $CO_d$ , et  $H_2O_d$  soient les espèces impliquées de manière prépondérante dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice à  $1750^\circ\text{C}$ .

#### 2.3.4.2) Limites du modèle

Les similarités qualitatives et semi-quantitatives constatées entre les tendances prévues théoriquement par le critère d'appauvrissement en oxygène dans la silice et celles observées expérimentalement pour la transition active/passive dans la corrosion de SiC permettent de supposer que la destruction de la couche d'oxyde et l'apparition du mode actif de corrosion peuvent être induites par un appauvrissement en oxygène dans SiO<sub>2</sub>.

De nombreux points nécessitent cependant d'être approfondis avant qu'un modèle de description théorique de la transition active/passive fondé sur un tel critère puisse être complètement validé expérimentalement :

- 1) Une meilleure compréhension des phénomènes microscopiques impliqués dans les différentes étapes de la croissance de SiO<sub>2</sub> est nécessaire. Le mécanisme lacunaire de formation de l'oxyde implique une réaction chimique à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> à l'origine de la formation de SiO<sub>2</sub> et de la génération des lacunes d'oxygène qui n'est pas actuellement parfaitement identifié. Doremus conteste le principe du rôle déterminant des lacunes d'oxygène dans la croissance de SiO<sub>2</sub> et propose l'hypothèse d'un mécanisme de croissance impliquant la formation, la diffusion et l'oxydation de SiO(g) [DOR04]
- 2) Ce modèle suppose que pour des températures supérieures à  $T \approx 1550^\circ\text{C}$ , l'annihilation des lacunes par l'oxygène atomique (ou l'ion O<sup>2-</sup>) devienne plus rapide que l'annihilation des lacunes par le dioxygène, ce qui induit une diminution de l'énergie d'activation apparente associée à la transition active/passive sous Ar/O<sub>2</sub>.

Balat a étudié l'influence d'une excitation par micro-ondes de l'atmosphère (et donc d'une dissociation de l'oxygène) sur la transition active/passive entre 1385°C et 1765°C en présence d'air à basse pression totale [BAL92]. Si la dissociation de l'oxygène élargit significativement le domaine passif dans le cas du SiC  $\alpha$ , elle ne semble en revanche aucun effet sur le comportement du SiC  $\beta$ . Ces résultats ne permettent donc pas de valider l'hypothèse d'un rôle significatif de l'oxygène atomique sur la transition active/passive.

Il est cependant important de remarquer que la composition réelle du gaz excité utilisé par Balat n'est pas décrite dans la littérature. De plus, ces essais ont été réalisés sous basse pression totale, dans des conditions où il est possible de supposer que le critère cinétique de croissance de l'oxyde défini en 2.2) n'est pas rempli.

- 3) Le modèle suppose que CO(g) intervienne de façon significative dans l'annihilation des lacunes à très haute température.

Une étude expérimentale a permis de montrer que lors de la croissance d'oxyde par corrosion de SiC, le monoxyde de carbone pouvait interagir avec le « réseau » de l'oxyde [RAD08]. Une étude théorique à l'échelle atomique rapportée par Wang & al. a permis de montrer que CO(g) pouvait interagir avec les lacunes d'oxygène dans la silice amorphe pour former des structures Si-O-C complexes, susceptibles d'être ré oxydées [WAN01].

La comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude pour la transition active/passive dans la corrosion du SiC  $\beta$  dans les mélanges Ar/CO<sub>2</sub> et ceux rapportés par Narushima & al. [NAR95] montre que le domaine passif est significativement plus étendu dans les mélanges CO/CO<sub>2</sub>. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'un rôle significatif de CO(g) dans l'annihilation des lacunes.

En revanche, les résultats de Narushima & al. montrent également que la silice ne se forme dans de tels mélanges que si le rapport CO<sub>2</sub>/CO dépasse une certaine valeur dépendante de la température. Ces résultats permettent de supposer que la stabilité de l'oxyde n'est pas garantie si CO(g) est la seule espèce impliquée dans les mécanismes d'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice. Il est possible de supposer que si CO(g) est la seule espèce impliquée dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice, les structures Si-O-C décrites par Wang & al. ne sont pas ré-oxydées et risquent de s'accumuler dans l'oxyde et provoquer son instabilité.

#### 2.3.4.3) Perspectives

L'analyse présentée en 2.3) propose une nouvelle piste pour le développement de futurs modèles décrivant la transition active/passive dans l'oxydation de SiC. Le développement de tels modèles requiert cependant une meilleure compréhension des phénomènes microscopiques impliqués dans la croissance de SiO<sub>2</sub>, qui pourrait être obtenue par une étude théorique *ab initio* de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> (voir par exemples les mécanismes de Deak et Al. proposés à basse température [DEA03]) ainsi qu'une étude expérimentale fondée sur le marquage isotopique.

Un tel modèle prévoit qu'à une température donnée, inférieure à 1550°C, la transition active/passive dans les mélanges binaires Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> peut être représentée par une droite dans le plan [P<sub>H2O</sub>, P<sub>O2</sub>] et non par une droite dans le plan [P<sub>H2O</sub>, P<sub>O</sub>] comme il a été observé à 1750°C. Cette conclusion peut être vérifiée expérimentalement par une campagne d'essais sous Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> à T < 1550°C.

Une étude de la transition active/passive dans des mélanges Ar/CO<sub>2</sub>/CO ou Ar/CO/O<sub>2</sub> pourrait permettre de vérifier les hypothèses émises lors de cette étude concernant le rôle de CO(g) dans l'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice.

Une étude *ab initio* des mécanismes d'annihilation des lacunes d'oxygène dans la silice amorphe, telle que celle menée par Bakos & al. dans le cas d'O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [BAK02] pourrait être menée avec d'autres espèces oxydantes telles que O<sup>2-</sup> ou CO, de sorte à déterminer les énergies d'activation apparentes théoriques correspondant à la transition active/passive et à les comparer avec les valeurs déterminées expérimentalement.

#### **2.4) Autres critères relatifs au rôle protecteur de la silice.**

L'analyse présentée dans ce chapitre n'a porté que sur les critères de formation et/ou de stabilité de l'oxyde. Ces critères ne permettent pas de définir si l'oxyde formé peut assurer ou non son rôle de protection du matériau vis-à-vis de l'environnement extérieur.

Les résultats obtenus dans le chapitre 5 montrent que les constantes de vitesse associées à la croissance de SiO<sub>2</sub> augmentent très fortement avec la température, quelle que soit la composition de la phase gazeuse. Il est alors possible de supposer que dans le domaine des ultra hautes températures, cette croissance est tellement rapide que même l'établissement d'un mode « passif » de corrosion est associé à une consommation très rapide du SiC, notamment sur les coefficients de diffusion des espèces oxydantes dans l'oxyde deviennent très élevés.

Pour des températures supérieures à 1850°C, la croissance de la silice lors de la corrosion du SiC peut parfois s'accompagner de la formation de larges bulles même en présence d'une phase gazeuse très oxydante [GOT02]. Dans de telles conditions, la vitesse de consommation du SiC, bien que globalement très inférieure aux valeurs caractéristiques de la corrosion active, peut augmenter localement du fait de l'amincissement de la couche d'oxyde. Les mécanismes impliqués dans la formation de ces bulles, et la façon dont la pression totale les influence, sont encore mal connues à ce jour et nécessitent des travaux complémentaires.

Dans le domaine des vitesses de gaz très élevées, une couche de silice à l'état liquide peut également subir une érosion mécanique due aux contraintes de cisaillement exercées par la phase gazeuse [OPI09].

## CONCLUSION

Les essais expérimentaux réalisés dans le cadre de cette étude ont permis d'identifier la transition active/passive dans la corrosion de SiC dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub> et Ar/CO<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O entre 1650°C et 1800°C ainsi que dans les mélanges complexes contenant O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> à 1750°C. Ces résultats ont permis d'évaluer la précision de différents modèles théoriques en termes de prévision de cette transition et de son évolution en fonction de la température et de la composition de la phase gazeuse.

Les modèles fondés sur des critères thermodynamiques de formation de l'oxyde (modèle type Wagner) prévoient des pressions partielles en espèces oxydantes correspondant à la transition qui sont de manière générale très éloignées de celles déterminées expérimentalement, cet écart n'étant pas amélioré si l'on utilise des méthodes numériques à la place des méthodes analytiques, pour leur résolution.

Le modèle fondé sur un critère cinétique de compétition entre formation et volatilisation de l'oxyde tend à surestimer l'étendue du domaine passif dans le cas des mélanges Ar/O<sub>2</sub> et à le sous-estimer dans le cas des mélanges Ar/H<sub>2</sub>O. Une meilleure connaissance des phénomènes de volatilisation de l'oxyde, s'appuyant sur des résultats expérimentaux est nécessaire pour permettre une meilleure identification des conditions dans lesquelles ce critère peut devenir critique pour la détermination de la transition active/passive. En effet si le débit gazeux total et la pression partielle en vapeur d'eau deviennent très élevés, la vitesse de volatilisation de l'oxyde peut atteindre des valeurs comparables à celles de sa formation. Les résultats expérimentaux ont permis cependant de montrer que ce critère n'était pas suffisant pour garantir le mode passif.

Une hypothèse a été émise selon laquelle la destruction de l'oxyde et le passage au mode actif pouvaient être liés à un appauvrissement en oxygène dans la silice du à une diminution de la vitesse d'annihilation des lacunes générées par la croissance de l'oxyde. Si ce modèle permet d'expliquer qualitativement certaines tendances dans la variation de la transition active/passive en fonction de la température et de la composition des mélanges gazeux complexes observées expérimentalement, trop peu de données sont actuellement disponibles pour permettre sa validation. L'étude expérimentale de la transition active/passive dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pourrait être étendue aux basses températures pour vérifier l'influence de P<sub>O<sub>2</sub></sub> prévue par le modèle, ou à des mélanges contenant des quantités significatives de CO(g) afin de permettre une meilleure compréhension de l'influence de cette espèce.

Une compréhension détaillée des phénomènes impliqués dans la transition active/passive nécessite une meilleure compréhension des phénomènes de transport des espèces au sein de l'oxyde, ainsi que des réactions chimiques se déroulant à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> et dans le

volume de l'oxyde. Des études *ab initio* relatives aux interactions entre les défauts présents dans la silice amorphe et des espèces dissoutes telles que CO ou O, ainsi que des études expérimentales basée sur le marquage isotopique permettraient l'obtention de données utiles à la cette compréhension.

Dans le domaine des ultra-hautes températures, des fortes pressions totales, et des grandes vitesses de gaz, une étude généralisée de la formation des bulles au sein de l'oxyde, ou encore du comportement de ce dernier vis-à-vis du cisaillement mécanique pourrait permettre de mieux comprendre comment ces deux phénomènes diminuent la protection du matériau assurée par la silice vis-à-vis de l'environnement gazeux.



## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de la présente étude était de mieux comprendre les phénomènes intervenant dans la corrosion du carbure de silicium en présence de mélanges gazeux complexes à haute température, et d'identifier les paramètres physico-chimiques ayant le plus d'influence sur sa corrosion.

Pour atteindre cet objectif, et afin de pallier les limitations technologiques des méthodes d'analyse thermogravimétrique au-delà de 1600°C, nous avons réalisé l'installation et le développement de deux nouveaux moyens expérimentaux permettant de porter un échantillon en carbure de silicium à des températures supérieures à 2000°C sous atmosphère contrôlée en quelques dizaines de secondes, et sans contact de creusets :

- Un four commercial à images d'arcs permettant le traitement d'échantillons massifs de SiC jusqu'à 2350°C.
- Un four de corrosion à effet Joule développé au LCTS permettant le traitement de mono-filaments en présence d'une large gamme de compositions gazeuses différentes sous pression atmosphérique jusqu'à 2200°C, ainsi que la quantification in-situ de cinétiques de corrosion éventuellement très rapides, par une méthode d'interférométrie en ce qui concerne la corrosion passive ou par une méthode de suivi de l'intensité électrique de chauffe en ce qui concerne la corrosion active. Un travail de validation et d'étalonnage a permis de constater la bonne fiabilité de ces méthodes originales, toutes deux également développées au LCTS

De nouveaux moyens numériques ont également été développés à l'aide d'une méthode aux volumes finis couplant les phénomènes de transports en phases gazeuses à la thermodynamique. La comparaison des résultats obtenus en utilisant plusieurs variantes du modèle, se distinguant par différents types de conditions aux limites, a permis un encadrement des conditions de fonctionnement dans l'effet Joule. Le travail de simulation a permis une estimation très précise (à moins de 10% près) des vitesses de récession du matériau, y compris en présence de mélanges gazeux complexes.

En présence de mélanges gazeux faiblement oxydants à haute température, SiC est oxydé selon un mode dit « actif » conduisant à la formation de produits uniquement gazeux SiO(g) et CO(g) et à une consommation très rapide du matériau. En accord avec les résultats de l'étude numérique, il a été observé que la vitesse de consommation de SiC ne dépend que des pressions partielles des espèces oxydantes  $P_{Ox,i}^b$  dans la phase gazeuse selon la relation suivante :

$$v_{deg} = \sum_i^N \frac{M_{SiC} h_{Ox,i} P_{Ox,i}^b}{v_{Ox,i} RT^b} \quad (\text{Eq. C. 1})$$

La corrosion active de SiC dans le four de corrosion à effet Joule est contrôlée par la diffusion des espèces oxydantes au sein de la phase gazeuse dont l'écoulement est

principalement régit par les phénomènes de convection naturelle. Pour les températures supérieures à 2100°C, la dégradation de SiC est accélérée par un changement de microstructure induit par les phénomènes de vaporisation conduisant à la formation de silicium gazeux et d'une couche de carbone poreuse.

En présence de mélanges gazeux fortement oxydants à haute température, SiC est oxydé selon un mode dit « passif » conduisant à la formation d'une couche d'oxyde condensé  $\text{SiO}_2$  (c) qui agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes, et assure ainsi une protection du matériau vis-à-vis de l'environnement. Dans ces conditions, le matériau est moins réactif et la diffusion des espèces oxydantes en phase gazeuse n'est plus limitante.

La croissance de cette couche d'oxyde suit une loi linéaire-parabolique [DEA65] qui résulte de deux types de mécanismes :

- Un mécanisme prépondérant à haute température et dans les milieux faiblement oxydants auquel sont associées des constantes de vitesse indépendantes de la composition du mélange gazeux et dont les énergies d'activation apparentes sont très élevées ( $> 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Nous avons fait l'hypothèse que la vitesse d'oxydation est dans ce cas contrôlée par un mécanisme lacunaire au sein du réseau de l'oxyde [ZHE90-2]. Une forte activité de l'hydrogène dans le mélange gazeux semble ralentir la diffusion de ces lacunes.
- Plusieurs mécanismes prépondérants à basse température et dans les milieux fortement oxydants pour lesquels SiC réagit avec des espèces oxydantes diffusant à travers l'oxyde pour former  $\text{SiO}_2$  et CO. Les constantes de vitesse associées à ces mécanismes dépendent de la composition de la phase gazeuse. Il a été montré que la molécule d'eau, ainsi qu'une espèce  $\text{Ox}_d$  ne contenant que de l'oxygène ( $\text{O}_2$  ou  $\text{O}^{2-}$ ), ont dans ce cas une forte influence sur le mécanisme d'oxydation. Davantage d'essais expérimentaux dans les mélanges Ar/ $\text{O}_2$  à  $P_{\text{O}_2}$  élevée seraient nécessaires pour vérifier quantitativement l'influence de  $P_{\text{O}_2}$  sur les constantes de vitesse et permettre l'identification de l'espèce  $\text{Ox}_d$ . L'étude de la cinétique de croissance de l'oxyde dans les mélanges Ar/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  a révélé l'influence significative de l'ion  $\text{OH}^-$  sur cette cinétique pour les faibles valeurs de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Une étude expérimentale plus approfondie est nécessaire afin de caractériser et de quantifier l'influence des ions  $\text{OH}^-$  dans la corrosion passive de SiC en présence de mélanges humides.  $P_{\text{CO}_2}$  n'a globalement pas d'effet notable sur les cinétiques de croissance de l'oxyde.

En présence de quantités élevées de vapeur d'eau à très haute température, la volatilisation de l'oxyde par formation des espèces gazeuses  $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$  et  $\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{g})$  induit une diminution de la vitesse nette de croissance de l'oxyde dont l'épaisseur semble tendre vers une valeur limite  $x_{\text{lim}}$ , comme le prévoit le modèle d'Opila & Hann [OPI97]. L'étude théorique de ces phénomènes de volatilisation réalisée à l'aide des outils numériques a montré que l'utilisation des données thermodynamiques d'Allendorf pour les hydroxydes et

oxy-hydroxydes de silicium [ALL95] permet de prévoir des valeurs de  $x_{lim}$  en bon accord avec les observations expérimentales. Cette étude révèle également que lorsque  $P_{H_2O}$  est élevée, la volatilisation est théoriquement suffisamment rapide pour avoir une influence significative sur la valeur nette de la constante linéaire de croissance dans le domaine des faibles épaisseurs. Une étude expérimentale plus approfondie de la volatilisation de l'oxyde en présence de mélanges gazeux humides consisterait à analyser l'influence du débit gazeux ou de la pression totale sur la valeur nette de  $k_l$ .

La formation de la couche de silice protectrice n'est possible que si certaines conditions d'ordre thermodynamique et cinétique sont remplies par le système. Une étude expérimentale de la transition active/passive a permis l'identification de ces conditions dans un plan  $[1/T, \log(P_{OX})]$  pour les mélanges Ar/O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>O et Ar/CO<sub>2</sub> entre 1600°C et 1800°C, et dans un plan  $[P_{OX1}, P_{OX2}]$  pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et Ar/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à 1750°C. A cette température, la condition d'apparition du mode passif est donnée par l'inéquation :

$$\frac{P_O^b}{P_O^{b*}} + \frac{P_{CO}^b}{P_{CO}^{b*}} + \frac{P_{H_2O}^b}{P_{H_2O}^{b*}} > 1 \quad (\text{Eq. C. 2})$$

où  $P_O^{b*}$ ,  $P_{CO}^{b*}$  et  $P_{H_2O}^{b*}$  sont des constantes, dépendantes de la température.

Si les valeurs des pressions partielles en dioxygène et en vapeur d'eau correspondant à la transition active/passive sont similaires à une température donnée, celles des pressions partielles en dioxyde de carbone sont supérieures d'environ un ordre de grandeur.

L'étude théorique de la transition active/passive réalisée à l'aide des outils de simulation numérique révèle que l'approche proposée par Wagner ou Balat prenant uniquement en compte la thermodynamique et les phénomènes de transport en phase gazeuse conduit à surestimer largement l'étendue du domaine actif. La prise en compte d'un critère cinétique fondé sur la compétition entre la croissance et la volatilisation linéaires de l'oxyde rapproche les prévisions théoriques des observations expérimentales. Ce modèle surestime cependant également l'étendue du domaine passif pour les mélanges Ar/O<sub>2</sub> et celle du domaine actif pour les mélanges Ar/H<sub>2</sub>O. Il doit légitimement contribuer à l'interprétation des phénomènes expérimentaux dans les conditions correspondant à une volatilisation très rapide de l'oxyde, c'est-à-dire en présence de mélanges gazeux de flux élevé contenant des quantités élevées de vapeur d'eau

Nous avons fait l'hypothèse que la destruction de l'oxyde et le passage au mode actif de corrosion en présence de mélanges faiblement oxydants est la conséquence d'un appauvrissement en oxygène de l'oxyde du à une diminution de la vitesse d'annihilation des lacunes d'oxygène formées dans le mécanisme de croissance. Cette hypothèse permet d'expliquer qualitativement certaines tendances observées expérimentalement pour la variation de la transition active/passive en fonction de la température et de la composition de la phase gazeuse. La validation de ce modèle requiert une meilleure connaissance des

mécanismes élémentaires intervenant dans la croissance de l'oxyde, ainsi que davantage de données expérimentales pour la transition active/passive dans les mélanges contenant plus d'une espèce oxydante majoritaire.

Notons cependant que la satisfaction des critères de formation de l'oxyde n'est pas suffisante pour garantir la protection de SiC vis-à-vis d'environnements sévères à très hautes températures. Deux phénomènes différents peuvent en effet conduire à une détérioration du caractère protecteur de l'oxyde :

- L'ablation mécanique de la couche de silice à l'état liquide par le cisaillement induit par le flux gazeux, cet effet augmentant avec le flux gazeux et lorsque la viscosité de la silice est faible.
- La formation de bulles de gaz au sein de l'oxyde. Si cette formation de bulles semble pouvoir être réduite en éliminant les impuretés et inhomogénéités à la surface de SiC (par un bref traitement préalable en conditions d'oxydation active), elle est cependant observée lorsque la vitesse brute de croissance de l'oxyde est très élevée (en présence de quantités élevées de vapeur d'eau, notamment) et peut être due à une génération trop rapide à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> de produits gazeux (CO(g) ou H<sub>2</sub>(g)) qui n'ont alors pas le temps d'être évacués par diffusion à travers la couche d'oxyde.

Pour ces raisons, le carbure de silicium ne se prévaut pas d'une protection durable aux températures supérieures à 1800°C en présence de forts flux de mélanges gazeux contenant des proportions élevées de vapeur d'eau. Le mécanisme de la formation des bulles dans l'oxyde n'est cependant actuellement pas assez clairement identifié pour permettre de prévoir l'influence de pressions élevées sur ce phénomène. Une nouvelle version du dispositif expérimental à effet Joule est actuellement à l'étude afin d'étudier le comportement en corrosion de SiC en présence de flux gazeux élevés et pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Ce nouveau moyen permettra une étude plus détaillée des phénomènes de volatilisation de l'oxyde et de formation des bulles, ainsi qu'une quantification plus précise des grandeurs cinétiques associées aux mécanismes et aux effets impliqués dans la croissance de SiO<sub>2</sub>.

<u>Oxydation active</u>	<u>Oxydation passive</u>	<u>Transition active/passive</u>
<p>Cinétique limitée par les phénomènes de transport en phase gazeuse dans une configuration d'écoulement régi par la convection naturelle.</p> $v_{\text{deg}} = \sum_i^N \frac{M_{\text{SiC}} h_{\text{OX},i} P_{\text{OX},i}^b}{v_{\text{OX},i} RT^b}$ <p> <math>h_{\text{O}_2} = 0.23 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}</math>  <math>h_{\text{H}_2\text{O}} = 0.27 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}</math>  <math>h_{\text{CO}_2} = 0.16 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}</math> </p> <p>Pas d'influence significative du débit gazeux mais un régime de convection forcée peut s'établir pour <math>Q &gt; 2000 \text{ sccm}</math></p> <p>Pas d'influence significative de la température en dessous de <math>2100^\circ\text{C}</math>. Au-delà de <math>2100^\circ\text{C}</math>, des phénomènes de transformation de microstructure et de décomposition entraînent une forte augmentation de la vitesse de dégradation.</p>	<p>Cinétique linéaire-parabolique type Deal &amp; Grove [DEA65] avec trois contributions majeures :</p> <p><b>Si T élevée et <math>P_{\text{Ox}}</math> faible</b>, <math>k_i</math> et <math>k_p</math> indépendantes de la composition du gaz (mécanisme lacunaire) :</p> $k_{i,\text{lac}} = 3,96 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{593 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ $k_{p,\text{lac}} = 0,26 \exp\left(-\frac{565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ <p><math>k_p</math> diminue si <math>P_{\text{H}_2\text{O}}</math> est très élevée.</p> <p><b>Si T faible et <math>P_{\text{Ox}}</math> élevée</b>, <math>k_i</math> et <math>k_p</math> dépendantes de <math>P_{\text{O}_2}</math> et <math>P_{\text{H}_2\text{O}}</math> (mécanismes espèces diluées)</p> $k_{i,\text{H}_2\text{O}} = 4.7 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-97 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{O}}$ $k_{i,\text{Ox}_d} = k_{i,\text{Ox}_d}^0 \exp\left(\frac{E_{a_{\text{Ox}_d}}}{RT}\right) P_{\text{O}_2}^n$ <p>Termes de couplages entre <math>P_{\text{H}_2\text{O}}</math> et <math>P_{\text{O}_2}</math> indiquant un rôle de <math>\text{OH}^-</math></p>	<p>Dans les mélanges ne contenant <b>qu'une seule espèce oxydante majoritaire</b> :</p> <p><b>-Ar/O<sub>2</sub></b> :</p> $P_{\text{O}_2,\text{trans}} = 7,93 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{423 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ <p><b>-Ar/CO<sub>2</sub></b> :</p> $P_{\text{CO}_2,\text{trans}} = 2,17 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ <p><b>-Ar/H<sub>2</sub>O</b> :</p> $P_{\text{H}_2\text{O},\text{trans}} = 4,05 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{491 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ <p>Dans les mélanges contenant <b>plusieurs espèces oxydantes majoritaires</b> à <math>1750^\circ\text{C}</math>:</p> $\frac{P_{\text{O}}^b}{P_{\text{O}}^{b*}} + \frac{P_{\text{CO}}^b}{P_{\text{CO}}^{b*}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^b}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{b*}} = 1$ <p>avec :</p> $P_{\text{O}}^{b*} = 7.5 \text{ Pa}$ $P_{\text{CO}}^{b*} = 550 \text{ Pa}$ $P_{\text{H}_2\text{O}}^{b*} = 1350 \text{ Pa}$

**Table C.1** : Bilan des principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude.

## REFERENCES

- [ALL95] M.D. Allendorf, C.F. Melius, P. Ho, and M.R. Zachariah, "Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si-O-H System" *J. Phys. Chem.* 99, 15285-93 (1995)
- [ANT71] J. E. Anthill and J.B. Warburton, *Corrosion Science* 11, 337 (1971)
- [BAK02] T. Bakos, S.N. Rashkeev, S.T. Pantelides, "Reactions and Diffusion of Water and Oxygen Molecules in Amorphous SiO<sub>2</sub>" *Phys. Rev. Lett.* 88 [5] 055508 (2002)
- [BAL92] M. Balat, G. Flamand, G. Male, G. Pichelin, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide at High-Temperature and Low Pressure in Molecular and Atomic Oxygen". *J. Mater. Science.* 27 697-703 (1992)
- [BAL96] M.J.H. Balat "Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air". *J. Europ. Ceram. Soc.* 16 55-62 (1996)
- [BAL98] M. Balat, R. Berjoan, G. Pichelin, D. Rochman, "High-Temperature Oxidation of Sintered Silicon Carbide Under Pure CO<sub>2</sub> at Low Pressure : Active-Passive Transition" *App. Surf. Science* 133 115-123 (1998)
- [BRI10] M. Brisebourg, S. Mazerat, G. Puyoo, H. Plaisantin, P. Dibandjo, G.D. Soraru, G. Chollon, "Si-C-O fibres in gas reactive atmospheres", *Advance in Science and Technology* 71 86-91 (2010)
- [CAP76] H. Cappelen, K.H. Johansen, K. Motzfeldt, "Oxidation of Silicon Carbide in Oxygen and Water Vapour at 1500°C", *J. Am. Ceram. Soc.* 59 [1-2] 81-82 (1976)
- [CHA10]: C. Chauvin "Contribution à la mesure de température des matériaux sous choc modéré par pyrométrie optique" Thèse SI-MMEA (2010)
- [CHA10-1] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, F. Audubert, "High-Temperature oxidation of SiC under helium with low pressure oxygen – Part 1 : Sintered  $\alpha$ -SiC" *J. Europ. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2653-2660
- [CHA10-2] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, H. Glénat, E. Bêche, E. Laborde, F. Audubert, "High-Temperature oxidation of SiC under helium with low pressure oxygen – Part 2 : CVD  $\beta$ -SiC" *J. Europ. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2661-2670
- [CHO07] G. Chollon, J.M. Vallerot, D. Helary, S. Jouannigot, « Structural and textural changes of CVD-SiC to indentation, high temperature creep and irradiation » *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 [2-3] 1503-11 (2007)
- [COR02] W. Cordes, J. Rarey, « A new method for the estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds », *Fluid Phase Equilibria* 201, 409-433 (2002)
- [COS81] J.A. Costello, R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered  $\alpha$ -SiC", *J. Am. Ceram. Soc.* 64 [6] 327-331 (1981)
- [DEA65] B.E. Deal, A.S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", *J. Appl. Phys.* 36 [12] 3770-78 (1965)

- [DEA03] P. Deak, A. Gali, J. Knaup, Z. Hajnal, T. Frauenheim, P. Ordejon, J.W. Choyke, "Defects of the SiC/SiO<sub>2</sub> Interface: Energetics of the Elementary Steps of the Oxidation Reaction", *Physica B* 340-342 1069-73 (2003)
- [DOR04] R.H. Doremus, "Transport of Oxygen in Silicate Glasses", *J. Non-Cryst. Sol.* 349 242-247 (2004)
- [ECK08] J.Eck, M.Balat-Pichelin, L. Charpentier, E. Bêche, F. Audubert. "Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure". *J. Europ. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2995-3004
- [GOT02] T. Goto, H. Homma, « High-Temperature Active/Passive Oxidation and Bubble Formation of CVD-SiC in O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Atmospheres » *J. Eu. Ceram. Soc* 22 2749-2756 (2002)
- [GUL72] E.A. Gulbransen, S.A. Jansson, "The High-Temperature Oxidation, Reduction and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide" *Oxid. Met.* 4 (1972) 181-201
- [HEU90] A.H. Heuer, V.L.K. Lou, "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation " , *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [10] 2785-2801 (1990)
- [HIL94] D.L. Hildenbrand, K.H. Lau, "Thermochemistry of gaseous SiO(OH), SiO(OH)<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>" *J. Chem. Phys* 101 [7] 6076-76 (1994)
- [HIN76] J.W. Hinze , H.C. Graham « The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime » *J. Electrochem. Soc.*, 123 [7] 1066-1073 (1976)
- [IP92] S.Y. Ip., M.J. McNallan, D.S. Park "Active Oxidation of SiC-Based Ceramics in Ar-2% Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Gas Mixtures at 1000°C" *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [7] 1942-48 (1992)
- [JAC11] N.S. Jacobson, D.L. Myers "Active Oxidation of SiC" *Oxyd. Met.* 1-25 (2011)
- [JAC93] N.S. Jacobson. " Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments" *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [1] 3-28 (1993)
- [JIM03] W.Jimin, L.Yi, L.Ruiwei, "An Improved Silicon-Oxidation-Kinetics and Accurate Analytic Model of Oxidation", *Solid-State Electronics* 47 1699-1705 (2003)
- [KEY77] L.H. Keys "The Oxydation of Silicon Carbide" *J. Electrochem. Soc* 77 [1] 681-96 (1977)
- [KIM89] H-E. Kim, W. Readey. "Active Oxidation of SiC in low dew-point hydrogen above 1400°C" *Silicon Carbide '87* pp 301-312 (1989)
- [KRI70] O.H. Krikorian, "Thermodynamics of the Silica-Steam System " ; p481 dans « Symposium on Engineering with Nuclear Explosives » [1] (Las Vegas, Nevada) (1970)
- [KUB10] Y.Kubota, T.Yoshinaka, H.Hatta, T.Goto, Y. Kogo "Accurate Quantitative Evaluation of Active Oxidation Rate of SiC under Elevated Temperatures" , *High Temperature Ceramic Materials and Composites*, W. Krenkel & J.Lamon pp.743-53 (2010)
- [MAR88] J.E. Marra, E.R. Kreidler, N.S. Jacobson, D.S. Fox, "Reactions of Silicon-Based Ceramics in Mixed Oxidation Chlorination Environments" *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [12] 1067-73 (1988)



- [MNA86] M.J. McNallan, S.Y. Ip, S. Saam, W.W. Liang, "High Temperature Corrosion of SiC based ceramics in chlorine containing environments" In: Z.A. Munir and D. Cubicciotti, Editors, *High Temperature Materials Chemistry-III*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ pp. 328–338. (1986),
- [MUT09]: A.Muttamara, Y. Fukuzaka, N.Mohri, T.Tani. "Effect of Electrode material on electrical discharge machining of alumina" *J. Mat. Proc. Tech.* 209 (2009) 2545-2552
- [NAR90] T. Narushima, T. Goto. Y. Iguchi, T. Hirai, « High-Temperature Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen at 1823 to 1923 K», *J. Am. Ceram. Soc.* , 73 [12] 1580-84 (1990)
- [NAR91] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, Y. Iguchi "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in an Ar-O<sub>2</sub> Atmosphere" *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [10] 2583-86 (1991)
- [NAR94] T. Narushima, T.Goto, Y. Yokoyama, M. Takeuchi, Y. Iguchi, T. Hirai, "Active-to-Passive Transition and Bubble Formation for High-Temperature Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide in CO-CO<sub>2</sub> Atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc* 77 [4] 1079-82 (1994)
- [NAR95] T. Narushima, T.Goto, Y. Yokohama, Y. Iguchi, T.Hirai. "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in CO-CO<sub>2</sub> Atmosphere" *J.Am.Ceram.Soc* 76 [10] 2521-24 (1995)
- [NIC92] K.G. Nickel "The Role of Condensed Silicon Monoxide in the Active-to-Passive Oxidation Transition of Silicon Carbide" *J. Euro. Ceram. Soc.* 9 3-8 (1992)
- [NIN91]: X.J.Ning, P.Pirouz, « The microstructure of SCS-6 fiber » *J. Mater. Res.* 6 [11] (1991) 2234-48
- [OGB97] L.U.J.T.Ogbuji, "Effect of Oxide Devitrification on Oxidation Kinetics of SiC", *J.Am.Ceram.Soc.* 80 [6] 1544-50 (1997)
- [OGU02] Y.Ogura, T. Morimoto, « Mass Spectrometric Study of Oxidation of SiC in Low-Pressure Oxygen ». *J. Electrochem. Soc.* 149 [4] J47-J52 (2002)
- [OKS97]: M. Oksanen, R. Scholz, L. Fabbri, « On the longitudinal thermal diffusivity of SiC-based fibres », *J.Mater.Sci. Letters* 16 (1997) 1092-94
- [OPI95] E.Opila, "Influence of Alumina Reaction Tube Impurities on the Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Carbide", *J.Am.Ceram.Soc.* 78 [4] 1107-10 (1995)
- [OPI95-2] E.J. Opila, N.S. Jacobson, "SiO(g) Formation from SiC in Mixed Oxidizing-Reducing Gases", *Oxidation of Metals* 44 [5/6] 527-44 (1995)
- [OPI97] E.J. Opila, R.E.Hann Jr, "Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor" , *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [11] 197-205 (1997)
- [OPI97-2] E.J. Opila, D.S.Fox, N.S. Jacobson "Mass Spectrometric Identification of Si-O-H(g) Species from the Reaction of Silica with Water Vapor at Atmospheric Pressure", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [4] 1009-12 (1997)
- [OPI98] E.J Opila, Q.N. Nguyen., "Oxidation of CVD Silicon Carbide in Carbon Dioxide". *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [7] 1949-52 (1998)

- [OPI99] E.J. Opila, "Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure". J. Am. Ceram. Soc. 82 [3] 625-36 (1999)
- [OPI99-2] E.J. Opila, J.L.Smialek, R.C.Robinson, D.S.Fox, N.S.Jacobson, "SiC Recession Caused by SiO<sub>2</sub> Scale Volatility under Combustion Conditions : II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model" . J. Am. Ceram. Soc. 82 [7] 1826-34 (1999)
- [OPI03] E.J. Opila "Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor" J. Am. Ceram. Soc. 86 [8] 1238-48 (2003)
- [OPI09] E.J. Opila, "Integrated High Payoff Rocket Propulsion Technology (IHRPT) SiC Recession Model" , NASA/TM-2009-215650 (2009)
- [PER93] J Ph Pérez & A M Romulus, « Thermodynamique, Fondements et Applications », Masson Ed , Paris, 1993
- [PID05] S.Pidan, M.Auweter-Kurtz, G.Herdrich, M.Fertig, "Recombination Coefficients and Spectral Emissivity of Silicon Carbide-based Thermal Protection Materials", Journal of thermophysics and Heat Transfer 19 [4] 566-572 (2005)
- [PIG98]: P.Pigéat, D.Rouxel, B.Weber "The Calculation of thermal emissivity for thin films by a direct method" Physical Review B 57 [15] 9293-9300 (1998)
- [POI94] D.R. Poirier, G.H. Geiger "Transport Phenomena in Materials Processing" TMS 526-529 (1994)
- [PRE11] V.Presser, M.Heon, Y.Gogotsi "Carbide Derived Carbons : from porous networks to nanotubes and graphene" Adv. Funct. Mater. 21 810-833 (2011)
- [PRE08]V.Presser, K.G. Nickel, "Silica on Silicon Carbide", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 33, 1-99 (2008)
- [PON00] M.Pons, C.Bernard, E.Blanquet, R. Madar « Combined thermodynamic and mass transport modeling for material processing from the vapour phase » Thin Solid Films 365 264-274 (2000)
- [RAD02] C.Radtke, R.V. Brandao, R.P.Pezzi, J.Morais, I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, "Characterization of SiC Thermal Oxidation" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 190 579-82 (2002)
- [RAD08] C. Radtke, F.C. Stedile, G.V. Soares, C. Krug, E.B. da Rosa, "Interaction of SiC Thermal Oxidation By-Products with SiO<sub>2</sub>", Appl. Phys. Lett. 92, 252909 (2008)
- [RAM01] C.E. Ramberg, W.L. Worrel, "Oxygen Transport in Silica at High Temperatures : Implications of Oxidation Kinetics", J. Am. Ceram. Soc. 84 [11] 2607-16 (2001)
- [REI86] R. Reid, J. Prausnitz, B. Poling « The Properties of Gases & Liquids (4th edition)» McGraw-Hill (1986)
- [ROS70] D.E. Rosner, H.D. Allendorf, "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases" J. Phys Chem. 74 [9] 1829-38 (1970)
- [SAS90] H.E.Sasse, U.König, "SiO Diffusion During Thermal Decomposition of SiO<sub>2</sub>" , J. Appl. Phys. 67 [10] 6194-96 (1990)

- [SCH04] S.M.Schnurre, J.Gröbner, R.Schmid-Fetzer, "Thermodynamics and Phase Stability in the Si-O System", J. of Non-Cryst. Sol. 336 1-25 (2004)
- [SCH95] B. Schneider "Sur l'Oxydation des Céramiques à Base de Carbure de Silicium" Thèse EDSC BORDEAUX (1995)
- [SCH98] B.Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, A. Costecalde, « A Theoretical and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide» J. Mater. Sc. 33 535-547 (1998)
- [SHI87] G.H. Shiroky "Oxidation behavior of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Carbide", Adv. Ceram. Mater. 2 [2] 137-41 (1987)
- [SIC93] R. Sickafoose, Jr, Dennis W. Readey. "Active Gaseous Corrosion of Porous Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc 76 [2] 316-24 (1993)
- [SIN76] S.C. Singhal "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide" Ceram. Inter. 2 [3] 123-130 (1976)
- [SIN76-2] S.C Singhal, "Effect of Water Vapour on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride and Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc 59 [1-2] 81-82 (1976)
- [SOR99] G.D. Soraru, D. Suttor, "High Temperature Stability of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses", Journal of Sol-Gel Science and Technology 14 69-74 (1999)
- [SOU06] M.Soustelle, " Handbook of heterogeneous kinetics" Wiley ISTE (2006)
- [TAK97] Y. Takakuwa, M. Nihei, N.Miyamoto, "Thermal Oxidation of Outdiffusing SiO with Permeating O<sub>2</sub> in a SiO<sub>2</sub> Film Studied by Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy" App. Surf. Sc. 117/118 141-146 (1997)
- [THA09] P. Thakre , V. Yang « Chemical Erosion of Refractory-Metal Nozzle Inserts in Solid-Propellant Rocket Motors » J. Prop. Pow. 25 [1] 40-49 (2009)
- [THE] THERMODATA, St Martin d'Herès, France
- [TUR63] E.T. Turkdogan, P. Grieveson, L.S. Darken "Enhancement of Diffusion-Limited Rates of Vaporization of Metals" J. Phys. Chem 67 , 1647-54 (1963)
- [VAU90] W.L. Vaughn, H.G. Maahs, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air" J. Am. Ceram. Soc. 73 [6] 1540-43 (1990)
- [VIC07] I.Vickridge, J.Ganem, Y.Hoshino, I.Trimaille, "Growth of SiO<sub>2</sub> on SiC by dry Thermal Oxidation: Mechanisms", J.Phys.D. 40 6254-63 (2007)
- [WAG58] C. Wagner "Passivity during the Oxidation of Silicons at Elevated Temperatures" J. Appl.Phys. Soc. 29 [9] 1295-97 (1958)
- [WAN01] S. Wang, M. Di Ventra, S.G. Kim, S.T. Pantelides, "Atomic-Scale Dynamics of the Formation and Dissolution of Carbon Clusters in SiO<sub>2</sub>" Phys. Rev. Lett. 86 [26], 5946-49 (2001)

[WAN08] J.Wang, L. Zhang, Q.Zheng, G.L. Vignoles, A. Guette “ Theoretical Investigation for the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide” J. Am. Ceram. Soc. 91 [5] 1665-1673 (2008)

[WAN10] J.Wang, L.Zhang, Q.Zeng, G.L.Vignoles, L.Cheng, A.Guette, “The Rate-Limiting Step in the Thermal Oxidation of Silicon Carbide” Scripta Materialia, 62 [9] 654-657 (2010)

[WAT06] T. Watanabe, K. Tatsumura, I. Ohdomari, “New Linear-Parabolic Rate Equation for Thermal Oxidation of Silicon”, Phys. Rev. Lett. 96 196102 1-4 (2006)

[WOL98] D.R.Wolters, A.T.A.Zegers-van Duijnhoven, “Advanced Modeling of Silicon Oxidation”, Microelectron. Reliab. 38 [2] 259-264 (1998)

[YAM08] T. Yamamoto, Y. Hijikata, H.Yaguchi, S. Yoshida, “ Growth Rate Enhancement of Silicon Carbide Oxidation in the Thin Oxide Regime” Jap. J. App. Phys 47 [10] 7803-06 (2008)

[ZHE90-1] Z.Zheng, R.E. Tressler and K.E.Spear. “Oxidation of Single-Cristal Silicon Carbide Part I : Experimental Studies”, J. Electrochem. Soc. 137 [3] 854-858 (1990)

[ZHE90-2] Z.Zheng, R.E. Tressler and K.E.Spear “Oxidation of Single-Cristal Silicon Carbide Part I I: Kinetic Model”, J. Electrochem. Soc. 137 [9] 2812-16 (1990)

# ANNEXE A

## Paires de réactions chimiques utilisées dans les calculs sous FLUENT

La prise en compte de la thermodynamique lors des calculs sous FLUENT est rendue possible par la définition de pseudo-mécanismes réactionnels constitués de différentes paires de réactions directes et inverses dont les constantes de vitesses respectives  $k_-$  et  $k_+$  doivent respecter la relation suivante :

$$k_- = k_+ \frac{1}{K(T)} \left( \frac{P_0}{1000RT} \right)^{-\delta}$$

où  $K(T)$  est la constante d'équilibre associée à la réaction,  $P_0$  est la pression atmosphérique en Pa choisie comme référence, et  $\delta$  est la différence des coefficients stœchiométriques associés aux espèces gazeuses formées et consommées.

La valeur de  $k_+$  est définie sous FLUENT comme une constante suffisamment élevée pour permettre le contrôle de la cinétique par les phénomènes de transport en phase gazeuse ; et  $k_-$  est alors définie en fonction de la température de sorte à ce que l'équation 1 soit respectée pour tout T. Le mode de définition des constantes de vitesse sous FLUENT nécessite d'exprimer cette relation sous la forme d'une loi d'Arrhenius de sorte que :

$$k_- = k_+ A T^B e^{\frac{-C}{RT}}$$

Les coefficients A, B et C ont été obtenus grâce à un lissage réalisé sous MATLAB sur la base des données THERMODYNAMIC. Le tableau suivant recense les paires de réactions utilisées dans le cadre de cette étude, ainsi que les coefficients A, B et C déterminés pour chacune d'entre elles.

Type	Paire de réaction	A	C (en kJ.mol <sup>-1</sup> )	B
Hétérogène	$\text{SiC(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{Si}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	5.05E-04	250	-0.362
Hétérogène	$\text{SiC(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1.00E-03	623.8	0.673
Hétérogène	$\text{SiC(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	7.43E-19	119.5	3.233

Hétérogène	$\frac{1}{2}\text{SiO}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1.70E+15	224.4	-2.444
Hétérogène	$\text{SiC}(\text{s}) + 2\text{OH}(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	8.66E-15	204.8	2.523
Hétérogène	$\frac{1}{2}\text{SiO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{SiC}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	7.06E+06	157.8	-0.7304
Hétérogène	$\text{SiC}(\text{s}) + 3\text{OH}(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$	9.93E-06	458.7	1.014
Hétérogène	$\frac{1}{2}\text{SiO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{SiC}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	4.42E+09	180	-1.303
Hétérogène	$\text{SiO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{c})$	3.99E+22	822.4	-3.694
Hétérogène	$\text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + \text{CO}(\text{g})$	4.443 <sup>e</sup> +15	535.4	-2.651
Hétérogène	$\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1.34E-05	61.18	1.122
Hétérogène	$\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ALLENDORF	3.86E+04	345	-0.4757
Hétérogène	$\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ KRİKORIAN	3.97E+04	252	-0.4757
Hétérogène	$\text{SiO}(\text{OH})(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$ KRİKORIAN	1.71E+12	412.8	-1.618
Homogène	$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	5.66E+06	286.5	-0.9862
Homogène	$2\text{SiO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}_2(\text{g})$	4.22E+16	225.9	-3.462
Homogène	$\text{SiO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{g})$	9.53E+06	211.8	-1.136
Homogène	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1.09E+01	241.8	0.1933
Homogène	$2\text{OH}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	8.27E+02	80.54	-0.4057

## ANNEXE B

# Exemples de détermination du critère de stabilité de la phase condensée à partir des activités des éléments simples à l'interface solide/gaz

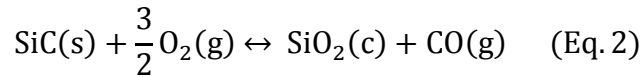
Les modèles dérivés de celui de Wagner considèrent qu'une phase condensée (SiC(s), Si(s) ou SiO<sub>2</sub>(c)) ne subit pas de transformation dès lors que toutes les réactions chimiques entre la phase gazeuse et toute autre phase condensée s'opèrent dans le sens de sa formation, en tenant compte des paramètres thermodynamiques de l'interface gaz/solide dans un état proche de l'équilibre hétérogène.

Dans le chapitre 3 partie 2.2.4.4) , il a été démontré que dans le cas de la formation de SiO<sub>2</sub>(c) à partir de SiC(s), cette condition pouvait s'exprimer :

$$\frac{K_{\text{SiC}a_{\text{C}}}}{K_{\text{SiO}_2}a_{\text{O}}^2} - 1 < 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $K_{\text{SiC}}$  et  $K_{\text{SiO}_2}$  sont les constantes d'équilibres associées respectivement aux réactions de formation SiC(s) et SiO<sub>2</sub>(c) à partir des éléments simples ; et  $a_{\text{C}}$  et  $a_{\text{O}}$  sont respectivement les activités du carbone et de l'oxygène à l'interface solide/gaz.

Il est possible d'illustrer cette démonstration à partir de deux exemples. Soit la réaction 2, correspondant à la formation de silice à partir de SiC et du dioxygène gazeux.



La constante d'équilibre  $K_2$  associée à cette réaction peut s'écrire :

$$K_2 = \exp\left(\frac{G_{\text{SiC}}^0 - G_{\text{SiO}_2}^0 - G_{\text{CO}}^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{G_{\text{SiC}}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-G_{\text{SiO}_2}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-G_{\text{CO}}^0}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $G_{\text{SiC}}^0$ ,  $G_{\text{SiO}_2}^0$  et  $G_{\text{CO}}^0$  sont les enthalpies libres de formation des espèces à partir des éléments simples (en J.mol<sup>-1</sup>), R est la constante des gaz parfaits en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et T est la température en K.  $K_2$  peut donc être exprimée en fonction des constantes d'équilibre associées aux réactions de formations des espèces à partir des éléments simples dans leur état de référence, de sorte que :

$$K_2 = \frac{K_{\text{SiO}_2} K_{\text{CO}}}{K_{\text{SiC}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

La loi d'action de masse associée à la réaction 2 s'écrit :

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}} = K_2 = \frac{K_{\text{SiO}_2} K_{\text{CO}}}{K_{\text{SiC}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Si la composition de la phase gazeuse correspond à un état proche de l'équilibre thermodynamique hétérogène avec le carbure de silicium, il est possible d'exprimer  $P_{\text{CO}}$  et  $P_{\text{O}_2}$  en fonction des activités des éléments simples, de sorte que l'équation 5 devient :

$$\frac{K_{\text{CO}} a_{\text{C}} a_{\text{O}}}{a_{\text{O}}^3} = \frac{K_{\text{SiO}_2} K_{\text{CO}}}{K_{\text{SiC}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

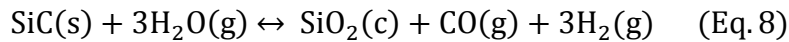
$$\frac{a_{\text{C}}}{a_{\text{O}}^2} = \frac{K_{\text{SiO}_2}}{K_{\text{SiC}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Le point triple d'équilibre thermodynamique entre le gaz, SiC et SiO<sub>2</sub> n'est donc atteint que si :

$$\frac{K_{\text{SiC}} a_{\text{C}}}{K_{\text{SiO}_2} a_{\text{O}}^2} - 1 = 0 \quad (\text{Eq. 7})$$

Si ce déterminant est positif, la réaction [] s'opère dans le sens de la formation de SiC, et il n'y a donc pas formation de silice selon le critère de Wagner. Si le déterminant est négatif, la réaction [] s'opère dans le sens de la formation de SiO<sub>2</sub>.

Le même raisonnement peut être appliqué à la réaction de formation de la silice à partir de SiC et de la vapeur d'eau :



La constante d'équilibre associée à la réaction 8 peut s'écrire :

$$K_8 = \frac{K_{\text{SiO}_2} K_{\text{CO}}}{K_{\text{SiC}} K_{\text{H}_2\text{O}}^3} \quad (\text{Eq. 9})$$

Soit la loi d'action de masse associée à la réaction 8 :

$$\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{H}_2\text{O}}^3} = K_8 = \frac{K_{\text{SiO}_2} K_{\text{CO}}}{K_{\text{SiC}} K_{\text{H}_2\text{O}}^3} \quad (\text{Eq. 10})$$



$$\frac{K_{\text{CO}} a_{\text{C}} a_{\text{O}} a_{\text{H}}^6}{K_{\text{H}_2\text{O}}^3 a_{\text{H}}^6 a_{\text{O}}^3} = \frac{K_{\text{SiO}_2} K_{\text{CO}}}{K_{\text{SiC}} K_{\text{H}_2\text{O}}^3} \quad (\text{Eq. 11})$$

Le critère de Wagner correspondant au point triple d'équilibre entre SiC, SiO<sub>2</sub> et la phase gazeuse en considérant la réaction 8 peut donc s'écrire :

$$\frac{K_{\text{SiC}} a_{\text{C}}}{K_{\text{SiO}_2} a_{\text{O}}^2} - 1 = 0 \quad (\text{Eq. 7})$$

c'est-à-dire selon la même expression déjà déterminée en prenant en compte la réaction 2. Ces deux exemples permettent donc d'illustrer la loi démontrée dans le chapitre 3.

## ANNEXE C

# Etude de la destruction d'une couche de silice pré-formée en présence d'un milieu gazeux faiblement oxydant à très haute température

Des essais expérimentaux ont été menés à très haute température en réalisant la croissance d'une couche d'oxyde à la surface de SiC en présence d'un milieu fortement oxydant, puis en suivant l'évolution de l'épaisseur de cette couche d'oxyde en présence d'un milieu faiblement oxydant, afin d'étudier les mécanismes provoquant sa destruction.

### 1) Démarche expérimentale

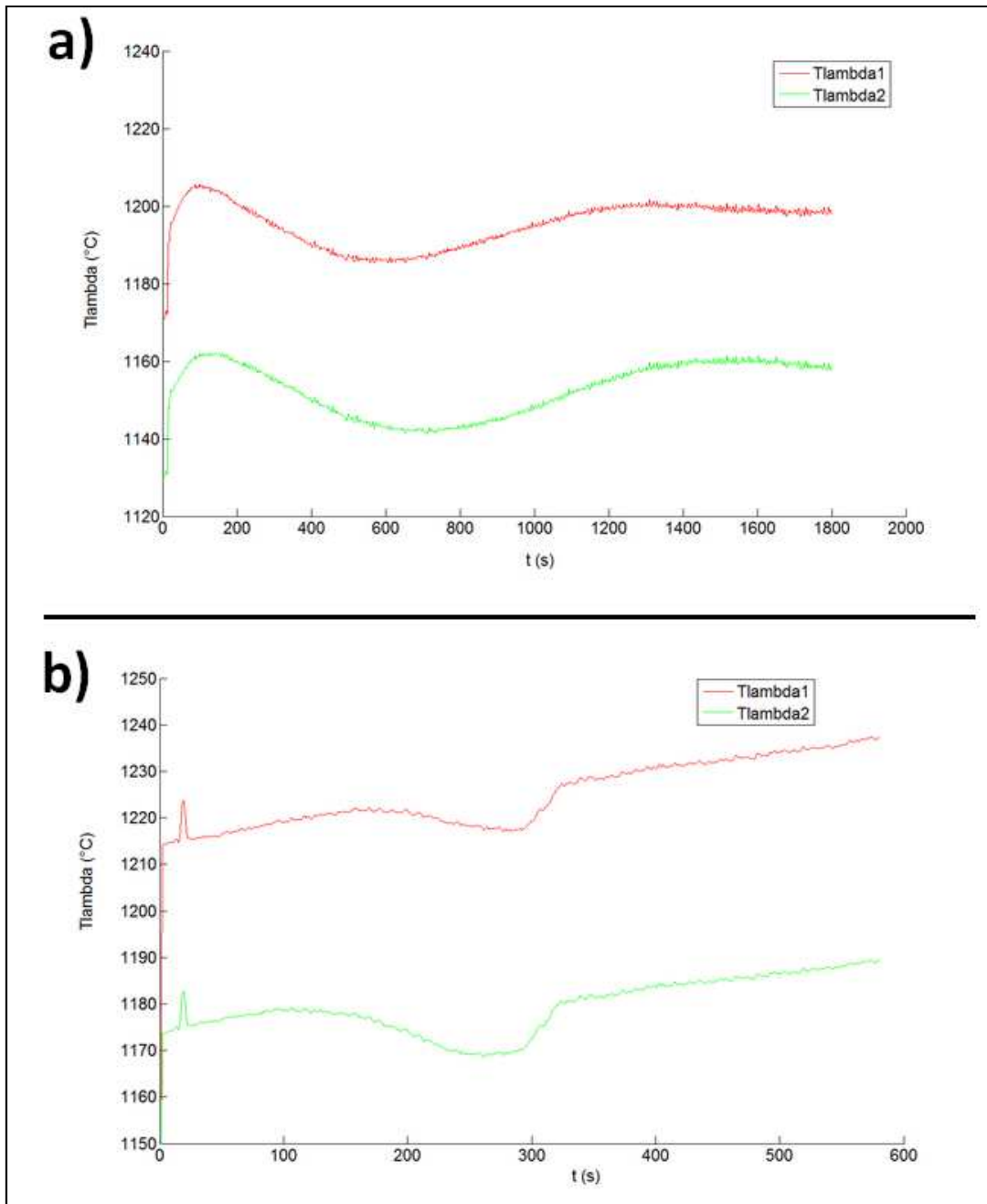
Les essais expérimentaux réalisés dans le cadre de l'étude de la destruction des couches de silice pré-formée en milieu faiblement oxydant sont réalisés selon la démarche suivante :

- L'échantillon de fibre TEXTRON SCS-6 est maintenu à 1800°C sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique et P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 50 Pa pendant quelques minutes, de sorte à supprimer les impuretés et les inhomogénéités de surface. L'échantillon est ensuite refroidi quasi-instantanément à température ambiante.
- Une atmosphère oxydante est ensuite établie au sein de l'enceinte (dans le cas présent, il s'agit d'un mélange Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 kPa). L'échantillon est alors chauffé à intensité constante afin de réaliser l'oxydation passive de SiC et la formation de SiO<sub>2</sub>. L'épaisseur de la couche d'oxyde est suivie in-situ par interférométrie. Lorsque cette dernière est comprise en 525nm et 787nm, l'échantillon est refroidi quasi-instantanément à température ambiante.
- Une atmosphère faiblement oxydante est ensuite établie au sein de l'enceinte. L'échantillon est chauffé à intensité constante jusqu'à sa rupture. L'épaisseur de la couche d'oxyde est suivie in-situ par interférométrie de sorte à déterminer son évolution en fonction du temps.

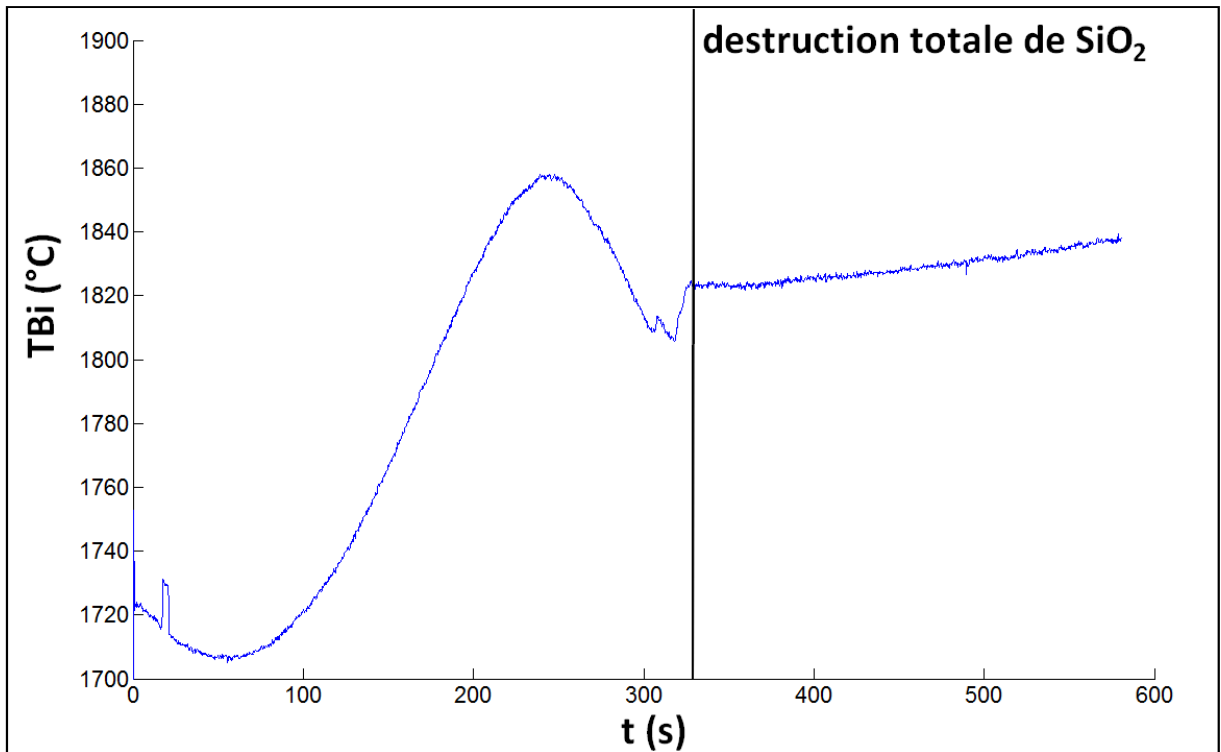
### 2) Résultats et discussion

### 2.1) Destruction d'une couche de silice sous argon pur à haute température

Un essai de référence a été réalisé en étudiant la destruction d'une couche de silice préalablement formée d'une épaisseur d'environ 618 nm sous argon pur à pression atmosphérique et à une température supérieure à 1800°C. La figure C.1 représente l'évolution des signaux  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$  enregistrés pendant la croissance (a) et pendant la destruction de la silice (b), et la figure C.2 montre l'évolution de  $T_{Bi}$  mesurée pendant la destruction de la silice.



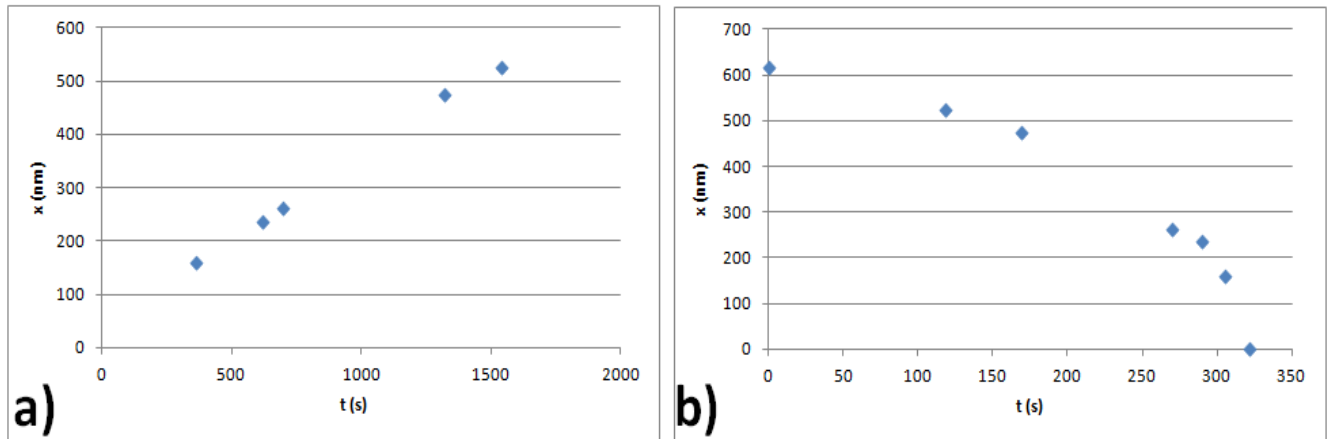
**Fig C.1 :** Evolution de  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$  enregistrées pendant la formation d'une couche de silice sous  $Ar/O_2$ ,  $P = 1$  atm,  $P_{O_2} = 2000$  Pa,  $T \approx 1760^\circ C$  (a) et pendant sa destruction sous argon pur (b)



**Fig C.2 :** Evolution de TBi enregistrée pendant la destruction d'une couche de silice sous argon pur,  $P = 1$  atm,  $P_{O_2} = 2000$  Pa,  $T \approx 1820^\circ\text{C}$

Les deux signaux  $T_{\lambda 1}$  et  $T_{\lambda 2}$ , qui étaient décroissants à la fin de l'essai de formation de l'oxyde, sont croissants au début de l'essai en milieu oxydant. Il est possible de supposer qu'une diminution progressive de l'épaisseur de l'oxyde entraîne un changement de signe dans la dérivée de ces deux signaux. Il apparaît également que le phénomène d'interférences optiques n'est plus observé après 320s d'essai en milieu faiblement oxydant. Cette observation correspond à la consommation totale de la couche d'oxyde.

La figure C.3 représente l'évolution de l'épaisseur de silice déterminée par interférométrie pendant sa croissance (a) et pendant sa destruction (b). Il est possible de conclure de cette expérimentation de référence que la méthode d'interférométrie rend possible le suivi d'une consommation progressive de l'oxyde en milieu faiblement oxydant.



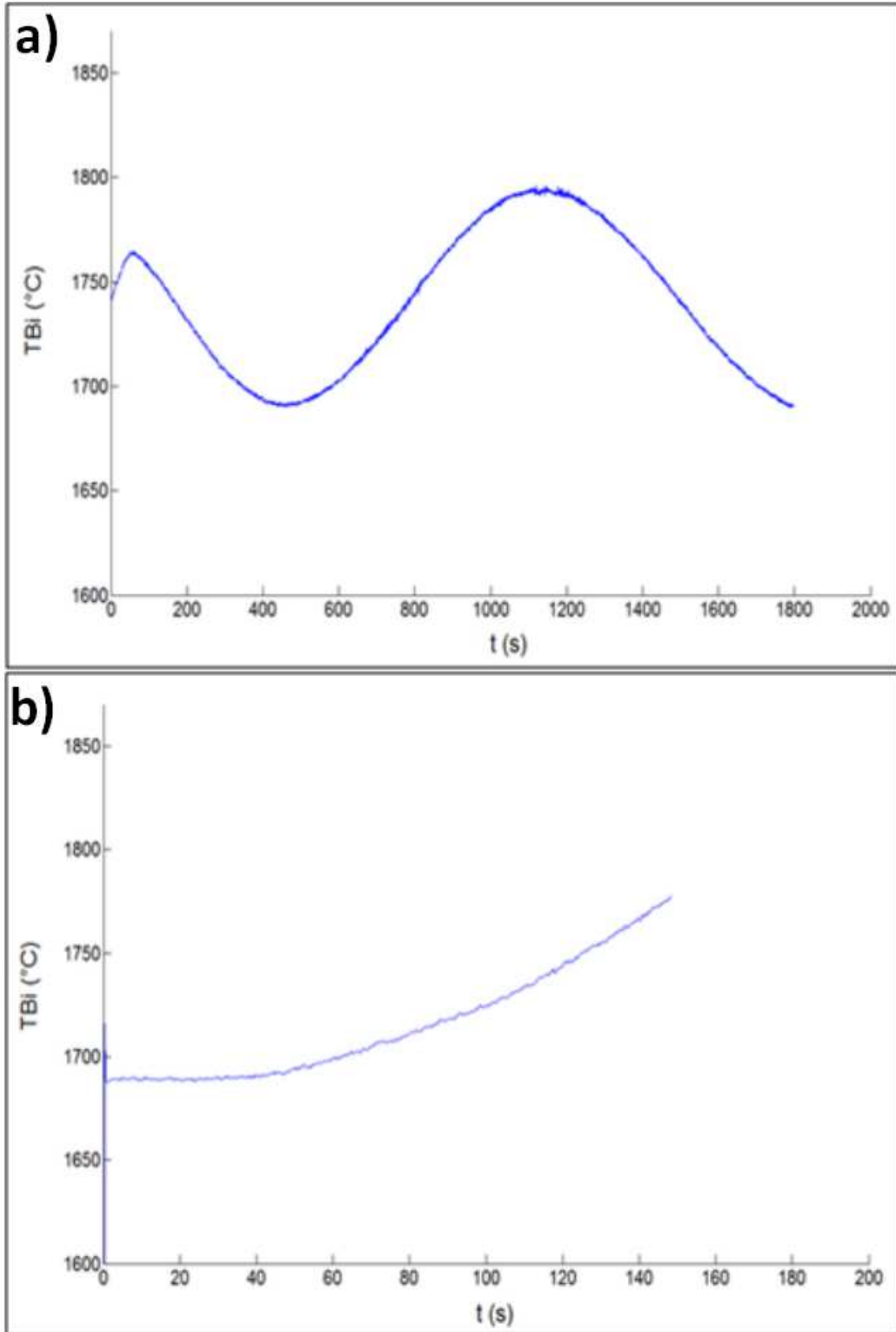
**Fig C.3** : Evolution de l'épaisseur d'oxyde  $x$  (nm) pendant la formation d'une couche de silice sous  $Ar/O_2$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{O_2} = 2000 \text{ Pa}$ ,  $T \approx 1760^\circ\text{C}$  (a) et pendant sa destruction sous argon pur (b)

### 2.2) Destruction d'une couche de silice sous $Ar/CO_2$ , $P_{CO_2} = 400 \text{ Pa}$

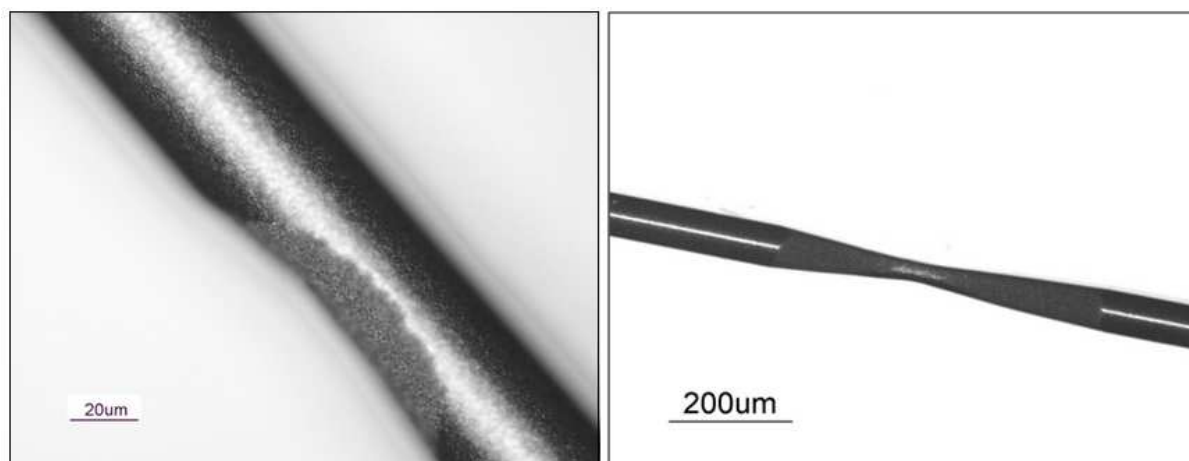
Un essai similaire a été réalisé en étudiant la destruction d'une couche de silice préalablement formée en présence d'un mélange gazeux  $Ar/CO_2$  faiblement oxydant à pression atmosphérique,  $P_{CO_2} = 400 \text{ Pa}$  et à une température estimée à  $1760^\circ\text{C}$ . La figure C.4 représente l'évolution de  $T_{Bi}$  mesurée lors de la croissance de l'oxyde (a) et lors de sa destruction (b). Il apparaît que le phénomène d'interférences optiques n'est pas observé lors de cette dernière étape, et qu'une rupture brutale de l'échantillon survient après environ 155s.

L'observation microscopique de l'échantillon après traitement, présentée en figure C.5 montre que des traces d'oxyde sont toujours présentes à la surface de l'échantillon. Il est également possible d'observer la formation de larges cratères circulaires, dont la croissance semble avoir provoqué la rupture de l'échantillon.

Ces résultats permettent de supposer que la destruction en milieu faiblement oxydant d'une couche d'oxyde préalablement formée à la surface de SiC par corrosion passive n'est pas le résultat d'une consommation progressive de l'oxyde mais plutôt de la formation de bulles/cratères. Cette conclusion rejoint celles de l'analyse rapportée par Jacobson lors d'essais à plus faible température [JAC11].



**Fig C.4 :** Evolution de  $T_{Bi}$  enregistrée pendant la formation d'une couche de silice sous  $Ar/O_2$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{O_2} = 2000 \text{ Pa}$ ,  $T \approx 1760^\circ\text{C}$  (a) et pendant sa destruction  $Ar/CO_2$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{CO_2} = 400 \text{ Pa}$ ,  $T \approx 1760^\circ\text{C}$  (b)



**Fig C.5 :** Observations microscopiques de la surface de l'échantillon après traitement sous  $Ar/CO_2$ ,  $P = 1$  atm,  $PCO_2 = 400$  Pa,  $T \approx 1760^\circ C$  (b)

## ANNEXE D

# Etude expérimentale de la transition active/passive dans l'oxydation de SiC à l'aide du four de corrosion à images d'arcs

Une série d'essais expérimentaux a été menée à l'aide du four de corrosion à images d'arcs décrit dans le chapitre 2 afin d'identifier la transition active/passive dans l'oxydation de SiC à très haute température. Cette étude a pour objectif de vérifier quelques résultats parmi ceux obtenus à l'aide du four de corrosion à effet Joule et rapportés dans le chapitre 6.

### 1) Démarche expérimentale

La démarche expérimentale pour l'étude de la transition active/passive de SiC à l'aide du four de corrosion à images d'arcs est la suivante :

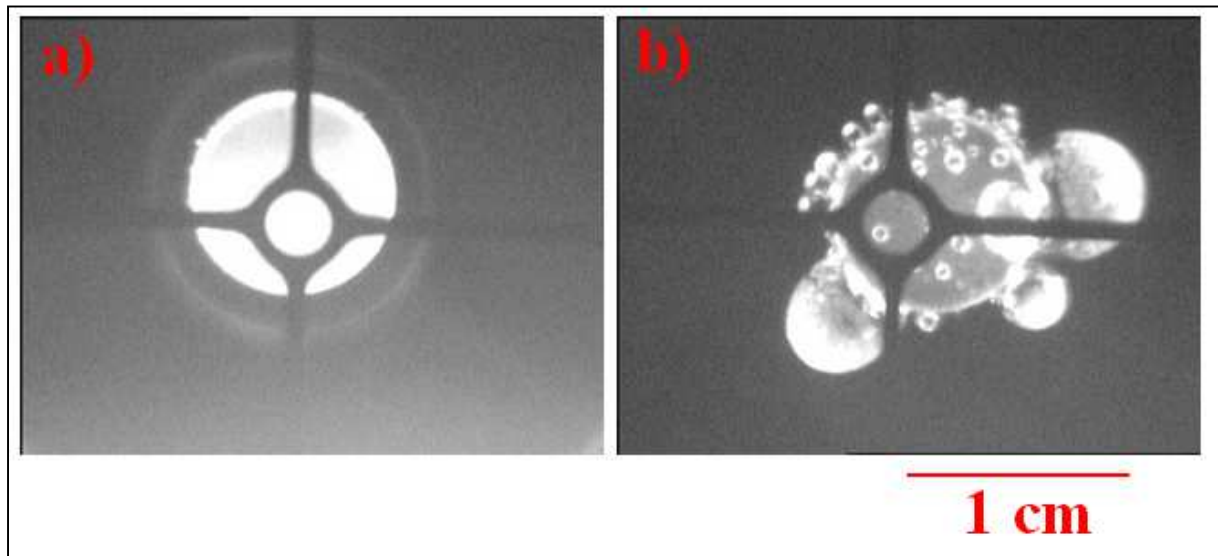
- L'échantillon de matériau composite revêtu d'une couche de SiC  $\beta$  est maintenu à puissance constante ( $T \approx 1800^\circ\text{C}$ ) sous un mélange Ar/O<sub>2</sub> à pression atmosphérique et  $P_{\text{O}_2} = 50 \text{ Pa}$  pendant deux minutes, de sorte à supprimer les impuretés et les inhomogénéités de surface dans la zone utile. L'échantillon est ensuite refroidi très rapidement à température ambiante.
- Une atmosphère oxydante est ensuite établie au sein de l'enceinte. L'échantillon est alors chauffé à puissance constante pendant 5 min. L'état de la surface inférieure de l'échantillon est suivi in-situ à l'aide d'une caméra qui permet l'acquisition d'une image toute les cinq secondes.
- Après un essai, les données enregistrées par le pyromètre sont traitées de sorte à pouvoir tracer l'évolution de la température réelle au cours du temps. Les images enregistrées par le pyromètre ainsi que l'observation post-mortem de l'échantillon permettent d'identifier le mode de corrosion correspondant aux conditions de température et de composition gazeuse dans lesquelles l'essai a été réalisé.

La figure D.1 présente des images de la surface inférieure obtenues au cours d'essais expérimentaux pour deux échantillons, l'un oxydé activement (D.1.a)) et l'autre oxydé passivement (D.1.b)). Il apparaît que le mode actif d'oxydation à très haute température est

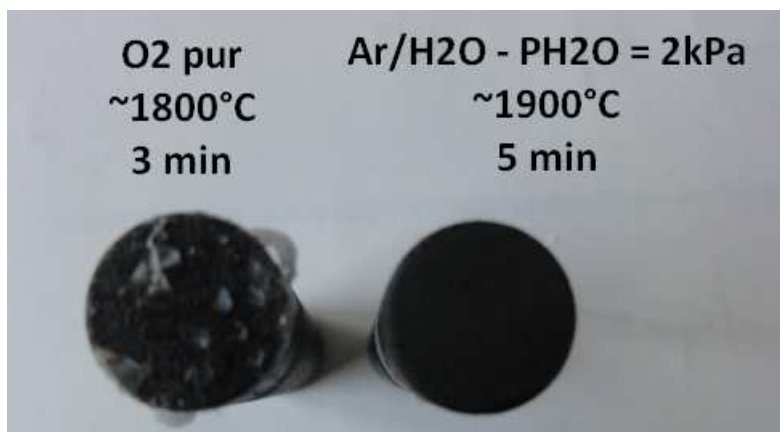


identifiable à la présence de fumées de silice formées par recombinaison de  $\text{SiO}(\text{g})$  au sein de la phase gazeuse. Le mode passif d'oxydation à très haute température se caractérise par la formation de bulles de taille significative à la surface de l'échantillon. La figure D.2 présente des photographies de la surface inférieure de ces deux mêmes échantillons obtenues après essais. Il apparaît que la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation passive de  $\text{SiC}$  est identifiable à l'œil nu, notamment du fait de la présence des bulles. Dans le cadre de cette étude, il a été jugé que ces observations étaient suffisantes pour permettre l'identification du mode d'oxydation correspondant à chaque essai.

**Remarque:** Du fait de la géométrie complexe de l'appareillage et des erreurs sur le centrage de l'échantillon, des inhomogénéités en température sont susceptibles d'être observées sur la surface inférieure de l'échantillon située dans la zone utile du four de corrosion à images d'arcs. Il est dès lors possible que les deux modes d'oxydation soient observés simultanément sur deux zones différentes de cette surface. La zone correspondant à la cible du pyromètre a été choisie comme zone d'intérêt pour l'identification du mode d'oxydation.



**Fig D.1 :** Photographies de la surface inférieure d'échantillons pendant des traitements au four de corrosion à images d'arcs, sous  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$  à  $1920 \text{ }^\circ\text{C}$  (a), sous  $\text{O}_2$  pur à  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  (b)

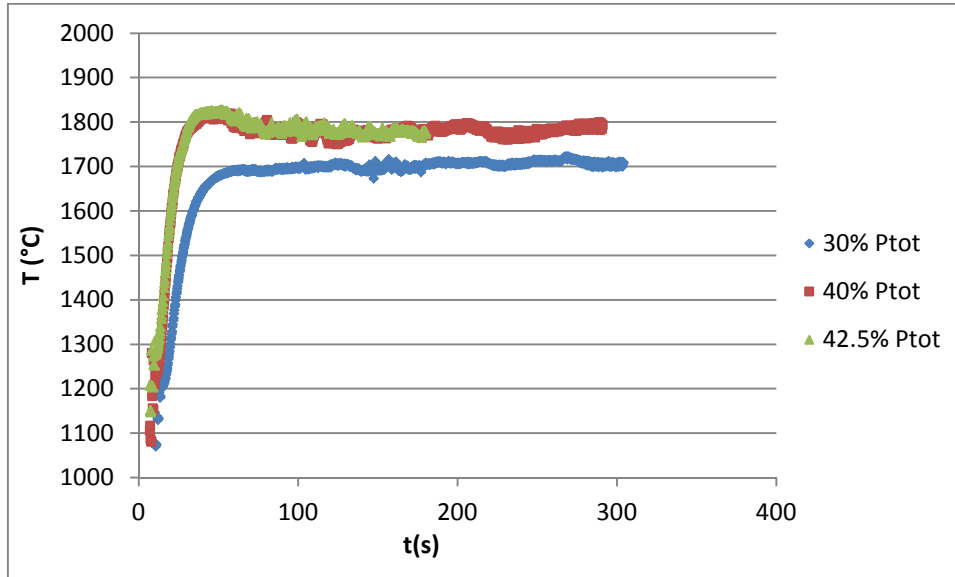


**Fig D.2 :** Photographies de la surface inférieure d'échantillons pendant des traitements au four de corrosion à images d'arcs, sous Ar/H<sub>2</sub>O, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 kPa à 1920 °C (à droite), sous O<sub>2</sub> pur à 1800°C (b)

## 2) Résultats expérimentaux

### 2.1) Résultats expérimentaux dans Ar/CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10kPa.

Trois essais expérimentaux ont été réalisés avec le four de corrosion à images d'arcs dans un mélange Ar/CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 kPa à pression atmosphérique avec un débit de 1000 sccm, pour trois puissance de chauffage différentes ; afin d'estimer la température de transition active/passive correspondant à ce mélange. Ces essais ont été réalisés sans pré-traitement en condition d'oxydation active. La figure D.3 représente l'évolution de la température en fonction du temps pour chacun de ces essais. Il est possible de remarquer que lors d'un essai à puissance constante dans le four à images d'arcs, le palier à température constante est précédé d'un régime transitoire d'environ 1 min lors duquel la température augmente progressivement.



**Fig D.3 :** Evolution de la température avec le temps d'essai pour trois essais réalisés sous Ar/CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 kPa à pression atmosphérique

La figure D.4 représente une photographie de la surface inférieure des trois échantillons après traitement. L'échantillon traité à une puissance correspondant à 30% de la puissance totale est recouvert d'une couche d'oxyde contenant plusieurs bulles macroscopiques, permettant d'identifier le mode d'oxydation comme étant passif. Les deux autres échantillons présentent une surface nue de SiC, permettant d'identifier le mode d'oxydation comme actif. L'observation des images acquises lors de ces deux essais permettent de constater une consommation progressive de la couche d'oxyde sur la surface des échantillons au cours du temps.

Ces résultats permettent de situer la température de transition active/passive entre 1700°C et 1770°C pour le mélange Ar/CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10kPa à pression atmosphérique. L'extrapolation des résultats expérimentaux obtenus avec le four de corrosion à effet Joule permet de situer cette température de transition à 1782°C (figure VI.6). Les résultats expérimentaux obtenus avec les deux moyens différents sont donc cohérents en ce qui concerne ce mélange gazeux, malgré un léger écart qui peut être lié aux imprécisions sur la mesure de la température au sein du four à images d'arcs.

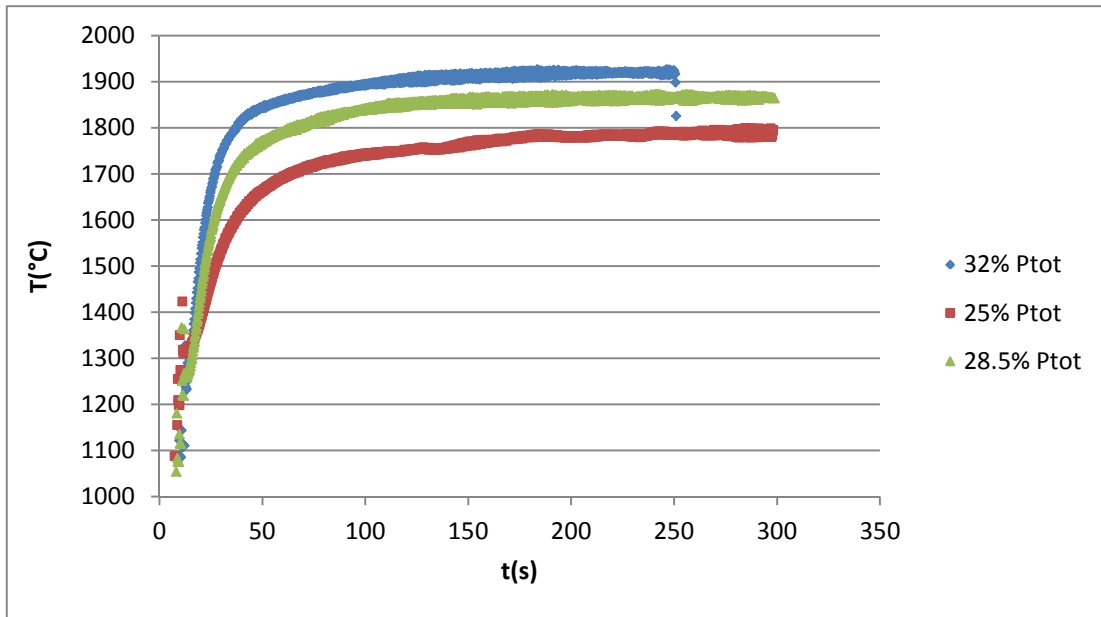


**Fig D.4** : Photographie de la surface inférieure des échantillons après traitements sous Ar/CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 kPa à pression atmosphérique

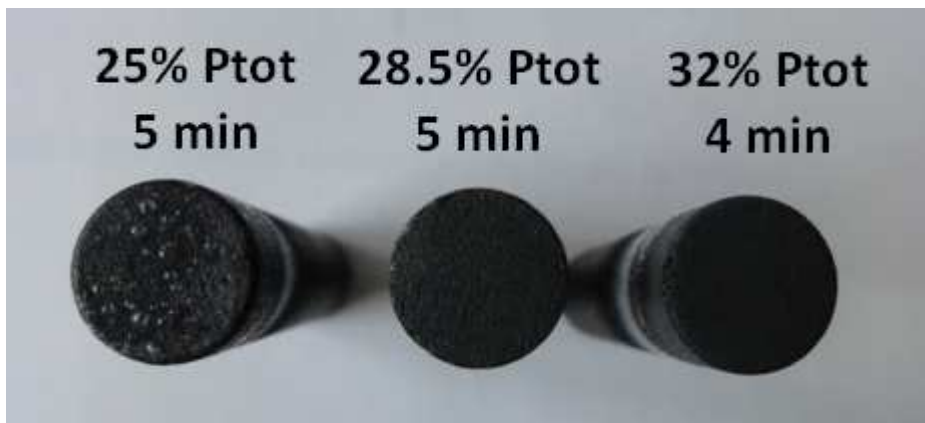
### 2.2) Résultats expérimentaux dans Ar/H<sub>2</sub>O, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2kPa.

Trois essais expérimentaux ont été réalisés avec le four de corrosion à images d'arcs dans un mélange Ar/H<sub>2</sub>O, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 kPa à pression atmosphérique avec un débit de 1000 sccm, pour trois puissance de chauffage différentes ; afin d'estimer la température de transition active/passive correspondant à ce mélange. La figure D.5 représente l'évolution de la température en fonction du temps pour chacun de ces essais.

La figure D.6 représente une photographie de la surface inférieure des trois échantillons. L'échantillon traité à une puissance correspondant à 25% de la puissance totale est recouvert d'une couche d'oxyde contenant plusieurs bulles macroscopiques, permettant d'identifier le mode d'oxydation comme étant passif. Les deux autres échantillons présentent une surface nue de SiC, permettant d'identifier le mode d'oxydation comme actif.



**Fig D.5 :** Evolution de la température avec le temps d'essai pour trois essais réalisés sous  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$  à pression atmosphérique



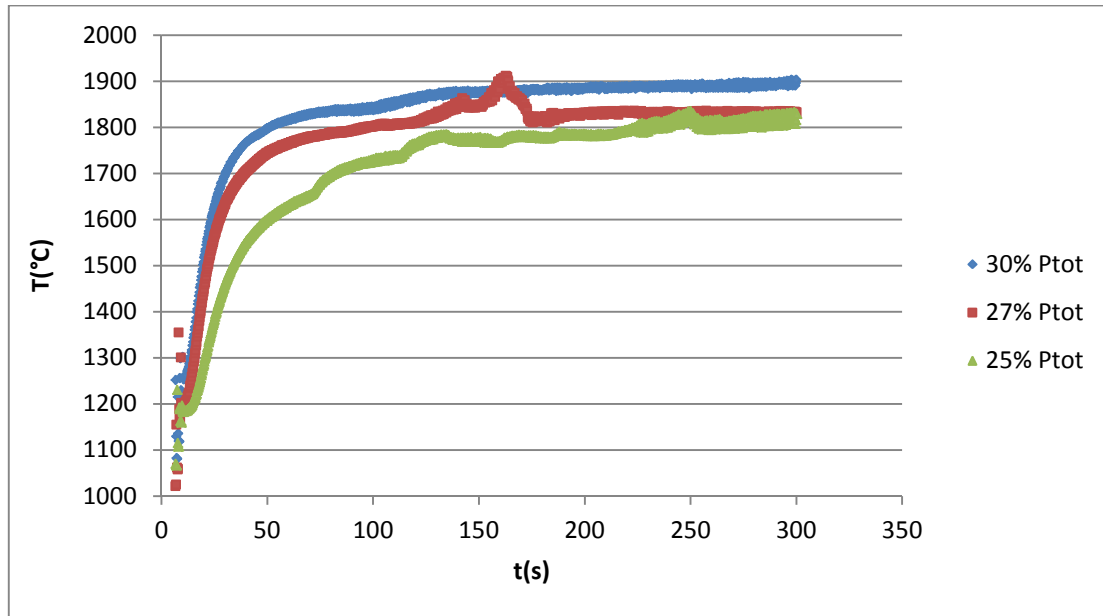
**Fig D.6:** Photographie de la surface inférieure des échantillons après traitements sous  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$  à pression atmosphérique.

Ces résultats permettent de situer la température de transition active/passive entre  $1780^{\circ}\text{C}$  et  $1860^{\circ}\text{C}$  pour le mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$  à pression atmosphérique. L'extrapolation des résultats expérimentaux obtenus avec le four de corrosion à effet Joule permet de situer cette température de transition à  $1810^{\circ}\text{C}$  (figure VI.8). Les résultats expérimentaux obtenus avec les deux moyens différents sont donc cohérents en ce qui concerne ce mélange gazeux.

### 2.3) Résultats expérimentaux dans $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ , $P_{\text{O}_2} = 2.5 \text{ kPa}$ .

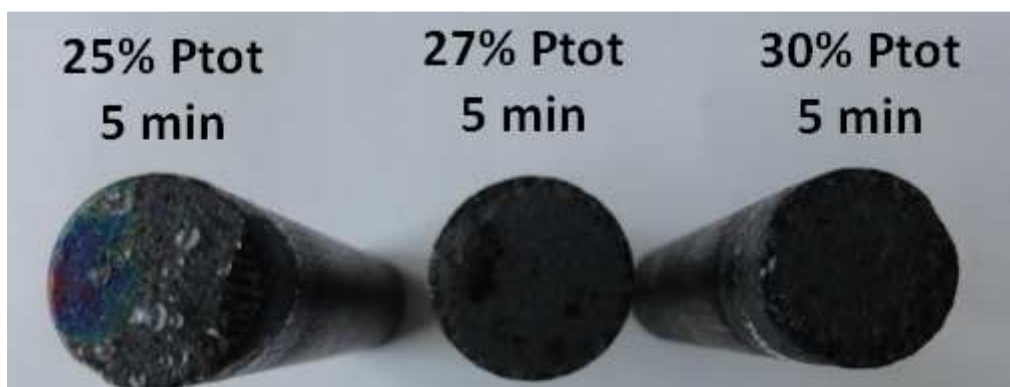
Trois essais expérimentaux ont été réalisés avec le four de corrosion à images d'arcs dans un mélange complexe  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 2.5 \text{ kPa}$  à pression atmosphérique avec un débit de  $1000 \text{ sccm}$ , pour trois puissance de chauffage différentes ; afin d'estimer la température de transition active/passive correspondant à ce mélange. La figure D.7

représente l'évolution de la température en fonction du temps pour chacun de ces essais. Il est possible de constater certaines variations irrégulières de la température avec le temps, particulièrement dans le cas de l'essai réalisé à 27% Ptot. Ces variations peuvent être dues à un changement des propriétés optiques du matériau lié à une modification de son état de surface (interférences optiques, formation de bulles, etc...)



**Fig D.7 :** Evolution de la température avec le temps d'essai pour trois essais réalisés sous Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>,  $P_{H_2O} = 2$  kPa,  $P_{O_2} = 2.5$  kPa à pression atmosphérique

La figure D.8 représente une photographie de la surface inférieure des trois échantillons. L'échantillon traité à une puissance correspondant à 25% de la puissance totale est recouvert d'une couche d'oxyde contenant plusieurs bulles macroscopiques, permettant d'identifier le mode d'oxydation comme étant passif. Les deux autres échantillons présentent une surface nue de SiC, permettant d'identifier le mode d'oxydation comme actif.



**Fig D.8 :** Photographie de la surface inférieure des échantillons après traitements sous Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>,  $P_{H_2O} = 2$  kPa,  $P_{O_2} = 2.5$  kPa à pression atmosphérique

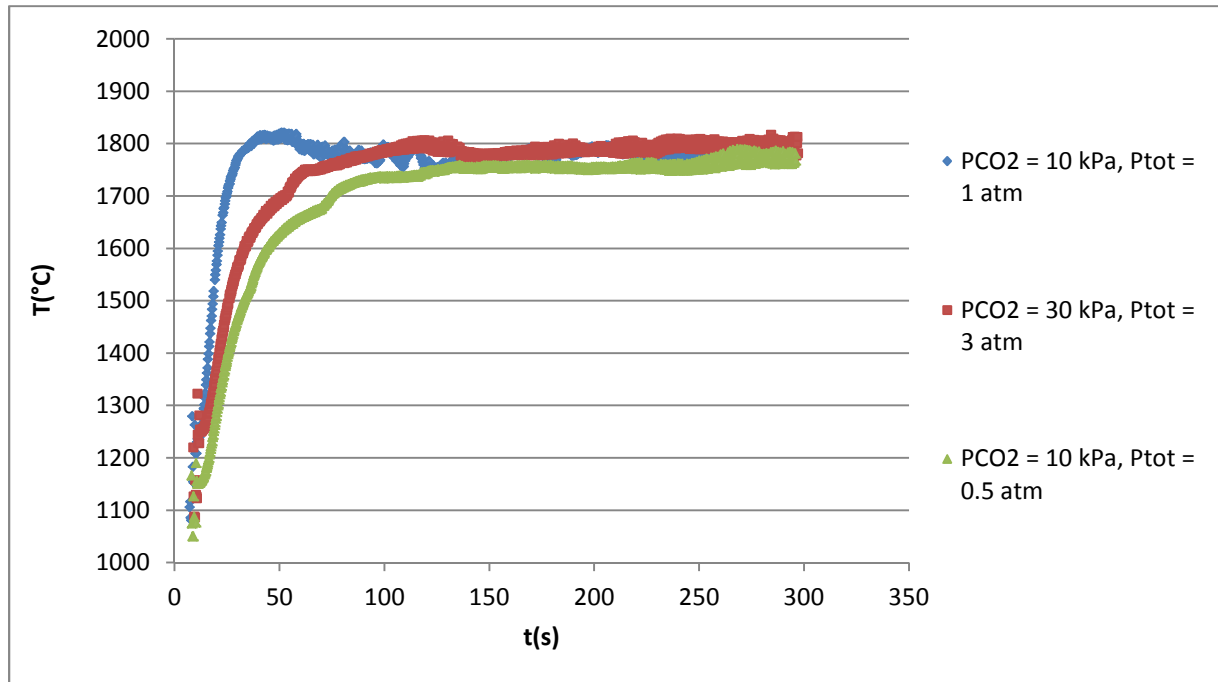
Ces résultats permettent de situer la température de transition active/passive entre 1810°C et 1870°C pour le mélange Ar/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 kPa, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.5 kPa à pression atmosphérique à pression atmosphérique. L'extrapolation des résultats expérimentaux obtenus avec le four de corrosion à effet Joule (figures VI.4 et VI.8), ainsi que l'utilisation de la loi empirique établie à 1750°C dans le cas des mélanges oxydants complexes (équation VI.20), permettent de situer cette température de transition proche de 1900°C. Les résultats expérimentaux obtenus avec le four de corrosion à images d'arcs ne permettent donc pas de valider précisément une prévision théorique de la température de transition active/passive basée sur une telle extrapolation des résultats obtenus sur le four à effet Joule dans le cas de ce mélange.

#### 2.4) Essais à pression totale réduite et élevée

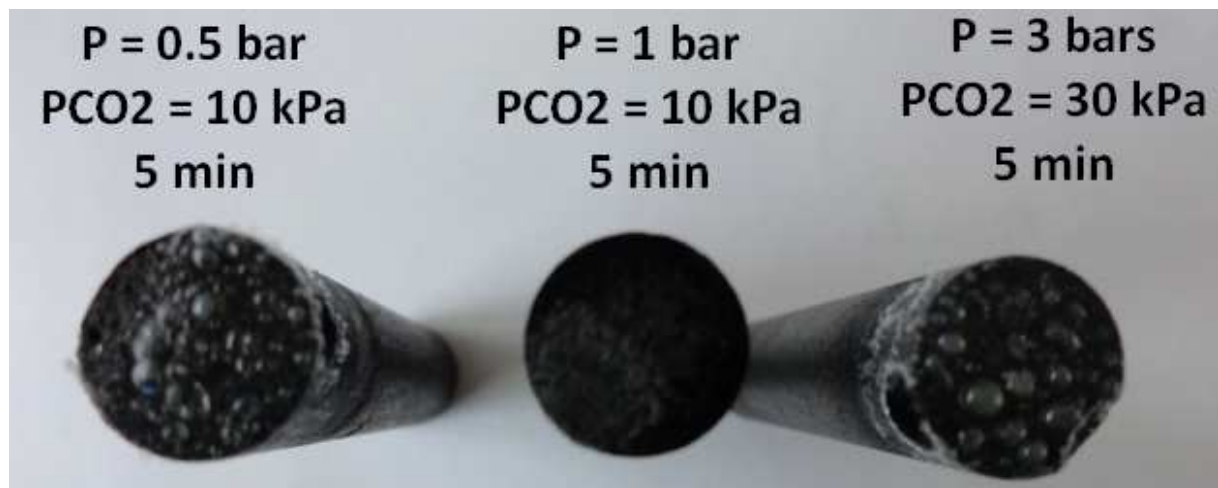
Deux essais expérimentaux ont été réalisés pendant 5 min avec le four de corrosion à images d'arcs en modifiant la pression totale dans l'enceinte. L'objectif de ces essais était de considérer les résultats obtenus pour l'étude de la transition active/passive dans un mélange Ar/CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 kPa à pression atmosphérique et à T ≈ 1775 °C (voir 2.1)) comme une référence pour étudier l'effet d'un changement de la pression totale sur la transition active/passive.

Le premier essai a été réalisé en conservant la proportion molaire de CO<sub>2</sub> au sein du mélange par rapport à la référence (10%) et en triplant la pression totale (3 atm) ainsi que la pression partielle en CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 30kPa). Le second essai a été réalisé en conservant la pression partielle en CO<sub>2</sub> par rapport à la référence (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 kPa) et en réduisant de moitié la pression totale (0.5 atm) pour doubler la proportion molaire de CO<sub>2</sub> dans le mélange (20%). La figure D.9 représente l'évolution de la température avec le temps pour ces deux essais ainsi que pour la référence à pression atmosphérique, et la figure D.10 représente une photographie de la surface inférieure des trois échantillons après essai. Bien que ces trois essais aient été réalisés à des températures voisines, il est possible de constater que les deux échantillons traités dans de conditions de pression totale différentes de la pression atmosphérique sont recouverts d'une couche d'oxyde contenant plusieurs bulles macroscopiques tandis que l'échantillon de référence a visiblement été oxydé selon le mode actif.

Il apparaît alors qu'à pression totale variable, des augmentations de la pression partielle ou bien de la proportion molaire en espèce oxydante sont toutes deux susceptibles d'augmenter la température de transition active/passive. Davantage de résultats expérimentaux sont cependant nécessaires pour confirmer cette conclusion.



**Fig D.9 :** Evolution de la température avec le temps d'essai pour trois essais réalisés sous  $\text{Ar}/\text{CO}_2$ , à différents  $P_{\text{CO}_2}$  et à différentes pressions totales.



**Fig D.10:** Photographie de la surface inférieure des échantillons après traitements sous  $\text{Ar}/\text{CO}_2$ , à différents  $P_{\text{CO}_2}$  et à différentes pressions totales.

### 3) Bilan

#### 3.1) Comparaison avec les résultats obtenus avec le four de corrosion à effet Joule

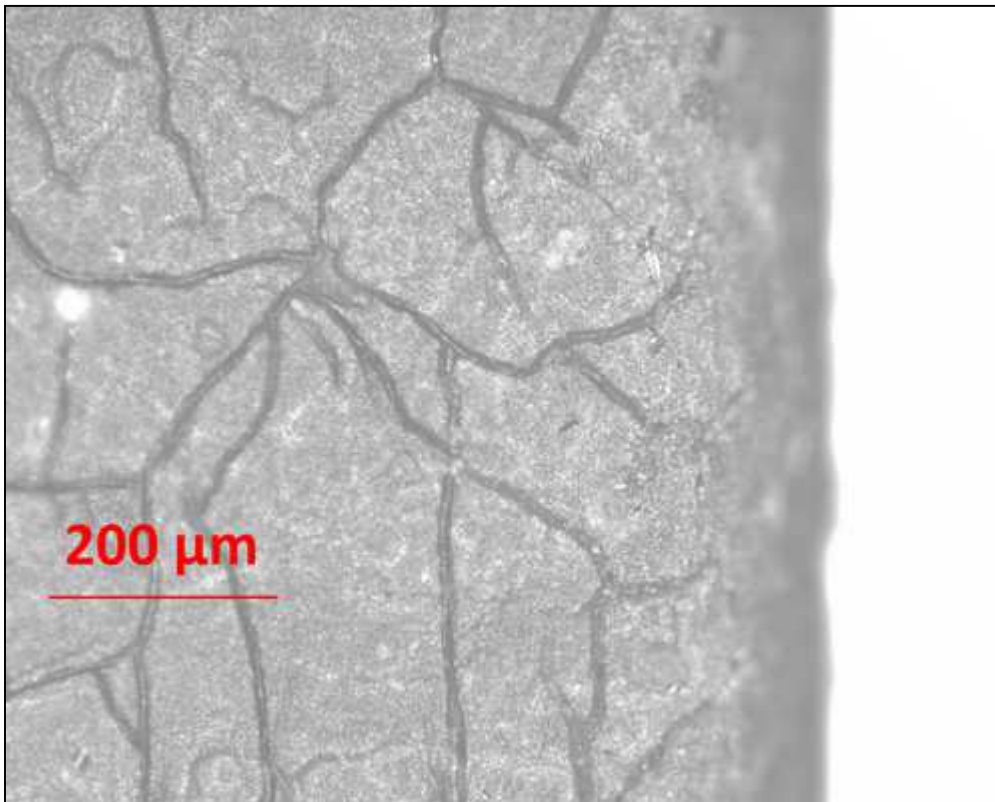
La comparaison des résultats obtenus avec les deux moyens expérimentaux pour la transition active/passive dans l'oxydation de SiC par les trois mélanges gazeux considérés montre qu'il existe des écarts de l'ordre de la dizaine de Kelvin entre les températures de transition identifiées expérimentalement avec le four de corrosion à images d'arcs et celles obtenues par extrapolation des résultats obtenus avec le four à effet Joule. Ces écarts

peuvent être expliqués par l'imprécision de la mesure de la température au sein du four de corrosion à images d'arcs.

### 3.2) Formation de bulles à l'intérieur de l'oxyde

Il est possible de remarquer que lors de la croissance d'un oxyde condensé à la surface de l'échantillon traité avec le four de corrosion à images d'arcs, la formation de larges bulles de gaz à l'intérieur de l'oxyde semble plus importante que ce qui était observé lors de l'étude cinétique de la croissance de l'oxyde avec le four à effet Joule à des températures similaires (voir chapitre V).

La figure D.11 présente une observation au microscope optique de la surface d'un échantillon après 4 min de traitement dans un mélange Ar/H<sub>2</sub>O,  $P_{H_2O} = 2$  kPa à  $P = 42\% P_{tot}$ . Il est possible de remarquer la présence de défauts dans le revêtement SiC de l'échantillon qui peuvent être attribués aux contraintes thermomécaniques subies par l'interface SiC/composite lors de l'essai. Il est dès lors possible de supposer que lors de la formation d'un oxyde condensé, ces défauts facilitent l'accès des espèces oxydantes au substrat carboné et que la formation de bulles dans le four de corrosion à images d'arcs est due à une production importante de monoxyde de carbone sous la couche d'oxyde.



**Fig D.11:** Observation au microscope de la surface latérale d'un échantillon après un traitement de 4 min sous Ar/H<sub>2</sub>O,  $P_{H_2O} = 2$  kPa, à  $P = 42\% P_{tot}$ .